



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES MÉTODOS
DE DEPÓSITO DE FERRITA DE COBALTO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
LIC. EVERARDO LÓPEZ MORENO

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. MARÍA HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO

MIEMBRO DE COMITÉ TUTOR:
DR. JOSÉ ALVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBRO DE COMITÉ TUTOR:
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO

MÉXICO, D.F., AGOSTO DE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A Dios por darme el regalo de concluir mis estudios de maestría, a mi madre María Moreno Reyes y a mi padre Severiano López Martínez por guiarme y apoyarme en todas las desiciones de mi vida sin ustedes no hubiera logrado llegar a esta etapa en mi formación. A mis hermanos Rogelio y Rafael por su apoyo incondicional.

A CONACYT por el soporte financiero mediante beca de maestría.

A DGAPA-UNAM por el soporte financiero otorgado mediante el proyecto PAPIIT No. IN111111, como beneficiario de beca de terminación de estudios de maestría.

A la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán y al Dr. Rigoberto López del Laboratorio de Fotofísica del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM) por su apoyo en la elaboración de los depósitos por PLD.

Al Mtro. Alejandro Esparza García y el técnico Martin Briseño García encargados del Laboratorio de Películas Delgadas (CCADET-UNAM) por su apoyo en la elaboración de los depósitos por sputtering.

Al Ing. Carlos Flores Morales encargado del Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM), por la obtención de las imágenes de microscopía de fuerza atómica.

Al Dr. Guillermo Álvarez Lucio del Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional (ESFM-IPN) por su apoyo en la obtención de los espectros de resonancia ferromagnética.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo del Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN), en la obtención de curvas de magnetización por magnetometría de muestra vibrante.

Al Dr. Enrique Camps Carvajal del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por aportar conocimientos en el método de depósito por PLD.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por su aportación en la caracterización estructural de este trabajo.

A los Doctores Doroteo Mendoza López y Roberto Satto Berrú por la aportación de su conocimiento en la revisión de este trabajo.

A la Dra. María Herlinda Montiel Sánchez por dirigir este trabajo de tesis, a quien doy gracias por todo su apoyo, amistad y la formación que he heredado durante mi estancia en la UNAM.

A J. Francisco López Barrón y Eduardo López Molina por su apoyo en la realización de este trabajo y por su amistad cercana.

A mis compañeros de trabajo: Arturo, Fernando, Eduardo Montoya, Zeferino, Maribel y Luis Enrique por su amistad.

A mis amigos que están lejos; Noemi, Krisol, Vale, Andrea y Nallely ..., gracias por sus consejos que fortalecieron mi vida las llevo en mi pensamiento y en mi corazón.

Resumen

En este trabajo de tesis se obtuvieron películas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) por 3 métodos diferentes de depósito: láser pulsado (PLD), Sputtering por atmosfera reactiva y recubrimiento por giro (Spin-Coating). Se realiza un estudio comparativo de las propiedades estructurales y magnéticas de los depósitos obtenidos.

Por PLD se sintetizó un blanco de ferrita de cobalto mediante el método de co-precipitación química. Por Spin-Coating se depositaron películas a partir de la síntesis de un precursor polimérico. Ambos depósitos se obtuvieron en sustratos de cuarzo amorfo y silicio $\langle 100 \rangle$. Con Sputtering por atmosfera reactiva se investigaron las condiciones de depósito mediante la obtención de materiales con estructura tipo espinela. Posteriormente se uso la superposición de un blanco de hierro y otro de cobalto para obtener ferrita de cobalto en sustrato de vidrio.

Por PLD se obtuvieron películas con la fase deseada, con DRX se detecta el crecimiento de cristales en la dirección $\langle 400 \rangle$, esta orientación preferencial es independiente del tipo de sustrato y es inducido por el método de depósito. Por AFM se observa que la superficie de las películas presentan una amplia distribución de tamaños de partícula. Las películas obtenidas son magnéticamente duras, debido a partículas monodominio que aumenta el campo coercitivo. Por FMR se detectan 2 señales de absorción resonante una asociada a partículas monodominio superparamagnéticas y otra asociada a una fase ferromagnética. Por Spin-Coating se obtiene películas de CoFe_2O_4 magnéticamente duras, el tipo de precursor y condiciones experimentales de depósito modifican las propiedades magnéticas. Por FMR se detectan 2 absorciones resonantes asociadas a partículas superparamagnéticas y a estados magnéticamente ordenados que influyen en el aumento del campo coercitivo. Desafortunadamente no se logra obtener la fase pura de CoFe_2O_4 por el método de Sputtering por atmosfera reactiva.

Índice

Resumen	2
Introducción.	8
1 ANTECEDENTES	13
1.1 Fundamentos básicos de materiales magnéticos.	13
1.1.1 Clasificación de materiales magnéticos	14
1.1.2 Intercambio y Anisotropía magnética	17
1.1.2.1 Intercambio	17
1.1.2.2 Anisotropía magneto-cristalina	17
1.1.2.3 Anisotropía de forma	19
1.1.2.4 Magnetostricción.	20
1.1.2.5 Anisotropía magnética en películas.	21
1.1.3 Estructura magnética	22
1.1.3.1 Dominios magnéticos	22
1.1.4 Curva de magnetización.	23
1.1.4.1 Clasificación de los materiales magnéticos de acuerdo a su campo coercitivo	25
1.1.5 Superparamagnetismo y sistemas nanoparticulados.	26
1.2 Introducción a las ferritas	28
1.2.1 Espinelas	28

1.3	Ferrita de cobalto	30
1.3.1	Descripción estructural	30
1.3.2	Propiedades magnéticas.	32
1.3.3	Aplicaciones	34
1.4	Crecimiento de películas	35
1.5	Técnicas de depósito de películas.	38
1.5.1	Deposición por láser pulsado (PLD)	38
1.5.2	Sputtering por atmosfera reactiva	40
1.5.3	Recubrimiento por giro (spin-coating).	41
2	DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
2.1	Deposición por láser pulsado (PLD).	44
2.1.1	Síntesis del blanco de ferrita de cobalto para PLD.	44
2.1.2	Metodología y condiciones de obtención de películas.	46
2.2	Sputtering por atmosfera reactiva.	48
2.3	Películas de ferrita de cobalto obtenidas por Spin-Coating.	52
2.3.1	Síntesis del precursor de ferrita de cobalto por el método de precursor polimérico (Pechini).	52
2.3.2	Depósito y tratamiento térmico de películas.	53
2.4	Técnicas de caracterización estructural	56
2.4.1	Difracción de rayos x (DRX)	56
2.4.2	Espectroscopía Raman	57
2.4.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	60
2.5	Técnicas de caracterización magnética.	62
2.5.1	Magnetometría de muestra vibrante (VSM).	62
2.5.2	Resonancia ferromagnética (FMR).	63

3	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	67
3.1	Blanco de CoFe_2O_4	67
3.1.1	Difracción de rayos X	67
3.1.2	Espectroscopía Raman	69
3.1.3	Magnetometría de muestra vibrante	70
3.2	Películas de ferrita de cobalto.	71
3.2.1	Difracción de rayos X.	71
3.2.2	Espectroscopia Raman.	75
3.2.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	78
3.2.4	Magnetometría de muestra vibrante.	81
3.2.5	Resonancia ferromagnética (FMR)	84
3.2.6	Discusión	96
3.3	Depósitos de óxidos de hierro.	98
3.3.1	Difracción de rayos X.	98
3.4	Películas de CoFe_2O_4 obtenidas por Sputtering por atmosfera reactiva.100	
3.4.1	Difracción de rayos X.	100
3.4.2	Espectroscopía Raman.	102
3.4.3	Microscopía de fuerza atómica	103
3.4.4	Magnetometría de muestra vibrante.	104
3.4.5	Resonancia ferromagnética.	105
3.4.6	Discusión.	106
3.5	Películas de ferrita de cobalto obtenidas por Spin-Coating	108
3.5.1	Difracción de rayos X	108
3.5.2	Espectroscopía Raman.	111
3.5.3	Magnetometría de muestra vibrante.	114
3.5.4	Resonancia ferromagnética	117
3.5.5	Discusión	123

Índice

Discusión y conclusiones	126
Bibliografía	129
Bibliografía	129

Introducción

La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es un material cerámico con una alta anisotropía magnetocristalina cúbica en dirección $\langle 100 \rangle$. Por lo que este material se encuentra en el intervalo intermedio de los materiales magnéticos blandos y duros ($10^3 \text{ A/m} < H_C < 10^4 \text{ A/m}$) [1], presenta una magnetización de saturación $M_s=425 \text{ Gauss}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [2], y una alta resistividad eléctrica, mecánica y térmica. Este material cerámico ha recibido interés debido a sus aplicaciones en el campo de la electrónica y telecomunicaciones, en áreas biomédicas en separación de proteínas y contraste en imageneología. Sus propiedades físicas y estabilidad química de películas de ferrita de cobalto son adecuadas para aplicaciones en dispositivos de grabación magnética de alta densidad y en dispositivos magneto-ópticos [4]. Recientemente ha sido propuesto para aplicaciones en dispositivos magnetoeléctricos debido a su alta magnetostricción [5].

En sistemas de nanopartículas de ferrita de cobalto las propiedades magnéticas depende del tamaño, forma y estequiometría. Las partículas deben de ser tipo monodominio con un alto campo coercitivo. En el caso de las películas delgadas de ferrita de cobalto hay una fuerte contribución de la anisotropía magnética de forma, el cual puede cambiar dependiendo de la orientación preferencial de las películas. Los métodos de síntesis incluyendo ruta sol-gel [10], co-precipitación química [11], deposición por láser pulsado [12], entre otros se han implementado para la obtención

de películas delgadas de alta calidad cristalina con propiedades magnéticas. En este trabajo se presenta un estudio comparativo de las propiedades microestructurales y magnéticas de películas de ferrita de cobalto obtenidas por deposición por láser pulsado (PLD), Sputtering por atmosfera reactiva y recubrimiento por giro (Spin-Coating).

Por Spin-Coating se obtuvieron películas en sustratos de silicio $\langle 100 \rangle$ y cuarzo amorfo. La fase obtenida presenta una anisotropía magnética y una absorción de microondas a campo bajo característico de la ferrita de cobalto. Con la técnica de sputtering por atmosfera reactiva las condiciones termodinámicas son complejas y difíciles de encontrar por lo que no se pudo obtener la fase pura de ferrita de cobalto. Sin embargo las condiciones experimentales de depósito investigadas permite obtener materiales con estructura cristalina tipo espinela característico de las ferritas.

La tesis está estructurada de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se presenta los fundamentos básicos del magnetismo. Se da una introducción a las ferritas, así como su clasificación y aspectos relevantes.

En el capítulo 2 se presenta la metodología y las condiciones experimentales en la obtención de las películas en cada una de las técnicas.

En el capítulo 3 se presenta el análisis y resultados experimentales de la caracterización por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía de fuerza atómica (AFM), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y resonancia ferromagnética (FMR).

En el capítulo 4 se presenta las conclusiones.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo de este trabajo de tesis es la caracterización microestructural y magnética de películas de ferrita de cobalto depositado por tres métodos distintos: Deposición por láser pulsado (PLD), Sputtering por atmosfera reactiva y recubrimiento por giro ó Spin-Coating. Establecer las diferencias entre los distintos depósitos evaluando sus propiedades microestructurales y magnéticas. Por lo que se realiza un estudio comparativo de estos depósitos evaluando sus propiedades.

Objetivos particulares

- Obtener películas de ferrita de cobalto en substrato de silicio y cuarzo amorfo, a partir de la síntesis de un blanco de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para PLD.
- Mediante la técnica sputtering por atmosfera reactiva, encontrar condiciones de depósito de ferrita de cobalto empleando la superposición de un blanco de hierro y otro de cobalto.
- A partir de la técnica de Spin-Coating, obtener películas de ferrita de cobalto en substratos de cuarzo amorfo y silicio $\langle 100 \rangle$. Mediante la síntesis de un

precursor polimérico como solución para realizar los recubrimientos.

- Caracterizar las propiedades estructurales y microestructurales mediante DRX, espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Caracterizar las propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM) y resonancia ferromagnética (FMR).

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Fundamentos básicos de materiales magnéticos.

En el modelo clásico de Bohr, los electrones circulan alrededor del núcleo atómico, por lo que el origen del momento magnético atómico se debe al movimiento orbital de los electrones. Si el momento magnético puede definirse como la corriente que circula en un circuito cerrado por unidad de área $m = \mu_0 i A$ y los electrones se mueven en una orbita circular de radio r con una frecuencia angular ω , con velocidad $\omega/2\pi$ por segundo, este movimiento genera una corriente a nivel electrónico dado por $i = -e\omega/2\pi$. Así, el momento magnético producido por el movimiento circular del electrón en su orbita esta dado por:

$$m = \mu_0 i A = \mu_0 \left(\frac{e\omega}{2\pi} \right) (\pi r^2) = -\frac{\mu_0 e \omega r^2}{2}, \quad (1.1)$$

y el momento angular del electrón sera:

$$\mu_e = m_e \omega r^2, \quad (1.2)$$

donde m_e es la masa del electrón, la ecuación 1.1 puede reescribirse como:

$$m = -\frac{\mu_0 e}{2m_e} \mu_e \quad (1.3)$$

Por lo tanto el momento magnético es proporcional al momento angular en dirección opuesta. La magnetización se define como la suma total del número de momentos magnéticos por unidad de volumen presentes en un material.

$$M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i m_i \quad (1.4)$$

Se define el campo magnético \mathbf{H} como:

$$\mathbf{H} = \chi \mathbf{M}, \quad (1.5)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética (generalmente χ es un tensor, pero para materiales isotrópicos χ es una constante). La inducción magnética ó densidad de flujo \mathbf{B} es originado por dos fuentes: la inducción magnética del vacío y la inducción debida a la respuesta del material determinada por su magnetización.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(\mathbf{1} + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}, \quad (1.6)$$

Donde χ_m es la susceptibilidad magnética del material, μ_0 es la permeabilidad del vacío y μ_r es la permeabilidad relativa del material. La permeabilidad magnética μ , la cual es una propiedad importante que se interpreta como la capacidad que tiene una sustancia ó medio para concentrar líneas de campo magnético.

1.1.1 Clasificación de materiales magnéticos

Las propiedades magnéticas de un material son originados por los momentos magnéticos de electrones en capas incompletas en los átomos. Los elementos con electrones libres en los orbitales 3d tales como Fe, Co y Ni ó en los orbitales 4f de las tierras raras son considerados con propiedades magnéticas. Los materiales magnéticos son aquellos que presentan un momento magnético permanente, con un ordenamiento de largo alcance; este orden es debido a una interacción de origen cuántico, llamada interacción de intercambio.

Un material magnético está formado generalmente de regiones ordenadas llamados dominios, donde en su interior los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección la cual varía de una región a otra. La clasificación de los materiales de acuerdo a su comportamiento magnético es:

- *Diamagnetismo.* Tipo de magnetismo caracterizado por una susceptibilidad magnética pequeña ($\chi \approx 10^{-4} - 10^{-6}$ adimensional en el SI), negativa e independiente de la temperatura. Los átomos ó iones de estos materiales presentan orbitales completos ó capas cerradas cuya configuración electrónica es de espines enteros.
- *Paramagnetismo.* Éste comportamiento es característico de los materiales que poseen átomos con orbitales incompletos ó capa semi-cerrada. Este tipo de magnetismo está caracterizado por una susceptibilidad magnética positiva ($\chi \approx 10^{-5} - 10^{-3}$) la cual varía inversamente con la temperatura. Este tipo de dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es llamada ley de Curie

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1.7)$$

y describe el comportamiento de los materiales que tienen un momento magnético local. Experimentalmente se observa que a temperaturas suficientemente bajas la susceptibilidad es una constante no nula descrita por el paramagnetismo de Pauli.

- *Ferromagnetismo.* Es un tipo de ordenamiento magnético caracterizado por el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de largo alcance, dando lugar a una magnetización espontánea en ausencia de campo. La magnetización espontánea en estos materiales se explica a partir de la existencia de un campo magnético interno, el cual Pierre Weiss llamó campo molecular en 1907. Weiss consideró que el campo molecular podría ser producido por

la interacción de espines con sus primeros vecinos el cual es capaz de alinear los momentos magnéticos atómicos. Los materiales ferromagnéticos presentan anisotropía magnética y ciclo de histéresis magnética. La permeabilidad y susceptibilidad es mayor que en los materiales paramagnéticos, generalmente presentan susceptibilidades del orden $\approx 10^3$ y permeabilidades máximas en el intervalo de $10^3 - 10^5$. La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura esta dada por la ley de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-T_c}$, la cual es valida en una vecindad de la temperatura de curie T_c . La T_c es la temperatura que separa el estado ordenado ($T < T_c$) donde el campo interno domina sobre los efectos térmicos, de un estado desordenado ($T > T_c$) donde las interacciones térmicas dominan.

- *Antiferromagnetismo.* En los materiales antiferromagnéticos tienen dos subredes magnéticas idénticas orientadas de forma opuesta originando una magnetización igual a cero. Si un campo magnético externo es aplicado los espines son reorientados débilmente en dirección del campo. Dicha dependencia de la susceptibilidad con la temperatura viene expresada similar a la ley de Curie-Weiss dada por $\chi = \frac{C}{T-\theta_N}$, al incrementar la temperatura la estructura ordenada de los espines tiende a destruirse completamente y la susceptibilidad decrece, por lo tanto por arriba de cierta temperatura crítica conocida como temperatura de Néel θ_N el sistema se comporta como un sistema paramagnético desordenado.
- *Ferrimagnetismo.* Estos materiales exhiben una magnetización espontánea a temperatura ambiente como los materiales ferromagnéticos. Constituye de dos subredes magnéticas opuestas como en los materiales antiferromagnéticos, pero con distinta magnitud que da origen a una magnetización espontánea distinta de cero. Estas subredes denotadas como A y B pueden ser ocupadas por diferentes átomos magnéticos. Es un sistema antiferromagnético no compensado, presenta anisotropía y ciclo de histéresis magnética.

1.1.2 Intercambio y Anisotropía magnética

1.1.2.1 Intercambio

La interacción de intercambio fue estudiada por Heisenberg en 1928 para interpretar el origen del campo molecular interno que actúa en los materiales ferromagnéticos. Esta interacción es de origen cuántico, la interacción entre espines S_i y S_j está dada por la energía,

$$W_{ij} = -2JS_i \bullet S_j = -2JS_i S_j \cos\phi, \quad (1.8)$$

donde J es la integral de intercambio y ϕ es el ángulo entre S_i y S_j . La interacción de dos electrones es llamada energía de intercambio W_{ij} . Si $J > 0$ la energía se minimiza cuando los momentos de espín son paralelos dando a origen a un ordenamiento ferromagnético, por el contrario cuando $J < 0$ existe un arreglo antiparalelo de momentos de espín dan lugar a un ordenamiento antiferromagnético estable. En metales ferromagnéticos tales como Fe, Co y Ni, la energía de intercambio entre electrones 3d de sus primeros vecinos es positiva.

1.1.2.2 Anisotropía magneto-cristalina

La anisotropía magneto-cristalina se presenta en materiales que poseen estructura cristalina, el cual se produce por el acoplamiento del momento angular orbital con la red cristalina del material. En un material ferromagnético la anisotropía magneto-cristalina permite tener ciertas direcciones preferenciales donde los momentos magnéticos se orientan de forma espontánea, esta dirección es conocida como dirección de fácil magnetización.

Al aplicar un campo magnético externo que coincide con el eje de fácil magnetización, la energía necesaria para saturar el material será mínima. Por el contrario cuando el campo externo coincide con el eje de difícil magnetización, los momentos

magnéticos tienden a rotar para alinearse en dirección del campo externo, esta energía se almacena dentro del material y es conocida como energía de anisotropía magneto-cristalina. La cual es la energía necesaria para reorientar los momentos magnéticos del eje de fácil magnetización hacia su eje de difícil magnetización. La energía de anisotropía magneto-cristalina puede expresarse en términos de una expansión en series de cosenos directores del vector de magnetización \mathbf{M}_s respecto a sus ejes cristalinos. En un cristal cúbico $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ son los cosenos de los ángulos que hace el vector de magnetización con los ejes cristalinos a, b y c entonces;

$$E = K_0 + K_1(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2\dots, \quad (1.9)$$

donde K_0, K_1, K_2 son constantes de anisotropía que dependen de la temperatura.

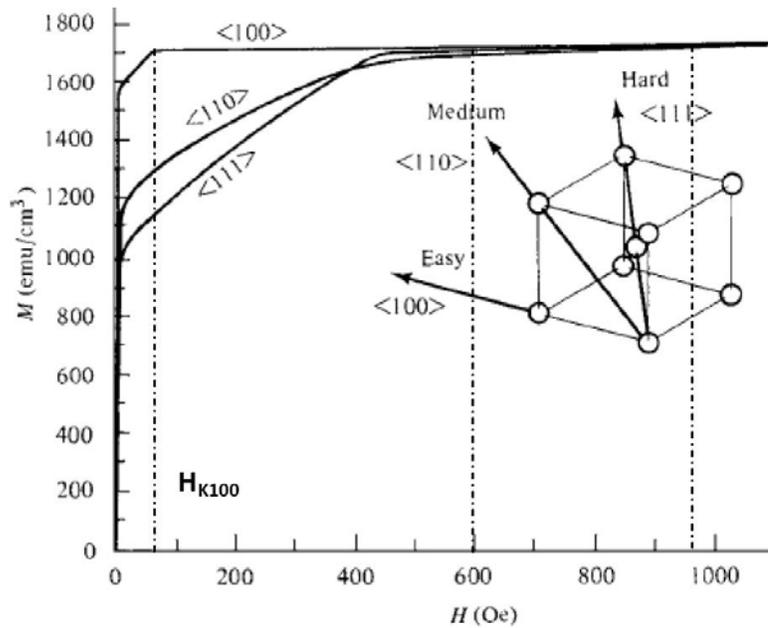


Figura 1.1: Curva de magnetización de un monocristal de hierro.

En un cristal con simetría cúbica existen 3 ejes de alta simetría, fig. 1.1. Estos ejes son $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, de orden de rotación 4, 2 y 3 respectivamente. Las componentes magnéticas observadas en un material ferromagnético

presentan ejes de fácil ó difícil magnetización, un ejemplo es un monocristal de hierro con simetría cúbica medido a 300 K presenta anisotropía magneto-cristalina. Un parámetro importante en las propiedades magnéticas es el campo de anisotropía magneto-cristalina denotado por H_k , el cual es el campo necesario para orientar los momentos magnéticos paralelos al eje de fácil magnetización.

1.1.2.3 Anisotropía de forma

La forma de un material también induce anisotropía magnética conocida como anisotropía de forma. Si el material tiene una forma esférica, esta no presenta un eje de fácil magnetización y es igual en cualquier dirección que se aplique el campo para saturar la muestra. Pero si la muestra no es esférica, esta será más fácil magnetizar a lo largo del eje mayor que de su eje menor. Por lo tanto los parámetros geométricos de la muestra influye en la distribución de líneas de flujo magnético y la magnetización es afectada por la forma macroscópica de la muestra.

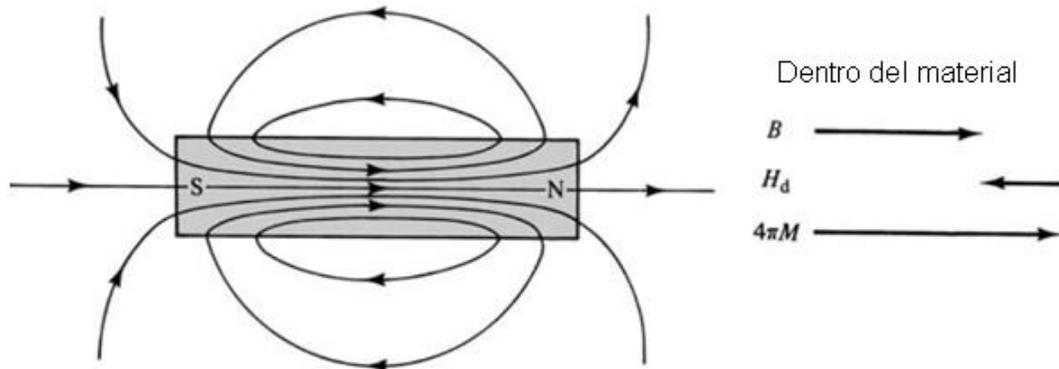


Figura 1.2: Los vectores indican las direcciones de B , H_d y $4\pi M$ (en sistema cgs) dentro de un material FM.

Si se magnetiza un material FM, este queda magnetizado formando polos magnéticos en los extremos que induce un campo magnético desmagnetizante H_d dentro del material opuesto al campo aplicado, que tiende a desmagnetizar al material

como se muestra en la fig. 1.2. El campo desmagnetizante es proporcional a la magnetización dado por:

$$\mathbf{H}_d = -NM. \quad (1.10)$$

1.1.2.4 Magnetostricción.

Cuando una muestra ferromagnética es expuesta a un campo magnético, sus dimensiones cambian. Este fenómeno fue llamado magnetostricción y fue descubierto en 1842 por Joule, quien mostró que una barra de hierro incrementaba de longitud cuando esta era magnetizada longitudinalmente por un campo débil. La magnetostricción se define como la fracción de cambio en la longitud tras aplicar un campo magnético externo:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}. \quad (1.11)$$

El valor de λ medido hasta alcanzar la saturación de la muestra es conocido como magnetostricción de saturación λ_s y es una cantidad adimensional.

El origen en el cambio de las dimensiones se ha encontrado que tiene una dependencia con la energía de intercambio sobre el espaciamiento interatómico en metales [2]. El cambio en la energía de intercambio con la distancia interatómica dJ/da puede encontrarse a partir de la minimización de la energía total:

$$E = N \frac{dJ}{da} (a - a_0) + \frac{1}{2} c \left(\frac{a - a_0}{a_0} \right)^2, \quad (1.12)$$

donde N es el número de átomos por cm^3 , a_0 es la distancia interatómica cuando $M_s=0$ y c es la constante elástica. El cual se encuentra que al minimizar esta energía total conduce a obtener la fracción del cambio de la interacción interatómica en términos del intercambio dado por:

$$\frac{a - a_0}{a_0} = - \frac{Na_0}{c} \frac{dJ}{da}. \quad (1.13)$$

Si una substancia ferromagnética a $T > 0$ K es sujeta a un fuerte campo magnético, experimenta un pequeño cambio en su volumen, la cual es conocida como magnetostricción volumétrica. En cristales cúbicos la magnetostricción de saturación M_{sc} es similar a la energía de anisotropía magneto-cristalina, que puede expandirse en términos de sus cosenos directores [7].

$$\lambda_{sc} = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2), \quad (1.14)$$

donde λ_{100} y λ_{111} son las constantes de magnetostricción cuando el material es magnetizado y este esfuerzo es medido en las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, respectivamente.

1.1.2.5 Anisotropía magnética en películas.

Debido a la ruptura de simetría en la superficie de la muestra la energía de anisotropía puede contener términos adicionales que no aparecen en el caso 3D. La anisotropía magneto-cristalina se modifica fuertemente en la superficie por la ruptura de esta simetría, la interacción dipolar magnética que empieza a ser importante en el caso de películas delgadas. La anisotropía por tensiones también influye frecuentemente en películas debido a la diferencia entre el parámetro de red del substrato y el material depositado. La energía magnética en una película puede escribirse como,

$$E = -K_{eff} \cos^2\theta. \quad (1.15)$$

En una primera aproximación la anisotropía efectiva suele conformarse por una contribución de volumen (K_{vol}) y superficie (K_{sup}) de la muestra dado por:

$$K_{eff} = K_{vol} + 2\frac{K_{sup}}{d}, \quad (1.16)$$

donde d es el espesor de la película. También debe de considerarse las interacciones magnetostáticas en sistemas de películas granulares.

1.1.3 Estructura magnética

1.1.3.1 Dominios magnéticos

En los dominios ferromagnéticos hay un alineamiento paralelo de los momentos atómicos. Un dominio contiene alrededor de 10^{12} a 10^{15} átomos y sus dimensiones son del orden de micras. Los dominios magnéticos se forman principalmente para

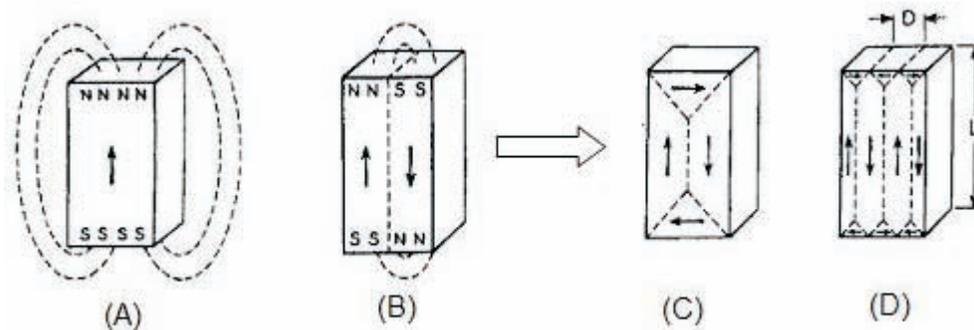


Figura 1.3: (A) Líneas cerradas de flujo magnético de un monodominio. (B) Reducción de la energía magnetostática debido a la formación de dominios. (C, D) Eliminación de la energía magnetostática debido a la presencia de dominios de cierre.

reducir la energía magnetostática, la cual es la energía potencial magnética que se describe mediante líneas de flujo que conectan el polos sur con el polo norte fuera del material. En la figura 1.3 se muestran las líneas de flujo magnético de un material monodominio fig. 1.3 (A). Es posible reducir las líneas de flujo magnético al dividir el material en dos ó más pequeños dominios fig. 1.3 (B), donde los momentos adyacentes están orientados entre si formando un ángulo de 180° . Este tipo de estructura de dominios es común en materiales que tienen un eje preferencial de magnetización. En la fig. 1.3 (C) se observan dominios tipo triangular que son conocidos como dominios de cierre, en esta configuración las líneas de flujo magnético están concentradas dentro del material. Por lo tanto la energía magnetostática se reduce al mínimo. El tamaño y la forma de los dominios es determinada por las

energías: magnetostática, anisotropía magnética e intercambio.

Las paredes de dominio son frontera entre regiones en la cual la magnetización de saturación tiene diferentes direcciones. En el interior de una pared la magnetización debe cambiar de dirección desde un eje de fácil magnetización hacia otro. Mientras que la energía de intercambio induce una pared gruesa, la energía de anisotropía induce una pared delgada. Por lo que la longitud crítica para la formación de una pared de dominio está dada en términos de la constante de anisotropía del material y la magnetización de saturación del material [2]

$$D_{cr} \propto \frac{\sqrt{K}}{M_s}. \quad (1.17)$$

1.1.4 Curva de magnetización.

La caracterización de los materiales magnéticos es realizada a partir de la curva de magnetización \mathbf{M} como función de la intensidad del campo magnético externo \mathbf{H} y es conocida como curva de magnetización ó curva $\mathbf{M-H}$. En la región OA de la figura 1.4, la magnetización se incrementa lentamente con la intensidad de campo magnético externo; en la región AB ocurre más rápidamente. El segmento OC es conocido como curva de magnetización inicial ó curva virgen para una muestra originalmente no magnetizada.

Cuando el campo es $H=0$, la magnetización se llama remanencia (distancia OD) y el campo para el cual la magnetización se anula, es llamado campo coercitivo (E). El hecho de que la magnetización siga dos distintas trayectorias, una para incrementar el campo y otra para disminuirlo es llamado histéresis. El trabajo necesario para cambiar la magnetización de un elemento de volumen de un material magnético, a partir de una magnetización inicial M_1 a una magnetización final M_2 ,

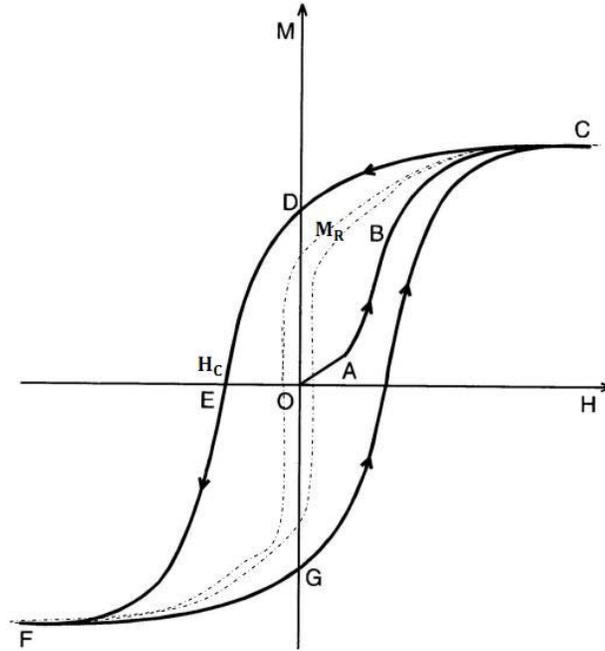


Figura 1.4: Curva de histéresis magnética típica de los materiales ferromagnéticos, donde los parámetros importantes son el campo coercitivo H_c , magnetización de remanencia M_R y magnetización de saturación M_s .

bajo la aplicación de un campo magnético H está dado por:

$$\delta W = \mu_0 \int_{M_1}^{M_2} H \delta M. \quad (1.18)$$

La integral entre $M_1 = 0$ y $M_2 = M_s$ es una medida del área entre el eje de magnetización y el campo aplicado. A través del ciclo completo, la variación de la energía potencial debe de ser cero y por lo tanto la energía correspondiente en el área de la curva de histéresis es disipada como calor.

La variación de la magnetización como función del campo magnético H es el resultado de varios procesos de magnetización que operan en la muestra. Para pequeños valores de campo en la curva OA de la figura 1.4, la magnetización incrementa en su mayoría a través del movimiento reversible de las paredes de dominio de tal manera que la magnetización de algunos dominios crecen a expensas

de la disminución de otros (abombamiento de pared). Para valores mayores de campo, la magnetización incrementa por el desplazamiento de las paredes magnéticas. Finalmente para grandes valores de campo externo en el punto C, el incremento en la magnetización se origina por la rotación de espín y se conoce como magnetización de saturación.

Hay varias maneras de clasificar a los materiales ordenados magnéticamente, de acuerdo a sus propiedades: (1) en relación a su magnitud y ordenamiento de sus momentos magnéticos se consideran los ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos; (2) de acuerdo al grado de movilidad de los electrones responsables del magnetismo; (3) de acuerdo a su valor de campo coercitivo H_c en magnéticos suaves y duros.

1.1.4.1 Clasificación de los materiales magnéticos de acuerdo a su campo coercitivo

En términos de sus aplicaciones tecnológicas los materiales magnéticos se clasifican por su campo coercitivo, por lo que los materiales magnéticos suaves son aquellos que presentan un campo coercitivo menor a 12.6 Oe (10^3 A/m), en esta clasificación se encuentran las aleaciones hierro-cobalto, aleaciones hierro-silicio, aleaciones hierro-níquel, materiales amorfos, nanocristalinos y ferritas.

Los materiales magnéticos duros son aquellos que presentan campos coercitivos por arriba de 125.8 Oe (10^4 A/m) [1]. Algunos ejemplos son las aleaciones $Nd_2Fe_{14}B$ empleado en la fabricación de imanes permanentes, $AlNiCo$, $SmCo_5$ y las ferritas duras. En el intervalo intermedio de los magnéticos blandos y duros ($12.6 \text{ Oe} < H_C < 125.8 \text{ Oe}$) se encuentran la ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), dióxido de cromo (CrO_2), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$), entre otros. Estos materiales son usados para elaboración de dispositivos de grabación magnética.

1.1.5 Superparamagnetismo y sistemas nanoparticulados.

El superparamagnetismo es un estado en el cual pequeñas partículas ferromagnéticas se comportan con un sistema paramagnético con un alto momento magnético. En este estado la energía de anisotropía trata de mantener el vector de magnetización a lo largo del eje de anisotropía uniaxial, cuando la energía térmica supera a la energía de anisotropía esta obliga a rotar la magnetización entre 0° y 180° , por lo que no puede establecerse un estado ordenado ferromagnético comportandose como un material paramagnético. La curva de magnetización característica de este tipo de comportamiento no presenta histéresis y no alcanza el estado de magnetización.

