



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

**PELÍCULAS MAGNETOELÉCTRICAS DE  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ :  
PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS.**

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

**PRESENTA:**  
**M. EN C. EVERARDO LÓPEZ MORENO**

**TUTOR PRINCIPAL:**  
  
**DRA. MARÍA HERLINDA MONTIEL SÁNCHEZ**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**COMITÉ TUTOR:**  
  
**DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
  
**DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, NOVIEMBRE DE 2018.**



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.

## 0.1 Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de ser parte de esta hermosa universidad, al personal académico y técnico que lo conforma a través de sus facultades, institutos y centros. A los investigadores adscritos a diversas instituciones académicas, principalmente al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT-UNAM), y al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).

A mi asesora, la Dra. M. Herlinda Montiel Sánchez del ICAT-UNAM, directora de este trabajo de investigación, a quien debo su apoyo, consejo, y dirección.

Al Dr. Roberto Y. Sato Berrú del ICAT-UNAM por su apoyo en la caracterización estructural mediante Espectroscopia Raman e imagen Raman confocal.

A la Dra. Citlali Sánchez Aké del laboratorio de Fotofísica del ICAT-UNAM por su enseñanza en el manejo del sistema de depósito de películas delgadas mediante ablación por láser pulsado, y su asesoría en el depósito de películas delgadas.

Al Dr. Israel Betancourt Reyes y M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su colaboración, y apoyo en el análisis estructural mediante Difracción de Rayos X.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo del departamento de física del CINVESTAV por el apoyo brindado para la obtención de ciclos de histéresis magnética mediante magnetometría de muestra vibrante.

A los técnicos académicos Dr. Omar Novelo Peralta, y al Fís. Lázaro Huerta Arcos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por su apoyo en el análisis de la microestructura de películas mediante microscopia electrónica de barrido, y análisis químico mediante XPS, respectivamente.

Al M. en C. José Luis Pérez Mazariego del laboratorio de Física Atómica y Molecular de la facultad de ciencias de la UNAM por su apoyo en la caracterización magnética mediante espectroscopia Mössbauer.

Agradecimientos al M. en C. Alejandro Esparza García por su apoyo en la revisión de tesis, asesoría en el depósito de películas delgadas y mediciones de perfilometría, así mismo al técnico Martín Briseño García por su asistencia en el laboratorio de películas delgadas del ICAT.

Al laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del ICAT-UNAM y a los técnicos académicos; Dr. José Ocotlán Flores, Dra. María Esther Mata Zamora, M. en C. José Guadalupe Bañuelos Muñeton y Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por su apoyo y capacitación en el uso de los equipos tanto del laboratorio de Materiales y nanotecnología, y LUCE.

A mis compañeros; M. en C. J. Francisco Barrón López por su capacitación y enseñanza en la síntesis química de ferrita de cobalto, y al M. en C. Enrique Pinzón Escobar por su apoyo en la operación de los equipos para la caracterización eléctrica de las muestras obtenidas.

Agradecimientos al CONACYT por el apoyo brindado mediante apoyo económico de beca de doctorado no. 255468 que hizo posible el desarrollo de esta tesis.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico para terminación de estudios de posgrado a través del proyecto PAPIIT IG100517.

Agradecimientos al programa de apoyo de estudios de posgrado PAEP-UNAM por el soporte económico brindado para la difusión del trabajo de investigación realizado, el cual fue presentado en diversos congresos nacionales e internacionales. A la secretaria M. Isabel Gómez Romero del posgrado en ciencia en ingeniería de Materiales en IIM-UNAM por promover y dar oportunidades equitativas en cuanto a la asignación de apoyos.

# Magnetoelectric films of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ : structural, magnetic and electric properties.

by Everardo López Moreno

## Abstract

Magnetoelectric composites are multifunctional materials which combines piezoelectric and magnetoelastic phases by means of the magnetoelectric coupling, and that are due to elastic interactions in the interface. From this coupling it is possible to control electric polarization through manipulation of magnetic field and viceversa, the control of the magnetization through electric polarization. The present doctoral thesis is focused in the structural, magnetic and electric characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (CFO-BTO) composites. Particularly, the investigation is focused in to study the electric and magnetic transport in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  composites by means of impedance spectroscopy technique at frequency from 100 KHz to 20 MHz without and with DC magnetic field along the film plane from 0 to 0.363 KOe. The electrical measurements were carried out with parallel-plate configuration at room temperature. All composites were grown on indium-tin oxide (ITO) coated substrate by means of pulsed laser deposition (PLD). The spinel-type crystal structure of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (cobalt ferrite-CFO) films grown at  $700^\circ\text{C}$  was confirmed by X-ray diffraction method (XRD) and Raman spectroscopy. On the other hand, hexagonal  $\text{BaTiO}_3$  (barium titanate-BTO) films were grown on amorphous quartz substrate at  $500^\circ\text{C}$  by means of PLD.

The CFO layer is characterized by coercive fields between 2.3-4 KOe corresponding with hard ferromagnetic properties, while BTO layer with diamagnetic behavior have inhomogeneous surface microstructure which induces high ruggedness in magnetoelectric composites.

The AC conductivity of ITO/CFO increases with the frequency showing semiconductor behavior, this increment in the conductivity is attributed to electron hopping between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in octahedral sites. Also, the dielectric properties of CFO layer have dependence with the magnetic field showing changes of impedance given by  $\%MZ = \frac{Z(H)-Z(H=0)}{Z(H=0)} \cdot 100$ , reaching maximum changes of 10% at 100 KHz when applying magnetic field of 0.3 KOe.

The BTO layer reduces AC conductivity from  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-5}(\Omega m)^{-1}$ , in the frequencies range of 100 KHz-20 MHz, showing insulating properties; however, the conduction is induced by frequency oscillation of the electric field. Moreover, the conduction mechanism of BTO layer is associated with structural defects in the interface which can induce electronic states available between valence and conduction band. The ITO/CFO/BTO composite shows capacitive-resistive and inductive electric response independent of magnetic field, while ITO/CFO/BTO/CFO composite have capacitive-resistive response with high AC conductivity frequency dependent ( $5 \times 10^{-3}$  to  $8 \times 10^{-2}(\Omega m)^{-1}$ ) in comparison with all composites.

*Keywords:* magnetoelectric coupling, composites, cobalt ferrite, barium titanate, impedance spectroscopy.

# I. Resumen.

El reciente desarrollo y diseño de materiales multifuncionales ha permitido generar nuevas tecnologías a partir del estudio de multicapas nanoestructuradas. Entre los materiales nanoestructurados más estudiados se encuentran los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos. Los materiales multiferroicos son aquellos cristales que presentan dos o más ordenes ferroicos (ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad) en una misma fase[1], mientras que los materiales magnetoeléctricos comúnmente se refieren a la combinación de fases con propiedades piezoeléctricas y magnetoelásticas. Estos compósitos magnetoeléctricos presentan acoplamiento entre la fase ferroeléctrica y ferromagnética mediante una interacción elástica en la interfase. Tal acoplamiento magnetoeléctrico (ME) permite inducir una polarización eléctrica al aplicar un campo magnético externo (efecto ME directo), y viceversa, esto es, inducir una magnetización en el material al aplicar campo eléctrico externo (efecto ME inverso)[2].

Hasta ahora, los compósitos magnetoeléctricos han mostrado mejores resultados en comparación con los multiferroicos tradicionales debido a su respuesta ME y su temperatura de operación. En sistemas con alto acoplamiento ME pueden desarrollarse potenciales aplicaciones tecnológicas, una de ellas radica en el control de la magnetización mediante la aplicación de campo eléctrico, lo cual permitirá el diseño de dispositivos multifuncionales para tecnologías de información. Para lograr estas aplicaciones, se han propuesto varias configuraciones de nanoestructuras con el fin de maximizar la respuesta magnetoeléctrica. Principalmente, se han empleado materiales en forma de nanocompósitos particulados, estructuras verticales o pilares de una fase ferromagnética inmersos en una matriz ferroeléctrica y/o en forma de película, y multicapas, constituidas de materiales con estructura cristalina tipo perovskita ferroeléctrica y espinela ferrimagnética [3]. Actualmente la investigación se ha centrado en la determinación experimental del coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico mediante mediciones de piezoelectricidad, y detección de cambios en diferencia de potencial en compósitos con dimensiones milimétricas y micrométricas bajo la aplicación de campo magnético AC y DC [2,4].

Sin embargo, se ha desarrollado escasa investigación de las propiedades de transporte en nano y/o microcompósitos magnetoeléctricos en película y multicapa. Por lo que, la aportación de esta tesis está enfocada en la determinación y estudio de las propiedades de transporte eléctrico y magnético en sistemas compósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  conformado por películas de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO), y películas de titanato de bario,  $\text{BaTiO}_3$  (BTO). En este trabajo, se analiza la respuesta de impedancia en función de la frecuencia (100 Khz - 20 Mhz) en ausencia y presencia de un campo magnético DC (0-0.363 KOe), con el objetivo de determinar la respuesta eléctrica AC, empleando la técnica de espectroscopia de impedancias, de donde se obtiene la permitividad dieléctrica, modulo eléctrico, y conductividad AC. Derivado del análisis de la respuesta eléctrica de los compósitos con campo magnético, se determinó que la impedancia cambia como función del campo magnético de la forma  $MZ(\%)=100*[Z'(H)-Z'(0)]/Z'(0)$ , este fenómeno se presenta principalmente en el sistema monocapa CFO y tricapa CFO/BTO/CFO depositados sobre una capa conductora de óxido de indio y estaño (ITO).

Por otra parte, la elección de estos óxidos de CFO y BTO se debe a sus propiedades tanto magnéticas como eléctricas. En comparación con otras ferritas, la ferrita de cobalto tiene interesantes propiedades magnéticas, tales como alta coercitividad, alta anisotropía magnetocristalina cúbica ( $K_1 \sim 10^6 \text{ erg/cm}$ ) y eje de fácil magnetización a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ , alta magnetostricción negativa ( $\lambda_p \sim 110 * 10^{-6}$ ), e interesantes propiedades semiconductoras [5–8]. Además de la viabilidad de su síntesis a bajo costo y facilidad de obtención por diferentes métodos, en comparación con aleaciones que poseen alta magnetostricción (Terfenol-D, Galfenol, Metglas)[9–11], lo que hace de la ferrita de cobalto un buen candidato para compósitos ME. Por otro lado, el titanato de bario es un material ferroeléctrico, y piezoeléctrico que permite obtener un fuerte acoplamiento elástico al combinarse con un material magnetostrictivo. La razón principal de obtener nanoestructuras tipo sándwich CFO/BTO/CFO se basa en el hecho de la formación de dos interfases elásticas que podrían ser sensibles al campo magnético, como se determinó en este trabajo al encontrar una dependencia de la respuesta de conducción eléctrica con el campo magnético. En este trabajo no usamos la configuración tipo BTO/CFO/BTO, debido a que la monocapa de BTO se obtuvo con una alta rugosidad y porosidad lo cual limitaría el acoplamiento elástico con el material ferromagnético y como consecuencia la respuesta con un campo magnético.

Es importante señalar que una de las dificultades de la caracterización del transporte eléctrico AC es la configuración experimental de medición, por lo que se analizaron varias configuraciones de medición, sin embargo se concluye que la configuración más adecuada de medir la propiedades de transporte eléctrico del compósito ME CFO/BTO/CFO es la que se presenta en la Figura 1. En esta figura se muestra la propagación de la onda electromagnética RF (100 KHz-500 MHz) generada por un puente de impedancias (Agilent 4395A) y que se transmite al sistema. La onda electromagnética combina campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y magnético  $\mathbf{H}$  que oscilan perpendicularmente entre sí a una frecuencia dada. Comúnmente, la componente del campo  $\mathbf{E}$ , está relacionada con una diferencia de potencial  $V(\omega)$  dependiente de la frecuencia  $\omega$ , mientras que la componente de campo  $\mathbf{M}$  está relacionada con la corriente  $I(\omega)$ , la cual depende de la frecuencia  $\omega$  que fluye sobre el sistema.

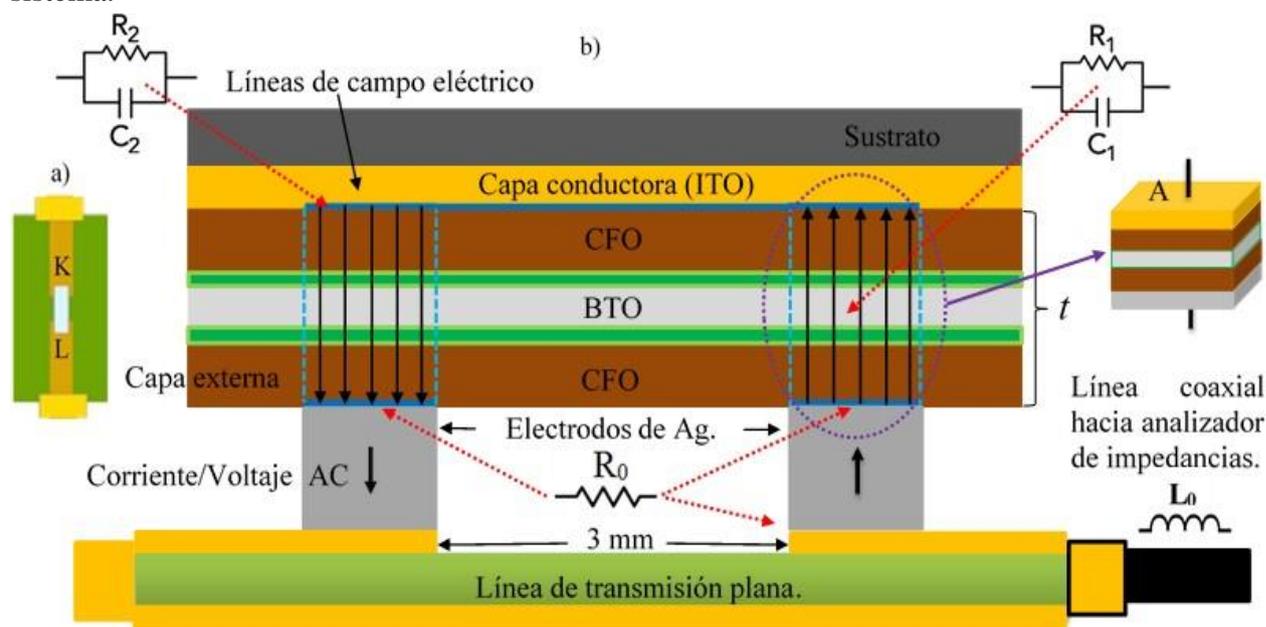


Figura 1 a) Vista superior de la muestra unida a la línea de transmisión la cual consta de dos terminales K, L, donde se aplica una corriente/voltaje AC en radiofrecuencia. b) Vista transversal del compósito ME, donde las líneas punteadas encierran las regiones de posible campo eléctrico AC. Las regiones entre el ITO y los electrodos de plata se aproximan a una configuración de capacitor de placas paralelas en donde el

dieléctrico es el compuesto ME. La respuesta de impedancia puede modelarse mediante circuitos equivalentes, R, C, y L.

Esta configuración de medición permite determinar la impedancia de la muestra, la cual está dada por  $Z(\omega) = V_0 \cos(\omega t) / I_0 \cos(\omega t - \delta)$ , donde  $\delta$  es el desfase entre la diferencia de potencial y la corriente AC lo cual permite obtener la parte real  $Z'$  e imaginaria  $Z''$  de la impedancia compleja  $Z^*$ . La respuesta de impedancia del compuesto ME se modela mediante el análisis de circuitos elementales; resistencia ( $Z' = R$ ), capacitor ( $Z^* = -1/j \omega C$ ), inductor ( $Z^* = j\omega L$ ), o su combinación en serie o paralelo. En el compuesto bajo estudio, la región comprendida por la capa conductora de ITO y los electrodos de plata forman dos capacitores de placas paralelas conectados en serie, ver Figura 1. Esta configuración permite estimar parámetros específicos de conductividad ( $\sigma = t/AR$ ) y permitividad dieléctrica ( $\epsilon_r = Ct/\epsilon_0 A$ ) a partir de factores geométricos como el área de los electrodos  $A$  y la distancia de separación de los electrodos  $t$ . Adicionalmente, se estudió el comportamiento de la capacitancia en frecuencia bajo campo magnético, y se analizó la magneto-capacitancia con la misma configuración descrita en la Figura 1, pero empleando un equipo de caracterización de semiconductores (Keithley 4200 SCS).

De este estudio se determina que en la capa de CFO se encuentra un incremento de la conductividad AC con la frecuencia, esto coincide con estudios anteriores donde se propone que el mecanismo de conducción es por saltos electrónicos y que puede llevarse a cabo como una transferencia local de electrones entre iones metálicos en sitios octaédricos siguiendo el proceso de doble intercambio que sucede en ferritas[12–14]. Además, en este trabajo se determina que la capa conductora de ITO dona electrones en la interfase hacia los medios dieléctricos del CFO y BTO para el proceso de conducción, donde una contribución importante a la conducción proviene de los defectos estructurales generados en la interfase entre el CFO y el BTO la cual puede contribuir al mecanismo de conducción por bandas mejorando la conductividad AC en el BTO. Se determina también que la conductividad AC se incrementa en el compuesto ITO-CFO-BTO-CFO en comparación con los sistemas monocapa y bicapa indicando que la formación de interfases no aislantes sensibles a interacciones magnetoelásticas que modifican la impedancia, la conductividad AC y la permitividad eléctrica. Finalmente, se analizaron curvas de corriente contra voltaje (I-V) empleando el método de cuatro puntas colineales para determinar la resistencia eléctrica DC de los compósitos ME.

## Contenido

0.1 Agradecimientos	2
I. Resumen.	4
1. Antecedentes	10
1.1 Magnetismo.	10
1.1.1 Magnetización y campo.	11
1.1.2 Clasificación de materiales magnéticos.	12
1.1.3 Anisotropía magnética	14
1.1.4 Dominios magnéticos.	16
1.1.5 Ciclo de magnetización inicial e histéresis magnética.	17
1.2 Magnetoeléctricos multiferroicos.	18
1.3 Propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de CFO y BTO.	21
1.3.1 Espinelas	21
1.3.2 Ferrita de cobalto $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	24
1.3.3 Titanato de bario.	26
1.4 Teoría de bandas en metales, semiconductores, y aislantes.	28
1.5 Conducción en películas dieléctricas.	29
2. Desarrollo Experimental	31
2.1 Obtención de compósitos ME.	31
2.1.1 Blanco de CFO y BTO para ablación láser (PLD).	31
2.1.2 Deposición por láser pulsado PLD.	31
2.1.3 Deposición de películas de CFO y BTO mediante PLD.	32
2.1.4 Deposición de películas de CFO mediante spin-coating (SC).	35
2.1.5 Compósitos ME obtenidos	36
2.2 Técnicas de caracterización estructural.	37
2.2.1 Difracción de Rayos X	37
2.2.2 Espectroscopia Raman	38
2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	40
2.4 Análisis químico.	42
2.4.1 Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X.	42

2.5 Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).	44
2.6 Propiedades dieléctricas. -----	45
2.7 Espectroscopia de Impedancias. -----	46
2.7.1 Diagrama Cole-Cole. -----	50
2.7.2 Modelo de capas. -----	52
2.8 Caracterización magneto-dieléctrica. -----	53
2.8.1 Medición de capacitancia bajo campo magnético. -----	54
2.8.2 Magnetocapacitancia y magnetodielectricidad. -----	55
2.9 Resistencia DC (Método de cuatro puntas colineales). -----	56
3. Análisis de resultados experimentales -----	57
3.1 Propiedades estructurales. -----	57
3.1.1 Blanco de ferrita de cobalto. -----	57
3.1.2 Blanco de BTO. -----	60
3.1.3 Monocapa CFO. -----	62
3.1.4 Monocapa BTO. -----	68
3.1.5 Bicapa ITO/CFO/BTO. -----	71
3.1.6 Tricapa CFO/BTO/CFO. -----	72
3.2 Propiedades magnéticas. -----	74
3.3 Propiedades eléctricas. -----	79
3.3.1 Blancos de PLD (CFO, BTO). -----	79
3.3.2 Monocapa ITO-CFO -----	85
3.3.2 Monocapa ITO-BTO -----	89
3.3.3 Bicapa ITO-CFO-BTO. -----	91
3.3.4 Tricapa ITO-CFO-BTO-CFO. -----	93
3.4 Capacitancia en función de la frecuencia -----	96
3.5 Mediciones de corriente-voltaje (I-V). -----	99
4 Discusión de Resultados -----	101
5 Conclusiones -----	108
6 Bibliografía -----	109

## Hipótesis del proyecto

Se propone la obtención del compuesto CFO/BTO/CFO, en donde se espera la formación de dos interfases activas, originado por la naturaleza eléctrica del compuesto CFO/BTO/CFO, el cual está constituida por la contribución de la respuesta dieléctrica del CFO y del BTO, por lo que se espera se origine una interfase eléctricamente activa, ya sea de naturaleza capacitiva o inductiva, y como consecuencia se induzca un comportamiento eléctrico adicional dentro del compuesto. La formación de dos interfases eléctricamente activas puede ser originada por las interacciones elásticas entre CFO y BTO, y como consecuencia se modificará la impedancia del compuesto, así como es posible inducir mecanismos de transporte electrónico.

## Objetivos

El objetivo principal es determinar la respuesta eléctrica y magnética de compósitos ME tipo CFO/BTO, y determinar las propiedades eléctricas y magnéticas de la interfase.

Para lograr esto, se requiere obtener sistemas magnetoeléctricos conformados de películas de CFO y BTO por lo que se necesita determinar las condiciones experimentales de depósito asociadas a cada una de las capas de CFO y BTO, se propone usar dos métodos de depósito; deposición por láser pulsado (PLD), y spin-coating (SC).

Para el método de PLD se obtendrá el blanco de ablación de la ferrita de cobalto por el método de síntesis por co-precipitación química. Mientras que para el método de SC se plantea obtener el compuesto mediante el método de síntesis de precursor polimérico. El objetivo es obtener sistemas en película: monocapa (CFO y BTO), bicapa CFO/BTO, y tricapa CFO/BTO/CFO para poder realizar una comparación de sus propiedades.

Se identificarán las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Empleando la técnica de microscopia electrónica de barrido se analizará la microestructura superficial de las películas. También se estudiará la influencia de la microestructura (tamaño de grano, homogeneidad superficial) de las películas con las propiedades magnéticas.

Se estudiarán las propiedades dieléctricas mediante el análisis de impedancia a frecuencias de hasta 100 MHz, además de su modelado con circuitos eléctricos para identificar el mecanismo de conducción asociado al transporte en estos sistemas. Adicionalmente, se propone estudiar el comportamiento magneto-dieléctrico en los compósitos a través del porcentaje de cambio de la impedancia real y permitividad dieléctrica ( $MZ(\%)=100*[Z'(H)-Z'(0)]/Z'(0)$ ).

# 1. Antecedentes

En este capítulo se abordan aspectos básicos del magnetismo, materiales dieléctricos y magnetoeléctricos. Se presenta el estado del arte de los materiales magnetoeléctricos, así como los antecedentes y tendencias actuales. Se describen las propiedades estructurales, dieléctricas y magnéticas de los materiales de CFO y BTO propuestos en la obtención de compósitos ME con el fin de justificar su elección. Se describe brevemente la teoría de bandas y los mecanismos de conducción en películas dieléctricas.

## 1.1 Magnetismo.

El momento magnético en los sólidos está asociado con las propiedades dinámicas de los electrones de las capas externas. El movimiento del electrón genera un momento angular orbital, el cual puede ser explicado mediante el modelo clásico de Bohr, en donde los electrones giran alrededor de su núcleo atómico en orbitas estacionarias bajo un potencial tipo Coulomb. Tal sistema electrónico con cargas en movimiento genera constantemente una corriente. El momento magnético puede definirse como la corriente  $I$  de un circuito cerrado por unidad de área  $A$  dado por  $m = IA$ . Considerando átomos hidrogenoides, los electrones se mueven en orbitas circulares con radio  $r$  con una frecuencia angular  $\omega$ , y un periodo  $T$  igual a  $2\pi/\omega$ . La corriente equivalente es  $I = -e/T$ . Por tanto, el momento magnético producido por el movimiento circular del electrón en su órbita es igual a  $m = (-e\omega/2\pi)(\pi r^2) = -e\omega r^2/2$ . En su notación vectorial el momento magnético es expresado por  $\boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{r} \times \mathbf{v}/2$ , en términos del momento angular orbital  $\mathbf{l} = m_e\mathbf{r} \times \mathbf{v}$  el momento magnético angular queda expresado como:

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{l}, \quad 1.1$$

donde  $e$  es la carga eléctrica del electrón,  $m_e$  es la masa del electrón.

Desde el punto de vista cuántico, el momento magnético angular esta cuantizado y se expresa mediante,

$$m_{lz} = \frac{-e}{2m_e} m_l \hbar = -\mu_B m_l, \quad 1.2$$

, en donde  $m_l$  toma valores  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ,  $\mu_B = -e\hbar/2m_e$  es llamado magnetón de Bohr y es una unidad fundamental del magnetismo electrónico. Es importante mencionar que el número cuántico de momento angular orbital  $l$  toma valores  $0, 1, 2, 3, \dots, n$ , y depende de la forma geométrica del orbital (Figura 2 a)).

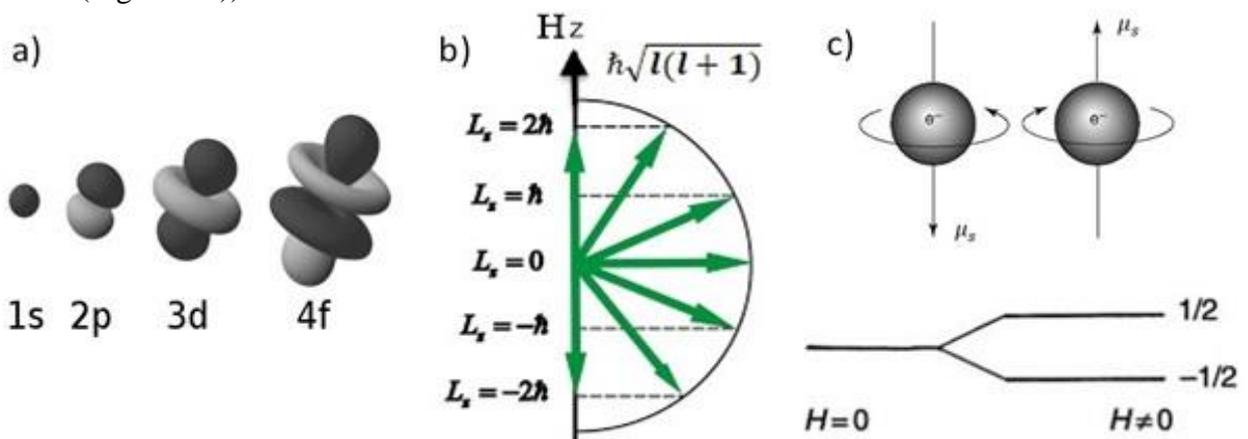


Figura 2a) Orbitales electrónicos, b) proyección del momento angular orbital  $l$  a lo largo del eje  $z$ . Para un electrón  $l$  los valores permitidos  $m_l$  a lo largo de la dirección del campo son  $0, \pm 1, \pm 2$ . c) Desdoblamiento de los niveles de energía de dos electrones por la acción del campo magnético.

Los átomos con  $l=1,2,3,4$ , se refieren a los orbitales s, p, d, f, respectivamente. Donde  $n$  es el número cuántico principal toma valores enteros 1, 2, 3..., el cual determina el tamaño de la órbita y define su energía. A medida que  $n$  aumenta, la probabilidad de encontrar el electrón cerca del núcleo disminuye y la energía del orbital aumenta. El número cuántico magnético  $m_l$  describe la componente del momento angular orbital  $l$  a lo largo de una dirección en particular, ver Figura 2 b). En muchos casos, esto es llamado la dirección de cuantización elegida a lo largo del campo magnético aplicado. El número cuántico de espín  $m_s$  indica la dirección de precesión.

El momento magnético de espín  $\mu_s$  tiene una analogía en mecánica clásica descrito por el giro de un cuerpo sobre su eje. Además, presenta un desdoblamiento que está asociado con el efecto Zeeman donde existe separación de los niveles de energía al aplicar campo magnético. Este parámetro adicional es llamado factor giromagnético, y para un electrón libre  $g_e=2.00229$ . En este caso el momento magnético de espín es;

$$\mu_s = g_e \frac{-|e|\hbar}{2m_e} s = -g_e \mu_B s. \quad 1.3$$

En la Figura 2 c) se muestra el efecto del campo magnético sobre los niveles de energía de dos estados electrónicos  $m_s = \pm 1/2$ . En ausencia de campo magnético los dos estados  $m_s$  poseen la misma energía, es decir están degenerados. La aplicación de campo rompe la degeneración de los estados en dos componentes. Es importante mencionar que el campo magnético también genera desdoblamiento de los niveles electrónicos producido por el movimiento orbital del electrón. En el modelo vectorial del átomo se define el momento angular total  $\mathbf{j}$  dado por la combinación vectorial del momento angular orbital y de espín ( $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ ). Esta interacción entre momentos es conocido como acoplamiento Russel-Saunders.

El principio de exclusión de Pauli establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado, es decir, cada electrón posee un único conjunto de números cuánticos  $n, l, m_l$ , y  $m_s$ . El número máximo de electrones permitidos en una capa es igual a  $2n^2$ .

### 1.1.1 Magnetización y campo.

La magnetización  $\mathbf{M}$  se define como la resultante de la suma promedio de todos los momentos magnéticos  $\mathbf{m}$  contenidos en un volumen  $V$ , ( $\sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i/V$ ). El campo magnético puede expresarse en términos de dos cantidades; la inducción magnética o densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}$  y la intensidad de campo magnético  $\mathbf{H}$ . En el espacio libre no hay magnetización, por lo que estas cantidades están relacionadas mediante,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad 1.4$$

con  $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$  la permeabilidad del vacío. La inducción magnética  $\mathbf{B}$  se mide en teslas (T), mientras la intensidad de campo magnético  $\mathbf{H}$  se mide en  $\text{A/m}$  en el sistema internacional.

El campo magnético dentro de un sólido es originado por dos fuentes; la inducción magnética del campo aplicado y la inducción magnética debida a la respuesta del material originando una magnetización  $\mathbf{M}$  expresado mediante,

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad 1.5$$

A su vez la magnetización puede expresarse en términos de la intensidad de campo magnético a través de  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ ,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad 1.6$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética con unidades adimensionales y permite establecer el grado de magnetización que presenta un material al aplicar campo magnético.

Cada material posee una permeabilidad magnética  $\mu$  definida como el cociente de  $B/H$ . Esta permeabilidad comúnmente se expresa en términos de la permeabilidad relativa  $\mu_r = \mu/\mu_0$ . Al combinar las ecuaciones 1.5 y 1.6 se obtiene la relación que existe entre la permeabilidad y la susceptibilidad a través de;

$$\mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}, \quad 1.7$$

Donde la permeabilidad relativa se expresa  $\mu_r = 1 + \chi$ .

### 1.1.2 Clasificación de materiales magnéticos.

Dependiendo del valor de la susceptibilidad  $\chi$  o la permeabilidad relativa  $\mu_r$ , y su dependencia con la intensidad de campo magnético  $H$  y la temperatura, los materiales pueden clasificarse en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, y ferrimagnéticos.

#### *Diamagnetismo.*

Un material diamagnético induce un momento magnético que se opone al campo magnético externo aplicado. Desde el punto de vista clásico, la acción del campo magnético sobre el momento orbital de los electrones provoca una fuerza electromotriz de acuerdo con la ley de Lenz ( $\varepsilon = -N d\phi/dt$ ) tal que se opone al campo magnético que lo origina. Presenta una susceptibilidad pequeña y negativa de alrededor de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ , e independiente de la temperatura (Figura 3a)). Los átomos de estos materiales tienen sus capas electrónicas llenas por lo que no aportan momento magnético de espín neto. La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado describe un comportamiento lineal con pendiente negativa dada por su susceptibilidad (Figura 4).

