



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

“Formación y caracterización de cúmulos y películas metálicas de cobalto”

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

PRESENTA
Q. FELIPE ISAÍAS MARTÍNEZ VADO

TUTOR
DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR
DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 mi familia por todo el apoyo que me han brindado para estudiar.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Física por construir a mi crecimiento profesional.

A la Dra. Margarita Rivera Hernández por su dirección en la realización de esta tesis.

A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada por sus observaciones y comentarios realizados para la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre por sus observaciones y comentarios realizados para la elaboración de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada para estudiar la maestría en ciencia e Ingeniería de Materiales. Número de becario: 261879

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la amplia asesoría prestada en el estudio electroquímico realizado en el presente trabajo, así como por su apoyo en el préstamo de equipo y material para el crecimiento de cúmulos metálicos de cobalto.

Al Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del IFUNAM por el uso de los microscopios empleados en la caracterización de las películas elaboradas en este trabajo.

Al I.Q. Mario Monroy Escamilla, técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

Al Dr. Oscar Felipe Amelines Sarria por su ayuda en la obtención de imágenes de microscopía de efecto túnel, así como por la obtención de espectros I vs. V por la técnica espectroscopía de efecto túnel y por sus aportaciones en el análisis de estos espectros, así como sus valiosas observaciones y comentarios.

Al M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega , técnico académico del LCM-IFUNAM, por su apoyo en la adquisición de imágenes mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido.

Al I. Diego Armando Quiterio Vargas por el apoyo en la elaboración de los sustratos de oro utilizados en el presente trabajo.

CONTENIDO

1.1. ÍNDICE DE FIGURAS	V
1.2. ÍNDICE DE ECUACIONES	VIII
1.3. ÍNDICE DE TABLAS	IX
CAPÍTULO 1.	1
1.1. RESUMEN.....	1
1.2. HIPÓTESIS.....	1
1.3. OBJETIVO GENERAL	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN	5
3.1. Cobalto	5
3.2. Cúmulos y películas delgadas.....	5
3.3. Técnicas de formación	8
3.4. Celda Electroquímica	11
3.5. Reacciones electroquímicas controladas por transferencia de masa	12
3.6. Reacciones electroquímicas controladas por escalones de potencial	13
3.7. Propiedades magnéticas.....	13
3.8. Modelos teóricos para transiciones de fase	18
3.9. Propiedades eléctricas de la interface.....	21
3.10. Técnicas de caracterización de cúmulos y películas metálicas	21
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	29
4.1. Formación de cúmulos y películas	29
4.2. Caracterización de cúmulos y películas.....	31
4.3. Modelos teóricos y computacionales.....	33
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	37
5.1. Técnicas Electroquímicas.....	37
5.2. Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	43
5.3. Microscopía de fuerza atómica, AFM.....	46
5.4. Microscopía de fuerza magnética, MFM	58
5.5. Microscopía de efecto túnel, STM	64
5.6. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Aharoni.....	69
5.7. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de OOMMF.....	73
CAPÍTULO 6. DISCUSIÓN.....	79
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	83
7.1. Técnicas Electroquímicas.....	83
7.2. Técnicas microscópicas.....	83
7.3. Modelos de transición magnética.....	84
REFERENCIAS	85

1.1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.1. Estructuras cristalinas del cobalto	5
Figura 3.2.1. Modelos ideales de crecimiento multicapa	8
Figura 3.4.1. Celda de tres electrodos	12
Figura 3.10.1. Esquema de los principales componentes de un microscopio de fuerza atómica.....	23
Figura 3.10.2. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido	27
Figura 4.1.1. Potenciostato BAS 100/w electrochemical Analyser	29
Figura 4.1.2. Celda electroquímica de tres electrodos	30
Figura 4.2.2. Microscopio de prueba de barrido modelo JSPM4210	32
Figura 5.1.1. Voltamperometrias ciclicas obtenidas a partir de los sistemas ITO /0.01M CoSO ₄ + 1.0 M Na ₂ SO ₄ (línea azul) y Au /0.01M CoSO ₄ + 1.0 M Na ₂ SO ₄ (línea verde). El potencial de barrido inició en 600 mV hacia la zona catódica y finalizó en -1300 mV, el barrido inverso se realizó desde -1300 mV hasta 600m V. La velocidad de barrido fue de 20 mV s ⁻¹ . Los picos catódicos y anódicos se indican en la figura.....	38
Figura 5.1.2. Transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema 0.01M CoSO ₄ + 1.0 M Na ₂ SO ₄ sobre un electrodo de Au policristalino y uno de ITO.	39
Figura 5.1.3. Cronoamperometría de los depósitos obtenidos a partir del sistema 0.01 CoSO ₄ +1.0 M Na ₂ SO ₄ sobre un electrodo ITO y Au policristalino.	40
Figura 5.1.4. Comparación de los transitorios experimentales mostrados en la Figura 5.1.3. y los teóricos generados (línea discontinua) a través de la Ecuación 5.2.1.1. La velocidad de nucleación sobre oro fue de 0.0018 núcleos s ⁻¹ •cm ² mientras que sobre ITO resulto ser de 2.062 núcleos s ⁻¹ •cm ²	42
Figura 5.1.5. Cronoamperometría para los depósitos de Cobalto	43
Figura 5.2.1. Imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido de los depósitos de cobalto sobre ITO y Au.....	43
Figura 5.2.2. Depósito de Co/ITO, tiempo de depósito 540 s, V= -820 mV	44
Figura 5.2.3. Análisis por EDS de la Figura 5.2.2.	45
Figura 5.3.1. Imágnes por microscopia de fuerza atómica de los sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au.....	46
Figura 5.3.2. Imágenes de los depósitos de Co/ITO en función de potencial, en cada potencial se indica la rugosidad asociada. El código de color asociado a la escala de alturas de las imágenes mostradas se presenta a la derecha.....	47
Figura 5.3.3. Imágenes de los depósitos de Co/Au en función de potencial, en cada potencial se indica la rugosidad asociada. El código de color asociado a la escala de alturas de las imágenes mostradas se presenta a la derecha.....	48
Figura 5.3.4. Histogramas de distribución de alturas y diámetros obtenidos a partir de las imágenes de AFM de los cúmulos de cobalto sobre ITO.....	49
Figura 5.3.5. Histogramas de distribución de alturas y diámetros obtenidos a partir de las imágenes de AFM de los cúmulos de cobalto sobre Au.....	51
Figura 5.3.6. Rugosidad de ITO y Au en función del voltaje aplicado.....	52

Figura 5.3.7. Prueba de inmersión de ITO en baño electroquímico, disolución 0.01 M CoSO_4 + 1.0 M Na_2SO_4	54
Figura 5.3.8. Imágenes por AFM del cobalto depositado sobre ITO en función del tiempo de depósito	55
Figura 5.3.9. Histogramas de distribución de diámetros a la izquierda, histogramas de distribución de alturas a la derecha. Los histogramas corresponden al análisis de imágenes de AFM para el depósito de cobalto sobre ITO a un potencial de -820 mV a tiempos de 1, 15, 150 y 540 s	56
Figura 5.3.10. Rugosidad de la superficie de los depósitos Co/ITO en función el tiempo	57
Figura 5.4.1. Imágenes por MFM de los depósitos de Co/Au de acuerdo al potencial de depósito.....	59
Figura 5.4.2. Imágenes por MFM de los depósitos de Co/ITO de acuerdo al potencial de depósito.....	60
Figura 5.4.3. Diagramas de fase magnética para los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO. Los monodominios magnéticos se encuentran marcados en color rojo, mientras las zonas de multidominios magnéticos se denotan con marcas color negro.....	61
Figura 5.4.4 Diagramas de fase magnética para los cúmulos de cobalto depositados sobre oro. Los monodominios magnéticos se encuentran marcados en color rojo, mientras las zonas de multidominios magnéticos se denotan con marcas color negro.....	62
Figura 5.5.1. Imágenes de STM tomadas en la misma región correspondientes al depósito a -820 mV de Co/ITO. El tamaño de imagen es 500x500 nm. La cruz verde representa la región donde se tomó el espectro de STS, cúmulo y película respectivamente.....	64
Figura 5.5.2. Imágenes de STM tomadas en la misma región correspondientes al depósito a -820 mV de Co/Au. El tamaño de imagen es 500x500 nm. La cruz verde representa la región donde se tomó el espectro de STS, cúmulo y película respectivamente.....	64
Figura 5.5.3. Curva de I vs. V de Co/Au a -860 mV. La curva en color negro corresponde a la zona de cúmulo, mientras que la curva en color rojo corresponde a la zona de película.....	65
Figura 5.5.4. Curva de I vs. V de Co/ITO a -820 mV, en color rojo y -920 mV, en color negro.....	66
Figura 5.5.5. Curva de I vs. V de Co/ITO a -820 mV. La curva en color rojo corresponde a la zona de cúmulo, mientras que la curva en color azul corresponde a la zona de película. La curva en color verde corresponde a un sustrato limpio de ITO.....	66
Figura 5.5.6. Curvas correspondientes a la primera derivada de las curvas presentadas en la Figura 5.5.5. La curva en color verde corresponde a un sustrato limpio de ITO, un material semiconductor, los valores para los cuales la derivada toma un valor de cero corresponden a la brecha energética.....	67
Figura 5.5.7. Comparación de la curva de I vs. V de cúmulos de cobalto crecidos sobre ITO y Au.....	68

Figura 5.6.1. Diagramas de transición magnética de los depósitos de cobalta sobre ITO, la curva en color verde representa la altura de transición magnética predicha por el modelo de Aharoni.....	70
Figura 5.6.2. Diagramas de transición magnética de los depósitos de cobalta sobre Au, la curva en color verde representa la altura de transición magnética predicha por el modelo de Aharoni.....	71
Figura 5.7.1 Diagrama de transición magnética teórico construido por el modelo de OOMMF, cada punto corresponde a la simulación de un cúmulo de cobalto. La curva verde representa el modelo de Aharoni. Una imagen en un solo tono corresponde a un monodominio magnético, mientras que un multidominio magnético corresponde a una imagen con más de un tono.....	75
Figura 5.7.2. Diagrama de transición magnética teórico construido por el modelo de OOMMF, cada punto corresponde a la simulación de un cúmulo de cobalto. La curva verde representa el modelo de Aharoni. Una imagen en un solo tono corresponde a un monodominio magnético, mientras que un multidominio magnético corresponde a una imagen con más de un tono.....	76

1.2.ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 3.7.1.1	15
Ecuación 3.7.1.2	15
Ecuación 3.7.1.3	15
Ecuación 3.7.4.1	18
Ecuación 3.8.1.1	18
Ecuación 3.8.1.2	18
Ecuación 3.8.1.3	18
Ecuación 3.8.1.4	19
Ecuación 3.8.1.5	19
Ecuación 3.8.2.1	20
Ecuación 3.8.2.2	20
Ecuación 4.3.1.1	33
Ecuación 4.3.1.2	33
Ecuación 4.3.1.3	34
Ecuación 5.1.2.1	41
Ecuación 5.1.2.2	41
Ecuación 5.1.2.3	41
Ecuación 5.1.2.4	41

1.3. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.3.1. Parámetros de ajuste del modelo de computacional OOMMF.....	35
Tabla 5.6.1. Valores de contante de intercambio magnética obtenidas a partir del modelo de Aharoni de acuerdo al sustrato y potencial de depósito.....	71
Tabla 5.6.2 Valores medios de constante de intercambio magnética al 90 % de confianza	72
Tabla 5.7.1 Resultados obtenidos por el ajuste teórico por OOMMF a los resultados experimentales.....	77

Capítulo 1.

1.1. RESUMEN

En este trabajo, se crecieron por métodos electroquímicos cúmulos nanométricos de cobalto sobre superficies de óxido de indio y estaño (ITO) y oro (Au).

Empleando técnicas electroquímicas, de microscopia electrónica de barrido y de fuerza atómica, se estableció la presencia de cobalto en las superficies y se determinaron las formas y tamaños de los cúmulos a diferentes potenciales de formación. Usando espectroscopia de efecto túnel, fue posible determinar localmente mediante curvas de corriente contra voltaje, la presencia de una película de cobalto depositada sobre las superficies. Por medio de microscopia de fuerza magnética, se identificó el estado magnético local de los cúmulos obtenidos y se observó una transición magnética bien definida como función de su altura y diámetro. Ajustando los resultados experimentales a modelos teóricos, fue posible predecir la constante de intercambio magnético de los agregados. Finalmente, empleando los parámetros obtenidos experimental y teóricamente, fue posible por medio de un programa de simulación micromagnética reproducir los diagramas de transición magnética encontrados, y al mismo tiempo, obtener información intrínseca del estado magnético local de los cúmulos.

1.2. HIPÓTESIS

Los cúmulos metálicos de cobalto crecidos por métodos electroquímicos cambiarán sus propiedades magnéticas, morfológicas y electrónicas dependiendo de los parámetros de formación y su tamaño final.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades magnéticas locales de cúmulos de cobalto crecidos por técnicas electroquímicas sobre un metal y un semiconductor, y emplear modelos teóricos y de microsimulación magnética para explicar los resultados experimentales obtenidos

1.3.1. *Objetivos específicos*

- Crecer cúmulos de Co a diferentes tiempos y potenciales para conocer el tipo de crecimiento como función de los parámetros electroquímicos, en un metal (Au) y en un semiconductor (ITO).
- Estudiar la influencia del sustrato en la forma y propiedades de los cúmulos metálicos obtenidos sobre un sustrato metálico (Au) y un semiconductor (ITO).
- Estudiar la morfología de los cúmulos con técnicas de microscopía a diferentes etapas de crecimiento.

- Estudiar las propiedades electrónicas locales con microscopía de efecto túnel
- Estudiar las propiedades magnéticas locales de los cúmulos de cobalto empleando microscopía de fuerza magnética.
- Emplear modelos teóricos y computacionales para entender los resultados obtenidos.

Capítulo 2. Antecedentes

La estabilidad estructural, electrónica y propiedades magnéticas son tres importantes problemas que se encuentran estrechamente relacionados en el estudio de cúmulos de metales de transición. Todas estas propiedades están íntimamente relacionadas al tamaño del cúmulo. Experimentalmente, las geometrías y propiedades de cúmulos de menos de 10 nm resultan difíciles de determinar, a pesar de que es en estos tamaños, donde los cúmulos exhiben las propiedades electrónicas y magnéticas más interesantes. Algunos de los problemas principales desde el punto de vista experimental para determinar la geometría del cúmulo, están relacionados a la capacidad de medición de las técnicas actuales convencionales. Por ejemplo, muchos cúmulos son muy grandes para pruebas espectroscópicas, pero muy pequeños para pruebas de difracción. Aun así, en la actualidad existen muchos intentos para obtener las geometrías de cúmulos pequeños desde el punto de vista teórico y experimental^[1].

A pesar de que todos los metales de transición presentan propiedades físicas y químicas interesantes, aquellos que además muestran propiedades ferrromagnéticas, como el cobalto (Co), han mostrado tener muchas aplicaciones en diversos ámbitos tecnológicos.

Desde el punto de vista magnético existen estudios en donde los cúmulos de cobalto a escalas atómicas se han creado átomo por átomo a partir de la aglomeración en superficies, ya sea siguiendo modelos epitaxiales, o por reconstrucción de superficies. Ejemplos típicos son la formación de cúmulos de Co sobre Si[111]^{[2], [3]}, Au [111]^{[4], [5]} y Pt [111]^[6]. Por ejemplo, se han llegado a observar momentos orbitales muy grandes, 1.1 μB por átomo, para unas cuantas nanopartículas de Co sobre Pt. Además, se observó una ligera disminución del momento magnético al disminuir el tamaño del cúmulo en cuestión^[7].

A pesar de existir diversas técnicas de crecimiento de cúmulos metálicos, recientemente se han empleado técnicas electroquímicas para el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre superficies de carbón (carbón vítreo y carbón pirolítico) y algunos metales nobles (Au, Pt, etc). Este gran interés se justifica en el hecho de que las propiedades magnéticas del cobalto electrodepositado pueden ser modificadas alterando solo un parámetro en el baño de depósito resultando en el cambio de varios factores que afectan el comportamiento magnético. Es por ello que es difícil obtener materiales con las propiedades magnéticas deseadas o predecir el tipo de magnetización final del agregado^{[8], [9]}.

Es importante resaltar que la mayoría de los estudios de electrodepositos de cobalto se enfocan en aspectos tanto cinéticos como morfológicos, pero hay poco trabajo realizado para estudiar el comportamiento magnético de los agregados, así como su evolución magnética en función de sus dimensiones^[10].

De los pocos trabajos publicados sobre el tema, se encuentra el estudio de las propiedades magnéticas de Co sobre Si^[11], en éste artículo se muestra que existen diferentes estados magnéticos de acuerdo con el tamaño de los agregados. Recientemente, se realizaron estudios sobre las propiedades magnéticas de cúmulos de Co sobre grafito pirólitico y también se encontraron variaciones importantes del estado magnético en función del tamaño del cúmulo^[10].

Cabe señalar, que las aplicaciones de los nanocúmulos metálicos requieren de su colocación en matrices o superficies, que comúnmente modifican las propiedades de los cúmulos libres mediante una interacción partícula-soporte, por ejemplo, cambio en la hibridación, cambios en la geometría del material por el depósito, difusión y formación de aleaciones, entre otras^[7]. Así entonces, existe actualmente un interés generalizado del potencial que pueden tener los nanocúmulos en la producción de dispositivos y materiales magnéticos.

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de cúmulos de Co crecidos por técnicas electroquímicas sobre dos sustratos de diferentes características, un semiconductor, óxido de indio y estaño (ITO) y un metal, oro (Au). Se compara el efecto del sustrato en las morfologías de los agregados de cobalto, patrones de crecimiento, propiedades eléctricas y propiedades magnéticas locales entre ambos sistemas. Finalmente, los resultados experimentales se complementaron aplicando un modelo de simulación micromagnética para estudiar la distribución magnética de los agregados de cobalto para poder predecir un diagrama de fases magnético. Los resultados de las simulaciones se compararon con los resultados encontrados experimentalmente, lo cual permitió proponer un arreglo estructural a los cúmulos de cobalto.

Este procedimiento es novedoso, ya que se partió de las propiedades magnéticas locales de cúmulos individuales para predecir las propiedades estructurales intrínsecas de los agregados.

Capítulo 3. Introducción

3.1. Cobalto

El cobalto es un metal que se encuentra en la naturaleza en pequeña cantidad o en mezcla con otros metales y se utiliza para dar color al vidrio, cerámica y tintas entre otros, debido a su interesante color azulado cuando se encuentra como óxido de cobalto (II). En la actualidad, el cobalto se emplea en la fabricación de catalizadores, aleaciones para herramientas extremadamente duras, pigmentos, electrodos de baterías, aleaciones biocompatibles y para producir magnetos permanentes, entre otros. Así mismo, es un componente esencial de la vitamina B12, y por lo tanto, es benéfico para el organismo humano, aunque en grandes cantidades puede ser nocivo para la salud^[12].

El cobalto es un metal duro y brillante, está clasificado en la tabla periódica como un metal de transición, es buen conductor térmico y eléctrico, es ferromagnético al igual que solo dos metales más, que son el hierro y el níquel. El cobalto posee la temperatura de transición ferromagnético a paramagnético más alta (también llamada temperatura de Curie), la cual se da a 1115 °C. En la búsqueda de nuevos materiales ferromagnéticos usualmente se hacen aleaciones de este metal con otros elementos aunque su proporción siempre es menor debido a su poca disponibilidad y alto costo. El cobalto metálico posee dos alótropos, uno que predomina a temperaturas menores a 417 °C que es el hexagonal compacto (HCP), el otro es el cúbico centrado en la cara (FCC), el cual predomina a mayores temperaturas. En la práctica, la diferencia energética entre ambas estructuras es tan baja que es común encontrar mezclas de ambos arreglos^[13].

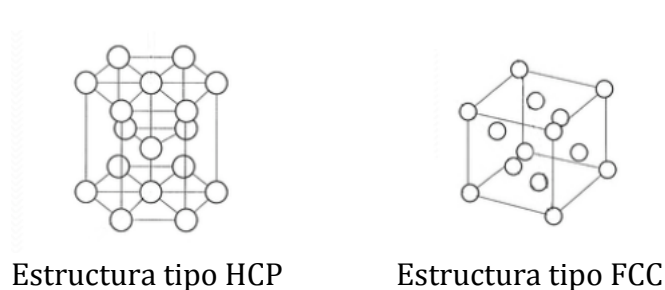


Figura 3.1.1. Estructuras cristalinas del cobalto

3.2. Cúmulos y películas delgadas

Un cúmulo se define como un conjunto de átomos metálicos los cuales pueden estar juntos mediante un enlace o por interacciones a través de un ligante, pero no tienen que estar necesariamente unidos por estas interacciones^[14]. Por otro lado, una película delgada es una capa en la cual la superficie es más grande comparada con el

volumen, por lo que se incrementa la razón de superficie y volumen. En general una capa delgada se expresa en función de un espesor que debe ser del orden de una escala característica o menor^[14].

Las primeras etapas en el crecimiento de una capa delgada involucran la llegada y el acomodo de los átomos depositados en la superficie (condensación), la migración de estos sobre el sustrato (difusión) y su agregación en dos dimensiones para formar islas de adátomos (nucleación). Es decir, la formación de una película delgada en sus etapas iniciales involucra la formación de cúmulos^[15].

Una vez que el átomo se encuentra en la superficie, la condensación se lleva a cabo mediante una serie de pasos, a través de los cuales, la energía cinética del átomo se transfiere al sustrato, el cual disipa la energía cinética mediante vibraciones de la red. Cuando un átomo se aproxima con una energía cinética inicial a una superficie, una vez cerca de la interfase, el átomo gana energía cinética debido a un potencial atractivo entre el sustrato y el átomo. La energía cinética ganada se asocia a la energía de cohesión^[15]. Dependiendo de la energía cinética del átomo que choca con la superficie, éste puede ser reflejado o puede quedar pegado a la superficie. En un proceso de pegado es necesario que el átomo pueda disipar una fracción suficiente de su energía total durante la colisión con el sustrato para ponerlo por debajo de la energía de adsorción. Una vez que el átomo es adsorbido, se convierte en un adátomo.

La condensación de un átomo en la superficie tiene como resultado una distribución aleatoria de adátomos, los cuales sirven como punto de partida para la evolución de la película delgada. Por otro lado, la difusión de adátomos a través de la superficie es un factor determinante en todas las etapas del crecimiento epitaxial, por que produce los mecanismos mediante los cuales los átomos se incorporan a los sitios requeridos para reproducir una estructura cristalina.

Las formas de las islas y la densidad de las islas dependen de las barreras de difusión superficial y las energías de enlace de los cúmulos. Todo ello en conjunto determina la densidad de adátomos. Sin embargo, para entender las formas de las islas esta información no es suficiente. Se deben considerar dos factores que son también determinantes en el proceso de crecimiento, los procesos atómicos en las orillas de las islas y los efectos del entorno local de las islas en el campo de difusión de los adátomos.

Mientras que el crecimiento de islas se considera esencialmente un problema de dos dimensiones, la morfología de una película multicapa se encuentra determinada no solamente por el transporte de átomos entre la capa atómica (transporte intracapas), sino también, del transporte de átomos entre diferentes capas atómicas (transporte intercapas). Adicionalmente a que las formas de las islas evolucionan con parámetros externos como la temperatura, la energía de activación a lo largo del borde y procesos atómicos a nivel local permiten el intercambio de átomos entre diferentes capas atómicas.

Existen cuatro modos ideales de crecimiento multicapa:

- Flujo de crecimiento por pasos; a pesar de una muy cuidadosa preparación superficial de un cristal mediante una reducción de los diferentes planos cristalinos, identificados a través de los índices de Miller, cierto número de planos permanecen separados por escalones atómicos en la superficie. Los escalones ocasionan la existencia de bordes en el mosaico del mono cristal, ya sean por limitaciones de perfección en el cristal o debido al proceso de corte o de pulido.

Para la superficie de un metal o para un semiconductor el espacio entre un escalón puede ser tan grande como 500 Å, y el espacio entre escalones (terrazas) puede ser de algunas cuantas micras. Sin embargo, a altas temperaturas, el tamaño del coeficiente de difusión de un adátomo y el tamaño crítico de núcleo pueden ser altos. Ello implica que el número de las islas es pequeño, por lo que el promedio de separación entre islas excederá el espacio entre las terrazas. Como consecuencia todos los adátomos son capturados por escalones y no se lleva a cabo la nucleación, bajo estas condiciones no se forman nuevos escalones en la superficie durante el crecimiento, los escalones se moverán lateralmente con una velocidad media impuesta por la velocidad de depósito y el tamaño entre los escalones.

A pesar de que es inevitable el flujo de escalones a altas temperaturas, es posible inducir un flujo de escalones a cualquier temperatura a través de grietas hechas intencionalmente. Lo anterior, puede suceder gracias a que la difusión de átomos aún se puede llevar a cabo bajo estas circunstancias. La grieta se debe generar de tal forma que la distancia entre ellas sea menor que la de la isla que se formará.

- Crecimiento capa por capa; al disminuir la temperatura comienza el crecimiento en forma de islas en las terrazas, siempre y cuando el tamaño de la isla sea menor que el de la terraza. En el caso de un transporte intercapas perfecto, todos los átomos incorporados a la isla lo hacen en el borde. Las islas coalescen y la nucleación de la segunda capa solo se lleva a cabo cuando la primera capa es completada. Las condiciones de nucleación de la siguiente capa son prácticamente las mismas a las de la capa anterior.
- Formación de montículos; la nucleación entre islas en la superficie original en las cuales el transporte entre capas se encuentra restringido conduce a la formación de montículos. Una vez que una isla se encuentra formada, los átomos que llegan a la parte superior de la isla formarán una nueva capa, sobre la cual una tercera capa nucleará, y así consecutivamente. La formación de montículos produce un incremento constante de capas atómicas expuestas y por tanto un incremento en la rugosidad en el frente de crecimiento. La diferencia entre el crecimiento capa por capa y formación de montículos se

define a través de la separación promedio entre islas en la primer capa ya que esta define el desplazamiento lateral inicial.

- Crecimiento afín sobre sí mismo; a suficientemente bajas temperaturas la difusión de adátomos se restringe efectivamente, en este régimen el crecimiento de los átomos se mantiene en el lugar de depósito. Similar a la formación de montículos, la rugosidad se incrementa durante el crecimiento, pero esto no se encuentra asociado a la longitud característica de crecimiento lateral. En cambio, la morfología aparenta ser aleatoria, con fluctuaciones en el espesor de la capa, los cuales se pueden observar en un intervalo amplio de longitudes. Este tipo de películas presenta una morfología estadísticamente similar en las direcciones verticales y horizontales. En crecimiento por formación de montículos o por afinidad sobre si mismo se observa un escalamiento dinámico, ello quiere decir, que las morfologías en etapas tempranas o a etapas maduras del crecimiento son similares en dirección lateral o vertical y se pueden escalar por un factor dependiente del tiempo apropiado.

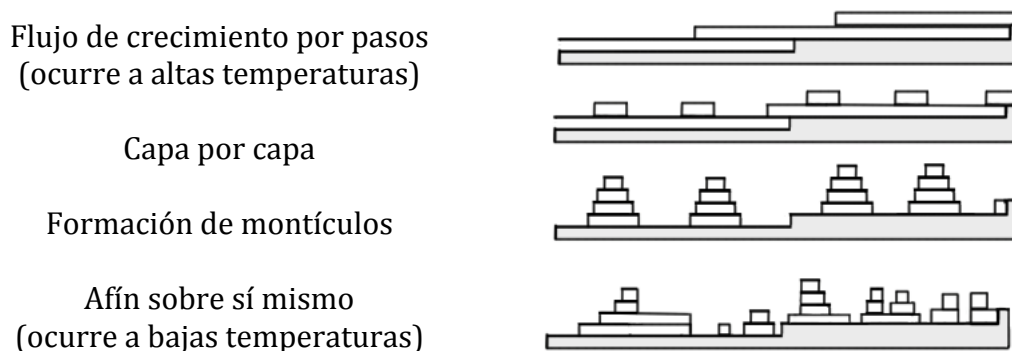


Figura 3.2.1. Modelos ideales de crecimiento multicapa

Estos modelos son idealizados, en muchos casos aparecen solamente en un intervalo determinado de espesor de la película.

3.3. Técnicas de formación

Las nanopartículas son agregados atómicos que se encuentran en un intervalo de tamaños que va desde 1-100nm. En particular, las nanopartículas de cobalto tienen gran aplicación en dispositivos de grabación óptica, sensores, conversión de energía solar, catálisis y dispositivos electrónicos, entre otros. Cabe destacar que su morfología, como lo son forma y tamaño, las propiedades superficiales, así como su composición química son de gran importancia para aplicaciones prácticas específicas. Los métodos más comunes en la preparación de nanopartículas se agrupan en dos métodos principales de preparación, los métodos físicos y los métodos químicos,

respectivamente. Entre los métodos químicos se pueden nombrar el método de impregnación húmeda, depósito por precipitación, coprecipitación, microemulsión, reducción fotoquímica, depósito químico en fase vapor, reducción electroquímica, entre otros. En los métodos físicos se pueden mencionar los métodos sonoquímicos, irradiación por microondas, depósito físico en fase vapor, rociado, haz molecular epitaxial, entre otros^[16].

En particular, en el presente trabajo se empleó el método de reducción electroquímica. Este método se emplea en el depósito electroquímico de metales puros o aleaciones y se conoce también con el nombre de galvanoplastia.

Existen muchas ventajas en la galvanoplastia comparada con el método de depósito químico o físico en fase vapor. La galvanoplastia es una técnica de bajo costo, baja temperatura, uniformidad en el espesor del depósito, así como también permite el diseño de depósitos sobre superficies no uniformes (por ejemplo: la habilidad de cubrir áreas específicas irregulares en una superficie).

La galvanoplastia involucra retos en cuanto a las interfaces metal/disolución, ya que involucra mecanismos de transferencia de carga que requieren ser bien entendidos y descritos^[17].

La interacción entre el sustrato y el metal a depositar puede jugar un papel muy importante en la calidad del depósito. Cuando el parámetro de red de ambos elementos es diferente, dos situaciones pueden observarse, el metal que se deposita inicialmente retendrá la estructura cristalina del sustrato, a pesar de que no sea la forma más estable. Esto se conoce como crecimiento epitaxial. En este caso, conforme el espesor de la capa depositada aumenta, se observa que la estructura cristalina se revierte a la estructura más estable del metal depositado. El estrés que genera el crecimiento epitaxial muchas veces es relajado por impurezas atómicas o por dislocaciones del metal.

Cuando las diferencias entre los parámetros de red entre el sustrato y el metal a depositar es muy grande, no se favorece el crecimiento epitaxial y en este caso se observa un crecimiento ordenado a sobrepotencial, seguido de una nucleación bidimensional en la superficie^[18].

En el caso de electrodeposiciones de cobalto provenientes de soluciones acuosas tales como CoSO_4 , CoCl_2 en matriz de Na_2SO_4 , entre otros, se ha observado que cuando se utilizan superficies metálicas como Cu, Ru, Ag y Pt sobre vidrio, existe una nucleación de tipo tridimensional y posteriormente un crecimiento controlado por difusión^[19]. En el caso de Co depositado sobre Pt/Si (100), se observó un proceso de nucleación instantánea seguida de un proceso limitado en 3D^[20]. Por otro lado, cuando se emplearon sustratos de carbón, como el carbón vítreo (GCE por sus siglas en inglés) y el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés), se observó un crecimiento tridimensional controlado por difusión^[9].