Una manera de entender los mecanismos de la magnetización en función del diámetro promedio de partículas es usando el modelo de Stoner-Wolfarth que considera partículas idénticas tipo monodominio no interactuantes con anisotropía uniaxial. En materiales que poseen partículas monodominio se sabe que la dependencia del campo coercitivo depende del volumen de la partícula según [20]:

$$H_C = \frac{M_s}{2K_a(T)} \left[1 - \left(\frac{V_p}{V} \right)^{1/2} \right], \quad (1.19)$$

donde M_s es la magnetización de saturación, $K_a(T)$ es la constante de anisotropía uniaxial y V_p es el volumen crítico, para partículas multidominio la dependencia del campo coercitivo en función del diámetro de partícula es de la forma $H_C \approx \frac{\text{Constante}}{D}$, y la magnetización de saturación en función del diámetro en el caso de partículas esféricas es:

$$M_s = \frac{2K_a(T)H_c}{1 - \left(\frac{D_p}{D} \right)^{3/2}}. \quad (1.20)$$

En la figura 1.5 se presenta la dependencia del campo coercitivo en función del tamaño de partícula donde existen 4 regiones principales. En la región I, se considera que los momentos atómicos en el interior de cada partícula se mueven coherentemente, es decir que el momento magnético total puede ser representado

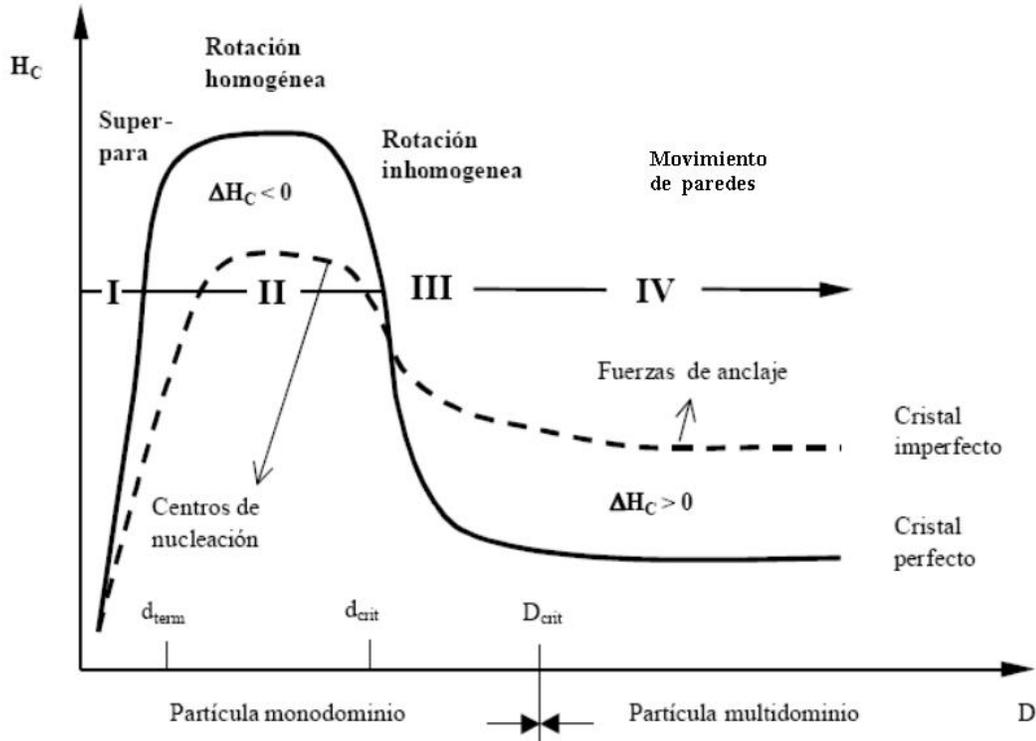


Figura 1.5: Dependencia del campo coercitivo en función del diámetro promedio de partícula para partículas monodominio y multidominio.

por $\mu = N\mu_{at}$, donde μ_{at} es el momento magnético atómico y N el número de átomos presentes en la partícula [21, 22] y es conocida como región superparamagnética. En la región II, los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente entre sí para minimizar su energía de intercambio y es conocido como mecanismo de rotación homogénea de la magnetización. En la región III es conocido como mecanismo de rotación inhomogénea de la magnetización donde los momentos magnéticos adquieren distintas orientaciones dentro de las partículas para minimizar su energía magnetostática. En la región multidominio IV el campo coercitivo decae como $\sim 1/D$ el cual se debe a que el mecanismo de magnetización predominante es el desplazamiento de paredes de dominio el cual requiere menor energía que el proceso de rotación de magnetización.

1.2 Introducción a las ferritas

Las ferritas son un grupo de materiales cerámicos ferrimagnéticos que presentan una gran variedad de propiedades eléctricas y magnéticas. Las ferritas son óxidos mixtos constituidos por una combinación de iones metálicos de hierro Fe^{3+} , iones metálicos divalentes M^{2+} e iones de oxígeno O^{2-} . Presentan una alta estabilidad química y alta resistividad eléctrica. Debido a sus propiedades, las aplicaciones principales se encuentran en la industria electrónica y telecomunicaciones, imanes permanentes de bajo costo, equipos de microondas y aplicaciones biomédicas.

1.2.1 Espinelas

Las espinelas magnéticas tienen la fórmula general $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, donde el ión divalente M^{2+} puede ser reemplazado por cualquier ión metálico. La estructura de espinela AB_2O_4 fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915 [8, 9]. La estructura espinela es un arreglo cúbico centrado en las caras (FCC) de átomos de oxígeno con iones metálicos ocupando sitios octaédricos y tetraédricos. Donde los iones A y B están distribuidos en los dos sitios cristalinos como se muestra en la fig. 1.6. La fórmula química general correspondiente a la estructura de una espinela es:

$$(\text{A}_x\text{B}_{1-x})\text{O} \cdot [\text{A}_{1-x}\text{B}_{1+x}]\text{O}_3, \quad (1.21)$$

donde A denota los cationes divalentes y B denotan los cationes trivalentes, x representa el grado de inversión, además los cationes en el interior de los paréntesis indican los sitios tetraédricos, mientras los cationes en el interior de los corchetes indican los sitios octaédricos. En una estructura espinela normal $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ el grado de inversión es igual a 1 y los cationes divalentes están ubicados en los sitios tetraédricos y los cationes trivalentes están ubicados en los sitios octaédricos. En una estructura tipo espinela inversa $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$, el grado de inversión es igual a

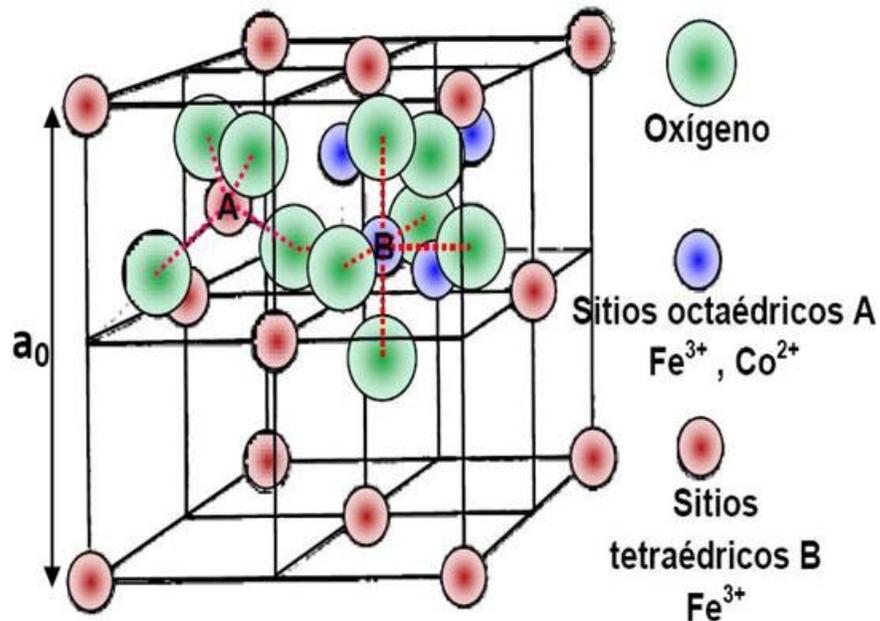


Figura 1.6: División de la celda unitaria en octantes, donde se puede observar la posición de los sitios tetraédricos y los sitios octaédricos.

0. Donde los cationes trivalentes están ubicados en los sitios tetraédricos y en los sitios octaédricos están ubicados tanto los iones trivalentes como divalentes. Para una ferrita con estructura tipo espinela mixta el grado de inversión toma valores $0 < x < 1$ dependiendo de la técnica de preparación y el tratamiento térmico para el sinterizado del material.

Una estructura espinela está compuesta de un arreglo FCC de iones de oxígeno, del cual 32 oxígenos forman una celda unitaria. Los sitios A están rodeados por 4 primeros vecinos de iones de oxígeno y son llamados sitios tetraédricos. Así mismo los sitios B son llamados sitios octaédricos rodeado por 6 primeros vecinos de iones de oxígeno. En una celda unitaria hay 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos. El balance de cargas iónicas muestra que solo están ocupados 8 de 64 sitios tetraédricos y 16 de 32 sitios octaédricos. En una celda unitaria hay 8 fórmulas de MFe_2O_4 . Una celda unitaria contiene dos tipos de subceldas (fig. 1.6). Estas dos subceldas se

alternan en un arreglo tridimensional, el cual una celda unitaria está formada por 8 subceldas . De acuerdo a la teoría de Néel el momento magnético en las ferritas se debe a la interacción entre los espines de los iones magnéticos en dos diferentes tipos de subredes.

1.3 Ferrita de cobalto

1.3.1 Descripción estructural

La Ferrita de cobalto es un óxido magnético que posee una estructura cúbica tipo espinela inversa $(Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Cada celda unitaria posee 8 cationes de cobalto, 16 cationes de hierro y 32 átomos de oxígeno como se muestra en la figura 1.7. Los sitios octaédricos B son ocupados por 8 cationes de Hierro (Fe^{3+}) y 8 cationes de Cobalto (Co^{2+}), mientras que en los sitios tetraédricos A son ocupados por 8 cationes de Hierro (Fe^{3+}). La distribución de los sitios se observa en la figura 1.8.

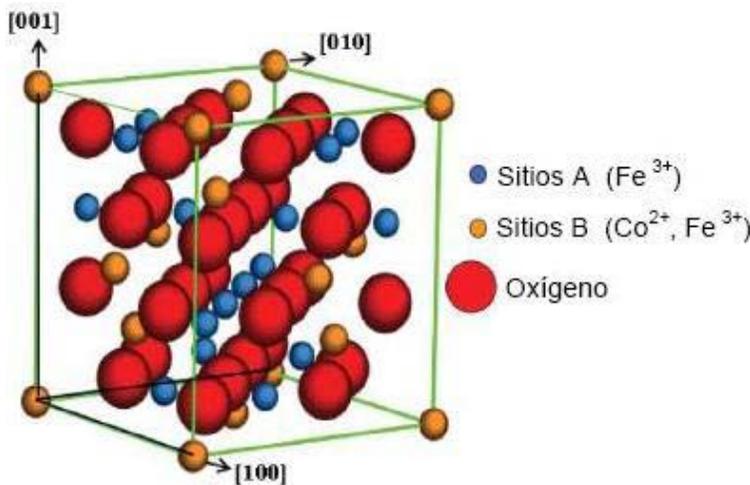


Figura 1.7: Celda unitaria de la ferrita de cobalto.

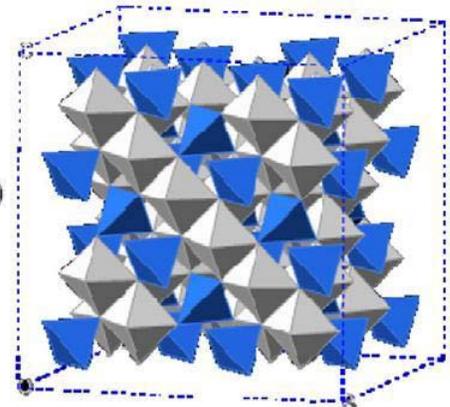


Figura 1.8: Red cristalina donde se presentan los sitios octaédricos y tetraédricos.

El análisis por teoría de grupos del espectro vibracional de la estructura espinela revela una simetría cristalina cúbica, correspondiente a al grupo espacial O_h^7 ($Fd\bar{3}m$) con 8 fórmulas unitarias por unidad de celda [13]. El espectro vibracional de la espinela presenta cinco modos activos en Raman y cuatro bandas activas en infrarojo. Los modos activos en Raman son A_{1g} , E_g y tres modos T_{2g} ($A_{1g}+E_g+3T_{2g}$) [14]. Se han registrado espectros Raman usando un láser de 514.5 nm y 488 nm. Espectros reportados a 77 K muestran la presencia de cinco modos vibracionales de la red cristalina a 300, 320, 420, 560 y 680 cm^{-1} .

Bandas	CoFe ₂ O ₄ [15] $\lambda=532$ nm	CoFe ₂ O ₄ [16] $\lambda=514$ nm	CoFe ₂ O ₄ [17] $\lambda=632$ nm	CoFe ₂ O ₄ [18] $\lambda=632$ nm	CoFe ₂ O ₄ [19] $\lambda=514$ nm
T_{2g}^1	183	220	181	183	186
E_g	304	310	306	304	312
			368 439		
T_{2g}^3	469	467	476	474	477
			424		
T_{2g}^2	573		563	560	
A_{1g}	627	624	629	615	634
A_{1g}	696	690	686	682	687
			714		

Tabla 1.1: Reportes de los modos vibracionales de la ferrita de cobalto cristalino, usando distinta longitud de onda de láser.

Un modelo molecular toma en cuenta la simetría tetraédrica de unidades moleculares en la estructura espinela y es usado para describir los modos normales de vibración del tetraedro FeO₄ son los siguientes: T_{2g}^1 que describe el movimiento de traslación en conjunto de FeO₄; T_{2g}^2 describe el estiramiento asimétrico del hierro y el

oxígeno; E_g y T_{2g}^3 describe el doblamiento simétrico y asimétrico del oxígeno respecto al hierro respectivamente; A_{1g} representa el estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O. En la tabla 1.1 se presentan estudios Raman usando distintas longitudes de onda láser de las bandas registradas para la ferrita de cobalto.

1.3.2 Propiedades magnéticas.

El súper intercambio es un fuerte acoplamiento entre dos cationes vecinos unidos a través de un ión no magnético usualmente oxígeno. Este tipo de intercambio difiere del intercambio directo donde no interfiere un anión intermediario. El mecanismo de doble intercambio es un tipo de intercambio magnético que se origina entre dos iones con distinto estado de oxidación donde un electrón puede intercambiarse entre dos especies.

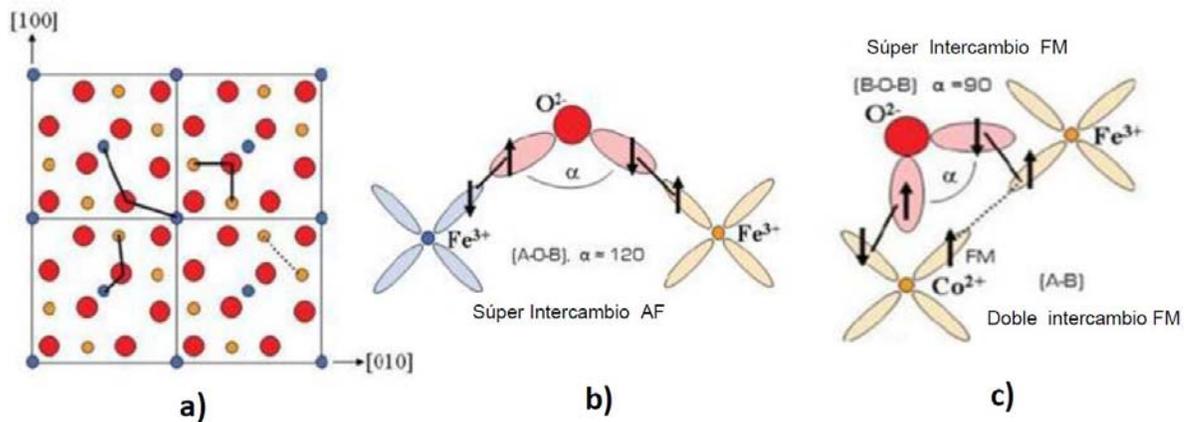


Figura 1.9: a) Celada unitaria de la ferrita de cobalto desde la dirección cristalográfica [001], b) interacciones de súper intercambio antiferromagnético entre subredes A-O-B, c) interacciones de súper intercambio y doble intercambio ferromagnético.

En la figura 1.9 a) se muestra el tipo de interacciones de intercambio entre iones magnéticos; con línea continua las interacciones de súper intercambio y con línea

punteada interacciones de doble intercambio. El traslape electrónico se da entre los orbitales 3d de Fe^{3+} , Co^{2+} y el orbital 2p del oxígeno formando un ángulo α . El momento magnético de la ferrita de cobalto se debe principalmente al momento magnético de los átomos en los sitios tetraédricos y en los sitios octaédricos. En los sitios tetraédricos se encuentran los iones Fe^{3+} que contribuye con un momento magnético de $5 \mu_B$. Los sitios tetraédricos son ocupados por iones Fe^{3+} y Co^{2+} contribuyendo con $5 \mu_B$ y $3 \mu_B$ respectivamente. El momento magnético por molécula es igual a $3 \mu_B$, que corresponde a la diferencia de momentos magnéticos en los sitios presentes.

Ferrita	T_C °C	M_s [Gauss]		C. Anisotropía $K[erg/cm^3]$		Magneto- stricción a 20 °C
		0 K	20 °C	K_1	K_2	
$CoFe_2O_4$	520	475	425	0.9×10^6 (90 °C) 66×10^3 (200 °C) $\cong 0$ (280 °C)	-	-110×10^6
$NiFe_2O_4$	585	300	270	-87×10^3 (-196 °C) -62×10^3 (20 °C)	-	-26×10^6
$MnFe_2O_4$	300	560	400	-28×10^3 (20 °C) -187×10^3 (-196 °C)	-	-5×10^6
Fe_3O_4	585	510	480	-110×10^3 (20 °C)	-280×10^3 (20 °C)	40×10^6

Tabla 1.2: Propiedades magnéticas de algunas ferritas.

En la tabla 1.2, se comparan algunas de las propiedades magnéticas de ferritas policristalinas [2], destacando la ferrita de cobalto por su alta magnetostricción y constante de anisotropía magnética. La ferrita de cobalto posee una anisotropía magnetocristalina cúbica K_1 en sus tres ejes de fácil magnetización en dirección de la familia de planos $\langle 100 \rangle$. La ferrita de cobalto presenta una mayor magnetostricción

respecto a otras ferritas comerciales y sus campos coercitivos se encuentran en el intervalo de campos coercitivos de $10^3 \text{ A/m} < H_C < 10^4 \text{ A/m}$, que corresponde al intervalo intermedio de los materiales blandos y duros.

1.3.3 Aplicaciones

La ferrita de cobalto es un material cerámico ferrimagnético con propiedades magnetostrictivas que tiene amplias aplicaciones en transductores magnetoelásticos para el sensado de campos magnéticos y esfuerzos mecánicos. Es un buen candidato en compositos magnetoeléctricos (ME) que combinan propiedades magnetostrictivas y piezoeléctricas para formar materiales que puedan convertir energía mecánica y magnética en electricidad. Esto hace que los dispositivos ME sean aplicables como sensores de campo magnético [32]. Así mismo como fuentes de energía para nodos de sensores inalámbricos, ya que pueden generar electricidad a partir de las vibraciones ambientales y campos magnéticos dispersos [33].

El uso de las ferritas en aplicaciones de microondas son diversas, entre las principales es su aplicación a bajas frecuencias donde los efectos magnéticos producidos por las ferritas son reflejadas en cambios de corriente y voltaje en una bobina. La ferrita de cobalto en nanopartículas es uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones biológicas, incluyendo la formación de imágenes por resonancia magnética (MRI), destrucción de tejidos cancerígenos por hipertermia (MFH), biosensores, control y entrega localizada de fármacos [19, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

1.4 Crecimiento de películas

El crecimiento de películas delgadas es un fenómeno de no equilibrio regido por una competencia entre la cinética y la termodinámica del sistema. El proceso de crecimiento de películas se representa en la figura 1.10, donde los átomos ó especies son depositados sobre la superficie del sustrato con una cierta razón de deposición (R) y son absorbidas por el sustrato (a).

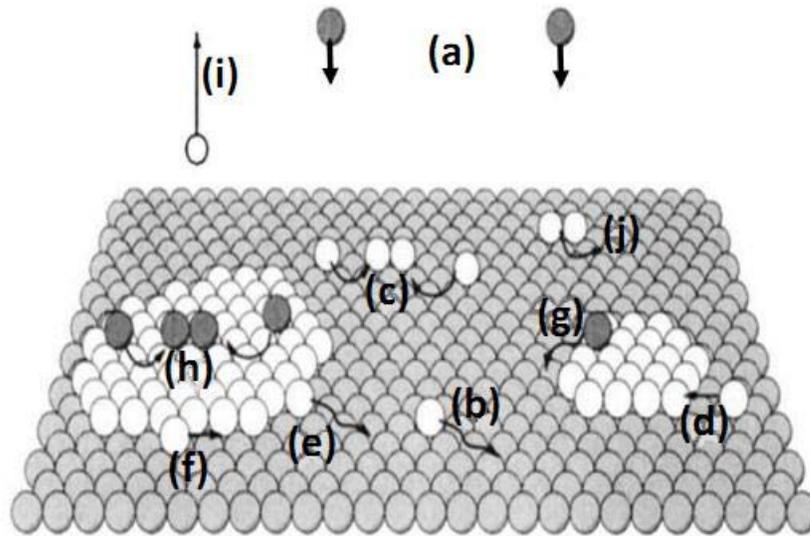


Figura 1.10: Proceso de crecimiento de películas: (a) absorción de especies; (b) difusión; (c), (d) nucleación; (f) movilidad de especies adsorbidas; (g), (h) formación de estructuras; (i) reevaporación de especies.

Una vez que los átomos están en la superficie estos pueden difundirse sobre el sustrato con una constante de difusión D_S debido a que estos no están en equilibrio térmico con el sustrato (b). Estos átomos depositados pueden interactuar y formar dímeros (c) ó juntarse para formar islas iniciando el proceso de nucleación (d). Una vez que los átomos forman islas, estos pueden despegarse del borde de la isla (e) ó difundirse a lo largo del borde de la isla (f). También se considera la deposición de los átomos en la parte superior de las islas donde tienden a formar estructuras

cada vez más grandes para conformar una película (g), (h). A altas temperaturas del substrato algunas especies pueden reevaporarse (i).

La teoría convencional del crecimiento de la película durante la deposición separa la nucleación en 3 modos diferentes: crecimiento tridimensional de islas, formación de monocapas bidimensionales y el crecimiento de islas separadas en la parte superior de una monocapa completa [35]. En esta aproximación el balance entre la energía libres de la superficie de la película (γ_F), superficie del substrato (γ_S) y la de la interacción entre el substrato-película (γ_I). Estas interacciones determinan la morfología de la película.

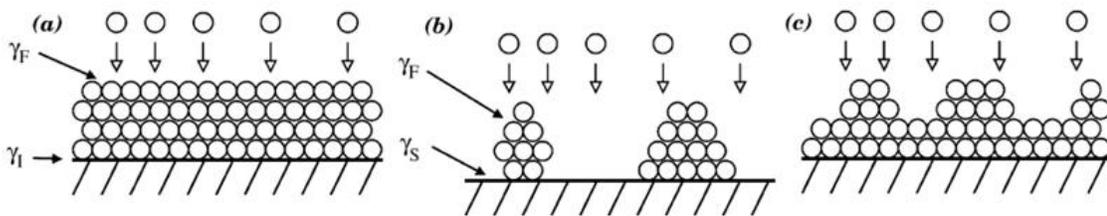


Figura 1.11: Modo de crecimiento capa por capa (crecimiento Frank-Van Der Merwe) a), crecimiento Volmer-Weber (b) y crecimiento hetero-epitaxial ó Stranski-Krastanov (c).

Los tres diferentes modos de crecimiento se muestran en la figura 1.11. En el modo de crecimiento capa por capa conocido también como crecimiento Frank-Van Der Merwe la energía total de superficie es $\gamma_F + \gamma_I$ es menor que la energía del substrato γ_S . Debido al fuerte enlace con los átomos entre la película y el substrato tal que $\gamma_F + \gamma_I < \gamma_S$. De otra manera cuando los átomos de la superficie del substrato y los átomos de la película no se enlazan trae como consecuencia la formación de islas en tres dimensiones. La película no se adhiere al substrato por que esto llevaría a incrementar su energía total de superficie $\gamma_F + \gamma_I > \gamma_S$. Este modo de crecimiento es llamado Volmer-Weber como se muestra en la figura 1.11 b). En un crecimiento hetero-epitaxial, el crecimiento es llamado Stranski-Krastanov como se muestra en la figura 1.11 c), aquí el modo de crecimiento cambia de capa a capa al crecimiento

de islas. Durante el crecimiento heteroepitaxial el desajuste del parámetro de red entre el sustrato de la película da lugar a un esfuerzo biaxial, que resulta de la energía elástica que crece con el incremento del espesor de las capas. En muchas técnicas de deposición fase vapor, por ejemplo PLD, el crecimiento de las películas usualmente no está en el equilibrio termodinámico y los efectos cinéticos deben de ser considerados. Por que la superficie de difusión está limitada, por tanto el material no puede reorganizarse por sí mismo para minimizar su energía de superficie. La alta saturación del vapor lleva a aumentar la razón de nucleación y los efectos cinéticos llevan al crecimiento de diferentes modos.

En un crecimiento homoepitaxial el material depositado es idéntico al sustrato y la estructura cristalina del sustrato es extendida a lo largo del crecimiento de la película y los efectos complicados tales como el desajuste del parámetro de red no juegan un papel importante. En consecuencia solamente los modos de crecimiento en dos dimensiones son esperados dependiendo del comportamiento de las especies depositadas. Este comportamiento está determinado por el número de parámetros cinéticos entre los cuales: el coeficiente de difusión de superficie (D_S) de los átomos agregados, la probabilidad de adherencia de un átomo que llega al borde de una superficie alta y la barrera de energía adicional (E_S) para los átomos que descienden al borde de una superficie baja. De estos parámetros cinéticos mencionados, el coeficiente de difusión es probablemente el más importante ya que determina la distancia promedio que un átomo puede viajar sobre el plano del sustrato antes de ser atrapado. Esta distancia es la longitud de difusión en la superficie (I_D) definido como:

$$I_D = \sqrt{D_S \tau}, \quad (1.22)$$

donde τ es el tiempo de residencia antes de la reevaporación.

El coeficiente de difusión superficial (D_S) es generalmente expresado como:

$$D_S = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \tag{1.23}$$

donde E_A es la energía de activación por difusión, ν es la frecuencia de eventos y a es la distancia característica de salto del átomo. A partir de la ecuación 1.23 es evidente que la temperatura de deposición es importante por que esta controla la difusión de los átomos.

1.5 Técnicas de depósito de películas.

1.5.1 Deposición por láser pulsado (PLD)

La técnica de PLD está conformado por un sistema experimental, el cual se muestra en la figura 1.12. En está técnica los pulsos de radiación provienen de un láser cuya densidad de energía debe ser suficiente para vaporizar el blanco y desprender

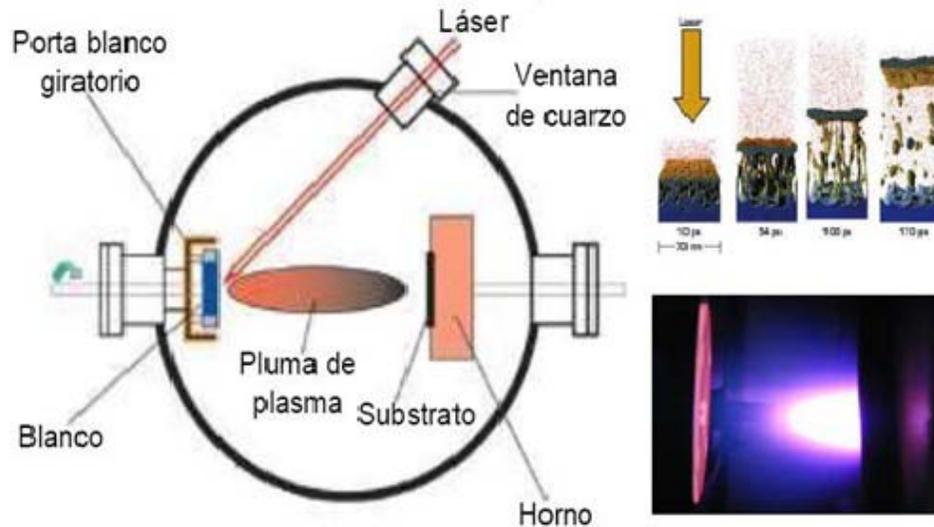


Figura 1.12: Sistema de deposición por láser Pulsado.

el material hasta formar una película delgada. Cada pulso láser tiene una duración de 5 a 7 nanosegundos entre pulso y pulso mismos que son enfocados en la superficie del blanco con una densidad de energía de 1 a 5 J/cm².

Estos pulsos láser son dirigidos hacia la cámara de vacío atravesando una ventana no absorbente de energía incidiendo sobre el blanco que produce la fusión de la superficie del blanco localmente y vaporiza el blanco desprendiendo átomos y moléculas. El material es colocado en un portablanco giratorio para devastar uniformemente. Al vaporizarse el material, inmediatamente se forma una nube gaseosa llamada pluma de plasma perpendicular al plano del blanco. Esta pluma de plasma esta conformada por especies eyectadas (átomos, electrones, iones, moléculas y agregados del material) que interactúan mediante fuerzas de Coulomb, donde las partículas cargadas en el plasma interactúan con electrones libres ó moléculas ionizadas. La composición final de la película depositada, su cristalinidad y morfología superficial es influenciada por las condiciones de depósito tales como frecuencia, energía y longitud de pulso láser, presión de vacío y tipo de gas reactivo.

Un fenómeno observado en esta técnica es el efecto salpicadura (también conocido como *splashing*), el cual consiste en la eyección de partículas micrométricas provenientes del blanco que se incorporan en la película en forma de trozos sólidos irregulares, gotas líquidas ó incluso pequeñas estructuras regulares (poliedros ó esferas) con tamaños que van desde unos cuantos nanómetros hasta micras. Las ventajas que presenta esta técnica de depósito son las siguientes: permite el crecimiento de microestructuras en presencia de gases reactivos aun amplio rango de presiones. La composición y estructura puede transferirse del blanco al substrato obteniendo películas con una buena estequiometría bajo ciertas condiciones experimentales. Permite el depósito de películas epitaxiales y sistemas multicapa. Generalmente es difícil adquirir películas uniformes, con la desventaja de la incorporación de partículas por el efecto salpicadura y problemas en la producción de películas en

grandes áreas.

1.5.2 Sputtering por atmosfera reactiva

Cuando la superficie de un sólido es bombardeada con partículas altamente energéticas tales como iones acelerados (Ar^+ ó Kr^+), con energía necesaria para transferir su cantidad de movimiento. Estas partículas incidentes impactan en la superficie ó muy cerca de la superficie con los átomos del sólido con suficiente energía para romper los enlaces y desprender los átomos. Durante este proceso uno ó más átomos son removidos a este fenómeno es conocido como Sputtering o pulverización catódica.

Varios sistemas de Sputtering son propuestos para deposición de películas delgadas incluyendo diodo DC, diodo RF, magnetrón y Sputtering de haz de iones. El sistema más sencillo es el tipo diodo DC ó Sputtering DC, este sistema esta compuesto por un par de electrodos paralelos. Uno de los electrodos es el cátodo y el otro el ánodo. La superficie frontal del cátodo está cubierto del material a depositar y en el ánodo son colocados los substratos donde se deposita la película. En la cámara de Sputtering se genera un vacío de $\approx 10^{-6} \text{ mbar}$, posteriormente se llena de gas argón a una presión de 5 Pa. La descarga incandescente se mantiene bajo la aplicación de un voltaje DC entre los dos electrodos. El argón se ioniza en este proceso de descarga eléctrica acelerándose hacia el blanco, el material expulsado es depositado en un substrato formandose películas.

En los sistemas Sputtering DC, el blanco es de un material metálico, de esta forma se mantiene el plasma entre los electrodos metálicos. En caso de que el blanco sea aislante, el plasma no puede mantenerse debido a la acumulación de iones cargados positivamente en la superficie del aislante. Para mantener esta descarga con un blanco aislante es necesario aplicar un voltaje de radiofrecuencia (13.56 MHz), este sistema es llamado Sputtering RF.

En sistemas Sputtering Magnetrón, un campo magnético es superpuesto sobre el cátodo, el cual es paralelo a la superficie del ánodo. Los electrones en la descarga eléctrica muestran un movimiento helicoidal. El campo magnético está orientado de tal manera que la corriente de electrones forma un aro cerrado. En este sistema el incremento del campo magnético aumenta la densidad del plasma incrementándose la razón de erosión sobre el blanco. Debido a que el gas trabaja a baja presión las partículas expulsadas atraviesan el espacio de la descarga sin colisiones el cual favorece una alta razón de deposición.

Cuando especies de gases reactivos tales como oxígeno ó nitrógeno es introducido dentro de la cámara, se depositan películas delgadas de óxidos ó nitratos usando blancos metálicos apropiados, esta técnica es conocida como Sputtering por atmosfera reactiva y puede ser usada en la practica para la deposición de películas aislantes de óxidos metálicos. El Sputtering reactivo puede ser usado también en el modo de operación con fuentes de tipo DC ó RF. Las dificultades en este proceso de Sputtering reactivo se presenta en las reacciones químicas que ocurren en el blanco, en el substrato y en algunos casos cuando se trabaja a presiones muy bajas.

1.5.3 Recubrimiento por giro (spin-coating).

Spin-coating es una técnica empleada para producir películas delgadas uniformes de materiales orgánicos fotosensitivos con espesores del orden de micras y nanómetros. La técnica fue inicialmente usada para la producción películas orgánicas como resina u otras películas de pintura y barniz [36]. El principio de esta técnica fue considerar el esparcimiento de una película asimétrica de un fluido no Newtoniano sobre un substrato plano que gira con una velocidad angular constante, este método de depósito fue desarrollado por Emsile et al [37]. En muchos casos el material recubierto es un polímero y es aplicado en forma de solución del cual los solventes son evaporados.

Este proceso de recubrimiento ha sido ampliamente estudiado en la manufactura de circuitos integrados [38], espejos ópticos, recubrimiento antirreflejantes, pantallas de televisión a color, dispositivos para celdas solares, detectores, sensores, discos magnéticos para almacenamiento de datos, entre otros [39].

El proceso de recubrimiento puede dividirse en varias etapas claves como: (a) dispensación del fluido; (b) aceleración; (c) estabilización del fluido; (d) secado por evaporación como se muestra en la figura 1.13.

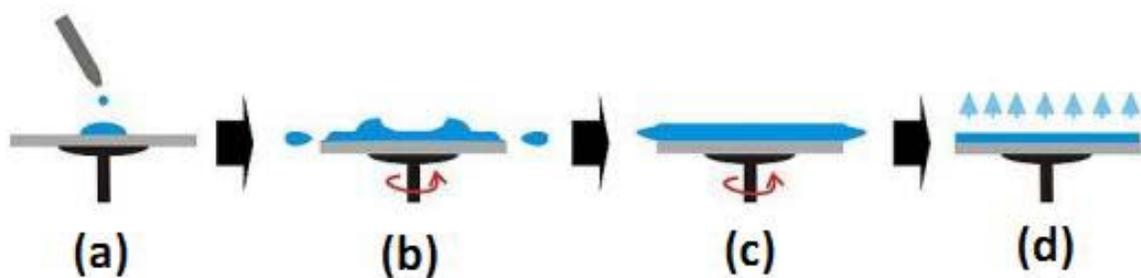


Figura 1.13: Procesos de recubrimiento por ó giro ó spin-coating.(a) Deposición, (b) aceleración (spin-up), (c) estabilización controlado del fluido (spin-off) y (d) Evaporación.

a) Deposición: Durante esta etapa la solución cae sobre el sustrato. El fluido se dispersa sobre el sustrato. Esta fase líquida puede depositarse de diferentes maneras: fluido que inunda todo el disco; como una gota en el centro; como una corriente continua en el centro, donde el líquido fluye hacia fuera a través de todo el disco.

b) Aceleración (Spin-up): En esta etapa el sustrato es acelerado a una cierta velocidad deseada. Esta etapa es caracterizada por la expulsión del fluido de forma agresiva sobre la superficie del sustrato por el movimiento rotacional. El fluido experimenta un movimiento de torsión generando vortices en un tiempo muy breve, después expulsa gran cantidad del material. Al final de esta etapa el fluido es suficientemente delgado que la resistencia al cizallamiento viscoso se equilibra exac-

tamente con las aceleraciones rotacionales.

c) Estabilización controlado del fluido (Spin-off): En esta etapa el substrato gira a velocidad constante y las fuerza viscosa domina en el fluido adelgazando la película. El adelgazamiento gradual en esta etapa es progresivo a medida que el tiempo transcurre. Los efectos de borde son visibles debido a que el fluido fluye de manera uniforme hacia el exterior. Dependiendo de la tensión superficial, la viscosidad, velocidad de rotación etc, puede haber una gran diferencia del espesor al rededor del borde de la película final. Modelos matemáticos muestran que si el comportamiento del fluido exhibe viscosidad newtoniana y si el espesor del fluido es inicialmente uniforme a través del substrato, entonces el perfil del espesor en cualquier momento también será uniforme.

d) Evaporación controlada: Cuando la etapa de estabilización del fluido termina, se inicia la etapa de secado. Durante esta etapa la disminución del espesor del material es debido a la evaporación de solventes. En esta etapa la velocidad de evaporación depende de factores como: el potencial químico de cada especie del disolvente.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Deposición por láser pulsado (PLD).

2.1.1 Síntesis del blanco de ferrita de cobalto para PLD.

Para llevar a cabo los depósitos por esta técnica, se realizó la síntesis del blanco de ferrita de cobalto conformada en una pastilla con dimensiones de 1.2 cm de diámetro y 0.2 cm de espesor. La ferrita de cobalto se obtuvo por el método de co-precipitación química.