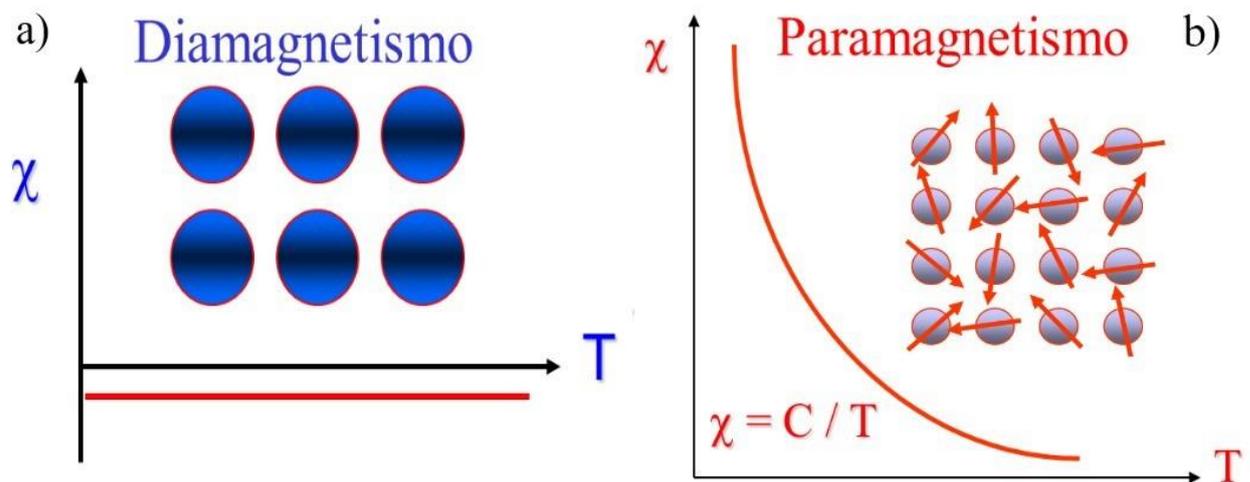


Figura 3 a) Diamagnetismo, b) paramagnetismo.

#### *Paramagnetismo.*

El paramagnetismo es característico de materiales que poseen átomos con orbitales de espín incompletos o de capa semicerrada por lo que se origina un momento magnético resultante distinto de cero. La orientación de estos momentos es aleatoria dentro del material en ausencia de un campo magnético debido a que los momentos magnéticos son independientes (Figura 3 b)). Cuando se aplica un campo magnético, los momentos magnéticos presentes en el material tienden a alinearse en dirección del campo induciéndose una magnetización neta. Las susceptibilidades de los materiales paramagnéticos son positivas y pequeñas del orden de  $\chi \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ , y varía

inversamente con la temperatura de acuerdo con la ley de Curie,  $\chi = C/T$ , donde  $C$  es la constante de Curie. En estos materiales la magnetización inducida es pequeña y varía linealmente con el campo aplicado (Figura 4).

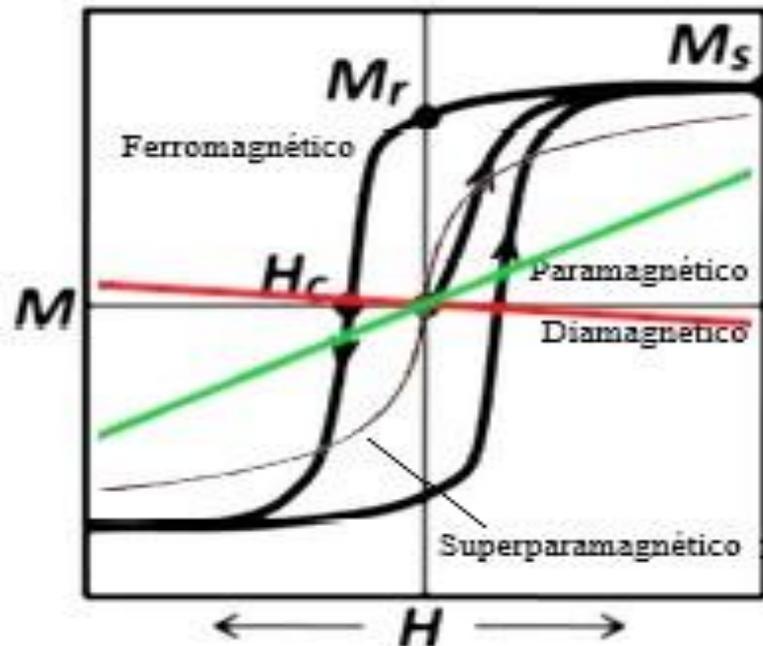


Figura 4 Ciclos de magnetización de materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, y superparamagnéticos.

#### *Ferromagnetismo.*

Este comportamiento magnético está caracterizado por el alineamiento paralelo de sus momentos magnéticos dando lugar a una magnetización espontánea en ausencia de campo magnético externo. La explicación de esta magnetización espontánea fue propuesta por P. Weiss en 1907, donde se asume la existencia de un campo efectivo llamado campo molecular el cual es proporcional a la magnetización promedio. Además, Weiss considero que la interacción de dos espines adyacentes es capaz de alinear paralelamente los momentos magnéticos con orden de largo alcance entre los átomos. Esto se da lugar mediante *interacciones de intercambio* entre un par de electrones, la expresión que describe la energía de intercambio es,  $E_{ex} = -2J_{ex}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ , para el espín electrónico de dos átomos  $i, j$ , la energía es mínima cuando  $J_{ex} > 0$ , es decir,  $\mathbf{S}_i \parallel \mathbf{S}_j$  son paralelos en un ordenamiento ferromagnético, mientras que si  $J_{ex} < 0$ , entonces  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  son antiparalelos y su configuración es un ordenamiento antiferromagnético. Esto es, la energía de intercambio se minimiza al alinear paralelamente o antiparalelamente los espines de un sistema. Las energías de intercambio  $J_{ex}$  dependen principalmente de las distancias interatómicas, y puede presentarse tanto en materiales cristalinos como amorfos.

La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura está dada por la ley de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - T_C)$ . A altas temperaturas la contribución térmica compite con el ordenamiento magnético disminuyendo la susceptibilidad, ver Figura 5 c). Conforme se baja la temperatura hasta la temperatura de Curie, la susceptibilidad empieza a incrementarse lentamente dominando el ordenamiento magnético. A temperaturas por debajo del punto de Curie hasta llegar a temperaturas cercanas a cero, la susceptibilidad magnética se incrementa rápidamente a un valor definido.

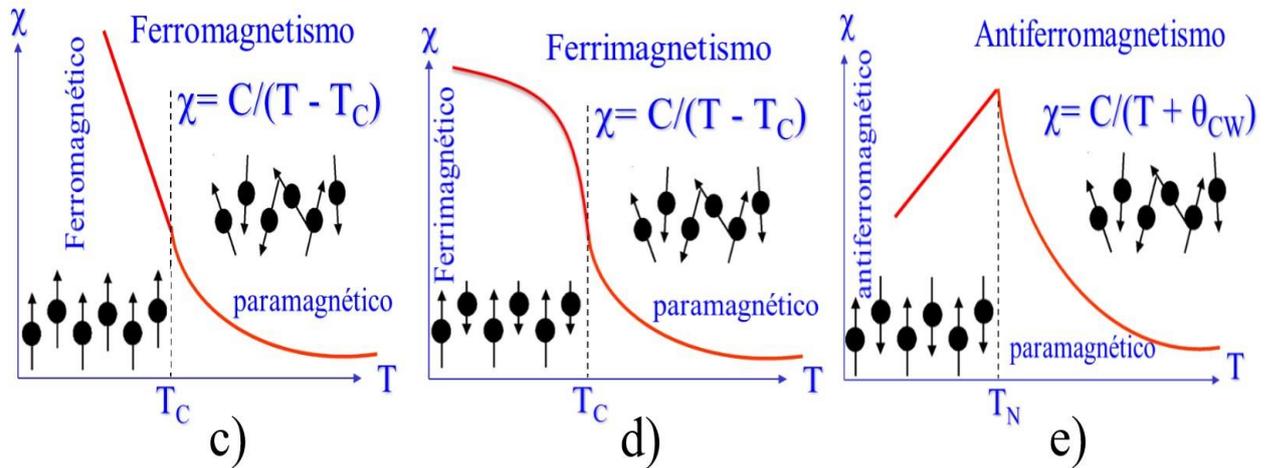


Figura 5 Comportamiento magnético; c) ferromagnetismo, d) ferrimagnetismo, e) antiferromagnetismo.

### *Ferrimagnetismo.*

Es un estado magnético ordenado donde existen dos subredes magnéticas A y B cada una con un ordenamiento tipo ferromagnético. Los momentos magnéticos se alinean antiparalelamente dentro del material de forma análoga como sucede en un antiferromagnético, pero su magnetización de saturación es distinta de cero,  $M_S = M_{SA} + M_{SB} \neq 0$ . Estos materiales presentan magnetización espontánea debida al momento magnético de las dos subredes magnéticas  $M_A, M_B$ , en donde el momento magnético total es  $M_T = M_A + M_B \neq 0$ . Este ordenamiento magnético se presenta en ferritas con estructura espinela, donde coexisten dos subredes magnéticas distintas A y B asociadas al momento magnético de los iones metálicos en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T - T_C)$  análogo a un ferromagnético (con la diferencia de que por debajo de la temperatura de Curie, la susceptibilidad magnética tiende a incrementarse en menor proporción hasta alcanzar un valor definido a bajas temperaturas, ver Figura 5 d).

### *Antiferromagnetismo.*

Los materiales antiferromagnéticos presentan dos subredes magnéticas A y B cada una con un ordenamiento tipo ferromagnético, pero con un ordenamiento antiparalelo entre ellas. Cada subred posee su propia magnetización  $M_A, M_B$ , con misma magnitud, pero en dirección opuesta. Por lo tanto, la magnetización total es igual a cero,  $M_S = M_A + M_B = 0$ . La respuesta magnética en función del campo aplicado de un material policristalino antiferromagnético a temperatura ambiente es lineal y con pendiente positiva análogo al de un paramagnético. El comportamiento de la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss,  $\chi = C/(T + \theta_{CW})$ . A altas temperaturas los momentos magnéticos están desordenados por acción de la temperatura, conforme la temperatura baja empieza a dominar el ordenamiento magnético incrementándose la susceptibilidad hasta la temperatura de Néel,  $\theta_{CW} = T_N$ , ver Figura 5 e). Por debajo de  $T_N$  la susceptibilidad tiende a disminuir hasta un valor definido conforme decrece la temperatura. Estos materiales presentan susceptibilidades pequeñas ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$ ) similares a los paramagnéticos con la diferencia que existe una estructura de espines antiparalelos definida. La mayoría de los materiales antiferromagnéticos son eléctricamente aislantes o semiconductores con resistividades eléctricas de un millón de veces mayores que el de los metales.

### 1.1.3 Anisotropía magnética

La anisotropía magnética se refiere a la dirección preferencial en la que los momentos magnéticos son orientados. Esto indica que sus propiedades magnéticas dependen de la dirección en que son medidos. Tiene su origen en el acoplamiento de momento angular orbital atómico con la estructura

del material. La anisotropía magnética induce la formación de ejes preferenciales para los cuales es más fácil magnetizar el material denominados ejes de fácil magnetización. Las causas que originan la anisotropía magnética pueden ser diversas en las que se encuentran; tensiones o esfuerzos originados por la deformación elástica (anisotropía magnetoelástica), forma del material (anisotropía de forma) o bien el acoplamiento del momento magnético con la estructura (anisotropía magnetocristalina).

*Anisotropía magnetocristalina.*

La anisotropía magnetocristalina es la orientación de los momentos magnéticos a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas, cuando la interacción entre el espín y momento angular orbital crean una dirección preferencial a lo largo de ciertos ejes cristalinos se origina lo que se conoce como anisotropía magnetocristalina. Una manera de determinar la energía de anisotropía magnetocristalina (eje de fácil magnetización) de orientación de los momentos magnéticos consiste en medir la magnetización de saturación de un monocristal en distintas orientaciones. Por ejemplo, para el Fe la dirección [100] es el eje de fácil magnetización, mientras que para el Ni se encuentra a lo largo de la diagonal [111] en un sistema cristalino cúbico. Para el Co los momentos magnéticos se orientan preferencialmente a lo largo del eje [0001] con estructura hexagonal.

La energía cristalina  $U_C$  depende de la dirección de fácil magnetización y está determinada por la simetría del cristal. En un cristal cúbico,  $U_C$  está dada por la dirección de los cosenos directores  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  (Figura 7 a)) dado por,

$$U_C = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2) + \dots \quad 1.8$$

Donde,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de anisotropía de primer y segundo orden. La energía de anisotropía magnetocristalina es aquella energía necesaria para superar la interacción entre el acoplamiento espín-orbita y la red cristalina.

*Anisotropía magnetoelástica.*

Este tipo de anisotropía es originada por distorsiones en la red cristalina al tratar de cambiar el eje de fácil magnetización o cambiar la dirección de orientación de los momentos magnéticos mediante la aplicación de campo magnético. Además, este comportamiento está conectado con la magnetostricción o magnetoelasticidad, la cual se origina por el acoplamiento de los momentos magnéticos con la red cristalina. La magnetostricción puede definirse como el cambio en las dimensiones de un material inducido por el cambio de su estado magnético expresado por.

$$\lambda = \frac{(L-L_0)}{L}, \quad 1.9$$

La magnetostricción es debida principalmente al acoplamiento espín-orbita. La relación de la magnetostricción con el acoplamiento espín orbita puede esquematizarse en la Figura 6, donde los puntos hacen referencia al núcleo, las flechas hacen referencia al momento magnético de cada átomo, círculos y óvalos representan la órbita electrónica. Si asumimos que existe un fuerte acoplamiento espín-orbita, el efecto de la magnetización espontánea producirá una rotación de espines y de la nube electrónica a lo largo de la orientación determinada por la anisotropía magnetocristalina. Si se aplica un fuerte campo magnético perpendicular a su eje de fácil magnetización capaz de saturar la muestra, los espines junto con su nube electrónica rotaran 90°, y los dominios en los que están estos átomos se deformaran una cantidad  $\Delta l/l$ . Los esfuerzos magnetostrictivos producidos en un dominio magnético usualmente son muy pequeños del orden

de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$ . Esto significa que la reorientación de la nube electrónica da lugar a cambios en sus dimensiones. A partir de que los momentos magnéticos están ligados a la estructura.

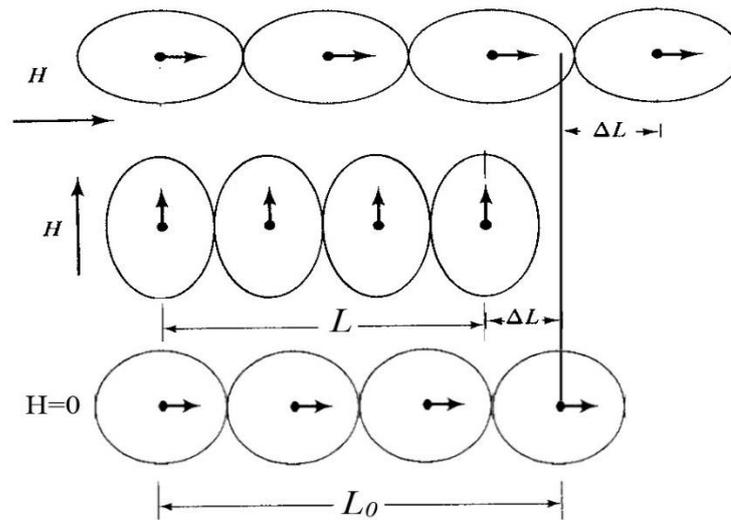


Figura 6 Mecanismo de magnetostricción con y sin campo magnético por debajo de la temperatura de Curie del material.

La magnetostricción puede ser tanto positiva ( $\lambda > 0$ , expansión) como negativa ( $\lambda < 0$ , contracción), es decir ya sea que incremente o disminuya sus dimensiones localmente. Entre los materiales que presentan alta magnetostricción se encuentran las aleaciones tierras raras y elementos 3d, principalmente  $TbFe_2$ ,  $SmFe_2$ ,  $Fe_{100-x}Ga_x$  (Galfenol) y  $(Tb_{0.3}Dy_{0.7})Fe_{1.92}$  (Terfenol-D) [15,16]. Recientemente se ha considerado a la ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) como un material magnetostrictivo alternativo debido a su bajo costo para sintetizarlo con prometedoras propiedades magnetoelásticas[17,18].

#### 1.1.4 Dominios magnéticos.

Un material ferromagnético está formado por dominios magnéticos. Un dominio es aquella región donde todos los momentos dipolares están alineados paralelamente unos con otros con una magnetización definida. A la región delimitada entre dominios magnéticos se llama pared de dominio (Figura 7 c)).

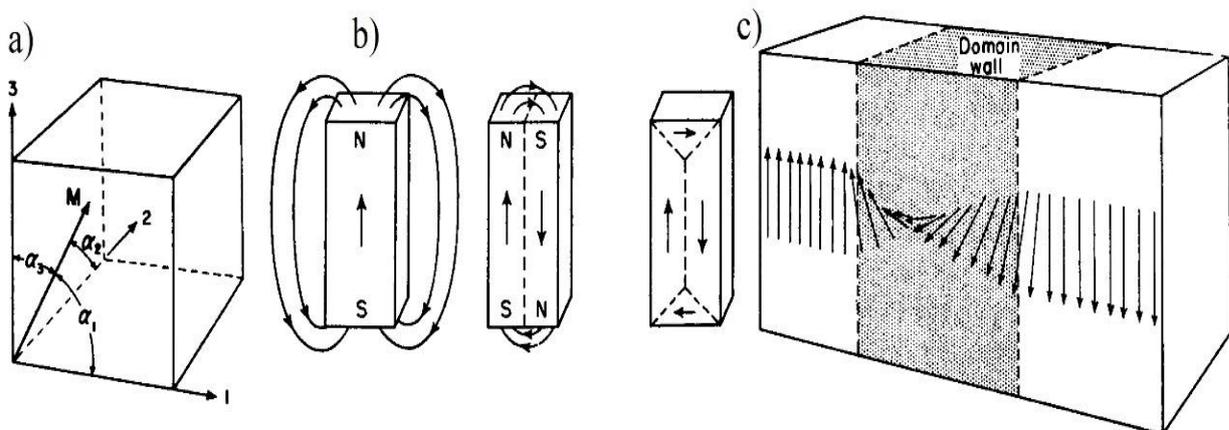


Figura 7 a) Cosenos directores del vector de magnetización para cristales cúbicos. b) Reducción de la energía magnetostática tras la formación de paredes. c) Representación de la orientación de espines a lo largo de una pared de Bloch.

La Figura 7 b) muestra que la formación de nuevos dominios reduce el flujo magnético que rodea la muestra. En este caso surge un campo de desmagnetización  $H_d$  que actúa en dirección opuesta a

la magnetización y permite minimizar la energía magnetostática. Como consecuencia, se generan paredes de dominio donde la dirección de magnetización debe cambiar de su eje fácil a otro.

Para un material con anisotropía uniaxial, el espesor de la pared de dominio es  $\delta = \sqrt{A/K_u}$ , donde,  $K_u$  es la constante de anisotropía uniaxial,  $A = nJS^2/a$  es la constante de intercambio. Aquí  $n$  es el número de átomos por unidad de celda,  $a$  es el parámetro de red,  $J$  es la energía de intercambio y  $S$  es el espín electrónico. El espesor de las paredes de dominio es de alrededor de  $\sim 10\mu\text{m}$  en donde la magnetización puede rotar en un volumen (pared de dominio de  $180^\circ$  o de Bloch) o en un plano (pared de dominio de  $90^\circ$  o de Néel). En una pared de dominio existe competencia entre la energía de intercambio y la anisotropía magnetocristalina Figura 7 c). La energía de intercambio induce una pared gruesa con la finalidad de reducir el ángulo entre los espines adyacentes, y por otro lado la energía de anisotropía magnetocristalina tiende a reducir la dimensión de la pared para limitar el número de espines que apuntan hacia los ejes de difícil magnetización.

### 1.1.5 Ciclo de magnetización inicial e histéresis magnética.

La caracterización de los materiales magnéticos se realiza a partir del análisis de la curva de magnetización  $M$  como función de la intensidad del campo magnético externo  $H$ , conocido como curva de histéresis o curva  $M$ - $H$ . La curva  $M$ - $H$  a partir del estado desmagnetizado se conoce como curva de magnetización inicial como se muestra en la Figura 8 correspondiente a la región  $O$ - $C$ . La curva de magnetización inicial está relacionada con los procesos de magnetización, los cuales se dividen en; abombamiento de pared de dominio, desplazamiento de pared, y rotación de espín.

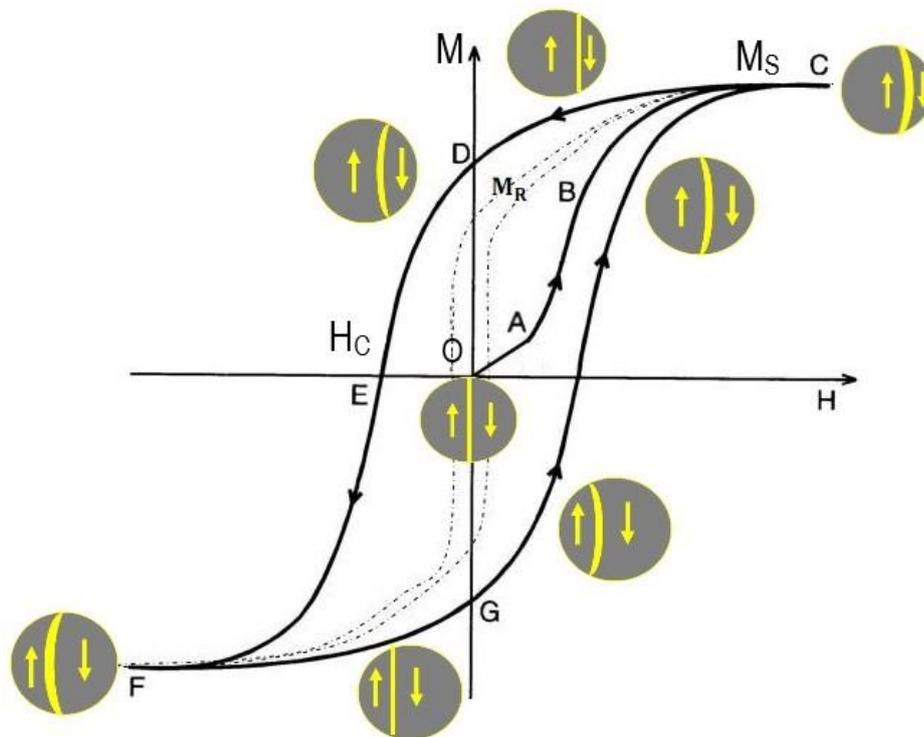


Figura 8 Ciclo de histéresis magnética de un material ferro/ferrimagnético.

El proceso de *abombamiento de pared* está caracterizado por la deformación elástica, reversible de las paredes de dominio, las cuales oscilan a lo largo de sus puntos de anclaje. Este proceso presenta un comportamiento lineal con el campo aplicado representado en región  $OA$  de la Figura 8. El movimiento de las paredes se vuelve irreversible a partir de un punto denominado campo crítico de propagación  $H_p$  a partir del cual las paredes empiezan a modificar sus puntos de anclaje debido al incremento del campo. Esta región se conoce como *desplazamiento de pared de dominio*

representado en la región A-B. Los puntos de anclaje se generan por la existencia de imperfecciones o defectos estructurales en el cristal. En este proceso los dominios magnéticos empiezan a crecer orientando los momentos magnéticos en dirección del campo aplicado. Conforme se incrementa la intensidad de campo magnético hasta la saturación emerge el último proceso irreversible conocido por *rotación de espín*, en el cual rota la magnetización respecto a su eje de fácil magnetización dentro de los dominios hasta orientarse hasta la dirección del campo aplicado y alcanzar la saturación.

El punto de saturación  $M_s$ , es cuando todos los momentos magnéticos dentro de los dominios están orientados a lo largo de la dirección del campo magnético  $H$ . Al disminuir uniformemente el campo magnético  $H$  hasta cero, región CD, Figura 8, las paredes de dominio se vuelven a reorganizar retomando el proceso irreversible de desplazamiento de paredes, pero la magnetización del material no regresa a su estado inicial. Este valor de magnetización se conoce como remanencia  $M_r$ , definido como la magnetización que exhibe un material después de suprimir un campo magnético externo.

Si a partir del estado de remanencia  $M_r$ , se aplica un campo  $H$  en dirección contraria a la inicial, se observará un decremento en la magnetización hasta alcanzar  $M = 0$ , y  $H_C$ . El campo coercitivo  $H_C$  se define como el campo necesario para llevar a la muestra de un estado con magnetización igual a cero. En este punto, la estructura de dominios del material conduce a que la magnetización promedio se anule. Después que el campo magnético toma el valor  $H = -H_C$ , la magnetización se incrementa nuevamente hasta alcanzar su estado de saturación  $-M_s$ , región EF. Al retirar el campo magnético uniformemente hasta cero desde el punto de saturación  $-M_s$ , región FG, se vuelve a reproducir el comportamiento ya descrito y el material tendrá un estado de magnetización remanente  $-M_r$ . Para completar el ciclo, nuevamente se aplica campo magnético en la dirección inicial, región GC. Se reorganizan las paredes de dominio hasta llegar nuevamente a un punto de magnetización neta cero, y después se vuelve a la saturación positiva  $+M_s$ . Del ciclo de histéresis se pueden extraer varios parámetros como; campo coercitivo  $H_C$ , magnetización de remanencia  $M_R$  y magnetización de saturación  $M_S$  (Figura 8). Además, la forma del ciclo de histéresis puede proveer información del tipo de comportamiento de sus dominios magnéticos del material, como es el caso del superparamagnetismo, donde no hay campo coercitivo y no se alcanza un estado de saturación magnética.

Los materiales ferro ó ferrimagnético pueden clasificarse de acuerdo con el valor de su campo coercitivo en materiales magnéticos en suaves y duros. Para materiales con campos coercitivos por arriba de 100 Oe (7.9 KA/m) se les llama magnéticos duros, mientras que por debajo de este valor pueden considerarse materiales magnéticos suaves [19].

## 1.2 Magnetoeléctricos multiferroicos.

Los materiales multiferroicos son aquellos en los que coexisten dos o más ordenes ferroicos en una misma fase cristalina. Los órdenes ferróicos principales son la ferroelasticidad, ferromagnetismo, y ferroelectricidad. La existencia de varios ordenes ferroicos permite combinar diferentes comportamientos con la finalidad de obtener nuevas propiedades.

La relación que existe entre la ferroelectricidad y la ferroelasticidad se denomina piezoelectricidad y es la capacidad de inducir una polarización eléctrica en un material al aplicar una tensión mecánica ( $E-\sigma$ ). La conexión entre el ferromagnetismo y la ferroelectricidad se denomina magnetolectricidad dado por la aparición de polarización eléctrica al aplicar campo magnético ( $M-E$ ). La relación entre el ferromagnetismo y la ferroelasticidad se llama magnetoelasticidad en la

que se tiene la capacidad de producir magnetización mediante una tensión mecánica ( $M-\sigma$ ). Estas relaciones se muestran en Figura 9. Cada uno de estos acoplamientos ferroicos presenta su efecto inverso.

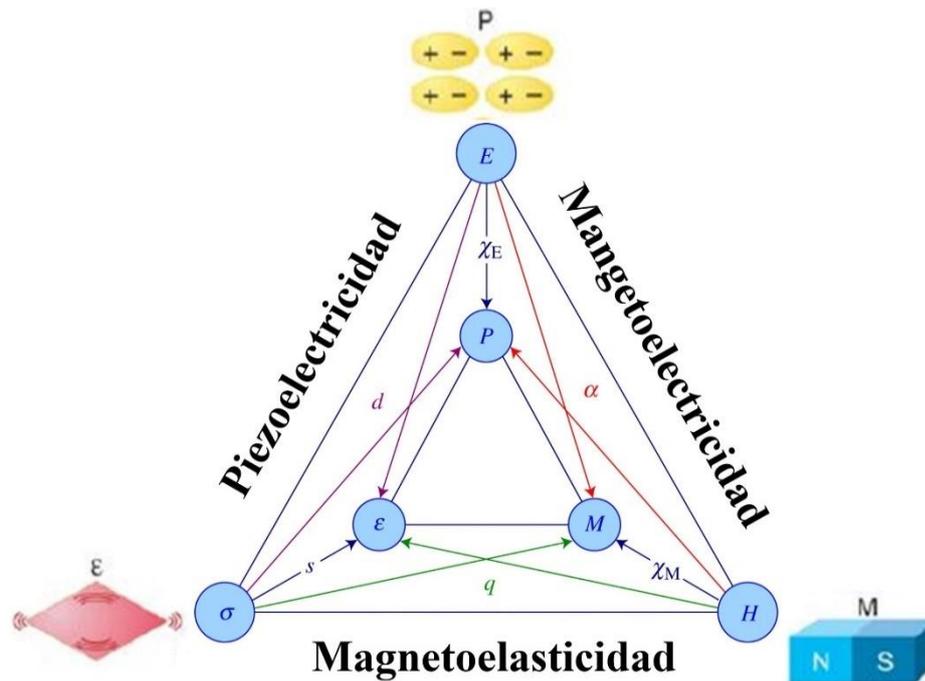


Figura 9 Diagrama de los diferentes fenómenos presentes en los materiales multiferroicos y su conexión. M magnetización, H intensidad de campo magnético, P polarización eléctrica, E campo eléctrico, ε deformación elástica, y  $\sigma$  tensión mecánica. Extraída de [20].

La ferroelectricidad está asociada con la formación de dipolos eléctricos (polarización) ante la aplicación de campo eléctrico en un cristal no centrosimétrico, en cambio, el ferromagnetismo produce el ordenamiento de momentos magnéticos en regiones denominadas dominios magnéticos. Por otro lado, la ferroelasticidad está asociada con la deformación de la red cristalina inducida por la aplicación de esfuerzo mecánico. Entre los materiales multiferroicos de una sola fase se encuentran algunos compuestos cristalinos con estructura tipo perovskita tales como;  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ , estructura hexagonal ( $\text{RMnO}_3$  con  $R=\text{S, Y, Ho-Lu}$ ) y compuestos con estructura ortorrómbica del tipo  $\text{BaMF}_4$  con  $M=\text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ , [21].

Otro tipo de materiales multiferroicos que se originan al combinar las propiedades de fases separadas son conocidos como multiferroicos artificiales y pueden ser compósitos o multicapas de películas delgadas. Estas nanoestructuras o multiferroicos artificiales están conformadas de dos o más componentes denominado compósito de la traducción del inglés *composite*. Un compósito es aquel material heterogéneo formado por dos o más fases cristalinas con la finalidad de mejorar sus propiedades individuales. En el caso de los materiales magnetoeléctricos comúnmente se refieren a la combinación de fases con propiedades ferroeléctricas y magnéticas.

El efecto magnetoeléctrico (ME) está caracterizado por la aparición de una polarización eléctrica al aplicar un campo magnético externo (efecto ME directo.), así mismo como la aparición de una magnetización en el material al aplicar un campo eléctrico externo (efecto ME inverso) [2]. La respuesta del efecto ME sobre un material es descrito mediante coeficientes de voltaje ME directo  $\alpha_E$  e inverso  $\beta_M$  definidos como,

$$\alpha_E = \frac{\partial P}{\partial H} [V O e^{-1} m^{-1}], \quad (1.12)$$

$$\beta_M = \frac{\partial M}{\partial E} [OemV^{-1}]. \quad (1.13)$$

El efecto ME fue observado primero en monocristales y después se observó en materiales policristalinos de fase simple. El efecto magnetoeléctrico en compuestos de fase simple siempre ha mostrado valores pequeños de  $\alpha_E$  y solamente a bajas temperaturas. Para obtener una mejor respuesta ME se diseñaron sistemas de materiales compósitos. Por lo que varias estructuras de compósitos han sido estudiadas incluyendo sistemas particulados y multicapa. En sistemas multicapa el acoplamiento magneto-eléctrico está asociado con la interacción elástica de la interfase de fases magnetostrictivas y piezoeléctricas a temperatura ambiente [22,23].

Los compósitos magnetoeléctricos ME en forma de película se dividen en tres tipos de acuerdo con su microestructura: a) nanopilares ferromagnéticos inmersos en una matriz ferroeléctrica, b) capas apiladas alternadamente de fase ferroeléctrica y ferromagnética, c) nanocompósito con nanopartículas ferromagnéticas inmersas en una matriz ferroeléctrica en forma de película delgada[3], como se muestran en la Figura 10. Típicamente los compósitos particulados están conformados por partículas o granos ferromagnéticos distribuidos en el interior del bulto o película delgada ferroeléctrica.