Por otro lado, la uniformidad del depósito también tiene que ver con la calidad de la superficie, esto es, si es buena o mala, ya que normalmente se tienen esquinas, orillas, grietas, entre otros defectos.

3.3.1. Depósito en la región subpotencial

El depósito a subpotencial es un proceso en el cual una mono capa metálica se deposita sobre un sustrato de un metal diferente en rangos de potencial que se encuentran en potenciales más positivos con respecto al punto de depósito reversible de un metal en una disolución del mismo metal^[17]. El depósito a subpotencial es un proceso que se auto regula, el depósito se completa tan pronto como la mono capa se genera. Sin embargo, en la literatura existen reportes de casos en los que más de una monocapa se deposita, pero es muy raro que se formen más de dos capas. A pesar de ello, aún en esos casos, el proceso se auto limita.

El depósito a subpotencial por definición es un depósito que ocurre a potenciales más positivos con respecto al potencial reversible de depósito de un metal en una disolución del mismo.

Al colocar el potencial en cualquier lugar en la región de subpotencial se obtiene solo fracción de recubrimiento. Por tanto, la isoterma de adsorción puede ser calculada al relacionar la fracción de recubrimiento con el potencial aplicado.

La formación de la monocapa a subpotencial es independiente de la geometría del sustrato, por lo que el espesor de la monocapa es uniforme a pesar de la forma de la superficie. En el caso de depósito a subpotencial cada sitio ocupado en la superficie del metal se vuelve totalmente inactiva (debido a que el potencial es positivo con respecto al potencial reversible); la barrera es tan efectiva debido a que la formación de capas subsecuentes se encuentra restringida termodinámicamente.

Los diferentes valores de ΔE_{UPD} se pueden asociar a la diferencia entre las funciones de trabajo entre los metales involucrados. Como es de esperarse, no todas las caras de un cristal son iguales, por lo que poseen una función de trabajo diferente.

La capa de depósito a subpotencial es algo que no se encuentra restringida a la región catódica, también es común en la región anódica. La capa originada a subpotencial es transparente a los electrones, y probablemente se debería tratar más como una extensión del metal que como una capa superficial de una sustancia extraña a la superficie. Aún no se tiene una explicación satisfactoria de cómo la monocapa a subpotencial modifica la superficie original.

3.4. Celda Electroquímica

En una celda electroquímica se llevan a cabo procesos reductivos y oxidativos. Cuando la corriente fluye del electrodo al electrolito se llama corriente reductiva, y cuando fluye del electrolito al electrodo se le nombra como corriente oxidativa.

Al mover el potencial de un electrodo de un estado de equilibrio (o de cero corriente) a un potencial más negativo, la reacción que se llevará a cabo primero (asumiendo cinética rápida para todas las reacciones posibles) será la que corresponde al par oxidante con el valor menos negativo de potencial de equilibrio, en este caso se genera una corriente reductiva. Cuando el potencial de equilibrio se mueve de su posición de cero corriente a un potencial más positivo, la reacción que se llevará a cabo primero (nuevamente asumiendo cinética rápida para todas las reacciones posibles) será aquella que corresponda con la que tenga el par más negativo de equilibrio, para este caso se genera una corriente oxidativa. En estas reacciones se asume un estado termodinámico, sin embargo, si se incluye la cinética de las reacciones, es posible que una reacción que no se encuentre termodinámicamente favorecida se lleve a cabo después de otra que esté menos favorecida, simplemente porque la reacción termodinámicamente desfavorable se lleva mucho más rápido que la favorecida, por lo que será esta la que se observe experimentalmente primero.

Sin embargo, en una celda electroquímica estos no son los únicos procesos. Existen particularmente dos tipos de procesos que ocurren en los electrodos.

- El primero está descrito cuando las cargas son transferidas a través de la interface electrodo/electrolito, esta transferencia electrónica causa oxidación o reducción. Debido a que estas reacciones se describen por la ley de Faraday se les llama procesos farádicos. Los electrodos en los que ocurren procesos farádicos algunas veces se les llama electrodos de transferencia de carga.
- El segundo tipo de proceso ocurre cuando bajo algunas condiciones en una interface electrodo/electrolito existe un rango de potencial en el cual no existen reacciones de transferencia de carga. Bajo esas condiciones, la reacción no se encuentra termodinámica o cinéticamente favorecida. Sin embargo, procesos tales como la adsorción y desorción pueden ocurrir, y la estructura en la interface electrodo-disolución puede cambiar con el cambio del potencial o de composición de la disolución. Estos procesos son no farádicos, por lo que a pesar de que no fluye carga en la interface bajo estas condiciones, es posible que existan corrientes externas cuando el potencial, el área del electrodo, o la composición de la solución cambian.

Ambos tipos de procesos, farádicos y no farádicos se producen cuando la reacción se lleva a cabo.

3.4.1. La celda de tres electrodos

Un método para medir cambios en la interface metal-disolución en el electrodo de trabajo es el que emplea un sistema de tres electrodos.

Una fuente variable de corriente se utiliza para pasar corriente a través del electrodo de trabajo y el contra electrodo. Los cambios en el potencial del electrodo de trabajo son medidos con respecto al electrodo de referencia, el cuál prácticamente no conduce corriente. De este modo la corriente fluye a través de un circuito (que incluye al electrodo de trabajo y al contra electrodo), mientras que el potencial resultante es medido a través de otro circuito (que consiste en el electrodo de trabajo y en el electrodo de referencia), por el cual la corriente es prácticamente cero.

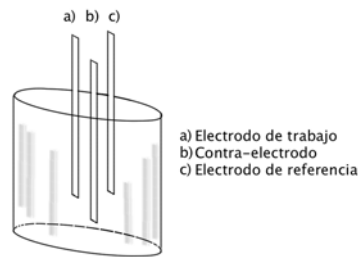


Figura 3.4.1. Celda de tres electrodos

3.4.2. Variables experimentales en una celda electroquímica

La investigación de un proceso electroquímico consiste en mantener algunas variables electroquímicas constantes y observar como otras variables en función de los cambios en variables controladas.

Las variables electroquímicas se pueden clasificar en variables del electrodo, de transferencia de masa, de disolución, eléctricas y en variables externas. Todas ellas en conjunto pueden cambiar la velocidad de reacción en el electrodo.

3.5. Reacciones electroquímicas controladas por transferencia de masa

Las reacciones electroquímicas más simples son aquellas en las que la cinética de todas las reacciones involucradas son muy rápidas comparadas con los procesos de transferencia de masa. En una reacción simple, como la descrita anteriormente, la reacción homogénea se pueden considerar en equilibrio, la concentración de las especies en la superficie involucradas en los procesos farádicos pueden ser relacionadas con el electrodo mediante la ecuación de Nernst, la cual permite predecir el potencial de reducción de un electrodo fuera de condiciones estándar^[21].

Una de las técnicas electroanalíticas más útiles y conocidas es la voltametría cíclica, la

cual permite determinar procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido triangular de potencial o ciclo al electrodo y se obtiene como respuesta una variación de la corriente a esta perturbación. Esta respuesta, da información de la reversibilidad del proceso en la celda electroquímica.

3.6. Reacciones electroquímicas controladas por escalones de potencial

Otro tipo de técnica electroanalítica se llama cronoamperometría, la cual permite medir la corriente obtenida de una reacción con respecto al tiempo de respuesta a un pulso de potencial. Debido a que este proceso es de tipo difusivo, la disminución en corriente refleja el cambio en gradiente de concentración en las proximidades del electrodo. En términos prácticos, esta técnica permite el crecimiento de núcleos metálicos sobre diferentes sustratos a potencial constante y a un tiempo fijo. Diferencias entre las formas de las curvas cronoamperométricas, permiten determinar el tipo y razón de crecimiento de un metal sobre una superficie dada.

3.7. Propiedades magnéticas

Un átomo se dice que es magnético si posee un momento magnético permanente, usualmente representado por un vector de módulo constante. Todas las sustancias se encuentran compuestas por arreglos de átomos que pueden ser magnéticos o no magnéticos.

Las principales clases de magnetismo en los materiales se determinan de acuerdo con su respuesta a un campo magnético externo y se clasifican en paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, superparamagnéticos.

De manera particular, los materiales ferromagnéticos, que corresponden a metales de transición como el cobalto, poseen momentos magnéticos permanentes y además existe una energía de intercambio positiva. La energía de intercambio es la energía que favorece el arreglo paralelo de los momentos magnéticos en el material con sus átomos vecinos. El efecto es el mismo que el de un campo magnético externo, llamado campo molecular o campo de intercambio. Al incrementar la temperatura en un material ferromagnético, existe una temperatura crítica en la cual se transita de un estado ferromagnético a un estado paramagnético. El cambio de comportamiento se debe a que la agitación térmica posee la suficiente energía para vencer la energía de intercambio que favorece la alineación de los momentos magnéticos.

Un dominio magnético corresponde a muchos átomos ordenados los cuales se encuentran espontáneamente magnetizados. Al aplicar un campo magnético externo a

un material que cuenta con dominios magnéticos, y que su magnetización total es cero, ocasiona que los momentos magnéticos de cada uno de los dominios se orienten en dirección del campo magnético externo, lo que modifica la distribución de dominios. Cuando el campo magnético externo es lo suficientemente grande tiende a saturar la magnetización del sistema.

Debido a que las propiedades magnéticas dependen fuertemente de varios parámetros intrínsecos del material, a continuación mencionaremos algunos de los cuales juegan un papel importante en el análisis que se llevo a cabo en este trabajo.

Una de las propiedades que afectan de manera determinante el comportamiento magnético (curva de histéresis y coercitividad, entre otros) de un material es la anisotropía magnética. Esta propiedad da información de la dependencia de las propiedades magnéticas en función de direcciones preferenciales dentro del material que se explica a través de la simetría local del entorno de átomos magnéticos.

La anisotropía magnetocristalina tiene un papel fundamental en las propiedades de la mayoría de los materiales. En cristales de tipo cúbico, la energía magnetocristalina está dada por los ejes de fácil magnetización en una serie de expansión en términos de los ángulos entre la dirección de magnetización y los ejes del cubo, $F = K_1(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots$, para fines prácticos, únicamente se consideran los dos primeros términos de la serie que están representados por las constantes de primer y segundo orden, K_1 y K_2 , respectivamente y cuyas unidades son ergs/cm³.

En el caso particular del cobalto metálico, se sabe que este presenta dos estructuras cristalinas, la hexagonal compacta (HCP por sus siglas en inglés) y la cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés). En cobalto en bulto, la estructura HCP es la más estable a temperaturas por debajo de los 417 °C y la FCC predominante a temperaturas por arriba de los 421 °C^[22]. En el caso macroscópico, se ha visto que ambas fases son muy diferentes ya que la estructura HCP presenta un solo eje de magnetización [0001], mientras que la estructura FCC exhibe cuatro ejes preferenciales [111]. Por otro lado, cabe señalar que la energía magnetocristalina de la estructura FCC es mucho menor que la HCP^[23].

Cabe señalar que en materiales con una baja anisotropía magnetocristalina, la configuración más estable depende de la forma y es por ello que se conoce como anisotropía de forma. Para una esfera, un elipsoide prolato, o un cilindro, los cuales son los casos clásicos de estos sistemas no uniformes sin configuración de dominios, se tiene estados de magnetización de rizado^[24, 25].

De acuerdo a esas comparaciones, una partícula elongada debe permanecer en un estado monodominio para volúmenes mucho mayores que una partícula esférica, ya que los efectos dipolares son menos importantes. En contraste, para un elipsoide oblato, la magnetización es forzada a mantenerse a lo largo del eje menor ya que el

efecto dipolar es más fuerte y el estado monodominio existe solo para partículas muy pequeñas. La magnetización en un material tiende a orientarse lo largo del eje de mayor dimensión^[25].

3.7.1. Interacciones de intercambio

Otra propiedad que determina el estado magnético de un sistema es la interacción de intercambio, la cual es de origen cuántico y de naturaleza electrostática. Es muy fuerte pero actúa solamente con los momentos vecinos y decrece rápidamente con la distancia, es decir, este tipo de interacción domina a cortas distancias. En un sistema ferromagnético, los momentos magnéticos se tienden a alinear paralelamente favoreciendo una magnetización uniforme. Sin embargo, su influencia es débil a grandes distancias, por lo que permite una independencia mutua si los momentos se encuentran lo suficientemente lejos.

La interacción de intercambio entre dos espines vecinos, S_i y S_j , está descrita por el Hamiltoniano propuesto por Heisenberg:

$$H = -2JS_i \cdot S_j \quad \text{Ecuación 3.7.1.1}$$

Donde J es la integral de intercambio, la cual mide la intensidad de la interacción.

La energía de intercambio esta dada por:

$$\frac{E}{V} = \frac{JS^2}{a} \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] \quad \text{Ecuación 3.7.1.2}$$

dónde $V=a^3$ y $m=M/M_s$

El coeficiente JS^2/a se conoce como la constante de intercambio o constante de dureza magnética, A_{ex} , es proporcional a la integral de intercambio J , y se mide en J/m o erg/cm. Este coeficiente representa el valor de la interacción de intercambio, por lo que mide la dificultad de que un espín se desvíe de la dirección del campo de intercambio. Para una red cúbica es:

$$A_{ex} = \frac{nJS^2}{a} \quad \text{Ecuación 3.7.1.3}$$

n toma un valor de 1 para una red cúbica simple, 2 para bcc, y 4 para FCC^[26].

El campo de demagnetización, como su nombre lo indica, es el campo magnético que se genera dentro de un material por efecto de la magnetización, el cual se opone al campo impuesto para reducir el momento magnético total en el sistema. El campo de demagnetización es el responsable de la anisotropía de forma.

La energía de un sistema ferromagnético no puede corresponder a un mínimo absoluto de energía, dado que la interacción dipolar y la de intercambio tienen objetivos diferentes. La coexistencia de estas interacciones se debe a que cada una

tiene una zona de influencia. A distancias cercanas domina la interacción de intercambio, mientras que a distancias más lejanas domina la interacción dipolar. La distancia de intercambio separa la zona de influencia entre ambas energías.

Debido a que un material ferromagnético (en la ausencia de un campo externo) tiene una magnetización espontánea, se espera que toda la muestra tenga un momento magnético permanente. Sin embargo, este no es el caso. Generalmente, un pedazo de hierro no atrae a otro pedazo de hierro (a excepción si ha sido previamente magnetizado). Pierre Weiss explicó este fenómeno al asumir que un material ferromagnético en una escala macroscópica (típicamente tamaños de más de un micrómetro) se encuentra dividido en dominios, por lo que a una escala macroscópica la resultante magnética podría ser nula. En un dominio magnético todos los momentos magnéticos se encuentran alineados.

Los dominios magnéticos se encuentran separados por paredes que consisten en planos atómicos en donde la orientación de los momentos magnéticos se modifican progresivamente de un dominio a otro.

La formación de dominios magnéticos es una consecuencia de la minimización de la energía libre del material debido a contribuciones de la anisotropía magnetocristalina además de fuerzas de intercambio [27].

3.7.2. Capas magnéticas delgadas y multicapas

En capas magnéticas delgadas, los campos de demagnetización son muy importantes en dirección a la dimensión pequeña, es por eso que la magnetización en los dominios generalmente se orienta hacia el plano de la capa. Al reducir el espesor en una capa magnética delgada, los efectos de la interface como lo son; la reducción de átomos vecinos, el cambio de simetría, ocasionan una contracción o una dilatación en la celda cristalográfica, ello produce cambios en la estructura electrónica del material, lo que a su vez ocasiona que las propiedades magnéticas del material se modifiquen en comparación con las propiedades magnéticas del material en bulto.

Aunque las diferentes estructuras asociadas al cobalto están bien definidas por la temperatura en sistemas macroscópicos, de manera particular, se ha visto que cuando el cobalto se deposita en forma de película delgada o como cúmulos aislados, es posible encontrar ambas estructuras cristalinas coexistiendo a temperatura ambiente.

Estudios experimentales de películas de cobalto depositadas por técnicas electroquímicas, muestran planos cristalográficos preferenciales paralelos al plano de la superficie. Por otro lado, se ha visto que la mayor proporción de una de las fases cristalinas puede depender de los parámetros experimentales tales como tipo de electrolito soporte, el pH y el tipo de sustrato que se emplea para el depósito, entre otros[28].

En el caso de películas depositadas en medios acuosos de sulfatos, se han encontrado mayoritariamente estructuras de tipo HCP, sin embargo, cuando se emplean mezclas

de sulfatos con ácido bórico y otros compuestos, se observa una estructura tipo FCC^[29].

3.7.3. Efectos del sustrato en las propiedades magnéticas

En el caso del efecto del sustrato en las propiedades magnéticas de una película delgada, se ha visto que variaciones en el parámetro de la celda del material depositado (hasta un porcentaje pequeño) causan cambios en las propiedades magnéticas. En general, una contracción de la celda producirá que la banda electrónica se ensanche, por tanto una reducción en el momento magnético y en su estabilidad. Por el contrario, si existe una dilatación de la celda, tiende a incrementar el momento magnético del material.

El sustrato también puede ser capaz de estabilizar fases cristalográficas que no existen en el bulto del material, o que existen en condiciones extremas. Un caso que ha sido extensamente estudiado es el caso del hierro, que normalmente presenta una estructura cúbica centrado en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés) pero es posible estabilizar una fase FCC cuando se deposita sobre cobre. Las propiedades magnéticas de ambas fases son muy diferentes y son altamente sensibles al valor de las distancias interatómicas. Cálculos de estructura electrónica muestran que un pequeño cambio porcentual en el parámetro de red es suficiente para cambiar de un estado no magnético a un estado antiferromagnético^[30].

Además de las modificaciones estructurales, la elección del sustrato también puede tener una influencia directa sobre la estructura electrónica de la capa depositada. De hecho, algunos sustratos tienen muy poca o nula interacción con la capa depositada, mientras que otros, producen importantes efectos de hibridación entre los electrones de la capa magnética y los del sustrato. Los sustratos de metales nobles como (Ag, Au) o materiales aislantes (MgO, Al₂O₃) no interactúan con los electrones de las capas depositadas.

Por otro lado, el sustrato también puede tener efectos muy marcados en la anisotropía de la interface. Las capas delgadas de cobalto entre dos capas de Pd, Pt o Au, tienen un eje de magnetización perpendicular al plano de la capa. Este comportamiento magnético es muy inusual, ya que en una capa delgada la magnetización tiende a estar sobre el plano de la capa depositada. La anisotropía magnética perpendicular observada en estos sistemas se puede aplicar con efectos magneto ópticos, por lo que estos materiales pueden tener propiedades magneto ópticas útiles para dispositivos de almacenamiento^{[31],[32]}.

3.7.4. Anisotropía magnética de capas delgadas

La energía de anisotropía es la dependencia de la energía magnética de un sistema con la dirección de magnetización en la muestra. Las capas delgadas tienen grandes cambios en la energía de anisotropía. La razón de ello se debe a que su forma favorece

la orientación de la magnetización en el plano para reducir su energía dipolar, esta energía de anisotropía generalmente se conoce como anisotropía uniaxial:

$$E = -K \cos^2 \theta \quad \text{Ecuación 3.7.4.1}$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje normal al plano de la muestra. Por definición, un valor positivo de K implica un eje fácil de magnetización perpendicular al plano de la muestra ($\theta = 0$), por el contrario, un valor negativo de K corresponde a un eje fácil de magnetización sobre el plano ($\theta = \pi/2$). A pesar de que la anisotropía sobre el plano se observa algunas veces, la anisotropía uniaxial es característica de las capas delgadas.

3.8. Modelos teóricos para transiciones de fase

3.8.1. Modelo para partículas ferromagnéticas elongadas y monodominios (Aharoni)

Existen diversos modelos que permiten explicar el cambio de un estado monodominio magnético a un estado de multidominio magnético de un cúmulo o agregado metálico^[33-36]. En particular, para este trabajo, se eligió el modelo de Aharoni^[37] el cual permite establecer la transición magnética en función del tamaño y geometría de un sistema, ya que éstas son variables que se pueden determinar fácilmente de manera experimental empleando técnicas de microscopia.

El modelo de Aharoni predice el orden magnético de partículas con una forma de elipse prolato (aunque puede extenderse a otras geometrías con las complicaciones que ello implica), es decir un elipse con un semieje mas largo que el otro. El modelo considera que el eje de fácil de anisotropía en el elipse prolato se encuentra paralelo al eje largo. Cuando éste esferoide se encuentra uniformemente magnetizado sobre el eje largo, su energía libre contiene solamente el término de la energía magnetostática, el cual se conoce como:

$$F_0 = \frac{1}{2} N_3 M_s^2 v \quad \text{Ecuación 3.8.1.1}$$

donde v es el volumen, M_s es la magnetización de saturación y N_3 es el factor de demagnetización el cual depende solamente de la razón geométrica del cúmulo, $m = (\text{altura}) / (\frac{1}{2} \text{diámetro})$, el cual se puede escribir como:

$$N_3 = 4\pi N_3^* / (m^2 - 1) \quad \text{Ecuación 3.8.1.2}$$

donde:

$$N_3^* = \frac{m}{2(m^2 - 1)^{1/2}} \ln \left[\frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right] - 1 \quad \text{Ecuación 3.8.1.3}$$

para obtener el nivel más bajo de energía que corresponde a un estado de magnetización uniforme, es necesario minimizar la energía de anisotropía.

El modelo propuesto por Aharoni llega a una solución en donde se encuentra una altura crítica tal que cantidades por debajo de este valor ($a < a_{c0}$), se tiene un estado de magnetización uniforme o monodominio magnético, por encima de este valor crítico se tiene un estado de magnetización no uniforme o de multidominio magnético, la altura crítica esta dada por:

$$a_{c0} = qA_{ex}^{1/2} / M_s \quad \text{Ecuación 3.8.1.4}$$

$$q = c \left[(\xi^2 - 1) / N_3 \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.8.1.5}$$

donde los parámetros c y ξ son determinados por la razón geométrica m a partir de los ejes del elipsoide.

El tratamiento en el modelo de Aharoni asume que la partícula está aislada y en forma de monodominio, ya que una fuerte interacción entre diferentes partículas podría cambiar el resultado apreciablemente. También, asume que el eje largo del elipsoide se encuentra paralelo al eje fácil de anisotropía, ya sea cúbico o uniaxial.

3.8.2. Modelo de OOMMF

Hoy en día, las simulaciones micromagnéticas permiten un profundo entendimiento de los efectos que tienen los campos aplicados en un material modelado a escalas intermedia entre los dominios magnéticos característicos y las distancias atómicas. Las aplicaciones más importantes de estas simulaciones están orientadas a conos ferromagnéticos^[38, 39], uniones de nano-magnetos Adeyeye^[40] y películas delgadas^[41, 42], entre otros.

De entre los diferentes programas que existen en el mercado, el modelo micromagnético de objetos orientados u OOMMF (por las siglas en inglés de Object Oriented MicroMagnetic Framework), es un programa modular de acceso libre desarrollado por la División de Matemáticas Aplicadas y Computacionales de los laboratorios de información tecnológica (ITL) y el Instituto Nacional de Estándar y Tecnología (NIST) en Estados Unidos^[43]. Este programa es capaz de simular el estado magnético de un material dentro de una red bidimensional compuesta por celdas con espines en tres dimensiones. Cabe señalar que en la actualidad este programa cuenta con más de 1500 citas y ha permitido corroborar de manera precisa resultados tanto experimentales como teóricos de diferentes materiales magnéticos^[10, 44-46].

En el programa OOMMF es posible introducir valores de magnetización de saturación, constante de intercambio, anisotropía magnetocristalina, geometría del material, así como definir el estado inicial de magnetización, la presencia o ausencia de un campo externo, entre otros, para representar las propiedades físicas del material bajo estudio.

Dada la descripción de un problema, el programa computacional interpreta la información para utilizarla en la ecuación de Landau-Lifshitz:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -|\gamma| \vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \frac{|\gamma| \alpha}{M_s} \vec{M} \times (\vec{M} \times H_{eff}) \quad \text{Ecuación 3.8.2.1}$$

donde M , H_{eff} , γ y α corresponden a la magnetización (A/m), campo efectivo (A/m), razón giromagnética (m/(A*s)) y el coeficiente de amortiguamiento (adimensional), respectivamente.

Cabe señalar que el campo efectivo H_{eff} se define como:

$$H_{eff} = -\mu_0^{-1} \frac{\partial E}{\partial M} \quad \text{Ecuación 3.8.2.2}$$

Aquí, E es la densidad de energía que es función de M como lo describe las ecuaciones de Brown, incluyendo la anisotropía, intercambio, magnetostática (demagnetización) y el campo aplicado (los términos de Zeeman).

La anisotropía y el campo magnético aplicado se ingresan al programa computacional asumiendo una magnetización constante en cada celda. La energía de intercambio se calcula utilizando un modelo de ocho vecinos por una interpolación lineal con condiciones de borde de Neumann. El tamaño real de la red es un número entero múltiplo del tamaño de red mínimo del sistema (longitud de intercambio), la selección del tamaño de la red se hace en función del tiempo de cálculo, ya que un tamaño de red muy pequeño, esto es, cercano al parámetro de red requiere de más tiempo de calculo que un tamaño de red más grande que sea un múltiplo entero del tamaño real. El campo de demagnetización se calcula mediante una descomposición de la magnetización contra la descripción de la celda proporcionada por el usuario para describir la interacción magnetostática de cada celda específica. Esta se descompone para evaluarse mediante técnicas de transformadas de Fourier (FTF). El programa es capaz de soportar distintas descripciones de celda proporcionadas por el usuario.

La ecuación de Landau-Lifshitz se integra utilizando una técnica de predicción de corrección de segundo orden del tipo de Adam. El lado derecho de la ecuación en el paso actual y en el pasado se extrapola hacia adelante de forma lineal, se integra a través del nuevo intervalo para obtener una predicción cuadrática de la magnetización para el paso siguiente. En cada paso los espines se normalizan de acuerdo con el valor de magnetización de saturación antes de realizar la evaluación de la energía y el campo efectivo. Ahora el lado derecho de la ecuación se evalúa de acuerdo con el valor predicho de magnetización, el cual se combina con el valor del paso que se encuentra en curso para producir una interpolación lineal de dM / dt a lo largo del nuevo intervalo. La ecuación se integra con estos nuevos valores para obtener un estado final de magnetización para el nuevo paso.

El paso es aceptado si la energía total del sistema disminuye y el error máximo entre el valor predicho y final para la magnetización es menor que el valor nominal. Si el paso es rechazado, entonces se reduce el tamaño del paso y se repite el proceso de

integración. Si el paso se acepta, entonces el valor entre el valor predicho y final de la magnetización se utiliza para ajustar el siguiente paso. No se asume una razón entre los pasos anteriores y el actual.

Se utiliza un método de solución de cuarto orden por el método de Runge-Kutta como predictor y corrector en caso de que el proceso falle.

Dado un campo aplicado, el proceso de integración continúa hasta alcanzar un punto de control. El punto de control puede ser un determinado número de iteraciones, tiempo de simulación, o por el valor máximo de $M \times H_{\text{eff}} / M_s^2$ que cae en un punto de control por valor de torque (que implique un punto de equilibrio).

3.9. Propiedades eléctricas de la interface

3.9.1. Interfaces metal/metal

Al poner dos metales en contacto, cada uno posee un nivel propio de energía de Fermi. Debido a la diferencia en las energías de Fermi entre ambos metales, los electrones se moverán del metal con el nivel más alto de energía de Fermi al metal con menor nivel de energía de Fermi hasta que el valor de energía sea el mismo en ambos lados de la unión. Debido al movimiento electrónico se generan cargas opuestas e iguales en ambos lados de la unión

3.9.2. Interfaces metal/semiconductor

Las interfaces metal/semiconductor han sido estudiadas por mucho tiempo, principalmente el enfoque del estudio se divide en dos grandes direcciones. Una dirección consiste en el estudio de la energía involucrada en la interface, especialmente en el mojado, adhesión y enlaces interfaciales. El trabajo que se ha hecho en esta dirección va encaminado a entender las reglas generales que obedecen las interacciones en las interfaces y sus enlaces. La otra dirección tiene que ver con el estudio de las propiedades eléctricas de la interface, por ejemplo las uniones Schottky. El contacto entre un semiconductor y un metal se encuentra muy estudiado, se sabe que al ponerlos en contacto se genera una barrera energética de Schottky en la interface y que las características del semiconductor dependen de la altura de la barrera energética. Hoy en día, el fenómeno de las barreras energéticas de Schottky es un área muy activa en la física de sólidos^[47].

3.10. Técnicas de caracterización de cúmulos y películas metálicas

En el estudio de nanopartículas depositadas, adsorbidas a un sustrato, es importante conocer el grado de agregación, tamaño, distribución y morfología de las partículas. Existen varias técnicas microscópicas para obtener esta información. El estudio de las

superficies depende del entendimiento de la reactividad superficial y de la estructura que determina la reactividad.

Sin embargo, para el estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de cúmulos metálicos existen técnicas que dan información macroscópica, como lo son la magnetometría de muestra vibrante, dispositivo súper conductor cuántico de interferencia, entre otras, mientras que otras proveen información sobre propiedades locales a escala nanométrica tales como la microscopia de fuerza atómica, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, microscopio magneto óptico Kerr, por mencionar algunas^[27].

En la actualidad, las técnicas que producen imágenes tridimensionales a muy alta resolución se agrupan con el término de microscopias de sonda de barrido (SPM por sus siglas en inglés). En este grupo de técnicas, la “P” o prueba, representa el tipo de fenómeno o efecto que se mide. Dentro de las microscopias más conocidas se encuentran la microscopia de fuerza de barrido o mejor conocida como microscopia de fuerza atómica (SFM ó AFM por sus siglas en inglés), la microscopia de barrido de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) y la microscopia de barrido de efecto magnético (MFM por sus siglas en inglés), entre otras.

Todas éstas técnicas presentan un sistema de medición muy parecido, pues como ya se mencionó, únicamente cambia el fenómeno físico que permite la detección de las propiedades de la superficie. Las imágenes que se obtienen de la morfología de las superficies son muy similares y son las únicas técnicas que permiten obtener imágenes tridimensionales a resoluciones de nanómetros (o incluso angstrom) de la superficie bajo estudio.

A continuación se mencionarán las características principales de las técnicas más importantes de microscopia de sonda de barrido que se emplearon en este trabajo.

3.10.1. Microscopia de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica es un método para observar la forma de una superficie en tres dimensiones, la resolución es de escala nanométrica. El AFM puede obtener imágenes de una diversidad muy grande materiales, suaves o duros, intéticos o naturales, sean opacos o conductores. La observación de las muestras usualmente se toma en condiciones ambientales normales, sin embargo, también se puede obtener una imagen en un medio líquido o en vacío. La imagen es un arreglo de puntos o pixeles en un arreglo bidimensional sobre la superficie y la medición se realiza mediante una punta solida.

En todas las técnicas de microscopia de fuerza atómica, una punta interactúa con la superficie de una muestra a través de fuerzas interatómicas de tipo Van der Waals.