El método de co-precipitación química consiste en la elaboración de una solución acuosa conformada por cloruros, nitratos ó sulfatos de hierro (Fe^{3+}) y de iones divalentes M^{2+} ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{etc}$) para cualquier tipo de ferrita, que precipita simultáneamente en una solución acuosa de hidróxido de sodio NaOH , carbonato de sodio (Na_2CO_3), entre otros. El precipitado formado es lavado, filtrado y secado. Este precursor obtenido es sometido a tratamiento térmico para eliminar compuestos

orgánicos. Finalmente se realiza un sinterizado a temperaturas altas para obtener la ferrita deseada. Para sintetizar 1 gramo de CoFe_2O_4 , dos soluciones acuosas fueron preparadas. En la primera solución se emplearon cantidades estequiométricas de Nitrato de Hierro Nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) y Nitrato de Cobalto Hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) con una relación molar de iones Co^{2+} y Fe^{3+} de 1:2 disueltas en 25 mL de agua desionizada. La otra es una solución compuesta por Carbonato de Sodio Anhidrido $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ disuelta en 100 mL de agua desionizada con un PH alcalino de 13. La primera solución fue disuelta en la segunda solución, bajo agitación magnética durante aproximadamente 15 minutos. Observándose la formación de un precipitado de color café inmediatamente al mezclar ambas soluciones, mismo que fue filtrado en vacío. Este precipitado se le aplicó un tratamiento térmico para secar el precursor de ferrita de cobalto, en una rampa de calentamiento de $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas a una razón de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$. El precursor obtenido fue sometido a molienda mecánica en mortero de ágata.

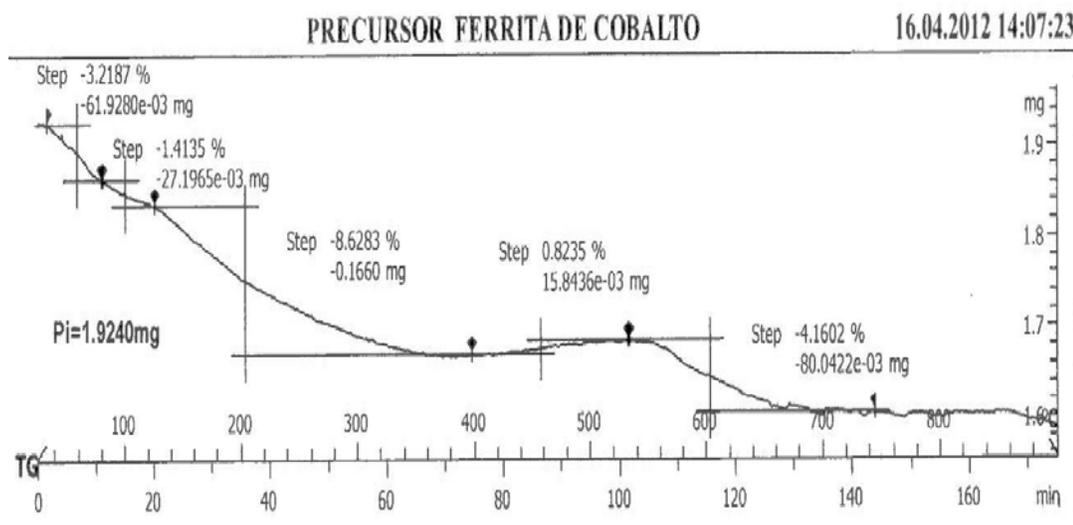


Figura 2.1: Análisis termogravimétrico de precursor de ferrita de cobalto, donde la pérdida en peso de material orgánico está por arriba de $750\text{ }^\circ\text{C}$.

El termograma del precursor de la ferrita de cobalto se muestra en la figura 2.1, donde se presenta la pérdida en peso en miligramos de material orgánico conforme transcurre el tiempo. Para el precursor obtenido observamos que la máxima pérdida en peso es por arriba de 750° en un tiempo de 2.4 horas. Por tal motivo se aplicó un tratamiento térmico al precursor de 750° durante 3 horas a una razón de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y después se conformó el material en forma de pastilla con dimensiones de 1.2 cm de diámetro y 0.2 cm de espesor. Finalmente la pastilla se sinterizó a 1000°C durante 5 horas.

2.1.2 Metodología y condiciones de obtención de películas.

Los depósitos se realizaron en una cámara de vacío Kurt J. Lesker esférica que se muestra en la figura 2.2, la cámara se evacuó usando una bomba turbomolecular donde la presión interna de la cámara fue del orden de 10^{-6} Torr. Se usó un láser excímero KrF ($\lambda = 248$ nm), con energía del láser de 60 mJ y una distancia blanco-substrato de 5 cm los cuales se mantuvieron constantes en los depósitos.

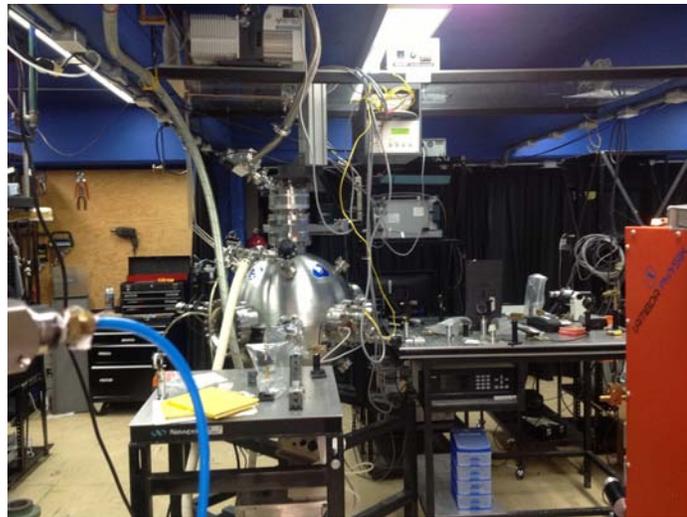


Figura 2.2: Equipo de deposición por láser pulsado. Láser excímero KrF y cámara de vacío.

Las películas fueron depositadas en sustrato de silicio <100> y cuarzo amorfo. Para los depósitos se cambiaron las condiciones de presión de flujo de oxígeno, frecuencia de pulso láser, temperatura de calentamiento del sustrato y tiempo de depósito. La metodología implementada en el depósito de películas de ferrita de cobalto es el siguiente.

Se fijó el blanco de ferrita en el porta-blanco y se colocó en el interior de la cámara, manteniendo constante una distancia blanco-sustrato de 5 cm. Se coloca el sustrato(s) en el porta-sustratos previamente libre de impurezas y polvo en las superficie. Se realiza vacío en la cámara en un orden de 10^{-6} Torr. Se controla el flujo de oxígeno en el interior de la cámara a una cantidad específica y se cierran todas las válvulas de la cámara para iniciar el depósito. Se inicia el sistema de movimiento del blanco y se alinea el láser mediante lentes ópticas para garantizar que el haz se concentre en una región dentro del blanco durante el depósito. Se fijan las condiciones de energía, frecuencia de pulso de láser y se inicia el depósito. Al final del depósito se detiene el láser excímero, el sistema de calentamiento del sustrato, el sistema de refrigeración y el sistema de flujo de gases.

Se presentan las condiciones de depósito de las películas de ferrita de cobalto

Película (Sustrato)	Presión de vacío(Torr)	Presión de O ₂ (mTorr)	Temperatura de sustrato(°C)	Tiempo de depósito(H)	Espesor (nm)
PFC3(Q)	6.4×10^{-6}	15	700 ± 3.8	2	1,241
PFC3(S)	6.4×10^{-6}	15	700 ± 3.8	2	1,356
PFC4(Q)	6×10^{-6}	15	650 ± 2.9	1.5	731
PFC4(S)	6×10^{-6}	15	650 ± 2.9	1.5	756
PFC5(S)	6×10^{-6}	15	600 ± 2.4	1.5	450

Tabla 2.1: Condiciones de depósito para la técnica de PLD. Donde S y Q denotan el tipo de sustrato de Silicio <100> y cuarzo amorfo respectivamente.

por PLD en la tabla 2.1, la distancia blanco-substrato fue de 5 cm para todos los depósitos, la frecuencia de pulso láser fue de 10 Hz, con una fluencia del láser de 3 J/cm². El área del spot de láser excímero fue de 0.02 cm². Es importante mencionar que los espesores de las películas fueron obtenidas por perfilometría mecánica, el cual es una técnica de análisis superficial bidimensional mediante el uso de una sonda o punta fina que recorre la muestra. Durante los depósitos una pequeña sección de película es cubierta con silicio formando un escalon entre substrato y el material depositado. El equipo de perfilometría DEKTAK IIA usado tiene una resolución de 0.5 nm y una longitud de barrido de 50 micras hasta 30 nm, este equipo registra el espesor mediante diferencias de alturas entre película y substrato.

2.2 Sputtering por atmosfera reactiva.

Para el depósito por esta técnica se determinaron las condiciones experimentales para las cuales se espera obtener un depósito con estructura tipo espinela, como primera etapa se realizaron pruebas empleando un blanco de Hierro. Una vez establecidas las condiciones de depósito se procede a depositar CoFe₂O₄ empleando un blanco de hierro-cobalto, en donde se espera que los átomos de hierro, cobalto y oxígeno interactúen y se ordenen en una estructura tipo espinela.

Este método de depósito consistió en superponer dos blancos, uno de hierro y otro de cobalto como se muestra en la figura 2.3. El primer blanco de hierro con dimensiones de 5 cm de diámetro y 0.31 cm de espesor, ocupando 2/3 partes de todo el blanco. El blanco de cobalto con dimensiones de 300 μm de espesor y 5 cm de diámetro ocupa 1/3 parte del blanco cortado a estas dimensiones para evitar la concentración del campo magnético en el blanco y poder establecer el plasma. Este sistema puede operarse mediante el uso de fuentes con corriente DC ó RF.

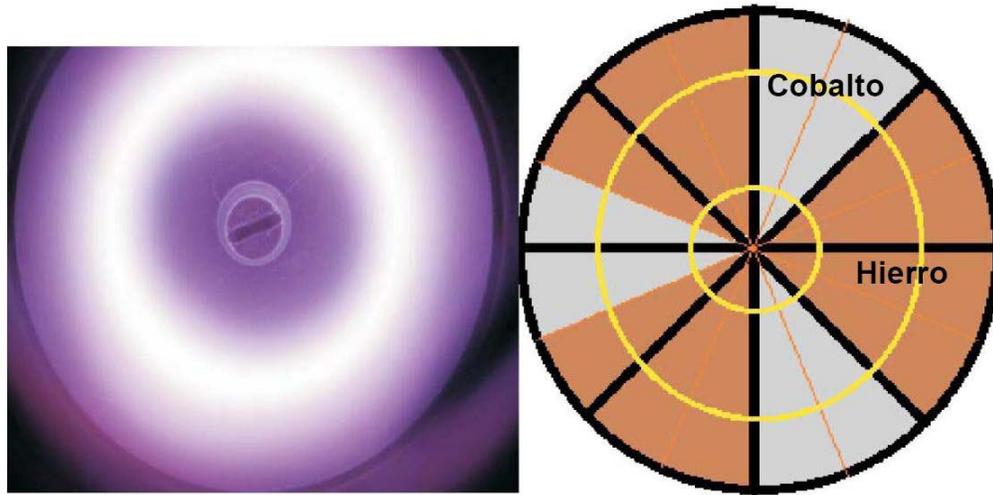


Figura 2.3: Blanco para sputtering, donde se muestra la región devastada por el plasma en forma de anillo (izquierda) y la representación de la superposición de blancos de hierro y cobalto (derecha).

En la figura 2.4 se muestra el diagrama del sistema de sputtering magnetrón: cámara de deposito, blanco, porta-substrato, tubería de gases y sistema de válvulas. En donde la distancia blanco-substrato en este sistema es de 8 cm y la temperatura máxima en el substrato registrada por el termopar es <300 °C.

Como primera etapa se realizaron depósitos con el blanco de Hierro para establecer las condiciones experimentales. Las películas se depositarán sobre substrato de vidrio pyrex los cuales fueron limpiados por ultrasonido por 10 minutos en un baño de acetona y alcohol. Enjuagados con agua tridestilada y secado con aire comprimido. Antes de iniciar los depósitos, el blanco fue sometido a limpieza por el plasma (durante 20 a 30 min.) en atmosfera de Argón. Posteriormente se realiza vacío con ayuda de una bomba turbomolecular en donde la presión base en el interior de la cámara de vacío fue de $\approx 10^{-6}$ mbar. Cerradas todas las válvulas se inicia el sistema de calentamiento del substrato y el sistema de reflujo del blanco. Luego se añade el flujo de argón dentro de la cámara y se activa la fuente de corriente (DC ó RF). Una vez encontrado las condiciones para que el plasma se establezca se añade

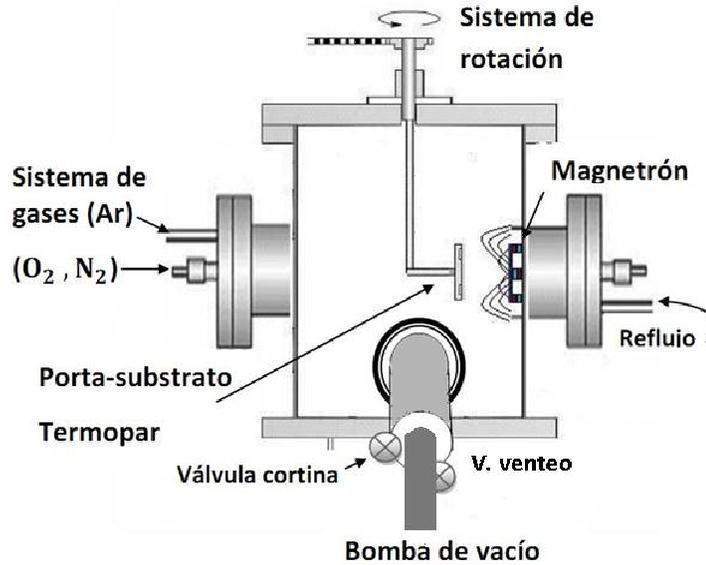


Figura 2.4: Cámara de depósito del sistema sputtering magnetrón.

el flujo de oxígeno y se modula la cantidad de gases dentro de la cámara con la válvula rotatoria y válvula cortina. Finalmente el sustrato es colocado en frente del blanco donde esta presente el plasma para iniciar los depósitos.

Película	Potencia (W)	Presión (mbar)	Argón (CCM)	Oxígeno (CCM)	Temp. (°C)	Tiempo de dep. (min)	Espesor (nm)
PSR1	200	7.5×10^{-4}	50	10	210	10	96
PSR2	200	7.1×10^{-4}	50	9.1	245	45	360
PSR3	200	7.1×10^{-4}	50	9.1	27	45	347
PSR4	150	7.1×10^{-4}	50	7.1	209	60	256
PSR5	150	6.9×10^{-4}	50	7	27	46	524

Tabla 2.2: Condiciones experimentales de las películas obtenidas usando un blanco de hierro para sputtering magnetrón DC.

En la tabla 2.2 se muestran las condiciones de presión, la razón de flujo de

gases (Ar [CCM*], O₂ [CCM]), temperatura del sustrato y el tiempo de depósito realizadas en esta primera etapa. Durante los depósitos se inyectó una mezcla de Ar y O₂ a una presión total del orden de 10⁻⁴ mbar, donde la temperaturas del sustrato de vidrio se mantuvo en un intervalo de 27- 245 °C usando una fuente de corriente DC. La válvula rotatoria permaneció a 44.6 % y la válvula cortina semicerrada.

En la segunda etapa de depósitos se realizó el mismo proceso experimental, pero ahora utilizando el blanco de hierro-cobalto y usando una fuente de corriente en radiofrecuencia. Las condiciones se seleccionaron a partir de los resultados de DRX que se presentan en la figura 3.30 de los depósitos obtenidos en la primera etapa. Las películas PSR2 y PSR4 presentan fase de magnetita la cual posee una estructura tipo espinela. Las películas PSR1, PSR3 y PSR5 presentan fase de hematita la cual no poseen estructura tipo espinela. Por lo tanto las condiciones experimentales seleccionadas como referencia fueron la de las películas PSR2 y PSR4.

Película	Potencia (W)	Presión (mbar)	Ar (CCM)	O ₂ (CCM)	Temp. (°C)	Tiempo de dep. (min)	Espesor (nm)
PSRF	P. abs.: 234 P. ref.: 36	6.9x10 ⁻⁴	50	9.1	209	90	300

Tabla 2.3: Condiciones seleccionadas en la obtención de la película PSRF obtenida usando el blanco de hierro-cobalto usando una fuente en RF.

En la tabla 2.3 se presenta las condiciones de depósito establecidas en la segunda etapa. La válvula rotatoria permaneció a 44.6 % y la válvula cortina semicerrada.

*CCM es la razón de flujo denotado como centímetros cúbicos por minuto.

2.3 Películas de ferrita de cobalto obtenidas por Spin-Coating.

En esta sección se describe el proceso de síntesis del precursor y la elaboración de las películas.

2.3.1 Síntesis del precursor de ferrita de cobalto por el método de precursor polimérico (Pechini).

El método de precursor polimérico se basa en una mezcla intensiva de los iones positivos en una solución y la transformación controlada de la solución en un gel polimérico. Durante el proceso de síntesis; cloruros, nitratos, sulfatos de metales o alcóxidos se introducen en una solución de ácido cítrico y un compuesto orgánico (Ethylene glycol). El producto final corresponde a un fluido viscoso formado por un polímero y elementos metálicos inmersos en este polímero. La eliminación de la matriz del polimérica se da tras la evaporación de compuestos orgánicos llevando finalmente a la formación de la fase química deseada al someter este precursor a tratamientos térmicos.

En la síntesis se emplearon los siguientes reactivos; Nitrato de hierro nonahidratado $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (s) (Aldrich A.C.S Reag.), nitrato de cobalto hexahidratado $\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s) (Aldrich A.C.S Reag.), ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) (Aldrich A.C.S Reag.) y Ethylene glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (l) (Aldrich A.C.S Reag.). En el proceso de síntesis se utilizó 1.24 g de nitrato de cobalto y 3.44 g de nitrato de hierro correspondiente a la cantidad estequiométrica para la obtención de 1 gramo de CoFe_2O_4 . La concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de ácido cítrico fue variable (1:4 y 1:2 en estos experimentos) respectivamente y se mantuvo

constante la porción de masa de ácido cítrico con la cantidad de masa de ethylene glycol de 3:2.

En la primera solución precursora se usó las cantidades de nitratos ya mencionados, 10.74 g de ácido cítrico correspondiente a la concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de ácido cítrico fue de 1:4 y de acuerdo a esta cantidad fue necesario 6.4 mL de ethylene glycol. Se disuelve el ácido cítrico en 60 mL de agua desionizada bajo agitación. Una vez disuelto se agregan los nitratos a la solución hasta disolver completamente. Se agrega el ethylene glycol lentamente, posteriormente la solución se somete a un tratamiento térmico a 82 °C con agitación. Finalmente se detiene el calentamiento una vez que el volumen de la solución alcanza 25 mL obteniendo un precursor color café oscuro viscoso. Una segunda solución precursora fue preparada con la cantidades de nitratos, 5.37 g de ácido cítrico correspondiente a la concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de ácido cítrico fue de 1:2, de acuerdo a esta cantidad se necesitó 3.2 mL de ethylene glycol.

2.3.2 Depósito y tratamiento de térmico de películas.

El sistema utilizado por esta técnica consta de una unidad de recubrimiento por giro que se muestra en la figura 2.5. La unidad cuenta con un sistema de vacío para succionar y mantener fijo el substrato durante la rotación. El recubrimiento consta de dos etapas; la primera etapa a baja velocidad (500-2500 RPM en un tiempo de 2-18 seg.) que permite dispersar el material en el substrato y la segunda etapa de alta velocidad (1000-8000 RPM en un tiempo de 3-60 seg.) que permite homogeneizar la película.

El proceso de obtención de las películas es el siguiente. En el equipo se selecciona la velocidad de rotación y el tiempo de duración para la etapa I y II. Enseguida se



Figura 2.5: Equipo de recubrimiento por giro utilizado para el depósito de películas de ferrita de cobalto.

coloca el substrato previamente limpio dentro del equipo de Spin-Coating y se activa el sistema de vacío para sostener el substrato durante la rotación. Después con una pipeta se agrega una pequeña cantidad del precursor de ferrita encima del substrato y se tapa la cavidad de depósito. Se inicia el equipo de rotación y se espera a que termine el proceso de deposición (si es necesario repetir el proceso para obtener películas más gruesas). En la etapa I el precursor se dispersa sobre el substrato a baja velocidad y en la etapa II el precursor es despedido a gran velocidad formandose una película sobre el substrato. Al finalizar la rotación se desactiva el sistema de vacío e inmediatamente se retira el substrato recubierto y se coloca en una parrilla a una temperatura ≈ 200 °C por un lapso corto de tiempo. Finalmente se colocan las películas depositadas en substratos de silicio y cuarzo amorfo en un horno cuyo calentamiento es programado en un a rampa de calentamiento controlado.

Se realizaron varias pruebas usando distintas soluciones en substratos de silicio y cuarzo amorfo. La primera solución corresponde a la razón molar total de iones metálicos con ácido cítrico de 1:4 y la segunda con la solución 1:2.

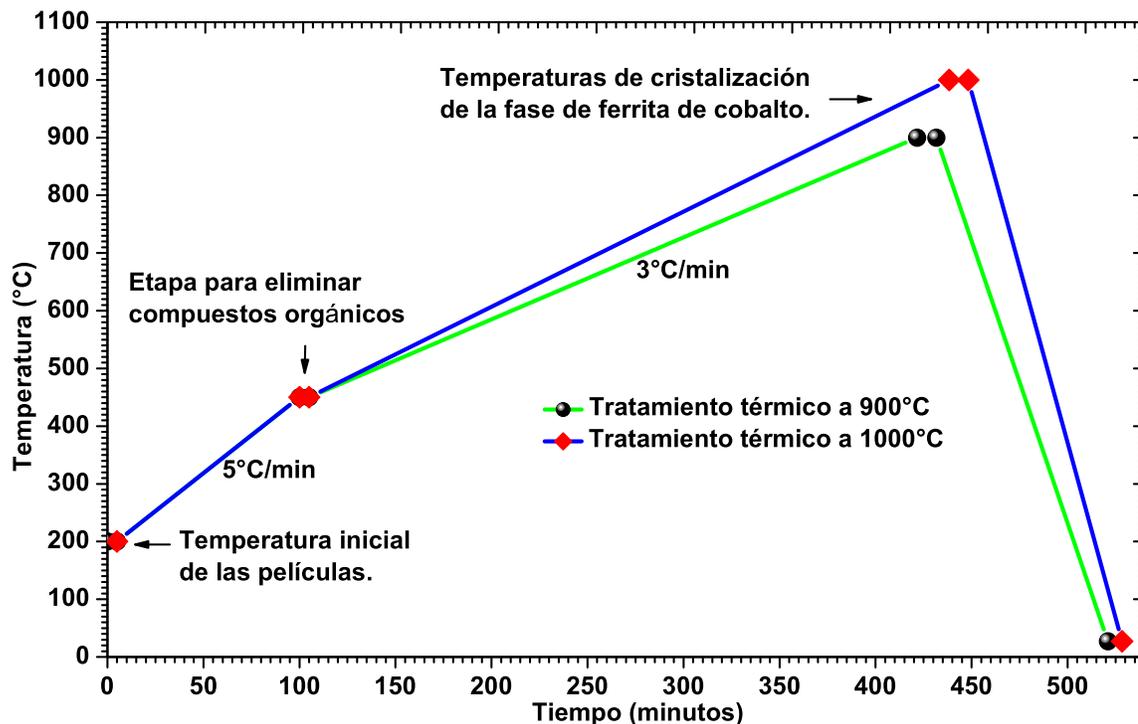


Figura 2.6: Rampa de calentamiento controlado sometidas a las películas en substratos de silicio y cuarzo amorfo.

En el primer depósito el par de substratos fue sometido a un tratamiento térmico de 900 °C como se muestra en la gráfica 2.6 tanto para la primera y segunda solución considerando el termograma de la fig. 2.1. Esta rampa de calentamiento consta de una primera etapa donde la temperatura es de 200 °C durante 5 minutos, enseguida se incrementa la temperatura a 450 °C durante 5 minutos a una razón de calentamiento de 5 °C/min, esto con la finalidad de eliminar compuestos orgánicos presentes en el precursor. Después se incrementa la temperatura a 900 °C a una razón de 3 °C/min. durante 10 minutos. A esta temperatura es donde se forma la fase de ferrita de cobalto. Un segundo depósito fue realizado usando soluciones 1:4 y 1:2, únicamente en substrato de silicio y sometido a tratamiento térmico de 1000°C como se muestra en la rampa de calentamiento.

2.4 Técnicas de caracterización estructural

2.4.1 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos x es una herramienta importante ya que es utilizada para identificar fases a partir de la comparación con datos estructurales conocidos en una base de datos (ICDD), cuantificar los cambios de parámetro de red, orientación, tamaño de cristal y otros parámetros estructurales. También es útil para determinar el tipo de estructura cristalina (parámetro de red, grupo espacial y coordenadas atómicas), así mismo si un material es cristalino ó amorfo.

Los rayos x son un tipo de radiación electromagnética con longitudes de onda aproximadamente entre 0.1 y 100 Å, del orden de la distancia interatómica en un cristal (1-10 Å). De aquí la posibilidad de que esta radiación permita difractar los rayos x en una estructura cristalina. El fenómeno de DRX en sistemas cristalinos esta definido por el tipo de interferencia (constructiva ó destructiva) que se genera entre los haces de rayos x que son dispersados por los átomos del material. A continuación se presenta una introducción de las técnica aquí mencionada.

La interferencia constructiva ocurre cuando dos ondas de rayos x con fases separadas por un número entero de longitudes de onda se superponen para formar una nueva onda con una amplitud de onda mayor que las iniciales. En otras palabras las dos ondas de rayos x son dispersados en dos planos cristalográficos adyacentes del material, como se muestra en la figura 2.7. La diferencia de trayectoria debe de ser un número entero (n) de la longitud de onda incidente para que la interferencia sea constructiva. De aquí se deduce la ley de bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta_{hkl}), \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos x, n es conocido

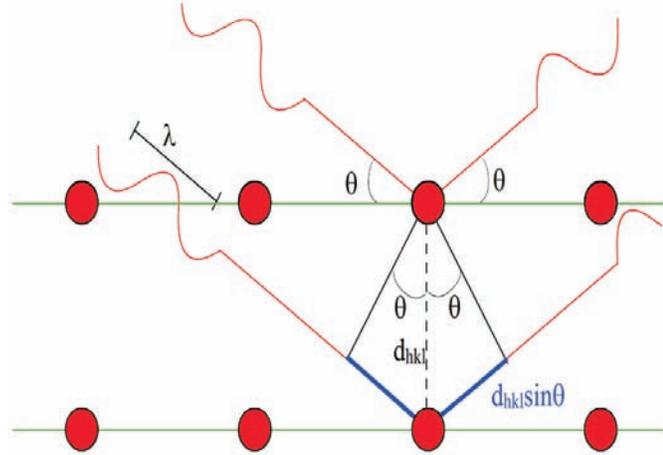


Figura 2.7: Trayectoria de las ondas de rayos x que inciden en dos planos cristalinicos adyacentes de un material cristalino.

como el orden de reflexión, d es la distancia interplanar de un material cristalino asociado con los índices de miller (hkl) y finalmente θ_{hkl} es el ángulo de difracción. Un patrón de difracción está constituido por un conjunto de picos llamados reflexiones hkl , los cuales se caracterizan por parámetros como la posición indicada por el ángulo θ_{hkl} y su intensidad.

Las características estructurales de blanco para PLD y películas de ferrita de cobalto fueron analizadas por difracción de rayos x (BRUKER AXS D8 ADVANCE) usando una longitud de onda del cobre $k_{\alpha 1} (\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$. Los difractogramas se midieron en un intervalo de 15° - 70° en escala de 2θ con un paso angular de 0.07° en un tiempo de detección de 493.2 segundos.

2.4.2 Espectroscopía Raman

Existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas para el análisis de materiales y productos químicos, en los que se encuentra la espectroscopía Raman. Esta se basa en la dispersión inelástica de la luz sobre un material. En esta dispersión

inelástica causa cambios en la energía de los fotones incidentes que pueden entonces ser utilizados para deducir información del material.

Cuando los fotones interactúan con la materia, cuando la muestra es iluminada con luz monocromática, esta puede ser reflejada, absorbida ó dispersada. La espectroscopía Raman se basa en la interacción entre la luz y la materia cuando esta luz es dispersada. Los electrones en un átomo pueden ser excitados a estados virtuales y estados excitados. Hay dos tipos de dispersiones; la elástica y la inelástica como se muestra en la figura 2.8.

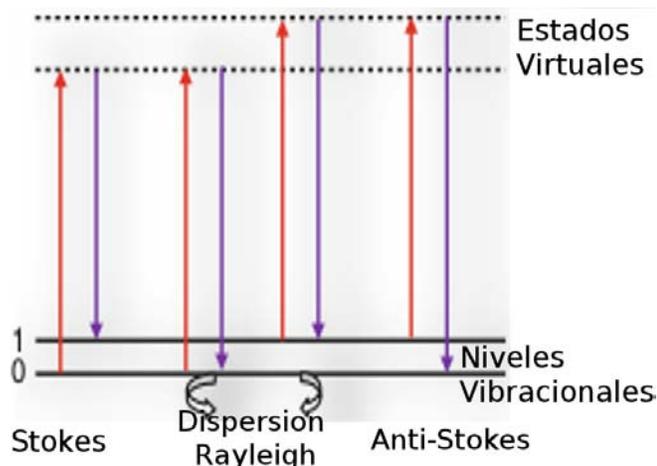


Figura 2.8: Ilustración de los procesos de dispersión Raman.

La dispersión elástica es llamada dispersión Rayleigh, en la cual los fotones dispersados tienen la misma longitud de onda de la luz incidente. Mientras que en la dispersión inelástica llamada dispersión Raman los fotones incidentes interactúan con la materia y la energía de los fotones dispersados ya sea aumenta o disminuye. Cuando la energía de los fotones dispersados aumenta ocurre la dispersión Stokes donde el estado vibracional inicial es el estado basal, la excitación da lugar a un estado virtual y decae a un estado vibracional real de alta energía que el del estado inicial. En la dispersión anti-Stokes el estado inicial es el estado excitado y el fotón

dispersado tiene una baja energía que el fotón incidente.

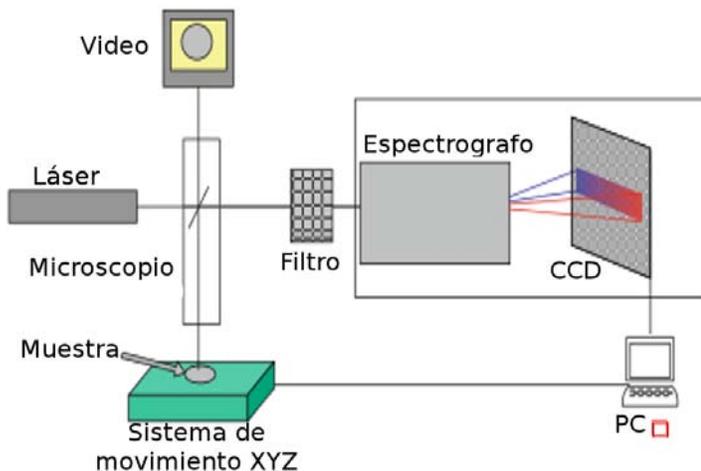


Figura 2.9: Ilustración convencional de la configuración de un espectrómetro raman.

La configuración está basada en un microscopio óptico invertido. El haz del láser linealmente polarizado es reflejado por el divisor de haz y este haz es enfocado sobre la superficie de la muestra. La luz dispersada es recolectada con un mismo objetivo y es detectada en dos maneras distintas. La primera el haz dispersado es transmitido a través del divisor de haz y es filtrada la señal de banda con el fin de remover toda la luz dispersada con longitudes de onda fuera del intervalo en la cual la banda Raman es estudiada. En la segunda opción, el haz dispersado es transmitido a través del divisor de haz y es filtrado con el fin de remover la componente de la dispersión de la luz Rayleigh. La señal es entonces detectada por una combinación del espectrográfo y enfriada por un dispositivo de carga acoplada (CCD). El dispositivo (CCD) produce una señal eléctrica de acuerdo a la intensidad de la luz incidente y finalmente se transmite los datos a la computadora para su análisis.

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro Raman Nicolet Omega XR, cuya longitud de onda del láser es de 532 nm operado a su máxima intensidad y a 5

exposiciones por segundo en la obtención de los espectros del sinterizado y películas de ferrita de cobalto.

2.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica conocida como microscopía de sonda, inventada por Gert Binnig *et al.* en 1980. Donde una pequeña sonda es escaneada a través de la muestra para obtener información de la superficie de la muestra. Esta técnica permite obtener imágenes tridimensionales con una alta resolución sobre superficies planas para analizar su topografía. Mediante las imágenes obtenidas es posible analizar la microestructura, rugosidad, morfología y estructura magnética mediante el uso de sondas de AFM especiales.

Cuando una punta se acerca a la muestra, varias fuerzas pueden intervenir en este proceso. Típicamente las fuerzas que intervienen en el movimiento del cantilever se deben a las interacciones de tipo Coulomb y Van Der Waals. Las fuerzas de interacción de tipo Coulomb son fuerzas repulsivas de corto alcance que surge de la repulsión electrostática entre la nube electrónica de la punta y de la muestra. Esta repulsión incrementa cuando la distancia de separación entre la punta del cantilever y la muestra disminuye. La información recopilada de la interacción entre la sonda y la superficie de la muestra puede ser la topografía de la muestra como propiedades físicas, magnéticas o químicas del material.

El cantilever va unido a un tubo de escaner de posición XYZ por medio de un material piezoeléctrico sensible a variaciones mecánicas que se registran durante la interacción de la punta con la superficie de la muestra, similar a la figura 2.10. Las fuerzas interatómicas entre la punta de la sonda y la superficie de la muestra hacen que el cantilever se desvie acoplándose a los cambios de la topografía de la muestra. Un haz láser incide sobre el cantilever, mismo que es reflejado e incide sobre un

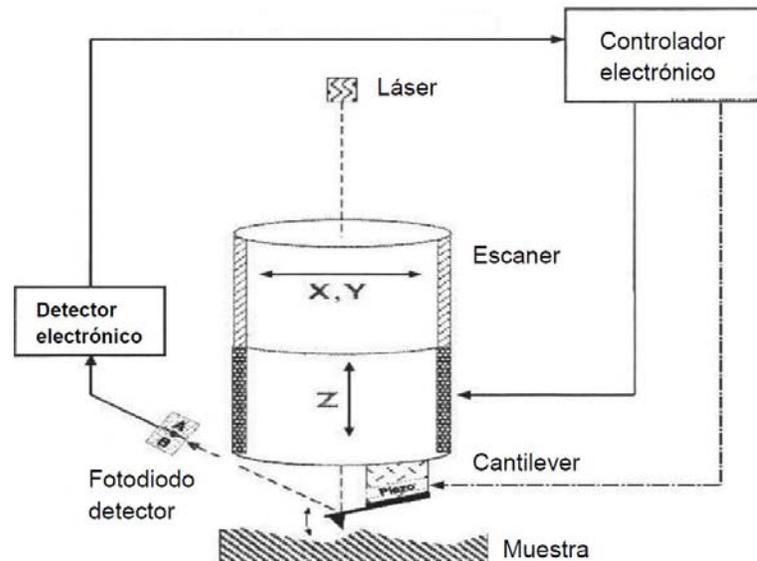


Figura 2.10: Esquema de la configuración de un sistema de AFM, donde la punta del cantilever interactúa por medio de fuerzas de Van Der Waals y de tipo coulomb con la muestra. Donde el láser sirve como referencia para posicionar al cantilever en la región para ser analizada.

fotodiodo detector sensible a la posición midiendo la deflexión del cantilever. Esta información se procesa en un ordenador el cual genera un mapa de la topografía y propiedades de interés.

Las superficies que se pueden analizar van desde las $100 \mu\text{m}$ hasta aproximadamente de 100 nm . En esta técnica se distinguen 3 modos principales de medición: de contacto, de no contacto y modo intermitente ó tapping. En el modo de contacto la punta de AFM mantiene un contacto físico suave con la superficie, alguna de las desventajas que presenta este modo se debe a la destrucción de la punta, modificación de la superficie de la muestra, arrastre de partículas, entre otros. En el modo intermitente el cantilever se hace oscilar en su frecuencia de resonancia o por debajo de esta ($f \sim 75 \text{ kHz}$, $A \sim 5\text{-}50 \text{ nm}$), en la cual casi toca la superficie al final de cada oscilación. El sistema controla la posición de la sonda y de la amplitud de vibración para obtener información sobre las características

topográficas y detección de fase.

El análisis de la microestructura de la superficie de las películas se realizó en un microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM-4210, operado en el modo no contacto ó contacto intermitente usando puntas piramidales de silicio de longitud de 10 - 15 μm como sonda.

2.5 Técnicas de caracterización magnética.

2.5.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).

Magnetometría de muestra vibrante es un técnica de medición para estudiar las propiedades magnéticas estáticas de materiales en función del campo magnético DC externo y temperatura. En un magnetómetro de muestra vibrante se mide la magnetización de una muestra en función de un campo magnético. Esta técnica está basada en el cambio de flujo magnético en una bobina cuando una muestra oscila en un campo magnético externo.

El principio de funcionamiento del VSM se basa en la Ley de Inducción de Faraday, el cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y procesado para brindarnos información del campo magnético de la muestra. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente sobre el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por un electroimán. Alguna de las características de esta técnica es que su sensibilidad es del orden de 10^{-6} emu para detectar la mínima variación en el momento magnético de la muestra. La medición se realiza aplicando una rampa de campo magnético.