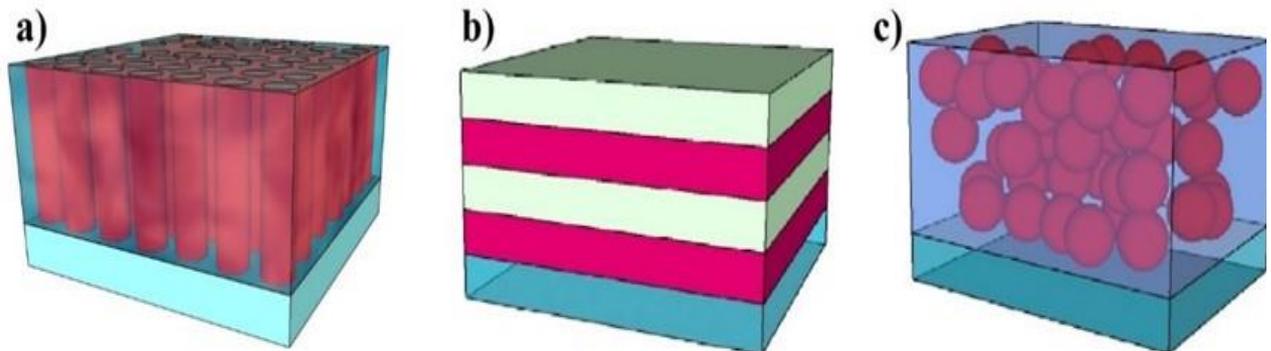


Figura 10 Representación de compósitos magnetoeléctricos compuestos de dos fases que pueden depositarse por métodos físicos. a) Nanopilares ferromagnéticos crecidos en una matriz ferroeléctrica, b) multicapas de películas delgadas de materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos, c) nanopartículas ferromagnéticas inmersas en una matriz ferroeléctrica en forma de película.

Los materiales con más alta magnetostricción en comparación con CFO y otros óxidos magnetostrictivos corresponden a las aleaciones metálicas ferromagnéticas tales como; Terfenol-D ( $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ ), Metglas ( $Fe_{81}Si_{13.5}B_{13.5}C_2$ ) y Permendur (50Fe-50Co), las cuales se han empleado en compósitos multicapa en forma de películas gruesas [24,25].

La importancia de tener simultáneamente una propiedad eléctrica y magnética acoplada permite modificar la respuesta eléctrica del compuesto CFO/BTO/CFO a partir de la aplicación de campo magnético. En este trabajo se propone el compuesto con CFO y BTO como componentes ME, debido a que el CFO tiene propiedades magnetoelásticas a temperatura ambiente, y el BTO es un piezoeléctrico y ferroeléctrico. Además, la configuración en forma de sándwich de la tricapa permite tener dos interfaces efectivas donde se esperan interacciones elásticas que pueden verse reflejadas en cambios en la polarización del sistema (Figura 11). El razonamiento de un posible acoplamiento magnetoeléctrico esta dado en función de la interfase CFO/BTO.

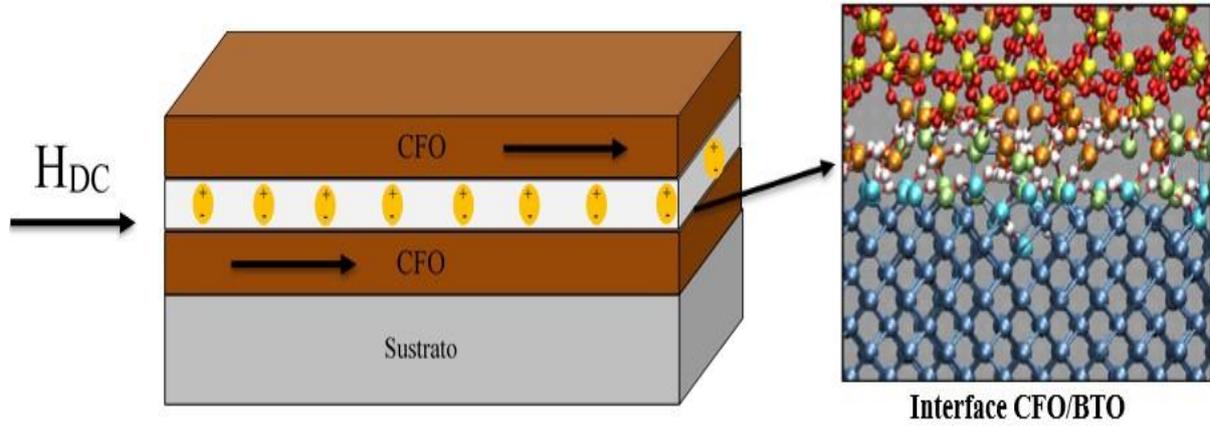


Figura 11 Compósito CFO/BTO/CFO bajo aplicación de campo magnético paralelamente al plano de la película. Representación descriptiva de la interface CFO/BTO en donde se espera que el campo magnético contraiga la estructura espinela de CFO, y se transfieran los esfuerzos hacia la capa de BTO induciendo cambios en la polarización eléctrica.

Adicionalmente, proponemos que al aplicar un campo magnético paralelo al plano de la película permitirá inducir efectos magnetoestrictivos en la estructura cristalina induciendo la deformación de los orbitales 3d principalmente de los átomos magnéticos en la capa ferrimagnética. Esta consideración está basada en el hecho que la ferrita de cobalto presenta una magnetostricción negativa. Dado que el sistema presenta dos interfases, estas deformaciones a nivel estructura serán transferidas a la capa del titanato de bario de una forma que a partir de esta deformación modifiquen el estado ferroeléctrico y como consecuencia su polarización eléctrica. El interés del estudio del sistema CFO/BTO, y de cada una de las capas individuales tiene como finalidad la caracterización magnética y eléctrica del compuesto conformado por una fase ferroeléctrica y magnética. Comúnmente en este tipo de compósitos se ha investigado los parámetros de acoplamiento ME, sin embargo, la parte del transporte eléctrico y magnético no se ha explorado completamente y muchas cuestiones están aún sin estudiar desde el punto de vista de la caracterización eléctrica, magnética, y sobre todo de las propiedades eléctricas en AC mediante el análisis de impedancia eléctrica y su dependencia ante campo magnético.

### 1.3 Propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de CFO y BTO.

En la siguiente sección se describen las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de la ferrita de cobalto y el titanato de bario.

#### 1.3.1 Espinelas

La estructura tipo espinela toma el nombre del mineral  $MgAl_2O_4$ , el cual está representado por la formula  $AB_2O_4$  correspondiente a un arreglo tipo FCC de átomos de oxígeno, donde los cationes metálicos  $A^{2+}$  y  $B^{3+}$  están distribuidos en la red cristalina. Las ferritas tipo espinela  $A^{2+}B_2^{3+}O_4$  poseen simetría cúbica con una distribución de cationes de la forma,

$$(A_x^{2+}B_{1-x}^{3+})_{T_d}[A_{1-x}^{2+}B_{1+x}^{3+}]_{O_h}O_4, \quad 1.14$$

donde los paréntesis indican sitios tetraédricos  $T_d$ , los corchetes indican sitios octaédricos  $O_h$ , y  $x$  es el grado de inversión definido como la proporción de cationes  $B^{3+}$  ubicados en sitios tetraédricos y octaédricos dado por  $(B^{3+})_{T_d}/[B^{3+}]_{O_h}$  [26]. De acuerdo con la distribución de cationes metálicos en la estructura cristalina, esta estructura se clasifica en espinela tipo normal, inversa, y mixta. En

una espinela normal ( $x=1$ ) todos los iones  $B^{3+}$  únicamente ocupan sitios octaédricos  $O_h$ , mientras los iones  $A^{2+}$  se distribuyen en sitios tetraédricos  $T_d$ .

Para una espinela inversa ( $x=0$ ) todos los cationes  $A^{2+}$  son ubicados en los sitios  $O_h$ , y los cationes  $B^{3+}$  son distribuidos equitativamente tanto en sitios  $T_d$  como en  $O_h$ . En una espinela mixta ( $0 < x < 1$ ), los cationes divalentes y trivalentes son distribuidos aleatoriamente en los sitios  $T_d$  y  $O_h$  según la distribución de cationes 1.14.

La estructura tipo espinela pertenece al grupo espacial  $O_h^7$  (Fd-3m, 227) con 8 formulas unitarias por celda unidad[27]. Los cationes metálicos ocupan posiciones de Wyckoff  $8a$  y  $16d$  asociados con simetría tetraédrica ( $T_d$ ) y octaédrica ( $O_h$ ) en  $(0, 0, 0)$  y  $(5/8, 5/8, 5/8)$ , respectivamente. Mientras los oxígenos ocupan posiciones de Wyckoff  $32e$  en  $(u, u, u)$ , donde  $u$  es el parámetro posicional de átomos de oxígeno y generalmente toma valores de  $\sim 0.38$ .

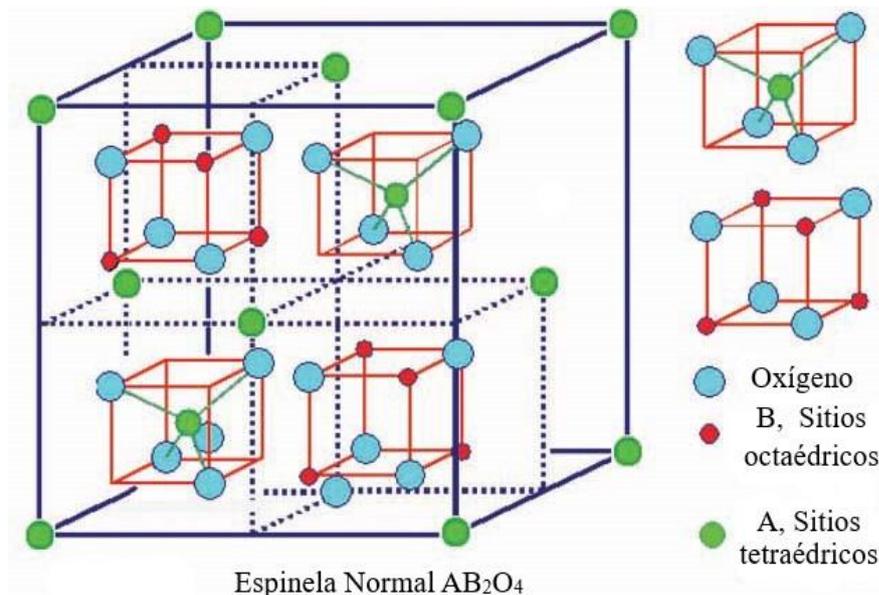


Figura 12 Estructura tipo espinela normal dividida en octantes tipo A y B.

La celda unitaria se divide en octantes cúbicos de lado  $a_0/2$  de acuerdo con el tipo de sitios que contienen (ver Figura 12). Cada uno de los cuatro octantes del tipo A contiene un sitio tetraédrico (solo mostrados dos en la figura) ocupado por un catión  $A^{2+}$  en el centro junto con el resto de los cationes divalentes que forman una celda FCC. Los octantes adicionales contienen cationes  $B^{3+}$  ocupando sitios octaédricos. En esta estructura existen 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos. El balance de cargas indica que únicamente están ocupados 8 de 64 sitios tetraédricos, y 16 de 32 sitios octaédricos.

*Magnetismo en ferritas: superintercambio y doble intercambio.*

En las ferritas la interacción entre espines está mediada por un ion no magnético, en este caso  $O^{2-}$ , donde esta interacción se denomina superintercambio, y ocurre a partir del traslape electrónico de un orbital  $2p$  del  $O^{2-}$  con dos orbitales  $3d$  de los iones metálicos en sus extremos (Figura 14). El ión  $O^{2-}$  tiene su capa de valencia completa y no aporta un efecto magnético. Este tipo de interacción está presente en compuestos no metálicos tales como óxidos metálicos y será discutido para explicar los mecanismos de conducción de la ferrita de cobalto. En la estructura espinela, los octantes tipo A y tipo B están conectados a través del ion  $O^{2-}$  conformando tres posibles interacciones de superintercambio; A-O-A, B-O-B, y A-O-B como se muestra en la Figura 13 a)-c).

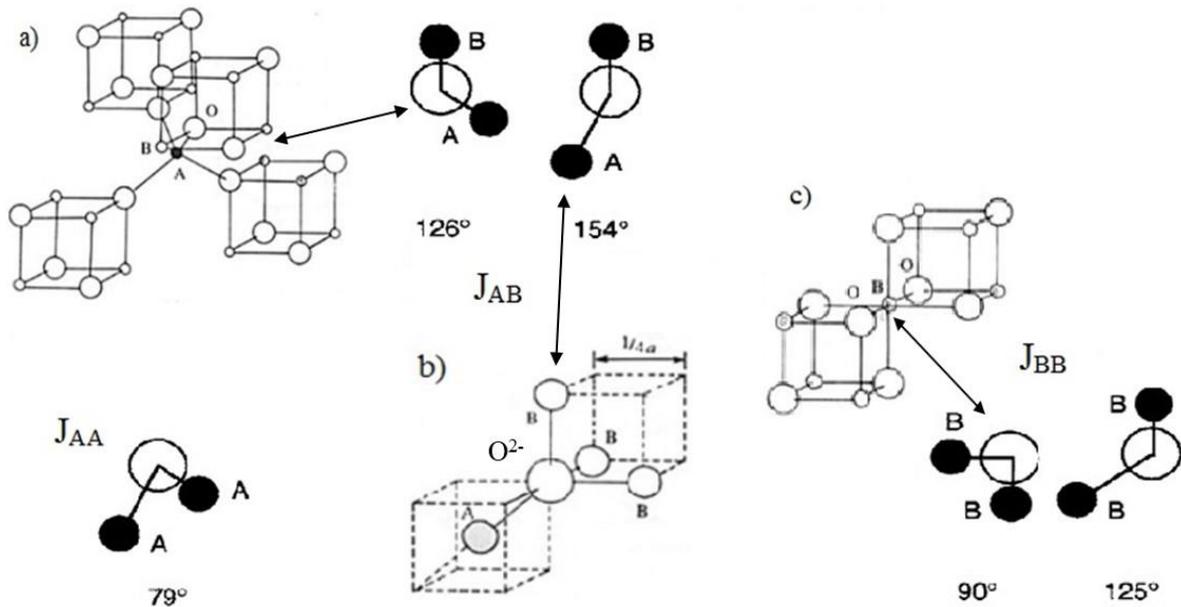


Figura 13 Primeros vecinos de los sitios tetraédricos A y octaédricos B en la estructura espinela.

Los iones *A* y *B* representan iones que ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. A partir de la comparación de ángulos entre iones metálicos y su separación entre ellos; conforme el ángulo de enlace de los cationes  $M_1-O-M_2$  se incrementa hasta un ángulo de  $180^\circ$  la interacción de superintercambio es más fuerte, y disminuye cuando el ángulo de enlace se acerca a  $0^\circ$ . Por tanto, resulta que la interacción de superintercambio más intensa es  $J_{AB}$  seguida de  $J_{BB}$ , y el superintercambio  $J_{AA}$  será pequeña debido a su ángulo de enlace.

Un segundo tipo de interacción de intercambio indirecto es llamado interacción de doble intercambio el cual es dominante cuando existe estructuras con iones metálicos de valencia mixta. Para explicar esta interacción, vamos a tomar el ejemplo de una espinela inversa conocida como magnetita ( $Fe^{3+}$ )[ $Fe^{2+}Fe^{3+}$ ] $O_4^{2-}$ , donde presenta iones de hierro con valencia mixta en sitios octaédricos.

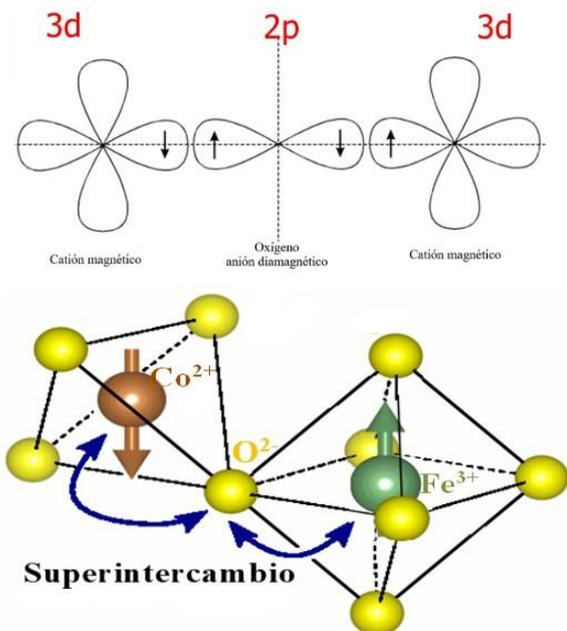


Figura 14 Interacción de superintercambio entre dos iones metálicos  $3d$  a través de un ion  $O^{2-}$ .

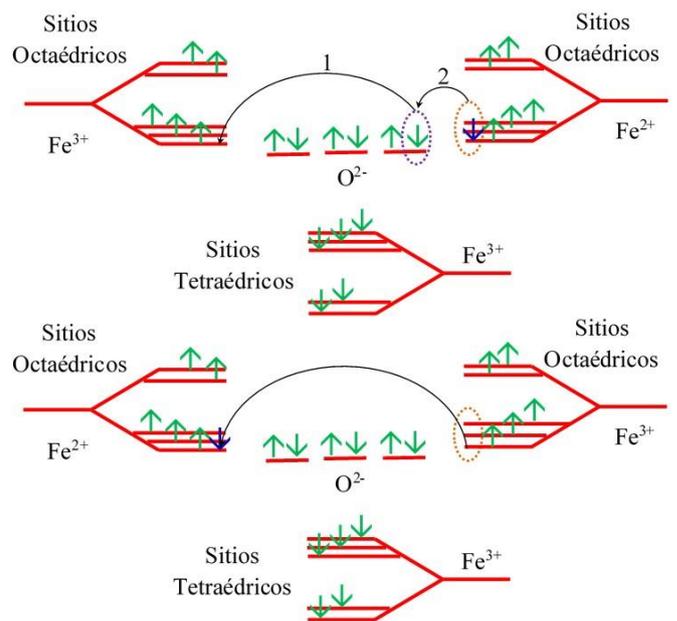


Figura 15 Descripción de la interacción de doble intercambio para la magnetita  $Fe_2O_4$ .

La configuración electrónica del  $Fe^{3+}$  es  $[Ar]d^5$ ,  $Fe^{2+}$  es  $[Ar]d^6$ , y  $O^{2-}$  con niveles electrónicos llenos. La contribución del campo cristalino desdobra los niveles electrónicos de los hierros en los sitios octaédricos y tetraédricos como se muestran en la Figura 15. Las flechas pequeñas representan

los espines, y las flechas curvadas las posibles trayectorias de los electrones. El doble intercambio surge cuando un electrón del átomo de oxígeno salta a un nivel electrónico disponible del  $\text{Fe}^{3+}$ , dejando un nivel disponible en el ion  $\text{O}^{2-}$ . Un electrón del catión  $\text{Fe}^{2+}$  puede saltar hacia el lugar vacante llenando todos los niveles del  $\text{O}^{2-}$ . En este proceso se llevan a cabo dos saltos electrónicos razón por la cual se llama doble intercambio. Esto conlleva a realizar un intercambio de electrones entre sitios octaédricos debido a la existencia de valencia mixta de los iones.

Estos saltos electrónicos entre sitios octaédricos localmente dentro de la estructura espinela le confieren a la magnetita propiedades conductoras. Debido a que en un material existen alrededor de  $\sim 10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ , la contribución macroscópica de la conductividad se vuelve considerable[28]. El mecanismo de conducción en la magnetita es el denominado por saltos electrónicos o *electron hopping* en inglés.

### 1.3.2 Ferrita de cobalto $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

La ferrita de cobalto (CFO) posee una estructura espinela parcialmente inversa o mixta en donde la distribución catiónica,  $(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ , es dependiente del radio atómico, método de síntesis, y del historial térmico durante su obtención. Los grados de inversión  $x$  en un rango de 0.62-0.93 han sido reportados en la literatura y presentan una fuerte dependencia asociado al tratamiento térmico, principalmente del proceso de enfriamiento [29,30].

La estructura espinela de la ferrita de cobalto presenta dos estructuras equivalentes; la celda primitiva y la celda convencional. La celda irreducible (primitiva) está conformada por 14 átomos y consiste en una celda hexagonal representada en la Figura 16 a).

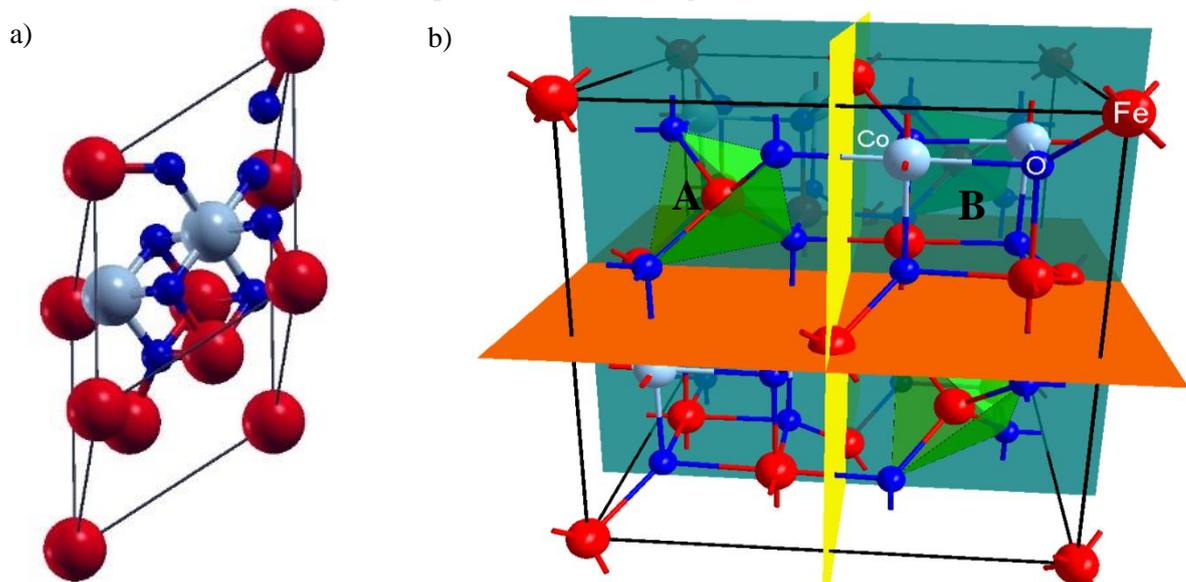


Figura 16 a) Celda primitiva conformada por 14 átomos generada a partir de una celda hexagonal. b) La celda unitaria convencional de la estructura espinela está dividida en octantes con dos subredes alternadas denotadas por A y B.

La celda unidad de CFO contiene 8 unidades fórmula, esto es  $8 \cdot \text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la cual consta de 56 átomos, incluidos 32 átomos de oxígeno, 16  $\text{Fe}^{3+}$ , y 8  $\text{Co}^{2+}$ . La espinela tiene dos diferentes subceldas A, B asociadas con subredes magnéticas antiferromagnéticas no compensadas, representada en la Figura 16 b). Tomando en consideración de una espinela inversa ( $x=0$ ). La subcelda A posee átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  cuyo número de coordinación es 4 asociado a sitios tetraédricos, donde cada átomo de hierro contribuye con momento magnético de  $5 \mu_B$ . En el interior de la subcelda B, tanto átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  como de  $\text{Co}^{2+}$  poseen un número de coordinación igual a 6

asociados a sitios octaédricos en donde cada átomo de hierro y cobalto contribuye con 5 y 3  $\mu_B$ , respectivamente.

Teóricamente, de acuerdo con el modelo de Néel que considera dos subredes (A), [B], acopladas antiferromagnéticamente, el momento magnético por unidad fórmula puede aproximarse al considerar la diferencia de momento magnético entre los sitios  $O_h$  y  $T_d$ , la cual es dependiente del grado de inversión, dada por:

$$m_{u.f.}(\mu_B) = [m_{Fe}(1 + x) + m_{Co}(1 - x)] - (m_{Fe}(1 - x) + m_{Co}(x)). \quad 1.15$$

La ecuación anterior se deduce de la distribución catiónica dada en la ecuación 1.14, y sabiendo la contribución de momento magnético  $m_{Co,Fe}$  asociado a los iones metálicos del hierro y cobalto, la ecuación 1.15 se reduce a  $m_{u.f.}(\mu_B) = 4x + 3$ . Para una espinela normal ( $x=1$ ) e inversa ( $x=0$ ) el momento magnético neto por celda unitaria es 7 y 3  $\mu_B$ , respectivamente. Mientras, en una espinela mixta con  $x=0.25, 0.5$  y  $0.75$ , la aportación de momento magnético es 4, 5 y 6  $\mu_B$ , respectivamente. Para explicar la distribución de iones metálicos es importante considerar también la estabilidad energética del campo cristalino (CFSE) de los metales de transición presentes.

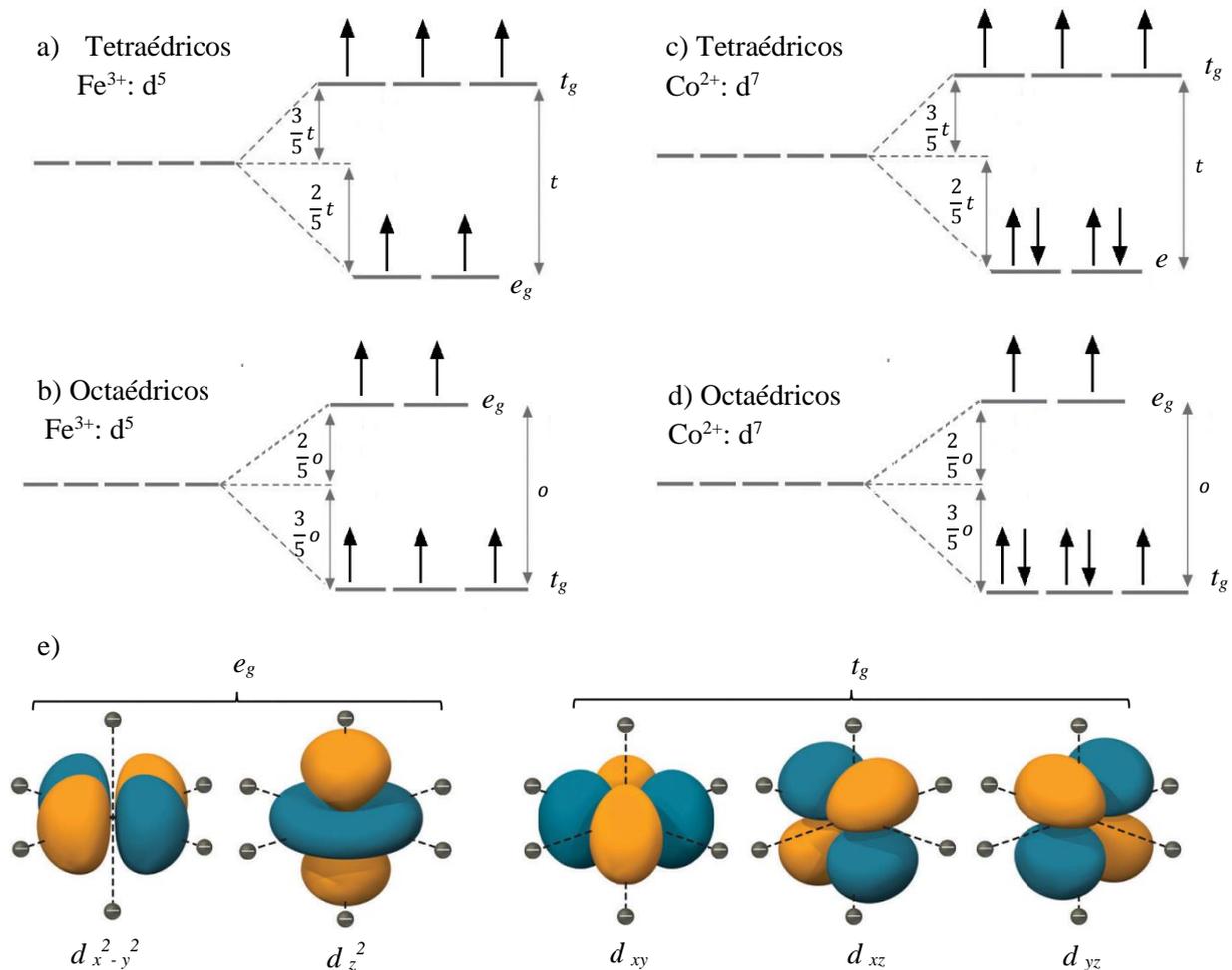


Figura 17 a-d) Diagrama energético de orbitales para el  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$  en ambientes tetraédricos y octaédricos. En espinelas que contienen electrones 3d como el Fe y Co, la configuración de electrones es típicamente de alto espín debido a que  $O^{2-}$  es un ligando de campo cristalino débil. e) Grupo de orbitales  $t_g$  y  $e_g$  en representación de la distribución electrónica de cation metálico.

La teoría del campo de ligantes, la cual toma en cuenta la diferencia de energía entre los orbitales en poliedros de coordinación conocida como teoría del campo cristalino, considera el desdoblamiento de los orbitales degenerados. De acuerdo con esta teoría los niveles  $e_g$  presentan menor energía en sitios tetraédricos en comparación con los niveles  $t_g$  debido a la repulsión electrostática entre los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y los orbitales que rodean el anión  $O^{2-}$  (Figura 17).

Por el contrario, en ambientes octaédricos, los electrones que ocupan los niveles  $t_g$  presentan menor energía en comparación con los niveles  $e_g$  debido a repulsiones electrostáticas de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . Por tanto, la configuración electrónica depende de la contribución de la intensidad del campo cristalino y la interacción de intercambio entre los átomos magnéticos.

La configuración electrónica establece que los átomos de  $Fe^{3+}$  poseen todos sus niveles electrónicos ( $t_g, e_g$ ) semillenos tanto en sitios tetraédricos como en octaédricos, aportando 5 electrones con spin desapareado ( $5\mu_B$ ) como se observa en la Figura 17. En los átomos de  $Co^{2+}$ , los niveles  $e_g$  están completamente llenos en sitios tetraédricos mientras que en sitios octaédricos estos niveles están ocupados a la mitad contribuyendo con un momento magnético de  $3\mu_B$  en cada ambiente electrónico.

La ferrita de cobalto posee alta anisotropía magnetocristalina cúbica ( $K_1 \sim 10^6 \text{ erg/cm}$ ) con sus tres ejes de fácil magnetización alineados en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  en comparación a otras ferritas debido a su fuerte acoplamiento entre el momento orbital y su momento de espín a lo largo de sus ejes cristalográficos. El acoplamiento entre la estructura cristalina y la estructura magnética induce alta magnetostricción negativa ( $\lambda_p \sim 110 * 10^{-6}$ ). Esta ferrita es un óxido magnético duro con campos coercitivos por arriba de 400 Oe, con una magnetización de saturación moderada alrededor de 80 e.m.u./g, y una alta temperatura de Curie alrededor de 523 °C.

Estas propiedades se consideran para emplear a la ferrita de cobalto como uno de los componentes en sistemas magnetoeléctricos [5–8].

### 1.3.3 Titanato de bario.

El titanato de bario ( $BaTiO_3$ ) es uno de los materiales electrocerámicos clásicos con propiedades ferroeléctricas. Este material cristaliza en dos distintas estructuras polimorfas. La primera, ha sido muy investigada y está asociada a la estructura tipo perovskita. La otra estructura es de tipo hexagonal y fue observada por Megaw en 1946 [31,32].

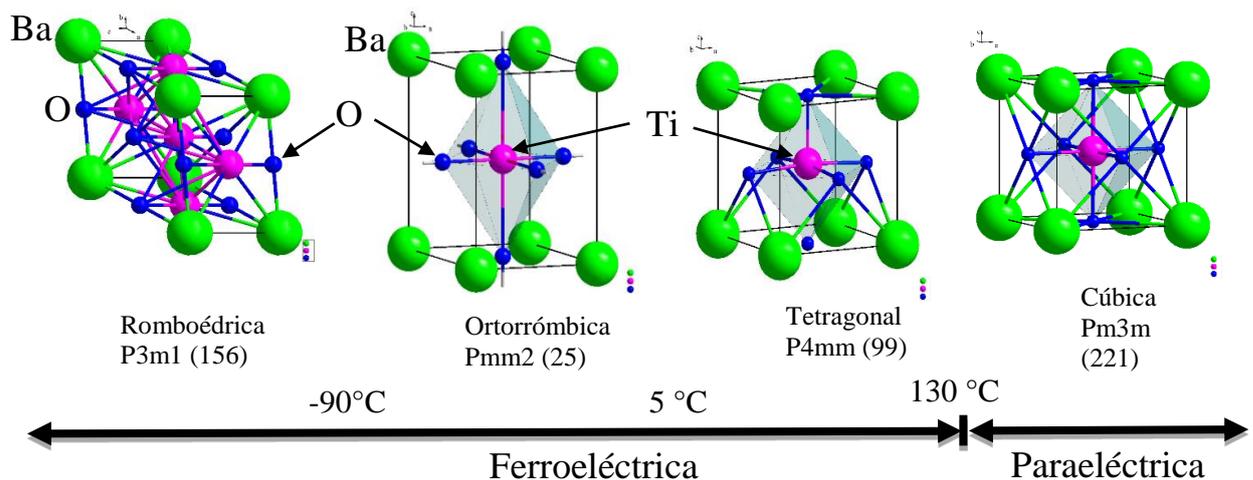


Figura 18 Transiciones estructurales dependientes de la temperatura del  $BaTiO_3$ , donde cada transición de fase viene acompañada por pequeños desplazamientos atómicos y esfuerzos macroscópicos. Tres fases ferroeléctricas existen por debajo de  $130^\circ\text{C}$  y una fase paraeléctrica por arriba de esta temperatura. El eje polar se ve modificado en cada transición a lo largo de la dirección cristalográfica a lo largo de  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  para la estructura tetragonal, ortorrómbica y romboédrica, respectivamente.