La punta está compuesta por un cuerpo rectangular y un brazo que se extiende a lo largo de su eje mayor. Usualmente los brazos tienen forma en “V” o rectangular, se usan dependiendo del tipo de propiedad o material que se quiere medir y normalmente están recubiertas por un metal reflejante para mejorar la señal de

detección. En el extremo inferior del brazo, se tiene una pirámide de base cuadrada o circular, la cual detecta las interacciones con la superficie. Usualmente las pirámides son de Si_3N_4 y la estequiometría exacta varía de fabricante a fabricante.

El movimiento del brazo en dirección hacia dentro y fuera de la superficie de la muestra se encuentra controlado por un cristal piezoeléctrico sobre la base donde se monta el cuerpo rectangular de la punta, éste movimiento se dice que es en la dirección del eje z. El movimiento del brazo se mide al incidir un haz de luz laser sobre el brazo el cual es reflejado hacia un fotodetector. Cualquier cambio en la posición del brazo ocasionará un cambio en la posición del laser incidente sobre el fotodetector. De esta forma se puede monitorear las deflexiones de la punta de prueba y obtener la morfología de la superficie bajo estudio.

La configuración más común de un fotodetector consiste en un fotodiodo dividido en cuatro secciones, con una línea divisora horizontal y otra vertical. La deflexión de la punta se calcula mediante la diferencia de señal de un cuadrante con respecto a otro.

El brazo se mueve sobre la muestra para realizar un escaneo de la superficie y en todo momento la posición del brazo es conocida por ello es posible registrar las posiciones relativas de la punta durante el proceso y trasladarlo a un mapa de pixeles a los cuales se les asigna un tono de acuerdo a el rango de alturas registradas durante la medición. El conjunto de todos estos pixeles genera una imagen de AFM en el ordenador, la cual se interpreta de acuerdo a la escala tonal que se asigna de acuerdo al rango de alturas registrado durante la medición.

Dependiendo del tipo de superficie de la muestra, el brazo puede variar en su composición y diseño. Se puede requerir un brazo duro o suave, una muestra dura requiere un brazo duro, una muestra suave requiere un brazo suave. Las composiciones de las pirámides empleadas son desde diamante, alambres de metal y poliméricos, entre otros.

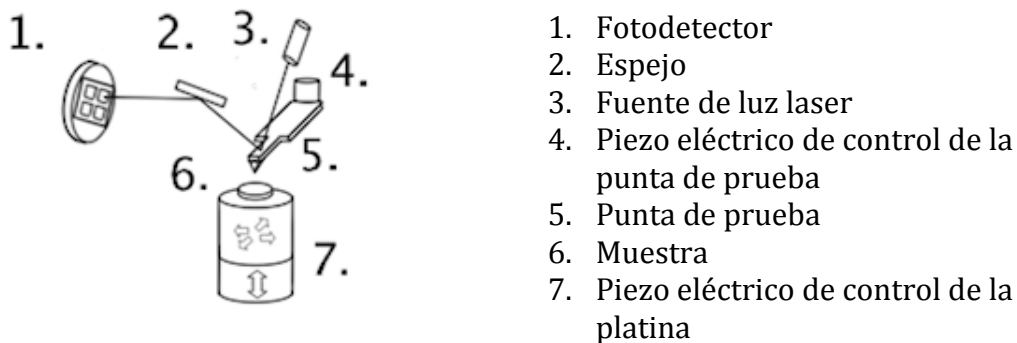


Figura 3.10.1. Esquema de los principales componentes de un microscopio de fuerza atómica

Dependiendo del tipo de material y la propiedad que se requiere medir, se pueden emplear 3 modos básicos de operación que se conocen como: modo de contacto, modo intermitente y modo de no contacto, los cuales se describirán brevemente a continuación.

- En el modo contacto, el brazo se mantiene a solo unos cuantos angstroms de la superficie de la muestra, las fuerzas interatómicas entre la pirámide y la superficie son repulsivas. Cuando la punta de prueba hace contacto físico con la superficie de la muestra el brazo se moverá en el eje z con respecto a su posición inicial, este desplazamiento será proporcional a la fuerza que actúa sobre la punta de prueba. La fuerza que siente la punta sigue la ley de Hook, donde la k corresponde a la constante de resorte del brazo. En este tipo de barrido, la punta se encuentra sobre la superficie bajo una fuerza constante. En el modo de fuerza constante la deflexión del brazo es fija y el movimiento del escáner en el eje z se usa para generar la imagen. En el modo contacto es posible alcanzar imágenes de resolución atómica. El brazo para el modo de contacto debe ser lo suficientemente suave para poder flexionarse por fuerzas muy pequeñas y lo suficientemente fuerte para no ser susceptible a las inestabilidades de vibración.
- En el modo intermitente, al brazo se le permite oscilar libremente a una frecuencia fija cercana a la de resonancia. Cuando la oscilación ocurre cerca de la superficie, la punta de prueba repetidamente se encontrará con la superficie, lo cual restringirá la amplitud de la oscilación. Mientras la superficie se barre, la amplitud de oscilación del cantiléver variará al encontrar cambios en la topografía. Mediante el uso de un sistema de retroalimentación para variar la altura z del piezoeléctrico para poder mantener la amplitud constante, la topografía de una muestra se puede obtener de manera similar al modo de contacto. Si las superficies tienen diferentes propiedades mecánicas y adhesivas, las frecuencias de oscilación de la punta cambian, lo que causa un desplazamiento en la fase entre la frecuencia que se impone sobre el brazo. Este fenómeno se utiliza para generar imágenes de fase a partir de las imágenes de topografía, las cuales son capaces de mostrar cambios en las propiedades superficiales del material.
- En el modo no contacto, el brazo oscila de igual forma que en el modo de contacto intermitente, pero a una amplitud mucho menor. Al acercarse la punta de prueba a la superficie actúan fuerzas de largo alcance, como las de van der Waals y electrostáticas entre la punta y la muestra. Esto causa cambios principalmente en la frecuencia de oscilación del brazo. Debido a que la punta no se encuentra en contacto con la superficie de la muestra, el área de interacción entre la punta y la muestra se minimiza lo que permite aumentar la resolución potencial de la punta. Por tanto, este modo permite obtener resoluciones atómicas reales en condiciones ideales.

De manera general, independientemente del modo de trabajo, una imagen topográfica de fuerza atómica corresponde a un mapeo de colores arbitrarios en donde por convención, zonas claras corresponden a zonas altas de la imagen mientras que zonas oscuras representan valles o depresiones de la superficie.

3.10.2. Microscopia de efecto túnel

Es una técnica para determinar las propiedades electrónicas y estructurales locales de las superficies a resolución atómica, se le llama STM por sus siglas en ingles.

El efecto túnel es un fenómeno cuántico que se presenta entre dos materiales conductores cuando se aplica una diferencia de potencial entre ellos al estar separados unos cuantos angstroms. En este proceso, electrones libres cuyos estados energéticos se encuentran en el nivel de Fermi pueden contribuir para el tunelaje. El tunelaje se lleva a cabo de un nivel más alto de energía a un nivel vacío más bajo. Algunos estados electrónicos no son accesibles debido al principio de exclusión de Pauli o por que se encuentran vacíos (brecha de energía).

Debido a que la corriente túnel disminuye rápidamente con la distancia, en la práctica solo se puede observar la corriente túnel a distancias menores de 10 angstroms de separación.

El control de la punta de prueba debe ser muy preciso debido a la fuerte dependencia de la corriente con la distancia, por lo que se emplea un material piezoeléctrico para este fin. Al mover la punta sobre la muestra, un circuito de retroalimentación ajusta la distancia o la corriente entre la muestra y la punta de modo que esta permanezca constante. En el método de altura constante, se mantiene también constante el voltaje para obtener la dependencia de la corriente de acuerdo a la densidad electrónica de estados del material. Al mantener la distancia constante, se obtiene la morfología de la superficie en tres dimensiones. Por otro lado, cuando se mide la corriente en solo un punto y se barre el potencial, se obtiene como respuesta una corriente túnel, la cual da información sobre la estructura electrónica local de la muestra. A esta técnica se le conoce con el nombre de espectroscopia de efecto túnel, STS por sus siglas en inglés.

De manera general, una imagen topográfica de efecto túnel corresponde a un mapeo de colores arbitrarios en donde zonas claras corresponden a zonas altas de la imagen mientras que zonas oscuras representan valles o depresiones de la superficie.

3.10.3. Microscopia de fuerza magnética

La microscopia de fuerza magnética es una variante de la microscopia de fuerza atómica. Se utiliza para observar y medir la distribución de campo magnético de una muestra. Existen diferencias importantes en ambas técnicas, una de ellas consiste en que en MFM se emplea una punta típica de AFM recubierta con una película de aproximadamente 30 nm de espesor de una aleación de CoCr. Esta película se orienta magnéticamente de forma perpendicular al brazo previo al estudio del material. La

fuerza magnética a la que se somete la punta de prueba como respuesta a la interacción con el material magnético de la muestra se detecta por las pequeñas flexiones que experimenta la punta de prueba con respecto a las registradas topográficamente.

Existe un modelo propuesto en la tesis doctoral de M. Barthelmess que permite calcular imágenes de fuerza magnética (MFM). La punta magnética se aproxima como un dipolo magnético a una altura sobre la muestra. El dipolo tiene una magnetización constante y sus polos son perpendiculares a la superficie. El campo generado se toma en cuenta en cada una de las celdas de la muestra y se calcula la fuerza resultante del dipolo^[48].

Existen principalmente dos métodos para controlar la distancia de la punta a la muestra en microscopia de fuerza magnética, el primer consiste en mantener la interacción magnética entre la punta de prueba y la muestra constante, por tanto, la señal magnética se deduce por la variación de la distancia de la punta a la muestra. El segundo consiste en mantener la distancia constante entre la punta de prueba por un método no magnético, es decir, por algún otro tipo de interacción como lo son por ejemplo las interacciones de van der Waals. Cuando la punta de prueba barre la muestra, un camino se obtiene por el registro del voltaje suministrado al piezoeléctrico y se graba, posteriormente se ajusta una distancia constante entre la punta de prueba y la muestra reproduciendo el camino previamente grabado. De este modo, a distancia de barrido constante, es posible separar las interacciones electrostáticas, van der Waals, de las interacción magnética que son de largo alcance.

En la obtención de imágenes por la técnica de fuerza magnética, el cantiléver oscila a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia. Al barrer la punta de prueba sobre una muestra se puede registrar un cambio en la fase de oscilación del cantiléver. De manera general, éste cambio se asocia a las interacción magnética atractivas y repulsivas entre la punta de prueba ubicada en el cantiléver y el sustrato. El cambio de fase se mide en grados. En una imagen de fuerza magnética, a cada cambio de fase se le asigna un código de colores que va de tonos oscuros a claros.

De manera general, una imagen de fuerza magnética corresponde a un mapeo de colores arbitrarios en donde zonas claras representan interacciones magnéticas repulsivas mientras que zonas oscuras representan interacciones magnéticas atractivas entre la punta y la muestra.

3.10.4. Microscopio Electrónico de Barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) emplea un haz de electrones para estudiar las propiedades de una superficie. El haz de electrones proviene de un filamento que puede estar hecho de diversos materiales como tungsteno o hexaboruro de lantano. El filamento funciona como cátodo al cual se le hace pasar una corriente directa, lo que provoca que se caliente a 2700 K aproximadamente y emita electrones mediante un proceso conocido como termo

emisión. Al aplicar una diferencia de potencial entre el cátodo y la muestra hasta 30 KV, los electrones se direccionan hacia la muestra.

Al chocar los electrones contra el material bajo estudio, se producen varias señales que son analizadas por diversos detectores para generar información del material. Las señales utilizadas en SEM para generar una imagen son los electrones secundarios y los retrodispersados.

Los electrones secundarios se producen cuando un haz incidente de electrones desplaza a algunos electrones de la capa de conducción que se encuentran débilmente ligados. Aunado a la baja energía de los electrones secundarios (<50eV) solo pueden escapar si se encuentran a una distancia aproximada de 10nm de la superficie. Ya que la intensidad de la señal detectada depende del ángulo entre el rayo y la muestra, esto nos dice que la señal de los electrones secundarios provee la más alta resolución de la información topográfica.

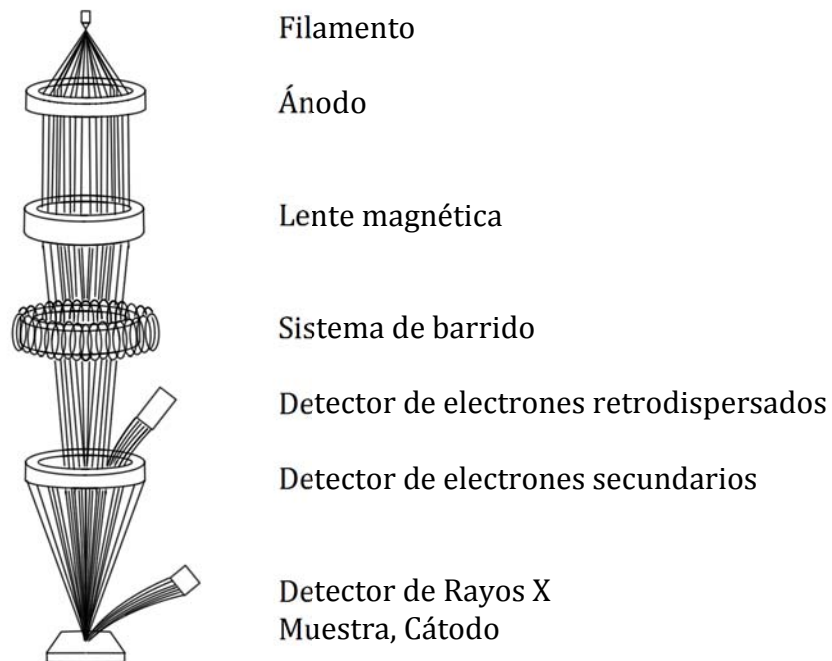


Figura 3.10.2. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido

En contraste, la señal de los electrones retrodispersados se produce por los electrones elásticamente dispersados, reflectados a ángulos entre 0° y 180° por los átomos de la muestra. Aquellos que son dispersados a ángulos mayores de 90° pueden volver a emerger de la superficie de la muestra aun con gran energía. Bajo condiciones similares de operación, esta señal se producirá para un volumen mayor que para la

señal de los electrones retrodispersados, por lo que dará una menor resolución de la información topográfica.

Sin embargo, los eventos de dispersión son más comunes con átomos de alto peso atómico (o si el haz incidente de electrones tiene una baja energía), por lo que la señal se puede utilizar para dar información acerca de la composición de muestras heterogéneas. Cuando el número atómico es mayor, la intensidad de la señal es mayor y por lo tanto esas zonas se ven más claras. A menor número atómico las zonas se ven más oscuras.

El detector de rayos X de dispersión de energías, recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector, se genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

Así entonces, el SEM es utilizado para ver la estructura de la superficie de los materiales dependiendo del equipo una resolución menor a 2 nm. También puede ser útil para determinar tamaño de partículas, forma y dispersión, así como composición y distribución con la ayuda de la señal característica de rayos X.

Capítulo 4. Metodología

4.1. Formación de cúmulos y películas

La formación de los cúmulos y películas sobre el ITO y Au se realizó mediante la técnica de potenciometría, para ello se utilizó un potenciostato marca BAS modelo Epsilon controlado mediante un ordenador con una interface BAS 100/w Electrochemical Analyser.



Figura 4.1.1. Potenciostato BAS 100/w electrochemical Analyser

4.1.1. Preparación de sustratos

Para este estudio, se emplearon dos sustratos para la formación de los cúmulos metálicos, óxido de indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés) y oro (Au). La limpieza tanto del óxido de indio y estaño (ITO) como del vidrio se realizó a través de lavados en baño ultrasónico marca Cole-Parmer modelo 8890, por periodos de 15 minutos. La limpieza se realizó en cuatro pasos, el primero en una disolución de acetona al 98 % de pureza, y tres lavados con agua ultrapura de 18 M Ω , proporcionada por un equipo de purificación de la marca Millipore modelo Simplicity UV. El secado se realizó en un vaso de precipitados cubierto con un vidrio de reloj en una mufla a 40 °C.

El vidrio se utilizó como soporte de una película de oro, el cual fue depositado por evaporación sobre el vidrio en tiempos de 15 minutos. El oro obtenido por este método fue calentado a la flama hasta obtener una coloración rosada. Inmediatamente después se depositó una gota de agua ultra pura de 18 M Ω . Mediante este proceso es conocido que se puede obtener oro con una superficial preferente (111)^[49].

Los sustratos tienen las siguientes dimensiones: 5 mm de ancho y 20 mm de largo, mientras que el área disponible para realizar el depósito de cobalto es un cuadrado de 5 mm.

4.1.2. Disolución de sulfato de cobalto

En el estudio del efecto del sustrato en el crecimiento de cúmulos de cobalto se utilizó una disolución de sulfato de cobalto (CoSO_4) 10^{-2} M con un electrolito soporte de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 M que se preparó en un matraz aforado de 100 ml. El electrolito soporte fue elegido debido a que en trabajos previos se encontró que con este método se obtienen preferentemente cúmulos de mayor tamaño^[9]. Los reactivos utilizados para preparar las disoluciones provienen de Sigma-Aldrich, se empleó sulfato de cobalto heptahidratado con una pureza >99 % y sulfato de sodio con una pureza >99 %.

En el trabajo de estudio del crecimiento de cúmulos de cobalto a través del tiempo se utilizó también una disolución 10^{-2} M de sulfato de cobalto, utilizando como electrólito soporte sulfato de sodio 1M.

4.1.3. Celda electroquímica

La celda electroquímica es una celda de tres electrodos. El electrodo de referencia es un electrodo de Ag/AgCl. El contra electrodo es una barra cilíndrica de grafito. El electrodo de trabajo fue ITO u oro según el caso. El control de la celda electroquímica se realizó mediante un potencióstato marca BAS modelo Epsilon controlado mediante un ordenador con una interface BAS 100/w Electrochemical Analyser.

Los experimentos se realizaron en ausencia de agitación, por lo que los procesos electroquímicos fueron controlados por difusión.

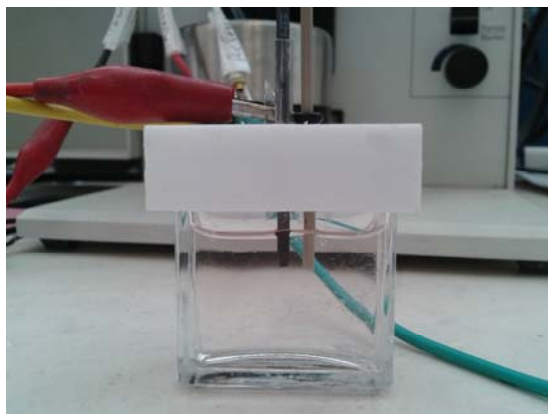


Figura 4.1.2. Celda electroquímica de tres electrodos

La celda electroquímica fue un recipiente de vidrio con una capacidad de 6 ml, el cual contó con una tapa de teflón que permitió establecer una distancia fija entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo de 5 mm.

4.2. Caracterización de cúmulos y películas

4.2.1. Técnicas electroquímicas

El potencióstato utilizado para realizar las pruebas electroquímicas es un potencióstato de la marca BAS modelo Epsilon, la imagen del equipo se muestra en la Figura 4.1.1.

La caracterización electroquímica se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica y mediante el análisis de las curvas i vs. t de la prueba potencióstática.

4.2.2. Voltametría cíclica de barrido

Para poder identificar los procesos redox en el sistema de estudio se inició con voltametrías cíclicas en el intervalo de -1.3 V hasta 0.6 V. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

Posteriormente, se seleccionaron los voltajes de electrodeposición considerando el voltaje de reducción del cobalto en el sistema.

4.2.3. Prueba Potencióstática

Una vez que se identificó el potencial de depósito a subpotencial, se seleccionaron varios voltajes anteriores a ese valor para crecer de manera limitada y controlada los cúmulos metálicos.

El crecimiento se llevó a cabo empleando la técnica de cronoamperometría que consiste en mantener un potencial fijo durante un tiempo determinado.

El crecimiento se realizó en dos modos. Dejando el tiempo fijo a un mismo potencial y variando el tiempo a un potencial fijo.

Para el primer estudio se realizaron seis pruebas potencióstáticas a los siguientes potenciales de crecimiento; -820, -840, -860, -880, -900, -920 mV y el tiempo de duración de la prueba fue de 32 s, el cual corresponde a un tiempo para el cual no ha sucedido una nucleación masiva^[50]. Este crecimiento se realizó sobre sustratos de ITO y oro para comparar el fenómeno de nucleación sobre dos sustratos diferentes.

En el trabajo de estudio del crecimiento de cúmulos de cobalto a través del tiempo, se utilizó un potencial de crecimiento de -820 mV para cada muestra. Los tiempos de crecimiento fueron de; 0.1, 0.6, 1, 6, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 540 s. En este intervalo de tiempo se cubrieron desde etapas tempranas de la formación de la película hasta etapas posteriores al inicio de una nucleación tridimensional. Es importante señalar que para cada tiempo se utilizó un sustrato nuevo.

4.2.4. Microscopia electrónica de barrido SEM

La observación de las muestras se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSPM5600LV acoplado a un espectrómetro de electrones dispersados con energía de Rayos -X (EDS) marca Noran Thermoscientific modelo XEDS, que trabaja a 20 keV.

El microscopio se utilizó para verificar la uniformidad de los depósitos de cobalto sobre ITO y oro. Las imágenes de SEM se obtuvieron a 20 KV, y a una magnificación de 10 000X. Adicionalmente, se utilizó el detector de EDS mencionado anteriormente para verificar la presencia de cobalto sobre la superficie de ITO debido a que sobre Au es conocido que el depósito se puede realizar a las condiciones de trabajo^[50].

Las muestras no requirieron de una preparación elaborada, simplemente los sustratos se aterrizaron con una cinta de cobre.

4.2.5. Microscopia de Prueba de Barrido

Todos los estudios empleando microscopias de sonda de barrido se llevaron a cabo con un microscopio de la marca JEOL modelo JSPM4210.



Figura 4.2.1. Microscopio de prueba de barrido modelo JSPM4210

4.2.5.1. Microscopia de fuerza atómica, AFM

Los cúmulos de cobalto depositados sobre el sustrato correspondiente se observaron mediante el modo intermitente “tapping”, para lo cual fue necesario utilizar puntas de uso general de AFM de la marca MikroMasch Modelo NSC19/AIBS a 80KHz 0.6 N/m. Las áreas de estudio fueron de 10 μm y 5 μm mediante las cuales fue posible observar las diferentes morfologías de los depósitos. La velocidad de barrido fue de 10 $\mu\text{m/s}$.

4.2.5.2. Microscopia de fuerza magnética, MFM

En la observación de los cúmulos de cobalto sobre ITO o sobre Au a través de la técnica de microscopia de fuerza magnética fue necesario magnetizar la punta de prueba en dirección perpendicular al brazo antes de poder ser utilizada, con el propósito de inducir una magnetización uniforme sobre la punta para que tenga una dirección perpendicular al sustrato. La punta de prueba utilizada para este estudio es de nitruro de silicio recubiertas de una aleación de cobalto-cromo cuyo espesor esta reportado en 30 nm por el fabricante. Las puntas de fuerza magnética fueron de la marca MikroMasch modelo NSC35/Co-Cr/AlBS a 90 KHz 0.1 N/m.

Las áreas de barrido fueron de 10 μm y 5 μm , lo que permitió observar la distribución magnética local de los cúmulos de cobalto. La velocidad de barrido fue de 10 $\mu\text{m/s}$. Para obtener un buen contraste en el caso del Co/ITO se utilizó una elevación “lift” de 30 nm, y para el caso de Co/Au la altura de “lift” fue de 53 nm.

4.2.5.3. Microscopia de efecto túnel, STM

En el estudio de microscopia de efecto túnel la preparación de la muestra solo consistió en aterrizar los sustratos con pintura de carbón. La punta de prueba para este estudio es un alambre de una aleación de platino-iridio (80/20), a la cual se le realizó un corte mecánico en diagonal para obtener una punta fina. Mediante esta técnica se pudieron observar las propiedades eléctricas locales del material depositado. Las curvas de conductividad se obtuvieron por espectroscopia de efecto túnel y se realizaron en el intervalo desde -1 V hasta 1 V para conocer el tipo de conductividad y la brecha de energía del material.

4.3. Modelos teóricos y computacionales

4.3.1. Modelo para partículas ferromagnéticas elongadas y monodominios

El modelo de Aharoni permite encontrar la altura crítica de transición de monodominios a multidominios magnéticos. Este modelo, ha sido utilizado en trabajos previos con buenos ajustes^[10] por lo que es un buen modelo de prueba.

$$A(m) = \left(\frac{a_{c0} * M_s}{q(m)} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 4.3.1.1}$$

donde $A(m)$ es la constante de dureza magnética que depende de la razón de tamaños m , a_{c0} es la altura crítica (la cual se obtuvo experimentalmente), $q(m)$ es la función aproximada de q_{∞} , M_s es el valor de magnetización de saturación típico del cobalto.

El valor de q_{∞} se obtiene mediante:

$$q(m) = \frac{1.8411838}{N_3(m)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 4.3.1.2}$$

donde $N_3(m)$ es el factor de demagnetización, el cual depende de la razón geométrica de los semiejes elipsoide prolato asociado al cúmulo del material, m , y se representa por:

$$N_3(m) = \frac{4\pi}{(m^2 - 1)} \left\{ \frac{m}{2(m^2 - 1)^{1/2}} \ln \left[\frac{m + (m^2 - 1)^{1/2}}{m - (m^2 - 1)^{1/2}} \right] - 1 \right\} \quad \text{Ecuación 4.3.1.3}$$

Los valores para asignar las geometrías fueron recopilados a través de un conteo de aproximadamente 50 cúmulos por cada imagen de AFM. Con ellos se estimó el factor geométrico m , además se recopiló la altura de transición, a_{co} , de monodominios magnéticos a multidominios magnéticos de las imágenes de MFM.

El valor de magnetización de saturación se tomó de la literatura siendo de $M_s = 1.4 \times 10^6$ A/m, este valor es el mismo para el cobalto con estructura FCC tanto como para el cobalto con estructura HCP^[41, 51].

Para el cálculo de la constante de intercambio, así como el factor de demagnetización y para el cálculo de la curva de alturas críticas en función de la geometría de los cúmulos para predecir la curva de transición magnética observada experimentalmente, se utilizó el programa computacional Mathematica.

4.3.2. Modelo computacional OOMMF

Los datos obtenidos experimentalmente para los distintos cúmulos fueron ajustados al modelo micromagnético dinámico de Landau-Lifshitz-Gilbert a través del programa OOMMF. El programa computacional permite asignar el valor de la magnetización de saturación, el cual fue tomado de la literatura 1.4×10^6 A/m ya que probó ser un valor adecuado en estudios previos similares^[10]. La constante de intercambio, la cual fue determinada en el presente trabajo a través del modelo de Aharoni. La constante de anisotropía para el cobalto con estructura tipo FCC asignado fue de 2.170×10^5 J/m³ la cual fue tomada de la literatura^[10, 52], ya que probó ser un valor adecuado en estudios previos similares, mientras que para el cobalto con estructura tipo HCP el valor de la constante de anisotropía asignado fue de 4.20×10^5 J/m³, el cual fue tomado de la literatura^[53]. El valor del coeficiente de amortiguamiento que representa un oscilador fuertemente amortiguado se fijó en 1, para minimizar el tiempo de cálculo.

El programa también permite seleccionar la anisotropía del material, la cual puede ajustarse a un arreglo cúbico o uniaxial. Los datos de anisotropía cúbico y uniaxial seleccionadas para este modelo fueron tomados de la literatura para las correspondencias de un arreglo típico de cobalto FCC o HCP. Una estructura de cobalto tipo FCC tiene asociado una anisotropía uniaxial en la dirección [111], mientras que una estructura de cobalto tipo HCP tiene asociado una anisotropía uniaxial en la dirección [001]^[54].

El programa además permite alimentar el tipo de geometría del cúmulo, el cual en este caso se fijó en elipsoide. La geometría seleccionada, así como las dimensiones de los semiejes, mayor y menor, fueron asignados de acuerdo a la forma de los cúmulos

obtenidos de los resultados experimentales. El tamaño de malla representa la unidad de interacción mínima del sistema. Este tamaño se calculó empleando los valores de constante de intercambio y magnetización de saturación obtenidos mediante el ajuste a los datos experimentales empleando la ecuación de la longitud de intercambio magnética. El valor que se obtuvo de esta forma fue de 2.28×10^{-9} nm^[10] que está dentro de los valores típicos (del orden de 10^{-9}) con buenos resultados.

Por último también se puede seleccionar el campo magnético de perturbación del sistema, que puede ser en el plano y fuera de éste. En este caso, el campo de perturbación en el eje z se asoció al campo magnético producido por la punta de fuerza magnética, el cual fue estimado teóricamente en un trabajo anterior en 0.38 T^[10] siguiendo un modelo teórico propuesto por Vergara ^[55], obteniéndose buenos resultados. El campo magnético en el plano XY se incluyó de manera posterior para poder lograr un ajuste a los datos experimentales, físicamente representa una magnetización sobre el plano de la película depositada.

Parámetros constantes	Parámetros de ajuste
Magnetización de saturación, Ms	Estructura (HCP o FCC)
Constante de anisotropía, K	Dirección del campo de anisotropía ([001] ó [111])
Campo de magnetización perpendicular al plano, Bz	Campo de magnetización sobre el plano, Bx (Magnitud en [T])
Tamaño de malla	Constante de intercambio magnética, A (estimada a partir del modelo de Aharoni correlacionandola con los datos experimentales en [J/m]).
Razón giromagnética, γ	Geometría del cúmulo, obtenidos a partir de los resultados experimentales(x,y,z)

Tabla 4.3.1. Parámetros de ajuste del modelo de computacional OOMMF

Los ajustes se probaron considerando un arreglo de los cúmulos de cobalto en FCC tanto como en HCP, para buscar el mejor ajuste a la transición experimental de mono a multidominio magnético.

Capítulo 5. Resultados

El trabajo experimental se divide en dos secciones principales, la primera parte consta en un estudio sobre el efecto que tiene el tipo de sustrato (ITO y Au) en el crecimiento de cúmulos de cobalto a diferentes potenciales electroquímicos posteriores al proceso de reducción (a saber, -820, -840, -860, -880, -900, -920 mV) para un tiempo de 32 s. La elección del tiempo de depósito se realizó de acuerdo a estudios anteriores^[50].

La segunda parte es un estudio del crecimiento de los cúmulos de cobalto sobre ITO a un potencial de -820 mV a lo largo del tiempo (a saber, 0.1, 0.6, 1, 3, 6, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 540 s). Para cada depósito se utilizaron sustratos nuevos.

Para poder llevar cabo la primera parte de este trabajo se investigaron antecedentes de depósitos sobre ITO, pero no se encontró en la literatura información sobre el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre este sustrato a pesar de que es un sistema ampliamente utilizado^[56-59]. Por otro lado, el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre Au se encuentra ampliamente estudiado^[7].

En la segunda parte de este trabajo, el estudio de crecimiento de cobalto sobre ITO como función del tiempo, para cada uno de los depósitos se hizo un estudio de su topografía por AFM y se reportó la rugosidad asociada a cada muestra. Por otro lado, dado el número de muestras obtenidas, se seleccionaron cuatro tiempos diferentes para realizar un estudio de distribución de tamaño de diámetro y altura de los cúmulos.