Las mediciones de magnetometría de muestra vibrante se realizarón en un mag-



Figura 2.11: Equipo de magnetometría usado en la obtención de la curva de magnetización de blanco y películas de ferrita de cobalto.

netómetro Quantum Design PPMS DYNACOOOL a temperatura ambiente (300 K). Este equipo emplea un diseño similar a un recipiente criogénico de geometría cilíndrica, donde contiene bobinas superconductoras que son enfriadas con helio líquido (5 K) para la producción de campos magnéticos. En el interior también se encuentran unas bobinas inductoras que detectan la variación de campo magnético producido por la vibración de la muestra al realizar las mediciones. La sensibilidad del equipo es capaz de detectar momento magnéticos de alrededor de 10^{-9} emu.

2.5.2 Resonancia ferromagnética (FMR).

La resonancia ferromagnética ha sido una técnica útil para determinar la anisotropía magnética en sistemas ferromagnéticos [46]. Los experimentos de resonancia ferro-

magnética se realizan en la saturación magnética de la muestra con un fuerte campo magnético DC y un pequeño campo alterno AC perpendicular a una frecuencia constante. El campo magnético DC se aumenta hasta alcanzar la condición de resonancia. La acción del campo DC es orientar en cierta dirección los momentos magnéticos y el campo alterno AC ejerce un torque que hace precesar todos los momentos magnéticos con la misma frecuencia, en ese momento se produce la condición de resonancia dada por la máxima absorción de microondas sobre la muestra.

A frecuencias muy altas de campo magnético variable, las paredes de dominio son incapaces de seguir el campo aplicado y solo el proceso de rotación de espín esta presente a estas frecuencias. En un material ferromagnético los espines estan sujetos a un campo de anisotropía representado por el acoplamiento espín-orbita con la red cristalina del material, cuando un campo magnético constante es aplicado los espines experimentan un torque. La respuesta de los espines no es instantánea para orientarse en dirección del campo. El tiempo necesario para orientarse los espines desde su dirección inicial hasta la dirección del campo magnético aplicado es conocido como tiempo de relajación τ . La frecuencia de precesión de los espines está dada por la frecuencia de Larmor $\omega_L = \gamma\mu_B H_{eff}$, donde $H_{eff} = H_{DC} + H_{int}$ es el campo total conformado por el campo DC H_{DC} y campo interno $H_{int} = H_K + H_D + H_J$, que a su vez esta conformado por el campo de anisotropía H_K , campo de desmagnetización H_D y campo de intercambio H_J .

Cuando la frecuencia de la microonda incidente es igual a la frecuencia de precesión electrónica, entonces ocurre el fenómeno de resonancia ferromagnética y la condición de resonancia está dada por:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \quad (2.2)$$

donde g es el factor giromagnético, μ_B es el magnetón de Bohr y ν es la frecuencia

de oscilación.

Los parámetros característicos de un espectro de resonancia ferromagnética se derivan de la forma de línea que tiene que ver con las propiedades magnéticas de cada material, el campo de resonancia y el ancho pico a pico como se muestra en la figura 2.12. Donde la máxima potencia de las microondas es absorbida ocurre cuando el sistema esta en resonancia.

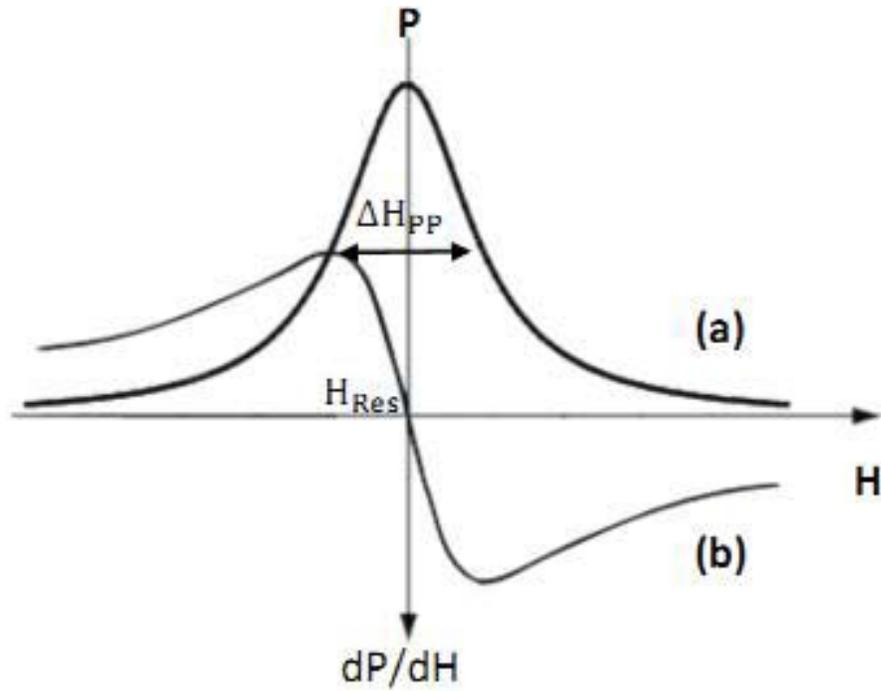


Figura 2.12: (a) Línea de absorción obtenida por integración. (b) Derivada de la absorción de microondas obtenida haciendo un barrido de campo magnético constante, donde puede verse los parámetros importantes como el campo de resonancia H_{Res} y el ancho pico a pico ΔH_{PP} característicos de un espectro de resonancia ferromagnética.

Es posible describir el fenómeno de resonancia aplicando la ecuación de movimiento para el comportamiento de la magnetización \mathbf{M} en una muestra conformada de momentos magnéticos dada por la ecuación de Landau-Lifshitz propuesta en 1935.

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \lambda \frac{\mathbf{M} \times \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}}{M^2} \quad (2.3)$$

El primer término se debe al movimiento de precesión, es decir el torque que realiza el vector de magnetización para orientarse en la dirección del campo magnético estático. El segundo es un término de amortiguamiento que representa la oposición de la magnetización para orientarse en dirección del campo estático. Donde el campo efectivo incluye el campo aplicado DC, campo magnético de microondas, campo de desmagnetización (anisotropía de forma) y campo de anisotropía magneto-cristalina.

Los espectros de absorción de microondas fueron obtenidos de un espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica (Jeol JES-RE3X), cuyo intervalo en campo magnético constante H_{DC} es de -1000 Gauss hasta 6000 Gauss.

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Se realiza el análisis y caracterización estructural y magnética de películas de ferrita de cobalto obtenidas por los 3 métodos de depósito. Primero se presentan los resultados del blanco, la caracterización estructural y magnética. Posteriormente se presentan los resultados de PLD, Sputtering por atmosfera reactiva y Spin-Coating. La discusión de los resultados se da después de cada sección.

3.1 Blanco de CoFe_2O_4 .

3.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción del blanco sinterizado, donde se indexan los planos asociados a la estructura tipo espinela de la ferrita de cobalto.

Los índices de miller que se muestran corresponden a los picos de difracción de la fase de CoFe_2O_4 de acuerdo al patrón PDF No. 00-022-1086.

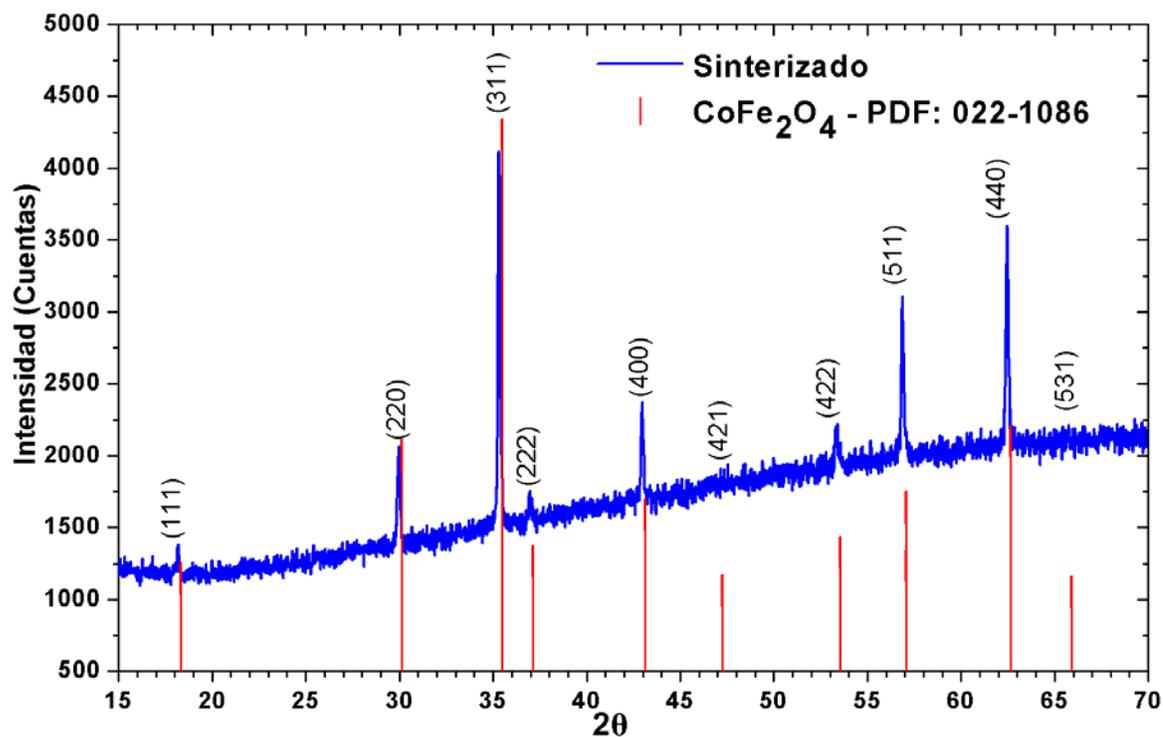


Figura 3.1: Patrón de difracción del blanco sinterizado de la ferrita de cobalto sintetizado por el método de co-precipitación química.

El valor del parámetro de red es de $a=b=c=8.39 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ correspondiente a una espinela inversa con estructura cúbica centrada en las caras y un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ reportado en la literatura [40]. Se observa que todos los picos difractados del sinterizado están corridos hacia la izquierda, esto indica un incremento en la distancia interplanar de los cristales que puede ser debido a que la ferrita de cobalto obtenida no es completamente inversa por lo que los sitios octaédricos y tetraédricos están ocupados aleatoriamente por Co^{2+} y Fe^{3+} distorsionando la red cristalina. Así mismo el ancho de los picos indica que los cristales son grandes, como una primera aproximación del tamaño de cristal del material

sinterizado se obtuvo a partir de la fórmula de Scherrer $t = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos(\theta_\beta)}$ (sin considerar esfuerzos internos y calibración por ancho instrumental del equipo de medición). A partir de la selección del pico más intenso a la altura media centrado en $\theta_\beta = 35.3$ y tomando el ancho del pico centrado a la mitad de su intensidad el tamaño de cristal es de ≈ 70.3 nm.

3.1.2 Espectroscopía Raman

El espectro Raman de la ferrita de cobalto sinterizada se presenta en la figura 3.2, en donde se observa que las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 están bien definidas y que corresponden con los valores de las bandas reportadas en otros estudios Raman que se presentan en

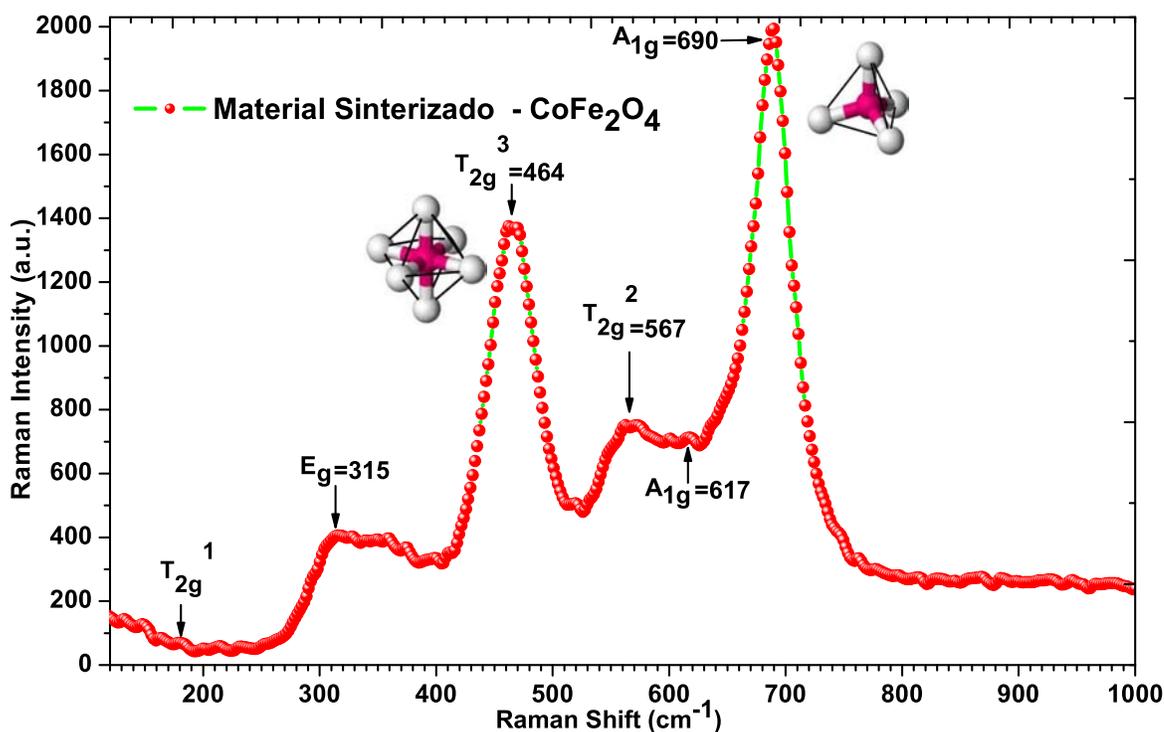


Figura 3.2: Espectro raman característico del material sinterizado de la ferrita de cobalto, donde las bandas T_{2g}^3 y A_{1g} están asociadas con los modos vibracionales en los sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente.

la tabla 1.1 del capítulo 1. La banda T_{2g}^3 esta asociada con los modos vibracionales de Fe^{3+} y O^{2-} en los sitios octaédricos, así mismo la banda A_{1g} esta asociada con los modos vibracionales de Fe^{3+} y O^{2-} en los sitios tetraédricos [24, 34]. Estudios SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy) de películas de $CoFe_2O_4$ aseguran que las bandas 630 cm^{-1} y 533 cm^{-1} pertenecen a los modos vibracionales de la red en los enlaces Co-O, mientras que las bandas 686 cm^{-1} y 475 cm^{-1} estan relacionados con los modos vibracionales en los enlaces Fe^{3+} -O [14].

En el espectro Raman de la ferrita sinterizada se observan las bandas más intensas que estan bien definidas en $T_{2g}^3(464\text{ cm}^{-1})$ y $A_{1g}(690\text{ cm}^{-1})$ con una intensidad relativa de $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}=0.7$. Por lo que el sinterizado presentan una alta población de iones metálicos ubicados en los sitios octaédricos y tetraédricos. En las bandas $E_g(315\text{ cm}^{-1})$, $T_{2g}^2(567\text{ cm}^{-1})$ y $A_{1g}(617\text{ cm}^{-1})$, los valores de las bandas estan en el intervalo de los reportados en la literatura.

3.1.3 Magnetometría de muestra vibrante

La curva de magnetización medida para el sinterizado de la ferrita de cobalto se realizó aplicando un campo de $\pm 6000\text{ Oe}$, con un barrido en campo de 20 Oe/seg .

En la figura 3.3 se observa la curva de magnetización de la ferrita de cobalto sinterizado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Conforme se incrementa la intensidad de campo magnético por arriba de 6000 Oe , la muestra alcanza una magnetización de saturación a un valor por arriba de 362 Gauss y conforme se disminuye el campo aplicado hasta cero la muestra presenta una magnetización de remanencia de 154 Gauss . El valor de la magnetización de saturación es menor al reportado en la literatura, ver tabla 1.2. La ferrita sinterizada presenta un campo coercitivo de 442 Oe el cual se encuentra en el intervalo de los materiales magnéticos duros.

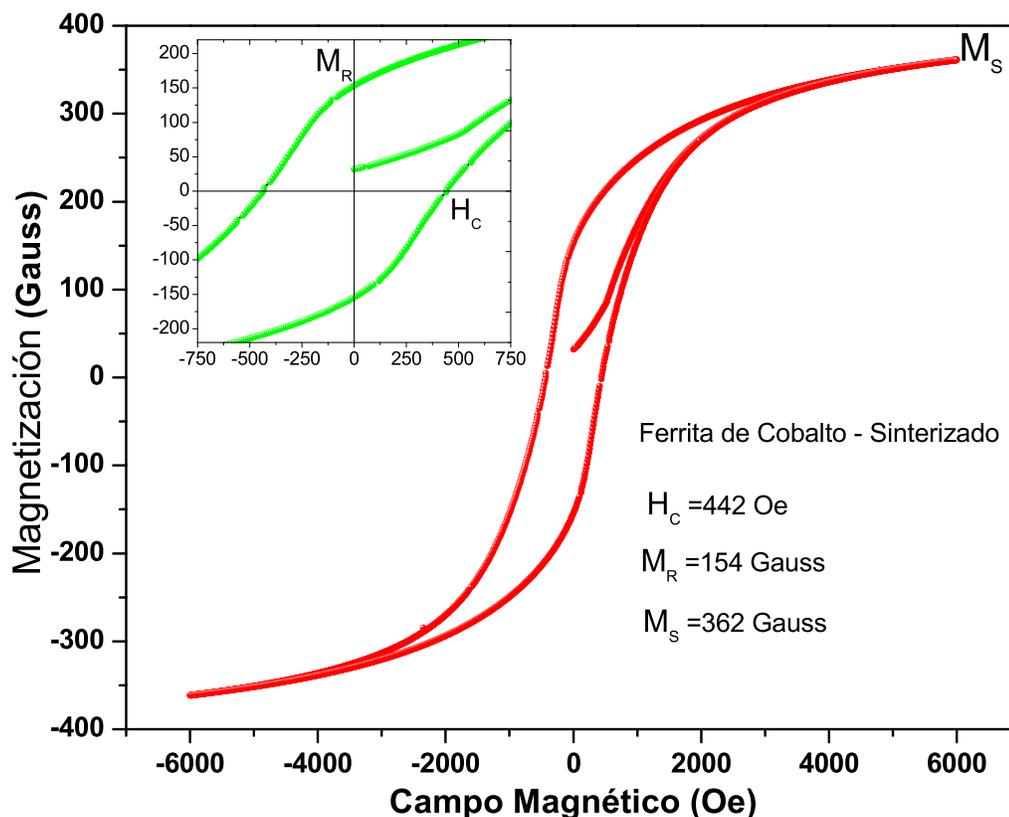


Figura 3.3: Curva de magnetización del sinterizado de ferrita de cobalto. Se puede apreciar que este material corresponde a un material magnético duro.

3.2 Películas de ferrita de cobalto.

3.2.1 Difracción de rayos X.

En la figura 3.4 se presenta el difractograma correspondiente a los depósitos realizados sobre sustratos de cuarzo amorfo. Estos depósitos se obtuvieron aplicando una temperatura del sustrato de 650 °C, 700 °C durante el depósito y una presión de la cámara de vacío de 6.4×10^{-6} y 6×10^{-6} Torr, con un tiempo de depósito de 1.5 y 2 horas respectivamente. Manteniendo constante la presión de oxígeno de 15 mTorr, la distancia blanco-sustrato es de 5 cm, con una fluencia de pulso láser de 3 J/cm²

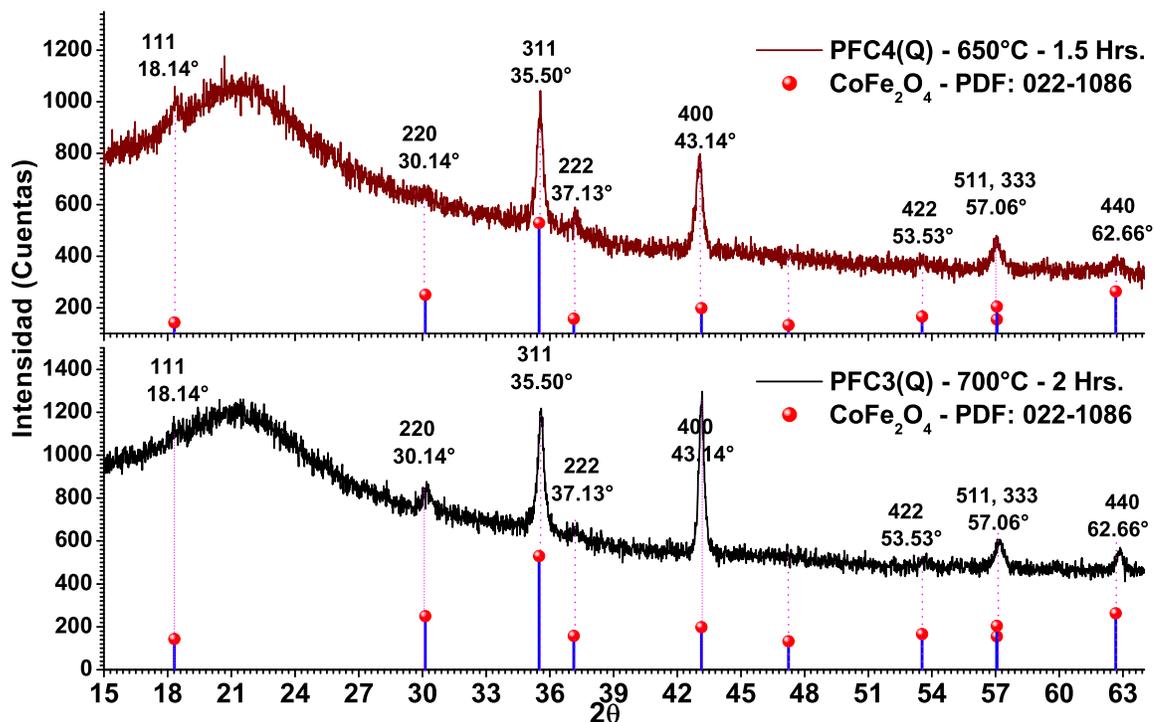


Figura 3.4: Patrones de difracción de películas de ferrita de cobalto sobre sustrato de cuarzo amorfo.

y pulso láser de 10 Hz.

En la fig. 3.4 se observa la difracción correspondiente al sustrato de cuarzo el cual corresponde a un material amorfo en los primeros ángulos de difracción. Los picos difractados corresponden a la fase de ferrita de cobalto (PDF No. 00-022-1086), donde se indexan los planos y los ángulos difractados de la fase. Se observa que durante el crecimiento de las películas hay una población de cristales que se orientan en las direcciones $\langle 311 \rangle$ y $\langle 400 \rangle$.

Se observa que existe un ensanchamiento de los picos de difracción en comparación con los picos de difracción del sinterizado lo que implica un tamaño de cristal menor respecto al del sinterizado, por tanto el tamaño aproximado de cristal para esta película es de ≈ 30.7 nm. Para la película PFC3(Q) con depósito realizado

a 2 horas y una temperatura de sustrato de 700°C , hay un mayor crecimiento de cristales en la dirección $\langle 400 \rangle$. El tamaño aproximado de cristal usando la fórmula de Scherrer, seleccionando el pico más intenso centrado en $\theta_\beta = 43.1^\circ$ es de ≈ 38.7 nm.

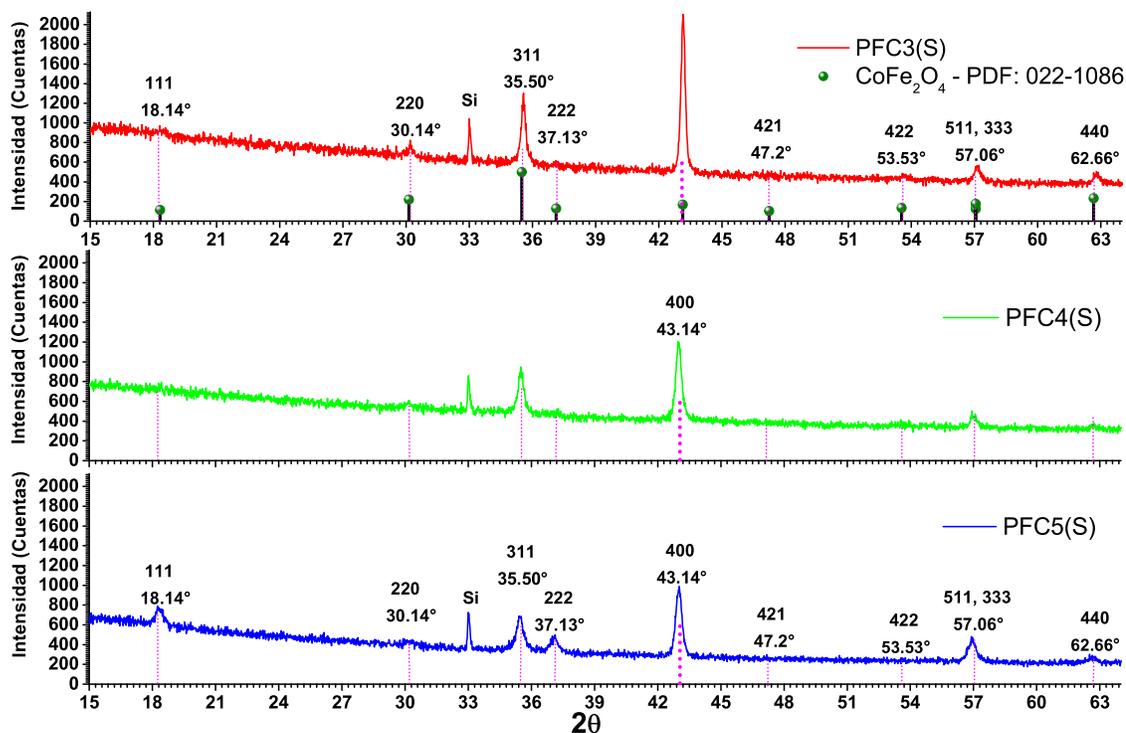


Figura 3.5: Patrones de difracción de películas de ferrita de cobalto depositadas en sustrato de silicio.

Los difractogramas para las películas depositadas en sustratos de silicio $\langle 100 \rangle$ se muestran en la figura 3.5. Se observa los planos difractados del sustrato de silicio y además de observar los picos difractados correspondientes a la fase de ferrita de cobalto para estos 3 depósitos realizados. Se observa una mayor intensidad del pico de difracción en la dirección $\langle 400 \rangle$, lo que indica que una población de cristales de la película están ordenados en esa dirección.

El grado de orientación f_{hkl} es representado usando la definición propuesta por

Lotgerling [49] es:

$$f_{hkl} = \frac{(P_{hkl} - P_0)}{(1 - P_0)}, \quad (3.1)$$

donde,

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}, \quad P_0 = \frac{I_{hkl}^0}{\sum I_{hkl}^0} \quad (3.2)$$

donde $\sum I_{hkl}$ es la suma de las intensidades de los picos de DRX del material orientado preferencialmente y $\sum I_{hkl}^0$ es la suma de las intensidades de los picos de DRX del patrón de referencia. El grado de orientación f_{400} en la dirección $\langle 400 \rangle$ calculado mediante la ecuación 3.1 para la película PFC5(S) es del 15%, en la película PFC4(S) es del 16% y para la película PFC3(S) es de 22%. Por lo que el mayor grado de orientación de los cristales en dirección $\langle 400 \rangle$ se da en la película PFC3(S).

El tamaño aproximado del cristal para la película PFC3(S) es de 44.5 nm, usando $\theta_\beta = 43.16^\circ$, para PFC4(S) es de 33.5 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta = 43^\circ$ y para la película PFC5(S) el tamaño aproximado de cristal fue de 23.1 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta = 43^\circ$. La diferencia entre estos depósitos se da en el incremento de la intensidad del pico de difracción 400 y la baja intensidad en la difracción de los picos 222, 421 y 422, el cual puede deberse a que el método de PLD produce el efecto salpicadura donde distintos tamaños de material son desprendidos del blanco y es depositado aleatoriamente sobre el plano de la película difundiéndose hasta formar centros de nucleación, los cristales crecen en ciertas direcciones preferenciales independientemente del tipo de sustrato, sin embargo el sustrato de silicio refuerza este tipo de crecimiento.

En particular este crecimiento de los cristales en la dirección $\langle 400 \rangle$ es inducido por las condiciones de depósito seleccionadas en este trabajo, sin embargo hace falta realizar estudios experimentales más detallados para determinar que factor influye en el crecimiento de los cristales en esta dirección. Se concluye que el tipo de sustrato

no es un factor que induce este tipo de crecimiento cristalino en dirección $\langle 400 \rangle$. Finalmente se obtiene un sistema nanoparticulado con una amplia distribución de tamaños de partícula.

3.2.2 Espectroscopia Raman.

El espectro Raman de las películas PFC3 depositadas sobre sustratos de silicio y cuarzo amorfo se presentan en la fig.3.6, donde la temperatura de ambos sustratos fue de 700°C y un tiempo de depósito de 2 horas para ambos depósitos.

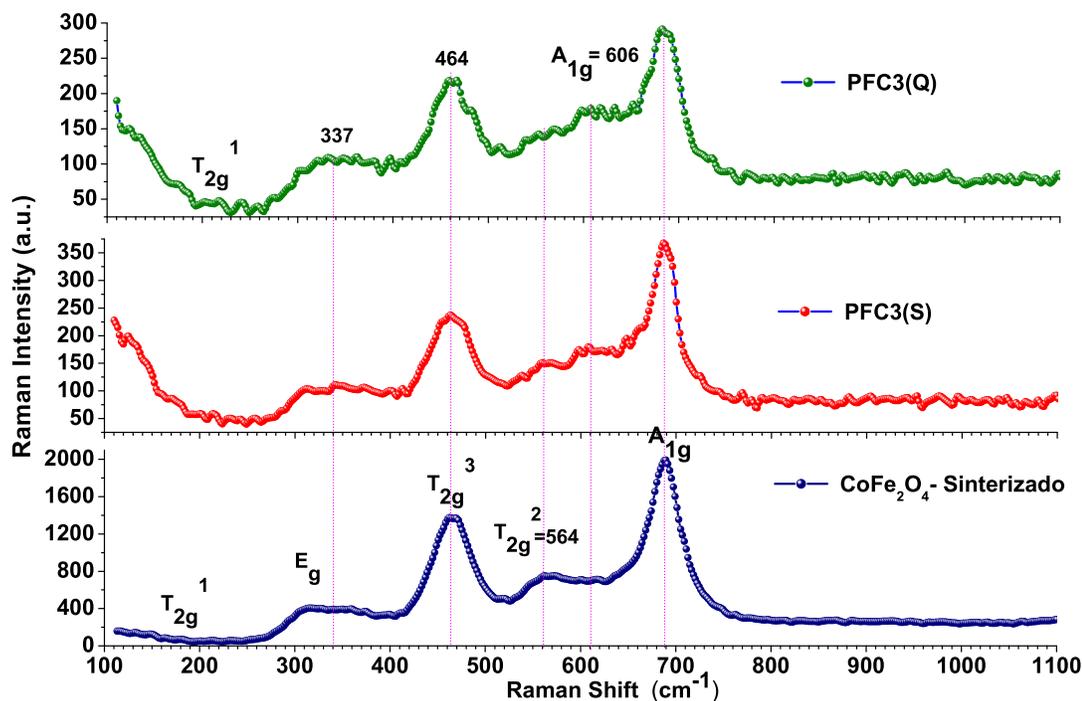


Figura 3.6: Espectros Raman de película de ferrita de cobalto en sustrato de silicio y cuarzo amorfo comparado con la ferrita sinterizada.

Puede verse el incremento en la intensidad Raman para la película depositada sobre silicio en comparación con la de cuarzo amorfo y también que coinciden las bandas más intensas T_{2g}^3 (464 cm^{-1}) y A_{1g} (690 cm^{-1}) con las bandas del sinterizado.

Para la película PFC3(Q) y PFC3(S) la razón de las bandas más intensas $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}$ es igual a 0.75 y 0.63 respectivamente. Por lo tanto hay diferencia en la población de sitios octaédricos y tetraédricos ocupados por los iones metálicos en ambos depósitos, habiendo una mayor población de sitios tetraédricos respecto a los sitios octaédricos para la película PFC3(S). Se define la banda A_{1g} ($\approx 606 \text{ cm}^{-1}$) y T_{2g}^2 ($\approx 564 \text{ cm}^{-1}$). Por lo tanto la población de sitios tetraédricos y octaédricos asociado con las bandas más intensas se definen claramente en las películas obtenidas en comparación con la ferrita sinterizada.

De la misma manera las películas PFC4 depositadas en sustratos de silicio y cuarzo a una temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de depósito de 1.5 horas en la fig 3.7, se observa una buena correlación entre las bandas más intensas A_{1g} (690 cm^{-1}) y T_{2g}^3 (464 cm^{-1}). Podemos notar también que la intensidad Raman aumenta cuando las películas están depositadas sobre sustrato de silicio.

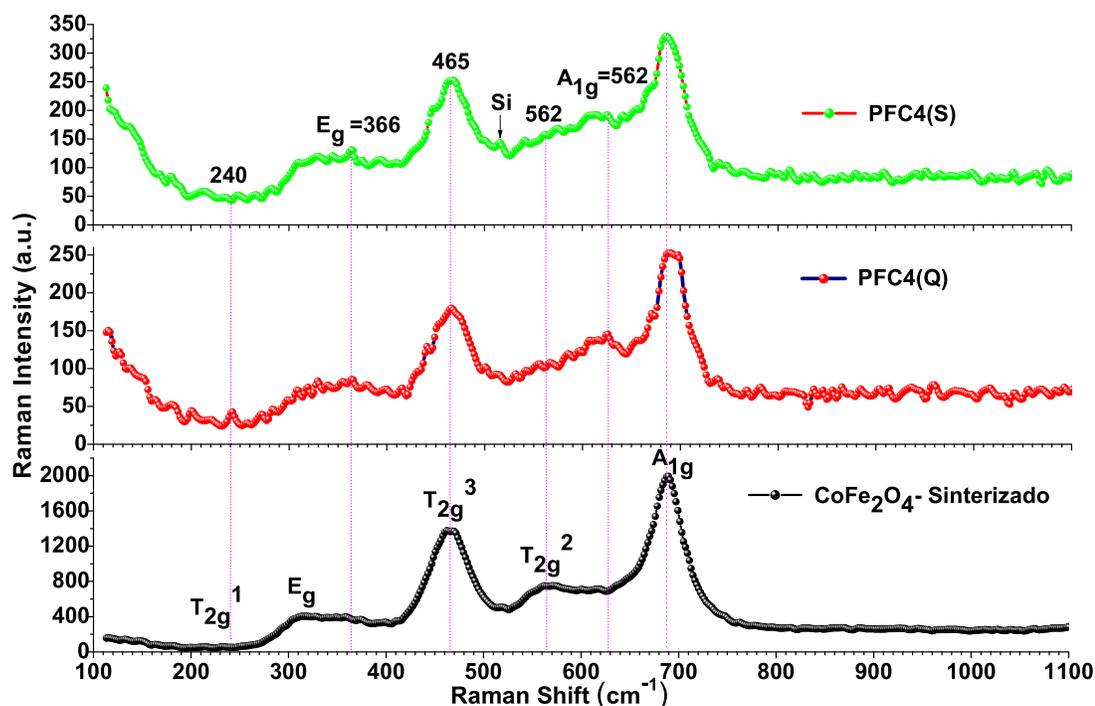


Figura 3.7: Espectros Raman de película de ferrita de cobalto comparado con la ferrita sinterizada.

La razón de intensidades $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}$ entre las películas PFC4(S) y PFC4(Q) es 0.76 y 0.72 respectivamente por lo que hay mayor ocupación de sitios tetraédricos en la película PFC4(Q). Se observa que surge otra de las bandas $A_{1g}=606\text{ cm}^{-1}$ de la película que en el material sinterizado no se aprecia con claridad. Finalmente esto indica que en la película depositada presenta gran población de iones metálicos distribuidos en los sitios octaédricos y tetraédricos dentro de la estructura cristalina de la ferrita de cobalto.

La película PFC5 depositada en sustrato de silicio obtenida a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de depósito de 1.5 horas también coincide con la banda $A_{1g}(690\text{ cm}^{-1})$ y $T_{2g}^3(465\text{ cm}^{-1})$ se observa en la fig.3.8 la superposición del espectro Raman del sustrato de silicio sobre la película y el aumento de la intensidad Raman de la banda $A_{1g}(\approx 616\text{ cm}^{-1})$. Por lo tanto la película obtenida en este método también conserva las características estructurales del sinterizado de la ferrita de

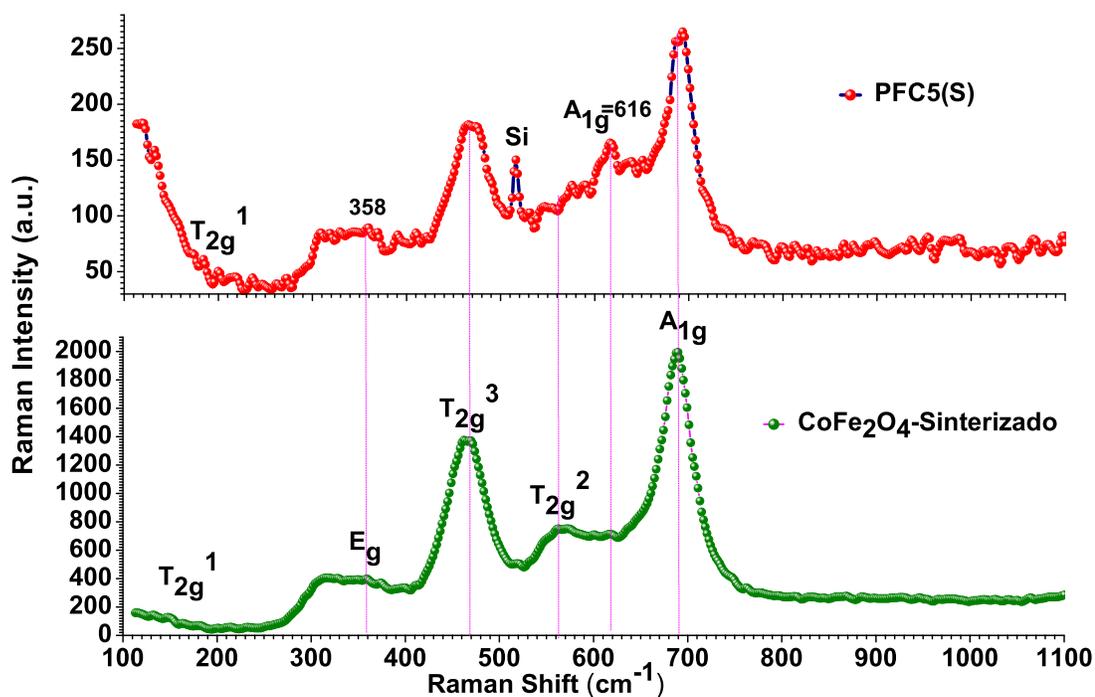


Figura 3.8: Espectros raman de película de ferrita de cobalto comparado con el material en bulito.

cobalto y para estas condiciones experimentales empieza a definirse la segunda banda A_{1g} característica del material.