Cada estructura polimorfa posee transiciones estructurales dependientes de la temperatura, ambas de tipo ferroeléctrico, pero con diferentes propiedades. A temperaturas por arriba de  $130^\circ\text{C}$ , el  $BaTiO_3$  posee una estructura cristalina cúbica centro-simétrica con momento dipolar eléctrico neto

nulo [33]. Esta fase cúbica es de tipo paraeléctrica y pertenece al grupo de simetría espacial Pm3m con un parámetro de red igual a 4 Å como se muestra en la Figura 18.

Mientras que la temperatura disminuye, por debajo de la temperatura de Curie ferroeléctrica alrededor de 130 °C, el BaTiO<sub>3</sub> presenta consecutivamente transiciones de fase ferroeléctricas. Alrededor de la temperatura de Curie, el material sufre una transición estructural de cubica a tetragonal. Esta fase permanece estable hasta una temperatura de 5°C, donde existe la segunda transición estructural de tipo tetragonal a ortorrómbica. La última transición estructural surge alrededor de -90°C, donde la estructura cristalina del BaTiO<sub>3</sub> cambia de ortorrómbica a romboédrica, y permanece estable a temperaturas inferiores.

En la fase tetragonal, las coordenadas reducidas de las posiciones atómicas se muestran en la Tabla 1, donde el átomo de bario ha sido tomado como referencia y permanece localizado en la posición (0, 0, 0). Para esta fase, el átomo de titanio es levemente desplazado de su posición central de la celda a lo largo del eje polar. Debido a la simetría solamente dos átomos poseen coordenadas equivalentes (O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>).

Tabla 1 Posiciones atómicas en coordenadas reducidas para la fase tetragonal ferroeléctrica. El parámetro de red para esta estructura toma valores de  $a_0 = 3.986 \text{ \AA}$  y  $b_0 = 4.036 \text{ \AA}$ [34].

Fase ferroeléctrica	Átomo	Posiciones de Whyckoff	Coordenadas
Tetragonal	Ba	1a	(0,0,0)
	Ti	1b	(0.5,0.5,0.5+ $\Delta_{T-Ti}$ )
	O1	1b	(0.5,0.5, 0+ $\Delta_{T-O1}$ )
	O2	2c	(0.5,0,0.5+ $\Delta_{T-O2}$ )
	O3	2c	(0,0.5,0.5+ $\Delta_{T-O2}$ )

La polarización del titanato de bario se origina por el desplazamiento del ion Ti<sup>4+</sup> respecto de su centro del octaedro conformado por átomos de oxígeno distorsionando la red cúbica. Al variar la posición del Ti<sup>4+</sup> se alteran las fuerzas de enlace entre átomos, y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa. El eje polar va a depender de la estructura que adopte el BTO, por lo que para la estructura tetragonal, ortorrómbica y romboédrica los ejes polares están orientados a lo largo de las direcciones cristalográficas <100>, <110>, y <111>, respectivamente.

### *Propiedades eléctricas del BaTiO<sub>3</sub>*

El titanato de bario a temperatura ambiente es un buen aislante con un valor de resistividad entre  $10^9 - 10^{12} \Omega * cm$ , con un gap electrónico de 3 eV entre la banda de valencia y la de conducción[35]. Dependiendo de pequeñas variaciones en la composición química o contenido de impurezas este cerámico puede comportarse como semiconductor tipo *n*, principalmente a través de la generación de vacancias de oxígeno[36]. El mecanismo de transporte de carga se ajusta al modelo de polarones[37].

Las propiedades dieléctricas en películas de BTO muestran valores de constante dieléctrica de 1100 a temperatura ambiente, y su valor decrece por arriba de la temperatura de Curie alrededor de 120 °C [38]. En películas delgadas (~ 100 nm) la constante dieléctrica del BTO toma valores de 85-90 en un rango de frecuencia de 1-100 KHz con bajas pérdidas dieléctricas y con potenciales propiedades capacitivas[39].

Principalmente el BTO se utiliza como material dieléctrico, piezoeléctrico, piroeléctrico, termistor para protección de circuitos electrónicos, y material semiconductor. Como material dieléctrico se usa como condensador discreto y tipo multicapa, condensadores de alto voltaje, y supercondensadores para almacenamiento de carga. Como material piezoeléctrico da lugar a una serie de aplicaciones según se utilice el efecto piezoeléctrico directo, inverso o mixto. Entre estas se encuentra la fabricación de encendedores, detonadores, generadores de sonar y detectores de flujo ultrasónico. Como termistores, estos materiales se utilizan en gran variedad de instrumentos como; limitadores de tensión y temperatura, elementos retardadores y sensores de nivel de combustible en cámaras de combustión. Además, como material piroeléctrico éste material se emplea como detector de infrarrojos y microondas[40].

### 1.4 Teoría de bandas en metales, semiconductores, y aislantes.

Una descripción breve y básica de la teoría de bandas en sólidos se presenta en esta sección con el objetivo de introducir a las propiedades de conducción eléctrica. Si consideramos un experimento donde varios átomos aislados se acercan gradualmente entre sí, su interacción entre ellos produce a un desdoblamiento de sus niveles de energía. En el caso de un sólido, existen alrededor de  $\sim 10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$  del material tal que si se aproximan formaran niveles electrónicos continuos denominadas bandas de energía (Figura 19). El ancho de las bandas depende del traslape de las funciones de onda de sus electrones. Los electrones ubicados en bandas superiores son responsables del enlace químico entre átomos, y por consiguiente se habla de la banda de valencia.

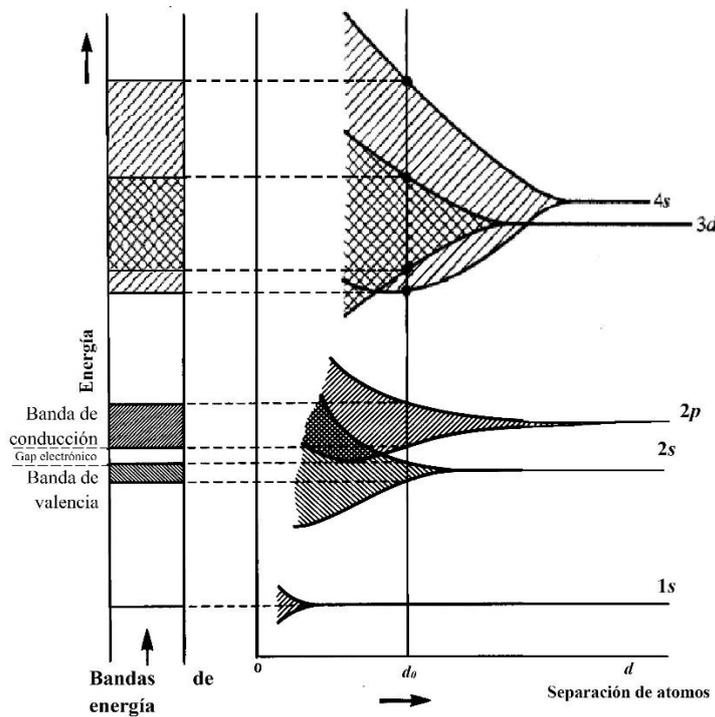


Figura 19 Desdoblamiento de los niveles de energía conforme se incrementa la distancia interatómica.

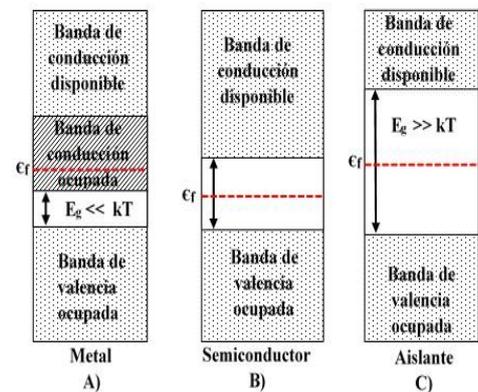


Figura 20 Bandas de energía de conducción en metales, semiconductores, y aislantes.

La teoría de bandas de los sólidos considera que para los metales las bandas de valencia y la banda de conducción se traslapan, mientras que para los semiconductores y los aislantes presentan bandas de valencia y de conducción separadas por una banda de energía prohibida (gap) el cual es más grande en los aislantes que en los semiconductores. En un material dieléctrico ideal la banda prohibida no puede albergar estados disponibles para ningún electrón; por lo tanto, la presencia de impurezas y defectos estructurales pueden introducir estados localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción.

En la Figura 20 A)-C) se muestra las diferencias entre conductores, semiconductores, y aislantes. En los metales la banda de valencia está ocupada y la banda de conducción semillena con una brecha energética la cual es mucho menor a  $kT$ ,  $k$  es la constante de Boltzman, y  $T$  denota la temperatura, Figura 20 A). En un semiconductor la banda prohibida se aproximadamente igual a  $kT$ , Figura 20 B). En un dieléctrico el valor en energía de la banda prohibida es varios electronvolts mucho más grande que  $kT$ , Figura 20 C). La excitación térmica no es suficiente para promover que los electrones de valencia salten sobre la banda prohibida.

En los semiconductores, los electrones en el nivel de fermi tienen la misma probabilidad de ser excitados hacia la banda de conducción o decaer hacia la banda de valencia. Además, los electrones pueden transferirse entre estados localizados consecutivamente hasta alcanzar la banda de conducción. Este proceso es conocido como conducción por saltos electrónicos de su traducción del inglés *conduction by hopping*. En este tipo de conducción un electrón es transferido de una trampa electrónica a hacia otra bajo la influencia de un campo eléctrico.

### 1.5 Conducción en películas dieléctricas.

#### *Tipos de contactos*

El transporte de carga en materiales aislantes está influenciado por los contactos eléctricos de la medición y las propiedades intrínsecas del aislante. Los contactos eléctricos pueden clasificarse en términos de su función de trabajo del metal y el aislante en; óhmicos, neutros y bloqueantes [41]. Contacto óhmico; al unir un metal con un aislante, ambos materiales presentan distintas funciones de trabajo  $\psi$ . Entendiéndose a  $\psi$  como la energía mínima necesaria para extraer un electrón de un sólido hasta el vacío o fuera de la superficie del material. Debido que la función de trabajo del aislante  $\psi_i$  es mayor a la función de trabajo del metal  $\psi_m$ , existe flujo de electrones del metal hacia el aislante creando una acumulación de carga en la interface del metal y el aislante (Figura 21 b)). Este tipo de contacto tiene la particularidad de entregar electrones hacia el aislante conforme los va pidiendo dependiente del campo eléctrico aplicado. Es decir, el contacto presenta más electrones de los que el aislante puede transportar.

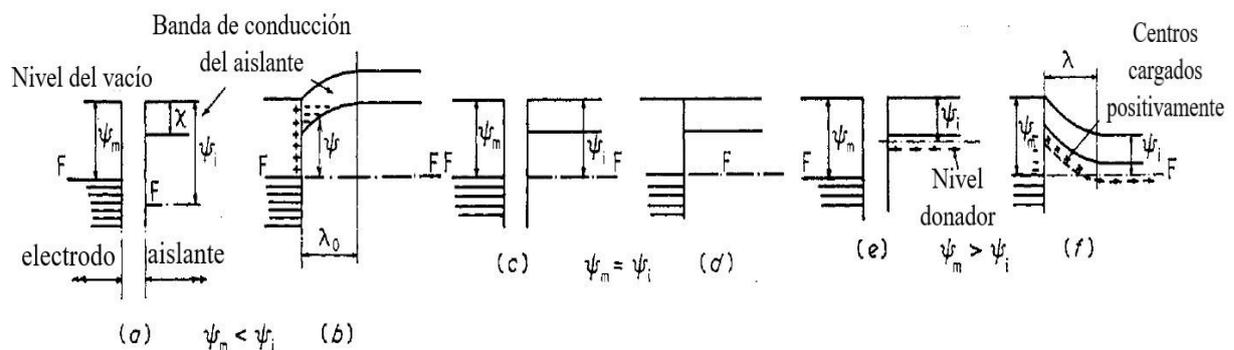


Figura 21 Diagramas de energía para una unión metal-aislante. a)-b) contacto óhmico, c)-d) contacto neutro, y d)-f) contacto bloqueante[42]. F denota la energía del nivel más alto ocupado por un electrón o energía de Fermi.

Contacto neutro; en este tipo de contacto, la función de trabajo del contacto y el aislante son iguales ( $\psi_m = \psi_i$ ), por lo cual no habrá transferencia de carga en ambos medios (Figura 21 d)).

Contacto bloqueante o barrera tipo Schottky; este tipo de contacto ocurre cuando la función de trabajo del metal  $\psi_m$  es mayor a la función de trabajo del aislante  $\psi_i$ , por tanto, se esperará una transferencia de electrones desde el aislante hacia el metal. Esto provoca ausencia de electrones en

el aislante cerca de su interfase (Figura 21 f)). En este tipo de contacto se proporciona menos electrones que el aislante puede transportar.

*Conducción DC por emisión tipo Poole-Frenkel*

En 1938, J. Frenkel desarrollo un modelo motivado en la observación de que los aislantes y semiconductores incrementaban su conductividad si se aplicaba altos campos eléctricos[43], en el cual la conductividad es aproximadamente  $\sigma = \sigma_0 e^{\alpha E}$  (ley de Poole). Este fenómeno puede ser explicado si un dieléctrico o semiconductor se describe no como un sistema que presenta electrones libres, sino como aquel sistema de átomos neutros refiriéndose al estado en donde no existen electrones libres.

*Conductividad AC por saltos electrónicos*

La conductividad eléctrica de un sólido como función de la frecuencia generalmente está conformado por dos componentes; conductividad DC ( $\sigma_{DC}$ ) independiente de la frecuencia, y otra componente fuertemente dependiente de la frecuencia  $\sigma_{AC}$ . La representación típica de la conductividad AC como función de la frecuencia se muestra en Figura 22 donde se muestran tres regiones importantes.

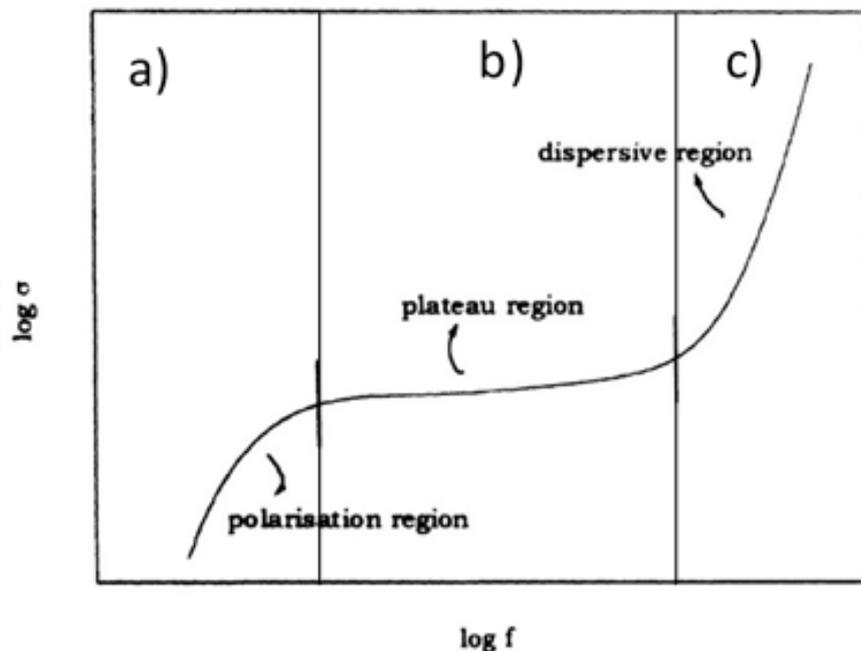


Figura 22 Representación esquemática del comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia.

A bajas frecuencias (Figura 22 a)), una región de polarización asociada a los efectos de polarización de los electrodos e interface. A frecuencias intermedias (Figura 22 b)), se ubica una región constante tipo meseta la cual casi es independiente de la frecuencia está asociada a la conductividad DC,  $\sigma_{DC}$ . En la región de mayor frecuencia (Figura 22 c)), la conductividad incrementa con la frecuencia. La conductividad dependiente de la frecuencia esta descrita a partir de la ley de Jonscher[44], dada por;

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \tag{1.16}$$

Donde  $\omega=2\pi f$ , es la frecuencia angular, A una constante, y n es el exponente de la ley de potencias  $0 < n < 1$ . Este comportamiento está asociado al tipo de conducción por saltos electrónicos. En este tipo de conducción, las cargas se mueven discontinuamente mediante saltos entre sitios localizados.

## 2. Desarrollo Experimental

**E**n este capítulo se presenta la metodología experimental relacionada con la síntesis de blancos para ablación láser, depósito de películas y compósitos ME. Después, se presentan los aspectos básicos de las técnicas de caracterización estructural, magnética, y eléctrica. Principalmente se describen las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Se describe la técnica de espectroscopia de impedancias y su modelado mediante circuitos eléctricos. También, se presentan las posibles configuraciones de medición para el análisis de impedancia en películas delgadas y se describe la metodología de medición.

### 2.1 Obtención de compósitos ME.

#### 2.1.1 Blanco de CFO y BTO para ablación láser (PLD).

La ferrita de cobalto fue obtenida mediante el método de síntesis por co-precipitación química, donde dos soluciones acuosas fueron mezcladas hasta obtener un precipitado en polvo. La primera solución conformada por Nitrato de Hierro Nona-hidratado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  y Nitrato de Cobalto hexa-hidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  fueron diluidos en agua desionizada en una relación molar de iones metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de 1:2. La segunda solución conformada por carbonato de sodio Anhidrido  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  diluido en agua desionizada fue mezclada con la primera solución obteniéndose el precursor de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (precipitado), el cual fue filtrado, secado y triturado. El precursor fue sometido a tratamiento térmico de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas para inducir la cristalización de la fase. La ferrita de cobalto obtenida en polvo fue sometida a compresión uniaxial conformándose un cerámico con geometría cilíndrica de 1.2 cm de diámetro y 0.2 cm de espesor, ver Figura 23 a). Finalmente, el material cerámico fue sinterizado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas para obtener la estabilidad mecánica del blanco de CFO. Por otra parte, el blanco de BTO no fue sintetizado como el caso anterior sino fue adquirido comercialmente de la empresa Kurt J. Lesker.

#### 2.1.2 Deposición por láser pulsado PLD.

El método de deposición por láser pulsado es una técnica de crecimiento de películas delgadas en alto vacío, en donde el haz del láser interactúa con la superficie de un material determinado llamado blanco. Cada pulso del láser es concentrado sobre una misma región del blanco mediante un sistema óptico, lo cual induce un aumento de la temperatura de dicha región, resultando en una evaporación o remoción de material energético en forma de átomos, moléculas, electrones, iones y clústeres, generando lo que se conoce como pluma de plasma. El material expulsado alcanza la superficie del sustrato en donde se condensa, induciendo la formación de puntos de nucleación, los cuales debido a la temperatura del sustrato se solidifican como policristales. Con el fin de compensar la pérdida de oxígeno de las partículas expulsadas del blanco, se ingresa oxígeno a la cámara de vacío. La energía del láser se caracteriza por la duración del pulso y la frecuencia de repetición. El umbral de densidad de energía requerida para generar un plasma depende de las propiedades de absorción del material, de la longitud de onda del láser y de la duración del pulso.

Generalmente para la ablación en materiales cerámicos se emplean láseres cuya longitud de onda se encuentra en el ultravioleta con longitudes de pulso de nanosegundos o femtosegundos. Los sistemas de ablación láser, generalmente están equipados tanto por láseres tipo excímero y láser de estado sólido Nd:YAG .

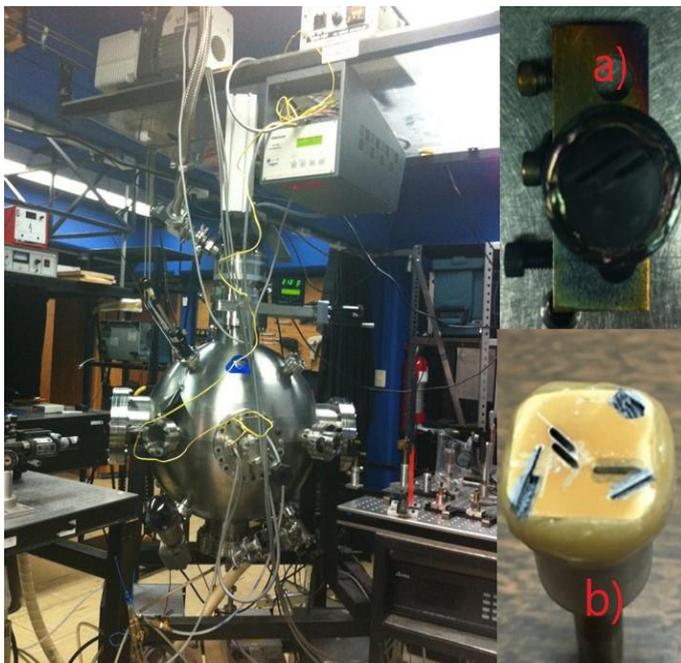


Figura 23 Sistema de deposición de películas mediante ablación láser pulsada (PLD), y blancos de ablación de CFO (a) y BTO (b).

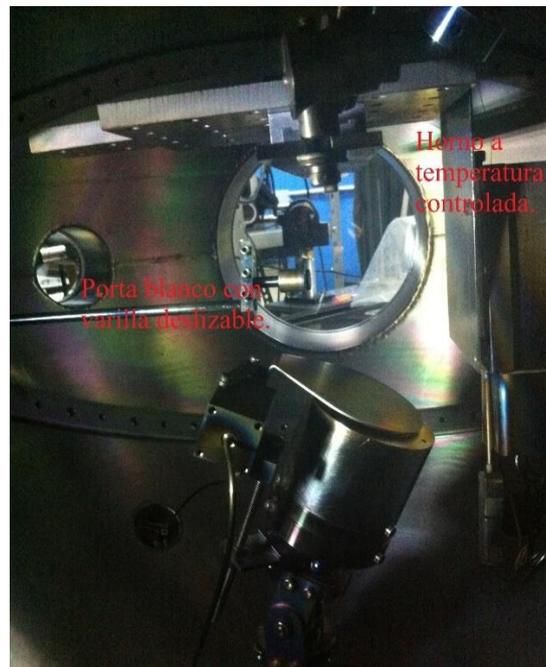


Figura 24 Interior de la cámara de ablación con blanco de CFO, donde el sustrato se adhiere a un horno de temperatura controlada.

Las películas y multicapas que se analizan en este trabajo se llevaron a cabo en el laboratorio de Fotofísica del ICAT-UNAM, mediante el sistema de depósito de ablación por láser pulsado que se muestra en la Figura 23. La cámara de ablación cuenta con un horno a temperatura controlada que permite calentar el sustrato hasta temperaturas de 900 °C, Figura 24.

### 2.1.3 Deposición de películas de CFO y BTO mediante PLD.

El método de deposición por láser pulsado (PLD) fue empleado para la obtención de películas delgadas de ferrita de cobalto (CFO) y titanato de bario (BTO). Se establecieron las condiciones de depósito para la capa de CFO empleando dos tipos de laser; laser KrF excímero ( $\lambda = 248$  nm, Lambda Physik, razón de repetición de pulso 5 Hz, longitud de pulso ~ns, fluencia = 3 J/cm<sup>2</sup>), y laser de estado sólido Nd:YAG ( $\lambda = 355$  nm, longitud de pulso ~ns, EKSPLA NL 300). Inicialmente se usaron sustratos de cuarzo amorfo y silicio cristalino orientado <100>, empleando una longitud de onda laser de 246 nm (Kr excímer, Lambda Physik), para el depósito de películas de CFO.

Previo a la deposición, los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza, empleando una tina de baño ultrasónico, para ser posteriormente secados con aire comprimido seco y libre tanto de grasa, como de polvo. Los sustratos fueron colocados en el interior de la cámara de ablación, Figura 25, y sujetos en un horno a temperatura controlada de 700 °C para inducir la cristalización de la película de CFO durante la deposición. Esta película ferromagnética, se llevó a cabo evacuando la cámara a presiones del orden de 10<sup>-6</sup> Torr, para posteriormente realizar el depósito en una atmósfera de oxígeno a una presión de 15 mTorr. Los blancos utilizados, fueron colocados en un sistema motorizado que gira de manera controlada, mediante el cual se logra un desbaste homogéneo del blanco.

La alineación de la trayectoria del láser es parte fundamental ya que es necesario que el haz se concentre en una región dentro del área del blanco cuando está en movimiento. Para esto se usó una lente óptica con una longitud focal de 50 cm para concentrar el haz sobre el blanco a un ángulo de  $45^\circ$  entre el plano del blanco y el haz. Por debajo del umbral de ablación el láser fue alineando, y se verificó que no rebasara el área interna del blanco durante el movimiento. La medición de la energía del láser se realizó mediante el uso de un medidor de energía SCIENTECH 365 (Power and Energy Meter). Para modificar la fluencia del láser ( $f=E/A$ ), el área del spot fue de  $6.743 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  cuando la lente óptica fue colocada a 4 cm de la ventana de cuarzo de la cámara. Por tanto, ajustando el valor de la energía del láser se logró modificar la fluencia del láser. Con las condiciones de depósito definidas, la capa de CFO fue depositada sobre un sustrato con recubrimiento conductor (ITO) empleadas para la caracterización eléctrica. En el caso de la película de BTO, se realizaron varios depósitos a temperaturas de 400, 500, y 600 °C. Se seleccionó la película de BTO depositada a 500 °C la cual obtuvo mejor características estructurales.

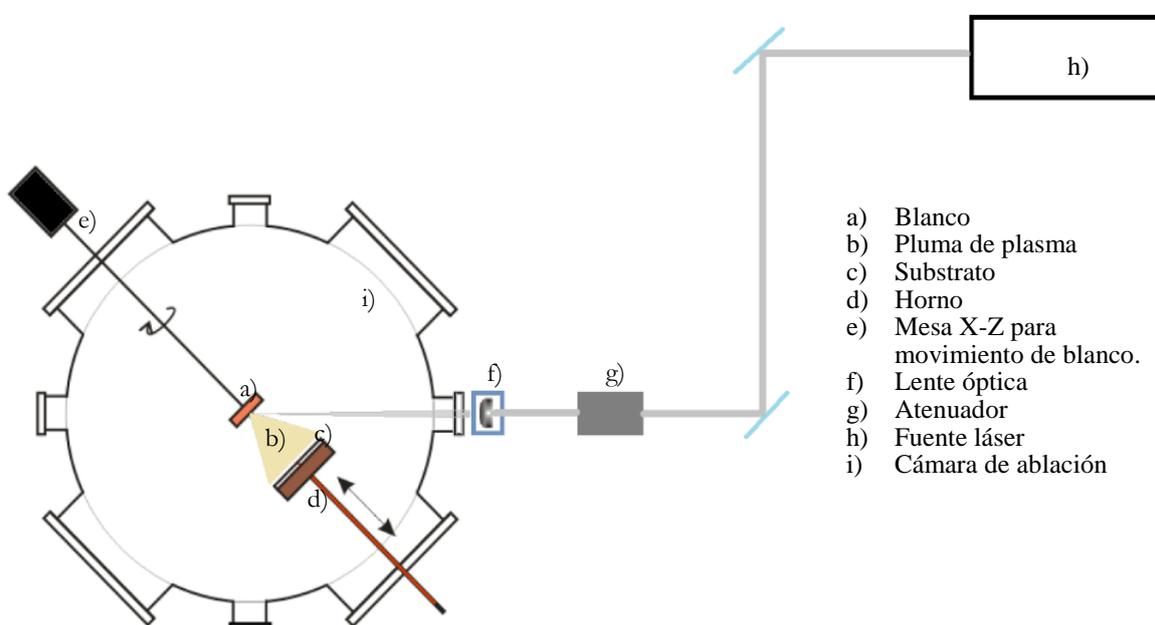


Figura 25 Diagrama experimental del sistema de depósito por ablación láser. La cámara de vacío consta de un sistema de bombas; turbo molecular y bomba mecánica, líneas de inyección de gases ( $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ), sistema de refrigeración, sistema de control de gases y temperatura del horno.

El sistema de deposición de películas delgadas consta de una cámara de ablación, bomba turbo-molecular y bomba mecánica de apoyo, válvula compuerta (Gate), válvula de venteo, válvulas de gases reactivos, medidor de presión de gases (Baratron), medidor de presión de vacío (Hot Cathod-HC).

El procedimiento básicamente consiste en evacuar la cámara de ablación a presiones bajas, inyectar gas  $\text{O}_2$  e iniciar el proceso de deposición, en breve se describen los pasos requeridos para operar este sistema de ablación.

- Se enciende el sistema de control de la bomba turbo-molecular, medidor de gases, medidor de presión y sistema de refrigeración del horno.
- Se asegura que las válvulas de venteo y puerta exterior de la cámara estén cerradas.
- Abrir la válvula de paso de gas reactivo ( $\text{O}_2$ ), y las válvulas Gate, HC y Baratron para realizar el vacío y monitorear la presión del interior de la cámara.

- Después de 15 minutos, activar el modo *standby* y después *start* en el controlador de la bomba turbo-molecular con la finalidad de limitar el número de revoluciones por minuto a 12,000 RPM, mientras se evacúa la cámara de vacío.
- Cuando el medidor de presión de vacío HC alcance un valor de  $1 \times 10^{-3}$  Torr, se desactiva el modo *standby*, de modo que la bomba turbomolecular pueda alcanzar el número máximo de revoluciones a 27,000 RPM y la cámara pueda alcanzar una mínima presión posible.
- Configurar la temperatura de deposición deseada en el panel del controlador de temperatura del horno. Para esto es importante que el sistema recirculación de agua este activado (sistema de refrigeración).
- Abrir el tanque de gas que se va a utilizar ( $O_2$ ), utilizando una presión máxima de 30 PSI para dejar fluir el gas reactivo sobre la línea de gases.
- En el panel de control de presión de gases verificar que se registre un valor de cero para el canal utilizado en la inyección de oxígeno.
- Una vez alcanzado la presión de vacío deseada, entrecerrar la válvula Gate (No completamente) y limitar las revoluciones de la bomba turbo-molecular hasta 12000 rpm, activando *standby*. Esto con la finalidad de que cuando se inyecte el  $O_2$ , la bomba no lo extraiga rápidamente, sino que el gas reactivo alcance la presión estable dentro de la cámara.
- Configurar y activar el acceso de  $O_2$  ajustando el valor de *setpoint* en el panel de control de inyección de gases.
- Modificar valores del *setpoint* para el canal correspondiente a la línea de  $O_2$ , entre abrir o entrecerrar la válvula Gate hasta que en el panel de control de gases se alcance la presión deseada de  $O_2$ .
- Una vez alcanzada la presión deseada, cerrar las válvulas de los medidores de presión de gases (Baratron) y de vacío (HC), con la finalidad de que no se contaminen durante el proceso de deposición.
- Configurar y activar el movimiento de los motores de la mesa X-Y que permite desplazar el blanco en línea recta dentro del blanco y evitar que el láser solo se concentre en un solo punto.
- Modificando la abertura del atenuador y midiendo la energía del láser después de este para la fluencia deseada, se inician los depósitos.

Al finalizar el proceso de deposición simplemente se detienen los pulsos del láser, se registra la presión final de  $O_2$  y de vacío de la cámara. Consecutivamente se detiene el flujo de gases desde el panel de control, se detiene la bomba turbo-molecular <STOP>, se cierran la válvula de acceso de gases y tanque de gas  $O_2$ . Finalmente se cierra completamente la válvula Gate y se modifica la temperatura del horno hasta temperatura ambiente. Este proceso puede demorar de 2 a 3 horas hasta que la temperatura baje y se pueda retirar las películas del interior de la cámara de ablación. En cada película se deja una región sin depositar para determinar el espesor de las películas.