5.1. Técnicas Electroquímicas

5.1.1. Técnica de voltamperometría cíclica

A través de la técnica de voltamperometría cíclica se determinaron los potenciales de reducción y de oxidación del cobalto sobre los sustratos empleados en el presente trabajo, Au e ITO.

La Figura 5.1.1 muestra las curvas de voltametrías cíclicas del proceso redox asociado al cobalto utilizando como electrodo de trabajo ITO, curva en color negro, y Au, curva en color verde. La voltamperometría cíclica se realizó desde 0.6 V hasta -1300 mV a una velocidad de barrido de 20 mV/s en dirección a la zona catódica, para después continuar el barrido de -1300 mV a 600 mV hacia la zona anódica.

En el voltamperograma asociado al depósito de Co sobre Au se observan tres picos, los cuales se encuentran marcados en la Figura 5.1.1 en A (130 mV), B (-240 mV) y C (-1000 mV), mientras que para ITO se observa solamente un pico en C.

En la grafica anterior se observa que la reacción de reducción del cobalto comienza

desde los -800 mV para el depósito sobre ITO, mientras que para el depósito sobre Au se observan picos de corriente en A y en B, por lo que la reducción comienza a potenciales mucho más positivos del potencial de equilibrio del par Co^{2+}/Co , lo que sugiere un proceso de crecimiento UPD^[50], en esta región la interacción metal-sustrato es más fuerte que la de metal-metal (Co-Co) y corresponde a la formación de una monocapa de Co sobre Au. Este tipo de reacciones es muy frecuente en el depósito de metales. Sin embargo, cabe mencionar que el depósito a UPD no se observa sobre ITO lo que indica un proceso de nucleación y crecimiento convencional.

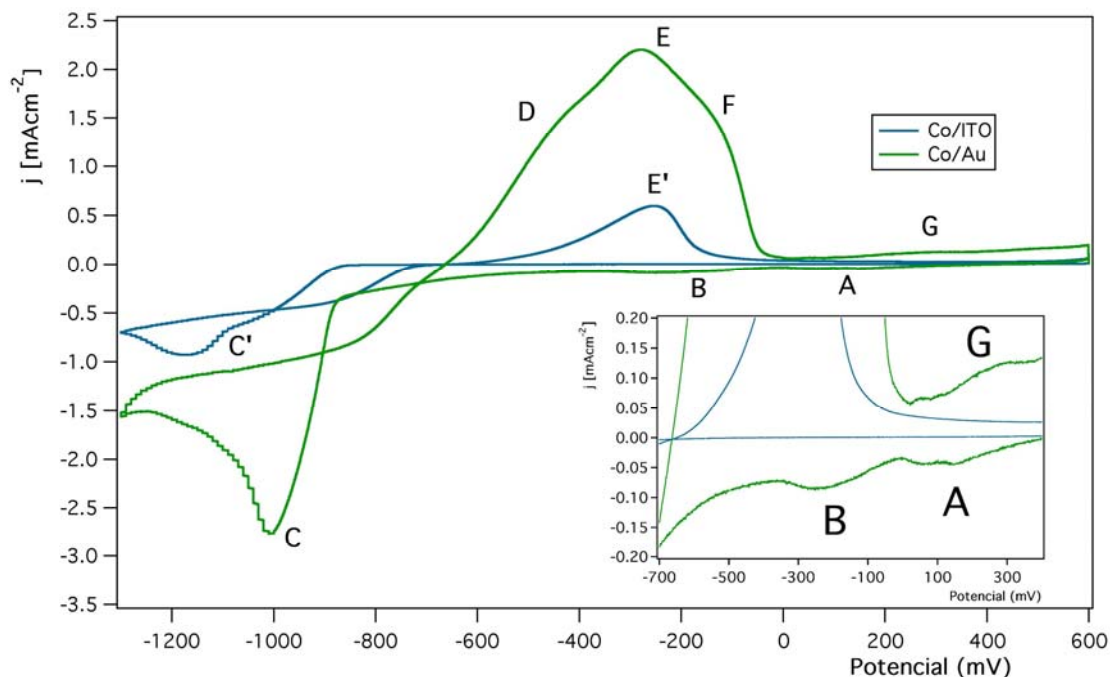


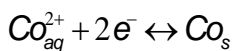
Figura 5.1.1. Voltamperometrias ciclicas obtenidas a partir de los sistemas ITO /0.01M CoSO_4 + 1.0 M Na_2SO_4 (línea azul) y Au /0.01M CoSO_4 + 1.0 M Na_2SO_4 (línea verde). El potencial de barrido inició en 600 mV hacia la zona catódica y finalizó en -1300 mV, el barrido inverso se realizó desde -1300 mV hasta 600m V. La velocidad de barrido fue de 20 mV s^{-1} . Los picos catódicos y anódicos se indican en la figura.

En el pico de corriente C y C', donde se tiene el par de equilibrio Co^{2+}/Co se observa un sobrepotencial de 100 mV para el depósito de cobalto sobre ITO. Esto confirma el resultado de que existe una mayor afinidad del cobalto por el Au que por el ITO dando como resultado un proceso de reducción sobre Au menos energético que sobre ITO. Los picos D, F y G corresponden a la disolución de cobalto^[4], mientras que el pico de corriente en G se asocia a la disolución de una monocapa de cobalto^[50] formada en la región subpotencial.

En la curva azul, que corresponde al depósito de cobalto sobre ITO, se observa un pico

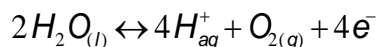
de corriente en C' que corresponde al par de equilibrio Co^{2+}/Co , mientras que el pico en E' se asocia a la disolución del cobalto formado en C' .

La reacción en el cátodo es la siguiente:

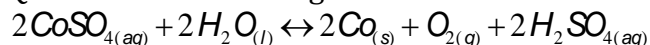


la reacción se lleva a cabo sobre el ITO, el cual actúa como electrodo de trabajo.

El agua se oxida en el ánodo, el cual es una barra de grafito que actúa como contraelectrodo. La reacción que se lleva a cabo en el cátodo es la siguiente:



Quedando la reacción global como:



5.1.2. Técnica de cronoamperometría

La formación de nuevas fases ocurre por procesos de nucleación y crecimiento de cúmulos, y los correspondientes transitorios de corriente pueden proveer información sobre el proceso de electrocristalización. En la Figura 5.1.2, se muestra una comparación de dos transitorios típicos obtenidos a -860 mV para la reducción de Co sobre ITO y sobre Au, respectivamente.

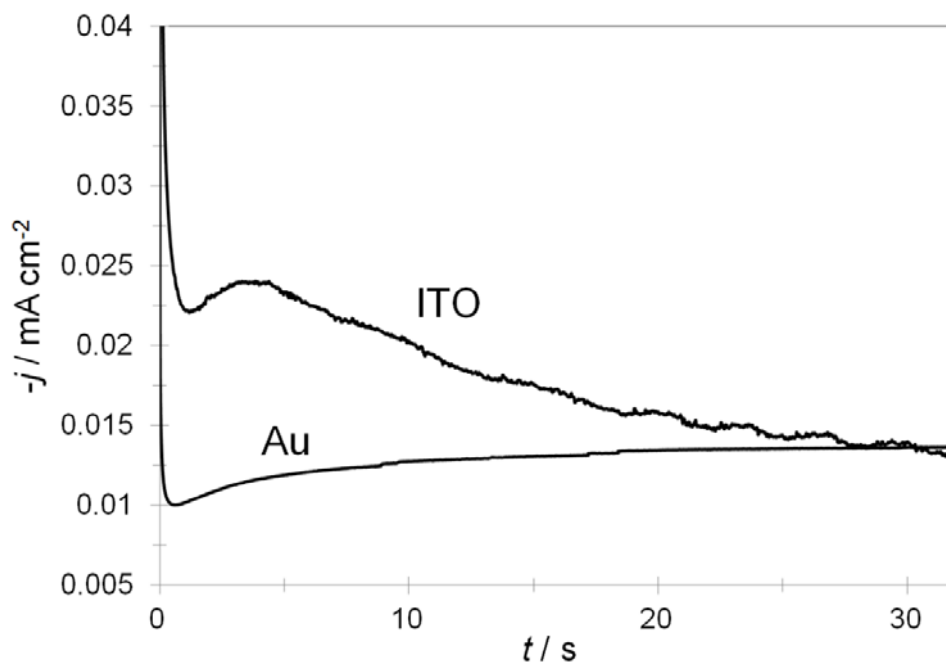


Figura 5.1.2. Transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema $0.01M$ $CoSO_4 + 1.0 M$ Na_2SO_4 sobre un electrodo de Au policristalino y uno de ITO.

En la Figura 5.1.3. se muestran las cronoamperometrías asociados a los dos sistemas, Co/ITO y Co/Au.

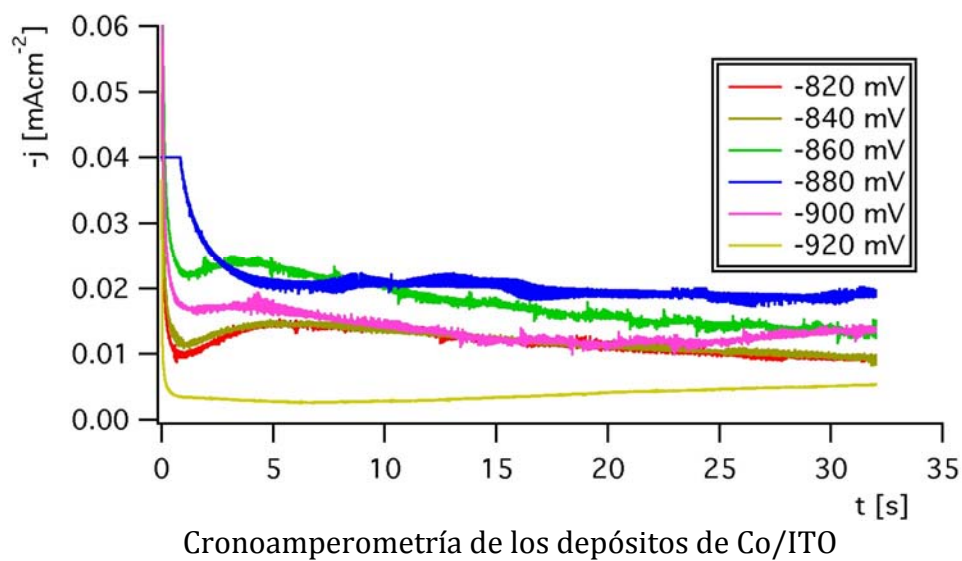
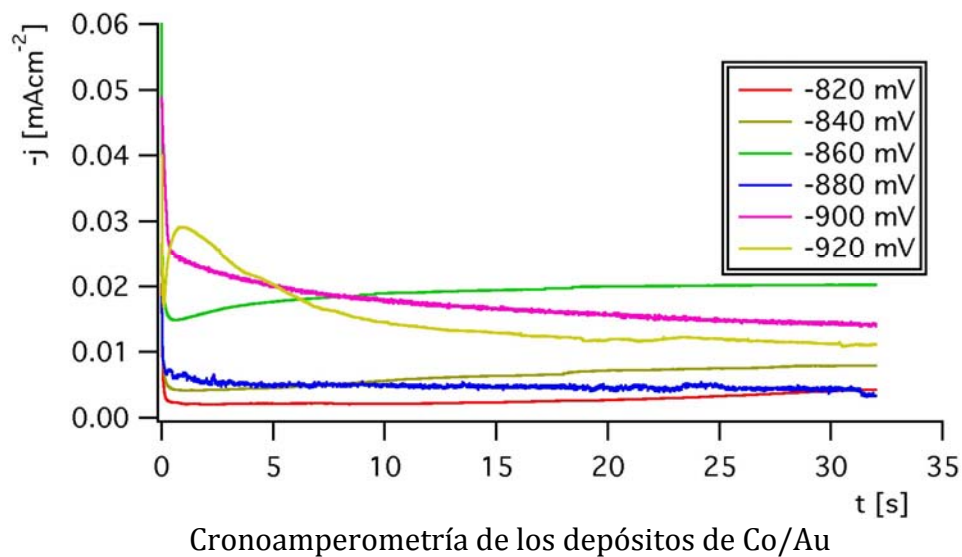


Figura 5.1.3. Cronoamperometría de los depósitos obtenidos a partir del sistema $0.01 \text{ CoSO}_4 + 1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ sobre un electrodo ITO y Au policristalino.

En la Figura 5.1.3 cada una de las curvas muestra dos pendientes. La primera caída de corriente corresponde a tiempos cortos y se asocia a la corriente producida por un

proceso de adsorción inicial sobre el electrodo, ya sea ITO o Au, respectivamente. En el caso del depósito de Co sobre Au además de la caída de corriente producida por el proceso de adsorción inicial se encuentra involucrado un proceso de nucleación bidimensional instantáneo ocasionado por la presencia de un depósito en la región de subpotencial^[60].

Posterior a la primer caída de corriente, se observa un mínimo seguido de una pendiente que se asocia al proceso de reducción de cobalto sobre el sustrato. La disminución en la pendiente se puede deber a que la superficie ya no se encuentra limpia por causa del proceso de depósito lo que sugiere un cambio mucho más lento como lo sería un proceso de nucleación de cobalto sobre sí mismo. Después, la corriente se acerca a un valor de corriente límite que alcanza la zona de difusión planar^[60]. Este comportamiento se asocia a procesos de nucleación tridimensional controlados por transferencia de masa.

El comportamiento general de los transitorios obtenidos sobre un sustrato de Au han sido predichos con buena exactitud por Mendoza-Huizar et al^[60]. a través del siguiente modelo de nucleación:

$$j_{total}(t) = j_{a-d}(t) + j_{2D-i} + j_{3D-dc} \quad \text{Ecuación 5.1.2.1}$$

donde los términos $j_{a-d}(t)$ y j_{2D-i} contribuyen a la corriente registrada en la caída inicial de los transitorios mostrados en la Figura 5.1.2 y j_{3D-dc} es el proceso de nucleación 3D identificado después de esta caída inicial de corriente, $j_{a-d}(t)$ es la densidad de corriente asociado a un proceso de adsorción y desorción tipo Langmuir y esta dado por:

$$j_{a-d}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \quad \text{Ecuación 5.1.2.2}$$

mientras que j_{2D-i} es la densidad de corriente asociada a un proceso de nucleación bidimensional instantánea controlada por un proceso de difusión:

$$j_{2D-i}(t) = k_3 \exp(-k_4 t) \quad \text{Ecuación 5.1.2.3}$$

donde $k_1 = k_2 Q_{ads}$ y Q_{ads} representa la densidad carga debida a los procesos de adsorción.

Después de la caída inicial de corriente esta se encuentra representada por:

$$j_{3D-dc}(t) = zFDC \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha N_0 (\pi D t^2)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{1 - \exp(At)}{At} \right) \right] \right] \right\} \quad \text{Ecuación 5.1.2.4}$$

donde F es la constante de Faraday, z el número de electrones transferidos en la reacción, A es la velocidad de nucleación, N_0 es el número de sitios activos de nucleación y D es el coeficiente de difusión.

La Figura 5.1.4, muestra la comparación del transitorio experimental mostrado en la Figura 5.1.2 ajustado con el modelo teórico para el depósito de Co sobre Au, el cual muestra una buena correlación. Para el caso del depósito de Co sobre ITO, los

términos del modelo asociados al proceso de adsorción y desorción del proceso de nucleación tridimensional deberían de ser suficientes para ajustar en general el transitorio experimental, sin embargo, tal modelo resulta insuficiente para predecir el comportamiento general del transitorio. Lo anterior significa que además de los dos términos considerados debe existir una contribución adicional que no se tomó en cuenta. Es importante notar que en el estudio de voltamperometría cíclica no se encontró un proceso de depósito asociado a un proceso a subpotencial, por lo que el transitorio de nucleación bidimensional no se tomó en cuenta para realizar el ajuste. Sin embargo, al probar el ajuste incluyendo el transitorio asociado a un proceso de nucleación bidimensional se tiene un buen ajuste al transitorio experimentalmente observado, lo que sugiere que el modelo propuesto es correcto.

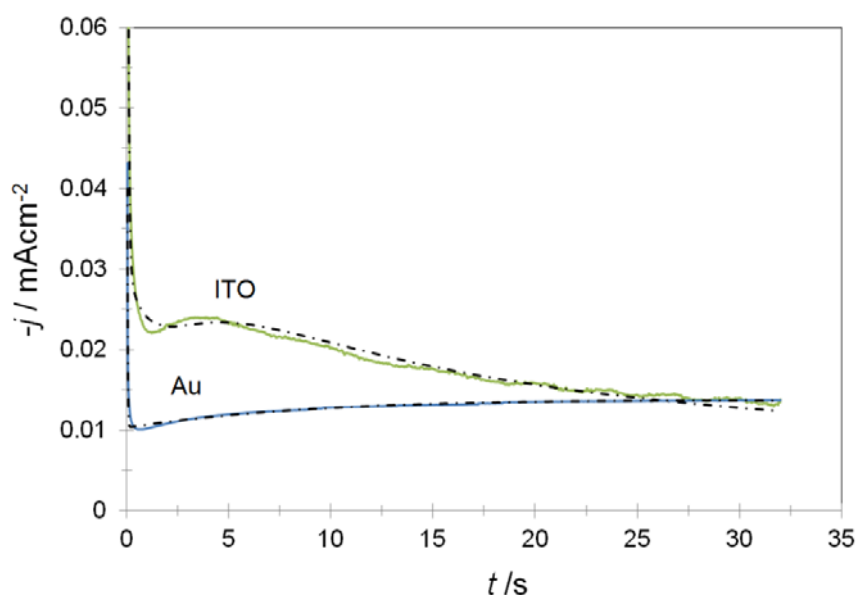


Figura 5.1.4. Comparación de los transitorios experimentales mostrados en la Figura 5.1.3. y los teóricos generados (línea discontinua) a través de la Ecuación 5.2.1.1. La velocidad de nucleación sobre oro fue de $0.0018 \text{ núcleos s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ mientras que sobre ITO resultó ser de $2.062 \text{ núcleos s}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

En la Figura 5.1.5 se muestran los experimentos de cronoamperometría a -820 mV para el crecimiento de los cúmulos cobalto sobre ITO, donde la variable fue el tiempo. Las cronoamperometrías muestran el mismo tipo de comportamiento a tiempos cortos, esto es, se aprecian proceso de nucleación que son más importantes conforme aumenta el tiempo del depósito. Así mismo, se observa como la corriente aumenta de forma lenta en un proceso controlado por la transferencia de masa, el incremento paulatino en la corriente indica que la cantidad de cobalto depositado se va incrementando conforme transcurre el tiempo.

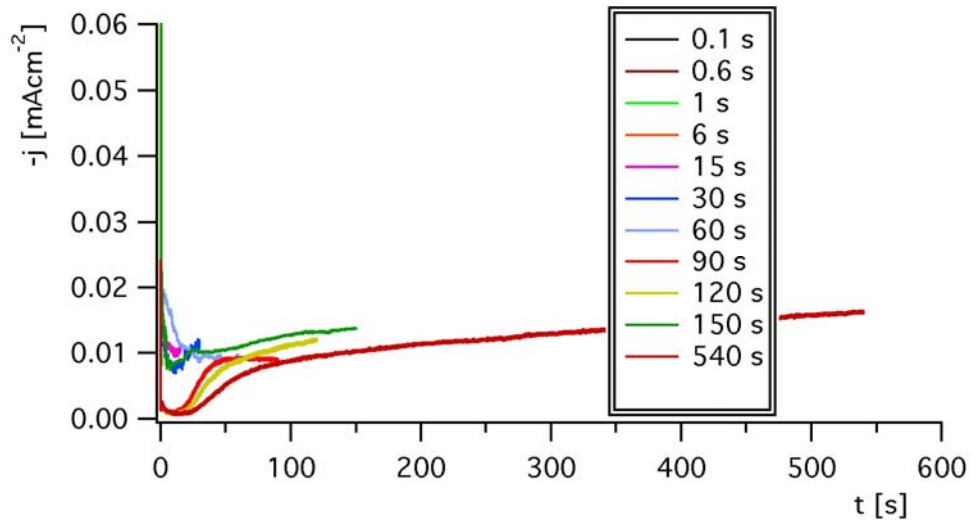


Figura 5.1.5. Cronoamperometría para los depósitos de Cobalto

5.2. Microscopia electrónica de barrido, SEM

A continuación en la Figura 5.2.1 se muestran las imágenes de SEM de los depósitos de cobalto sobre ITO y de cobalto sobre Au.

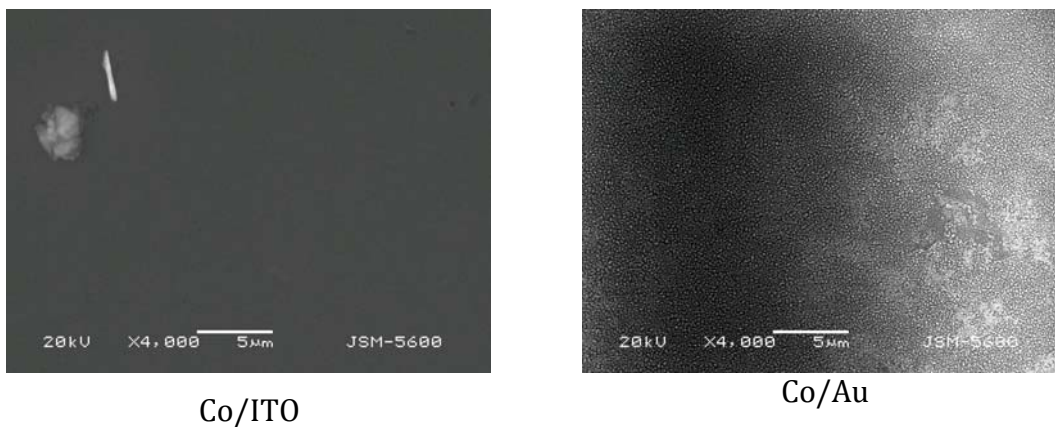


Figura 5.2.1. Imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido de los depósitos de cobalto sobre ITO y Au.

El depósito de cobalto sobre ITO muestra que es homogéneo y que no presenta grietas ni defectos, mientras que el depósito sobre Au se observa homogéneo y con más textura.

El cobalto se reduce en la interface disolución/ITO o disolución/Au según sea el caso. El proceso de reducción de cobalto sobre Au ya ha sido previamente estudiado^[50, 60-63], sin embargo, la reducción de Co^{2+} a Co^0 sobre ITO no cuenta con información en la literatura, por lo que se consideran dos posibles resultados del proceso de reducción. Una posibilidad es que el cobalto se precipite al llevarse a cabo la reducción, y la otra opción, es que el cobalto se quede sorbido al sustrato una vez llevada a cabo la reducción.

Para poder comprobar si el cobalto se encuentra sorbido en el electrodo de trabajo, se hizo un depósito de prueba sobre el ITO a -820 mV por 540s, el cual además se analizó por EDS. A continuación se muestra la imagen de SEM para el depósito de prueba:

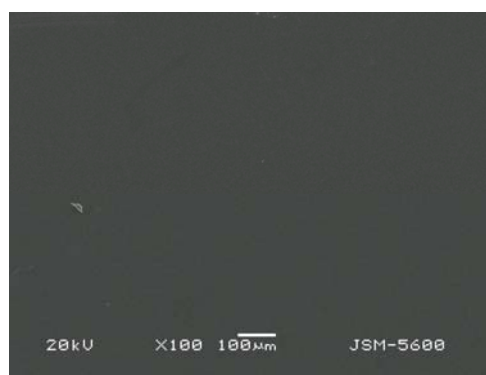
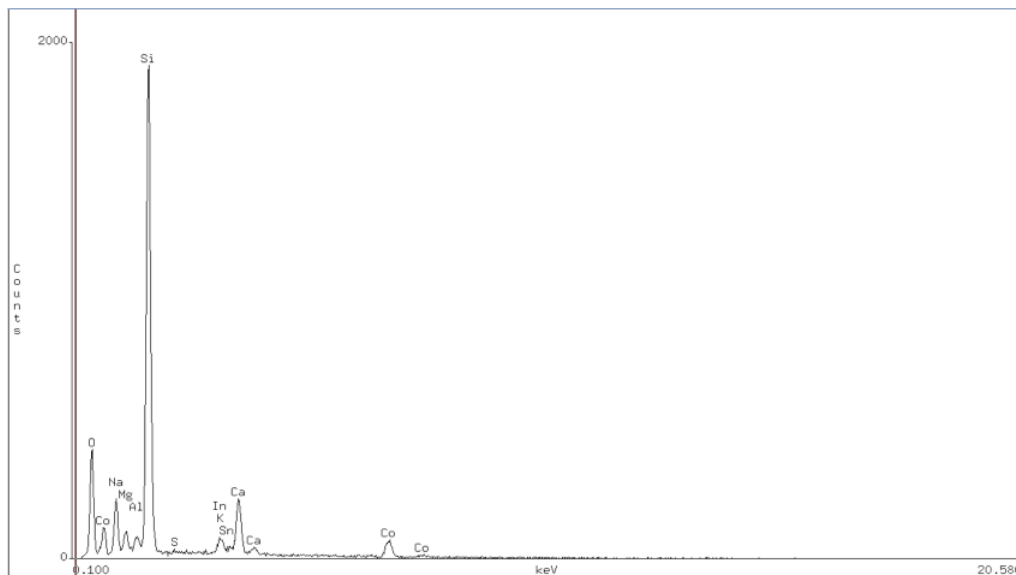


Figura 5.2.2. Depósito de Co/ITO, tiempo de depósito 540 s, $V = -820$ mV

La micrografía de SEM muestra que el depósito es completamente homogéneo y además no presenta grietas ni defectos que se puedan observar a esta amplificación.

El análisis por EDS de la imagen de SEM se muestra en la Figura 5.2.3 en donde se pueden observar las líneas espectrales características del cobalto:

Es importante señalar que el ITO es un sustrato comercial de la marca NANOCS, el cual es una capa de aproximadamente 30 nm de espesor sobre un portaobjetos de vidrio de 1mm de espesor, ello explica el resto de los elementos encontrados. La masa de cobalto relativa a la masa del sustrato es pequeña, el porcentaje de cobalto reportado es con respecto a la masa total del sistema, esto es, el sustrato: vidrio recubierto de ITO y el cobalto depositado, ello explica por que el porcentaje de cobalto es pequeño. De acuerdo al estudio de EDS se tiene certeza de que el Co se encuentra sorbido en la superficie del ITO.



Elemento	% Atomos	% Peso del elemento
Al	0.17	0.22 ± 0.21
O	69.22	52.24 ± 1.03
Si	23.69	31.38 ± 0.21
S	0.10	0.16 ± 0.06
Ca	2.90	5.48 ± 0.14
Mg	0.99	1.14 ± 0.14
K	0.35	0.65 ± 0.13
In	0.55	2.96 ± 0.39
Sn	0.05	0.30 ± 0.41
Co	1.98	5.49 ± 0.42

Figura 5.2.3. Análisis por EDS de la Figura 5.2.2.

5.3. Microscopia de fuerza atómica, AFM

Se tomaron imágenes por AFM de los sustratos limpios tanto de ITO como de Au, para realizar la comparación con los sustratos con los depósitos. Las áreas de barrido fueron 10 μm en todos los casos.

Imágenes por AFM de los sustratos utilizados en el presente trabajo se muestran a continuación:



Figura 5.3.1. Imágenes por microscopia de fuerza atómica de los sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au.

5.3.1. Estudio de efecto del sustrato en el crecimiento de cúmulos de cobalto

En el estudio de efecto del sustrato en el crecimiento de cúmulos de cobalto, se tomaron 5 imágenes de AFM para cada uno de los potenciales electroquímicos a los cuales se realizaron los depósitos, para estudiar la homogeneidad de los agregados. Los diferentes potenciales de depósito se escogieron para promover el crecimiento de cúmulos de cobalto de diferentes tamaños, con el objetivo de conocer la morfología asociada a cada potencial, y por ende, hacer un seguimiento del crecimiento de los cúmulos de cobalto en relación a su distribución de diámetros y alturas para cada potencial impuesto. En cada potencial se modifica la energía cinética de la reacción asociada a la reducción de cobalto sobre el sustrato, debido a ello para un mismo tiempo se observan diferentes morfologías que corresponden a diferentes niveles de recubrimiento del sustrato.

La Figura 5.3.2 se muestra solo una de las cinco imágenes tomadas por AFM de los depósitos de cobalto sobre ITO para cada potencial.

En -820 mV, se observa que se ha formado una gran cantidad de cúmulos de cobalto.

En -840 mV los cúmulos parecen disminuir en tamaño promedio en comparación con los observados a -820 mV, y la superficie se ve más homogénea, esto es debido a que el nivel de recubrimiento del sustrato por el cobalto es mayor.

En -860 mV, se aprecia que disminuyeron de manera apreciable los cúmulos de cobalto y la superficie es mucho más lisa que en -840 mV, lo cual se debe a esta concluyendo la formación de una capa de cobalto sobre la superficie del sustrato.

En -880 mV, se observa un crecimiento de cúmulos de cobalto de tamaño pequeño, lo cual corresponde a etapas iniciales de la formación de una nueva capa de cobalto.

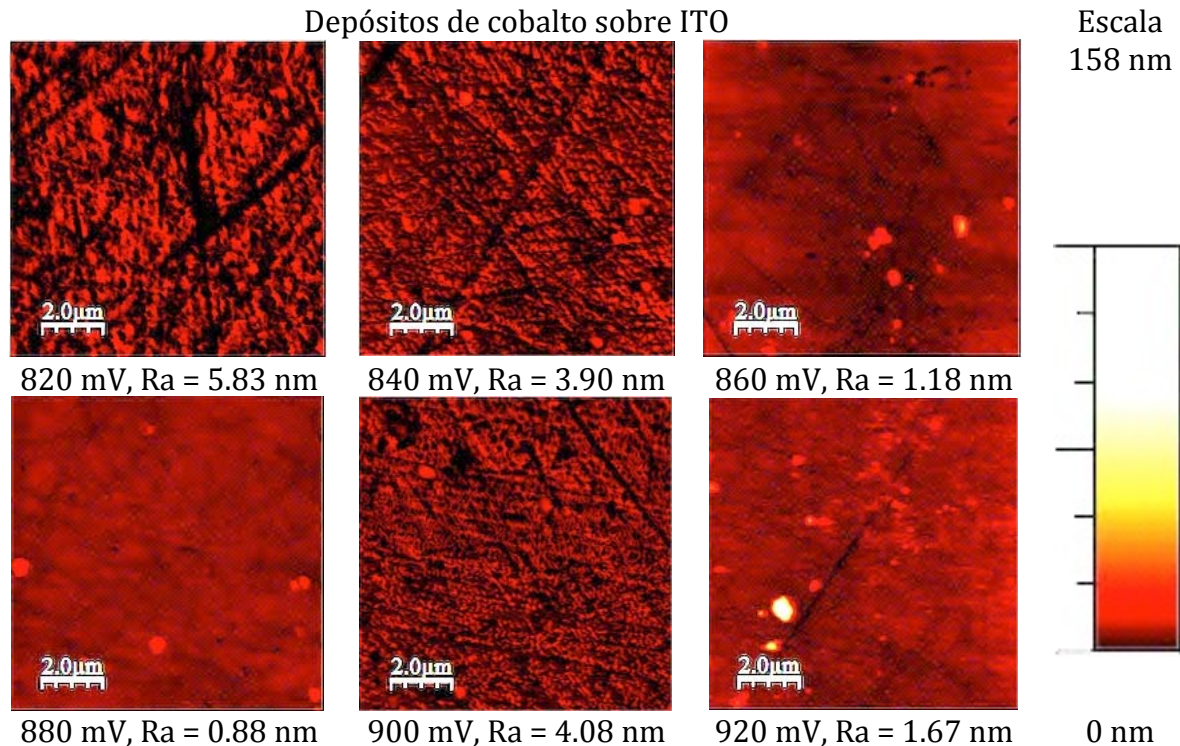


Figura 5.3.2. Imágenes de los depósitos de Co/ITO en función de potencial, en cada potencial se indica la rugosidad asociada. El código de color asociado a la escala de alturas de las imágenes mostradas se presenta a la derecha.