En resumen, a partir de los análisis de los espectros Raman para todas las películas obtenidas por este método coinciden con las bandas del material sinterizado, por lo que se conserva la estructura cristalina del sinterizado durante los depósitos realizados, además de que la población de los iones metálicos en los sitios tetraédricos y octaédricos están asociados con las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 cuyos valores de las bandas coinciden con estudios previos reportados en nanopartículas y material en bulto para este compuesto cristalino [15, 16, 17, 18, 19].

3.2.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se obtuvieron imágenes de microscopía de fuerza atómica de las películas obtenidas con la finalidad de analizar la microestructura, topografía y rugosidad de los depósitos y ver como influyen en sus propiedades magnéticas. En la figura 3.9 se muestra las imágenes de microscopía de fuerza atómica AFM correspondiente a la película PFC4

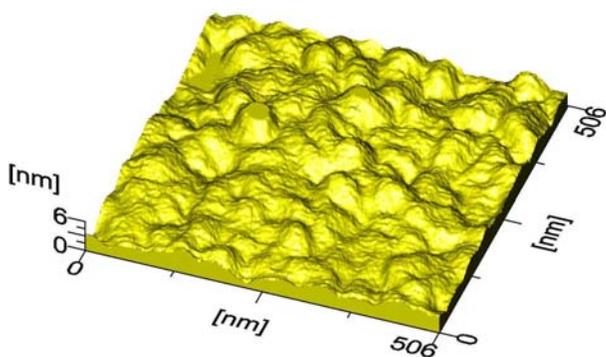


Figura 3.9: Topografía de la película PFC4(Q) depositada a una temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1.5 horas.

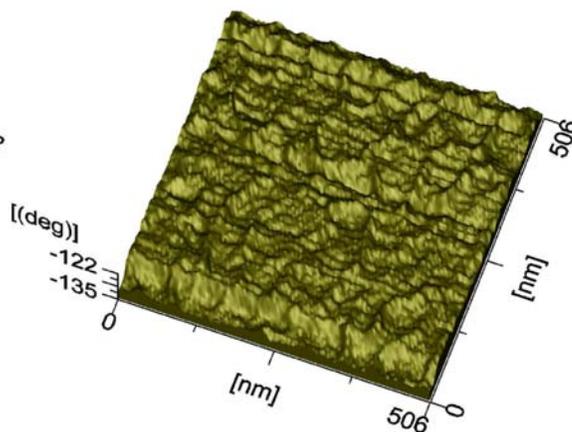


Figura 3.10: Fase de la película PFC4(Q) depositada a una temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1.5 horas.

depositada sobre un substrato de cuarzo amorfo se presenta la topografía superficial y fase de la película respectivamente. En la imagen de topografía AFM se observa que a escala nanométrica el material es depositado sobre el substrato de manera homogénea, con una rugosidad media de 3.3 nm y con una distribución amplia de tamaño promedio de partícula de ≈ 67 nm. La identificación de la fase superficial esta relacionada con el contraste y tonos de la imagen el cual se origina por las interacciones de Vaan der Waals entre la sonda AFM y la superficie de la película. Por tanto la fase de la película se encuentra con un tono regular en el contraste de la imagen, por lo que la fase en la superficie es homogénea.

En la figura 3.11 se presenta la topografía de superficie lo que muestra ciertas regiones con una mayor concentración de material, con una rugosidad promedio de 42.2 nm y un tamaño promedio de partícula de 193 nm. La fase de la película presenta distintas distribuciones de las fuerzas de Van der Waals entre la sonda AFM y la superficie de la película sobre todo en las regiones donde el material se ha aglomerado.

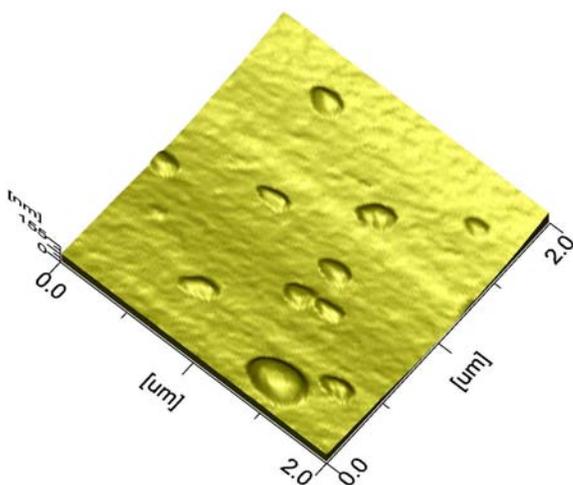


Figura 3.11: Topografía de la película PFC4(S) depositada a una temperatura de 650 °C durante 1.5 horas.

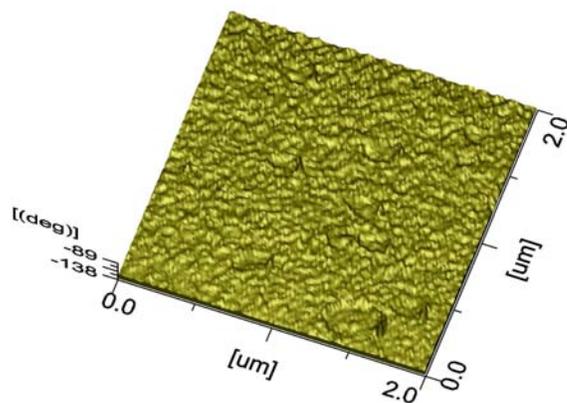


Figura 3.12: Fase de la película PFC4(S) depositada a una temperatura de 650 °C durante 1.5 horas.

En la figura 3.13 se muestran las imágenes de microscopia de fuerza atómica correspondiente a los depósitos sobre substrato cuarzo amorfo, como puede verse en la superficie presenta una rugosidad promedio de 38.2 nm y con un crecimiento de partículas de tamaño ($\approx 87 \text{ nm} \times 169 \text{ nm}$). Por otro lado el contraste de la fase es bastante homogénea sobre el plano de la película.

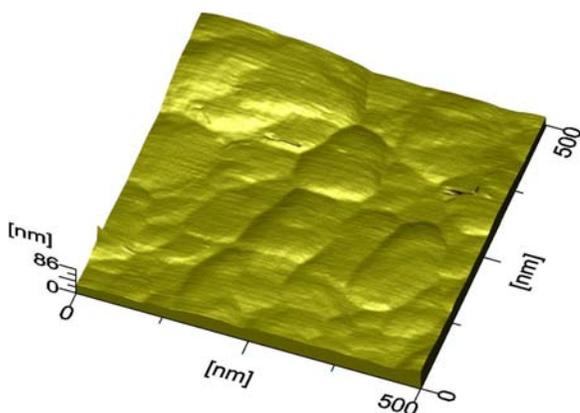


Figura 3.13: Topografía de la película PFC3(Q) depositada a una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

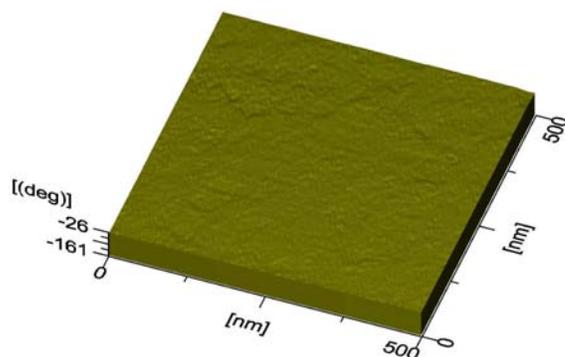


Figura 3.14: Fase de la película PFC3(Q) depositada a una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Para la película PFC3(S) depositada sobre substrato de silicio $\langle 100 \rangle$ puede observarse en la figura 3.15 que la distribución de partículas esféricas con un tamaño promedio de 154 nm, además el depósito presenta una rugosidad promedio de 71 nm.

Para la fase fig. 3.16 observan regiones donde la intensidad de las fuerzas de Van der Waals entre sonda AFM y superficie son constantes, sin embargo también hay regiones ó huecos distribuidos aleatoriamente donde la intensidad de estas interacciones cambian sobre la superficie de la película. En resumen para la películas PFC4 depositada en substrato de cuarzo amorfo y silicio presentan diferencias notables como: distribución y tamaño de partícula, rugosidad y distribución de fuerzas de Van der Waals. En la película PFC4(S) hay una mayor

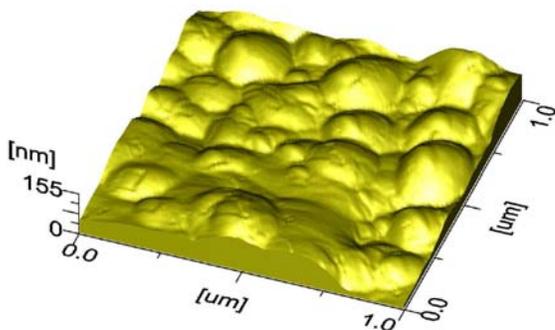


Figura 3.15: Fase de la película PFC3(S) depositada a una temperatura de 700 °C durante 2 horas.

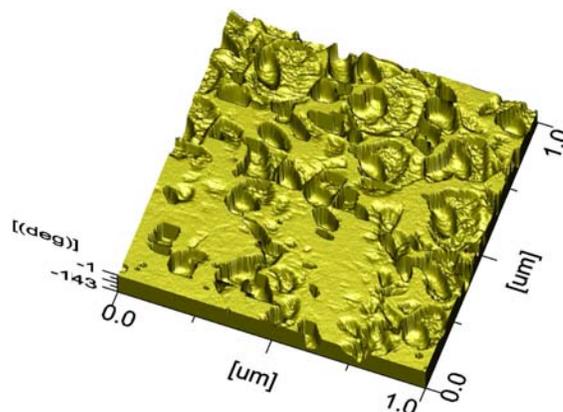


Figura 3.16: Fase de la película PFC3(S) depositada a una temperatura de 700 °C durante 2 horas.

aglomeración del material en ciertas regiones que induce una mayor rugosidad debido al método de depósito. Para las películas PFC3 depositadas sobre sustrato de cuarzo amorfo y silicio ambas presentan diferencias tanto en rugosidad y distribución de tamaño de partícula. Cabe resaltar que para las películas PFC3(S) la distribución del material es homogéneo con una alta rugosidad y con una distribución aleatoria de interacciones de Van der Waals sobre la superficie entre el sustrato y la sonda AFM.

3.2.4 Magnetometría de muestra vibrante.

El análisis de las propiedades magnéticas se realizaron únicamente para las películas PFC3 en sustratos de cuarzo y silicio las cuales presentan características más importantes debido a que presenta la mayor población de cristales orientados preferencialmente. En la figura 3.17 se presenta la curva de magnetización para la película PFC3(S) depositada en sustrato de silicio a una temperatura de 700 °C durante 2 horas. Observamos que la película presenta un campo coercitivo de 1717

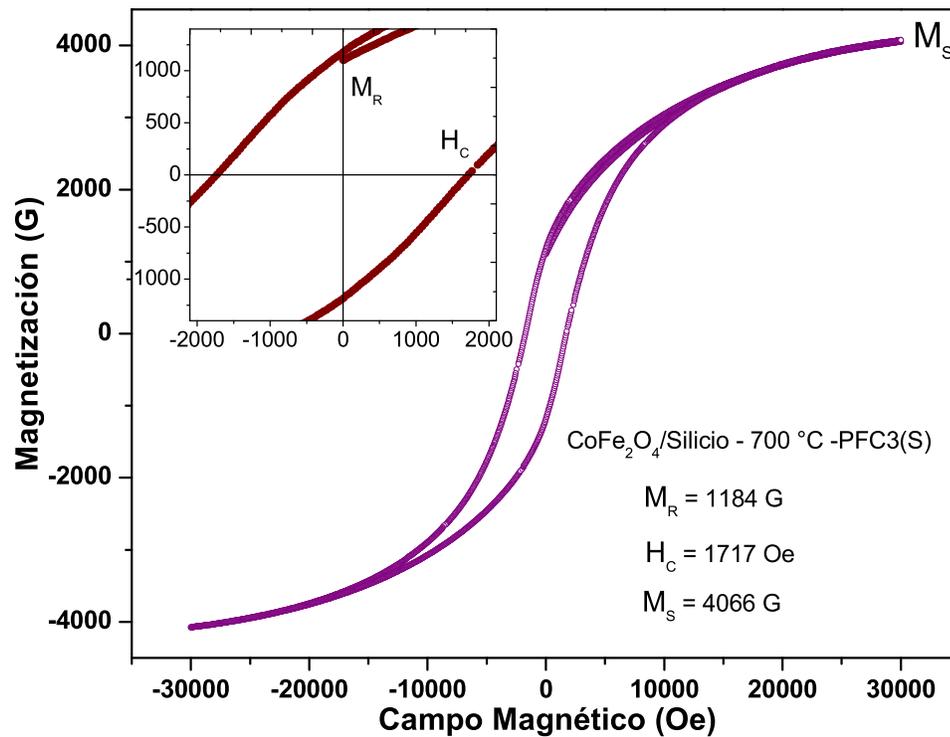


Figura 3.17: Ciclo de histéresis magnética de ferrita de cobalto PFC3(S) en sustrato de silicio sometida a 700 °C en un tiempo de depósito de 2 horas.

Oe, por lo cual la película depositada es magnéticamente dura. Por otro lado al aplicar una intensidad de campo magnético por arriba de los 3 teslas (3×10^4 Oe), la película alcanza a saturarse a un valor de 4066 Gauss y al disminuir la intensidad de campo magnético hasta cero la película presenta una magnetización de remanencia de 1184 Gauss.

A partir del comportamiento del campo coercitivo H_C en función del diámetro de partícula, a un diámetro promedio las partículas presentan un campo coercitivo máximo por debajo de este diámetro crítico la configuración es de tipo monodominio y por arriba de este valor el campo coercitivo disminuye por ser tipo multidominio. De los resultados de AFM se confirma la existencia de una distribución amplia de tamaños de partículas, de los cuales parte de esas partículas son del orden de $< 20 \text{ nm}$

y por su tamaño presentan un comportamiento tipo monodominio lo cual explica el aumento del campo coercitivo respecto al material sinterizado ($H_C=442$ Oe) donde el diámetro aproximado de cristales esta por arriba de los 70 nm. Respecto a la disminución de la magnetización de saturación y magnetización de remanencia en comparación con el sinterizado se debe a la presencia de porosidad en la película ya que en el sinterizado esta altamente compactado.

En la figura 3.18 se muestra la curva de magnetización para la película PFC3(Q) depositada en sustrato de cuarzo amorfo a una temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Se puede observar que presenta un campo coercitivo de 1321 Oe (105.121 kA/m), concluyendo que la película obtenida es magnéticamente dura.

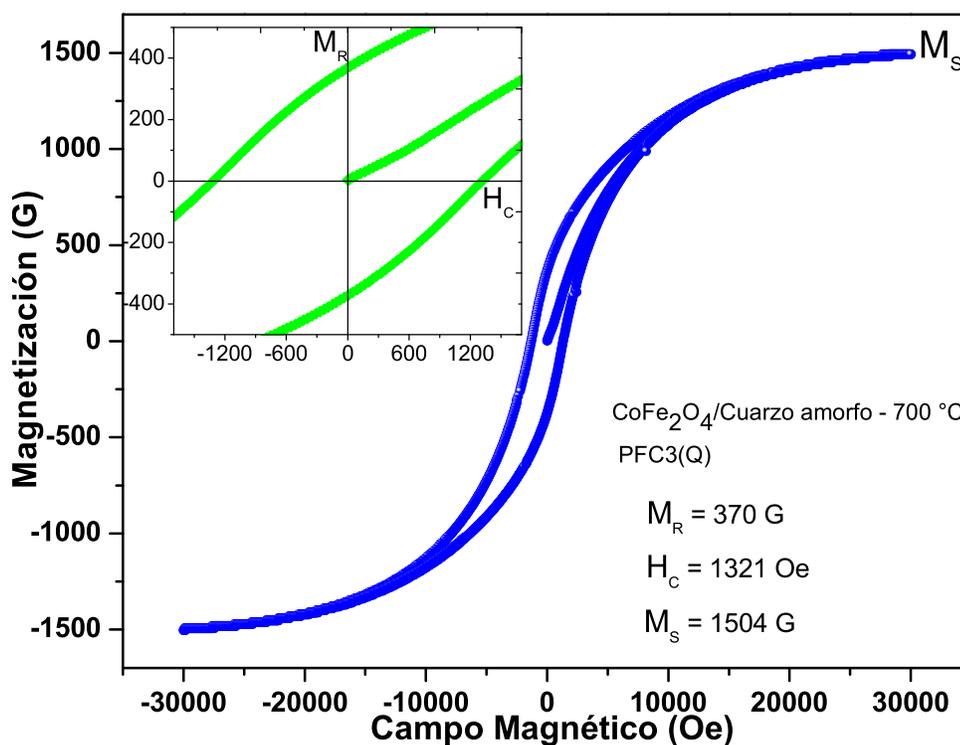


Figura 3.18: Ciclo de histéresis magnética de ferrita de cobalto PFC3(Q) en sustrato de cuarzo amorfo sometida a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en un tiempo de depósito de 2 horas.

Así mismo con un campo de 3 Teslas (3×10^4 Gauss) todos los momentos magnéticos de la película se orientan en dirección del campo externo con una magnetización de saturación de 1504 Gauss y una magnetización de remanencia de 370 Gauss. Se sabe que en la película hay una amplia distribución de tamaños de partícula, de los cuales parte de las partículas presentes están en estado monodominio debido a sus dimensiones lo cual explica el aumento del campo coercitivo respecto al material sinterizado. La disminución en la magnetización de saturación y de remanencia respecto a estos parámetros en el sinterizado se deben a la presencia de porosidades inducidas durante el crecimiento de la película. Por otro lado al comparar las propiedades magnéticas entre ambas películas, la película PFC3(S) presenta valores mayores de campo coercitivo, magnetización de saturación y remanencia respecto a la película PFC3(Q) esto se explica por la diferencia en la microestructura de partículas en ambos depósitos.

Podemos concluir a partir de las mediciones de VSM que las películas de CoFe₂O₄ depositadas sobre silicio y cuarzo son magnéticamente duras, además de que requieren altos campos (arriba de 3 Teslas) para alcanzar la saturación en comparación con el material sinterizado. Así mismo a la existencia de partículas tipo monodominio que induce un aumento en el campo coercitivo el cual es confirmado por AFM.

3.2.5 Resonancia ferromagnética (FMR)

Para estudiar la anisotropía magnética de las películas se realiza la caracterización por resonancia ferromagnética, donde se consideran 3 posibles orientaciones para la obtención de los espectros como se muestra en la figura 3.19.

Para la orientación 01 el campo H_{AC} es paralelo al eje mayor. En la orientación 02 el campo AC es paralelo al eje menor de la muestra y en la orientación 03 la microonda incide sobre el plano normal a la superficie de la película. Los espectros

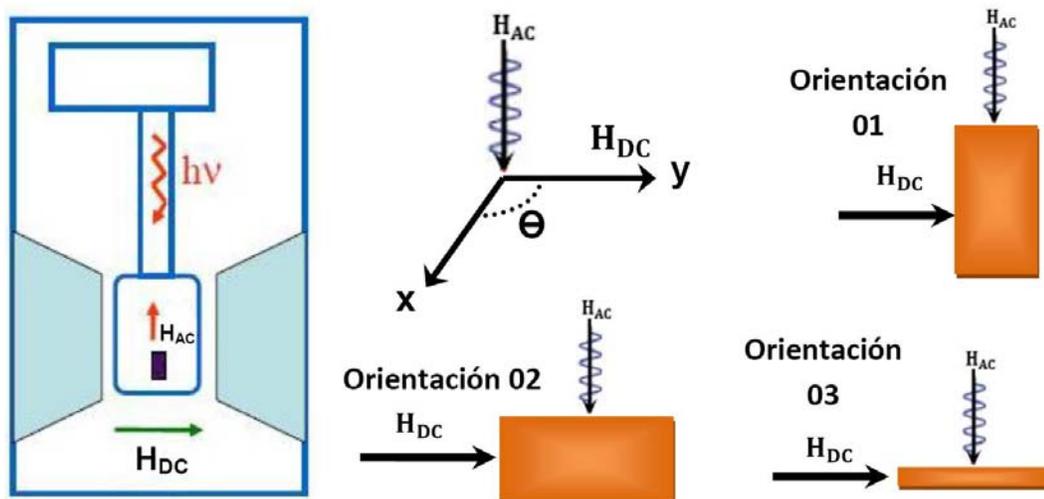


Figura 3.19: Representación de las posibles orientaciones de la muestra para la obtención de los espectros de resonancia ferromagnética.

fueron obtenidos a temperatura ambiente, la potencia de microonda y la ganancia fueron modificadas de acuerdo a la absorción de cada muestra.

Todas las películas se cortaron en forma rectangular con dimensiones de la muestra son de 4 mm de largo, 2mm de ancho y 0.5 mm de espesor, la cual fue colocada en el portamuestras. Finalmente la muestra fue colocada en el interior de la cavidad resonante del equipo. Los espectros FMR en la orientación 01 y 02 son idénticos, ya que la respuesta es isotrópica en ambas orientaciones por lo que solo se presentan los resultados en la orientación 01. En consecuencia se presentan los espectros en las orientaciones 01 y 03, además se realiza una variación angular de 0° a 90° con la finalidad de determinar la respuesta magnética anisotrópica.

En la figura 3.20 se muestra la película PFC3(Q) depositada sobre cuarzo amorfo. Observamos que al variar el ángulo entre 0° y 90° , el campo resonante cambia al modificar el ángulo debido a la contribución de la anisotropía de forma. Los espectros fueron medidos a 80 mW de potencia lo que indica que se está amplificando la absorción resonante, esto puede explicarse debido a que en esta película se

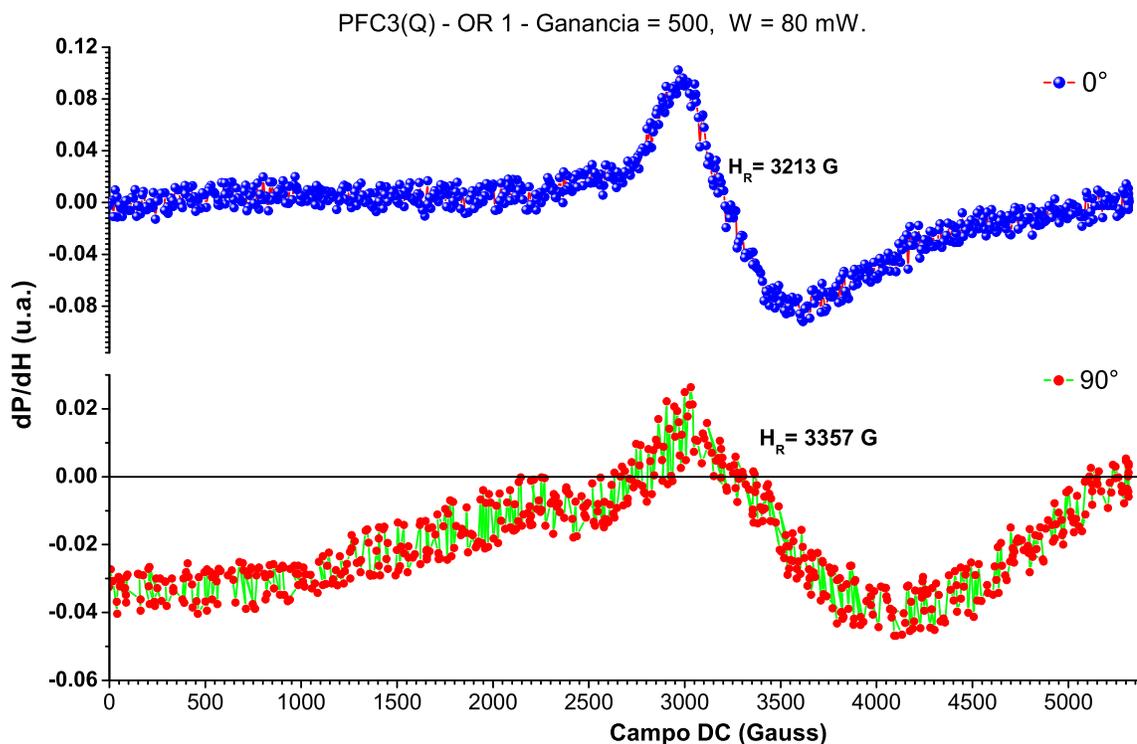


Figura 3.20: Espectros FMR para la película PFC3(Q) en la orientación 01.

obtiene un alto campo coercitivo H_c y se requiere cerca de 20,000 Gauss para saturar magnéticamente la muestra recordando que el estado de saturación magnética es condición necesaria para la resonancia ferromagnética. Esto sugiere que la absorción resonante que se mide es debida a partículas superparamagnéticas ya que en esta película existen gran distribución de tamaños de partícula el cual parte de ellas se encuentran en el regimen superparamagnético.

En la figura 3.21 se presenta los espectros de la película PFC3(Q) en la orientación 03, con una ganancia del equipo de 500 y una potencia de 80 mW. Para 0° se observa una absorción resonante con un campo de resonancia de 3112 G, constituida por dos absorciones resonantes. Al girar la muestra a 90° se observa cambios en la forma de línea y en el campo de resonancia el cual es de 3234 G.

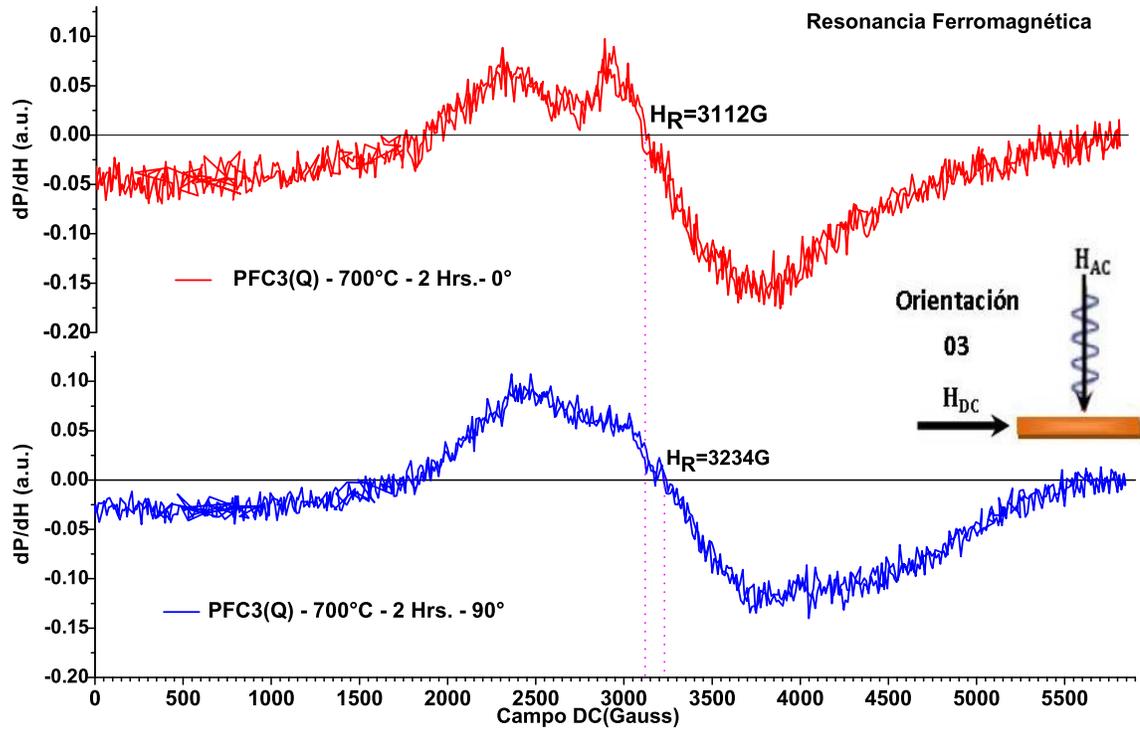


Figura 3.21: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC3 en sustrato de cuarzo medido en la orientación 03.

Los parámetros medidos por resonancia ferromagnética para la película PFC3(Q) en las orientaciones 01 y 03 se presentan en la tabla 3.1.

Orientación	Ángulo ($^{\circ}$)	$H_{Resonancia}$ (G)	ΔH_{PP} (G)
OR 1	0	3213	627
	90	3213	627
OR 3	0	3112	889
	90	3234	1351

Tabla 3.1: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFC3(Q). En la orientación 03 hay un mayor desplazamiento del campo de resonancia al realizar la variación angular.

Para la película PFC3(S) en la orientación 01 se observa que el campo de resonancia prácticamente no se desplaza al realizar la variación angular por lo que no hay un cambio aparente en la anisotropía magnética en esta dirección y la respuesta es isotrópica.

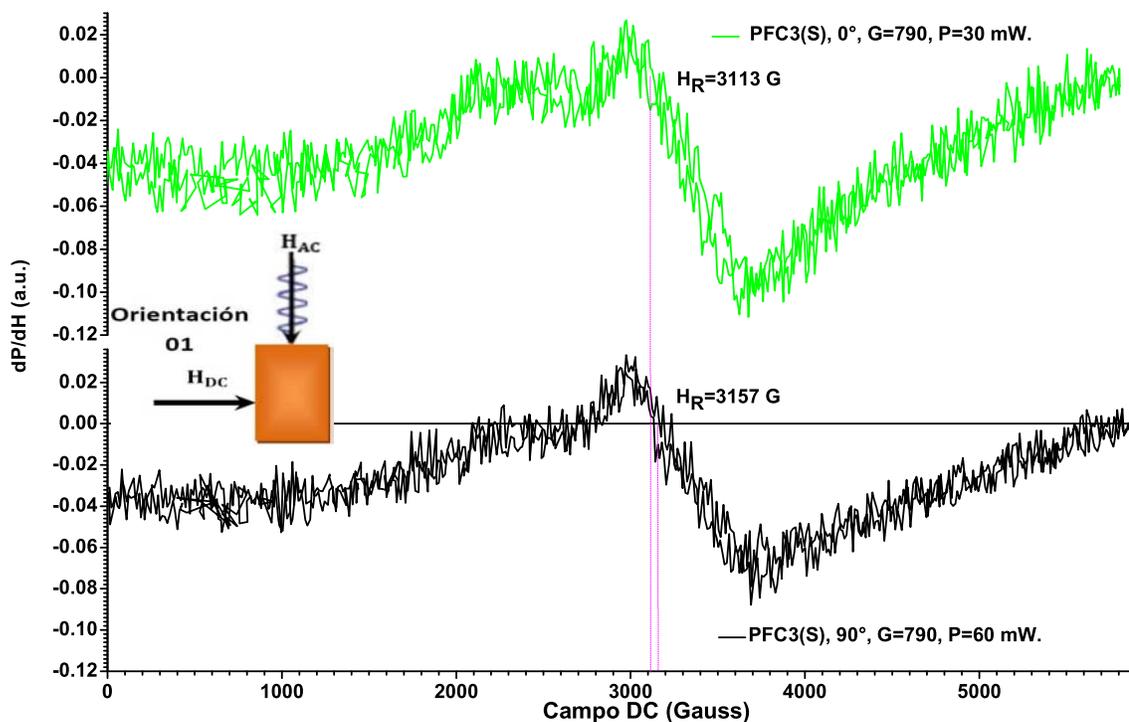


Figura 3.22: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC3(S) en la orientación 01.

En la orientación 03 figura 3.23, se observa una absorción resonante compleja con un campo de resonancia de 3220 G. Se observa un mayor cambio en el valor de campo de resonancia al variar el ángulo de 0° a 90° en el plano de la muestra, estos parámetros se presentan en la tabla 3.2. Comparando los parámetros de los espectros podemos notar que para la orientación 01 el campo de resonancia y el ancho de línea del espectro no presenta cambios relevantes al cambiar el ángulo entre la muestra y el campo por lo cual la anisotropía magnética de forma no contribuye

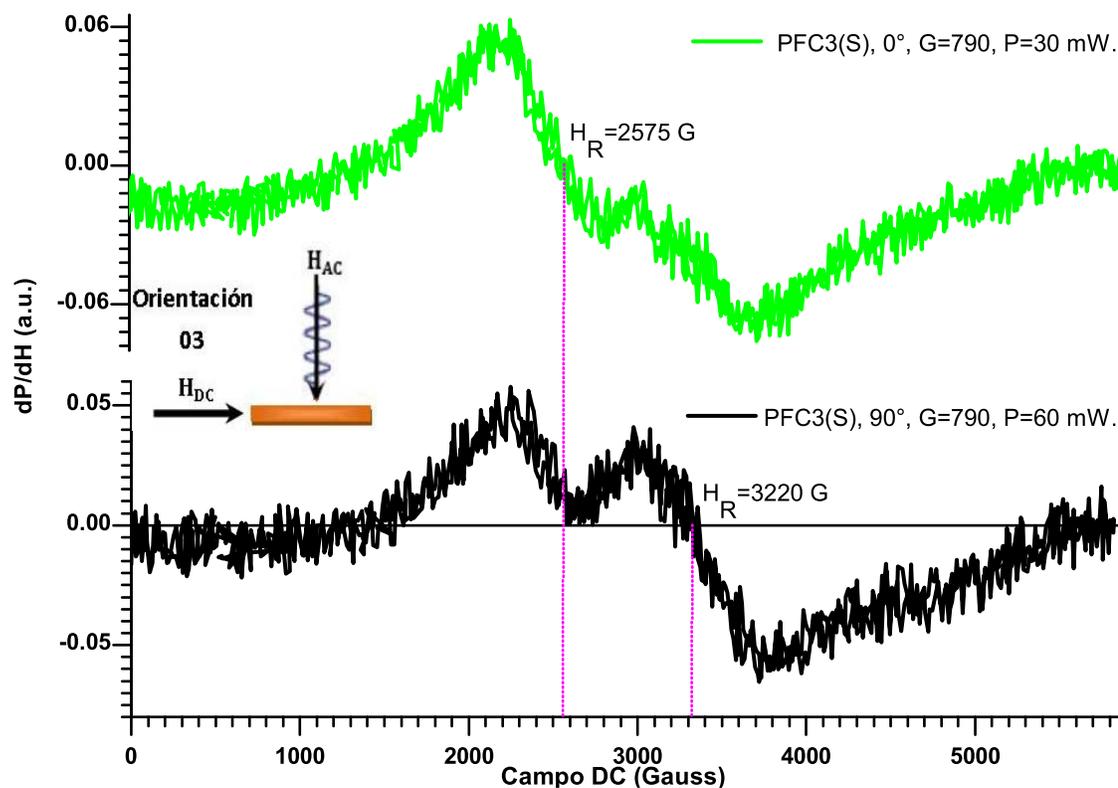


Figura 3.23: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC3(S) en la orientación 03.

esta orientación por esta modificación angular.

Orientación	Ángulo ($^{\circ}$)	$H_{Resonancia}$ (G)	ΔH_{PP} (G)
OR 1	0	3113	692
	90	3157	763
OR 3	0	2575	1620
	90	3220	1534

Tabla 3.2: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFC3(S).

En la orientación 3 hay un mayor corrimiento en el campo de resonancia y un

aumento en el ancho de línea del espectro, hay una mejor absorción de microondas y la evidencia de anisotropía magnética en esta dirección. Sin embargo a partir de la curva de magnetización se sabe que ésta película satura en los 3×10^4 Oe (3 Teslas), las mediciones de FMR fueron realizadas a 6000 Gauss por lo que no esta completamente saturada la muestra.

El espectro de resonancia correspondiente a la película PFC4(Q) en la orientación 01 y 03 se muestra en la figura 3.24 y 3.25 respectivamente.