Los espesores de las películas fueron medidos con ayuda de un equipo de perfilometría DEKTAK IIA el cual registra el espesor de las películas mediante la diferencia de alturas entre la película y el sustrato.

## 2.1.4 Deposición de películas de CFO mediante spin-coating (SC).

El método de deposición por spin coating es una técnica convencional accesible y económica, el cual fue utilizado como método alternativo de depósito de películas de CFO. El proceso consistió en sintetizar el precursor de CFO en estado líquido usando el método de síntesis de sol gel modificado conocido regularmente como método de Pechini o precursor polimérico. El método se basa en la obtención de una mezcla intensiva de cationes en una solución y la transformación controlada de la solución en un gel viscoso. Durante el proceso de síntesis; cloruros, nitratos, sulfatos de metales o alcóxidos se introducen en una solución de ácido cítrico y un compuesto orgánico (Ethyleneglycol). El producto final corresponde a un fluido viscoso formado por un polímero y elementos metálicos. La eliminación de compuestos orgánicos se logra con un tratamiento térmico llevando finalmente, a la formación de la fase química deseada.

En la síntesis se emplearon los siguientes reactivos; Nitrato de hierro nonahidratado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (Aldrich A.C.S Reag.), nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (Aldrich A.C.S Reagent), ácido cítrico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (Sigma Aldrich A.C.S.) y Ethyleneglycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2(\text{l})$  (Sigma Aldrich A.C.S.). En el proceso de síntesis descrito en la Figura 26 se utilizó 1.2423 g de nitrato de cobalto y 3.4458 g de nitrato de hierro correspondiente a la cantidad estequiométrica para la obtención de 1 gramo de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

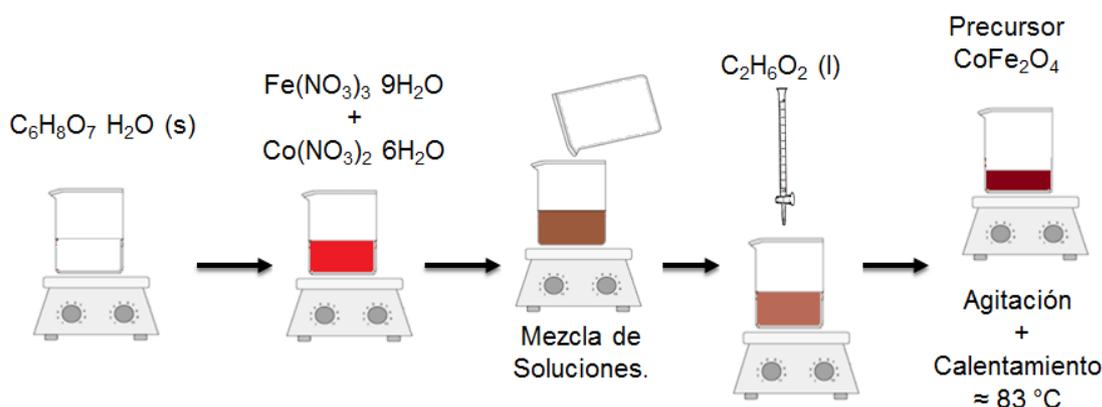


Figura 26 Ruta de síntesis del método de precursor polimérico vía reacción de Pechini.

La concentración molar total de iones metálicos con la concentración molar de ácido cítrico fue de 1:4 y se mantuvo constante la porción de masa de ácido cítrico con la cantidad de masa de ethyleneglycol de 3:2. Durante el proceso de síntesis, se evaporó el agua hasta cierto nivel, de aquí diferentes precursores fueron obtenidos. Estos se presentan en la Tabla 2, donde el precursor con menor viscosidad fue CFO-A, y el de mayor viscosidad fue la solución viscosa CFO-D.

Tabla 2 Películas derivadas de los precursores obtenidos a diferentes condiciones de giro para la etapa 1 y 2.

Película	Precursor	E1 (12seg.) Vel. rot. (k RPM)	E2 (60seg.) Vel. rot. (k RPM)	Espesor (nm)	Hc (KOe)	Mr/ Ms	Campo de saturación (KOe).
CFO-A	P2	0.6	4.12	$\leq 100$ nm	4.049	0.87	$> 3.45$
CFO-B	P1	0.52	1.5	$\leq 100$ nm	3.176	0.82	$> 5.82$
CFO-D	P3	0.6	7.22	$\leq 100$ nm	2.752	0.79	$> 4.45$

Una vez que el precursor de CFO fue sintetizado, una gota de este fluido fue colocado en el centro del sustrato de cuarzo dentro del equipo de Spin-Coater, el cual consta de un sistema de vacío que succiona el sustrato para mantenerlo estable durante la etapa de giro. Durante el giro, dos etapas fueron programadas; una a velocidad angular baja para dispensar el precursor y otra a velocidad alta para adelgazar y uniformizar la película. Además, este sistema permite ajustar la velocidad y el tiempo de giro en cada etapa.

El proceso de recubrimiento puede dividirse en varias etapas claves representadas en la Figura 27, denominadas; (a) dispensación del fluido; (b) aceleración; (c) estabilización del fluido; (d) secado por evaporación.

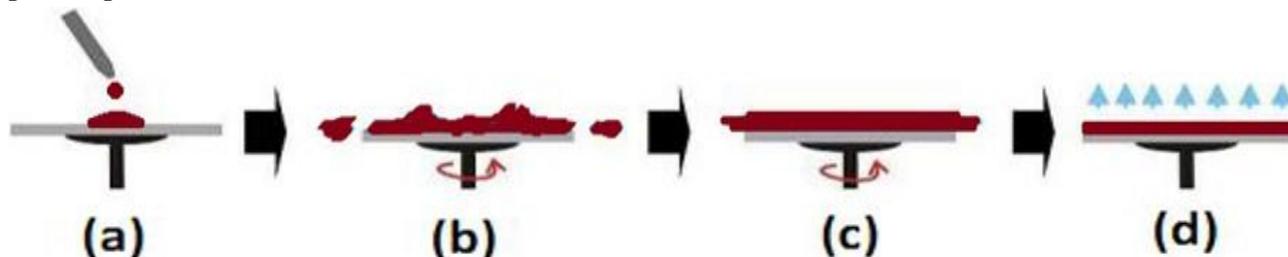


Figura 27 Procesos de recubrimiento por giro o Spin-Coating. (a) Deposición, (b) aceleración, (c) estabilización del fluido; (d) secado por evaporación.

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

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

c) Estabilización controlada del fluido (Spin-off): en esta etapa el sustrato gira a velocidad constante y la fuerza viscosa domina en el fluido adelgazando la película. El adelgazamiento gradual en esta etapa es progresivo a medida que el tiempo transcurre. Los efectos de borde son visibles debido a que el fluido fluye de manera uniforme hacia el exterior. Dependiendo de la tensión superficial, la viscosidad, velocidad de rotación, puede haber una gran diferencia del espesor al rededor del borde de la película final.

d) Evaporación controlada: cuando la etapa de estabilización del fluido termina se inicia la etapa de secado. Durante esta etapa la disminución del espesor del material es debido a la evaporación de solventes. Generalmente los solventes orgánicos son evaporados alrededor de los 450 °C y después se aplica un tratamiento térmico a la película para promover difusión atómica y cristalización de la fase.

### 2.1.5 Películas y compósitos ME obtenidos

Las películas obtenidas fueron depositadas en distintos sustratos principalmente en cuarzo amorfo e ITO. Se establecieron las condiciones de depósito óptimas para cada una de las capas de CFO y BTO, las cuales fueron usadas para obtener los sistemas bicapa y tricapa. Para la capa ferromagnética se eligió aquella que fue sometida a una temperatura de 700°C. Para la capa ferroeléctrica se seleccionó aquella que fue depositado a 500°C. En la Tabla 3 se presentan las películas que fueron obtenidas en diferentes sustratos, usando longitudes de onda de láser diferentes y para una de las capas ferromagnética esta fue obtenida por Spin-Coating.

Tabla 3 Sistemas monocapa, bicapa y tricapa obtenidos usando la longitud de onda 355 nm (Nd:YAG). Las condiciones de depósito establecidas para la capa de CFO, y BTO fue de 700 °C, y 500 °C, respectivamente. Donde Q denota al sustrato de cuarzo amorfo, ITO recubrimiento de óxido indio estaño con un espesor de 700 nm.

Método de deposición	Espesor (nm)	Monocapa	Bicapa	Tricapa
PLD	500±50	Q-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Q/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / BaTiO <sub>3</sub>	ITO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / BaTiO <sub>3</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
SC	100	Q-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
PLD	500±50	ITO-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
PLD	600±150	Q-BaTiO <sub>3</sub>	ITO/ CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / BaTiO <sub>3</sub>	
PLD	700±150	ITO-BaTiO <sub>3</sub>		

## 2.2 Técnicas de caracterización estructural.

### 2.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización estructural basada en la dispersión de rayos x por los átomos de un material cristalino. Este fenómeno ocurre cuando una onda electromagnética de rayos X con energía  $h\nu$  encuentra una serie de obstáculos ordenados periódicamente dado por un arreglo cristalino de átomos que son capaces de dispersar la onda. Al incidir los rayos X sobre el material, estos pueden ser absorbidos, emitir radiación de fluorescencia, emitir fotoelectrones, o dispersarse (Figura 28).

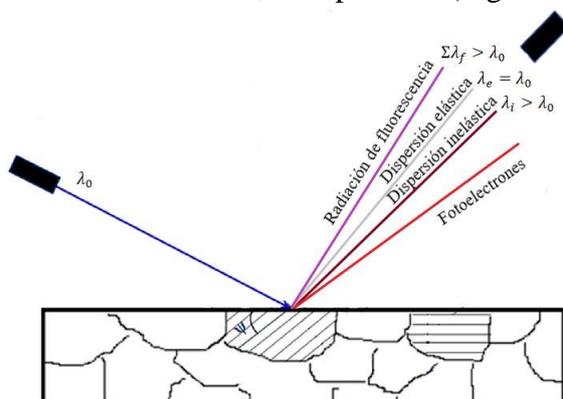


Figura 28 Interacción de los rayos X con una muestra policristalina.

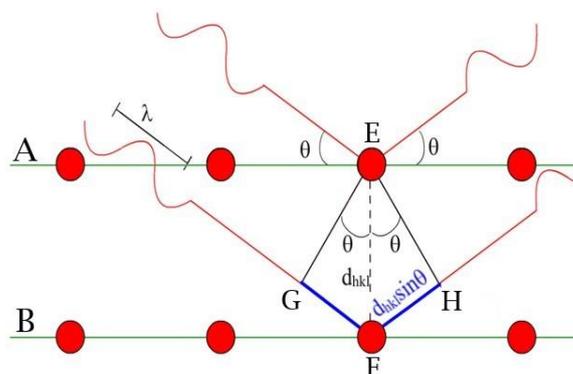


Figura 29 Interacción de ondas electromagnéticas de los rayos x con los planos cristalográficos de un material cristalino, donde  $\theta$  es el ángulo que hace la frontera del plano de la estructura cristalina con las ondas incidentes.

En la Figura 29 se muestra un arreglo periódico de átomos donde se consideran dos planos paralelos A, B, que tienen los mismos índices de Miller ( $hkl$ ), y están separados por una distancia  $d_{hkl}$ . El haz de rayos X incide sobre el arreglo cristalino haciendo un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz son dispersados por los átomos E y F, y a determinados valores de ángulo  $\theta$  ocurre interferencia constructiva. Siempre que la diferencia de camino óptico entre ambos haces sea un número entero  $n$  de veces la longitud de onda  $\lambda$ , esto es  $n\lambda = \overline{GF} + \overline{FH}$ , entonces existirá difracción la cual es descrita por la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (2.1)$$

Además, para que exista el fenómeno de difracción el parámetro de la red cristalina  $a_0$  debe ser del orden de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X, del orden de  $\sim 1 \text{ \AA}$ . En un experimento de difracción de rayos X se realiza un barrido angular entre la muestra y el haz incidente el cual es colectado por un detector de rayos X para cada ángulo reflejado. A partir de la reflexión en los distintos planos cristalográficos se obtiene un difractograma conformado por un patrón de intensidades en función del ángulo  $2\theta$ .

La identificación de la fase cristalina fue llevada usando los difractómetros BRUKER AXS D8 y Siemens D5000 en la geometría Bragg-Brentano empleando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54056 \text{ \AA}$ ) para la caracterización de la fase cristalina de las películas y blancos, respectivamente.

Para las multicapas ME que fueron depositadas sobre sustrato con recubrimiento de ITO, las muestras se analizaron por difracción de rayos X con incidencia rasante a una razón de  $0.5^\circ/\text{minuto}$ , con una fuente de radiación proveniente de  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54056 \text{ \AA}$ ).

### 2.2.2 Espectroscopia Raman

Cuando una onda electromagnética con energía  $h\nu$  interactúa con la red cristalina de un sólido, la energía puede ser transmitida, absorbida o dispersada. El fenómeno de dispersión puede ser de dos tipos elástica o inelástica. En el caso cuando la luz se dispersa elásticamente, la energía del fotón incidente  $h\nu_i$  es igual a la energía del fotón dispersado (Figura 30), esto se le conoce como dispersión Rayleigh. En esta interacción los átomos son sensibles a polarizarse siguiendo la variación del campo eléctrico  $E$  produciendo redistribución de la densidad electrónica. Esto induce un momento dipolar eléctrico  $\mu$  relacionado con la polarizabilidad del material  $\alpha$  y el campo eléctrico aplicado  $E$ ,  $\mu = \alpha E$ .

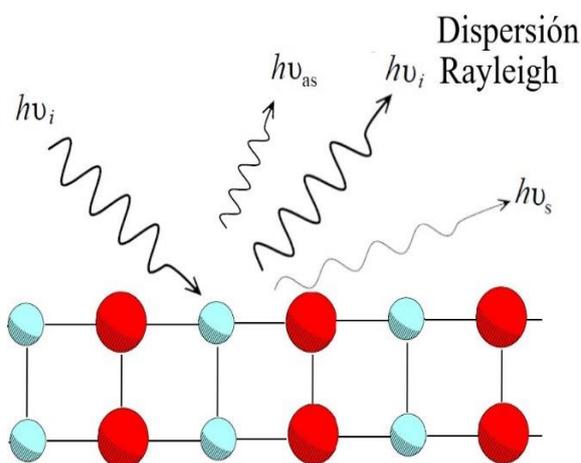


Figura 30 Interacción de luz monocromática con la red cristalina de un sólido.

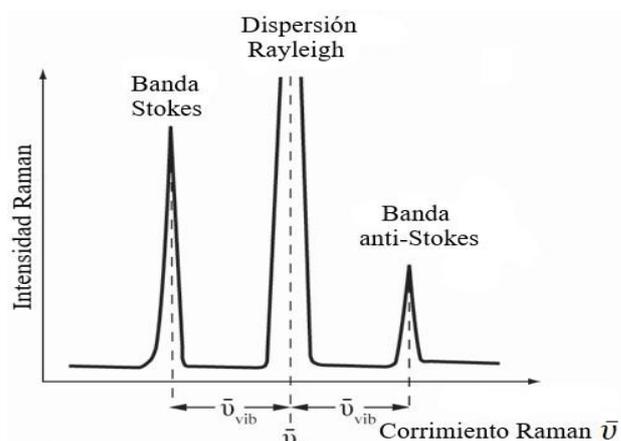


Figura 31 Espectro Raman con bandas asociadas a la dispersión Raman Stokes, dispersión Rayleigh, y dispersión Raman anti-Stokes.

El dipolo eléctrico inducido en este proceso está dado por,

$$\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (2.2)$$

donde  $E_0$  es la amplitud máxima del campo eléctrico,  $\nu$  la frecuencia de la radiación, y  $t$  es el tiempo. Por tanto, los dipolos eléctricos inducidos oscilarán a la misma frecuencia de radiación de la luz incidente actuando como emisores de radiación electromagnética sin absorción de energía.

En 1928, Chandrasekhara Venkata Raman descubrió otro tipo de dispersión de tipo inelástica conocida como dispersión Raman. Este efecto consiste en el cambio de la frecuencia de la luz dispersada como consecuencia de absorción o emisión de energía asociada a los modos

vibracionales de moléculas y sólidos. Para que una vibración molecular sea activa en Raman, la vibración debe estar acompañada de un cambio en la polarizabilidad de la molécula.

En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada con un láser de longitudes de onda en el rango visible, infrarrojo o ultravioleta cercano. La luz dispersada inelásticamente es analizada en un espectrómetro a partir de la comparación de la energía de los fotones incidentes como de los dispersados.

En una analogía con la mecánica clásica, este efecto puede entenderse como una colisión inelástica entre un fotón incidente y la muestra donde como resultado de esta interacción la energía vibracional o rotacional del sistema se modifica por una cantidad  $\Delta E_V$  [45]. Por conservación de energía en una colisión inelástica, la energía del fotón dispersado,  $h\nu_s$ , debe ser diferente a la energía del fotón incidente  $h\nu_i$ , esta cantidad puede ser expresada por  $\Delta E_V$ :

$$\Delta E_V = h\nu_i - h\nu_s. \quad (2.3)$$

Si la molécula gana cierta energía entonces  $\Delta E_V$  es positiva, esto implica que la frecuencia de la onda electromagnética dispersada  $\nu_s$  será más pequeña que la onda incidente  $\nu_i$  induciendo la dispersión Raman Stokes. Cuando el átomo pierde energía,  $\Delta E_V$  es negativa, implica que la frecuencia de la onda dispersada  $\nu_{as}$  será mayor al de la onda incidente  $\nu_i$  y se conoce como la dispersión Raman anti-Stokes (Figura 31).

En las moléculas la polarizabilidad  $\alpha$  no presenta un valor constante sino depende de las posiciones atómicas que se encuentran confinados a modos de vibración cuantizados. Para pequeños desplazamientos la polarizabilidad puede expandirse en series de Taylor como

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (2.4)$$

Donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en el equilibrio,  $Q$  es la coordenada normal dependiente de la posición de los átomos, y  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  es la razón de cambio respecto a la coordenada normal. La coordenada normal varía periódicamente mediante

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_{viv}t), \quad (2.5)$$

donde  $Q_0$  es una constante, y  $\nu_v$  es la frecuencia de la coordenada normal de vibración.

Al combinar 2.4 y 2.5 se tiene

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_{viv}t) + \dots, \quad (2.6)$$

Sustituyendo el valor de  $\alpha$  en la ecuación 2.2, se obtiene que el momento dipolar  $\mu$  se puede expresar mediante,

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{viv}t) \cos(2\pi\nu t) + \dots, \quad (2.7)$$

Empleando la identidad trigonométrica,  $2 \cos(x) \cos(y) = \cos(x+y) + \cos(x-y)$ , la ecuación 2.7 puede reescribirse como;

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos(2\pi(\nu_{viv} - \nu)t)] + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos(2\pi(\nu + \nu_{viv})t)], \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 muestra que el momento dipolar inducido  $\mu$  varía respecto a tres diferentes frecuencias,  $\nu$ ,  $\nu_{viv} - \nu$ , y  $\nu + \nu_{viv}$ . Así el primer término de la ecuación 2.8, está asociado a la dispersión Rayleigh, el segundo término corresponde a la dispersión Raman Stokes, y el tercer término corresponde a la dispersión Raman anti-Stokes. En la Figura 31 se representa el espectro Raman con cada una de las contribuciones asociadas a la dispersión de la luz sobre la muestra.

### *Espectrómetro Raman.*

Para la obtención del espectrómetro Raman de un compuesto, se emplea un microscopio y una luz monocromática, donde el haz láser interactúa con la superficie de la muestra produciéndose dispersión inelástica de la luz. Los fotones dispersados sufren cambios en energía o frecuencia y son dirigidos hacia el divisor de haz pasando por un filtro cuya finalidad es remover la luz dispersada de longitudes de onda fuera del rango de operación, Figura 32. La señal es analizada en combinación de un espectrógrafo y el dispositivo de carga acoplada (CCD). El detector CCD es un semiconductor conformado por un arreglo rectangular de elementos fotosensitivos de 512x512 píxeles, los cuales generan fotoelectrones que son almacenados como carga.

La carga almacenada de cada píxel está en función del número de fotones que inciden en cada elemento. Para recopilar y procesar las señales, las cargas almacenadas ubicadas en las filas superiores son leídas ordenadamente de izquierda a derecha. La lectura de la señal se realiza mediante el uso de un convertidor analógico digital para la transferencia de datos hacia la computadora.

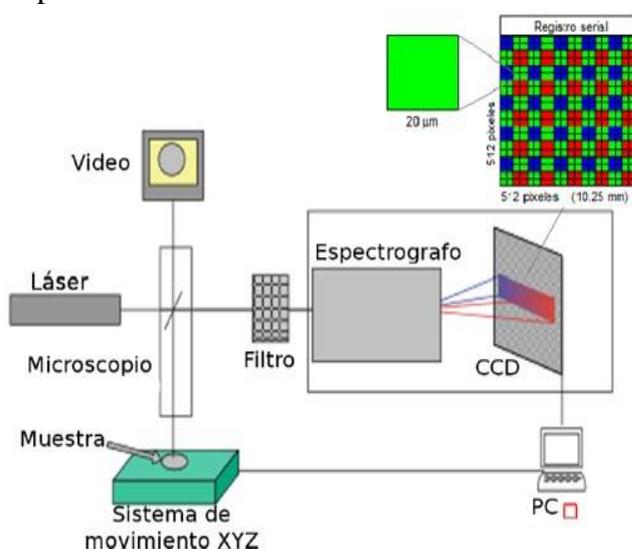


Figura 32 Esquema representativo del espectrómetro Raman: la muestra es enfocada para maximizar la cantidad de radiación electromagnética de láser.



Figura 33 Espectrómetro Raman dispersivo, Almega XR Thermo-Nicolet del laboratorio universitario de caracterización espectroscópica (LUCE/ICAT-UNAM).

Las películas y bicapas fueron analizadas con un espectrómetro Raman dispersivo Almega XR Thermo-Nicolet (Figura 33), empleando objetivos ópticos con aumentos de 100X para la adquisición de espectros Raman a temperatura ambiente usando una fuente de excitación láser de 532 nm con una potencia de 6 mW.

### 2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La técnica de microscopia electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electronic Microscopy, permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie a escalas nanométricas y micrométricas. El instrumento de medición conformado por una columna en alto vacío donde los electrones son acelerados al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo en el interior de una columna en vacío. En el interior de la columna hay un cañón electrónico (1) donde los electrones son liberados de un filamento de tungsteno por efecto termoiónico.

Para acelerar a los electrones, se aplica una diferencia de potencial  $V_0$  entre el ánodo y el cátodo, generalmente en un rango de 0-30 KV. Dos o tres lentes electrónicas son usadas para enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Las bobinas de deflexión magnética (8) permiten

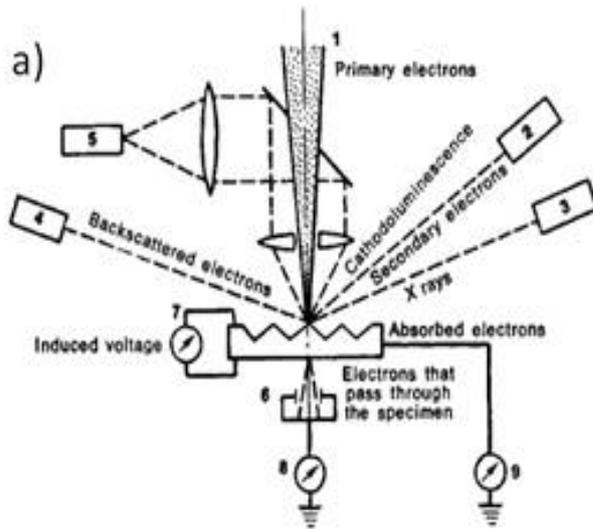


Figura 34 a) Esquema representativo de la configuración de la muestra y detectores de radiación electromagnética.

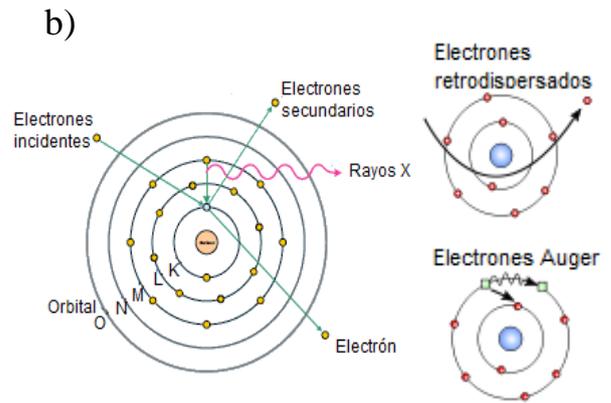


Figura 35 b) Tipos de interacción de electrones con los átomos.

controlar el barrido del haz electrónico sobre una determinada área de la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra, radiación electromagnética es absorbida y/o dispersada a su alrededor, incluyendo electrones secundarios, electrones retro-dispersados, electrones Auger, rayos X y fotones de distintas longitudes de onda (Figura 34 a)).

Se requiere que la muestra sea conductora, si la muestra no es conductora, ésta se recubre con una capa de carbón de doble cara con la finalidad de medir la corriente y el voltaje inducido sobre la muestra cuando los electrones interactúan en la superficie. Cada tipo de radiación puede ser detectada y amplificada mediante el uso de sensores que convierten valores de radiación electrónica en señales eléctricas.

Durante el bombardeo electrónico hacia la muestra, se asume que los electrones incidentes describen una trayectoria lineal que colisiona con los electrones de los átomos de la muestra cediendo parte de su energía cinética provocando la ionización del átomo. Los electrones expulsados son llamados electrones secundarios y poseen baja energía de  $\approx 50$  eV. Debido a su baja energía cinética, es posible desviar y dirigir su trayectoria mediante la aplicación de una diferencia de potencial para su detección. El impacto de un electrón incidente de alta energía provoca la ionización del átomo en alguna capa interna, por consecuencia, sabiendo que los electrones tienden a minimizar su estado energético, en el proceso de desexcitación un electrón de un orbital superior reemplaza el lugar disponible en la capa inferior, produciendo la emisión de rayos X (Figura 35b)).

El análisis de estos rayos x permite obtener información de la naturaleza química de los átomos que constituyen la muestra. Los electrones retrodispersados son el resultado de la interacción de los electrones incidentes con el núcleo atómico de la muestra, los cuales son expulsados casi elásticamente con mínimas pérdidas de energía. Este tipo de electrones poseen una energía relativamente elevada de  $\approx 30$  KeV y pueden ser emitidos desde una profundidad mayor de la muestra. Además, estos electrones son sensibles al número atómico que constituye la muestra, mejora el contraste de fase y permite medir la homogeneidad química para un análisis cualitativo. Los electrones Auger surgen del proceso de transferencia de energía cinética de los electrones incidentes, donde un electrón de una capa interna es expulsado y el átomo entra en el proceso de desexcitación. El orbital interno disponible es ocupado por algún electrón de la capa superior seguido de la emisión de un fotón de rayos X ó un electrón Auger. Los electrones Auger poseen una energía cinética muy pequeña que son característicos de los átomos que los emiten. Generalmente

son emitidos desde la superficie de la muestra y permiten distinguir el tipo de enlace químico presente.

En particular, los electrones secundarios proveen información detallada de la topografía superficial de las muestras, por lo cual las señales de salida de este tipo de detector de electrones son procesadas y enviadas a una pantalla de tipo de tubo de rayos catódicos (CRT). El haz electrónico de la pantalla CRT es manipulado de manera sincronizada con el barrido del haz electrónico del equipo SEM para cada posición espacial en un área específica de la muestra, por lo que en tiempo real una imagen es formada describiendo la topografía de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) fue utilizado para la caracterización micro-estructural de las películas, el cual ofrece una mejor resolución respecto a los microscopios electrónicos convencionales debido a que utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces electrónicos de alta y baja energía muy focalizados, permite trabajar a bajos valores de voltaje (0.02-5 kV) y minimiza el efecto de carga en muestras no conductoras evitando daños en muestras sensibles al haz electrónico.

## 2.4 Análisis químico.

### 2.4.1 Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X.

La espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X es una técnica que provee información local de la composición química de una muestra y se basa en la emisión de rayos X por parte de los átomos de la muestra cuando esta es bombardeada con un haz de electrones. Generalmente los equipos de microscopía electrónica de barrido están acoplados con detectores de rayos X donde el haz de electrones incidente interactúa con los átomos de la muestra sufriendo una desaceleración por la presencia de electrones en las capas denotadas por K, L, M, N, O.

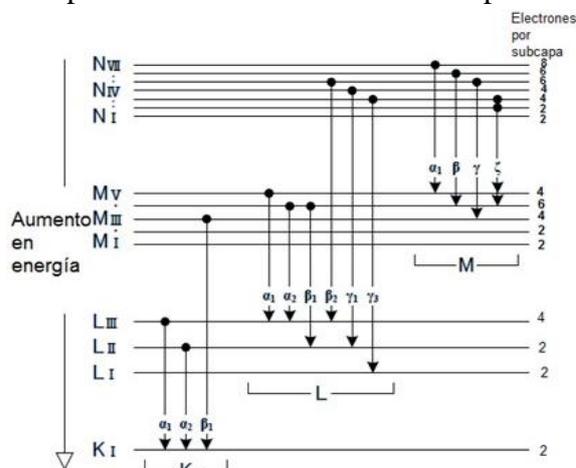


Figura 36 Diagrama de niveles de energía para un átomo, la energía de ionización de un átomo incrementa desde la capa N hasta la K.

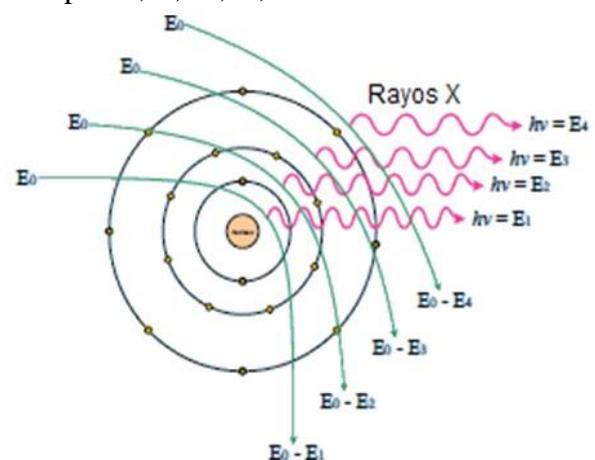


Figura 37 Representación de la interacción de electrones incidentes con las capas electrónicas de un átomo y la emisión de fotones de rayos x en fase.

La capa interna, KI, posee únicamente una subcapa representada por el orbital 1s con la ocupación de a lo máximo 2 electrones como se muestra en la Figura 36. A partir de la capa L existe desdoblamiento de los niveles energéticos denominadas subcapas las cuales se representan diferentes orbitales atómicos.

De acuerdo con la mecánica cuántica solamente ciertas transiciones electrónicas entre subcapas son permitidas. Estas transiciones electrónicas son las que definen a los Rayos X. No obstante, solo ciertas líneas de rayos X serán emitidas, entre la capa L y K las transiciones permitidas se asocian a dos picos  $K_{\alpha_{1,2}}$  y  $K_{\beta}$  cuya razón de intensidades ( $K_{\alpha}/K_{\beta}$ ) es aproximadamente de 10:1 cuando estos picos se distinguen uno del otro.

Dentro de un microscopio, los electrones incidentes poseen energía  $E_0$  y sufren un proceso de desaceleración tras la interacción inelástica con los electrones de las capas del átomo como es representado en la Figura 37. Dependiendo a que capa los electrones transmitan su energía cinética  $E_k$  (binding energy), se libera un electrón de una capa interna del átomo dejándolo en un estado excitado por la ausencia de este electrón. La diferencia de energía  $\Delta E$  entre las capas en donde ocurre el proceso de desexcitación es expresada como la energía de la radiación electromagnética emitida (rayos X), esta energía del fotón resultante es,  $\Delta E = E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  velocidad de la luz en el vacío,  $\nu$  y  $\lambda$  es la frecuencia y longitud de onda de la radiación electromagnética, respectivamente.

La caracterización microestructural de la superficie de las películas de ferrita de cobalto y titanato de bario fueron realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX).

## 2.5 Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).

En esta tesis se describe el principio básico del funcionamiento de la técnica de magnetometría de muestra vibrante que usa el principio de medición por inducción magnética. La técnica de magnetometría de muestra vibrante permite detectar y medir la cantidad de momento magnético  $m$  dentro de una muestra ferromagnética mientras se realiza un barrido en campo magnético.