En -900 mV se observa nuevamente un estado de crecimiento similar al de -840 mV de los cúmulos de cobalto, ello se debe a que una vez formada una nueva película de cobalto la superficie comienza a repoblarse de cúmulos.

En -920 mV, se observa cúmulos de cobalto de diferentes tamaños, también se puede decir que presentan los cúmulos de mayor tamaño en comparación con los potenciales anteriormente estudiados.

Para el caso del cobalto sobre oro, en la Figura 5.3.3 se muestra una de las 5 imágenes obtenidas por AFM de acuerdo con el potencial de depósito.

En -820 mV el sustrato se observa muy similar al sustrato limpio, no consigue ser evidente un crecimiento de cúmulos de cobalto, la superficie es muy homogénea. Ello,

se debe a que el crecimiento sigue un modelo de depósito a UPD^[60] por lo que el sustrato se recubre de una monocapa de cobalto antes de una nucleación en 3D.

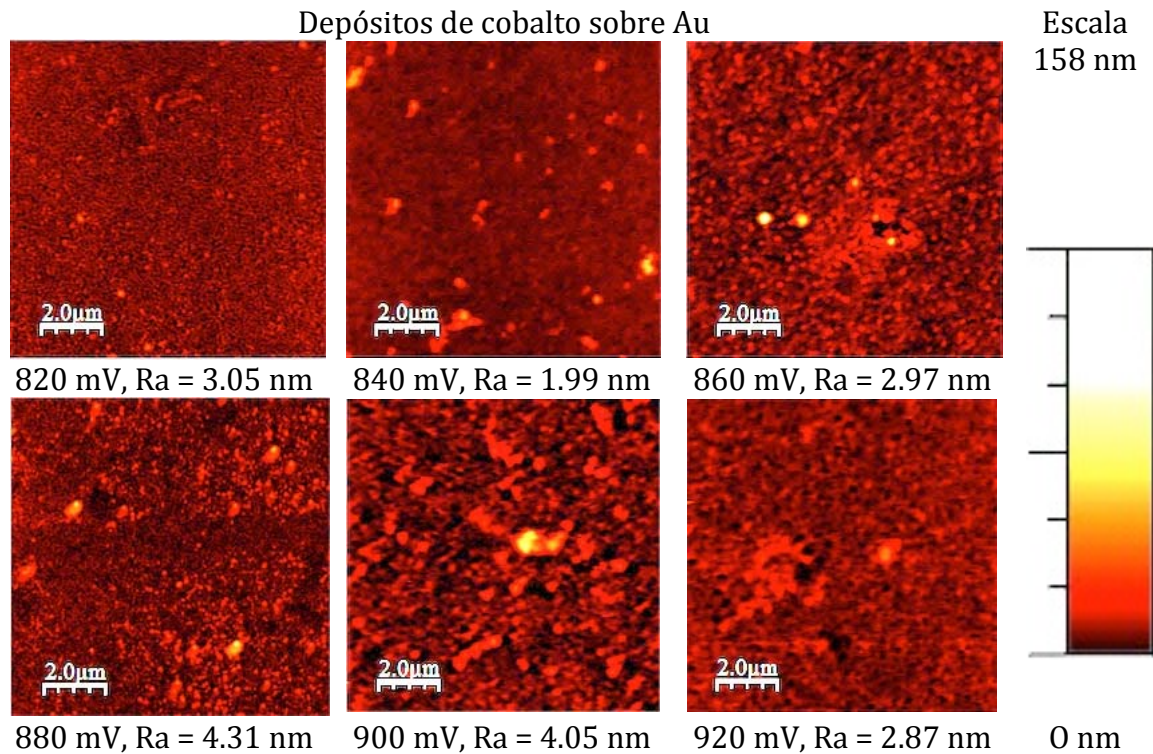


Figura 5.3.3. Imágenes de los depósitos de Co/Au en función de potencial, en cada potencial se indica la rugosidad asociada. El código de color asociado a la escala de alturas de las imágenes mostradas se presenta a la derecha.

En -840 mV se observa la aparición de cúmulos de cobalto, cuya altura sobresale apreciablemente de la superficie, por lo que sobre la monocapa de cobalto la superficie comienza a poblarse de cúmulos de mayores dimensiones a las observadas a -820 mV.

En -860 mV se observa que hay cúmulos de tamaños y formas homogéneas, y la superficie se parece a la que se observa en -820 mV, este resultado indica que se ha creado una nueva capa de cobalto sobre la superficie.

En -880 mV la superficie se muestra con una gran población de cúmulos de cobalto de formas irregulares, lo cual corresponde a etapas iniciales de la formación de una nueva capa de cobalto.

En -900 mV disminuye abruptamente el número de cúmulos, además la forma de los cúmulos retoma las formas circulares observadas en los potenciales anteriores.

En -920 mV se observa que la superficie tiene una población muy homogénea en la

distribución de los cúmulos de cobalto, también en formas y tamaños, esto es, se ha formado una nueva capa de cobalto.

A partir de las imágenes que se muestran en la Figura 5.3.2 y 5.3.3 se realizó un registro de cúmulos de acuerdo a sus diámetros y alturas para los cúmulos crecidos sobre ITO y Au. Los histogramas de distribución de diámetros y de alturas se muestran en la Figura 5.3.4 y 5.3.5.

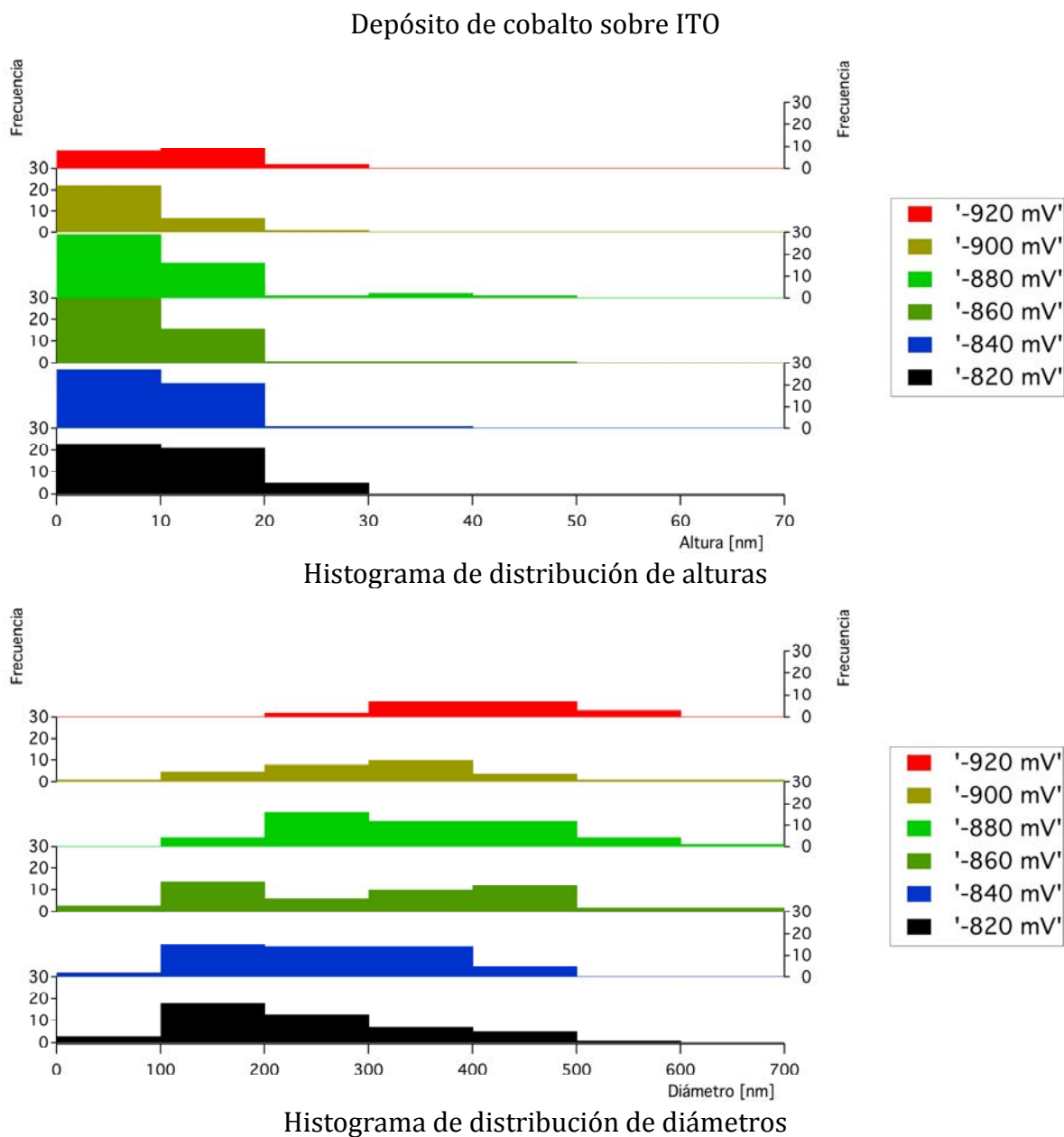


Figura 5.3.4. Histogramas de distribución de alturas y diámetros obtenidos a partir de las imágenes de AFM de los cúmulos de cobalto sobre ITO.

En -820 mV el valor de diámetro más frecuente para ITO se encuentra de 100 a 200 nm, mientras que para Au los diámetros más frecuentes se encuentran desde los 100 hasta los 300 nm. Por otro lado, las alturas de los montículos para ITO van de los 0 a 10 nm mientras que para el Au van de 20 a 30 nm, por lo que las islas son más altas en promedio sobre Au que sobre ITO, por lo que la superficie de ITO en promedio debe tener terrazas de mayor tamaño que las que se encuentran en la superficie de Au. Este resultado concuerda con que en el hecho de que el sustrato limpio de Au muestra una mayor rugosidad que la superficie de ITO.

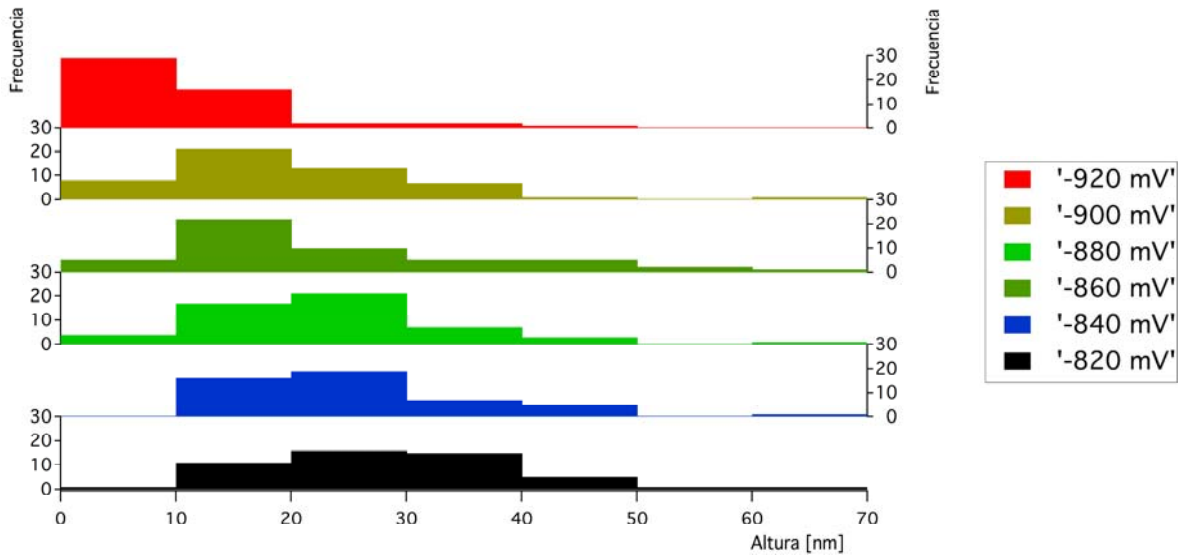
En -840 mV los diámetros más frecuentes para ambos sustratos se encuentran entre 200 y 300 nm. El crecimiento promedio de las islas sobre Au es casi constante, mientras que para ITO se observa un crecimiento más rápido que en Au, ello indica que el recubrimiento de la superficie en ITO tiende a ser más rápido que en Au. Por otro lado, los cúmulos de cobalto sobre ITO presentan diámetros que se encuentran más distribuidos en todos los tamaños. Las alturas máximas promedio para ITO se mantienen de 0 a 10 nm, mientras que para Au incrementaron de 10 a 20 nm, lo cual indica el crecimiento de capa por capa es más ordenado en ITO que sobre Au, ya que los cúmulos sobre ITO se distribuyen más homogéneamente sobre la superficie.

La superficie de ITO permite la formación de islas de mayor diámetro, esto es permitido gracias a una menor energía de difusión de cobalto sobre la superficie, mientras que sobre Au la energía de difusión del cobalto sobre la superficie debe ser mayor en comparación que sobre ITO, además, esto es limitado por la longitud de superficie plana del sustrato. Las alturas de las islas que se observan experimentalmente en las imágenes de AFM son en promedio más pequeñas para el depósito de cobalto sobre ITO que sobre Au.

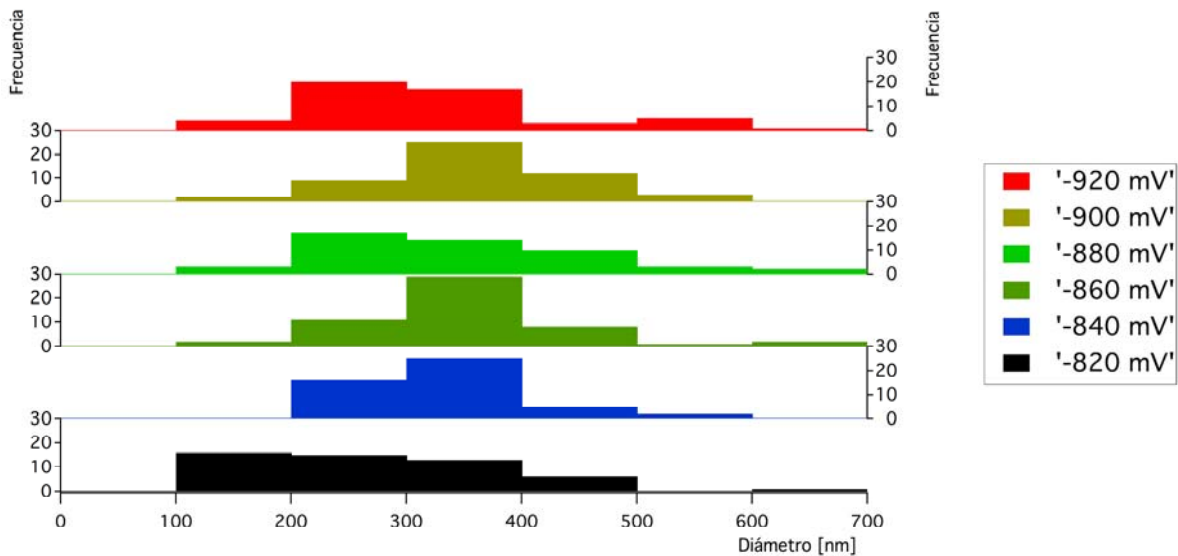
En cuanto a las alturas promedio de los cúmulos de cobalto sobre Au, al ser la energía de pegado en el borde de la isla mayor que la energía del escalón, se promueve un crecimiento de cobalto sobre sí mismo, por lo que las alturas tienden a incrementarse. Este resultado se observa en un valor promedio de alturas de los cúmulos de cobalto sobre Au, el cuál es mayor que el valor promedio para ITO.

En -860 mV las islas sobre ITO mantienen su frecuencia máxima entre los 200 y 300 nm mientras que para Au se mantienen prácticamente sin cambios. Mientras tanto, las alturas se mantienen igual, sin embargo, la distribución de frecuencia máxima para los diámetros se ha seguido incrementando. Las islas tan pronto se forman comienzan a crecer de manera acelerada antes que crecer hacia arriba, por lo que existe buena difusión en la superficie de ITO y la energía de pegado sobre el borde de las islas es menor que la energía del escalón, por ello tan pronto el cobalto llega sobre una isla esta se difunde y al llegar al borde ésta, tiene la suficiente energía para que al llegar al escalón pueda bajar y pegarse en el borde de la isla. Todo ello en conjunto tiende a favorecer un crecimiento de capa por capa del metal sobre el sustrato. De manera general, el hecho de que las islas incrementen de tamaño, y los montículos crezcan en menor proporción que los diámetros de las islas es congruente con un crecimiento de capa por capa.

Depósito de cobalto sobre Au



Histograma de distribución de alturas



Histograma de distribución de diámetros

Figura 5.3.5. Histogramas de distribución de alturas y diámetros obtenidos a partir de las imágenes de AFM de los cúmulos de cobalto sobre Au.

En -880 mV, el máximo en frecuencias para los diámetros en ITO se mantiene en los 200 a 300 nm, sin embargo, los tamaños tienden a ser más homogéneos.

En cuanto a la distribución de alturas, estas se mantienen, para Au la frecuencia máxima promedio disminuyó un poco a pesar de que se mantiene en el mismo intervalo de 10 a 20 nm. Para la distribución de frecuencias de diámetros de Au pasa algo similar que sobre ITO. Las distribuciones hacen evidente que el proceso de depósito de cobalto se encuentra en un proceso de crecimiento de una capa.

En -900 mV, las curvas de distribución de diámetros se hacen aún más estrechas con respecto al valor medio de diámetros, sin embargo, para ITO la dispersión con respecto a la media es bastante mayor, lo que sugiere que las islas incrementan de tamaño a una velocidad más rápida para este sustrato, de aquí se puede inferir que la velocidad de nucleación de los cúmulos de cobalto sobre ITO es mayor que la que tiene lugar sobre Au. Este resultado es consistente con los valores de nucleación encontrados en el análisis de los transitorios de cronoamperometría. En cuanto a la distribución de alturas para ambos sustratos se mantienen, sin embargo la frecuencia en los dos casos disminuye, siendo más rápida la disminución en ITO que sobre Au, lo que se puede explicar si existe un área mayor en la superficie de ITO que sobre Au en la cual se pueda formar un tamaño de cúmulo crítico que permita el crecimiento de la isla.

En -920 mV, la frecuencia de diámetros máximos para ITO incrementa de 300 a 400 nm, mientras que para Au se mantienen de 200 a 300 nm, siendo la media más baja que en los potenciales de -880 y -900 mV. Las frecuencias en la curva de distribución de alturas para ITO continúa disminuyendo mientras que para Au también lo hace ubicándose de 0 a 10 nm al igual que en ITO, pero con mayor frecuencia, a pesar de que el potencial de depósito es alto, éste continúa teniendo orden y aun se conserva un tipo de crecimiento capa por capa.

En general, los histogramas de alturas y diámetros indican un crecimiento del tipo capa por capa de los cúmulos de cobalto sobre ITO y Au. En etapas iniciales la superficie se llena de cúmulos, por lo que los valores de altura se incrementan. En una siguiente etapa los cúmulos comienzan a crecer en diámetro, esto es, una isla se comienza a nuclear con otra, esto indica que se está formando una capa de cobalto que recubre a la superficie. Una vez que se terminó de formar la nueva capa de cobalto sobre la superficie comienzan a crecer islas sobre esta, que después crecen en diámetro para formar una nueva capa de cobalto y así sucesivamente, esto concuerda con un modelo de crecimiento capa por capa.

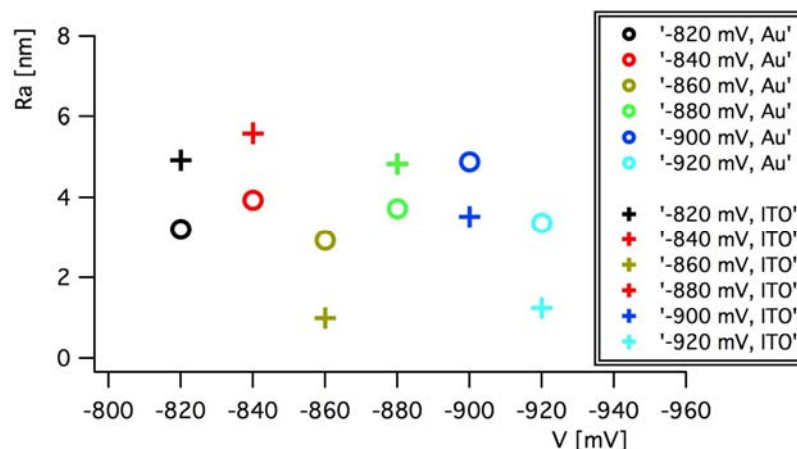


Figura 5.3.6. Rugosidad de ITO y Au en función del voltaje aplicado

Los valores de rugosidad son consistentes con un modelo de crecimiento de capa por capa, tanto para ITO como para Au, ya que la rugosidad incrementa y disminuye conforme se incrementa el potencial de depósito. En el ITO hay mayor rugosidad para el primer potencial de crecimiento -820 y se invierte -840 mV. En -860 mV el cobalto sobre Au continúa siendo más rugoso, pero no debido a un incremento en la rugosidad del sustrato, más bien por una disminución abrupta en la rugosidad de ITO que debe corresponder a un proceso en el cual una capa se ha terminado de formar. Al siguiente potencial de -890 mV, nuevamente la rugosidad para el depósito de cobalto sobre ITO se incrementa abruptamente.

En -880 mV se incrementa la rugosidad para ambos sustratos, nuevamente en -900 mV la rugosidad disminuye, y lo hace más rápido para el depósito de cobalto sobre ITO que sobre Au. Esto, concuerda con una velocidad de crecimiento de las islas mayor sobre ITO que sobre Au. La misma cinética de crecimiento sucede para -920 mV, lo cual también explica que existe una menor energía para descender del escalón para ITO que para Au, lo cual también explica la distribución de alturas en promedio son más altas en Au que en ITO.

El análisis de distribución de alturas, concuerda perfectamente con los valores de rugosidad que presentan los depósitos, ya que al incrementarse las alturas promedio de los cúmulos corresponde a un aumento en la rugosidad, esto es cuando se comienza a poblar la superficie de cúmulos. Por otro lado, cuando los diámetros tienden a aumentar en tamaño se espera que la rugosidad disminuya, esto corresponde a etapas finales de la formación de una nueva capa de material depositado sobre la superficie del sustrato. En un modelo de crecimiento capa por capa la literatura dice que el valor de rugosidad tiene una tendencia sucesiva de aumentos y decrementos^[15].

Las observaciones de las imágenes obtenidas de los depósitos de cúmulos de cobalto sobre oro policristalino concuerdan con lo reportado en la literatura, esto es, un tipo de crecimiento capa por capa^[62, 63]. En contraste, para el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre ITO no se encontró reportes en la literatura, sin embargo, las imágenes de AFM en el presente trabajo muestran muchas coincidencias en cuanto al crecimiento observado sobre Au. Este resultado indica que el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre ITO tiene un patrón de crecimiento capa por capa, este es un tipo de crecimiento típico del cobalto en diversos sustratos, como el Pt^[64, 65], Cu^[66], Pd^[67], entre otros.

5.3.2. Evolución del crecimiento de cúmulos de cobalto sobre ITO

Debido a que en la revisión bibliográfica, no se encontró información sobre el comportamiento del depósito de cobalto sobre ITO en contraste con el Au el cual ya se encuentra estudiado^[54, 60, 62]. Así entonces, se hace necesario entender el comportamiento de sorción del cobalto sobre ITO. Para ello, al comenzar el estudio se observó una muestra de ITO después de ser sumergido en el baño electroquímico y enjuagado con agua desionizada con el objetivo de descartar la posibilidad de que el

cobalto disuelto quedé sorbido sobre la superficie a pesar de que no se imponga un potencial para la reacción debido a una probable alta afinidad por el electrolito con el sustrato. Sin embargo, en la imagen por AFM se observa como la superficie no se alteró en la prueba, por lo que no existe evidencia de sorción de cobalto disuelto en la superficie de ITO. Entonces, se concluye que todas las modificaciones a la superficie serán exclusivamente por el proceso de reducción del cobalto. En el caso del Au en trabajos anteriores se ha mostrado como es el proceso de depósito de Co/Au^[60].

Prueba de inmersión de ITO en el baño electroquímico:

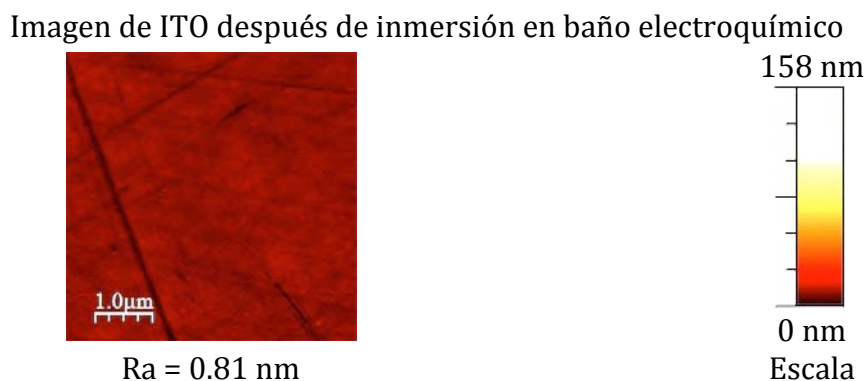


Figura 5.3.7. Prueba de inmersión de ITO en baño electroquímico, disolución 0.01 M CoSO_4 + 1.0 M Na_2SO_4

Todos los depósitos realizados para el estudio de la evolución de la superficie de ITO por efecto del crecimiento de cúmulos de cobalto se realizaron a -820 mV, y la variable fue el tiempo. Los depósitos fueron observados por AFM, el área de barrido de las muestras fue de $10\mu\text{m}$. En la Figura 5.3.8 se muestra solo una de las cinco imágenes AFM obtenidas para cada diferente tiempo de depósito.

Las imágenes de AFM son básicamente fotografías del proceso de crecimiento de los cúmulos de cobalto sobre la superficie de ITO. Es necesario un análisis cuidadoso y detallado de las imágenes para poder obtener información sobre el proceso de crecimiento de los cúmulos de cobalto. Para ello se han registrado cúmulos de diferentes diámetros y alturas a partir de las imágenes de AFM obtenidas. Sin embargo, para acotar el trabajo se tomó una muestra de cuatro puntos a largo del tiempo para así obtener información sobre los cambios de distribución de alturas y diámetros de los cúmulos.

Los cuatro tiempos seleccionados para realizar el estudio de distribución de alturas y diámetros fueron de 1, 15, 150 y 540 s, los histogramas que se encontraron a partir del registro tanto de alturas como diámetros se muestran en la Figura 5.3.8. Adicionalmente, en la Figura 5.3.8 se muestra la evolución de los valores máximos de altura y diámetros a lo largo de los cuatro puntos seleccionados.

Depósitos de Co/ITO a -820 mV

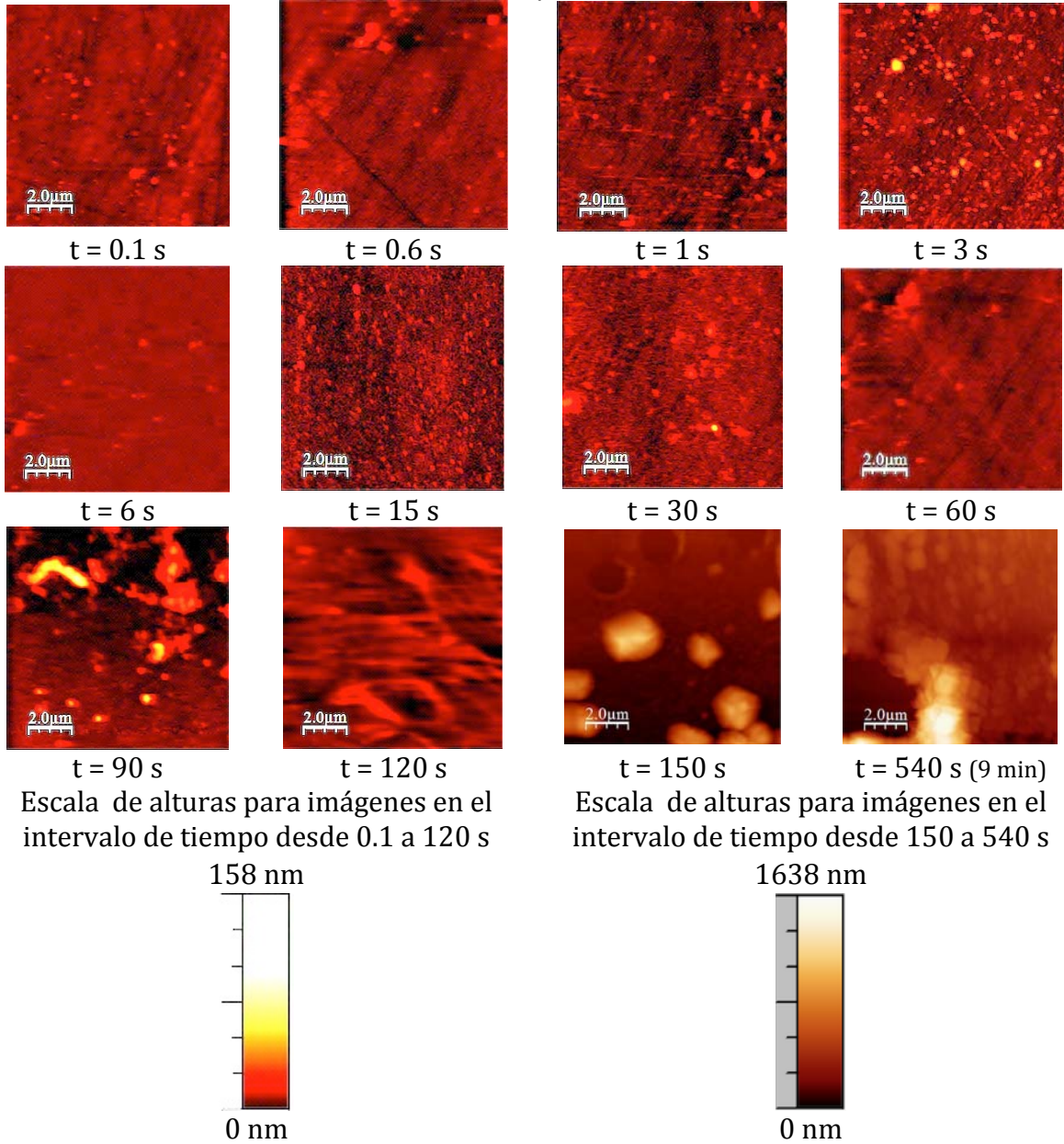


Figura 5.3.8. Imágenes por AFM del cobalto depositado sobre ITO en función del tiempo de depósito

Es importante mencionar que la escala de tonos asociados a la escala de alturas es el mismo para los tiempos de 0.1, 0.6, 1, 3, 6, 15, 30, 60, 90, 120 s, la escala para estas imágenes va desde 0 a 158 nm. Sin embargo, para los tiempos de 150, 540 s dados los valores de alturas máximas registradas, fue necesario asignar otra escala de colores con el propósito de que las imágenes sean adecuadas para su observación, así entonces, esta escala toma valores desde 0 nm a 1638 nm.