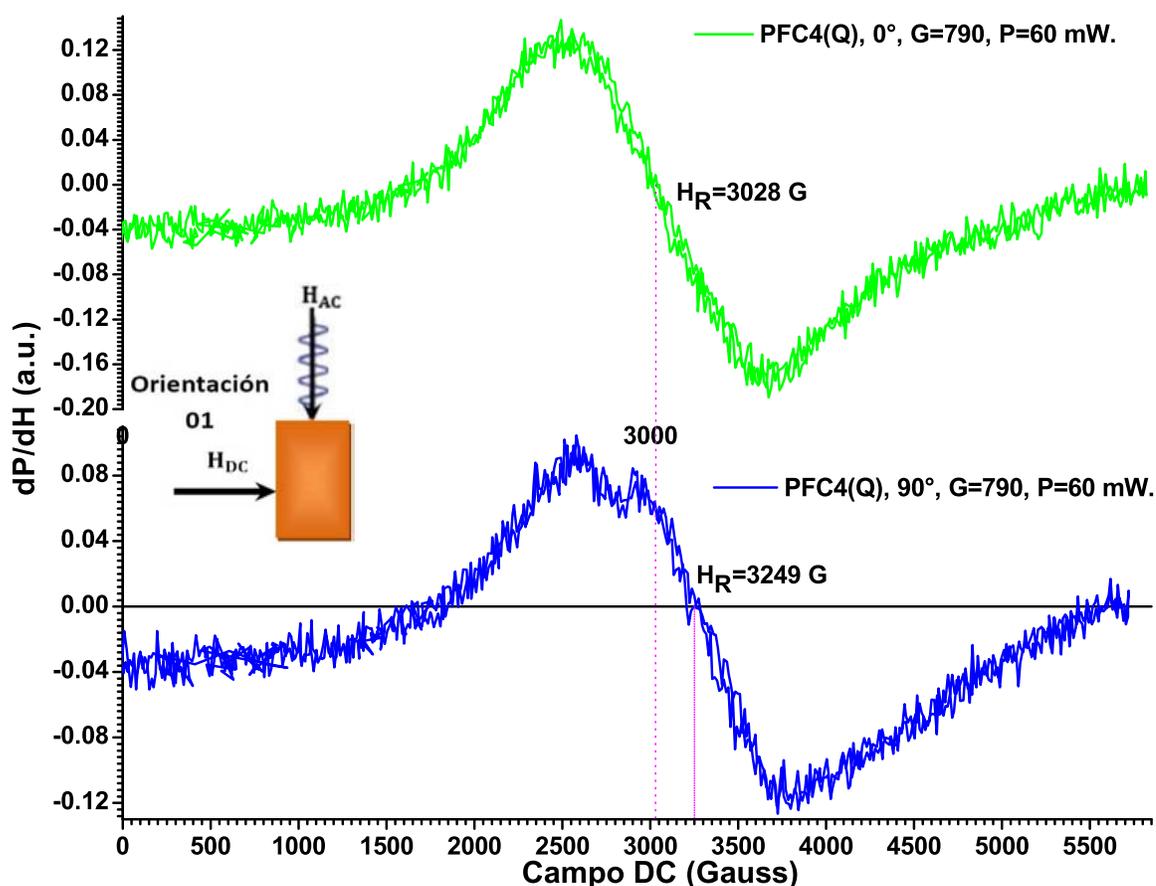


Figura 3.24: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC4(Q) en la orientación 01.

Al variar la orientación de la película a 90° se observan dos absorciones reso-

nantes asociadas a la fase ordenada y el estado superparamagnético. En la tabla 3.3 se presentan los parámetros característicos de los espectros de resonancia para las orientaciones 01 y 03.

Orientación	Ángulo ($^\circ$)	$H_{Resonancia}$ (G)	ΔH_{PP} (G)
OR 1	0	3028	1226
	90	3249	1226
OR 3	0	2804	1302
	90	3573	1422

Tabla 3.3: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFC3(S).

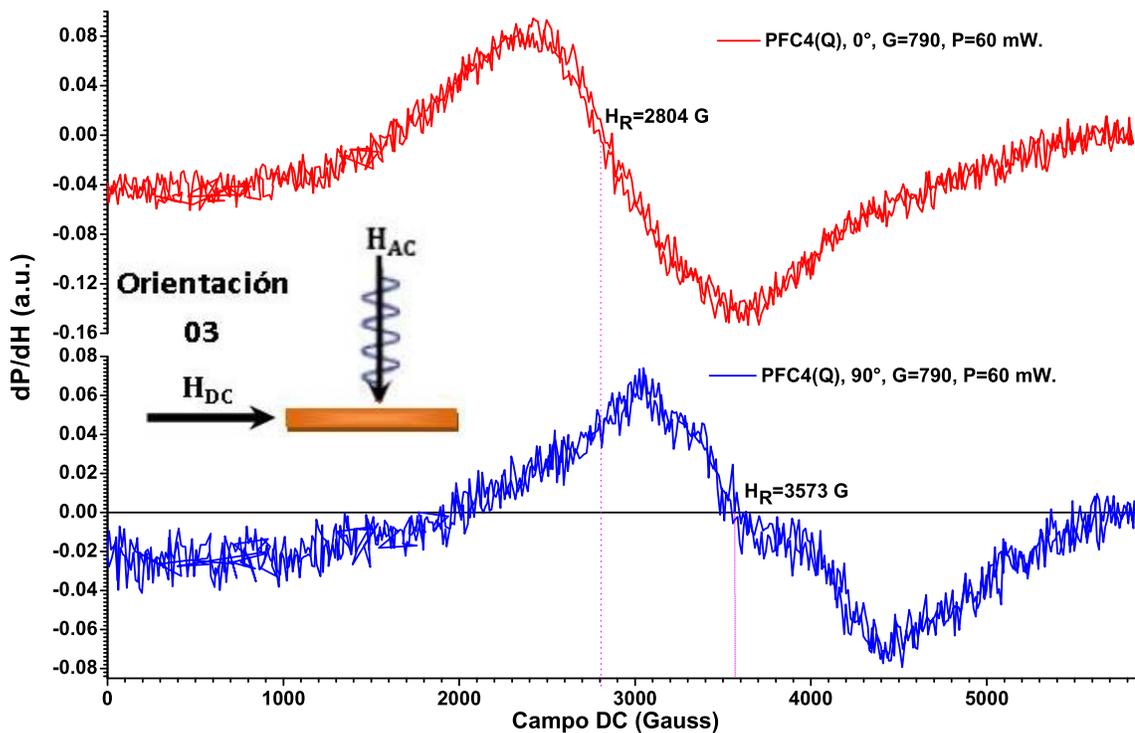


Figura 3.25: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC4(Q) en la orientación 03.

En la orientación 03 hay mayor desplazamiento del campo de resonancia lo que

indica que la película presenta una anisotropía magnética en esta dirección. Se observan dos absorciones distintas asociadas a la contribución de una fase superparamagnética y una fase ordenada magnéticamente que puede corresponder a una fracción de partículas monodominio.

Los espectros FMR para la película PFC4(S) en sustratos de silicio se muestran en las figuras 3.26 y 3.27 para las orientaciones 01 y 03 respectivamente. En la tabla 3.4 se muestran los parámetros característicos de estos espectros.

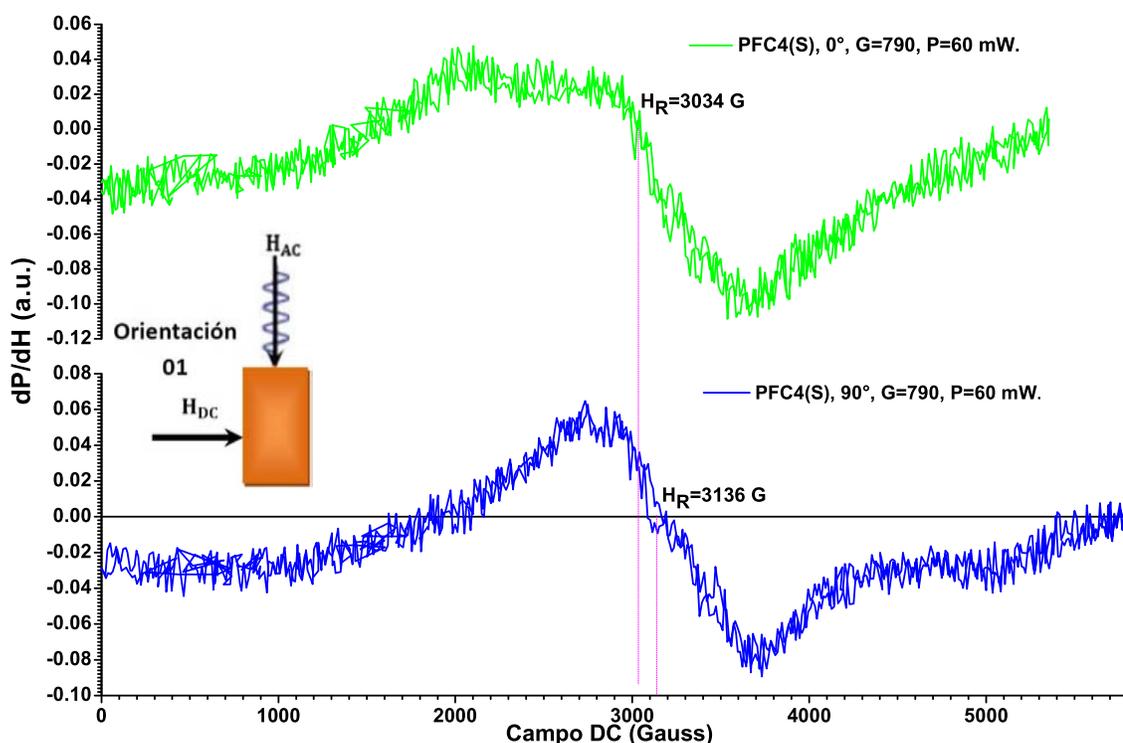


Figura 3.26: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC4(S) en la orientación 01.

Se observa que para la orientación 01 no hay cambios en la variación del campo de resonancia mientras que en la orientación 03 hay un mayor corrimiento del campo de resonancia de 102 Gauss.

Orientación	Ángulo ($^\circ$)	$H_{Resonancia}$ (G)	ΔH_{PP} (G)
OR 1	0	3034	1655
	90	3136	999
OR 3	0	3192	841
	90	3252	836

Tabla 3.4: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFC4(S)

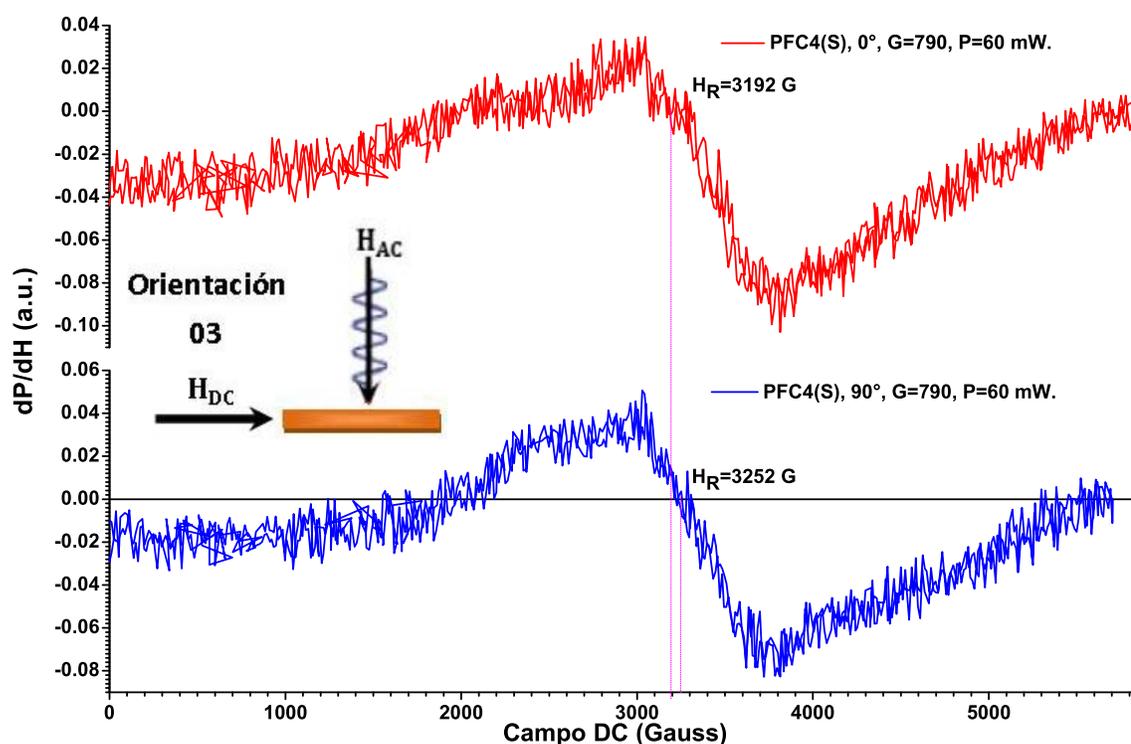


Figura 3.27: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC4(S) en la orientación 03.

Finalmente los espectros FMR para la película PFC5 depositada sobre sustrato de silicio, se presentan en las figuras 3.28 y 3.29. En la tabla 3.5 se observan estos parámetros característicos de los espectros, para la orientación 01 la variación del campo de resonancia no varía con la variación del ángulo θ .

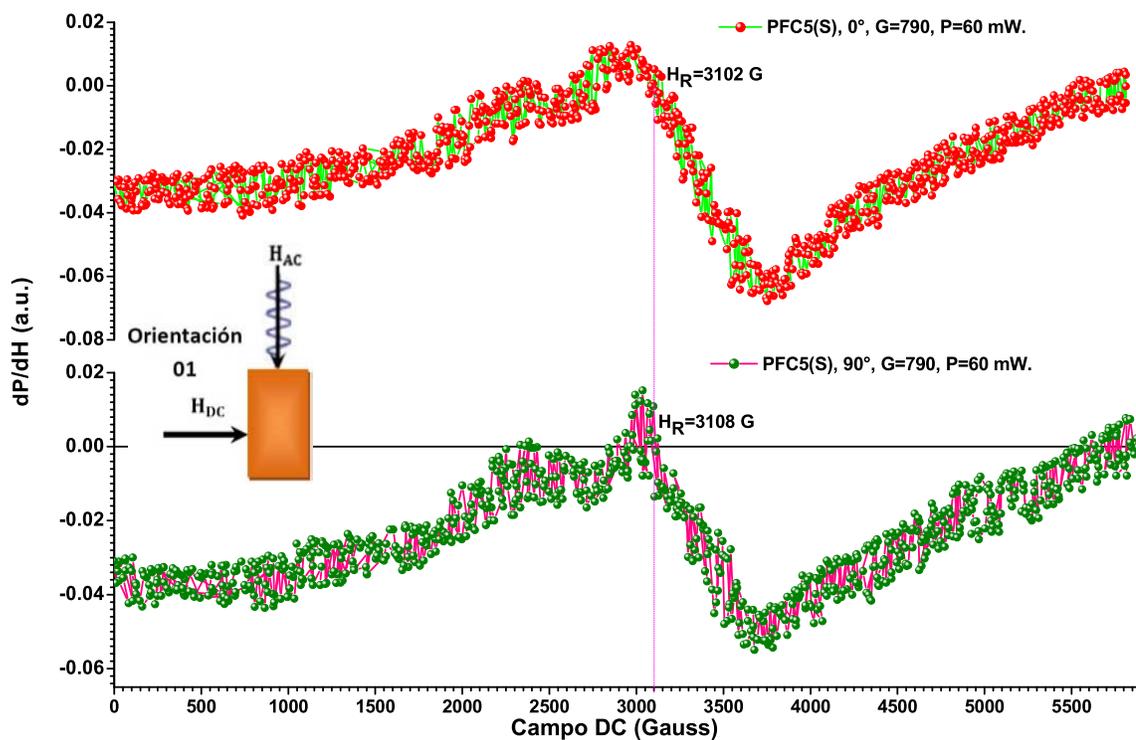


Figura 3.28: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC5(S) en la orientación 1.

Orientación	Ángulo ($^{\circ}$)	$H_{Resonancia}$ (G)	$\Delta H_{PP}(G)$
OR 1	0	3034	1655
	90	3136	999
OR 3	0	3192	841
	90	3252	836

Tabla 3.5: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFC4(S)

El espectro FMR es representativo de una fase paramagnética al realizar la variación angular, sin embargo el ancho de línea es muy amplio para confirmar esto. Para la Orientación 03 se observa un mayor desplazamiento del valor de campo de resonancia al realizar la variación angular, lo cual indica la presencia de anisotropía magnética en esta dirección.

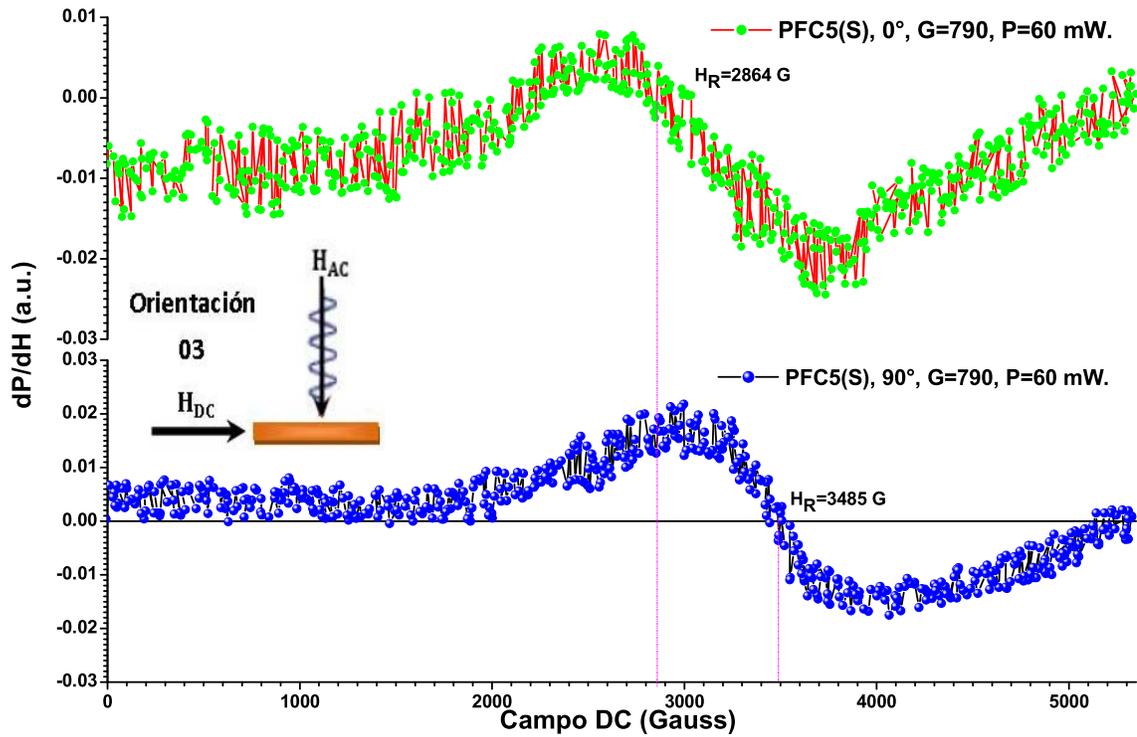


Figura 3.29: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFC5(S) en la orientación 3.

En Resumen por FMR solo se detecta ver una parte de la contribución total de la absorción resonante sobre la película, esto se debe a que las condiciones de resonancia no se cumplen y que solamente una parte del momento magnético de la muestra responde a esta excitación debida al campo magnético, pero nos ayuda a confirmar la presencia de una fase ferromagnética debida a partículas monodominio y otra debida a partículas superparamagnéticas en las películas. En la orientación 03 hay una mejor respuesta a la absorción de microondas sobre las películas, por lo que presenta una anisotropía magnetocristalina en alguna dirección fuera del plano de la película.

3.2.6 Discusión

Se realizaron depósitos por PLD a partir de un blanco de ferrita de cobalto con las condiciones que se muestran en la tabla 3.6.

Película (Substrato)	Presión de vacío (Torr)	Presión de O_2 (mTorr)	Temp. de substrato ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de depósito (Hrs.)	Espesor (nm)	Tamaño de cristal por DRX (nm)
PFC3(Q)	6.4×10^{-6}	15	700 ± 3.8	2	1,241	38.7
PFC3(S)	6.4×10^{-6}	15	700 ± 3.8	2	1,356	44.5
PFC4(Q)	6×10^{-6}	15	650 ± 2.9	1.5	731	30.7
PFC4(S)	6×10^{-6}	15	650 ± 2.9	1.5	756	33.5
PFC5(S)	6×10^{-6}	15	600 ± 2.4	1.5	450	23.2

Tabla 3.6: Depósitos realizados en la técnica de deposición por láser pulsado. Donde S y Q denotan el tipo de substrato de silicio $\langle 100 \rangle$ y cuarzo amorfo respectivamente.

Se confirma la existencia de la fase policristalina de CoFe_2O_4 en todos los depósitos de las películas por PLD donde se detecta un crecimiento de cristales en la dirección $\langle 400 \rangle$ que es independiente del tipo de substrato. Las películas PFC3(Q) y PFC4(Q) depositadas en cuarzo amorfo presentan un incremento en la intensidad de los picos difractados en la dirección $\langle 400 \rangle$ debido al aumento de la temperatura del substrato, al tiempo de depósito y principalmente debido a las condiciones de depósito establecidas. En las películas PFC3(S), PFC4(S) y PFC5(S) depositadas en silicio, el substrato, la temperatura y el tiempo de depósito refuerzan el crecimiento de los cristales en dirección $\langle 400 \rangle$, además del método de depósito.

Por espectroscopía Raman las películas PFC3, PFC4 depositadas en substratos de silicio y cuarzo amorfo se obtiene un espectro típico de la ferrita de cobalto que coincide con el espectro Raman obtenido del material sinterizado. Las bandas

más intensas T_{2g}^3 y A_{1g} se correlacionan con las bandas del sinterizado, además que la intensidad de las bandas están asociadas a los modos vibracionales en los sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente. La intensidad Raman de las bandas T_{2g}^3 y A_{1g} se ve afectada en cada depósito, lo que indica una variación en la ocupación en los sitios tetraédricos y octaédricos ocupados por los iones metálicos obteniendo una ferrita de cobalto con cierto grado de inversión. Se demuestra por DRX y espectroscopía Raman que los depósitos realizados por PLD presentan la fase de ferrita deseada con cierto grado de inversión.

La topografía superficial de la película PFC4(Q) presenta una rugosidad promedio de 3.3 nm y una alta distribución en tamaños de partícula (con un promedio de 67 nm) lo cual indica que parte de estas partículas debido a su tamaño son tipo superparamagnéticas y monodominio. En la película PFC4(S) se presenta una rugosidad promedio de 42.2 nm debido a que el material es depositado aleatoriamente y las partículas crecen con una amplia distribución en tamaños debido al efecto salpicadura característico de PLD. La película PFC3(Q) presenta una rugosidad superficial promedio de 38.2 nm con una alta distribución en tamaños partículas. El tamaño promedio de cristalita estimado por DRX es de ≈ 38.7 nm. Finalmente para la película PFC3(S) presenta una rugosidad promedio de 71 nm con alta distribución de tamaños de partícula.

La caracterización magnética de las películas PFC3(Q) y PFC3(S) presentan campos coercitivos altos debido a que por AFM se corrobora la presencia de partículas pequeñas, en el estado monodominio lo que explica el aumento en el campo coercitivo. En la película PFC3(S) presenta un campo coercitivo de 1717 Oe, mientras la película PFC3(Q) tiene un campo coercitivo de 1321 Oe mientras que en el sinterizado H_C es 442 Oe. Ya que el campo coercitivo es proporcional al campo de anisotropía, estos depósitos la anisotropía magnetocristalina refuerza la orientación de los cristales en la dirección $\langle 100 \rangle$ el cual se sugiere por DRX. Se concluye de

la caracterización magnética que el sistema obtenido se comporta como un sistema particulado monodominio con una gran distribución en tamaño de partículas. La magnetización de saturación disminuye en la película debido a porosidad interna respecto a la magnetización de saturación en el sinterizado donde el material esta altamente compactado.

FMR permite establecer cambios anisotrópicos originados por la contribución de la anisotropía magnética conformada por la anisotropía de forma y magnetocristalina. Donde se ve afectado el campo de resonancia debido a contribuciones de la anisotropía magnetocristalina cuando se cambia la orientación y se realiza una variación angular. No se detecta una contribución significativa de la anisotropía de forma por lo que en la orientación 03 se encuentra una mayor absorción de microondas. En la orientación 01 se observa una pequeña absorción resonante lo cual sugiere que no se alcanza la magnetización de saturación por lo que solo se excitan las partículas superparamagnéticas, las cuales presentan una absorción centrada en 3100 Gauss. Para poder observar las partículas con comportamiento monodominio se requiere de un campo externo H_{DC} mayor para alcanzar la saturación. En la orientación 03 se logra una mayor absorción de las partículas, observando dos absorciones resonantes: una asociada a partículas superparamagnéticas y otra al estado monodominio.

3.3 Depósitos de óxidos de hierro.

3.3.1 Difracción de rayos X.

Los depósitos realizados usando un blanco de hierro para sputtering fueron importantes para establecer las condiciones de depósito a la cual se obtienen depósitos con películas con estructura espinela. En la figura 3.30 se presentan los patrones de difracción correspondientes a estas pruebas realizadas. Para el primer depósito

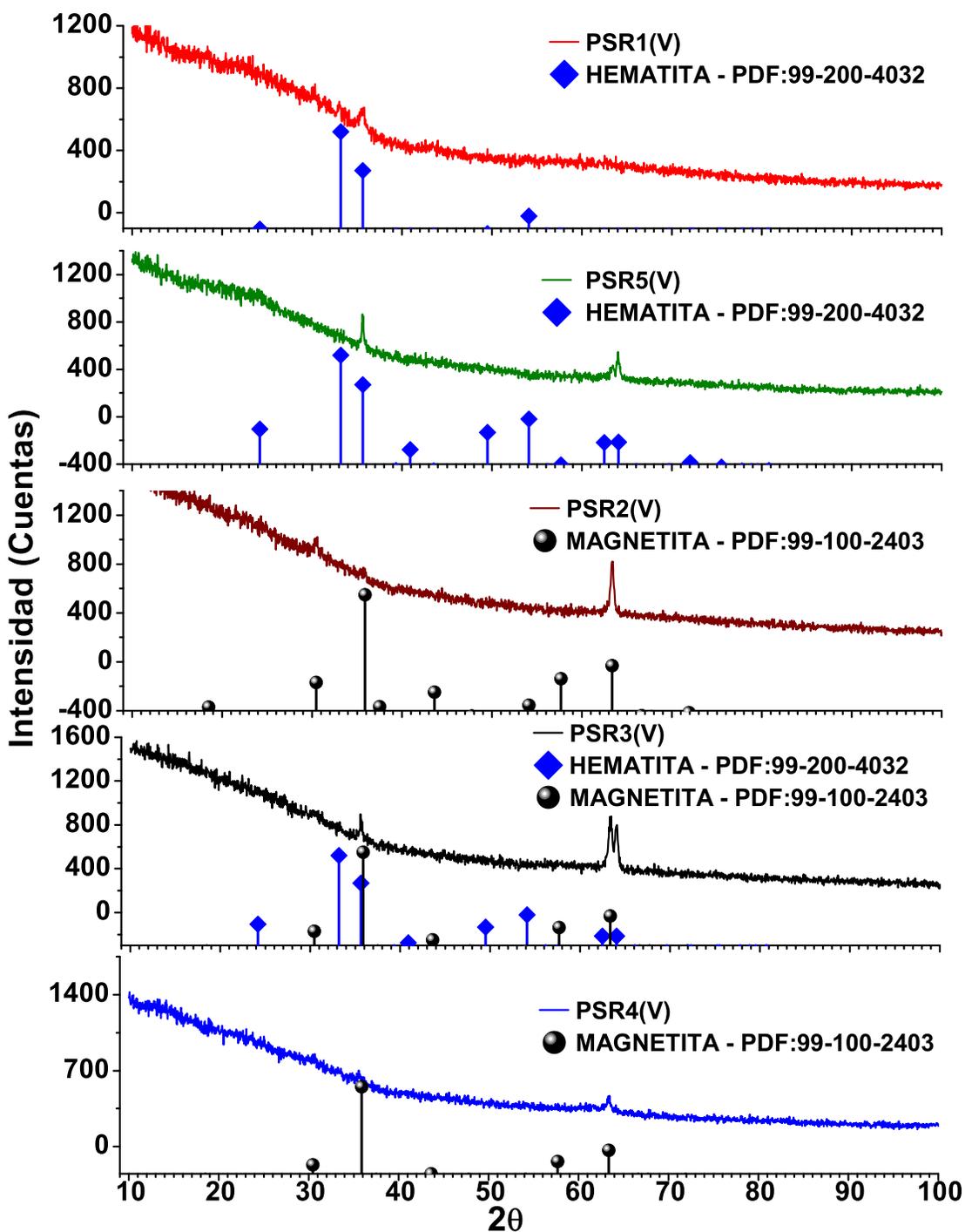


Figura 3.30: Patrones de difracción de los depósitos de óxido de hierro.

(película PSR1(V)), se confirma por DRX la presencia de la fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para la película PSR2(V) los picos de difracción se asocian a la magnetita (Fe_3O_4), con estructura cristalina corresponde a una espinela inversa y los cationes Fe^{2+} se sitúan en los sitios tetraédricos y los cationes Fe^{3+} en los sitios octaédricos. Para la película PSR3(V), se observa que los picos difractados de la muestra corresponden a los picos de difracción más intensos de la hematita y la magnetita. En la película PSR4(V) los picos de difracción no son muy intensos. Sin embargo se puede asociar a los picos de difracción de la magnetita. Para la película PSR5(V) los picos se asocian a la fase de hematita.

Por lo tanto las películas que presentan estructura tipo espinela son las películas; PSR2(V), PSR3(V) y PSR4(V). A partir de estos resultados se tomaron las condiciones de depósito para obtener películas de ferrita de cobalto. Se realiza un depósito usando el blanco hierro-cobalto, se eligen las condiciones experimentales correspondiente a la película PSR4 de la tabla 2.2.

3.4 Películas de CoFe_2O_4 obtenidas por Sputtering por atmosfera reactiva.

3.4.1 Difracción de rayos X.

Resultados por DRX para la película PSRF(V) que se muestran en la figura 3.31 revela la existencia de dos fases que corresponde al óxido de cobalto (Co_3O_4) que presenta una estructura tipo espinela normal con los cationes Co^{2+} ubicados en los sitios tetraédricos y los iones Co^{3+} en los sitios octaédricos [45] y la fase correspondiente a la ferrita de cobalto concluyendo que no se esta formando la fase requerida.

Sin embargo estos resultados obtenidos demuestran la obtención de materia-

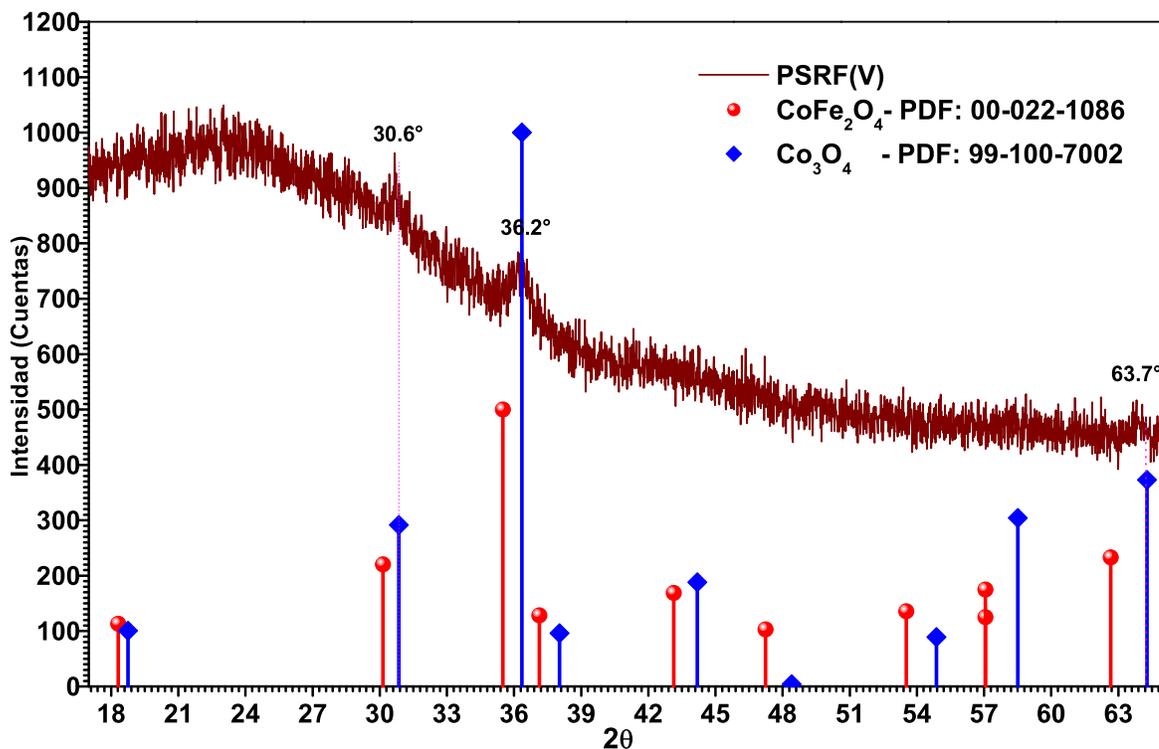


Figura 3.31: Patrón de difracción de la película PSRF(V), obtenida al usar el blanco de hierro-cobalto.

les que cristalizan en una estructura tipo espinela como inicialmente se predijo. Suponemos que el plasma devasta mayor proporción del blanco de cobalto que el blanco de hierro, además que la diferencia de peso atómico de ambos iones metálicos influye en la población de átomos que reaccionan. Sin embargo se necesita hacer la estimación de la estequiometría de la película formada para argumentar este hecho. Las condiciones encontradas son adecuadas para el depósito de películas con estructura tipo espinela, sin embargo las condiciones termodinámicas no se pudieron determinar y son importantes para depositar ferrita de cobalto para este método por lo que, se plantea como trabajo a futuro establecer un modelo termodinámico y encontrar estas condiciones.

3.4.2 Espectroscopía Raman.

En la figura 3.32 se presenta el espectro Raman de la película PSRF(V), donde se observa un pico en 644 cm^{-1} concluyendo que los picos asociados a las bandas de la película no corresponden al sinterizado de la ferrita de cobalto.

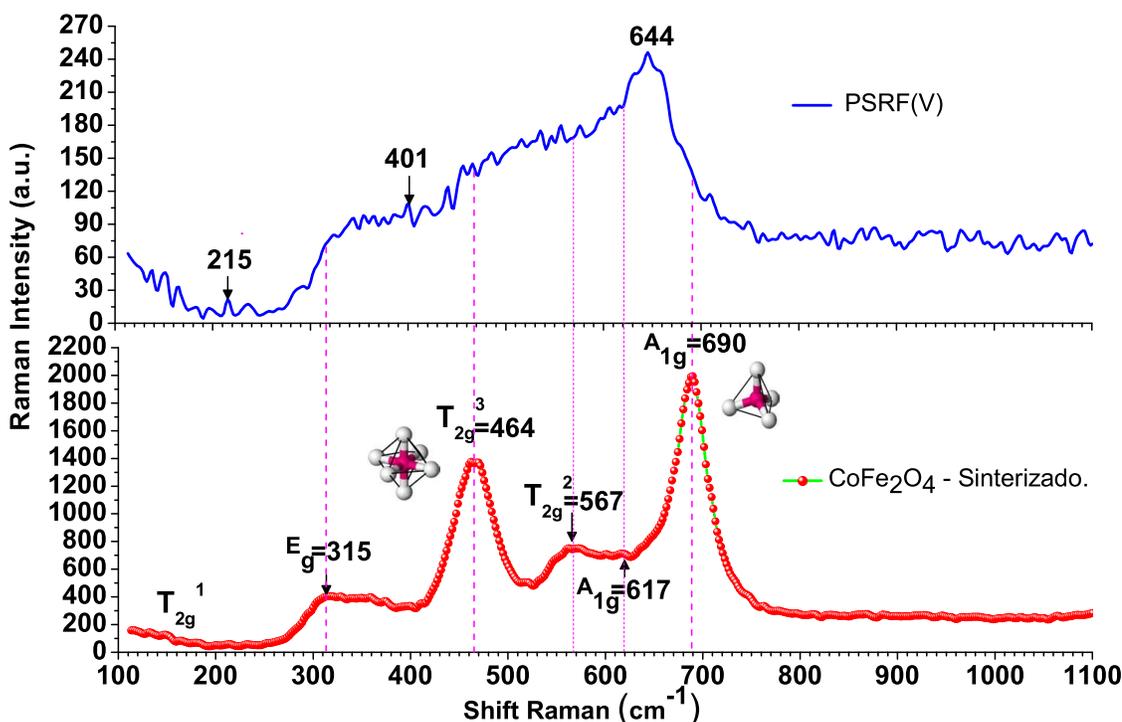


Figura 3.32: Espectro raman de ferrita de cobalto obtenida por Sputtering por Atmosfera reactiva en comparación con el espectro de ferrita de cobalto obtenido por coprecipitación química.

Esto sugiere que se deposita una ferrita de cobalto muy desordenada ya que las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 están desplazadas y estas no alcanzan a definirse como en el caso del sinterizado en este trabajo. Por lo que la población de iones en los sitios octaédricos y tetraédricos es muy baja en comparación con el espectro de una ferrita de cobalto donde sus bandas están bien definidas. Además de que las condiciones experimentales y termodinámicas para obtener este tipo de ferrita fue difícil de encontrar.

3.4.3 Microscopía de fuerza atómica

En la figura 3.33 se observa la topografía superficial y la formación clusters con un tamaño promedio de ≈ 100 nm donde en el interior de cada cluster hay partículas pequeñas (< 30 nm), se observa una alta distribución amplia de tamaños de partícula en la película, además que en ciertas regiones la distribución de los clusters no es uniforme, esta película presenta una rugosidad promedio de 11.2 nm.