El principio básico de medición del momento magnético está basado en la variación del flujo magnético producido por las líneas de campo magnético de la muestra cuando esta oscila a una frecuencia  $f$  ante campo magnético. Dicha oscilación es generada por un motor lineal a lo largo del eje longitudinal del criostato (Figura 38). Se empleó un equipo de magnetometría Quantum Design PPMS DynaCool que consta de un recipiente criogénico el cual usa un condensador de dos ciclos empleando helio líquido para enfriar a la bobina superconductora y la cámara donde es colocada la muestra [46], ver Figura 38. Dentro del recipiente se encuentra una bobina superconductora y una bobina secundaria.

La bobina superconductora está fabricada a partir de una aleación niobio y titanio que permite producir campos magnéticos de hasta 9 teslas en dirección vertical y necesita ser enfriada por helio líquido. La bobina secundaria se encuentra cerca de la muestra y en la parte central de la bobina superconductora. La variación del flujo magnético proveniente de la muestra es detectada mediante una bobina de detección (bobina secundaria), sobre la cual dicha variación induce un voltaje dado por,

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right), \quad (2.9)$$

donde  $\Phi$  es el flujo magnético que rodea la bobina secundaria,  $z$  es la coordenada vertical de la muestra con respecto a la bobina, y  $t$  es el tiempo. Para una oscilación senoidal de la muestra, el voltaje inducido está basado en la sig. ecuación:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \text{Sen}(2\pi f t), \quad (2.10)$$

$C$  es una constante de acoplamiento,  $m$  es el momento magnético de la muestra,  $A$  es la amplitud de la oscilación y  $f$  es la frecuencia de la oscilación. La diferencia de potencial inducida en la bobina

secundaria es proporcional al momento magnético de la muestra y su adquisición involucra la medición experimental de los coeficientes de la ecuación 2.10. Así conociendo dichos parámetros mediante procesos de calibración adecuados del voltaje medido en la bobina secundaria puede obtenerse el momento magnético de la muestra. Cuando esta medición se realiza en presencia de campo magnético constante se puede determinar la magnetización y susceptibilidad magnética de la muestra para ese campo. Si se varía el campo magnético entonces se puede obtener la curva de magnetización de la muestra. Este equipo está integrado con un sistema de bombeo criogénico que permite evacuar la cámara de medición bajo presiones de vacío menores a  $10^{-4}$  Torr en un periodo menor a 10 minutos. Además, cuenta con un sistema de control de temperatura a partir de la regulación del flujo gas helio, enfriando en un rango de 1.9 – 300 K.

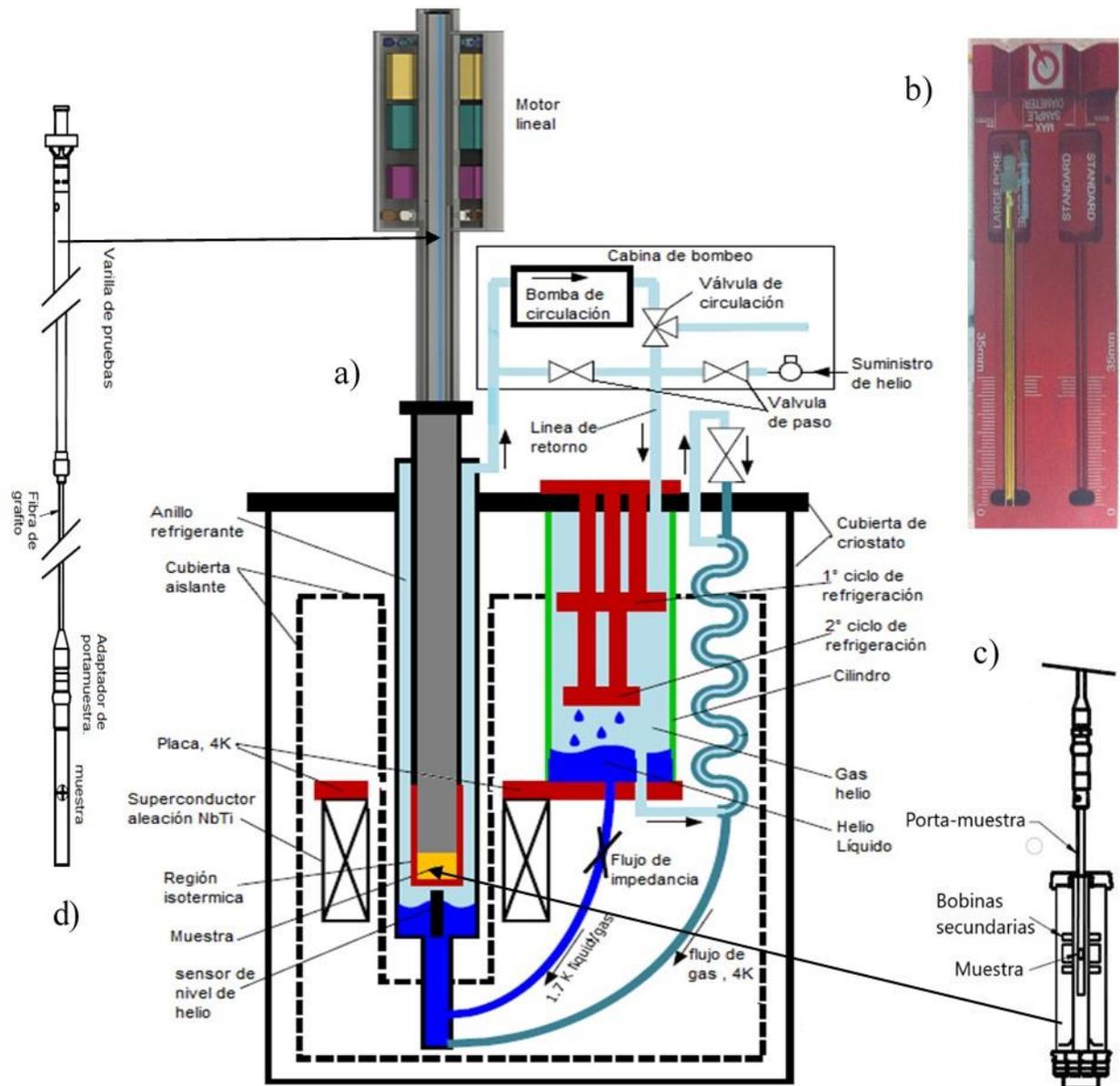


Figura 38 a) Criostato donde se muestran los componentes del sistema de control del criostato, cámara de control de temperatura y sistema de control de campo magnético. b) Base graduada, la cual permite colocar la muestra alrededor de 35 mm para una óptima detección de momento magnético. c) Bobina secundaria. d) Varilla de pruebas es colocado el centro del eje del criostato y es impulsado por el motor lineal para hacer oscilar la muestra. (PPMS Dyna Cool user's manual [46].)

Las mediciones de magnetización en función de campo magnético de las muestras policristalinas, y películas (multicapa) fueron analizadas a temperatura ambiente aplicando campo paralelo al plano de las películas.

## 2.6 Propiedades dieléctricas.

Un material dieléctrico los electrones están localizados debido a que intervienen en un enlace que une a los átomos adyacentes, es decir no tienen electrones libres que puedan desplazarse a lo largo de la red cristalina. Ante un campo eléctrico DC en el material se induce un reacomodo de cargas positivas y negativas. Esto se da mediante la formación de cadenas de dipolos eléctricos orientadas en dirección del campo aplicado originando separación de carga en los extremos de los electrodos. El grado de polarización (formación de dipolos) no solo depende del campo eléctrico sino también de las moléculas que conforman el dieléctrico. Si bien, el campo induce la formación de dipolos u orienta los dipolos ya existentes en el material. La relación del campo eléctrico con el vector de polarización en un material homogéneo e isotrópico viene dada por,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.11)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica asociada al material. Dentro de un medio material, la densidad de flujo eléctrico (desplazamiento eléctrico)  $\mathbf{D}$  es proporcional al campo  $\mathbf{E}$ , dado por,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.12)$$

Donde  $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$  es denominada permitividad eléctrica del material. Otra cantidad que suele usarse es la constante dieléctrica relativa en relación con la permitividad del vacío,  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = (1 + \chi)$ . La constante dieléctrica se relaciona con la capacidad de un material para transmitir un campo eléctrico tras polarizarse en respuesta del campo aplicado. Su valor no es exactamente constante, sino es dependiente de la temperatura, frecuencia e intensidad de campo de excitación. Cuando un campo alterno es aplicado sobre un medio dieléctrico, los dipolos presentes en el material tienden a orientarse siguiendo la variación del campo aplicado. Debido a que su respuesta ante la excitación de frecuencia no es instantánea, existen procesos que se activan en determinados rangos de frecuencia asociado a cada proceso de polarización dependiente del tiempo de respuesta. Los dipolos permanentes necesitan tiempo relativamente elevado para seguir la oscilación del campo externo. Conforme la frecuencia se incrementa los dipolos dejarán de seguir el campo alterno y la polarización por orientación dejará de existir surgiendo una relajación dipolar. El tiempo de relajación está relacionado con el tiempo de respuesta característico de rotaciones moleculares permitidas de dipolo.

La constante dieléctrica de un medio tiene una dependencia con la frecuencia asociada a distintos tiempos de respuesta de cada proceso de polarización. Entre los que destacan los procesos de polarización; interfacial y superficial, dipolar, iónica y electrónica. En la Figura 39 son representados los mecanismos de polarización que contribuyen en distintos rangos de frecuencia. Estos pueden dividirse en dos procesos tipo relajación dipolar y de absorción resonante a altas frecuencias.

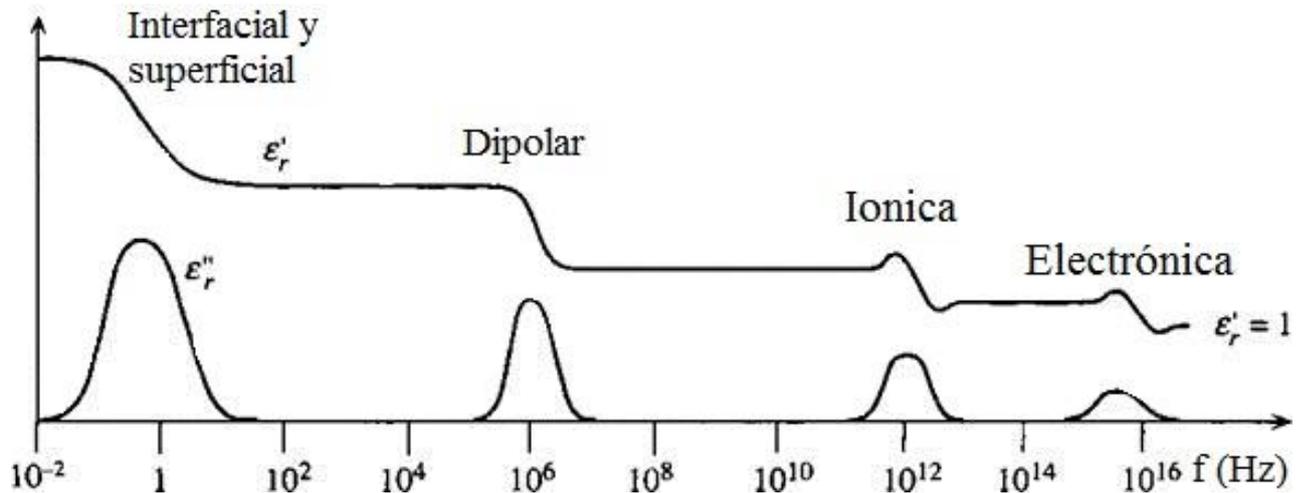


Figura 39 Dependencia de la constante dieléctrica relativa compleja ( $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + j\epsilon_r''$ ) en función de la frecuencia de excitación.

La polarización por carga interfacial y superficial surge debido a que los portadores de carga son obstruidos por interfaces y típicamente ocurren a frecuencias entre 1 y  $10^3$  Hz. Polarización dipolar es asociada con los momentos dipolares eléctricos de las moléculas cuya orientación puede ser modificada por la aplicación de campo eléctrico, este proceso ocurre en el rango de  $10^3$ - $10^{10}$  Hz. La polarización iónica se debe a la deformación elástica de los enlaces que permite el desplazamiento de los iones positivos y negativos de su punto de equilibrio. Estos iones están sometidos a un proceso de oscilación de sus enlaces, generalmente su frecuencia de polarización iónica ocurre aproximadamente en  $\sim 10^{12}$  Hz. Finalmente, la polarización electrónica surge a consecuencia del desplazamiento de los electrones de valencia respecto a su núcleo y ocurre alrededor de  $\sim 10^{16}$  Hz.

## 2.7 Espectroscopia de Impedancias.

La espectroscopia de impedancias es una técnica usada para la caracterización eléctrica en materiales dieléctricos, ferroeléctricos y ferromagnéticos. El principio en que se fundamenta esta técnica se basa en la aplicación de una diferencia de potencial AC a la muestra y se mide la corriente que fluye a través de él. La respuesta del voltaje AC aplicado es una señal de corriente AC sobre la muestra. Se analiza la amplitud y fase de corriente de respuesta (o a la inversa, la señal de entrada puede ser la corriente y la señal de respuesta, el potencial). La diferencia de potencial AC varía en función del tiempo  $t$  mediante,

$$U(\omega, t) = U_0 \cos(\omega t), \quad 2.13$$

donde  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  la frecuencia de oscilación de la señal, y  $U_0$  la amplitud máxima de la tensión. La respuesta en corriente también es dependiente de la frecuencia y el tiempo, dada por,

$$I(\omega, t) = I_0 \cos(\omega t + \delta). \quad 2.14$$

La impedancia puede definirse como la medida oposición de un circuito al flujo de corriente AC cuando se aplica una diferencia de potencial variable dada por,

$$Z = \frac{U(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \delta)}. \quad 2.15$$

Por lo que la impedancia es un número complejo[47],

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\delta+\omega t)}} = Z_0 e^{-i\delta}, \quad 2.16$$

$$Z(\omega) = Z_0(\cos \delta - i \sin \delta) = Z'(\omega) - iZ''(\omega), \quad 2.17$$

donde la parte real de la impedancia compleja es  $Z'(\omega) = Z_0 \cos \delta$ , y la parte imaginaria es  $Z''(\omega) = Z_0 \sin \delta$ . La relación entre la amplitud de la tensión y la amplitud corriente AC definen el módulo de impedancia  $|Z| = Z_0 = U_0/I_0 = \sqrt{Z''^2 + Z'^2}$ .

Experimentalmente,  $|Z|$  es un parámetro importante que se obtiene del equipo de analizador de impedancias. Otro parámetro importante que también se obtiene mediante esta técnica es la fase  $\delta$  entre la corriente y la tensión aplicada dada por  $\delta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$ . Los valores de  $|Z|$ , y  $\delta$  complementan la información para determinar la parte real e imaginaria de la impedancia compleja  $Z^*$ . Dependiendo del comportamiento de la fase  $\delta$ , la respuesta eléctrica de una muestra puede modelarse a partir de circuitos elementales. Cuando  $\delta = 0$ , la corriente y el voltaje se encuentran en fase, por lo tanto, la muestra analizada presenta un comportamiento puramente resistivo. Para este caso  $Z^* = R$ , y esta se comporta como una resistencia independiente de la frecuencia de excitación (Figura 40).

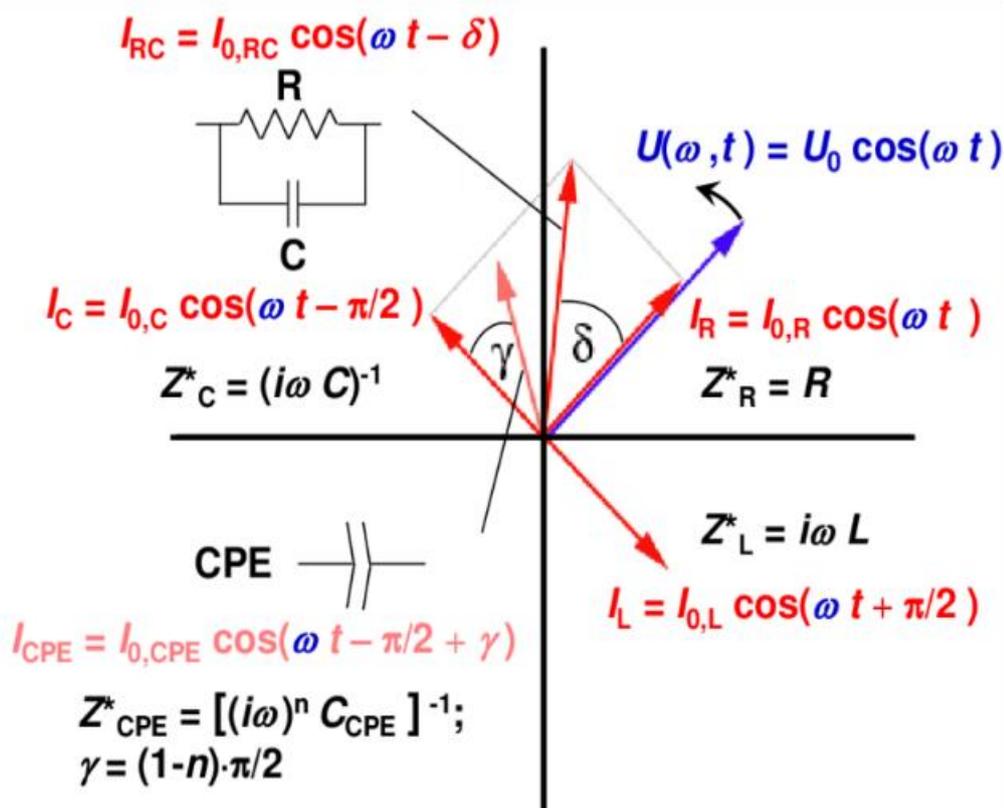


Figura 40 Respuesta en impedancia de circuitos convencionales representado en diagrama de fasores. Imagen tomada de Rainer Schmidt[48].

Cuando la corriente se retrasa un valor de  $\delta = -\pi/2$  con respecto a la variación del voltaje, la respuesta eléctrica se comporta como un elemento capacitivo ideal  $C$  con una impedancia dependiente de la frecuencia,  $Z^* = 1/i\omega C$ . Si la corriente se adelanta un valor  $\delta = \pi/2$  con respecto al voltaje, la respuesta eléctrica de una muestra se comporta como un elemento inductivo  $L$  con una impedancia dependiente de la frecuencia,  $Z^* = i\omega L$ . En un caso no ideal, la respuesta eléctrica no puede modelarse empleando elementos resistivos y capacitivos o inductivos.

Comúnmente se emplea otro elemento conocido como elemento de fase constante (CPE) para modelar los casos no ideales cuya impedancia es  $Z_{CPE}^* = 1/C_{CPE}(i\omega)^n$ . Donde  $C_{CPE}$  es una capacitancia específica,  $n$  es un exponente y típicamente toma valores de entre 0.6 a 1.

Existen varias cantidades derivadas de la impedancia, una de ellas es la admitancia  $Y = 1/Z$ . En el dominio complejo  $U$ ,  $I$  y  $Z$  son cantidades complejas,  $U = ZI$  y  $I = YU$ . Las representaciones de la impedancia y admitancia son usadas para analizar el comportamiento eléctrico de la muestra en términos de la resistencia del material en bulto y su equivalencia con circuitos eléctricos. Otras dos cantidades que comúnmente se derivan de la impedancia es la función modulo  $M = i\omega C_0 Z = M' + iM''$ , y la constante dieléctrica compleja o permitividad dieléctrica  $\epsilon = M^{-1} = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' - i\epsilon''$ , en donde  $C_0 = \epsilon_0 AB/l$ , es la capacitancia de un condensador de placas paralelas con una superficie  $AB$  y separados por una distancia  $l$ . Como veremos más adelante, estas cantidades complejas pueden relacionarse con las características físicas de las muestras como son la resistencia, capacitancia, y permitividad dieléctrica.

Las mediciones de impedancia a temperatura ambiente fueron realizadas empleando un puente de impedancias Agilent 4395 con un rango de barrido en frecuencia de 100 KHz a 500 MHz, Figura 41.

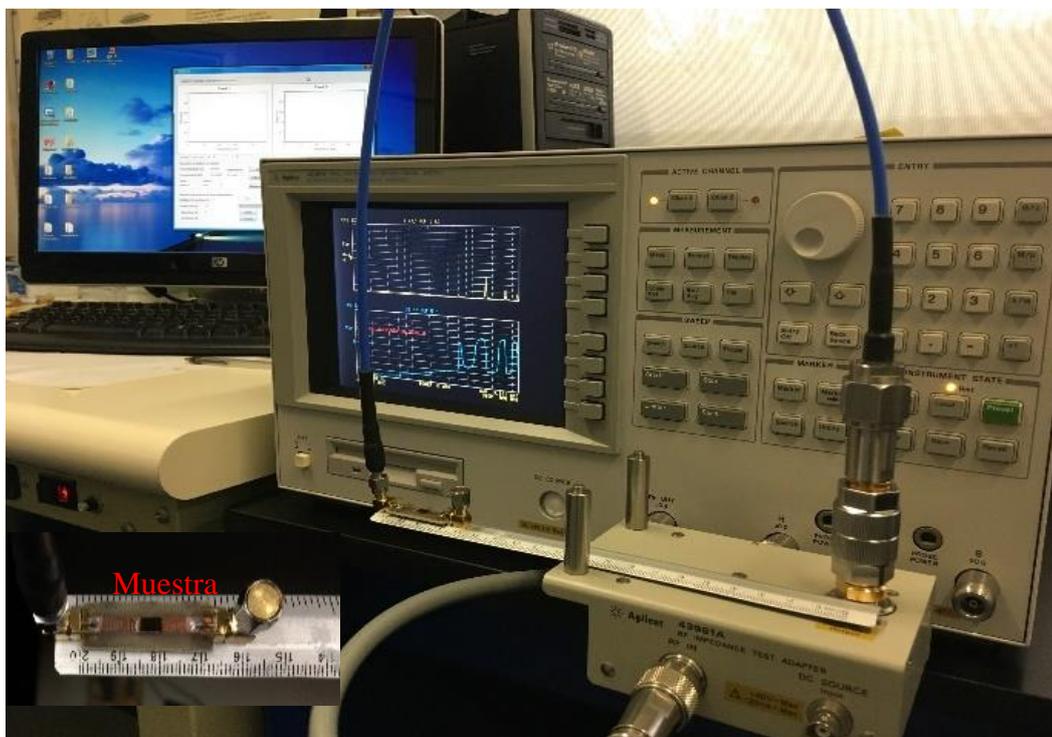


Figura 41 Analizador de impedancias Agilent 4395 con un rango de barrido en frecuencia de 100 KHz a 500 MHz ubicado en los laboratorios universitarios del ICAT-UNAM.

### *Configuración de medición eléctrica en películas.*

Una de las razones de construir una estructura tipo ITO/CFO/BTO/CFO es debida a que se generan al menos dos interfaces activas para transferencia de esfuerzos a nivel estructural debido a las propiedades elásticas del CFO y BTO. La capa de ITO funciona como electrodo conductor en el interior de la multicapa. Se escoge un óxido conductor en vez de un metal debido a que los enlaces covalentes del ITO y CFO son del mismo tipo mejorando su adherencia. Dos posibles configuraciones de medición pueden considerarse. En la primera configuración, la tricapa se une con la línea de transmisión con electrodos de plata descrita en la Figura 42.

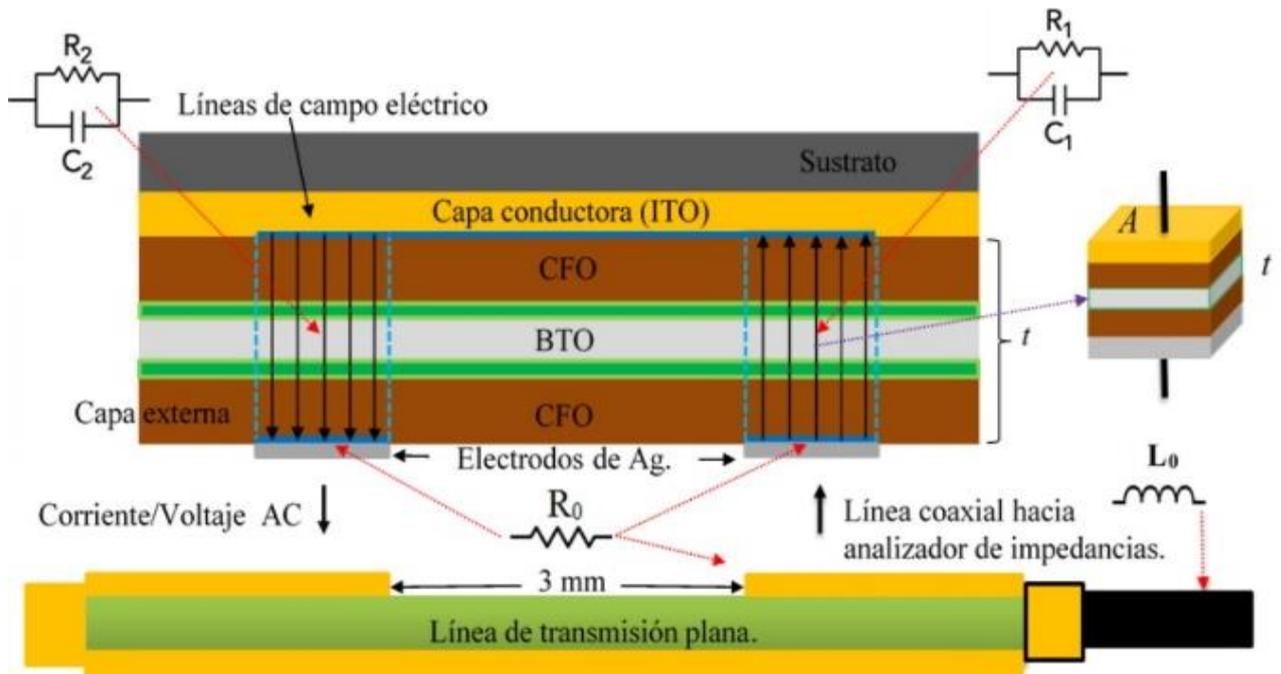


Figura 42 Geometría de medición empleando electrodos paralelos conformados por recubrimiento conductor (ITO), y recubrimiento de plata adherida a la línea de transmisión.

Si se considera que la capa conductora de ITO y los electrodos de plata forman dos condensadores conectados en serie cuya geometría es de tipo placas paralelas donde el dieléctrico es una región limitada por la multicapa o película, entonces puede estimarse varios parámetros eléctricos tales como; permitividad eléctrica, conductividad AC, a partir de valores geométricos dados por el área de los electrodos  $A$ , y el espesor  $t$  del compuesto. Esta configuración es una de las más empleadas para mediciones eléctricas en películas por la formación de campo eléctrico entre la capa de ITO y los electrodos de plata.

La segunda configuración es la que la película o compuesto ME está depositado sobre un sustrato no conductor y únicamente la muestra está unida con electrodos conductores de plata con la línea de transmisión es de las menos precisas (Figura 43).

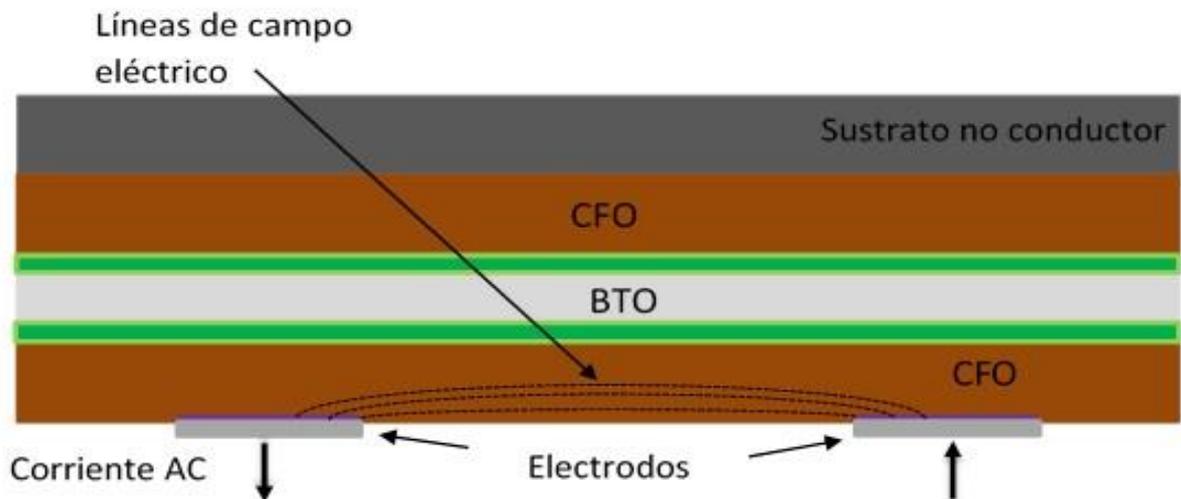


Figura 43 Medición eléctrica sobre el plano del compuesto donde el campo eléctrico se distribuye paralelamente al plano de la película.

Debido a que en esta configuración la medida de las propiedades eléctricas es superficial, no puede compararse los parámetros con la configuración anterior. Sin embargo, a partir del área de los electrodos y su separación podría estimarse la impedancia de la muestra como una alternativa de medición. En este trabajo se consideraron ambas configuraciones, sin embargo, los resultados de

análisis de impedancia son mostrados únicamente para la primera configuración pues los parámetros geométricos de  $A$  y  $t$  son medibles. Los parámetros geométricos de  $A=LxD$ , y espesor de las muestras se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4 Parámetros geométricos de las muestras; área del electrodo ( $LxD$ ), y espesor de la muestra  $t$ .

Dimensiones (mm)	Blanco CFO	Blanco BTO	ITO/CFO	ITO/BTO	ITO/CFO/BTO	ITO/CFO/BTO/CFO
Largo: $L$	4	5	3	3	3	3
Ancho: $D$	2.5	3	2.5	2	1.5	1.5
Espesor: $t$	2	1.5	0.0006	0.00045	0.001	0.0016

### 2.7.1 Diagrama Cole-Cole.

En espectroscopia de impedancias se grafica  $Z''$  en función de  $Z'$ , y conoce como diagrama Cole-Cole [47], de este grafico se modela la respuesta eléctrica de un circuito RC en paralelo (Figura 44), y se se obtiene al considerar la impedancia en paralelo de un elemento resistivo y capacitivo mediante,  $1/Z^* = 1/R_p - i/\omega C_p$ .

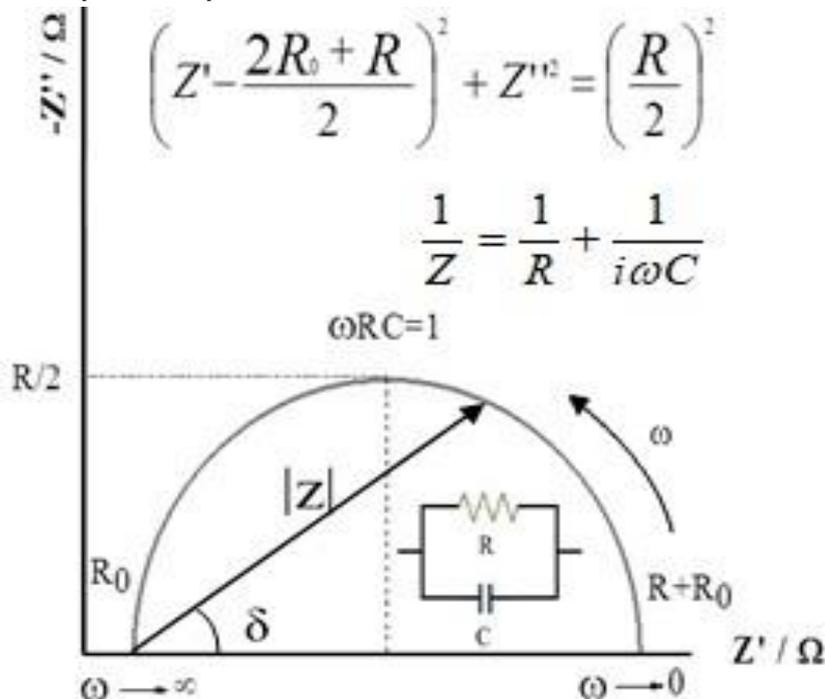


Figura 44 Espectro de impedancias donde el semicírculo modela la respuesta eléctrica de un resistor y capacitor conectados en paralelo, también conocido como diagrama Cole-Cole.