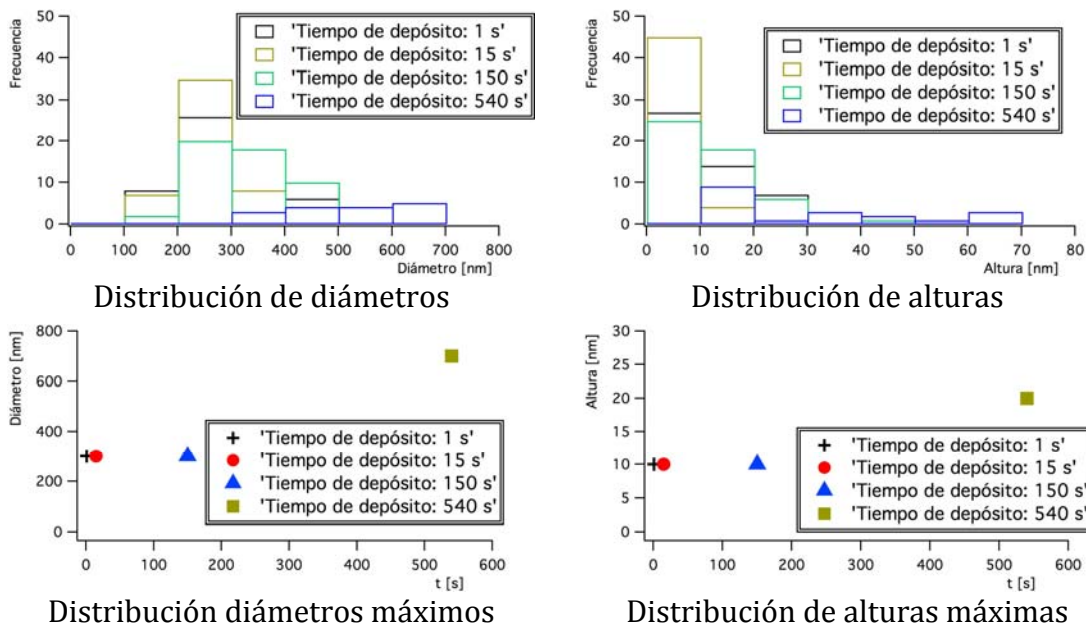


Figura 5.3.9. Histogramas de distribución de diámetros a la izquierda, histogramas de distribución de alturas a la derecha. Los histogramas corresponden al análisis de imágenes de AFM para el depósito de cobalto sobre ITO a un potencial de -820 mV a tiempos de 1, 15, 150 y 540 s

En el caso de la evolución de los diámetros de los cúmulos de cobalto, se puede observar que en un tiempo de 1 y 15 s se obtiene el valor máximo de diámetro, corresponde al intervalo de 200 a 300 nm. Al incrementar el tiempo se observa que existe un aumento en la población asociada a este tamaño máximo. Además, se observa que la distribución de diámetros se mantiene prácticamente igual.

Al pasar de 15 a 150s, se observa que el valor de diámetro máximo se mantiene entre los 200 y 300 nm. Sin embargo, el valor medio se ha incrementado un poco desde los 200 a casi llegar a los 300 nm, y que la frecuencia disminuye de 25 a 20 cúmulos. Además, se debe notar que la distribución se hace más ancha. Por ello de 1 a 15 s se puede asociar a etapas iniciales del crecimiento de los cúmulos de cobalto, donde la superficie de ITO comienza a poblarse de cúmulos de cobalto de más o menos tamaños homogéneos, es decir, comienzan a formarse islas.

Al llegar a 150 s, los lugares disponibles para el depósito comienzan a disminuir, este punto es probable que coincida con etapas finales de la formación de una capa de cobalto, por lo que las islas comienzan a crecer en tamaño.

A 540 s, se observa como la distribución de cúmulos de cobalto se ha hecho muy ancha y que la media en diámetros pasó a 500 a 600 nm. Aquí se observa como las islas continúan creciendo en tamaño promedio.

En cuanto a la evolución de las alturas de los cúmulos de cobalto a través del tiempo, los valores máximos de altura se mantienen entre 0 a 10 nm para los tiempos de 1 a 150 s y solo es hasta los 540 s que se observa un crecimiento en la altura para pasar de 10 a 20 nm. El hecho de que las alturas se mantengan en un tamaño promedio constante quiere decir que el crecimiento de cobalto sobre sí mismo no es favorecido, esto es, que el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre ITO sigue un modelo de crecimiento capa por capa, lo cual concuerda con lo observado en el presente trabajo en la sección de “Estudio del efecto del sustrato en el crecimiento de cúmulos de cobalto”. Sólo es hasta tiempos muy grandes, esto es a partir de 90s, donde comienza a incrementarse levemente la altura de los cúmulos. En este momento, es cuando poco a poco se va favoreciendo el crecimiento de cobalto sobre sí mismo.

Los resultados del análisis de la distribución de diámetros y alturas de los cúmulos de cobalto sobre ITO a través del tiempo concuerdan con un modelo de crecimiento capa por capa en un modelo ideal. En 90s las desviaciones con respecto a la idealidad comienzan a ser mayores, en este punto es probable que el crecimiento de los cúmulos de cobalto sobre ITO sigan un modelo mixto entre el modelo capa por capa y el modelo de formación de montículos.

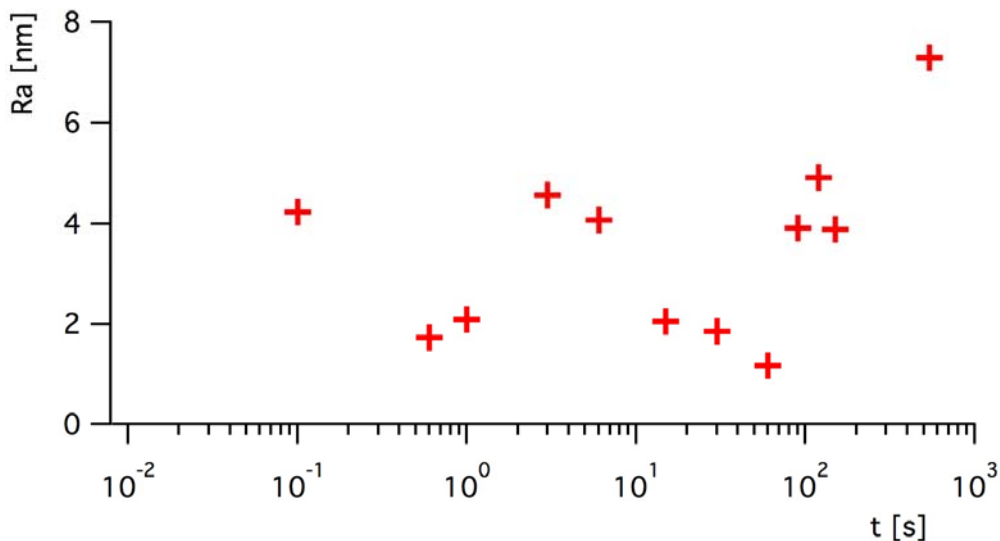


Figura 5.3.10. Rugosidad de la superficie de los depósitos Co/ITO en función el tiempo

En cuanto a la rugosidad se refiere, se observa un patrón de disminución de rugosidad y aumento de ella. Este patrón de cambio de rugosidad se encuentra asociado a un modelo de crecimiento de capa por capa^[15].

La rugosidad de 0.1 a 0.6 s disminuye, esto sugiere que se favoreció el crecimiento de la isla sobre el crecimiento sobre sí mismo, para después de 0.6 a 3 s incrementar la rugosidad. En el intervalo de tiempo que va 0.1 a 0.6 s, se observa que una vez que las islas han crecido lo suficiente, se ha creado una capa de cobalto sobre la superficie. A partir de este momento comienza un crecimiento de cobalto sobre sí mismo de 0.6 a 3, por lo que la rugosidad se incrementa. Al pasar por los 3 s se observa que la rugosidad comienza a disminuir, lo que sugiere que una vez más se encuentra un proceso de crecimiento de las islas, lo que sucede hasta los 60 s, dado para una vez más aumenta hasta los 600 s. Dado que los procesos de crecimiento de islas y montículos no se da en ciclos con una frecuencia fija, se puede asumir que el crecimiento capa por capa no es perfecto, debido a que recién se forma una capa, comienza a crecer la siguiente, por lo que el transporte de masa entre capas tiene un papel fundamental en completar el crecimiento de cada capa, y la ausencia de un transporte efectivo entre capas lleva a un aumento en la rugosidad, lo que es evidente a partir de los 60 s y hasta el tiempo más grande de crecimiento.

Las mediciones de rugosidad, tanto como la de los histogramas de alturas y diámetros son consistentes con un crecimiento capa por capa de cobalto sobre ITO. Este resultado concuerda perfectamente con el observado en los depósitos de cobalto sobre ITO a diferentes potenciales.

En resumen, el proceso de crecimiento de los cúmulos de cobalto sobre ITO se describe a continuación: Las islas van creciendo en tamaño mientras las alturas se mantienen constantes y la rugosidad va disminuyendo, hasta que la capa se ha formado completamente. Cuando el comportamiento comienza a desviarse de la idealidad, la capa no alcanza a formarse completamente, por lo que las alturas se incrementan, la rugosidad aumenta mientras los diámetros de las islas continúan creciendo para completar la capa. Los defectos en el crecimiento capa por capa se hacen más evidentes a tiempos más grandes, esto es en 90 s, donde la rugosidad comienza a aumentar en mayor proporción al esperado en el crecimiento completo de cada capa.

5.4. Microscopia de fuerza magnética, MFM

Se obtuvieron imágenes de MFM de los cúmulos de cobalto crecidos sobre ITO y Au con el objetivo de determinar la estructura magnética y propiedades magnéticas del material depositado de acuerdo al potencial de depósito; -820, -840, -860, -880, -900, -920 mV.

En total, por cada potencial se obtuvieron cinco imágenes de MFM. A continuación, se presenta solo una de ellas por cada potencial de depósito. Las imágenes de MFM para los cúmulos de cobalto depositados sobre Au se muestran en la Figura 5.4.1, y los correspondientes a los cúmulos de cobalto sobre ITO se muestran en la Figura 5.4.2.

La estructura magnética del cobalto electrodepositados en oro se encuentra muy poco estudiado^[54], mientras que sobre ITO no se encontró información reportada en la literatura.

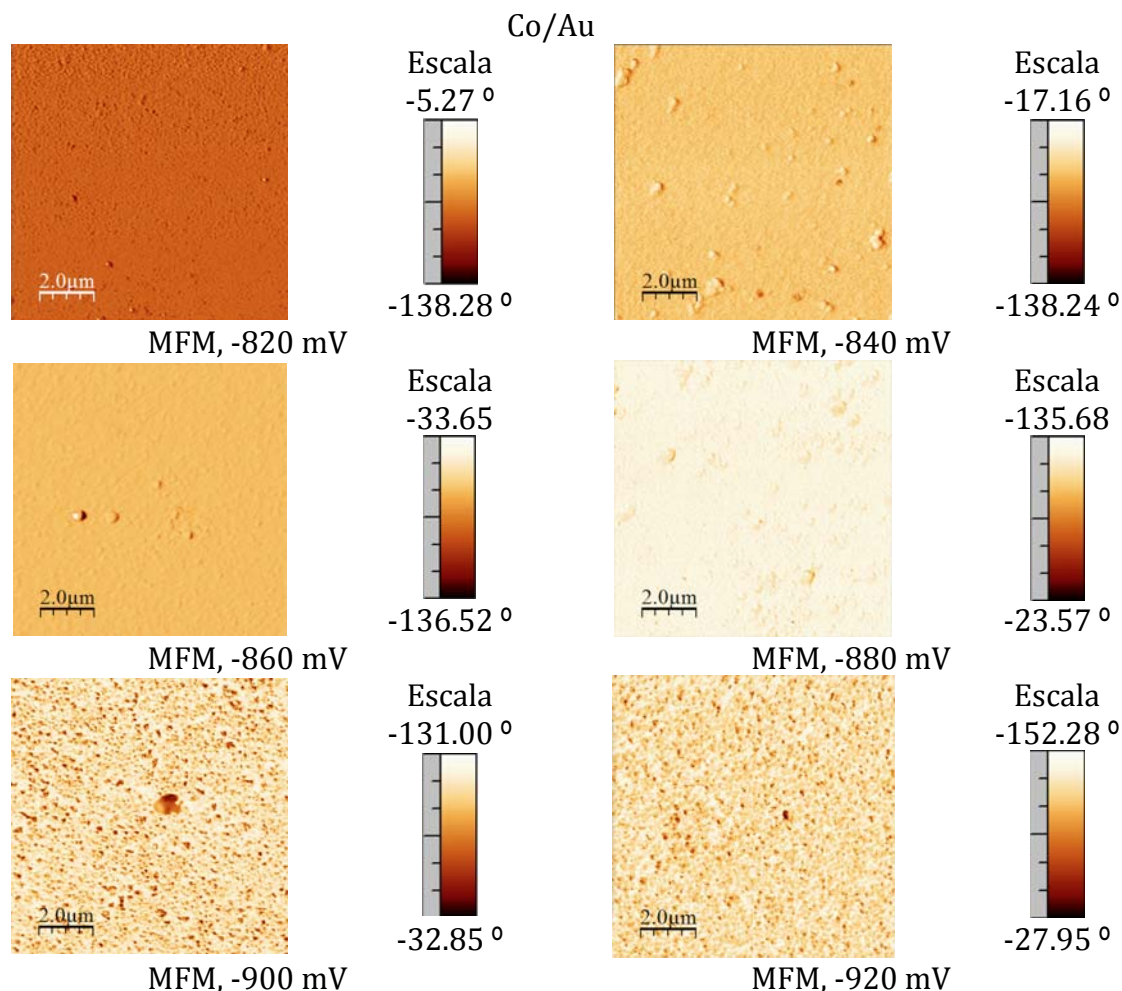


Figura 5.4.1. Imágenes por MFM de los depósitos de Co/Au de acuerdo al potencial de depósito.

Los cúmulos de cobalto sobre Au presentan una estructura magnética de diversos tipos, elipsoidales, circulares, amorfas, los cúmulos se observarán de uno o más tonos. En algunas zonas, el contraste tonal es prácticamente nulo, mientras que algunas zonas que corresponden a elevaciones sobre el plano presentan zonas de contraste tonal bien definido. Las zonas con contraste nulo corresponden a la película de cobalto que recubre al sustrato, ello se debe esencialmente a que el eje de fácil magnetización se encuentra paralelo al plano de la película.

En los cúmulos de cobalto, esto es, en las elevaciones sobre el plano de la película el eje fácil de magnetización no se encuentra paralelo al plano, es por ello que las zonas que corresponden a los cúmulos de cobalto son esencialmente aquellas que presentan contraste en las imágenes de MFM. En la zona que corresponde a los cúmulos de cobalto, la punta de prueba del MFM, la cual está recubierta de una aleación magnética de CoCr es atraída o repelida por el cúmulo, lo cual origina un cambio en fase de oscilación de la punta de prueba. A cada valor de cambio de fase en la oscilación de la punta se le asigna un tono arbitrario, ello prueba que estos cúmulos tienen ejes de fácil magnetización que son perpendiculares a la película. Sin embargo, no todos los cúmulos de cobalto muestran contraste magnético, ello implica que se encuentran magnetizados por el campo magnético de la película de cobalto.

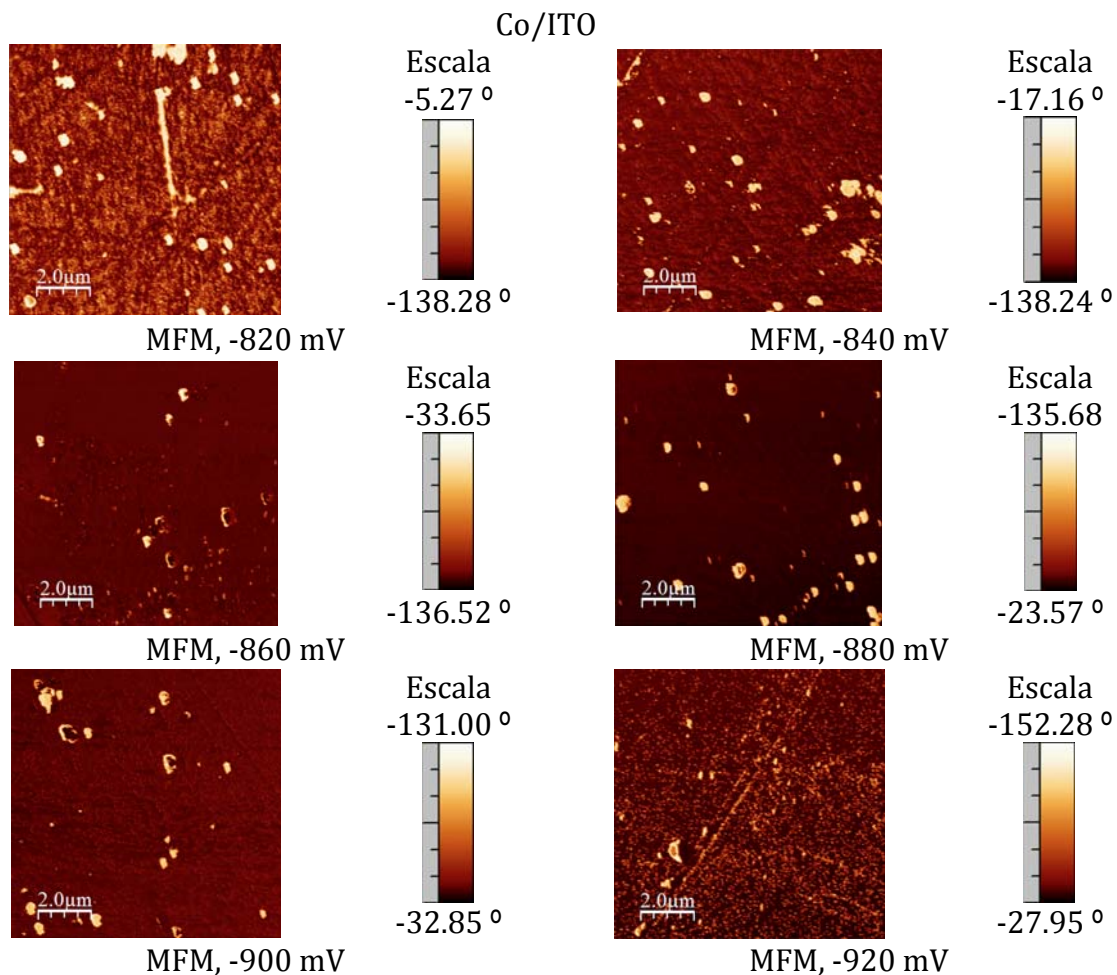


Figura 5.4.2. Imágenes por MFM de los depósitos de Co/ITO de acuerdo al potencial de depósito.

Las imágenes por MFM de cobalto sobre Au presentan buen contraste magnético hasta los -880 mV. En -900 y -920 mV. Sin embargo, no fue posible obtener contraste magnético a las mismas condiciones que en los otros potenciales de depósito, por lo

que las propiedades magnéticas del depósito Co/Au son diferentes. A pesar de haber modificado las condiciones de altura de la punta de MFM con respecto a la muestra, no fue posible obtener información magnética. Lo anterior, se puede deber a que el campo magnético producido por la muestra es lo suficientemente fuerte para magnetizar la punta, o que la película de cobalto produce una magnetización sobre los cúmulos de cobalto demasiado intensa. Alguna de las razones expuestas anteriormente es responsable de que el campo producido por la punta magnética sea ineficaz para efectuar una perturbación en la interacción magnética en la muestra sobre el eje z.

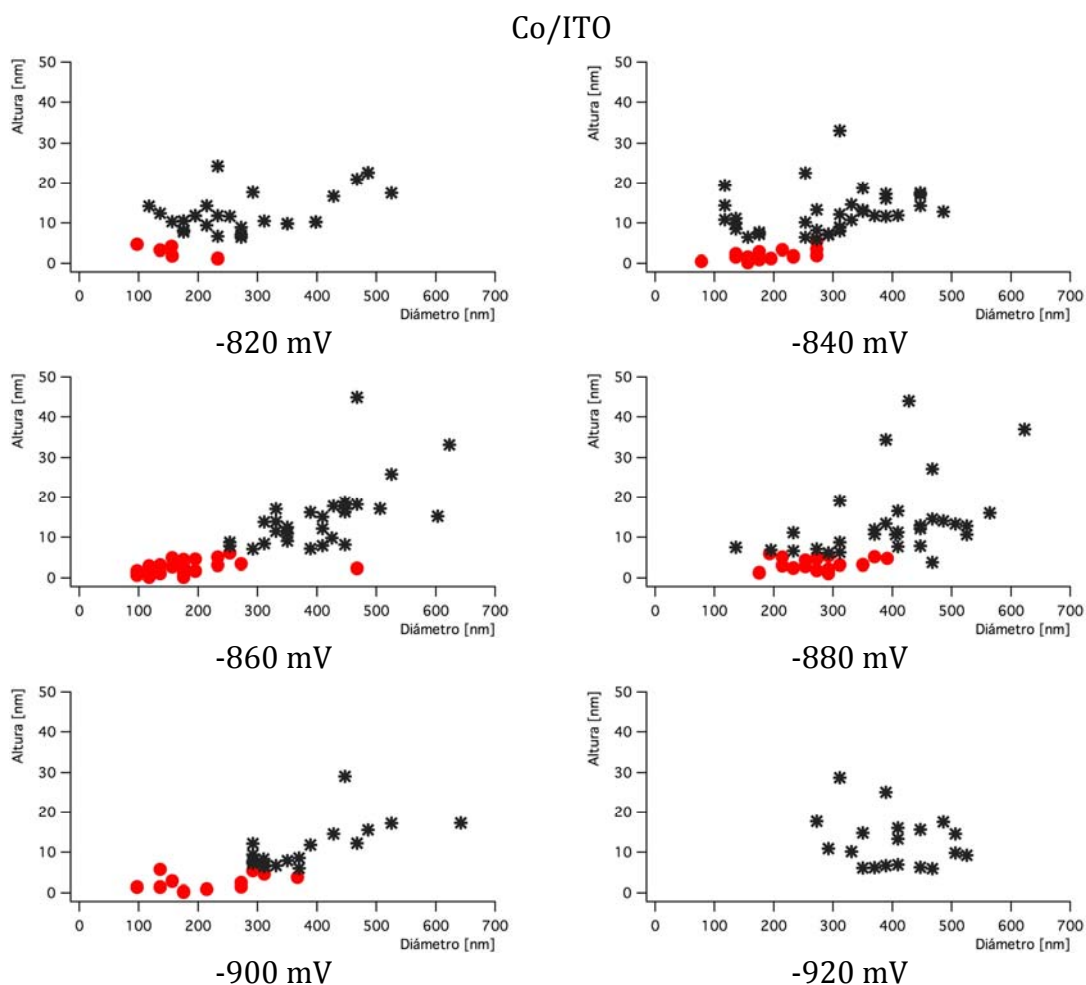


Figura 5.4.3. Diagramas de fase magnética para los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO. Los monodominios magnéticos se encuentran marcados en color rojo, mientras las zonas de multidominios magnéticos se denotan con marcas color negro.

A partir de la información topográfica obtenida por AFM y las imágenes por MFM a cada cúmulo de cobalto se le puede asociar una estructura magnética de acuerdo a los

tonos que presente, ya sea de monodominio o de multidominio magnético.

En la Figura 5.4.2. se muestran las imágenes de MFM de los depósitos de cobalto sobre ITO, en donde se observa que los depósitos de cúmulos de cobalto sobre este sustrato a semejanza de los cúmulos depositados sobre Au, presentan zonas con diferentes tonos, que corresponden a la estructura magnética del depósito.

En las imágenes por MFM del depósito de cobalto sobre ITO se observaron zonas de alto contraste que corresponden a depresiones sobre el plano de la superficie, dado que el sustrato es no magnético, la respuesta magnética solo se puede deber a la presencia de cobalto sobre el sustrato. El resultado indica que desde un potencial de -820 mV la superficie de ITO se encuentra cubierta completamente por una capa de cobalto, este resultado implica la formación de una capa delgada de cobalto sobre la superficie del ITO. Además, implica que existe buena afinidad del cobalto por la superficie de ITO.

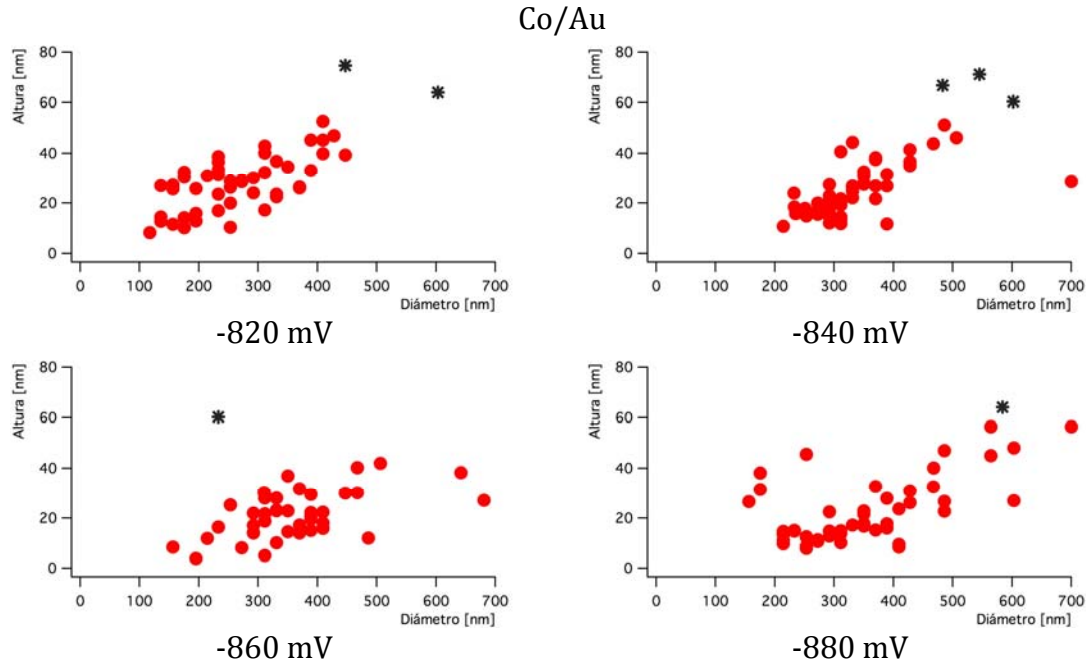


Figura 5.4.4 Diagramas de fase magnética para los cúmulos de cobalto depositados sobre oro. Los monodominios magnéticos se encuentran marcados en color rojo, mientras las zonas de multidominios magnéticos se denotan con marcas color negro.

A diferencia de las imágenes por MFM del depósito de cobalto sobre Au, en los depósitos de cobalto sobre ITO fue posible obtener imágenes con contraste tonal para todos los potenciales de depósito. Este resultado puede indicar que la película de cobalto sobre Au produce una magnetización sobre los cúmulos de mayor intensidad que la película de cobalto sobre ITO, o que los cúmulos de cobalto sobre ITO tienen

una menor coercitividad que los cúmulos crecidos sobre Au o una mezcla de los efectos anteriores. Sin embargo, con este experimento no es posible determinar el proceso que se está llevando a cabo.

Los cúmulos de cobalto observados por AFM sobre los diferentes sustratos utilizados en el presente trabajo, sea ITO o Au, fueron correlacionados con las imágenes por MFM para asignar a cada uno su estructura magnética correspondiente. De acuerdo a la estructura magnética asignada a cada cúmulo de cobalto se asignó una clasificación de monodominio ó multidominio magnético. Un monodominio magnético se asignó a un cúmulo que presenta solo un tono, mientras que un cúmulo de cobalto con más de un tono se le asignó una clasificación de multidominio magnético. En las partículas monodominio la perturbación sobre el eje z es constante, por lo que se observa un tono uniforme. Cuando el cúmulo posee multidominios magnéticos, la respuesta sobre el eje z es diferente y se tienen cúmulos multidominio.

Los resultados de la clasificación magnética (monodominio ó multidominio) de los cúmulos de cobalto de acuerdo a su estructura magnética (número de tonos presentes en el cúmulo) se muestran en la Figura 5.3.4 y en la Figura 5.3.5 sobre ITO y Au, respectivamente.

Las gráficas de la Figura 5.4.3 y 5.4.4 muestran que para todos los potenciales existe una zona de predominio de cúmulos de cobalto monodominio, la cual se extiende en un intervalo de 0 a 700 nm de diámetro, la zona de monodominio magnético se encuentra limitada por la altura del cúmulo. De igual forma, para el intervalo de 0 a 700 nm existe una zona predominante de cúmulos de cobalto de multidominio magnético. Ello indica que existe una altura crítica de transición de monodominio a multidominio magnético la cual depende de la geometría del cúmulo. La transición de la región de monodominio a multidominio magnético se encuentra limitada por una altura crítica.

Por otro lado, en el caso del depósito de cobalto sobre Au, para los potenciales de -900 mV y -920 mV, los cuales se muestran Figura 5.4.1, todos los cúmulos resultaron ser monodominios magnéticos a pesar de tener alturas mayores a las encontradas en los potenciales inferiores. En una película delgada el vector resultante de magnetización se encuentra preferentemente sobre el plano; al ser este lo suficientemente grande, este puede inducir una magnetización fuerte sobre los cúmulos favoreciendo un estado de monodominio magnético. Lo anterior sugiere que la película de cobalto ha adquirido la masa suficiente para producir la inducción magnética. Esto puede deberse a que la película de cobalto sobre Au va creciendo en espesor conforme se incrementa el potencial de electrodeposición, lo cual fue observado en el análisis de los depósitos por AFM.

En el depósito de cúmulos de cobalto tanto en Au como en ITO los gráficos muestran que existe una región de transición de un estado de monodominio magnético a multidominio magnético, en general, la altura de transición sobre Au es mucho más grande que para ITO.

5.5. Microscopia de efecto túnel, STM

Se midieron curvas de I vs. V de los cúmulos de cobalto depositados sobre los diferentes sustratos utilizados en el presente trabajo. Las curvas se midieron en dos zonas, en el cúmulo y en el sustrato donde creció el cúmulo de cobalto, ésta última región en el presente trabajo se le llamó película.