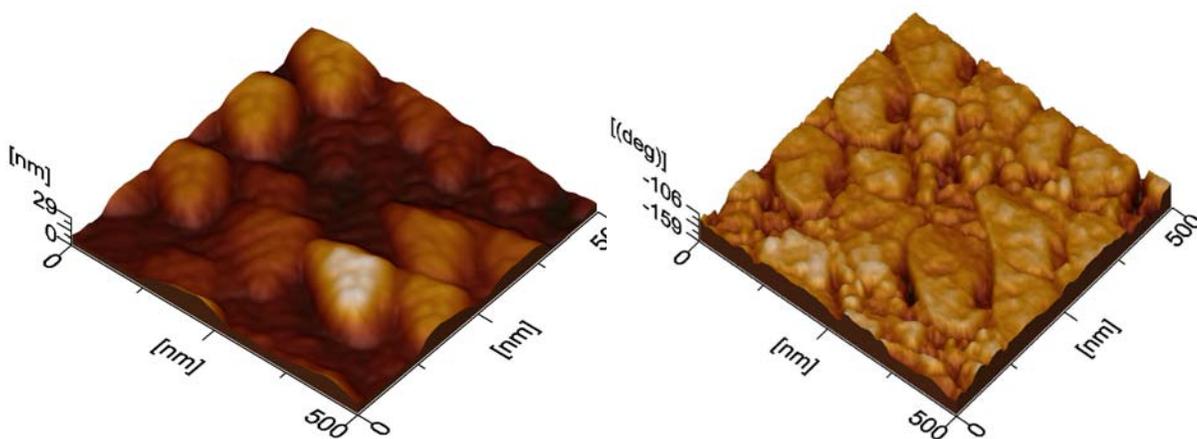


Figura 3.33: Topografía y fase de película PSRF(V) obtenida por Sputtering por atmosfera reactiva.

La distribución de fuerzas de Van der Waals que registra la sonda AFM al interactura con la superficie de la película no es homogénea y la película presenta regiones de mayor intensidad y otras regiones donde esta disminuye. En resumen la superficie del depósito tiene una baja rugosidad y es más uniforme en comparación con PLD ó spin-coating. Debido a la formación de partículas pequeñas con una amplia distribución en tamaños originadas por las condiciones experimentales del depósito.

3.4.4 Magnetometría de muestra vibrante.

La curva de magnetización de la película PSRF(V) se muestra en la fig. 3.34, la cual se midió aplicando un campo de ± 2 Teslas (2×10^4 Gauss), con una variación de campo de 20 Oe/seg.

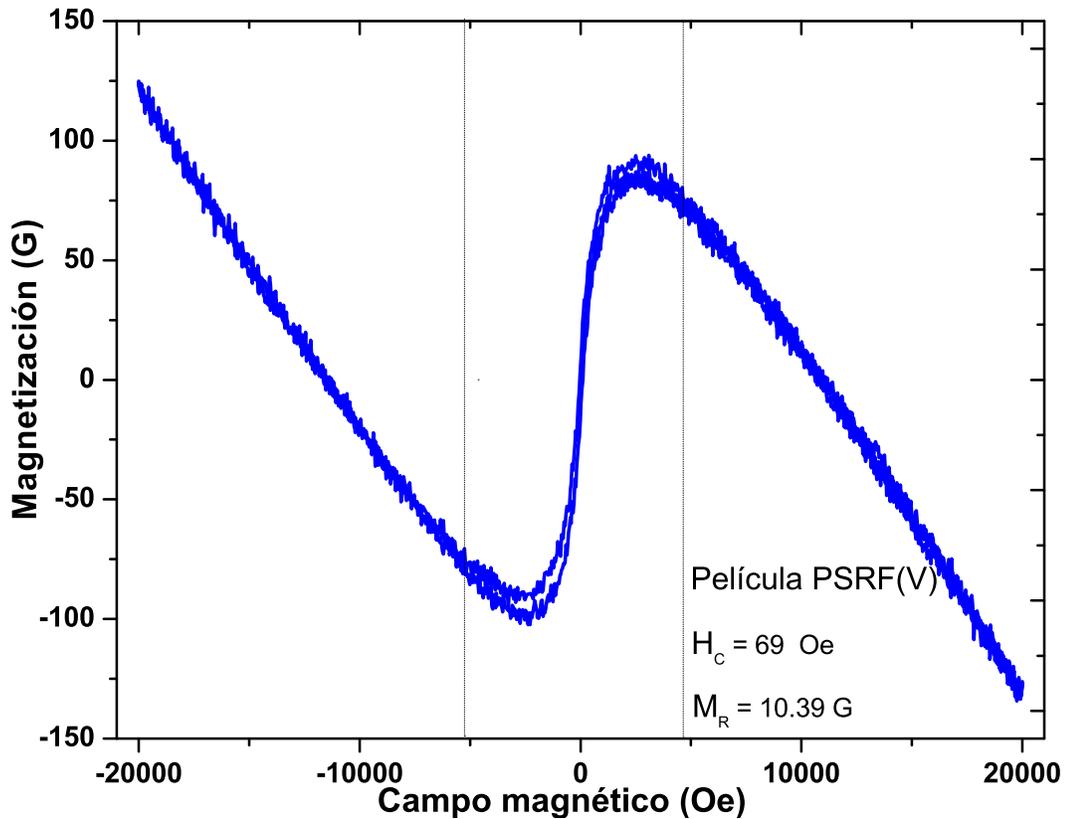


Figura 3.34: Curva de magnetización de de la película PSRF(V).

Conforme se incrementa el campo magnético la curva toma forma de una histéresis que describe una fase magnética de la película pero al llegar a los 5,000 Oe la muestra no satura. En el intervalo de los 5,000 Oe hasta los 20,000 Oe la curva de magnetización corresponde al substrato de vidrio el cual es diamagnético. Al disminuir el campo y completar el ciclo puede observarse que en la parte central la curva de magnetización corresponde a un material superparamagnético ya que no

presenta histéresis y no alcanza el estado de saturación magnética. Esto sugiere la existencia de partículas pequeñas superparamagnéticas, ya que debido a su tamaño su ordenamiento magnético fluctúa por acción de la temperatura y de esta manera disminuye el momento magnético que se orienta en dirección del campo.

AFM nos ayuda a confirmar que en la superficie de la película se forman clusters y dentro de estos hay una distribución en tamaños de partículas, donde las más pequeñas son superparamagnéticas, esto explica por que la muestra no satura. En los extremos de la curva de magnetización se comporta como un material diamagnético el cual es característico pues presenta una pendiente pequeña negativa descrita por su susceptibilidad magnética. Resumiendo, debido a una alta distribución en tamaños de partículas en la película, la población de partículas pequeñas es mayor lo cual inducen un comportamiento superparamagnético.

3.4.5 Resonancia ferromagnética.

En la figura 3.35 se presenta el espectro FMR para la película PSRF(V), medidos en la orientación 01: a $\theta=0^0$ la potencia del equipo fue de 40 mW, con una ganancia de 790, cuando $\theta=90^0$ la potencia del equipo fue de 20 mW con una ganancia de 790. Observamos que se presentan dos absorciones: la primera a 1700 Gauss y la segunda a 3210 Gauss a $\theta=0^0$.

La primera absorción se puede asociar a una fase paramagnética de Fe³⁺ que corresponde a impurezas del substrato que es evidencia de la respuesta paramagnética dado que su campo de resonancia no cambia de $\theta=0^0$ a $\theta=90^0$. La segunda corresponde a una fase superparamagnética pues el campo de resonancia se modifica al variar el ángulo θ . El ancho de línea cuando $\theta=0^0$ es 590 Gauss y cuando $\theta=90^0$ el ancho de línea aumenta a 639 Gauss. Por tanto la película obtenida por sputtering por atmosfera reactiva PSRF(V), presenta una fase paramagnética debida a impurezas

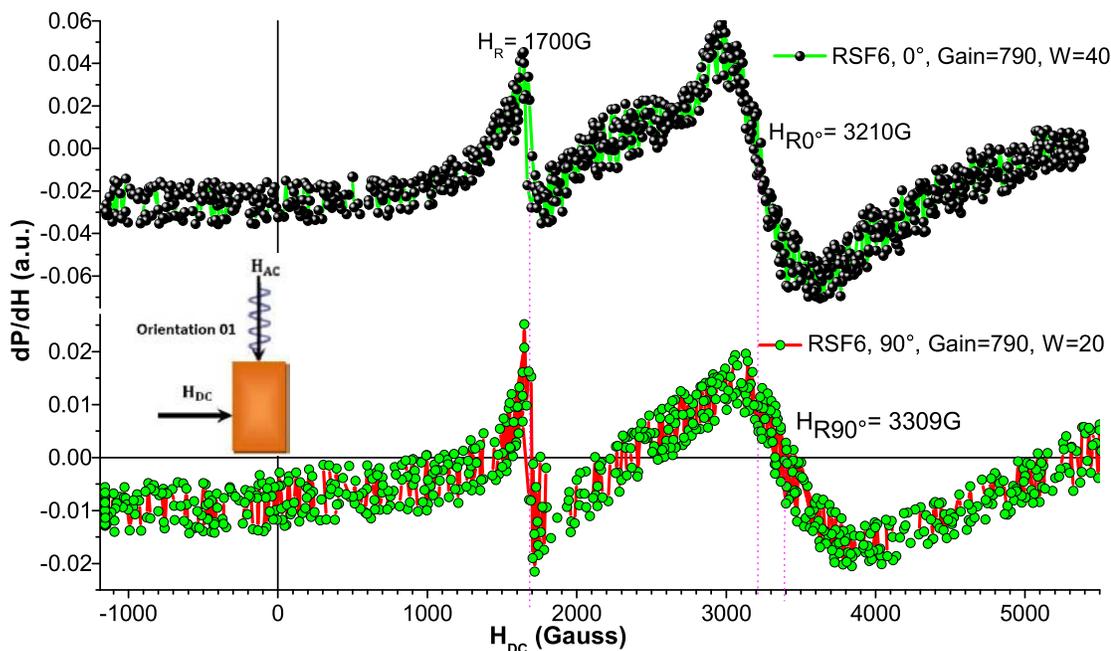


Figura 3.35: Espectros de resonancia ferromagnética de la película PSRF(V). En 1700 G la absorción se asocia a una fase paramagnética y a 3210 G la absorción es asociada a una fase superparamagnética.

del sustrato (primera absorción) y una fase superparamagnética (segunda absorción).

En resumen observamos la presencia de dos fases, una paramagnética debida a la presencia de Fe^{3+} en el sustrato que es comparable con la fase superparamagnética debida a la película depositada. La fase superparamagnética se puede asociar a pequeñas partículas dentro del material en estado superparamagnético y esto se corrobora mediante las mediciones de VSM.

3.4.6 Discusión.

En los depósitos realizados con Sputtering por atmosfera reactiva se obtuvo la película PSRF(V). De acuerdo a los resultados de DRX presenta una fase de óxido

de cobalto Co₃O₄ y de CoFe₂O₄, por lo que no se obtiene la fase pura deseada. Esto puede explicarse a partir de las diferencias en peso atómico de los iones metálicos, el plasma y condiciones termodinámicas del sustrato que no permiten difundir los átomos y cristalizar en la fase de ferrita de cobalto. El espectro Raman de la película PSRF(V) presenta una envolvente que no permite hacer una comparación con el espectro Raman del sinterizado de CoFe₂O₄. Al no definirse las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 indica una baja población de iones metálicos en los sitios octaédricos y tetraédricos de este material por lo que se está depositando una fase amorfa no estequiométrica de CoFe₂O₄ distribuida sobre la película.

La topografía superficial de la película presenta formación de clusters que se distribuyen a lo largo de toda la superficie, en la que cada cluster contiene partículas de un tamaño promedio de 30 nm y presenta una baja rugosidad promedio de 11.2 nm. Se observa que en los clusters existen partículas más pequeñas de 30 nm que se asocian a partículas superparamagnéticas que debido a su tamaño las interacciones magnéticas compiten con los efectos térmicos y no permite establecerse un ordenamiento magnético, a partir de la curva de magnetización se observa una baja magnetización de remanencia, un campo coercitivo bajo y no presenta magnetización de saturación.

En el ciclo de magnetización también se observa la contribución del sustrato que es diamagnético por tal motivo se ve una pendiente negativa asociada a su susceptibilidad. Con FMR se detecta dos modos de absorción resonante, el de campo de resonancia más alto corresponde a la fase superparamagnética que presenta una muy baja concentración de centros de absorción de microondas lo cual coincide con los resultados de VSM, DRX y Raman y una segunda absorción alrededor de 1700 Gauss con una concentración de centros paramagnéticos de absorción del sustrato de Fe³⁺.

3.5 Películas de ferrita de cobalto obtenidas por Spin-Coating

Las películas obtenidas por este método se realizaron en sustratos de silicio <100> y cuarzo amorfo, las condiciones de depósito y tratamiento térmico se presentan en la tabla 3.7, donde la estimación del espesor de las películas se realizó mediante perfilometría mecánica.

Película	Razón molar (A:B)	Etapas 1 T (s),V (RPM)	Etapas 2 T (s),V(RPM)	Trat. térm. ($^{\circ}\text{C}$)	Espesor (μm)
PFCSC1(Q)	1:4	9, 560	58, 3020	900	1.51
PFCSC1(S)	1:4	9, 560	58, 3020	900	1.7
PFCSC1(S)	1:4	9, 420	58, 2050	1000	0.5
PFCSC2(Q)	1:2	9, 560	58, 3020	900	4.1
PFCSC2(S)	1:2	9, 560	58, 3020	900	10
PFCSC2(S)	1:2	9, 420	58, 2050	1000	-

Tabla 3.7: Parámetros de depósito de películas de CoFe_2O_4 , donde A denota los iones metálicos totales y B cantidad de ácido cítrico. S y Q denotan el sustrato de silicio y cuarzo amorfo respectivamente.

3.5.1 Difracción de rayos X

En la figura 3.36 se presenta el patrón de difracción para las películas PFCSC1(S) y PFCSC2(Q), los picos difractados corresponden a la estructura cristalina de la ferrita de cobalto. El tamaño aproximado de cristal usando la fórmula de Scherrer para la película PFCSC1(S) fue de 57.4 nm, para el pico más intenso centrado en $\theta_{\beta}=35.5^{\circ}$. Para la película PFCSC2(Q) el tamaño aproximado de cristal calculado

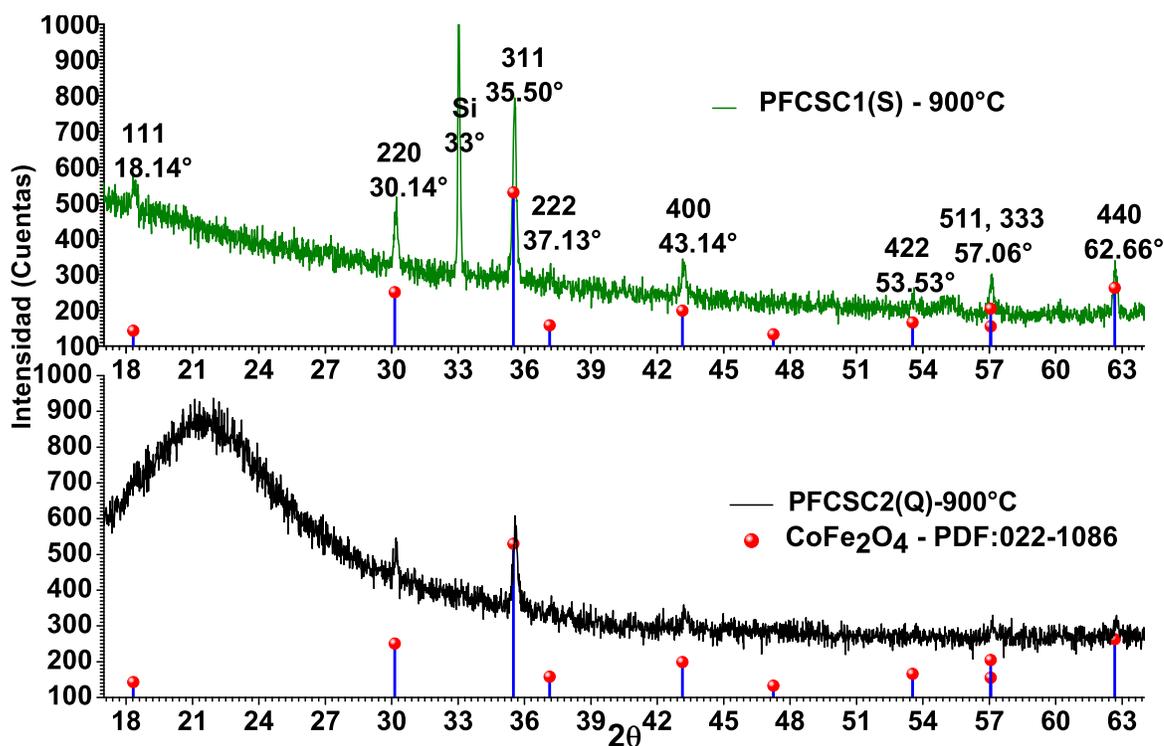


Figura 3.36: Patrones de difracción de películas PFCSC1(S) y PFCSC2(Q).

fue de 47.6 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta=35.6^\circ$.

Para las películas depositadas en sustratos de silicio fig. 3.37, se observa la difracción del sustrato de silicio $2\theta=33^\circ$. Los picos difractados coinciden con la estructura tipo espinela inversa del compuesto en estudio. Como una aproximación de tamaño de cristal usando la formula de scherer para la película PFCSC1(S) sometido a una rampa de calentamiento de 1000 $^\circ\text{C}$ durante 15 minutos fue de 46 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta=35.6^\circ$. Para la película PFCSC2(S) sometido a una rampa de calentamiento a 1000 $^\circ\text{C}$ durante 15 minutos fue de 50.5 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta=35.6^\circ$. En la película PFCSC2(S) sometida a una rampa de calentamiento a 900 $^\circ\text{C}$ durante 15 minutos el tamaño de cristal fue de 31 nm para el pico más intenso centrado en $\theta_\beta=35.6^\circ$.

Se observa un corrimiento de los picos de difracción a la derecha respecto al

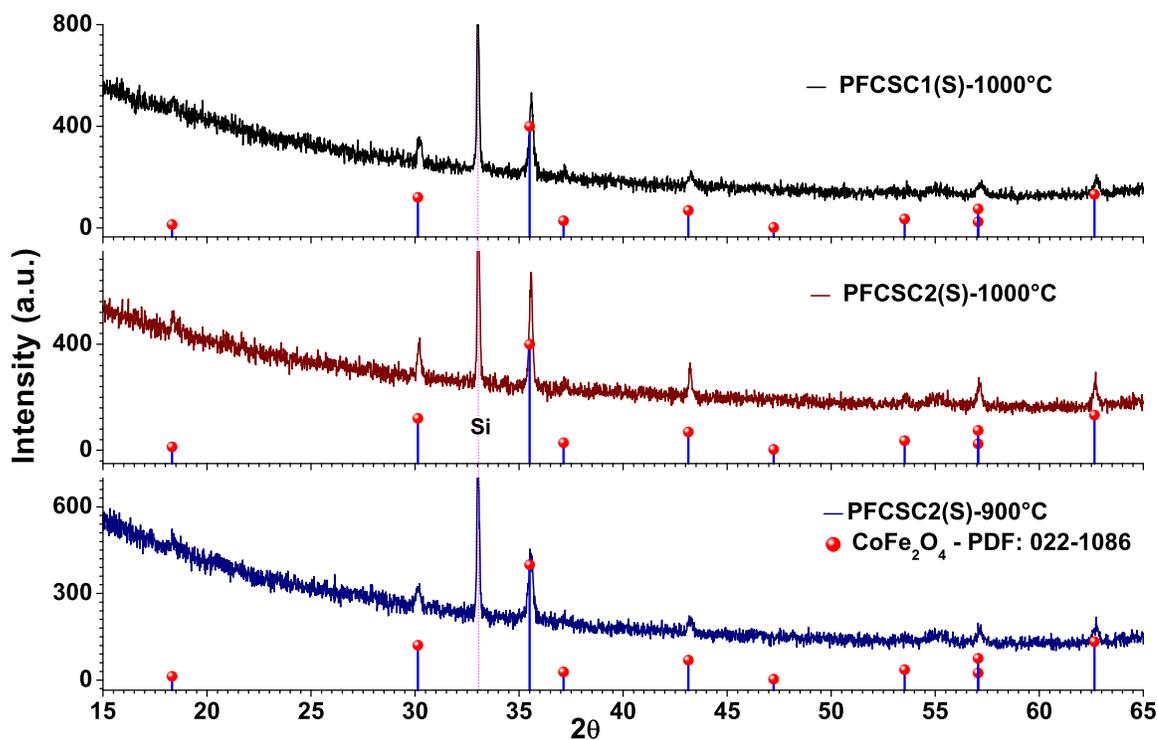


Figura 3.37: Patrón de difracción de películas obtenidas por spin-coating en substratos de silicio.

patrón de comparación, el cual está asociado a esfuerzos residuales debidos a la interfaz substrato-película donde el parámetro de red de el silicio es menor al parámetro de red de la ferrita de cobalto. Así mismo debido a que la ferrita de cobalto no es completamente una espinela inversa, el posicionamiento aleatorio de los iones metálicos en sitios octaédricos y tetraédricos ocasiona distorsiones en la red y por lo tanto esfuerzos de tensión. En conclusión las películas depositadas por el método de spin-coating presenta la estructura cristalina de ferrita de cobalto, tanto para los depósitos realizados en substrato de cuarzo amorfo como de silicio.

3.5.2 Espectroscopía Raman.

Se presenta el espectro Raman de la película PFCSC1 en sustrato de silicio y cuarzo amorfo sometidos a una rampa de calentamiento a 900°C por 10 minutos. En la figura 3.38 se observa que las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 de ambas películas coinciden con el espectro de la ferrita sinterizada.

La banda E_g está desplazada respecto al material sinterizado. Por lo tanto los iones metálicos están distribuidos en los sitios octaédricos y tetraédricos, lo cual está determinado por los modos vibracionales en la estructura cristalina asociada a las dos bandas más intensas T_{2g}^3 y A_{1g} . El cociente entre intensidades de las bandas más

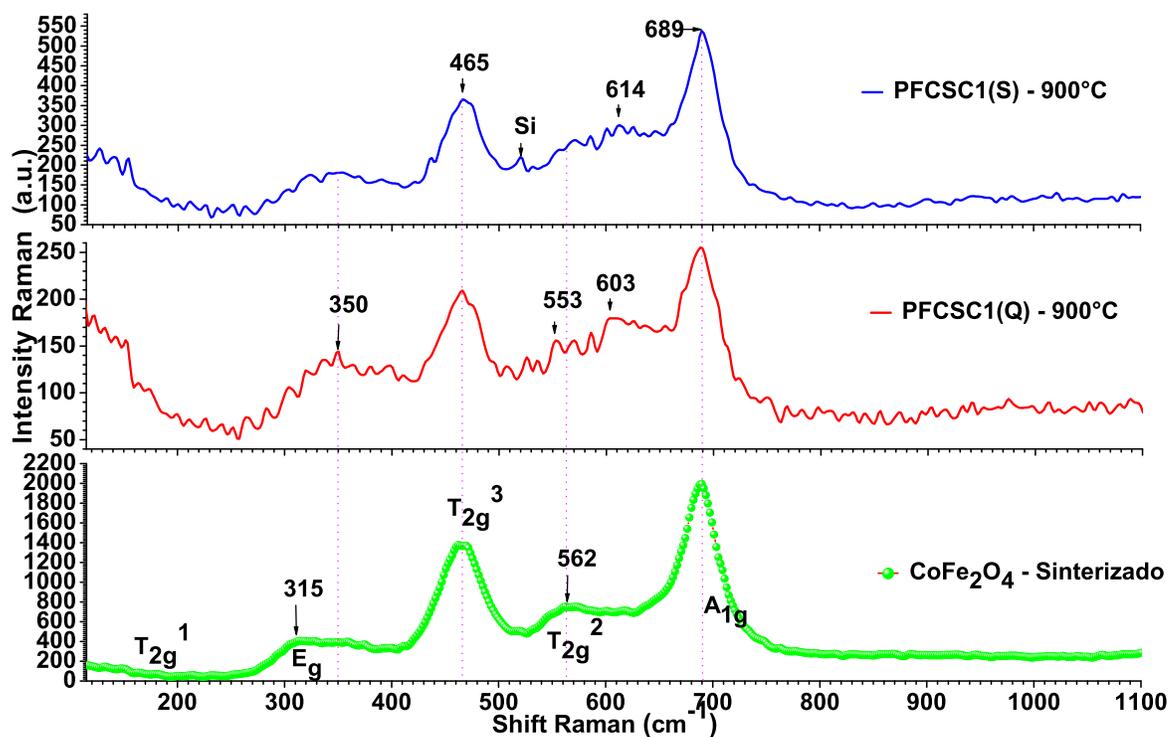


Figura 3.38: Espectros Raman de películas obtenidas en sustrato cristalino y amorfo, sometidas a tratamiento térmico de 900°C durante 15 minutos. Donde la concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de componentes orgánicos fue de 1:4

intensas para la película PFCSC1(S) $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}=0.68$ por lo que hay más ocupación de iones metálicos en los sitios tetraédricos. Para la película PFCSC1(Q) el cociente de las bandas intensas $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}=0.81$ lo cual indica que la ocupación de los sitios octaédricos por los iones empieza a ser comparable con la ocupación de los sitios tetraédricos.

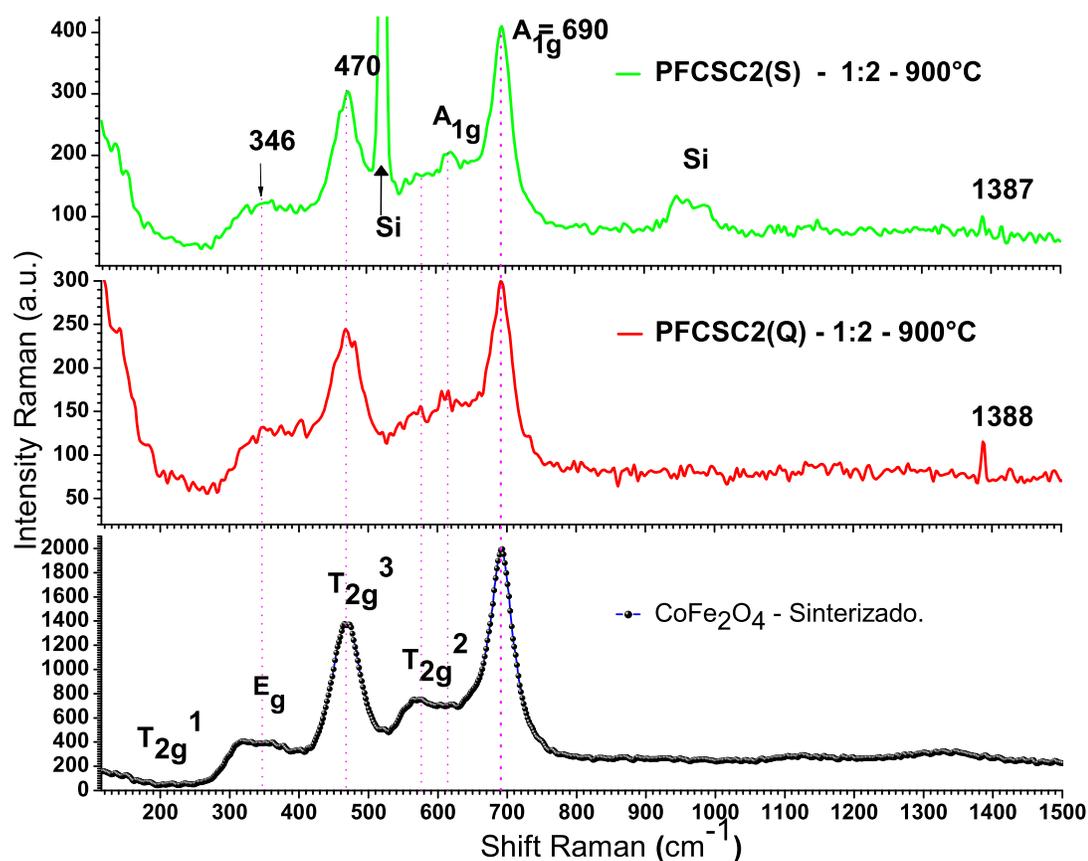


Figura 3.39: Espectros Raman de películas obtenidas en sustrato cristalino y amorfo, sometidas a un tratamiento térmico de 900 °C durante 15 minutos. Donde la concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de componentes orgánicos fue de 1:2.

Para la película PFCSC2 en sustrato de silicio y cuarzo amorfo se presentan los espectros Raman en la figura 3.39. Se observa la presencia de las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 asociadas a los modos vibracionales en los sitios octaédricos y tetraédricos de la

estructura cristalina de la ferrita de cobalto. Para la película PFCSC2(S) el cociente de las bandas más intensas $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}$ es 0.74, este valor muestra una mayor población de sitios tetraédricos ocupados por los iones metálicos. En la película PFCSC2(S) el cociente $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}$ es 0.83 lo cual indica que es comparable la ocupación de sitios octaédricos respecto a los sitios tetraédricos. Además observamos que para esta concentración molar de iones metálicos respecto a los componentes orgánicos 1:2, se observa la presencia de una fase secundaria por arriba de la banda de 1388 cm^{-1} , misma que no se observa en el material sinterizado.

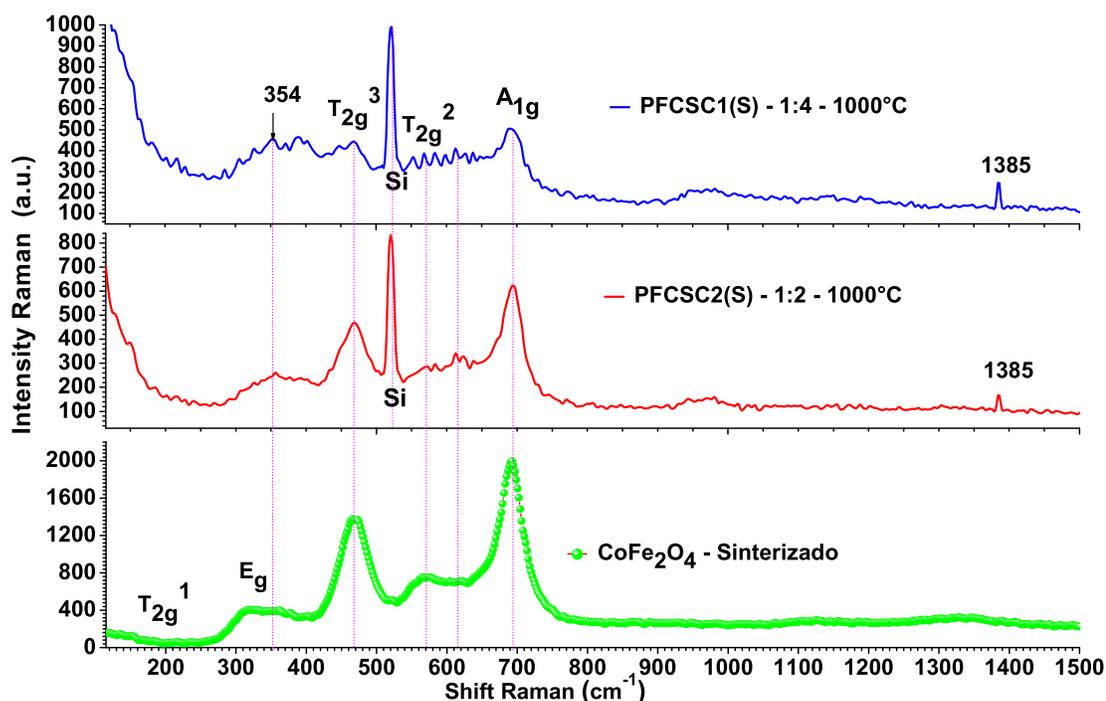


Figura 3.40: Espectros Raman para las películas depositadas sobre sustrato de silicio al cual fueron sometidas a tratamiento térmico de 1000°C durante 15 minutos.

Para las películas PFCSC1(S) y PFCSC2(S) que se muestra en la figura 3.40, en donde se aplicó un tratamiento térmico de 1000° . Observamos para la película PFCSC1(S) que ambas bandas A_{1g} y T_{2g}^3 disminuyen de intensidad y el cociente $I_{T_{2g}^3}/I_{A_{1g}}$ es 0.88 siendo comparables la ocupación de sitios octaédricos y tetraédricos

debido a las condiciones experimentales en la obtención de las películas. Así mismo aparecen otras bandas asociadas a una fase secundaria por arriba de 1300 cm^{-1} . En la película PFCSC2(S) la posición de las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 son más intensas y coinciden con las bandas correspondientes al material sinterizado. Aparecen bandas asociadas a otras fases como consecuencia del incremento de la temperatura (1385 cm^{-1}). La diferencia que notamos es que la proporción de iones metálicos con respecto al ácido cítrico fue diferente en los precursores utilizados para estas películas también es un factor que modifica la intensidad de las bandas más intensas A_{1g} y T_{2g}^3 .

Por espectroscopía Raman corroboramos que la estructura cristalina de las películas depositadas corresponde a la ferrita de cobalto en comparación con el material sinterizado. Cuando se cambia la concentración molar de iones metálicos con respecto a la de los componentes orgánicos de 1:4 a 1:2 y se incrementa la temperatura de tratamiento de las películas, surgen bandas asociadas a fases secundarias.

3.5.3 Magnetometría de muestra vibrante.

Las curvas de magnetización de las películas obtenidas por este método se midieron aplicando un campo de ± 2 Teslas (2×10^4 Gauss), con una variación de campo de 20 Oersted/seg. En la figura 3.41 se muestra la curva de magnetización de la película PFCSC1(Q), al aumentar el campo magnético hasta los 20,000 Oersted, la película alcanza el estado de saturación. Presenta un campo coercitivo de 1562 Oersted, una magnetización de saturación de 175.3 Gauss y una magnetización de remanencia 101.6 Gauss. Debido a que la película presenta un amplio campo coercitivo esta película es magnéticamente dura. Ya que la película presenta un campo coercitivo alto se predice la presencia de partículas tipo monodominio ya que el depósito de la

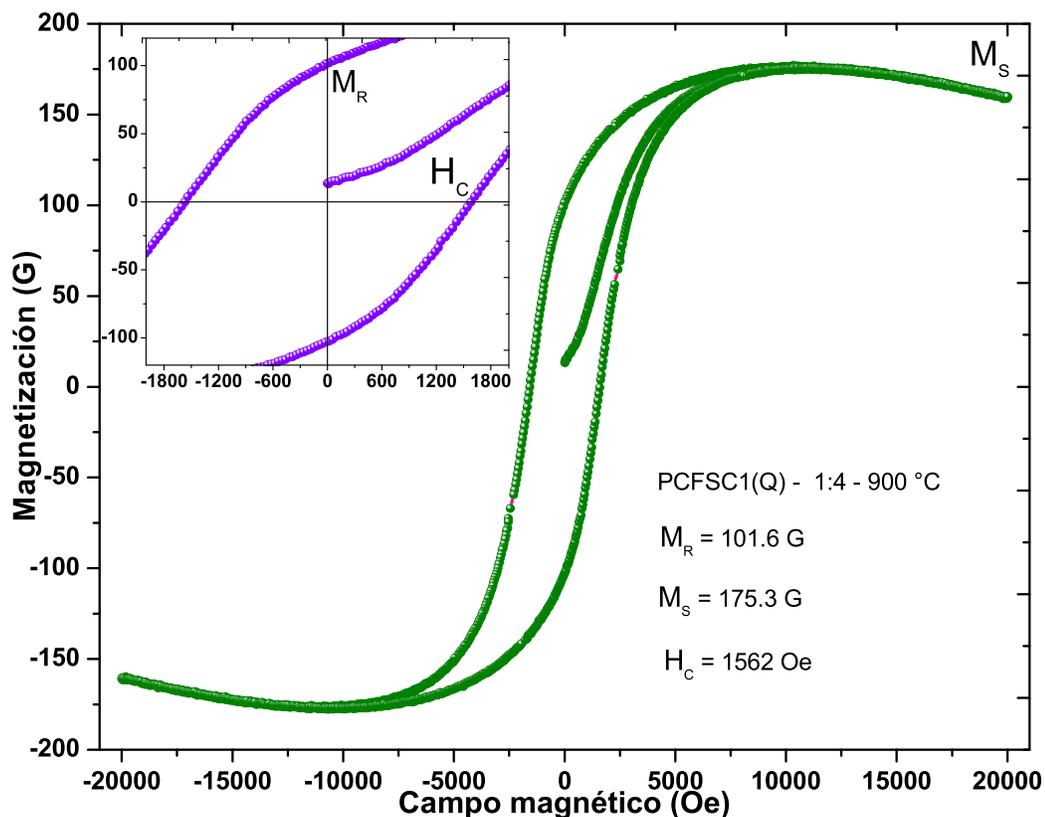


Figura 3.41: Curva de magnetización de de la película PFCSC1(Q).

película por Spin-Coating genera distintos tamaños de partícula.

Para la película PFCSC1(S) la curva de magnetización muestra que al aumentar el campo magnético hasta los 20,000 Oersted, la película alcanza el estado de saturación fig. 3.42. Esta película presenta un campo coercitivo de 1090 Oersted, una magnetización de saturación de 402 G y una magnetización de remanencia de 182 Gauss. En esta película el campo coercitivo disminuye, la magnetización de remanencia y de saturación aumentan de intensidad respecto a la película PFCSC1(Q), a pesar que el precursor de CoFe₂O₄ y las condiciones experimentales fueron las mismas, la adherencia del precursor al sustrato y el tipo de sustrato influyen en el crecimiento y reacomodo de los cristales de una manera distinta.