Donde la parte real e imaginaria de la impedancia se expresa mediante,

$$Z' = \frac{R_p}{\left[ 1 + (\omega R_p C_p)^2 \right]}, \quad Z'' = \frac{R_p^2 \omega C_p}{\left[ 1 + (\omega R_p C_p)^2 \right]}. \quad (2.18)$$

El grafico Cole-Cole corresponde a un semicírculo con radio  $R_p/2$  con centro en  $(R_0 + R_p/2)$ , donde  $R_0$  es un valor de resistencia óhmica comúnmente asociada a los electrodos. Los datos a baja frecuencia se ubican al lado derecho del diagrama, mientras que a altas frecuencias los datos se posicionan al lado izquierdo. El semicírculo formado presenta un valor máximo de impedancia compleja relacionado con la resistencia del circuito  $Z''_{\max} = R_p/2$ . Un circuito  $R_p C_p$  ideal presenta una única constante de tiempo o tiempo de relajación dado por  $\tau_p = R_p C_p = 1/\omega = 1/2\pi f$ . El tiempo de

relajación se define como el tiempo necesario para que un sistema regrese a su estado de equilibrio tras remover una excitación.

En un circuito con un capacitor y una resistencia conectados en serie, Figura 45 a), la impedancia equivalente es  $Z^* = R_s + \frac{1}{j\omega C_s}$ .

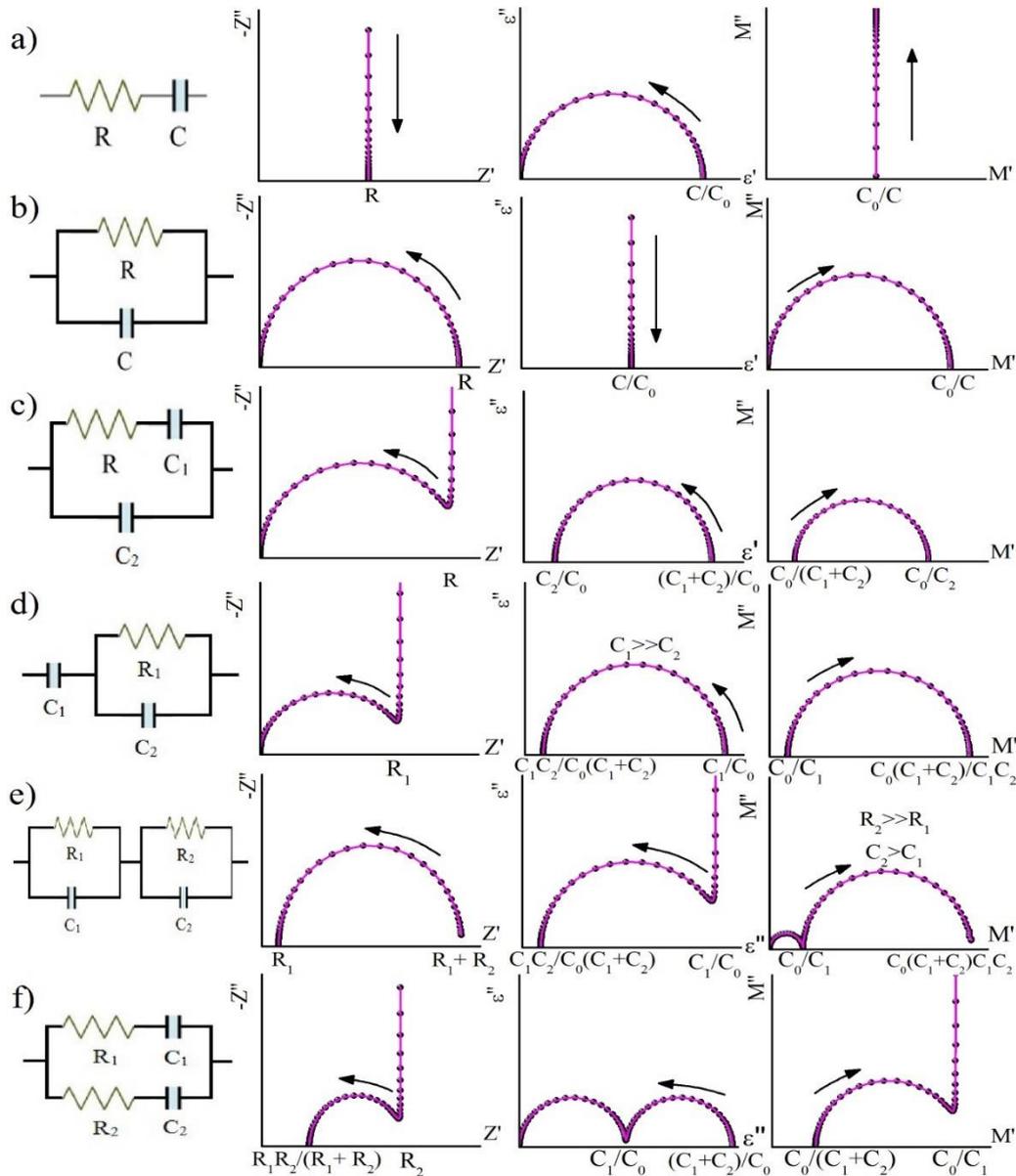


Figura 45 Representación compleja de la parte real en función de la parte compleja de la impedancia  $Z^*$ , constante dieléctrica  $\epsilon^*$  y modulo eléctrico  $M^*$  para varios circuitos eléctricos.

A bajas frecuencias la parte capacitiva es alta en comparación con la parte resistiva, mientras que a altas frecuencias la impedancia capacitiva es pequeña obteniéndose una impedancia real resistiva. Este cambio de una respuesta de impedancia capacitiva a resistiva conforme se incrementa la frecuencia en el circuito equivalente está asociado con la capacidad o facilidad con la que los dipolos eléctricos siguen la variación del campo eléctrico. El diagrama Cole-Cole de la impedancia  $Z^*$  y modulo eléctrico  $M^*$  es una línea vertical, mientras que la permitividad dieléctrica  $\epsilon^*$  es dependiente de la frecuencia y describe un semicírculo como se muestra en la Figura 45 a).

En un circuito RC en paralelo (Figura 45 b)), la impedancia  $\left( Z^* = \left( \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \right)^{-1} \right)$  es representada en el plano complejo como un semicírculo con radio R. La permitividad dieléctrica del circuito en

paralelo  $R_p C_p$ ,  $\varepsilon^* = \frac{1}{C_0} \left( C_p + \frac{1}{j\omega R_p} \right)$ , presenta una componente real ( $\varepsilon'$ ) independiente de la frecuencia, mientras que la parte imaginaria ( $\varepsilon''$ ) decrece con el incremento de la frecuencia, Figura 45 b).

En la Figura 45 c) y d) se muestra la respuesta eléctrica modelada a partir de circuitos RC en paralelo como anteriormente, pero con distintos valores de capacitancia y resistencia. En materiales cerámicos policristalinos regularmente aparecen uno ó múltiples semicírculos en el espectro de impedancias. Cada semicírculo puede asociarse con la respuesta eléctrica en diferentes regiones de la muestra como en granos y fronteras de grano. Cada una de estas regiones puede modelarse mediante un circuito  $R_p C_p$  y dependiendo los valores de resistencia y capacitancia puede asignarse a cada una de estas regiones en la muestra (Figura 45 e)). Cada semicírculo corresponde a un circuito  $R_p C_p$  conectado en paralelo en el cual la impedancia total puede expresarse mediante,

$$Z^* = \frac{1}{R_{fg}^{-1} + j\omega R_{fg} C_{fg}} + \frac{1}{R_g^{-1} + j\omega R_g C_g} \quad 2.19)$$

donde,

$$Z' = \frac{R_{fg}}{1 + (\omega\tau_{fg})^2} + \frac{R_g}{1 + (\omega\tau_g)^2} \quad 2.20)$$

y

$$Z'' = \frac{\omega R_{fg} \tau_{fg}}{1 + (\omega\tau_{fg})^2} + \frac{\omega R_g \tau_g}{1 + (\omega\tau_g)^2} \quad 2.21)$$

El tiempo de relajación para los granos y fronteras de grano son denotados por  $\tau_g = R_g C_g$  y  $\tau_{fg} = R_{fg} C_{fg}$ . Los granos dependiendo de su tamaño pueden aproximarse a pequeños capacitores conectados en serie en una muestra policristalina, mientras que las fronteras de grano son regiones donde puede acumularse carga eléctrica. Tanto  $R$  como  $C$  es diferente en estas regiones, y generalmente la resistencia es menor en fronteras de grano. El módulo eléctrico, relacionado con la impedancia mediante  $M = j\omega C_0 Z$  regularmente se emplea para distinguir adecuadamente los semicírculos cuando  $R_{fg}$  ó  $R_g$  son cercanos y cuando en el formalismo de  $Z$  no se logra identificar estas diferencias. Si una muestra está conformada de más de una fase cada una con diferente conductividad la cual puede modelarse mediante circuitos en serie  $R_s C_s$  conectado en paralelo, este es el caso del circuito  $R_2 C_2 - R_1 C_1$  descrito en la Figura 45 f) ó c).

### 2.7.2 Modelo de capas.

Este modelo considera que un material policristalino puede dividirse en un arreglo compacto de barras cada una conformada a su vez de regiones cristalinas (granos) separados por fronteras de grano. La respuesta eléctrica de cada una de las barras puede describirse mediante una combinación en paralelo de un elemento resistivo  $R$  y capacitivo  $C$ . En bulto, la respuesta eléctrica de las pequeñas barras puede aproximarse a través de un arreglo eléctrico en serie debido a la continuidad del medio como se muestra en la Figura 46. Esta aproximación teórica propuesta por Hsiu-Fung Cheng [49], también supone el caso extremo cuando la resistencia eléctrica del grano es inferior al de la frontera de grano la contribución asociada a los granos puede ser despreciable.

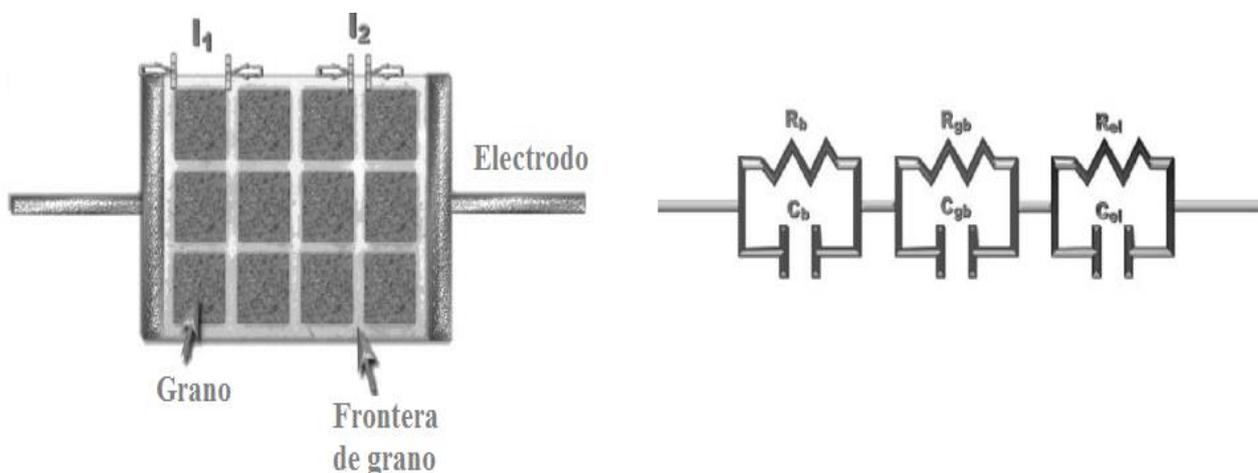


Figura 46 a) Esquema ilustrativo de un material policristalino conformado por granos y fronteras de grano. La respuesta eléctrica de los electrodos puede considerarse en el análisis. b) Circuito eléctrico en serie de elementos RC asociados a cada una de las regiones de la muestra.

Por tanto, las propiedades eléctricas de un material policristalino pueden modelarse a través del análisis de la impedancia eléctrica compleja ( $Z^*(\omega) = Z' + jZ''$ ) en granos, fronteras de grano y electrodos eléctricos,

$$Z_T^* = Z_g^* + Z_{fg}^* + Z_{el}^*. \quad (2.22)$$

La impedancia compleja puede analizarse en un amplio rango de frecuencia ( $10^{-2} - 10^7$  Hz); usualmente cada uno de los componentes de la muestra exhibe una respuesta resistiva y/o reactiva (capacitancia / inductancia). Para determinar experimentalmente estas propiedades eléctricas, una de las formas convencionales consiste en aplicar un voltaje alterno en los extremos de la muestra y una resistencia estándar en serie. Por tanto, al establecer un campo eléctrico variable se induce la formación de dipolos sobre la muestra cuando su naturaleza es semiconductor o aislante.

Tabla 5 Magnitud de capacitancia y su posible asignación al fenómeno asociado.

Capacitancia [Farads]	Fenómeno responsable.
$10^{-12}$	Bulto
$10^{-11}$	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Fronteras de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Bulto ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface electrodo-muestra
$10^{-4}$	Reacciones electroquímicas

Dependiendo de las propiedades eléctricas de la muestra policristalina, las fronteras de grano permitirán el paso de carga o su acumulación. Las diferentes regiones de la muestra están caracterizadas por su tiempo de relajación o constante de tiempo ( $\tau = RC$ ) asociado a cada elemento RC en paralelo. Una posible interpretación de los valores de capacitancia fue propuesta por A. R. West et al. [50], en donde se ha asignado valores en magnitud de capacitancia asociadas a ciertas regiones de la muestra como descritas en la Tabla 5.

## 2.8 Caracterización magneto-dieléctrica.

El análisis de la impedancia compleja con campo magnético (0-0.363 Teslas) fue llevado a cabo empleando un puente de impedancias, Agilent 4395A, en un rango de 100 KHz-500 MHz a temperatura ambiente. Como fue descrito en la sección 2.5, se empleó únicamente la configuración

de medición eléctrica en películas donde la capa de ITO y los contactos de plata forman un condensador con el dieléctrico inmerso entre ellos, para películas y/o multicapas. Este tipo de contactos presenta una capacitancia adicional asociada a la interface metal-aislante, y que con espectroscopia de impedancias es posible distinguir y separar adecuadamente. Generalmente las capacitancias asociadas a la interface electrodo-aislante son del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  F, y estos valores de capacitancia no fueron encontrados como se discutirá en los resultados. Esto podría indicar que en la región de frecuencia que se analizó no se logra activar la polarización asociada a la interface metal-aislante, sin embargo, debe considerarse en las mediciones.

En la Figura 47 se presenta el esquema del montaje experimental empleado para las mediciones de impedancia ante campo magnético.

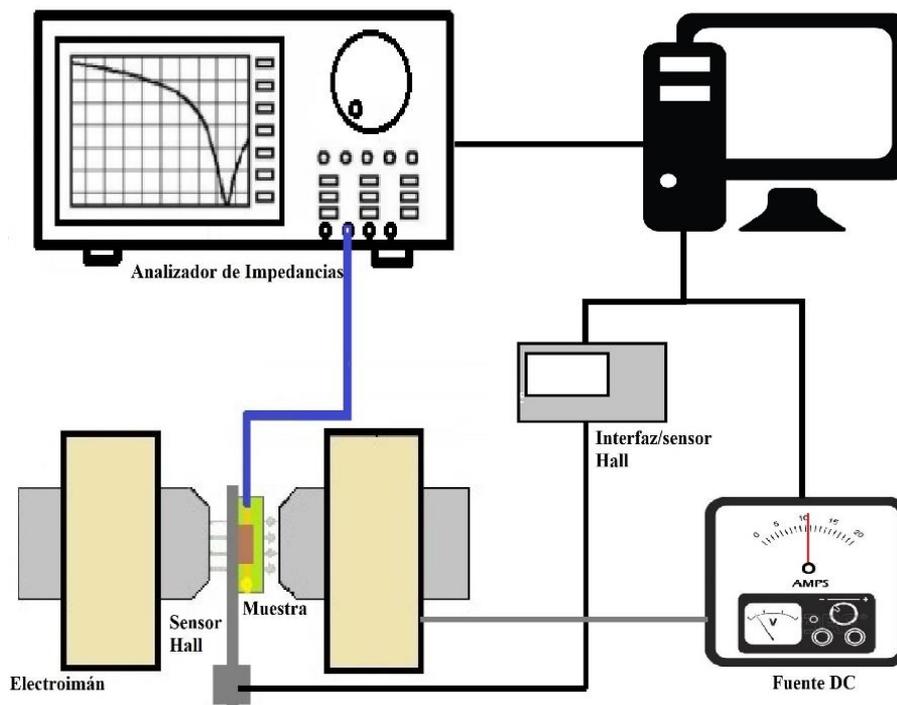


Figura 47 Esquema del montaje experimental de la caracterización eléctrica, en la cual la muestra fue sometida bajo intensidad de campo magnético de 0-0.363T.

El campo magnético fue aplicado en dirección paralela al plano de la muestra. Antes de la toma de datos, se realiza una calibración previa necesaria para el correcto funcionamiento del equipo. Durante las mediciones, conforme se magnetiza la muestra se mide el módulo de impedancia  $|Z|$  y fase  $\delta$  en el rango de frecuencia permitido por el analizador de impedancias.

Estos datos son procesados para obtener la dependencia de la impedancia compleja a distintas intensidades de campo magnético. La computadora controla vía software al analizador de redes para la adquisición de datos ( $|Z|$ ,  $\delta$ ). Para el análisis de la impedancia de la muestra bajo campo magnético, se empleó un electroimán alimentado por una fuente de corriente DC y un sensor Hall para monitorear el campo magnético en la región donde se colocó la muestra.

### 2.8.1 Medición de capacitancia bajo campo magnético.

Las mediciones de capacitancia fueron obtenidas del equipo de caracterización eléctrica Keithley 4200-SCS aplicando campo magnético y empleando el mismo montaje experimental descrito en la Figura 47, en donde el analizador de impedancias fue remplazado por el equipo de caracterización Keithley 4200-SCS. Esto nos permite obtener mediante otro equipo de caracterización los parámetros de capacitancia en las películas y sistemas multicapa.

En la Figura 48 a), se representa el circuito eléctrico para las mediciones de C-V, donde puede operarse aplicando corriente directa (DC,  $\pm 30V$ ) o corriente alterna (AC, 10mV-100mV) denotado por la terminal de corriente alta HCUR, la corriente inducida por la muestra es medida por un amperímetro AC en la terminal de baja corriente LCUR. La diferencia de potencial AC inducida por la muestra puede ser medida en las terminales de potencial alto HPOT y potencial bajo LPOT. La respuesta eléctrica de la muestra puede modelarse como un circuito RC en serie o en paralelo, y pueden obtenerse diferentes variables eléctricas representadas en la Figura 48 b).

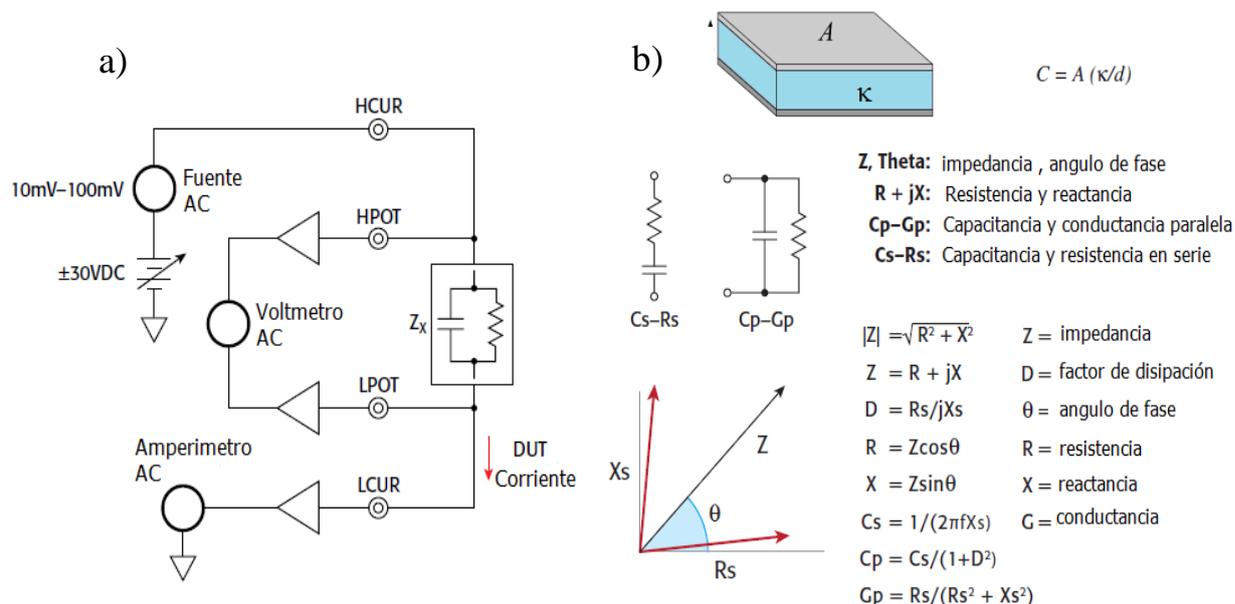


Figura 48 a) Diagrama de conexiones eléctricas para pruebas C-V. b) Variables eléctricas para mediciones de corriente contra voltaje.

Para la obtención de curvas C-V se requiere aplicar una diferencia de potencial en los extremos del capacitor mientras se mide la señal eléctrica AC de respuesta del circuito. El valor de la capacitancia puede estimarse como;

$$C_{Max} = \frac{I_{Max}}{2\pi f V_{ac}}, \quad 2.37$$

donde  $I_{Max}$  es el rango máximo de intensidad de corriente aplicada,  $f$  y  $V_{ac}$  es la frecuencia y el voltaje AC inducido sobre la muestra, respectivamente. Las mediciones pueden realizarse en dos modos: barrido en voltaje y barrido en frecuencia. Para el barrido en voltaje, se define el rango límite de operación de voltaje AC y se fija la frecuencia, se define el rango de medición inicial y final del voltaje, longitud del paso de voltaje de barrido y la configuración de medición de la muestra (serie o paralelo). Además, es posible realizar la medición de ida y de regreso (dual). En el barrido en frecuencia, se define el rango de frecuencia inicial y final de operación, fijando un valor de voltaje AC, y se definen las condiciones de aplicación de diferencia de potencial DC que puede ser tipo escalón o en rampa. Comúnmente la frecuencia de la señal eléctrica de respuesta oscila entre 10 kHz hasta 1MHz. Las mediciones C-V son limitadas a 30 volts y 0-10 mA en corriente directa.

## 2.8.2 Magnetocapacitancia y magnetodielectricidad.

La magnetocapacitancia describe la dependencia de la capacitancia eléctrica bajo la aplicación de campo magnético [51], y puede definirse en términos de la constante dieléctrica dada por;

$$\Delta C = \frac{A}{t} \Delta \varepsilon', \quad \% \Delta \varepsilon' = \frac{\varepsilon'(H) - \varepsilon'(H = 0)}{\varepsilon'(H = 0)} \cdot 100, \quad 2.38$$

donde,  $A$  es el área del capacitor,  $t$  es la distancia de separación entre los electrodos,  $\varepsilon'(H)$  y  $\varepsilon'(H = 0)$  es el valor de la constante dieléctrica con y sin campo magnético, respectivamente.

## 2.9 Resistencia DC (Método de cuatro puntas colineales).

La resistencia superficial  $R_s$  es una propiedad eléctrica empleada para caracterizar películas delgadas conductoras y semiconductoras. La resistividad superficial  $\rho_s$  se define como el producto de la resistencia superficial y el espesor de una lámina delgada de espesor  $t$  expresada en unidades de  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_s = t \cdot R_s$ . El método de cuatro puntas colineales como se muestra en la Figura 49 permite medir la resistividad superficial, la cual consiste en colocar cuatro puntas metálicas paralelamente sobre la muestra de un espesor uniforme  $t$  separadas una distancia  $s$  entre sí. Usualmente, se aplica una corriente  $I$  sobre los extremos y se mide el voltaje resultante sobre los electrodos centrales. La corriente viaja de un extremo al otro describiendo capas semiesféricas concéntricas en un volumen definido.

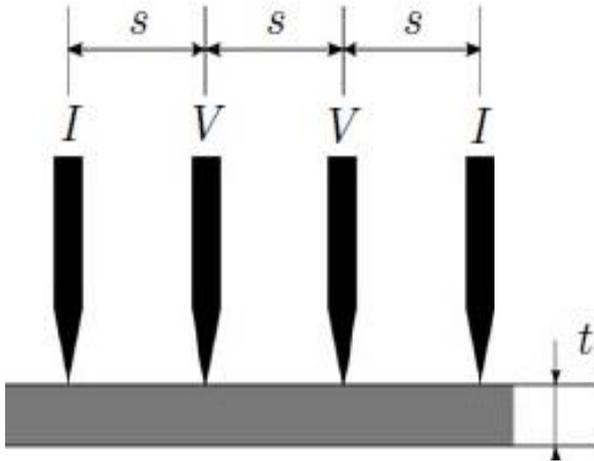


Figura 49 Configuración del método de cuatro puntas colineales, donde la distancia de separación de las puntas es superior al espesor de la muestra.

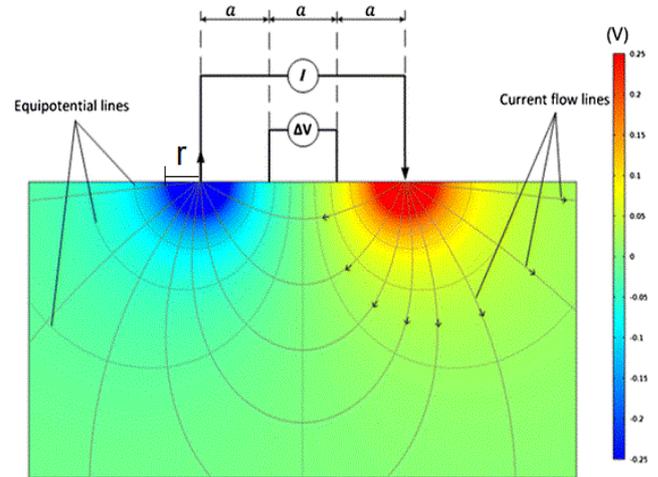


Figura 50 Distribución de flujo de corriente y líneas equipotenciales resultantes en la configuración de 4 puntas colineales [52].

La densidad de corriente,  $J = I/2\pi r^2$ , esta dada por la corriente aplicada y el área descrita por la semiesfera, donde  $r$  es la distancia radial desde el electrodo, Figura 50. En una película delgada, la corriente viaja a través de capas con geometría cilíndrica dada por la densidad de corriente  $J$ ,

$$J = \frac{I}{2\pi r t}, \quad 2.39$$

donde  $t$  es el espesor de la película y  $r$  es el radio de la superficie equipotencial. Para una muestra con un espesor despreciable en comparación a la distancia de separación de las puntas ( $t \ll s$ ), la resistividad superficial  $\rho_s$  puede estimarse a partir de la resistencia medida y de consideraciones geométricas mediante,

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.532 \frac{\Delta V}{I}. \quad 2.40$$

Para muestras de espesor o tamaño finito, existen factores de corrección para una mayor exactitud en la medición dependiente de la geometría de la muestra [53,54]. El empleo de esta técnica permite eliminar la contribución de la resistencia de los contactos y cables durante la medición.

### 3. Análisis de resultados experimentales

Este capítulo está dedicado a la caracterización estructural, magnética y eléctrica de los blancos para ablación de CFO y BTO, de las películas y los compósitos ME de estos compuestos, donde se determina la fase cristalina y se realiza el estudio de los modos normales de vibración de la red cristalina asociada a la estructura espinela de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y perovskita del BTO. La respuesta magnética de las películas y compósitos fue analizada mediante la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM). La respuesta de impedancia fue modelada mediante circuitos eléctricos ante campo magnético, y se extraen varios parámetros eléctricos ( $R$ ,  $C$ ,  $\tau$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma_{dc}$ ,  $\sigma_{AC}$ ). Adicionalmente se analiza la respuesta capacitiva y magnetocapacitiva de las muestras en función de la frecuencia, así como el comportamiento de la resistencia DC con el método de cuatro puntas colineales.

#### 3.1 Propiedades estructurales.

##### 3.1.1 Blanco de ferrita de cobalto.

###### *Análisis mediante DRX.*

El blanco de ferrita de cobalto (CFO) fue analizado en un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (Bruker AXS) con un paso de  $0.0172^\circ$ , en un rango de  $8.4$  a  $74.8^\circ$  en  $2$ -theta. El patrón de difracción de rayos X confirma la estructura cristalina de la fase, al compararlo con la base de datos PDF 96-591-0064, el cual corresponde a un empaquetamiento atómico cúbico centrado en las caras (FCC) asociado con el grupo espacial  $Fd\text{-}3m$  (227). El difractograma se muestra en la Figura 51.

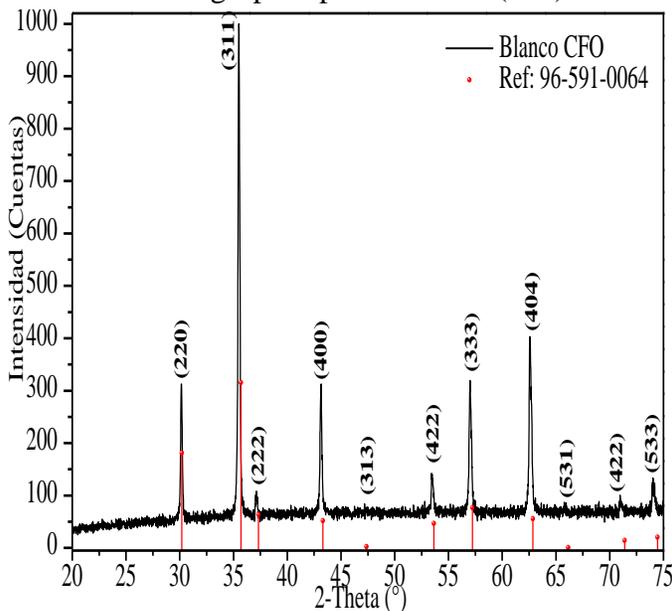


Figura 51 Patrón de difracción de rayos X del blanco de CFO, donde las líneas verticales indican las reflexiones de Bragg correspondientes al sistema cúbico FCC.

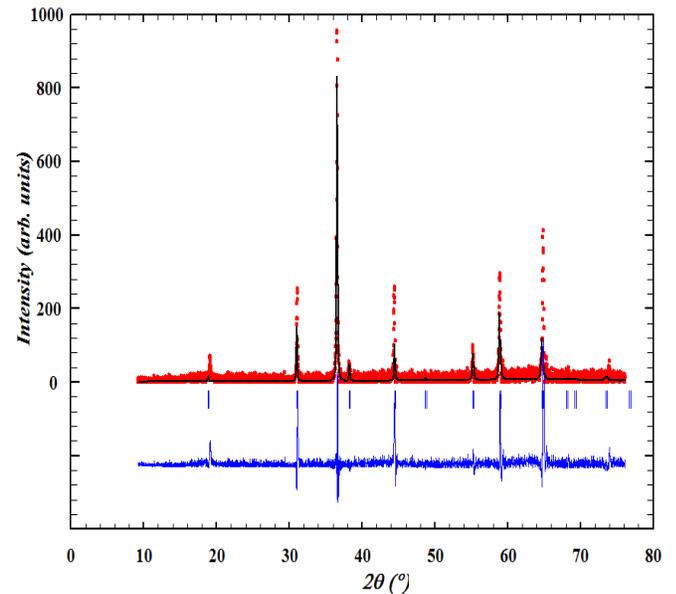


Figura 52 Ajuste mediante el método de Rietveld para el patrón de difracción del blanco de CFO.

El refinamiento Rietveld de los parámetros estructurales fue llevado a cabo mediante el uso del software FullProf Suite. En la Figura 52 se presentan los resultados del refinamiento Rietveld, en donde la diferencia entre el patrón experimental y el calculado presenta fuertes variaciones cerca de las reflexiones de Bragg debido a altos valores de  $\chi^2=7.58$ ,  $R_p=77$ , y  $R_{wp}=78.8$ . Esto a consecuencia de la

longitud de paso de medición y el tiempo de análisis de la muestra. Los parámetros obtenidos del refinamiento se observan en la siguiente tabla.

Tabla 6 Parámetros de la estructura cristalina tipo espinela de CFO.