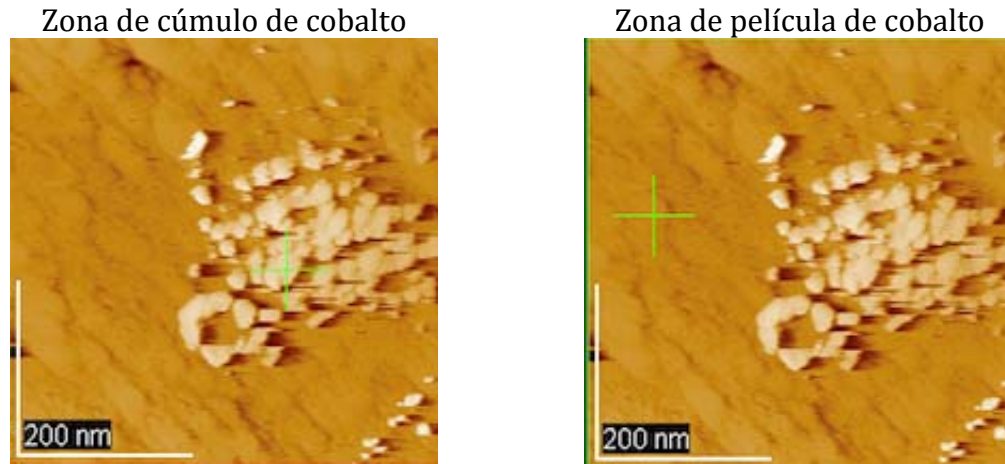


Figura 5.5.1. Imágenes de STM tomadas en la misma región correspondientes al depósito a -820 mV de Co/ITO. El tamaño de imagen es 500×500 nm. La cruz verde representa la región donde se tomó el espectro de STS, cúmulo y película respectivamente.

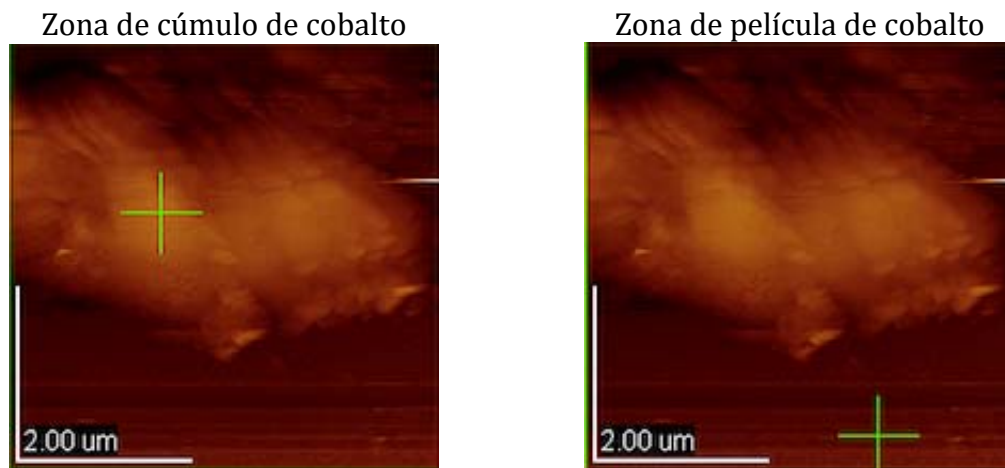


Figura 5.5.2. Imágenes de STM tomadas en la misma región correspondientes al depósito a -820 mV de Co/Au. El tamaño de imagen es 500×500 nm. La cruz verde representa la región donde se tomó el espectro de STS, cúmulo y película respectivamente.

En la Figura 5.5.1 y 5.5.2, se muestra una captura de pantalla del programa WinSPM, el cual es el software de control del equipo JEOL JSM4210 con el que se tomó la imagen de STM del depósito de Co/ITO a -820 mV y Co/Au a -880 mV, respectivamente. La marca en forma de cruz en color verde identifica la zona donde se tomó la curva de STS, tanto sobre el cúmulo y como sobre la película, respectivamente.

En la Figura 5.5.3 se muestran las curvas de I vs. V para la zona de cúmulo y película de cobalto depositados sobre Au en donde se observa que ambas zonas tienen las mismas propiedades electrónicas. Este resultado era esperado, debido a que existen amplios estudios sobre el depósito de cobalto sobre Au en donde se reporta la formación de una película de cobalto de Au en la zona UPD^[50]. Adicionalmente, en el presente trabajo se verificó la formación de esta película mediante el ajuste teórico de las curva cronoamperométrica a la experimental.

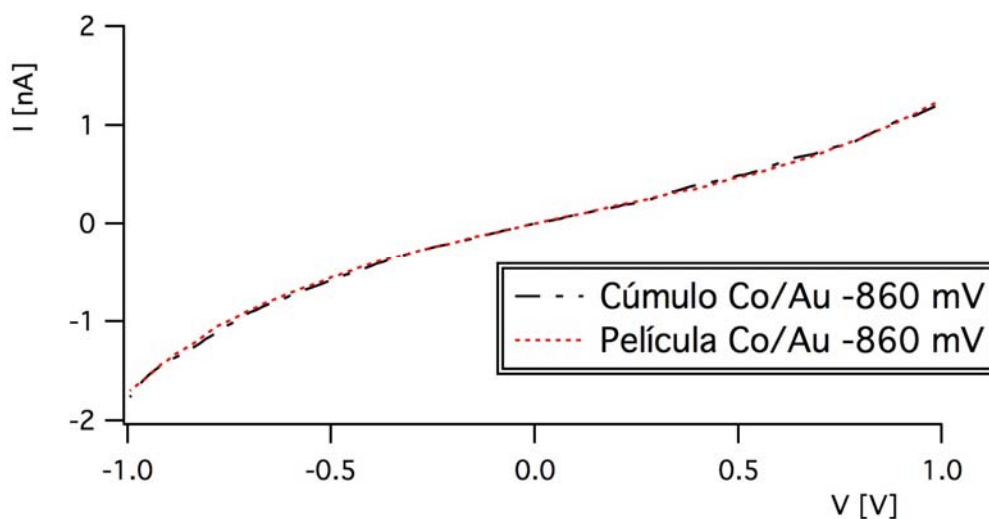


Figura 5.5.3. Curva de I vs. V de Co/Au a -860 mV. La curva en color negro corresponde a la zona de cúmulo, mientras que la curva en color rojo corresponde a la zona de película.

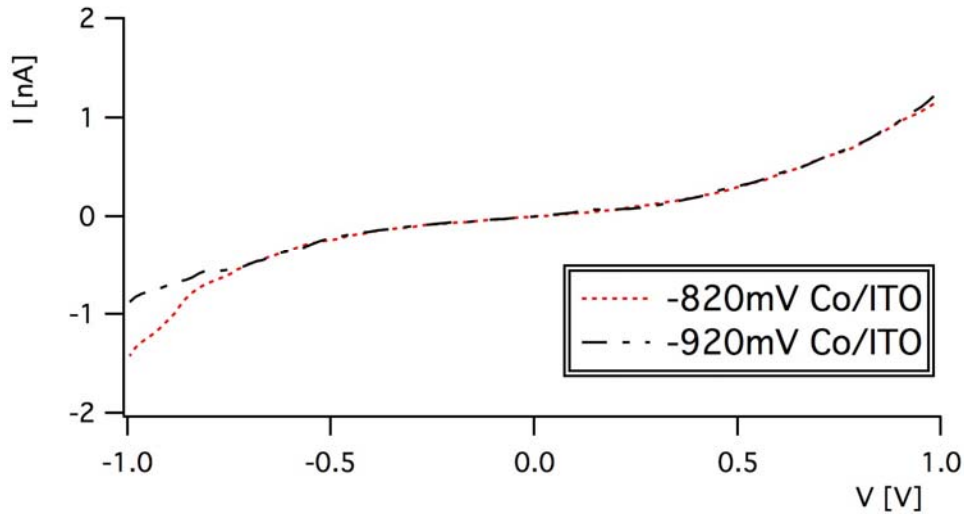


Figura 5.5.4. Curva de I vs. V de Co/ITO a -820 mV, en color rojo y -920 mV, en color negro.

En la Figura 5.5.5 se presentan las curvas de I vs. V para la zona de cúmulo y película de cobalto depositados sobre ITO. Adicionalmente, se presenta la curva asociada a un sustrato limpio de ITO. En la Figura 5.5.5 se observa que la zona de cúmulo y película tienen las mismas propiedades eléctricas. Este resultado, indica que el sustrato de ITO se encuentra cubierto por una capa delgada de cobalto sobre la cual ha crecido un cúmulo de cobalto.

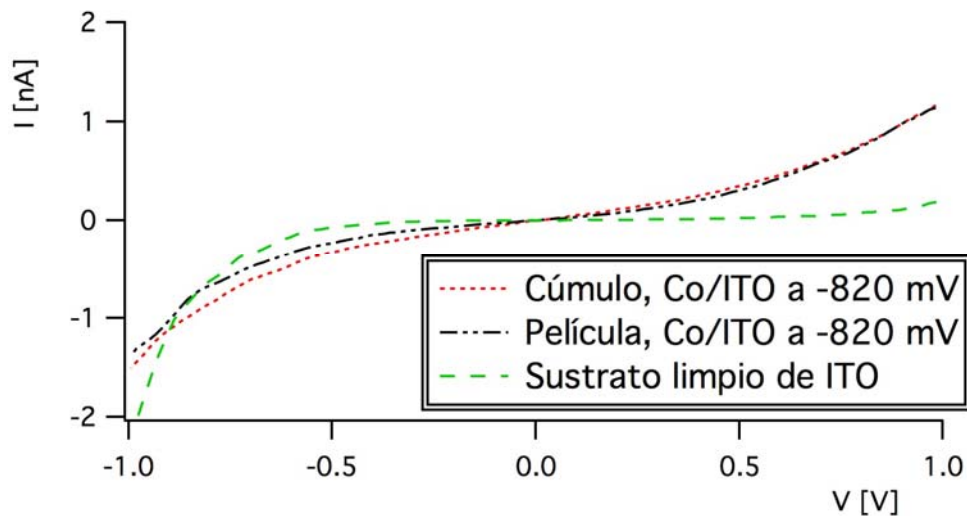


Figura 5.5.5. Curva de I vs. V de Co/ITO a -820 mV. La curva en color rojo corresponde a la zona de cúmulo, mientras que la curva en color azul corresponde a la zona de película. La curva en color verde corresponde a un sustrato limpio de ITO.

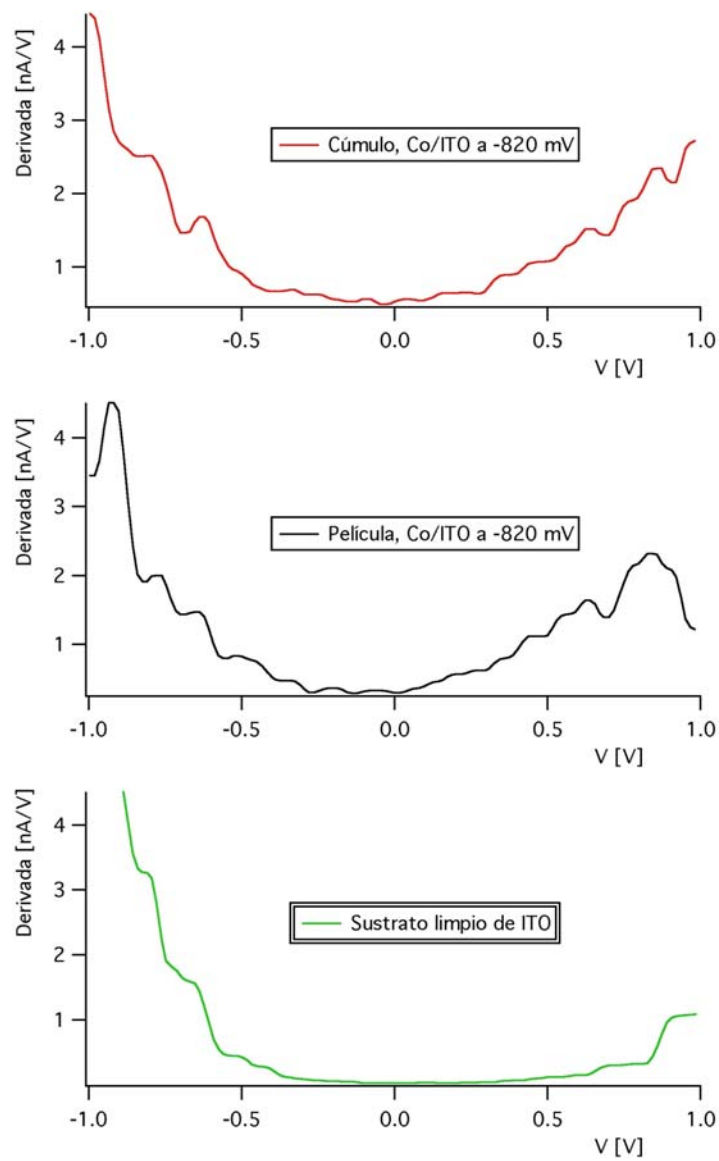


Figura 5.5.6. Curvas correspondientes a la primera derivada de las curvas presentadas en la Figura 5.5.5. La curva en color verde corresponde a un sustrato limpio de ITO, un material semiconductor, los valores para los cuales la derivada toma un valor de cero corresponden a la brecha energética.

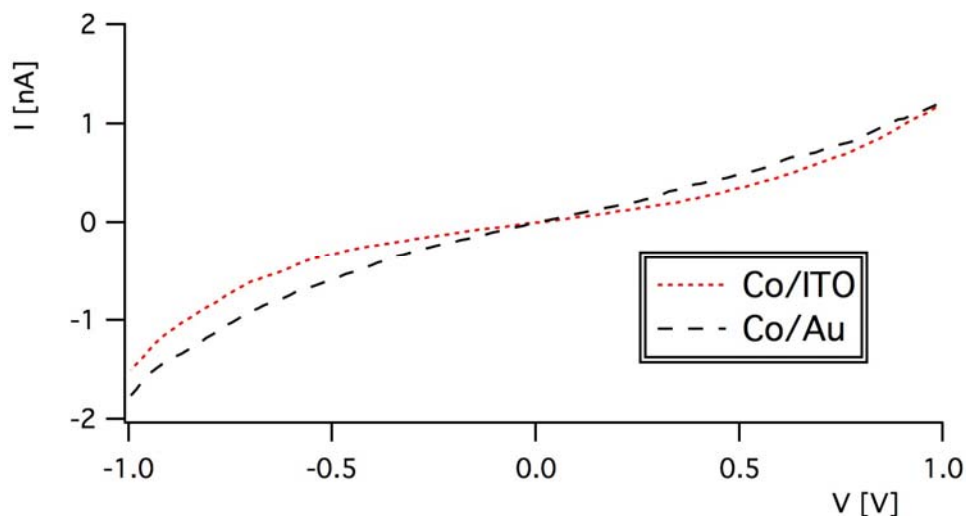


Figura 5.5.7. Comparación de la curva de I vs. V de cúmulos de cobalto crecidos sobre ITO y Au.

El ITO al ser un material semiconductor tiene una brecha energética asociada. En la Figura 5.5.5, la curva de I vs. V que corresponde a la del “Sustrato limpio de ITO”, en color verde, se observa una zona de cero corriente la cual indica que para este intervalo de potencial se encuentra la brecha energética del semiconductor. Al comparar las curvas de los depósitos de ITO con el sustrato se observa que existen zonas de potencial en donde el material presenta conductividad eléctrica en donde el sustrato no las tiene. Este resultado confirma el depósito de una película de cobalto sobre el ITO.

En la Figura 5.5.6 se muestran las curvas asociadas a la primera derivada de las curvas I vs. V que se muestran en la Figura 5.5.5 (se le conocen como curvas de conductancia diferencial), que corresponden a la zona de cúmulo y película de cobalto sobre ITO, junto con la asociada a un sustrato limpio de ITO. En la Figura 5.5.6 se muestra que para la zona de cúmulo y la película de cobalto no existe un cambio en las propiedades electrónicas del material, este resultado hace evidente la formación de una película delgada de cobalto sobre la superficie del ITO, mientras que para el sustrato limpio de ITO, existe un intervalo de potencial que corresponde al intervalo de -0.919 V hasta 0.157 V, donde no existe respuesta electrónica. Para estos valores, la derivada toma un valor de cero, este intervalo de potencial corresponde a un valor de brecha energética de 0.2489 eV.

Finalmente, en la Figura 5.5.7 se compararon las curvas de I vs. V de los cúmulos de cobalto obtenidos sobre una superficie de ITO y Au, en ellas se observa que la resistencia es esencialmente la misma, mientras que en Au tiende a ajustar más a una línea recta típica de comportamiento metálico. En ITO, ésta presenta un cambio de pendiente en la zona central de la curva, lo cual coincide con la brecha energética del ITO. La inflexión en la zona central de la curva se debe a que existe una menor cantidad de material conductor disponible, ya que el ITO en estos potenciales no es un

conductor eléctrico y la única contribución a la corriente se encuentra dada por el cobalto depositado.

En la Figura 5.5.4 se realizó la comparación de las curvas de I vs. V de los depósitos de cobalto sobre ITO a diferentes potenciales. Las semejanzas que también se observan en las curvas de I vs. V de la Figura 5.5.7 se pueden explicar debido a la existencia de un arreglo predominante en los cúmulos de cobalto sobre los diferentes sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au, ya que las propiedades eléctricas de los cúmulos en ambos sustratos son muy similares. Por otro lado, las pequeñas diferencias se pueden atribuir al efecto del sustrato semiconductor, ITO, tiene en las propiedades electrónicas del metal depositado, cobalto por efecto de realizar la unión metal-semiconductor.

5.6. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Aharoni

A partir del diagrama de fases magnéticas obtenido experimentalmente se observa que existe una región de transición de monodominios a multidominios magnéticos. Esta curva de transición representa la altura crítica de transición de un estado a otro. Aharoni^[37] en 1998 propuso un modelo para determinar la altura crítica de transición a partir de las propiedades físicas intrínsecas del cúmulo, como lo son: la geometría asociada al cúmulo y la magnetización de saturación del material. Este modelo ha sido utilizado en trabajos previos con buenos ajustes^[10].

En este trabajo se determinó experimentalmente la altura crítica de transición, por lo que a partir de la geometría asociada a cada cúmulo y el valor de magnetización de saturación típico del cobalto, $M_s=1.4 \times 10^6$ A/m^[41], se puede conocer indirectamente el valor de la constante de intercambio magnético de los cúmulos de cobalto depositados sobre los diferentes sustratos utilizados en el presente trabajo, sea ITO y Au, ver Ecuación 4.3.1.1 en la página 33. El valor de la constante de intercambio representa la energía necesaria que se requiere para cambiar el ángulo de orientación magnética ocasionada por la interacción de los espines vecinos. Para corroborar el resultado, una vez conocido el valor de la constante de intercambio, se alimentó al modelo de Aharoni para predecir la altura crítica de transición para todo el intervalo de geometrías observadas experimentalmente.

El resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo de Aharoni se muestra en la Figura 5.6.1 y 5.6.2 para ITO y Au, respectivamente. La curva en color verde representa la altura crítica de transición magnética de monodominio a multidominio magnético predicha por el modelo de Aharoni. Esta curva se ajusta a la transición observada experimentalmente para cada potencial de depósito.

Co/ITO

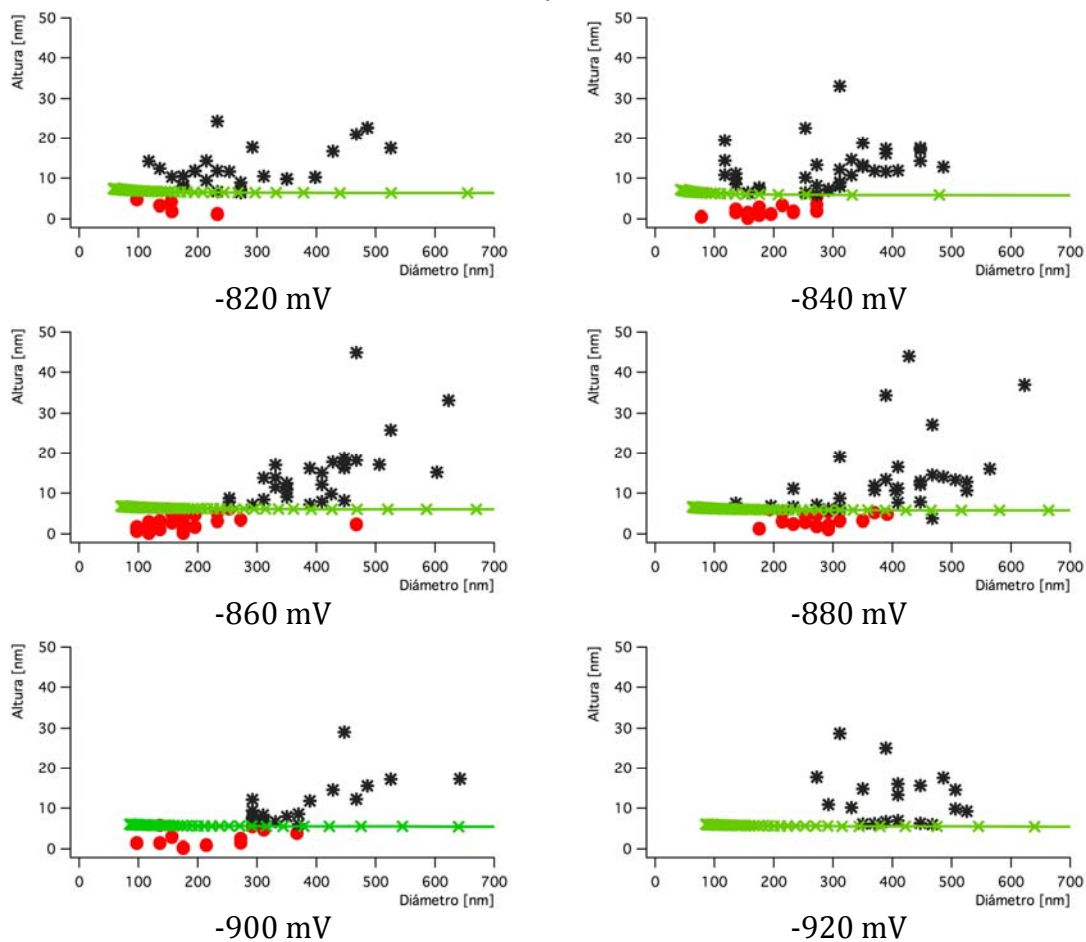


Figura 5.6.1. Diagramas de transición magnética de los depósitos de cobalta sobre ITO, la curva en color verde representa la altura de transición magnética predicha por el modelo de Aharoni.

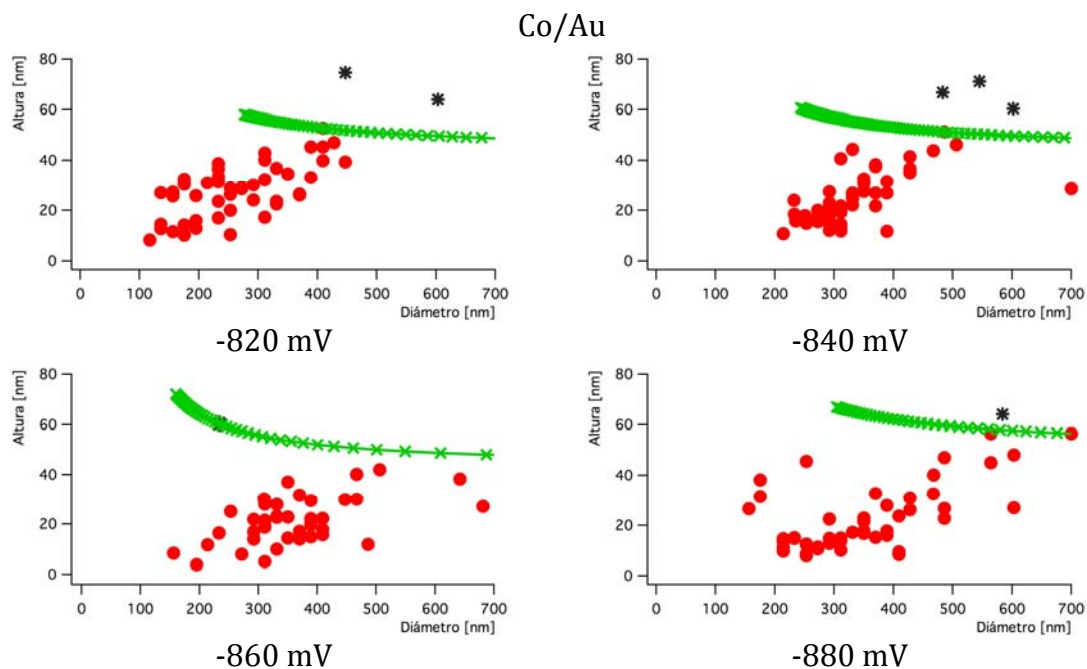


Figura 5.6.2. Diagramas de transición magnética de los depósitos de cobalta sobre Au, la curva en color verde representa la altura de transición magnética predicha por el modelo de Aharoni.

El valor de la constante de intercambio calculado a partir del modelo de Aharoni a partir de los resultados experimentales para los cúmulos de cobalto depositados sobre Au y sobre ITO para cada potencial se muestra en la siguiente en la Tabla 5.6.1.

Potencial de crecimiento (mV)	Co/ITO	Co/Au
	A [J/m] $\times 10^{-12}$	A [J/m] $\times 10^{-10}$
-820	2.87	1.46
-840	2.41	1.46
-860	2.59	1.41
-880	2.38	1.89
-900	2.16	no
-920	no	no

Tabla 5.6.1. Valores de contante de intercambio magnética obtenidas a partir del modelo de Aharoni de acuerdo al sustrato y potencial de depósito.

De la Tabla 5.6.1 se observa que el valor de la constante de intercambio es independiente del potencial de electrodepósito, lo cual indica que no existe un cambio

estructural en el proceso de depósito de los cúmulos de cobalto sobre ITO. Lo anterior, concuerda con los resultados obtenidos por STS. Sin embargo, para el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre Au, para potenciales de -900 y -920 mV no fue posible determinar el valor de la constante de intercambio debido a que en las imágenes por MFM no hubo contraste tonal.

Se tomo la media aritmética y la desviación estándar al 90 % de confianza de los valores de constante de intercambio, ya que son independientes del potencial de depósito. El resultado se muestra en la siguiente tabla:

	Co/ITO	Co/Au	Co en bulto ^[68]
	\bar{A} [J/m]	\bar{A} [J/m]	A [J/m]
Valor medio	2.482×10^{-12}	1.555×10^{-10}	1.1×10^{-11}
Desviación estándar	$\pm 4.7453 \times 10^{-13}$	$\pm 3.8897 \times 10^{-11}$	

Tabla 5.6.2 Valores medios de constante de intercambio magnética al 90 % de confianza

En resumen, a partir de las imágenes por MFM fue posible determinar la altura crítica de transición de monodominios a multidominios magnéticos, mientras que con el modelo de Aharoni a partir de la altura de transición encontrada experimentalmente, fue posible determinar el valor de la constante de intercambio para los cúmulos de cobalto sobre ITO y sobre Au. Siendo el valor de constante de intercambio para Co/ITO de 2.482×10^{-12} J/m y para Co/Au de 1.555×10^{-10} J/m, por lo que la interacción de intercambio en Co/Au es mayor que los cúmulos de Co/ITO. Este resultado explica una altura crítica de transición magnética mucho mayor para los cúmulos de cobalto crecidos sobre Au que sobre ITO. El valor de la constante de intercambio del cobalto en bulto es de 1.10×10^{-11} J/m, el cual es mucho menor que el encontrado en los cúmulos de cobalto depositados en cobalto sobre ITO. En otros trabajos también se han llegado a reportar valores bajos de constante de intercambio, como por ejemplo: el depósito Si/Co con un valor de 2.3×10^{-12} J/m, en donde se le ha atribuido a defectos en el arreglo estructural de la red^[68]. Adicionalmente, el valor de la constante de intercambio para los cúmulos de cúmulos de cobalto sobre ITO y sobre Au se modificó por la formación de una capa delgada de óxido de cobalto (Co_3O_4 , con estructura tipo espinela), dadas las condiciones ambientales en el proceso de medición experimental^[69]. La constante de intercambio es un valor magnético intrínseco del material, el cual se encuentra relacionado con el cálculo de la integral de intercambio, el cálculo de la temperatura de transición crítica de un estado ferromagnético a uno paramagnético y el cálculo de la energía de intercambio, es por ello que la constante de intercambio es un valor intrínseco importante en la caracterización magnética de un material magnéticamente ordenado.

5.7. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de OOMMF

El OOMMF es un modelo computacional el cual a través de los parámetros físicos y magnéticos intrínsecos de un material y la ecuación de Landau-Lifshitz calcula el conjunto de vectores de magnetización resultante de un sistema. En este caso, se utilizaron los parámetros del cobalto. El OOMMF le asocia un tono en una escala arbitraria a cada vector de magnetización dependiendo de su orientación espacial sobre el eje z. La imagen está compuesta por tonos claros y oscuros, que corresponden a zonas de interacción magnética repulsiva o atractiva, respectivamente. La imagen resultante es así una imagen magnética teórica, que dado el método de cálculo, es equivalente a una imagen obtenida experimentalmente por MFM en donde la punta de prueba es solamente sensible al gradiente de campo magnético en la dirección del eje z. Esto, corresponde a las líneas del campo magnético que tienen componentes vectoriales en dirección perpendicular a la superficie del material. En general, el gradiente de campo magnético observable por MFM corresponde a las proyecciones de los vectores de magnetización sobre el eje z. De igual manera, en OOMMF, se puede obtener una imagen asociada a los vectores de magnetización con componentes sobre el eje z.

La técnica de MFM permite obtener el arreglo local magnético estructural de los cúmulos de cobalto sobre los diferentes sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au, mientras que las simulaciones por OOMMF presentadas en este trabajo corresponden de igual manera a una simulación local de un cúmulo de cobalto. Esto es, la imagen obtenida por simulación en el programa OOMMF es equivalente a la imagen de un cúmulo de cobalto obtenida por MFM. Es por ello que el OOMMF es un buen modelo para reproducir el diagrama de fases magnéticas obtenido experimentalmente.

El ajuste de los resultados experimentales al modelo de OOMMF se realizó con base en los resultados experimentales y el modelo teórico de Aharoni.

Los resultados experimentales proporcionaron el valor de la altura de transición magnética, mientras que el ajuste de los resultados experimentales al modelo de Aharoni, proporcionaron el valor de la constante de intercambio. Ambos parámetros se utilizaron para alimentar el modelo de simulación micromagnética.

Los valores de constante de intercambio, A_{ex} , que se utilizaron en las simulaciones por OOMMF son los que corresponden a la Tabla 5.6.1, de acuerdo al potencial correspondiente. La Tabla 4.3.1 contiene los parámetros utilizados para ajustar las simulaciones teóricas a las observaciones experimentales obtenidas por MFM de los cúmulos de cobalto depositados sobre la superficie de Au o ITO.

El parámetro de ajuste utilizado en el modelo de OOMMF para reproducir el diagrama de transición magnética corresponde al tipo de estructura cristalina y al campo magnético externo. Se probaron simulaciones con estructuras HCP y FCC con anisotropía uniaxial o cúbica, respectivamente.

Algunos parámetros intrínsecos del cobalto fueron tomados de la literatura, como lo son el valor de magnetización de saturación, así como el valor de anisotropía magnética asociado a la estructura. Además, se probó el valor de constante de intercambio obtenido en el presente trabajo por el modelo teórico de Aharoni. El valor de constante de intercambio al representar la facilidad con que el vector de magnetización puede ser desviado del eje de fácil magnetización es un parámetro que depende fuertemente de la estructura cristalina del material. Adicionalmente, se colocó un campo magnético de perturbación sobre el eje z el cual representa la magnetización producida por la punta de MFM, el cual fue calculado en un trabajo previo, en 0.38 T, el cual ha dado buenos resultados^[10]. En cuanto a la geometría de los cúmulos de cobalto, se asumió que tenían la forma de un elipsoide prolato con semiejes iguales, esto es, una elipse prolato de base circular. Esta forma es muy similar a la obtenida experimentalmente para los cúmulos.