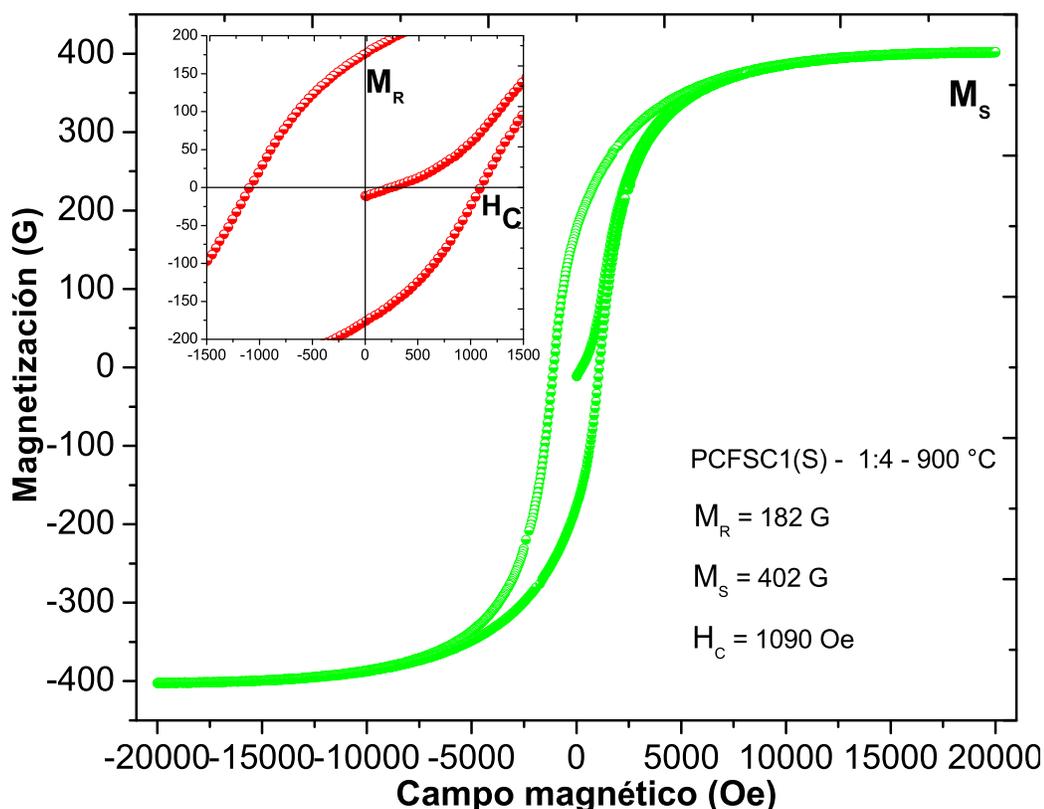


Figura 3.42: Curva de magnetización de de la película PFCSC1(S).

Para la película PFCSC2(S) que se muestra en la figura 3.43, se observa que la película ferromagnética alcanza la saturación al aumentar el campo magnético hasta los 20,000 Oe. El campo coercitivo es de 1400 oersted, con una magnetización de saturación de 37.4 Gauss y una magnetización de remanencia de 18.6 Gauss. La película depositada es magnéticamente dura debido a su alto campo coercitivo de 1400 oersted, sin embargo tanto la magnetización de saturación como de remanencia disminuyen drásticamente, esto se atribuye a que el precursor de CoFe₂O₄ tiene una concentración de 1:2, debido a la baja concentración de compuestos orgánicos se esta evaporando también parte de los iones metálicos disminuyendo la aportación de momentos magnéticos por celda cristalina el cual se ve reflejado en la disminución de la magnetización de saturación. En resumen las películas obtenidas por este

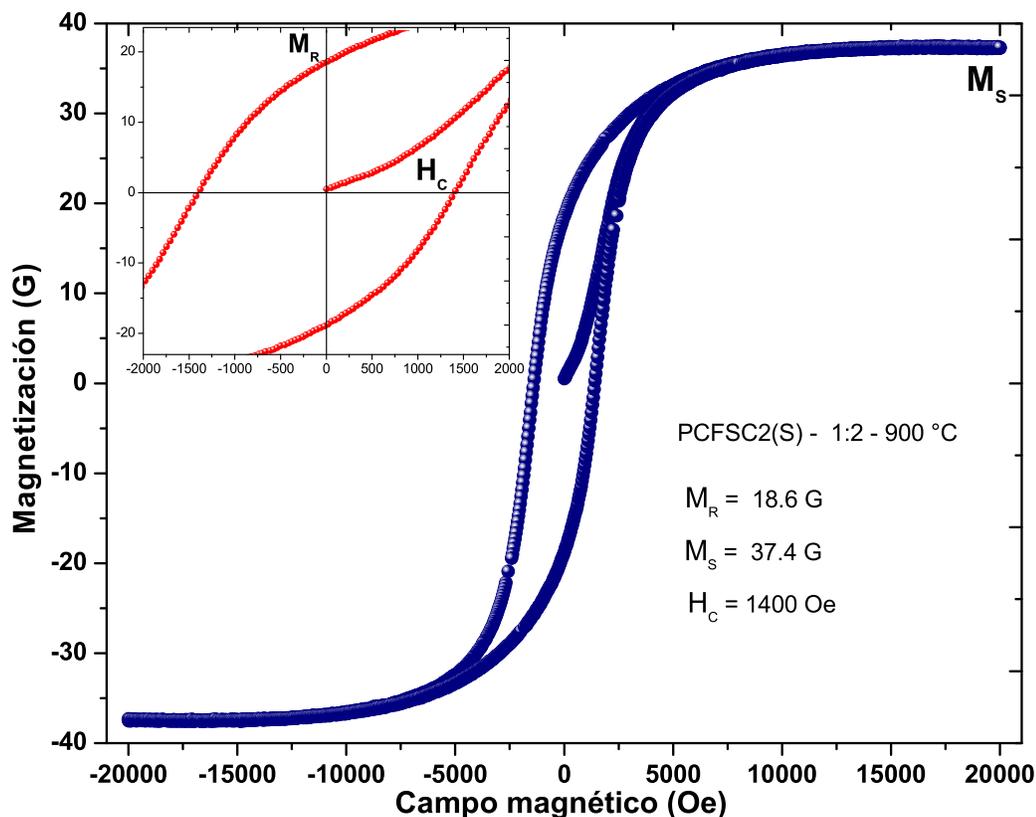


Figura 3.43: Curva de magnetización de de la película PCFSC2(S).

método son magnéticamente duras con partículas tipo monodominio y partículas tipo multidominio las cuales estan asociadas a distintas fases magnéticas.

3.5.4 Resonancia ferromagnética

En las figuras 3.44 y 3.45 se presenta los espectros de absorción de microondas para la película PCFSC1(Q) en la orientación 01 y 03 respectivamente. Las mediciones se realizarón a una potencia de absorción de 50 mW y una ganancia de 790. El ciclo de absorción resonante presenta una histéresis, el cual es un indicio de fuertes interacciones magnetostáticas entre los momentos magnéticos de las partículas que participan en el proceso de absorción.

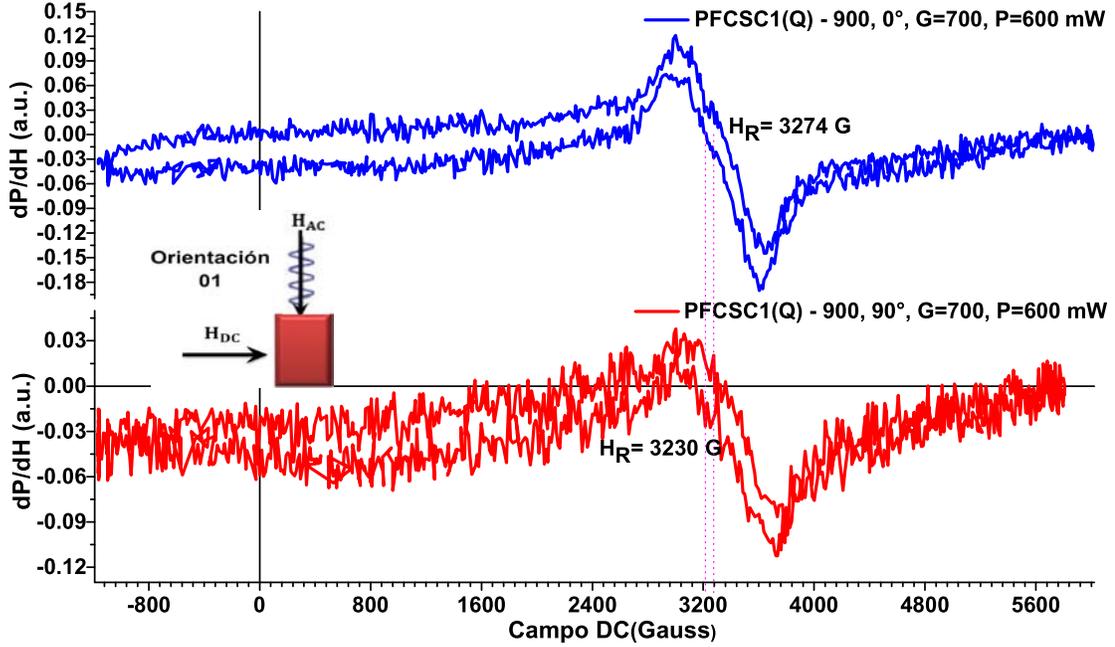


Figura 3.44: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFCSC1(Q) en orientación 01, observamos que presenta un comportamiento de histéresis.

Este comportamiento ya se había reportado anteriormente [48], esta histéresis es originada por la presencia de grandes partículas de ferrita de cobalto.

En la figura 3.44 en la orientación 01 tanto a 0° como a 90° se observa solo una absorción resonante a 0° se presenta un campo de resonancia de 3274 G el cual disminuye al girar la muestra a 90° presentando un campo de resonancia de 3230 G.

En la tabla 3.8 se presentan los parámetros determinados de los espectros de resonancia ferromagnética.

En la figura 3.45, para la orientación 03 se observa tanto a 0° como a 90° una absorción resonante compleja constituido por dos modos de absorción diferentes con un campo de resonancia aparente de la envolvente total de 2777 G, al girar la muestra a 90° se observa un corrimiento del campo de resonancia, el campo de resonancia es de 3292 G, este corrimiento es mayor que el observado en la orientación 01, para

Orientación	Ángulo (°)	H _{Resonancia} (G)	Δ H _{PP} (G)
OR 1	0	3274	640
	90	3230	715
OR 3	0	2777	1411
	90	3292	1541

Tabla 3.8: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFCSC1(Q)

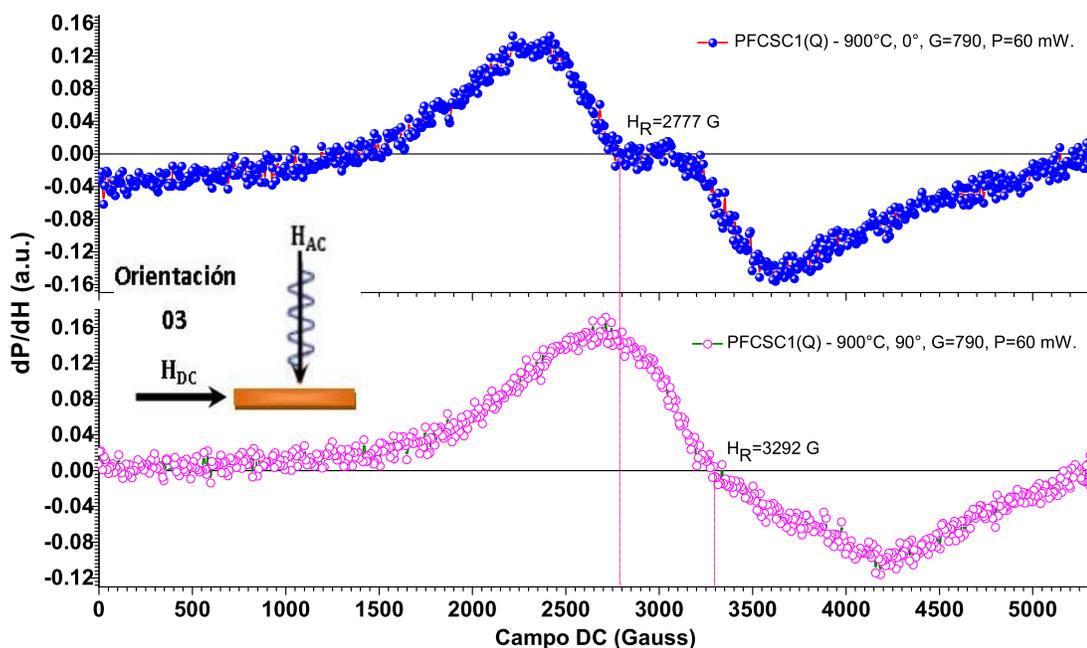


Figura 3.45: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFCSC1(Q) para la orientación 03.

hacer fácil la observación del espectro se presenta solo un barrido, pero en estos espectros también se detecta una histéresis típica de la ferrita de cobalto.

En la figura 3.46 y 3.47, se muestran los espectros de absorción para orientaciones 01 y 03 aplicando un campo magnético de 6000 G a 0° y 90° .

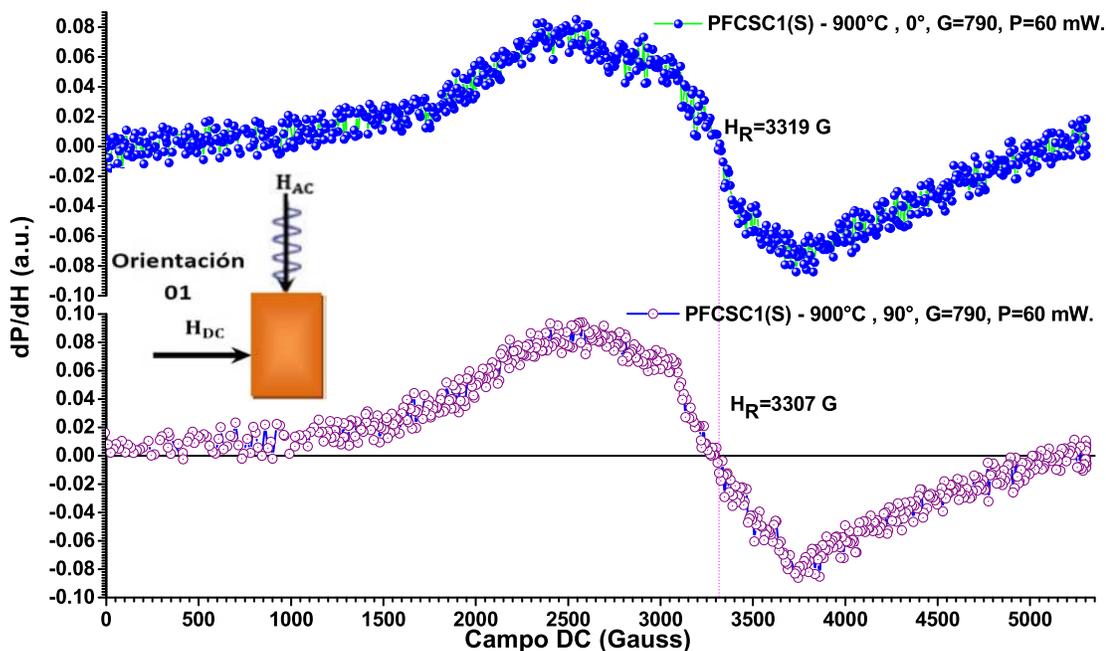


Figura 3.46: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFCSC1(S) en la orientación 01.

Los parámetros característicos de estos espectros se presentan en la tabla 3.9. En la orientación 01 prácticamente el campo de resonancia no se ve afectado por la variación angular. Se observa que la absorción resonante es compleja constituida por dos modos resonantes, lo que indica una respuesta isotrópica en el plano.

Orientación	Ángulo (°)	H _{Resonancia} (G)	Δ H _{PP} (G)
OR 1	0	3319	1263
	90	3307	1180
OR 3	0	3079	1519
	90	3425	816

Tabla 3.9: Parámetros del espectro de resonancia ferromagnética correspondiente a la película PFCSC1(1)

En la orientación O3, el campo de resonancia y el ancho de línea cambian con

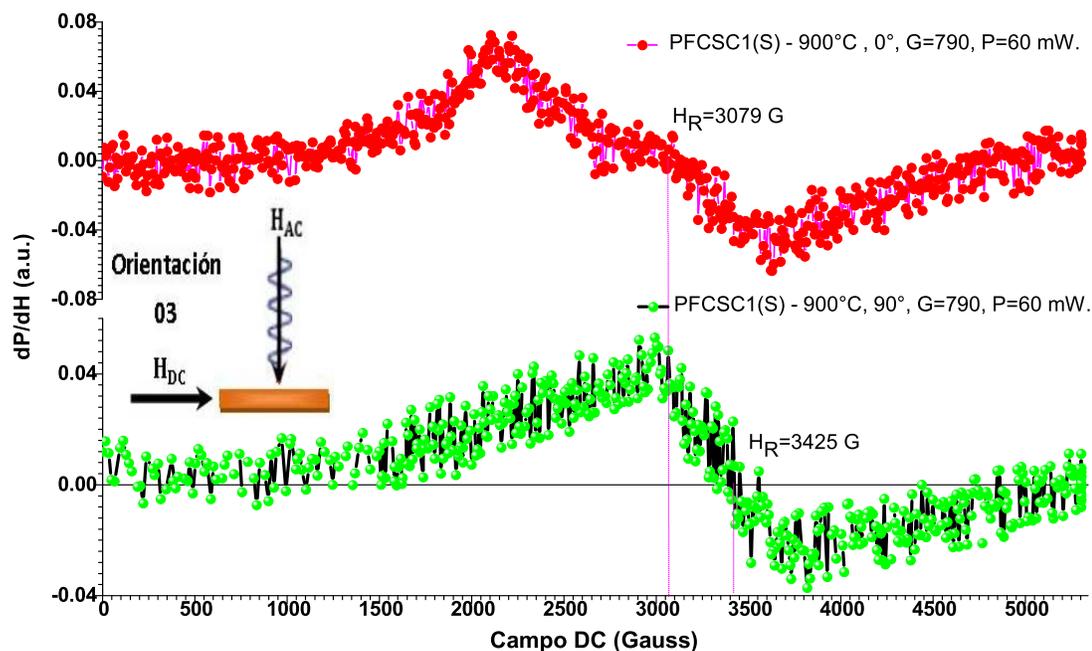


Figura 3.47: Espectros de resonancia ferromagnética para la película PFCS1(S) en la orientación 03.

la variación angular de la muestra, la forma de línea permite establecer la presencia de dos modos resonantes.

Para la película PFCS2(S) donde se modificó la razón molar de 1:2, se presentan los espectros FMR en las figuras 3.48 y 3.49 en las orientaciones 01 y 03 respectivamente. Para ambas orientaciones se observa la presencia de al menos cuatro absorciones resonantes. Esto sugiere la presencia de varias fases ferromagnéticas sobre la película debido a una gran distribución de tamaño de partículas, esto es originado por el método de depósito que no permite controlar la homogeneidad microestructural y el espesor de la película existiendo regiones con partículas tipo monodominio así como partículas más grandes de tipo multidominio coexistiendo simultáneamente y con diferentes grados de inversión de la espinela, esto puede inducir la aparición de más de un modo de absorción resonante. Las condiciones

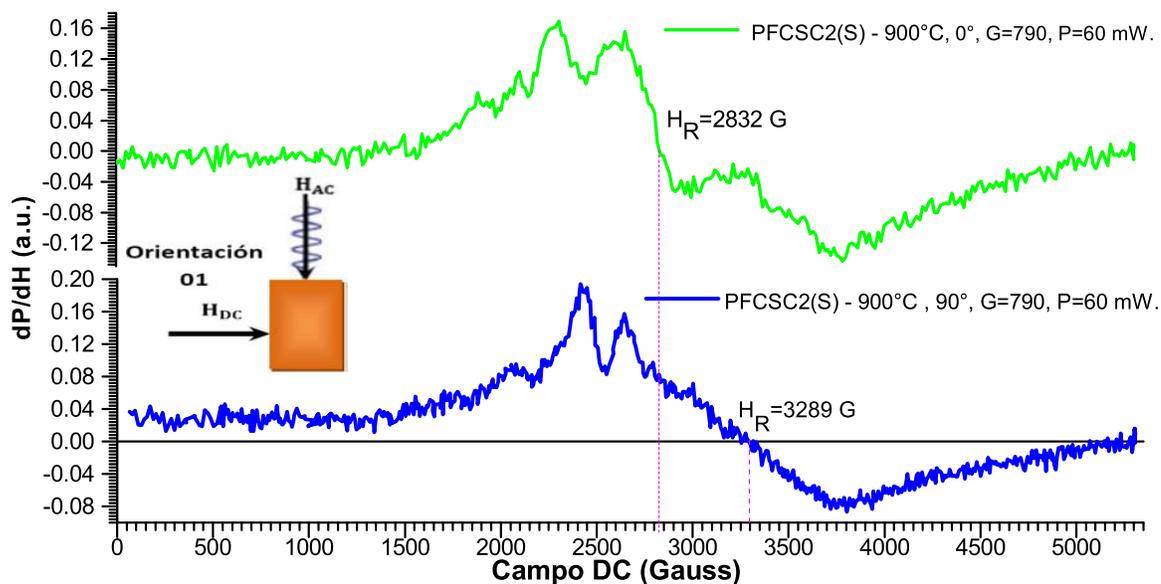


Figura 3.48: Espectros FMR para la película PFCSC2(S) en la orientación 01.

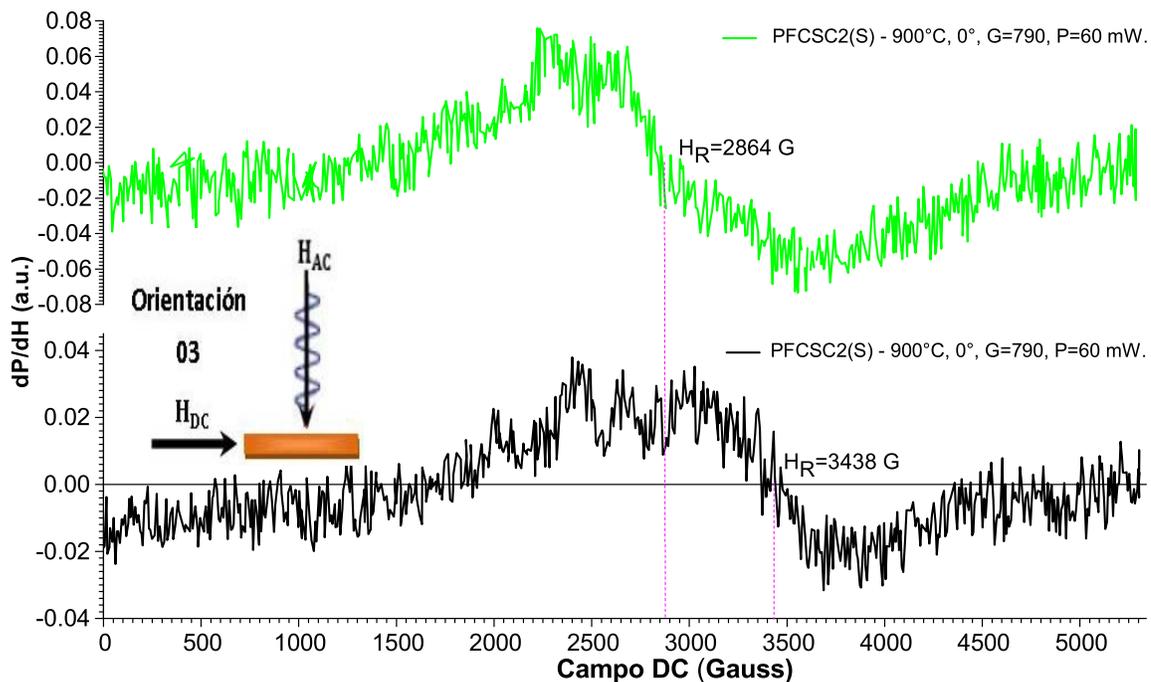


Figura 3.49: Espectros FMR para la película PFCSC2(S) en la orientación 03.

experimentales en la obtención de las películas también influyen en las características magnéticas de las películas, la optima para estos depósitos fue cuando la razón molar de iones totales respecto a los compuestos orgánicos fue de 1:4.

3.5.5 Discusión

Se realizaron depósitos por Spin-Coating a partir de la síntesis de un precursor polimérico de CoFe₂O₄, donde se utilizaron dos soluciones con razón molar total de iones metálicos con la razón molar de componentes orgánicos fue de 1:4 y 1:2. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.10.

Película	Razón molar (A:B)	Etapa 1 T(seg.), V(RPM)	Etapa 2 T(seg.), V(RPM)	Trat. térmico. (°C)	Espesor (μm)	Tamaño de cristal por DRX (nm)
PFCSC1(Q)	1:4	9,560	58,3020	900	1.51	-
PFCSC1(S)	1:4	9,560	58,3020	900	1.7	57.4
PFCSC1(S)	1:4	9,420	58,2050	1000	0.5	46
PFCSC2(Q)	1:2	9, 560	58, 3020	900	4.1	47.6
PFCSC2(S)	1:2	9, 560	58, 3020	900	10	31
PFCSC2(S)	1:2	9, 420	58, 2050	1000	-	50.5

Tabla 3.10: Parámetros de depósito de películas de CoFe₂O₄, donde A denota los iones metálicos totales y B cantidad de ácido cítrico.

En las películas por Spin-Coating se confirma la existencia de la fase de ferrita de cobalto. La película PFCSC1(S) depositadas sobre silicio con tratamiento térmico de 900 °C y 1000 °C presentan picos más intensos, que disminuyen al aumentar la temperatura de tratamiento hasta 1000 °C. En las películas PFCSC2(S) obtenidas a 900 °C y 1000 °C, la intensidad y la cantidad de picos difractados mejora con el

crecimiento de los cristales sobre la película por la acción de la temperatura.

Las películas PFCSC1 obtenidas a 900 °C sobre cuarzo amorfo y silicio tienen un espectro Raman que coincide con el espectro Raman de la ferrita sinterizada. En las películas PFCSC2 depositadas sobre cuarzo amorfo y silicio a 900 °C, las bandas raman coinciden con el sinterizado sin embargo surgen algunas bandas por arriba de los 1388 cm⁻¹ asociada a fases secundarias, esto sucede en ambas películas lo cual sugiere que los iones metálicos y componentes orgánicos inducen la aparición de esta fase. En el caso de la película PFCSC1(S) depositada a 1000 °C el precursor y las condiciones experimentales influyen en la disminución en la intensidad Raman para las bandas A_{1g} y T_{2g}^3 . En la película PFCSC1(S) depositada a 1000 °C se observa un espectro que coincide con el espectro del sinterizado, sin embargo aparece una fase secundaria que genera bandas por arriba de los 1388 cm⁻¹ el cual es más evidente al realizar tratamientos térmicos mayores.

Por VSM se determina que las películas obtenidas son magnéticamente duras. Para la película PFCSC1(Q) presenta un campo coercitivo de 1562 Oe con una magnetización de saturación de 175.3 Gauss y una magnetización de remanencia de 101.6 Gauss. La película PFCSC1(S) presenta un campo coercitivo de 1657 Oe, una magnetización de saturación de 402 Gauss y una magnetización de saturación de 182 Gauss. La película PFCSC2(S) presenta un campo coercitivo de 1400 Oe, una magnetización de saturación de 37.4 Gauss y una magnetización de remanencia de 18.6 Gauss. A partir de estos parámetros característicos el campo coercitivo aumenta debido a la presencia de partículas monodominio y multidominio que depende del diámetro promedio de partículas. En la película PFCSC2(S) los parámetros de magnetización de saturación y remanencia disminuyen respecto a las películas PFCSC1 en cuarzo amorfo y silicio debido a la pérdida de iones metálicos durante la formación de la fase los cuales aportan el momento magnético de las películas.

Con FMR se observa que los espectros de absorción presentan histéresis para todas las películas, lo cual se asocia a fuertes interacciones magnetostáticas entre los momentos magnéticos. Para la película PFCSC1(Q) en la orientación 01, se observa una pequeña absorción resonante lo cual sugiere que no se alcanza la magnetización de saturación por lo que solo se excitan las partículas superparamagnéticas y para observar partículas magnéticamente ordenadas se requiere un campo H_{DC} mayor para alcanzar la saturación. En la orientación 03 se presenta una mejor absorción de microondas observandose dos absorciones resonantes; una asociada a partículas superparamagnéticas y otra al estado magnético ordenado. En la película PFCSC2(S) en la orientación 01 y 03 se observa la aparición de más de un modo de absorción resonante, lo cual es debido al precursor utilizado y el método de depósito que no permite controlar la homogeneidad microestructural y espesor de la película existiendo regiones con una amplia distribución de tamaños de partículas .

Conclusiones

Se realizaron depósitos de ferrita de cobalto por tres métodos diferentes. Por PLD se obtuvo la ferrita deseada con un crecimiento preferencial inducido por el método de depósito. Por Spin-Coating se obtuvieron películas con la fase de ferrita de cobalto deseada con una alta distribución en tamaños de partícula y una superficie no homogénea debida al método de depósito. Con Sputtering por atmosfera reactiva no se obtuvo la fase pura deseada obteniéndose como fase mayoritaria al óxido de cobalto y dicha película esta conformada de partículas superparamagnéticas. Enseguida se enumeran las conclusiones particulares de cada depósito.

Depósitos por PLD

1. El material depositado en película conserva la estructura cristalina del material sinterizado.
2. Las condiciones de depósito inducen al crecimiento en una dirección preferencial en la dirección $\langle 400 \rangle$ de las películas obtenidas por PLD no importando el tipo de sustrato cristalino ó amorfo.
3. Las películas obtenidas son magnéticamente duras y las partículas en el depósito presentan un comportamiento tipo monodominio.
4. En la orientación 03 hay una mayor absorción de microondas y los espectros FMR de las películas presentan absorciones asociadas a partículas superparamagnéticas y monodominio.

Depósitos por Sputtering por atmosfera reactiva

1. Las condiciones termodinámicas establecidas para el depósito de óxido de hierro son adecuadas para obtener materiales con estructura tipo espinela. Sin

embargo al usar el blanco de hierro-cobalto, el plasma debasta al blanco de manera inhomogénea. Depositandose mayor cantidad de cobalto en la película.

2. Se observa un comportamiento superparamagnético debido a la presencia de partículas nanométricas menores a 30 nm que reducen el ordenamiento ferromagnético. La evidencia de este comportamiento superparamagnético se describe mediante la curva de magnetización la cual no presenta histéresis y saturación magnética.
3. Hay una baja población de centros de absorción de microondas lo que origina una absorción superparamagnética.
4. Se requiere establecer un modelo termodinámico para encontrar las condiciones de depósito de CoFe_2O_4 .

Depósitos por Spin-Coating

1. La fase obtenida en las películas corresponde a la ferrita de cobalto.
2. El aumento de la temperatura ($T > 1000^\circ$) y la concentración molar total de iones metálicos respecto a la concentración molar de componentes orgánicos, induce a la disminución de la población iones metálicos en los sitios tetraédricos y octaédricos dado por las intensidades de las bandas T_{2g}^3 y A_{1g} la cual está asociado con los modos vibracionales en los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente. Así mismo como la aparición de fases anómalas.
3. Las películas obtenidas son magnéticamente duras. Donde los parámetros característicos de campo coercitivo, magnetización de saturación y magnetización de remanencia se ve afectada por el tipo de precursor y las condiciones de depósito.
4. Las partículas presentan fuertes interacciones magnetostáticas.

5. En la orientación 03 hay una mejor absorción de microondas. Además las absorciones resonantes se asocian a fases superparamagnéticas y a estados magnéticamente ordenados.

Bibliografía

- [1] A. P. Guimarães, "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", John Wiley and Sons Inc, USA, 1998.
- [2] J. Smith, H.P.J. Wijn, "Ferrites", N.V. Philips, Eindhoven Holland, 1959.
- [3] Jae Guan Lee et al., J. Mater. Scie., 33(1998)3965 .
- [4] A. Lisfi, J.C. Lodder, E.G. Keim, C.M. Williams, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 76 .
- [5] C.W. Nan, MI Bichurin, S Dong, D Viehland, G. Srinivasan, J. Appl. Phys., 103(2008)031101.
- [6] R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, UK, 1994.
- [7] B.D. Cullity, C.D. Graham, "Introduction to magnetic materials", John Wiley and Sons, Inc., USA, 2009.
- [8] Bragg, W. H. Philos. Mag. 1915, 30, 305.
- [9] Nishikawa, S. Proc. Tokyo Math.-Phys. SOC. 1915, 8, 199.
- [10] P. Lavela, J.L. Tirado, J. Power Sources 172 (2007) 379.
- [11] T. Pannaparayil, R. Marande, S. Komarneni, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5641.

- [12] D.H. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, K.H. Kim, Solid State Commun. 96
- [13] White WB, De Angelis BA, Spectrochim Acta, 23A(1967)985-995.
- [14] Challa S. S. R. Kumar, "Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", Springer-Verlag, USA, 2012.
- [15] Wang WH, Ren X, J. Crystal Growth, 289(2006)605608.
- [16] Soler MAG, Melo TFO, da Silva SW, Lima ECD, Pimenta ACM, Garg VK, Oliveira AC, Morais PC, J. Magn. Magn. Mater, 272276(2004)23572358.
- [17] Jacintho G.V.M., Brolo A.G., Corio P., Suarez PAZ, Rubim JC (2009), J. Phys. Chem. C, 113(2009)76847691.
- [18] Shemer G., Tirosh E., Livneh T., Markovich G., J. Phys. Chem. C, 111(2007)1433414338.
- [19] Ayyappan S., Mahadevan S., Chandramohan P., Srinivasan MP, Philip J., Raj B., J. Phys. Chem. C, 114(2010)63346341.
- [20] E. F. Kneller and F. E. Luborsky, J. Appl. Phys. 34 (1963) 656-658.
- [21] M. Knobel, L. M. Socolovsky and J.M. Vargas, Rev. Mex. de Fís. E, 50(1), 2004.
- [22] Barron López, J. Francisco, "Efectos de la interacción magnética en las partículas de ferrita de cobalto obtenidas por el método de sol-gel", UNAM México, 2007.
- [23] A. H. Morrish and S. P. Yu, J. Appl. Phys., 26 (1955).
- [24] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj, J. Phys. Chem. C 113(2009)590.
- [25] Verble JL, Phys. Rev. B 9, 5236(1974)5248.

- [26] M.A. Ahmed, A.A. EL-Khawlani, J. Mag. and Magn. Mat., 321 (2009) 19591963.
- [27] S. Rana, J. Philip, B. Raj, Mat. Chem. and Phys., 124 (2010) 264269.
- [28] S.B. Darling, S.D. Bader, J. Mat. Chem., 15 (2005) 4189.
- [29] M.H. Yousefi, S. Manouchehri, A. Arab, M. Mozaffari, Gh.R. Amiri, J. Amighian, Materials Research Bulletin, 45 (2010) 17921795.
- [30] S.R. Dave, X. Gao, Monodisperse Magnetic Nanoparticles for Biodetection, Imaging, and Drug Delivery: A Versatile and Evolving Technology, vol. 1, John Wiley and Sons, Inc., 2009. 583609.
- [31] R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, J. Mag. Magn. Mat., 288 (2005) 470477
- [32] Fetisov, Y.K., Bush, A.A., Kamentsev, K.E., Ostashchenko, Y., Srinivasan, IEEE Sens. J., 6 (2006), 935938.
- [33] Priya, S., Ryu, J., Park, C-S., Oliver, J., Choi, J.-J., Park, D-S., Sensors, 9 (2009), 63626384.
- [34] Yue Zhang, Di Yin, Young Liu, ChunLong Fei, Rui Xiong, Jing Shi, Gaolin Yan, J. Magn. Magn. Mat., 322(2010)3470-3475.
- [35] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [36] P.H. Walker, J.G.Thompson, Proc. Am. Soc. Test Mater. 22(Part II)(1922)464.
- [37] A. G. Emsile, F. T Bonner and L. G. Peek, J. Appl. Phys. **29** 858 (1958)
- [38] D. E. Bornside, C. W. Macosko et al, J. Imaging Tech. **13** 122 (1987)

- [39] R. K. Yonkoski and D. S. Soane, *J. Appl. Phys.* **72** 725 (1992)
- [40] Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25, Pag. 22, 1971.
- [41] Niranjan Sahu, B. Parija and S. Panigrahi, *Indian J. Phys.* **83(4)** 493-502(2009)
- [42] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49(7)(1978)3393.
- [43] E.M. Sparrow, J.L. Gregg, *J. Heat Trans.* 82(1969)94
- [44] D.E. Bornside, R.A. Brown, P.W. Ackmann, J.R. Frank, A.A. Tryba, F.T. Geyling, *J. Appl. Phys.* 73(1993)585.
- [45] Xing Liu and Charles T. Prewitt, *Phys. Chem. Minerals*, 17(1990)168-172.
- [46] Kittel C., *Phys. Rev.*, **73** (1947)155.
- [47] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva and M.T. de Oliveira, *J. of Raman Spectroscopy*, Vol. **28** (1997)873-878.
- [48] M. E. Mata-Zamora, M. Montiel, G. Alvaréz, J.F. Barrón, H. Arriola, *J. Magn. and magn. mat.*, 2007.
- [49] F. K. Lotgerling, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 113 (1959).