Los parámetros intrínsecos tanto como los de ajuste se alimentaron al modelo de simulación micromagnética computacional, OOMMF, pero imágenes magnéticas obtenidas por simulación no concordaron con el diagrama de transición de fases magnéticas obtenido experimentalmente. La adición de una estructura tipo HCP predecía valores de transición magnética mucho menores a los observados experimentalmente tanto para el caso de los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO como sobre Au. La adición de una estructura de tipo FCC predecía alturas de transición magnética mucho mayores a las encontradas experimentalmente. Este resultado indicaba que existía un parámetro que no se tomó en cuenta en las simulaciones.

Es importante mencionar que experimentalmente mediante la técnica de voltametría cíclica, el ajuste teórico de la curva cronoamperométrica experimental y lo reportado en la literatura, se sabe que en el caso del depósito de Co/Au se forma una película de cobalto sobre la superficie de Au. En el caso del depósito de cobalto sobre ITO, no se encontró información sobre el depósito de cobalto sobre este sustrato en la literatura, sin embargo, experimentalmente por MFM se observó la existencia de cobalto depositado en toda la superficie de ITO aún a potenciales de -820 mV. Adicionalmente, la curva cronoamperométrica del depósito de cobalto sobre ITO se pudo ajustar correctamente a la curva experimental hasta la adición del término relacionado con la formación de una monocapa. Este resultado indica que sobre los sustratos de Au como en ITO se formó una película de cobalto sobre la cual se depositaron los cúmulos. Por otro lado, en la literatura es ampliamente aceptado que el eje de fácil magnetización en una película delgada se encuentra a lo largo del plano. Así entonces, tanto por la evidencia experimental como la teórica es que se propone introducir un campo magnético externo adicional a los parámetros de ajuste para el modelado por OOMMF. El campo magnético propuesto tiene una dirección paralela al plano de la superficie del sustrato. Este campo magnético se asocia a la magnetización producida por la formación de una película delgada de cobalto sobre la superficie de ITO y Au. En resumen, el campo magnético sobre el plano representa la magnetización producida por una película de cobalto sobre la cual han crecido cúmulos de cobalto.

Diagrama de transición magnética teórico por OOMMF para el sistema Co/Au

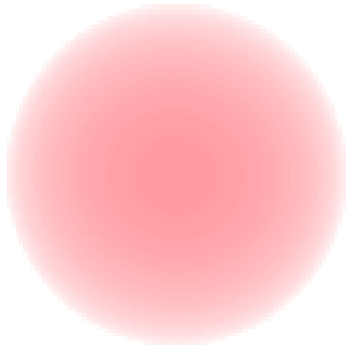
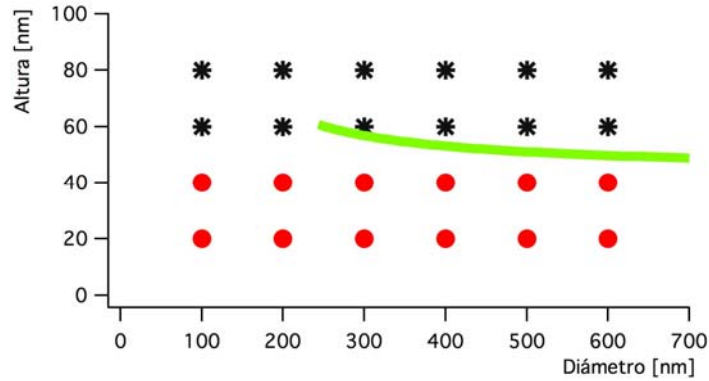


Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 300 nm de diámetro con una altura de 40 nm

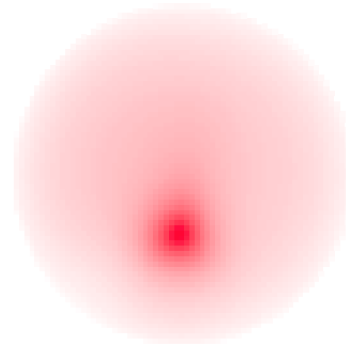


Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 300 nm de diámetro con una altura de 60 nm

Figura 5.7.1 Diagrama de transición magnética teórico construido por el modelo de OOMMF, cada punto corresponde a la simulación de un cúmulo de cobalto. La curva verde representa el modelo de Aharoni. Una imagen en un solo tono corresponde a un monodominio magnético, mientras que un multidominio magnético corresponde a una imagen con más de un tono.

Diagrama de transición magnética teórico de OOMMF para el sistema Co/ITO

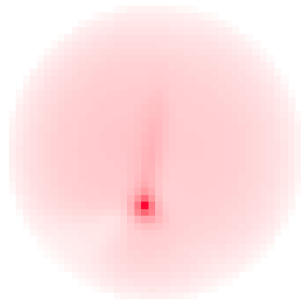
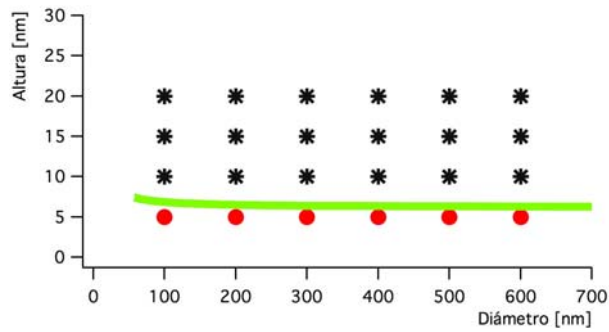


Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 200 nm de diámetro con una altura de 10 nm

Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 300 x 150 nm de diámetro con una altura de 10 nm



Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 200 nm de diámetro con una altura de 5 nm

Imagen magnética teórica de un cúmulo de cobalto de 300 x 150 nm de diámetro con una altura de 5 nm

Figura 5.7.2. Diagrama de transición magnética teórico construido por el modelo de OOMMF, cada punto corresponde a la simulación de un cúmulo de cobalto. La curva verde representa el modelo de Aharoni. Una imagen en un solo tono corresponde a un monodominio magnético, mientras que un multidominio magnético corresponde a una imagen con más de un tono.

El resultado del ajuste del modelo teórico por OOMMF de los resultados experimentales obtenidos por MFM se muestra en la Figura 5.7.1 para el caso del depósito de cobalto sobre oro, mientras que los resultados del ajuste para los cúmulos depositados sobre ITO se muestran en la Figura 5.7.2. En ellas se puede observar que el diagrama de transición de fases magnética se ajusta perfectamente a la altura crítica de transición magnética que se obtuvo por el modelo de Aharoni.

Es importante notar que el modelado por OOMMF reproduce de manera perfecta el diagrama de fases experimental que se obtuvo mediante la técnica de MFM.

En el caso del ajuste de Co/ITO por simulaciones de OOMMF fue necesario considerar a partir de 300 nm que los semiejes del elipsoide no son iguales, esto es $a=c/2$. Esto fue para poder ajustar las imágenes obtenidas por simulación al valor de altura crítica de transición de monodominios a multidominios magnéticos a la altura crítica que se obtuvo experimentalmente. Esto se debe a que los cúmulos se aproximaron con la forma de un elipse prolato de base circular, sin embargo, los cúmulos obtenidos experimentalmente son más bien de formas irregulares y alargadas, mas semejantes a un elipse prolato de base elipsoidal conforme aumenta el tamaño del cúmulo. Así entonces, la adición de esta aproximación permitió ajustar el valor de altura de transición crítica obtenido por simulaciones al obtenido experimentalmente.

En el caso de los cúmulos de cobalto sobre ITO, el efecto de la forma es más importante que sobre oro, en cambio, sobre Au los cúmulos de cobalto presentan geometrías que tienden a ser más parecidas a la propuesta de un elipsoide prolato con ambos semiejes iguales, esto es, de base circular. Ya que la anisotropía de forma asociada a los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO tienen una magnitud similar a la anisotropía magnetocristalina, la energía de intercambio al ser más baja en los cúmulos de cobalto sobre ITO, es la responsable de que domine la energía asociada a la anisotropía de forma, no así donde los cúmulos sobre Au al tener una energía de intercambio mayor permite que no domine la energía asociada a la anisotropía de forma.

Co/ITO		Co/Au	
Estructura propuesta	FCC	Estructura propuesta	FCC
Campo magnético sobre el plano, Bx	0.03 T	Campo magnético sobre el plano, Bx	0.05 T

Tabla 5.7.1 Resultados obtenidos por el ajuste teórico por OOMMF a los resultados experimentales

La Tabla 5.7.1 se muestran los valores obtenidos por OOMMF al modelar los cúmulos de cobalto sobre los sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au. Dada la propuesta de la adición de un campo magnético de perturbación adicional sobre el cúmulo de cobalto sobre el plano, fue posible que las imágenes por simulación de

OOMMF ajustaran al diagrama de fases magnética obtenido experimentalmente por MFM.

En el caso de Co sobre ITO fue necesario aplicar un campo magnético sobre el plano de $0.03 T_x$, mientras que para el caso de los cúmulos de Co sobre Au fue necesario aplicar un campo sobre el plano de $0.05 T_x$. Ambos ajustes requirieron de proponer una estructura de tipo FCC. El ajuste de una estructura de tipo FCC de cobalto sobre Au coincide con lo reportado en la literatura^[63, 70], mientras que para ITO no existen reportes para efectos de comparación. La adición del campo magnético paralelo al plano del sustrato coincide con la existencia de una película de cobalto sobre el sustrato encontrada experimentalmente por STS y por el ajuste teórico de la curva experimental de cronoamperometría.

El modelado de los resultados experimentales por OOMMF permitió conocer información adicional sobre el depósito de cobalto sobre los sustratos utilizados en el presente trabajo, ITO y Au. Esto es, a partir de la simulación local de un cúmulo de cobalto fue posible inferir la estructura cristalina del cobalto asociada al cúmulo, así como la existencia y magnitud de un campo magnético sobre el plano de la superficie del sustrato proveniente de una película de cobalto que recubre al sustrato.

Capítulo 6. Discusión

Los análisis de la distribución de diámetros y alturas de los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO y Au obtenidas por AFM, se ajustan a un modelo de crecimiento capa por capa.

Por otro lado, el modelo utilizado para ajustar las curvas de cronoamperometría predice la formación de una monocapa de cobalto sobre el sustrato antes de la formación de cúmulos, por lo que en ambos sustratos existe una buena afinidad por el cobalto. Sin embargo, sobre ITO no se encontró un pico que se pueda asociar a una reducción a UPD, por lo que se requiere ampliar el estudio de la técnica de voltametría cíclica para buscar una señal en la región de UPD en caso de existir.

En el estudio de espectroscopia de efecto túnel, STS, no fue posible encontrar una diferencia entre los cúmulos y el sustrato, tanto en Co/Au y Co/ITO, es decir, este se encontraba recubierto por una capa delgada de cobalto. Este resultado concuerda con el ajuste realizado a las curvas de cronoamperometría.

La velocidad de nucleación obtenida a partir del ajuste a las curvas de cronoamperometría dice que la velocidad de nucleación en ITO es más alta que en Au. Este resultado concuerda con el análisis de distribución de diámetros y alturas de los cúmulos de cobalto a los diferentes potenciales de electrodepósito obtenidos por AFM, donde el crecimiento de las islas muestra un incremento de diámetro más rápido en ITO que sobre Au.

Los resultados de la observación de la evolución de los cúmulos de cobalto en el tiempo a un mismo potencial, concuerdan con el tipo de crecimiento observado en el experimento donde se modificó el potencial de electrodepósito de cobalto sobre ITO a un tiempo constante, esto es, un modelo de crecimiento capa por capa.

Experimentalmente se observó que un sustrato limpio de Au tiene mayor rugosidad que un sustrato limpio de ITO, dado que la teoría predice que se favorecerá el crecimiento en altura de la isla al disminuir el tamaño de la terraza, se espera que las terrazas en la superficie del ITO sean en promedio más grandes que las de Au. El resultado experimental es congruente con la teoría, ya que de las observaciones por AFM durante el crecimiento de los cúmulos en los sustratos utilizados en el presente trabajo, se observó que la altura promedio de los cúmulos de cobalto sobre Au es mayor que sobre ITO.

Las imágenes de MFM mostraron una altura de transición magnética en promedio mucho mayor en Au que sobre ITO, por lo que las propiedades magnéticas de los cúmulos de cobalto son diferentes debido al sustrato. Al ajustar la altura crítica de transición de monodominio a multidominio magnético del modelo de Aharoni, se encontró que el valor de constante de intercambio del cobalto sobre ITO y Au es diferente al valor de la constante de intercambio en bulto, siendo menor sobre ITO y mayor sobre Au, respectivamente.

La altura crítica de transición magnética encontrada experimentalmente es congruente con un valor de velocidad de nucleación menor del cobalto sobre Au que sobre ITO. Esto es, el crecimiento de cobalto sobre Au al ser más lento debe de ser en promedio más ordenado que sobre ITO, por ello los átomos que pueden contribuir al momento magnético total se encuentran en mayor cantidad en el depósito de cobalto sobre Au que sobre ITO, por lo que la inducción magnética que provocan los cúmulos de cobalto sobre sí mismos sobre Au es mayor que sobre ITO. Lo anterior permite que exista una altura crítica mayor en Au que en ITO.

El resultado obtenido por STS, en donde no se encontró una diferencia entre las propiedades eléctricas de los cúmulos de cobalto y el sustrato es congruente con los resultados del ajuste teórico a las curvas experimentales de cronoamperometría, en donde se propuso la formación de una monocapa de cobalto sobre ambos sustratos, ITO y Au. Ello también explica el resultado obtenido por simulación teórica de los cúmulos de cobalto por OOMMF, ya que para realizar el ajuste a los resultados experimentales fue necesario plantear una inducción magnética sobre el plano, el cual es mayor en la película de Au que sobre ITO. Lo anterior, concuerda con el resultado obtenido por el ajuste teórico a las curvas de cronoamperometría en donde se propone una velocidad de nucleación más lenta para el crecimiento de cúmulos de cobalto sobre Au que sobre ITO.

Por otro lado, a través del modelo de OOMMF utilizando el valor de constante de intercambio obtenida a través del modelo de Aharoni, la magnetización de saturación y la constante de anisotropía típicas del cobalto, se probaron diferentes direcciones de orientación de la anisotropía magnética. De este modo se tuvo que asignar una estructura FCC o HCP a los cúmulos de cobalto. Al asignar una estructura FCC en el modelado por OOMMF, los resultados de las simulaciones ajustaron a los diagramas de fase magnética obtenidos experimentalmente. Este resultado sugiere una estructura FCC predominante en los cúmulos obtenidos. Esto, concuerda con los resultados de STS, en donde se propone que las propiedades eléctricas del material son semejantes debido a que se comparten estructuras similares para los cúmulos de cobalto depositados en ambos sustratos. Por otro lado, esto también concuerda con resultados previos en donde se observó por microscopía electrónica de transmisión una estructura tipo FCC de películas de cobalto sobre oro^[70] y por la técnica de difracción por reflexión de electrones de alta energía^[63] (RHEED por sus siglas en inglés).

La deducción de la estructura cristalina de los cúmulos de cobalto a partir de una caracterización estructural y magnética de los cúmulos es un método novedoso, ya que dadas las pequeñas dimensiones de los cúmulos de cobalto, fue posible mediante técnicas de medición local obtener valores que son difíciles de medir experimentalmente. Otro tipo de técnicas proporciona mediciones promedio, es decir, se basan en la medición de propiedades macroscópicas del material.

A partir del modelo de Aharoni y del ajuste de la geometría local de los cúmulos fue posible obtener el valor de constante de intercambio, que a su vez fue validado al

reproducir el diagrama experimental de fases magnéticas mediante la simulación por OOMMF.

Capítulo 7. Conclusiones

7.1. Técnicas Electroquímicas

A partir de las curvas de voltametría cíclica se obtuvieron los potenciales de reducción de Co sobre sustratos de ITO y Au, obteniendo un sobrepotencial de depósito en ITO, por lo que es más energético desprender la esfera de hidratación del cobalto acuoso sobre ITO que sobre Au.

A partir de la técnica de cronoamperometría se obtuvieron cúmulos de cobalto de diferentes tamaños con los cuales se construyeron histogramas de distribución de diámetros y alturas de los cúmulos de Co sobre Au y sobre ITO.

Se tiene evidencia de la formación de una monocapa de cobalto sobre Au por la existencia de un pico en la zona UPD, mientras que la formación de una monocapa de cobalto sobre ITO se determinó mediante el ajuste de la curva de cronoamperometría, por lo que existe una quimisorción de cobalto sobre Au y sobre ITO. Adicionalmente, del ajuste de la curva de cronoamperometría se obtuvo un tipo de crecimiento por nucleación instantánea en el caso de Co/Au y tipo instantánea en el caso de ITO/Au, debido a que no se encontraron señales en la región de UPD. El tipo de nucleación del cobalto sobre ITO y Au es congruente con un modelo de crecimiento capa por capa.

La velocidad de nucleación sobre ITO es de 2.062 núcleos/ $s \cdot cm^2$ y sobre Au es de 0.0018 núcleos/ $s \cdot cm^2$, por lo que es más rápida la formación de cúmulos sobre ITO que sobre Au.

7.2. Técnicas microscópicas

A partir de la técnica de SEM y EDS se tiene evidencia de que hubo depósito de cobalto sobre ITO, sobre Au no fue posible corroborarlo por esta técnica dados los límites de detección del equipo, ya que la pequeña cantidad de cobalto depositado en comparación con la masa del sustrato.

A partir de las imágenes de AFM fue posible obtener histogramas de distribución de alturas y diámetros, tanto como diagramas de rugosidad en función del potencial de electrodepósito, los cuales son congruentes con un modelo de crecimiento capa por capa de cobalto sobre Au y sobre ITO y con un proceso de nucleación instantánea.

A partir de asociar a los cúmulos obtenidos por la técnica de AFM una clasificación de monodominio o multidominio magnético de acuerdo con las imágenes obtenidas por MFM fue posible obtener un diagrama experimental de fases magnéticas.

A partir de la técnica de STS fue posible obtener la estructura electrónica de los cúmulos de cobalto depositados sobre ITO y Au. En el caso de Co/ITO fue posible identificar que la estructura electrónica del cobalto depositado y el sustrato era la misma, la cual a su vez era diferente a la de un sustrato limpio de ITO. Lo anterior, permitió corroborar los resultados electroquímicos sobre la formación de una capa delgada de cobalto sobre el sustrato en coexistencia con cúmulos tridimensionales. Todo ello concuerda con un proceso de nucleación de tipo instantánea.

7.3. Modelos de transición magnética

A partir del modelo de Aharoni fue posible obtener el valor de altura de transición de orden magnético obtenido en el diagrama de fases magnéticas experimental. Adicionalmente, el ajuste de la altura de transición magnética permitió conocer los valores de constante de intercambio magnética de los cúmulos cobalto sobre ITO y Au. A partir del modelo de OOMMF fue posible predecir el diagrama de transición de orden magnético experimental.

El modelado por OOMMF además permitió predecir información adicional sobre el sistema, como lo es el tipo de estructura que presentan los cúmulos de cobalto obtenidos sobre ITO y Au. Además, predijo la formación de una película delgada de cobalto sobre la superficie de ITO y Au, lo cual concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente por las técnicas de MFM, STS y cronoamperometría.

La película delgada de cobalto predicha por el modelo de OOMMF produce un campo de magnetización de 0.05 T para el depósito Co/Au y de 0.03 T para el depósito Co/ITO, lo cual concuerda con las alturas críticas de transición magnéticas observadas experimentalmente.

Finalmente, cabe señalar que este procedimiento es novedoso, ya que se partió de estudiar las propiedades magnéticas locales de cúmulos individuales, para predecir propiedades estructurales intrínsecas de los agregados.

Referencias

1. Ma, Q.-M., et al., *Structures, stabilities and magnetic properties of small Co clusters*. Physics Letters A, 2006. **358**(4): p. 289-296.
2. Muñoz, A.G. and G. Staikov, *Electrodeposition of Co on oxide modified p-Si surfaces*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(14): p. 2836-2844.
3. Moina, C.A., L. de Oliveira-Versic, and M. Vazdar, *Magnetic domain states in nano-sized Co nuclei electrodeposited onto monocrystalline silicon*. Materials Letters, 2004. **58**(27-28): p. 3518-3522.
4. Mendoza-Huizar, L.H., M. Palomar-Pardavé, and J. Robles, *Quantum chemical study of the electrochemical reduction of the $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ and $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ ions*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(18): p. 2749-2755.
5. Jomni, S., et al., *Face centred cubic cobalt ultrathin-layers in Au/Co(111) multilayers: a study by electron diffraction and by HREM*. Thin Solid Films, 2000. **370**(1-2): p. 186-191.
6. Gambardella, P., et al., *Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles*. Science, 2003. **300**(5622): p. 1130-1133.
7. Bansmann, J., et al., *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*. Surface Science Reports, 2005. **56**(6-7): p. 189-275.
8. Armyanov, S., *Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(20): p. 3323-3335.
9. Rivera, M., C.H. Rios-Reyes, and L.H. Mendoza-Huizar, *Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG*. Applied Surface Science, 2008. **255**(5, Part 1): p. 1754-1758.
10. Rivera, M., C.H. Rios-Reyes, and L.H. Mendoza-Huizar, *Magnetic transition phase diagram of cobalt clusters electrodeposited on HOPG: Experimental and micromagnetic modelling study*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011. **323**(7): p. 997-1000.
11. Ivanov, Y.P., et al., *Ferromagnetism in epitaxial fcc Co films on Si(111)7x7 with Cu buffer layer*. Physics Procedia, 2012. **23**(0): p. 128-131.
12. Eberhardt, W., *Clusters as new materials*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 242-270.
13. Ram, S., *Allotropic phase transformations in HCP, FCC and BCC metastable structures in Co-nanoparticles*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **304-306**(0): p. 923-927.
14. Wikinson, D.M.a.A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, ed. B.S. Publications. 1997, Oxford.
15. Krug, T.M.a.J., *Islands, Mounds and Atoms*. Springer series in surface science, 42, ed. H.L.u.a.D.L.M. Series Editors: G. Ertl. 2004, New York: Springer-verlang Berlin Heidelberg GmbH. 13-116, 227-248.
16. Luque, R., *Sustainable Preparation of Metal Nanoparticles Methods and Applications*, ed. R.G.C. Series. 2013, UK: RSC Publishing.
17. Gileadi, E., *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*. 2011, Federal Republic of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH.

18. Li, Y.R., et al., *Growth modes transition induced by strain relaxation in epitaxial MgO thin films on SrTiO₃ (001) substrates*. Thin Solid Films, 2005. **489**(1–2): p. 245-250.
19. Sahari, A., et al., *Electrochemical study of cobalt nucleation mechanisms on different metallic substrates*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **108**(2–3): p. 345-352.
20. Sahari, A., et al., *Electrochemical nucleation and growth of Co and CoFe alloys on Pt/Si substrates*. Catalysis Today, 2006. **113**(3–4): p. 257-262.
21. Bard, A.J., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, ed. D. Harries. 2001: John Wiley & Sons.
22. Gu, B.X. and H. Wang, *Structure and magnetic properties of sputtered FCC Co(111) films grown on a glass substrate*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998. **187**(1): p. 47-50.
23. Sucksmith, W. and J.E. Thompson, *The Magnetic Anisotropy of Cobalt*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1954. **225**(1162): p. 362-375.
24. Aharoni, A., *Some Recent Developments in micromagnetics at the Weizmann Institute*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(4): p. 70S-78S.
25. Osborn, J.A., *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*. Physical Review, 1945. **67**(11-12): p. 351-357.
26. Guimaraes, A.P., *Principles of Nanomagnetism Nanoscience and Technology*, ed. P.A.a.B. Bhushan. 2009: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
27. Lachinesserie, É.d.T.d., *Magnetism Fundamentals*, ed. É.d.T.d. Lachinesserie. 2003: Springer.
28. Karaagac, O., H. Kockar, and M. Alper, *Electrodeposited cobalt films: Alteration caused by the electrolyte pH*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2011. **24**(1-2): p. 801-804.
29. Gaigher, H.L. and N.G. van der Berg, *The fcc-hcp phase transition in electrodeposited epitaxial cobalt films*. Electrochimica Acta, 1976. **21**(1): p. 45-49.
30. Xing, L., et al., *Study of the paramagnetic-antiferromagnetic transition and the $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloys*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(22): p. 5597-5603.
31. Moog, E.R., et al., *Thickness and polarization dependence of the magneto-optic signal from ultrathin ferromagnetic films*. Physical Review B, 1989. **39**(10): p. 6949-6956.
32. Zeper, W.B., et al., *Perpendicular magnetic anisotropy and magneto-optical Kerr effect of vapor-deposited Co/Pt-layered structures*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(12): p. 4971-4975.
33. Aguilera-Granja, F., J.M. Montejano-Carrizales, and J.L. Morán-López, *Magnetic moments of iron clusters: a simple theoretical model*. Physics Letters A, 1998. **242**(4–5): p. 255-260.
34. Chauhan, V. and P. Sen, *Electronic and magnetic properties of 3d transition metal-doped strontium clusters: Prospective magnetic superatoms*. Chemical Physics, 2013. **417**(0): p. 37-44.

35. Kanda, K., et al., *Ab initio study of magnetic interactions of manganese-oxide clusters*. Polyhedron, 2011. **30**(18): p. 3256-3261.
36. Tucker, J.W., et al., *Phase diagram of a spin-1 magnetic bilayer by cluster variational theory: Exact results for a BEG model on a Bethe lattice with five-fold coordination*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998. **187**(3): p. 381-392.
37. Aharoni, A., *Elongated single - domain ferromagnetic particles*. Journal of Applied Physics, 1988. **63**(12): p. 5879-5882.
38. Boardman, R.P., et al., *Micromagnetic modelling of ferromagnetic cones*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **312**(1): p. 234-238.
39. Rahman, I.Z., et al., *Analysis of magnetic interaction in Ni nanowire array grown using electrodeposition process*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **290-291, Part 1**(0): p. 246-249.
40. Adeyeye, A.O. and M.E. Welland, *Magnetization process of a single chain of nanomagnets*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(13): p. 2344-2346.
41. Stupakiewicz, A., et al., *Micromagnetic simulation of magnetization reversal in ultrathin Co magnetic films on Si(111) vicinal substrates*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **372**(1-2): p. 354-357.
42. Zablotskii, V., et al., *Field- and anisotropy-induced evolution of magnetization distributions in ultrathin cobalt films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. **300**(1): p. e301-e304.
43. Porter, M.J.D.a.D.G., *The Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMMF), version 1.2.0.4*. 1999, Interagency Report NISTIR 6376 National Institute of Standards and Technology Gaithersburg: USA.
44. Muratov, C.B. and V.V. Osipov, *Optimal grid-based methods for thin film micromagnetics simulations*. Journal of Computational Physics, 2006. **216**(2): p. 637-653.
45. Felton, S., et al., *MFM imaging of micron-sized permalloy ellipses*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **280**(2-3): p. 202-207.
46. Kisielewski, M., et al., *Micromagnetic simulations and analytical description of magnetic configurations in nanosized magnets*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **372**(1-2): p. 316-319.
47. Li, J.-G., *Energetics of metal/ceramic interfaces, metal-semiconductor Schottky contacts, and their relationship*. Materials Chemistry and Physics, 1997. **47**(2-3): p. 126-145.
48. Barthelmeß, M., *Magnetic-force microscopy and micromagnetic simulations on domains of structured ferromagnets*, in *Fachbereichs Physik*. 2003, Universität Hamburg: Hamburg.
49. Golan, Y., L. Margulis, and I. Rubinstein, *Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology*. Surface Science, 1992. **264**(3): p. 312-326.
50. Mendoza-Huizar, L.H., J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, *Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **521**(1-2): p. 95-106.

51. Grujicic, D. and B. Pesic, *Micromagnetic studies of cobalt microbars fabricated by nanoimprint lithography and electrodeposition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **285**(3): p. 303-313.
52. Chen, J.P., et al., *Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles*. Physical Review B, 1995. **51**(17): p. 11527-11532.
53. Mary, D.L.B., *Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles prepared by liquid-phase reduction*. 2008, Universiti Sains Malaysia.
54. Szmaja, W., et al., *Investigation of thick cobalt films electrodeposited on gold substrates*. Chemical Physics Letters, 2012. **542**(0): p. 117-122.
55. Vergara, J., et al., *Moment determination of magnetic force microscope tips by imaging superparamagnetic films*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(7): p. 1156-1158.
56. Bian, J.-C., et al., *Electrodeposition of hierarchical Ag nanostructures on ITO glass for reproducible and sensitive SERS application*. Applied Surface Science, 2012. **258**(17): p. 6632-6636.
57. Gómez, E., et al., *Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **517**(1-2): p. 63-68.
58. Avellaneda, C.O., et al., *Electrodeposition of lead on ITO electrode: influence of copper as an additive*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(6): p. 1317-1321.
59. Ganesh, V., S. Farzana, and S. Berchmans, *Nickel hydroxide deposited indium tin oxide electrodes as electrocatalysts for direct oxidation of carbohydrates in alkaline medium*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(23): p. 9890-9899.
60. Mendoza-Huizar, L.H., J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, *Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **545**(0): p. 39-45.
61. Adriaens, A., et al., *Cobalt thin films on gold: A new reference material for the quantification of cobalt phthalocyanine and cobalt porphyrin modified gold electrodes with synchrotron radiation micro X-ray fluorescence spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008. **63**(9): p. 988-991.
62. Szmaja, W., et al., *Study of the morphological and magnetic structures of nanocrystalline cobalt films obtained by electrodeposition*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **132**(2-3): p. 1060-1064.
63. Wu, H., M. Zei, and S. Yau, *Reflection High-Energy Electron Diffraction Characterization of Cobalt Clusters Electrodeposited on a Au(100) Electrode*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(47): p. 20062-20067.
64. Kuo, Y., et al., *In situ scanning tunneling microscopy study of cobalt thin film electrodeposited on Pt(111) electrode*. Electrochimica Acta, (0).
65. Thiele, J., et al., *EXAFS study of the crystallographic structure of cobalt thin films on Pt(111)*. Surface Science, 1997. **384**(1-3): p. 120-128.
66. Midoir, A.C., et al., *Crystallographic structure and morphology of cobalt films on Cu(111)*. Surface Science, 2004. **562**(1-3): p. 137-149.
67. Atrei, A., et al., *The growth mechanism and structure of ultrathin cobalt films deposited on the Pd(111) surface*. Surface Science, 1997. **372**(1-3): p. 91-99.
68. Dumas-Bouchiat, F., et al., *Cobalt cluster-assembled thin films deposited by low energy cluster beam deposition: Structural and magnetic investigations of deposited layers*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(6): p. -.

69. Petitto, S.C., et al., *Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(1\times 0;0\times 0;0)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(1\times 0;1\times 0;0)$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(1\times 0;1\times 0;1)$ with oxygen and water*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008. **281**(1-2): p. 49-58.
70. J. Echigoya, M.N.a.H.S., *Factors Determining the Orientation Relationships between Iron Deposits and (111) FCC Substrates*. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1980. **21**(2): p. 99-103.