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/b	B <sub>iso</sub>	O <sub>cc</sub>	Multiplicidad
Fd-3m (227), a=b=c= 8.143549 Å.							
Fe (T)	8a	0.125	0.125	0.125	33.9275	11.229	1
Fe (O)	16d	0.5	0.5	0.5	27.8869	-51.387	1
Co (O)	16d	0.5	0.5	0.5	28.8869	77.001	2
O	32e	0.24922	0.24922	0.24922	38.3375	49.113	1

Los resultados de DRX demuestran que el método de síntesis por co-precipitación química y las condiciones experimentales seleccionadas son las adecuadas para obtención de la ferrita de cobalto sin la presencia de fases secundarias. El parámetro de red cristalino fue determinado mediante el refinamiento Rietveld  $a=b=c=8.1435 \text{ \AA}$  es cercano a los valores reportados en la literatura para una espinela cubica ( $8.39 \text{ \AA}$ )[55,56]. El tamaño aproximado de partícula usando la ecuación de Scherrer ( $t = 0.9\lambda/B * \cos \theta_B$ ) es de 61 nm, esto se calculó para el pico más intenso centrado en  $35.5^\circ$  en  $2\theta$ .

#### *Análisis vibracional Raman de la estructura espinela cúbica.*

Espectroscopia Raman es una herramienta que provee información estructural mediante la identificación de modos de vibración en la red cristalina (fonones) en diferentes sitios de coordinación. El espectro vibracional asociada a una estructura espinela presenta cinco modos activos en Raman ( $3T_{2g}+E_g+A_{1g}$ ) y cuatro en infrarrojo IR ( $4 T_{1u}$ ). Existe fuerte discusión relacionada con la asignación de los modos normales de vibración y algunos reportes parecen contradecirse. Sin embargo, la mayoría de los grupos de investigación coinciden que a frecuencias por arriba de  $600 \text{ cm}^{-1}$ , estos modos vibracionales están asociados con la simetría  $A_{1g}$  que involucra el estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  en sitios tetraédricos[57–59]. El modo vibracional  $T_{2g}(2)$  está asociado a estiramiento asimétrico a lo largo del enlace  $\text{Co}^{2+}\text{-O}$  en sitios octaédricos, específicamente en  $474 \text{ cm}^{-1}$ . Para los modos  $T_{2g}(200 \text{ cm}^{-1})$ ,  $E_g(315 \text{ cm}^{-1})$  y  $T_{2g}(558 \text{ cm}^{-1})$  la asignación no es clara y en algunos casos contradictoria.

El espectro Raman de la ferrita de cobalto en bulto posee 6 bandas principales, estas se presentan en la Figura 53, las cuales fueron ajustadas a seis bandas empleando curvas Lorentzianas y asociadas a los principales modos vibracionales. Los valores encontrados de las bandas son de 200, 303, 464, 558, 611 y  $687 \text{ cm}^{-1}$  para el blanco de CFO sintetizado por co-precipitación química a  $1000^\circ\text{C}$ , las bandas determinadas se encuentran dentro del rango de las reportadas en diversos estudios como se muestran en la Tabla 7.

Cabe señalar que las propiedades eléctricas y magnéticas de la ferrita de cobalto, se modifican dependiendo de su grado de inversión, es decir de su distribución catiónica. En este trabajo se propone que mediante el análisis del área debajo de las bandas  $A_{1g}(\text{Fe})$  y  $A_{1g}(\text{Co})$  se puede establecer un parámetro de inversión  $x_{Td}^{A_{1g}}$  que estima la fracción de cationes metálicos en sitios tetraédricos en una espinela[60].

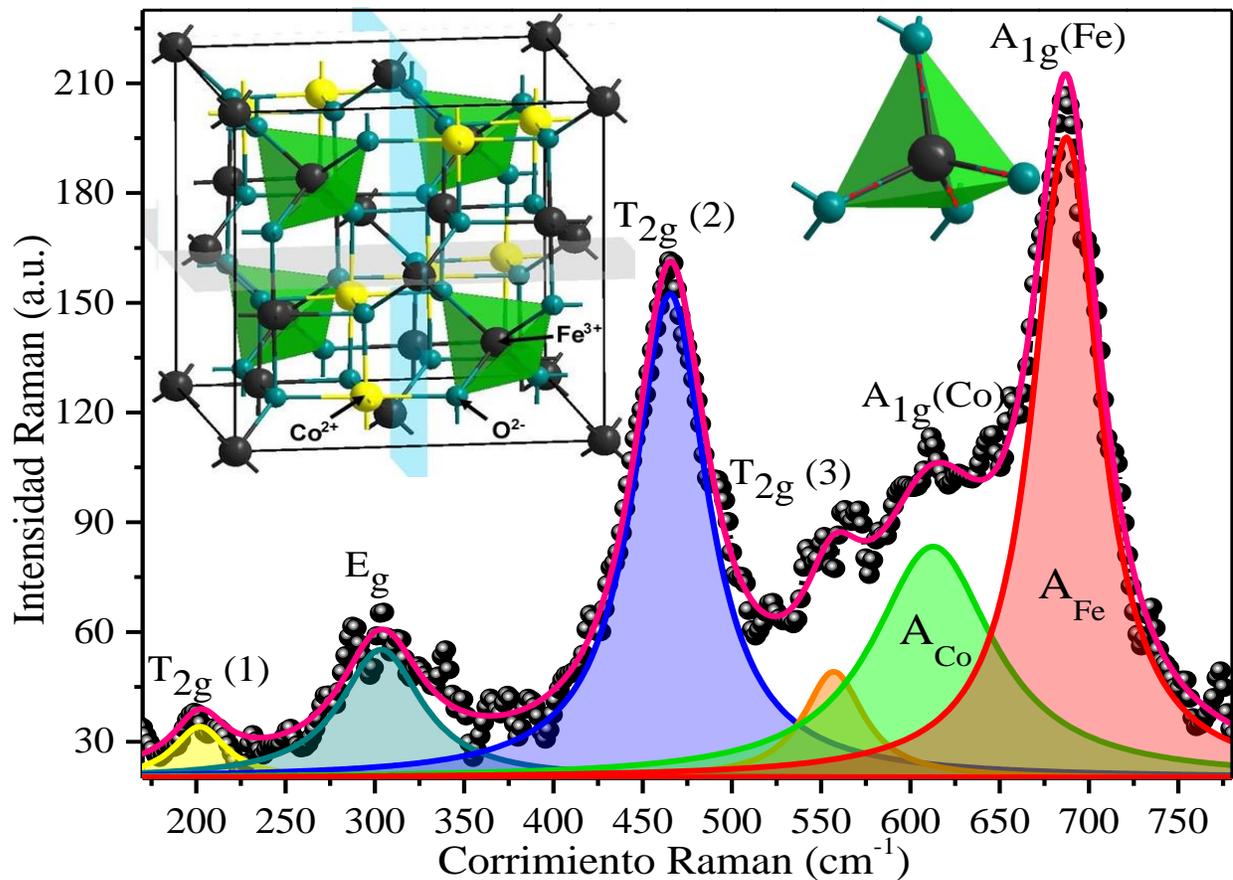


Figura 53 Espectro Raman del blanco de CFO con estructura tipo espinela descrita en el interior de la gráfica. Se muestran las principales bandas alrededor de 200, 303, 464, 558, 611 y 687  $\text{cm}^{-1}$  determinadas mediante la deconvolución de curvas Lorentzianas.

Tabla 7 Valores reportados en diversos estudios de las bandas asociadas a la espinela de CFO usando distintas longitudes de onda de la fuente de excitación láser en comparación con la muestra policristalina en bulto de CFO obtenida por coprecipitación química.

Bandas principales	CFO [61] $\lambda = 532 \text{ nm}$	CFO[62] $\lambda = 514 \text{ nm}$	CFO[63] $\lambda = 632 \text{ nm}$	CFO[64] $\lambda = 632 \text{ nm}$	CFO[65] $\lambda = 514 \text{ nm}$	CFO $\lambda = 532 \text{ nm}$
$T_{2g}(1), \text{cm}^{-1}$	183	220	181	183	186	200
$E_g, \text{cm}^{-1}$	304	310	306, 368	304	312	303
$T_{2g}(2), \text{cm}^{-1}$	469	467	476,424	474	477	464
$T_{2g}(3), \text{cm}^{-1}$	573		563	560	556	558
$A_{1g}, \text{cm}^{-1}$	627	624	629	615	634	611
$A_{1g}, \text{cm}^{-1}$	696	690	686,714	682	687	687

Esta aproximación se basa en la preferencia de ocupación de los átomos de Fe y Co en sitios tetraédricos la cual está determinada por su tamaño y masa atómica, interacción electrostática e historial térmico durante la síntesis. Debido a la ligera diferencia entre la masa atómica de iones metálicos Fe y Co, las vibraciones simétricas ( $A_{1g}$  breathing mode) del Fe-O<sub>4</sub> se llevan a cabo alrededor de 687  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las vibraciones del Co-O<sub>4</sub> suelen ser ligeramente más pesadas se posiciona alrededor de 611  $\text{cm}^{-1}$ . El parámetro de inversión  $x_{Td}^{A_{1g}}$  cuantifica la proporción de iones en sitios tetraédricos en función del área de las bandas  $A_{1g}$  mediante,

$$x_{Td}^{A_{1g}} = \frac{A_{Co}}{A_{Co} + A_{Fe}} \quad (3.1)$$

Esta expresión se propone de la distribución de cationes de la ecuación 1.14.

A partir de la deconvolución de las bandas Raman del espectro de la ferrita de cobalto con curvas Lorentzianas, se estimó el parámetro de inversión igual a  $x_{Td}^{A_{1g}} = 0.39$ , así la distribución de cationes obtenida para el blanco de CFO está dada por  $(Co_{0.39}Fe_{0.61})_{Td}[Co_{0.61}Fe_{1.39}]_{Oh}O_4$ . La importancia de estimar el grado de inversión radica en establecer de forma indirecta el intercambio local y a su vez estimar el momento magnético por unidad formula de  $CoFe_2O_4$ , mediante;  $m_{uf}(\mu_B) = 4x + 3$ , dando un valor de  $4.56 \mu_B$ . Si la celda unidad de CFO contiene 8 unidades formula, entonces, el momento magnético promedio es igual a  $36.48 \mu_B$  por celda unidad.

### 3.1.2 Blanco de Titanato de Bario (BTO).

El blanco de BTO fue analizado en un difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano (Siemens D5000), con un paso de  $0.0166^\circ$ , en un rango de  $8.6$  a  $75^\circ$  en  $2\theta$ , Figura 54. Los picos de difracción del BTO alrededor de  $45.2^\circ$  en  $2\theta$  se desdoblán en dos contribuciones, en el cual se diferencian las líneas de difracción (200) y (002) confirmandose la estructura tipo perovskita que corresponde al grupo espacial  $P 4/mmm (123)$  asociado con el sistema cristalino tetragonal. Esto indica que el blanco de BTO posee una estructura cristalina no centrosimétrica que provee propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente. La estructura cristalina tipo perovskita fue confirmada según la base de datos 96-210-0832.

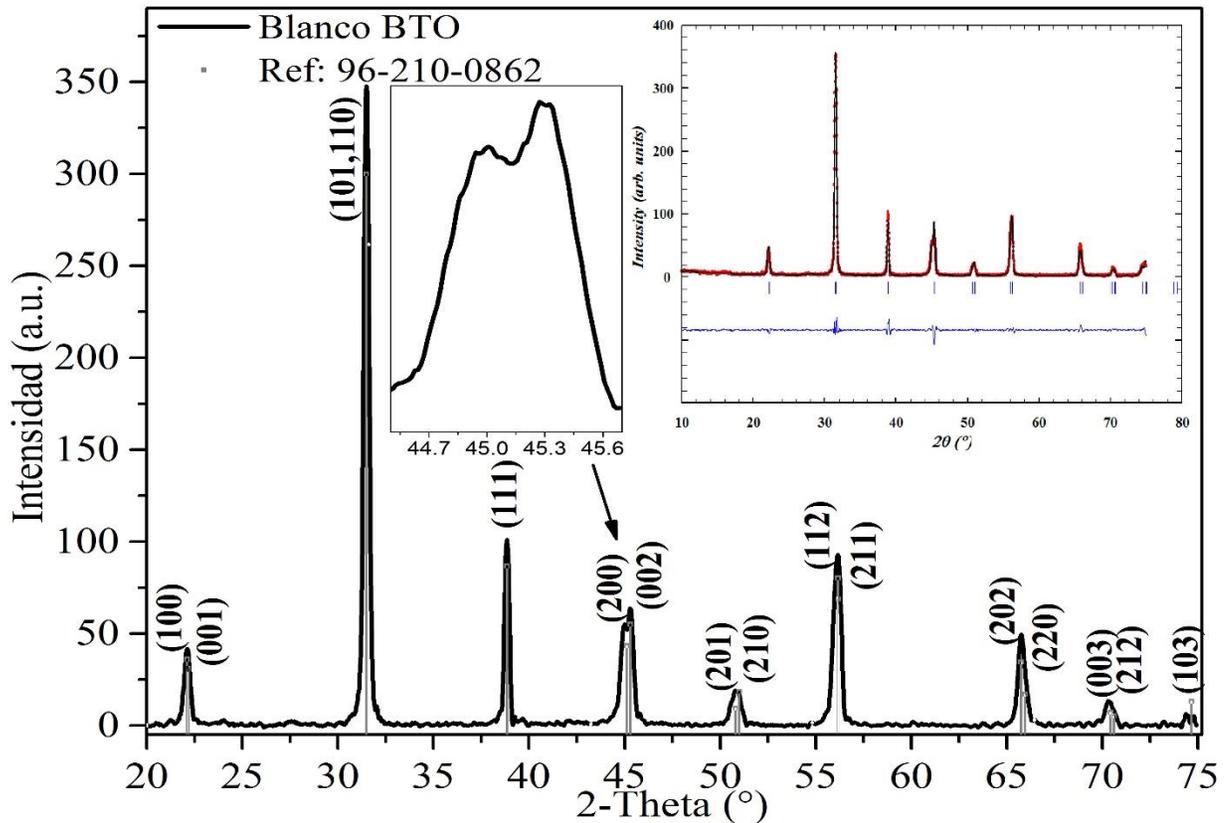


Figura 54 Patrón de difracción del blanco de BTO y el resultado del ajuste mediante el método de refinamiento Rietveld. Las líneas verticales representan las posiciones de Bragg detectadas.

El refinamiento Rietveld de los parámetros estructurales fue llevado a cabo mediante el uso del software FullProf Suite lográndose la convergencia de los cálculos con  $\chi^2=0.177$ ,  $R_p=16.7$ ,  $R_{wp}=19.6$ ,

( $R_{exp}=46.67$ ), y  $R_B=5.29$ . Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento para el blanco de BTO se presentan en la Tabla 8. El parámetro de red obtenido es  $a=b= 3.9981 \text{ \AA}$ ,  $c= 4.0293 \text{ \AA}$ .

Tabla 8 Parámetros estructurales asociados al sistema cristalino tetragonal obtenidos del método de refinamiento Rietveld.

Átomo	Sitio	x/a	y/b	z/b	$B_{iso}$	$O_{cc}$	Multiplicidad
P 4/mmm, $a=b= 3.9981 \text{ \AA}$ , $c= 4.0293 \text{ \AA}$ .							
Ba	1a	0	0	0	0.0932	0.0625	1
Ti	1d	0.5	0.5	0.5	1.4165	0.0702	1
O	1c	0.5	0.5	0	4.4792	0.0766	1
O	2e	0	0.5	0.5	0.36	0.1276	2

*Análisis vibracional Raman de la estructura perovskita tetragonal.*

La celda unitaria de  $BaTiO_3$  contiene 5 átomos/celda, con un total de 12 modos vibracionales ópticos y 3 modos vibracionales acústicos. Los modos vibracionales ópticos se representan como:

$$\Gamma_{OP} = 3A_1(R, IR) + B_1(R) + 4E(R, IR), \quad (3.2)$$

donde R y IR denotan los modos activos en Raman e infrarrojo, respectivamente [66].  $A_1$  y  $B_1$  son los modos no degenerados, mientras que  $E$  denota el modo degenerado de segundo orden. Considerando la doble degeneración del modo vibracional  $E$  como un modo normal, los modos vibracionales ópticos del BTO incluyen 8 modos activos en Raman ( $3A_1, 1B_1, 4E$ ), y 7 modos activos en infrarrojo ( $3A_1, 4E$ ).

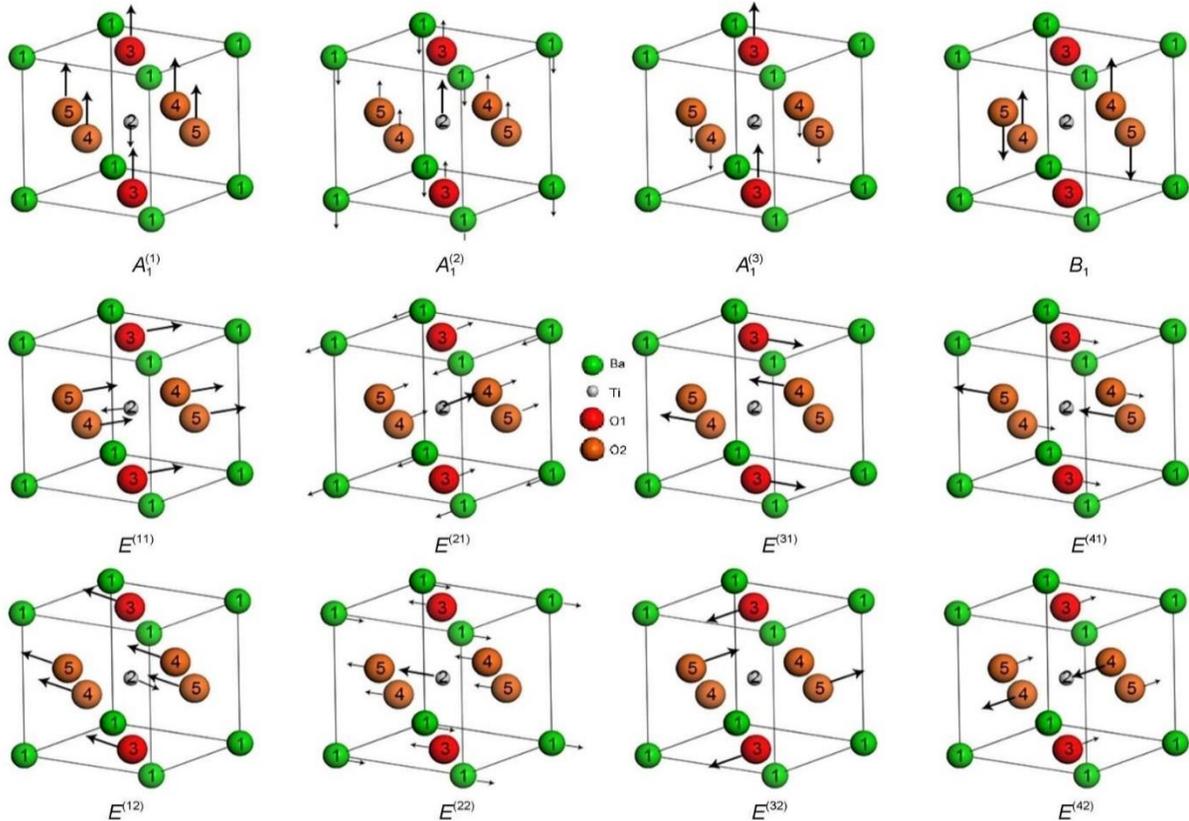


Figura 55 Descripción de los modos vibracionales ópticos asociados a la estructura tetragonal cúbica de BTO[66].

En el modo  $A_1^{(i)}$ ,  $i$  distingue los diferentes modos que poseen la misma simetría. El modo degenerado  $E^{(j)}=E^{(j1)}+E^{(j2)}$  ( $j=1,2,3,4$ ) contiene dos submodos con la misma simetría. Los modos  $A_1$  y  $E$  involucra

el desplazamiento de todos los átomos, mientras que el modo B1 describe desplazamientos de los átomos de oxígeno.

En la Figura 55, se muestran los 12 modos normales de vibración asociados a la estructura tetragonal, en el cual cada vector describe la dirección e intensidad de desplazamiento para cada átomo.  $A_1$  y  $B_1$  están polarizados en la dirección z, mientras que todos los modos E vibran a lo largo del plano x-y. En general los desplazamientos del Ba y Ti son pequeños debido a que son más pesados, y el movimiento de los átomos de O son responsables de la mayoría de las vibraciones estructurales. El titanato de bario pertenece a un grupo espacial ( $P4mm$ ) no centrosimétrico, por lo que los modos  $A_1$  y E son activos en Raman e Infrarrojo. Como se observa en la Figura 55, los modos  $A_1$  y E del  $BaTiO_3$  pertenecen a vibraciones polares, mientras que  $B_1$  es el modo activo en Raman debido a su naturaleza no polar. Las principales bandas de la estructura perovskita tetragonal del BTO se ubican en;  $36\text{ cm}^{-1}$  ( $E^{(1)}(\text{TO})$ ),  $170\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^{(1)}(\text{TO})$ ),  $180\text{ cm}^{-1}$  ( $E^{(1)}(\text{LO})$ ,  $E^{(2)}(\text{TO})$ ),  $185\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^{(1)}(\text{LO})$ ),  $270\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^{(2)}(\text{TO})$ ),  $305\text{ cm}^{-1}$  ( $E^{(2)}(\text{LO})$ ,  $E^{(3)}(\text{TO})$ ,  $B_1$ ),  $518\text{ cm}^{-1}$  ( $E^{(4)}(\text{TO})$ ),  $520\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^{(3)}(\text{TO})$ ),  $715\text{ cm}^{-1}$  ( $E^{(4)}(\text{LO})$ ), y  $715\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^{(3)}(\text{LO})$ ) [67].

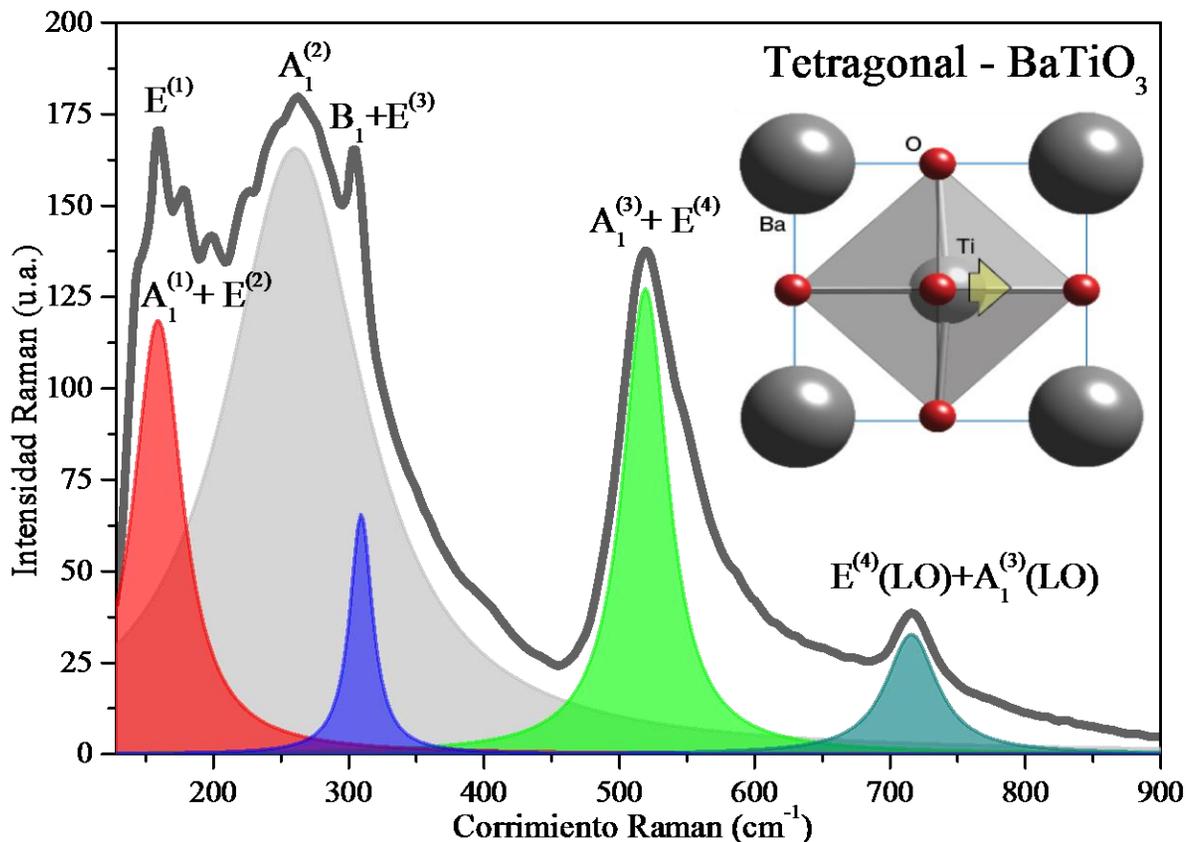


Figura 56 Espectro Raman característico del titanato de bario con estructura perovskita tetragonal (blanco de PLD). Las principales bandas se encuentran alrededor de 158, 182, 262, 303, 520, y 717  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura 56 se muestra el espectro Raman con las principales bandas asociados a la estructura tetragonal del blanco de BTO analizado a temperatura ambiente. Los valores de las bandas concuerdan con los valores reportados para este material si la presencia de alguna fase secundaria[39,67].

### 3.1.3 Monocapa de ferrita de cobalto (CFO).

La capa ferromagnética de CFO se obtuvo por dos métodos de deposición; mediante láser pulsado (PLD), y spin-coating (SC). Las películas obtenidas por PLD fueron depositadas a 700°C sobre sustrato de cuarzo amorfo y óxido de indio-estaño (ITO) con espesores de 500 nm. Empleando el método de spin-coating, las películas de CFO fueron depositadas sobre sustrato de cuarzo amorfo a 900°C con espesores aproximados de 100 nm.

En la Figura 57 a) se presenta el patrón DRX de la película de CFO depositada por PLD sobre cuarzo amorfo a 700 °C, para ángulos bajos de  $2\theta$  se observa las difracciones asociadas al sustrato. Las líneas punteadas representan las reflexiones de Bragg del patrón de referencia correspondiente a la base de datos 96-591-0064 con grupo espacial Fd-3m cuyo pico de mayor intensidad es en el plano (311)[56]. Nótese que el plano (400) rebasa la intensidad del plano (311) indicando un cierto grado de crecimiento preferencial. Adicionalmente también la familia de planos {111} incrementa su intensidad en comparación al patrón de referencia. El parámetro de red y el tamaño de partícula estimado mediante la fórmula de Scherrer fueron de 8.35 Å y 25 nm, respectivamente.

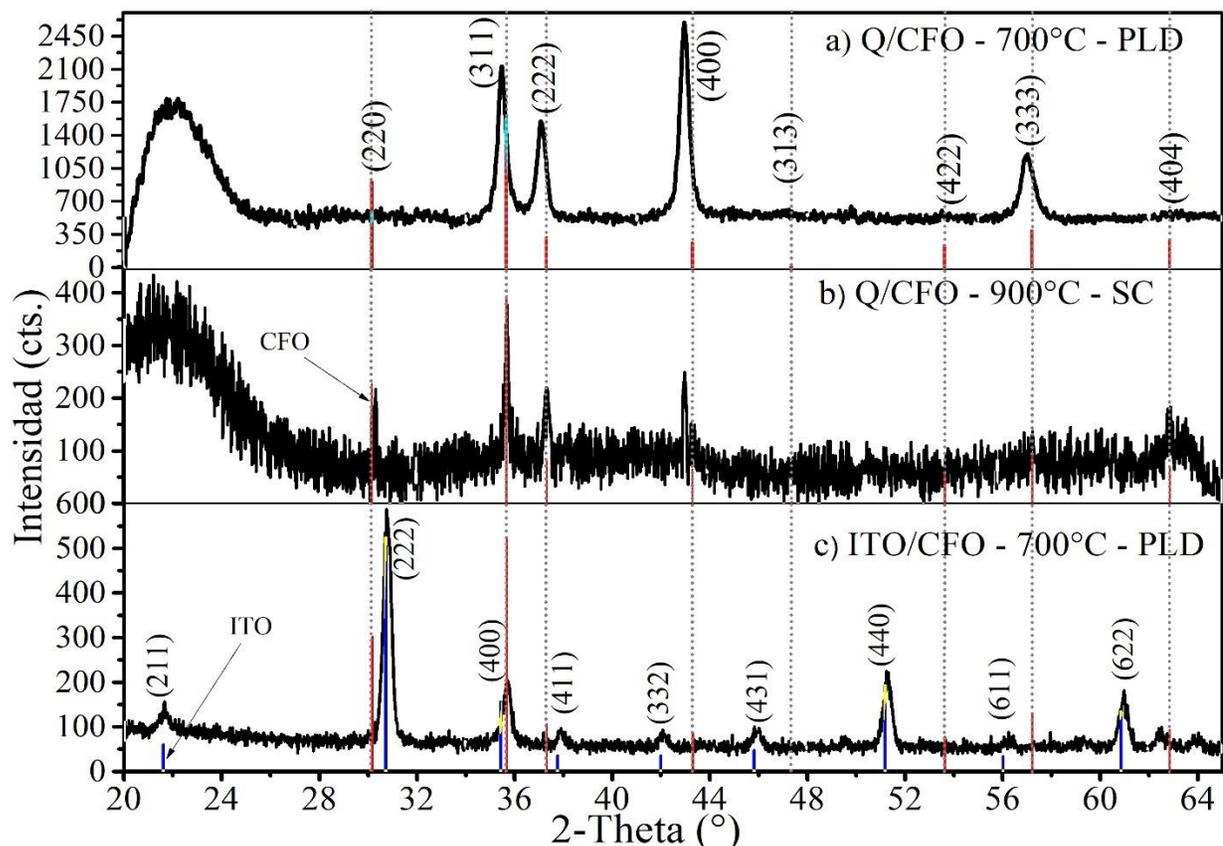


Figura 57 Patrones de difracción de películas de CFO depositadas sobre cuarzo amorfo mediante PLD y spin-coating a)-b). c) Película de CFO depositadas por PLD sobre un sustrato con recubrimiento de óxido de indio estaño (ITO). Las líneas punteadas y continuas corresponden a las reflexiones de Bragg de CFO e ITO según la base de datos 96-591-0064 y 01-089-4598, respectivamente.

En la figura 58 c) se observa el patrón de difracción de la película de CFO, la cual fue depositada sobre un sustrato de cuarzo fundido sobre el cual contiene una capa de ITO, el cual es un óxido conductor, cuya función principal es proveer electrones a la capa de CFO. Se elige esta capa de ITO como contacto eléctrico ya que presenta buena estabilidad química y adherencia entre óxidos, algo que no ocurre con un electrodo metálico.

En el patrón de difracción del compuesto ITO/CFO se observa que se superponen fases cristalinas asociadas a la estructura espinela de CFO y la capa de ITO. En la película de CFO los picos de difracción

(400) y (404) coinciden con el patrón de referencia de la base de datos 96-591-0064. El parámetro de red es  $a=b=c=8.39 \text{ \AA}$  y un tamaño de partícula de 35 nm estimado mediante la fórmula de Scherrer. Adicionalmente, se indexan las reflexiones de Bragg para la capa de ITO cuyo parámetro de red es  $a=b=c=10.14 \text{ \AA}$  correspondiente a una red cristalina cúbica de acuerdo con el patrón de referencia 01-089-4598. En su mayoría, la intensidad de la difracción está dominada por el ITO, y en menor proporción por la película de CFO. Esto se debe a que el ITO presenta un espesor de 700 nm y es mayor al de la película de CFO. El sustrato de ITO (25mmx25mmx1.25mm) fue adquirido comercialmente en la empresa SPI Supplies y según sus datos técnicos sus espesores son de 700 nm cuando su resistencia superficial es de  $10 - 20 \text{ } \Omega/\text{square}$ . Como se verá más adelante, mediante el análisis de curvas de corriente contra voltaje se midió un valor de  $13 \text{ } \Omega/\text{square}$  confirmándose que el espesor del ITO es de 700 nm.

Finalmente, la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo empleando spin-coating requirió un tratamiento térmico de  $900^\circ\text{C}$  para la cristalización de la fase, su patrón de difracción se presenta en la Figura 57 b). La contribución del cuarzo amorfo es evidente a bajos ángulos. En esta película no se presentan indicios de algún crecimiento preferencial y el ancho de los picos de difracción indica que el tamaño de partícula es mayor en comparación con el de las películas obtenidas por PLD. El parámetro de la celda unidad de CFO fue de  $8.38 \text{ \AA}$  y el tamaño estimado de partícula de 50 nm.

En la Figura 58 se presentan los espectros Raman de las películas de CFO donde las bandas ( $3T_{2g}+E_g+A_{1g}$ ) principales corresponden a los modos vibracionales de la estructura espinela en todas las películas obtenidas.

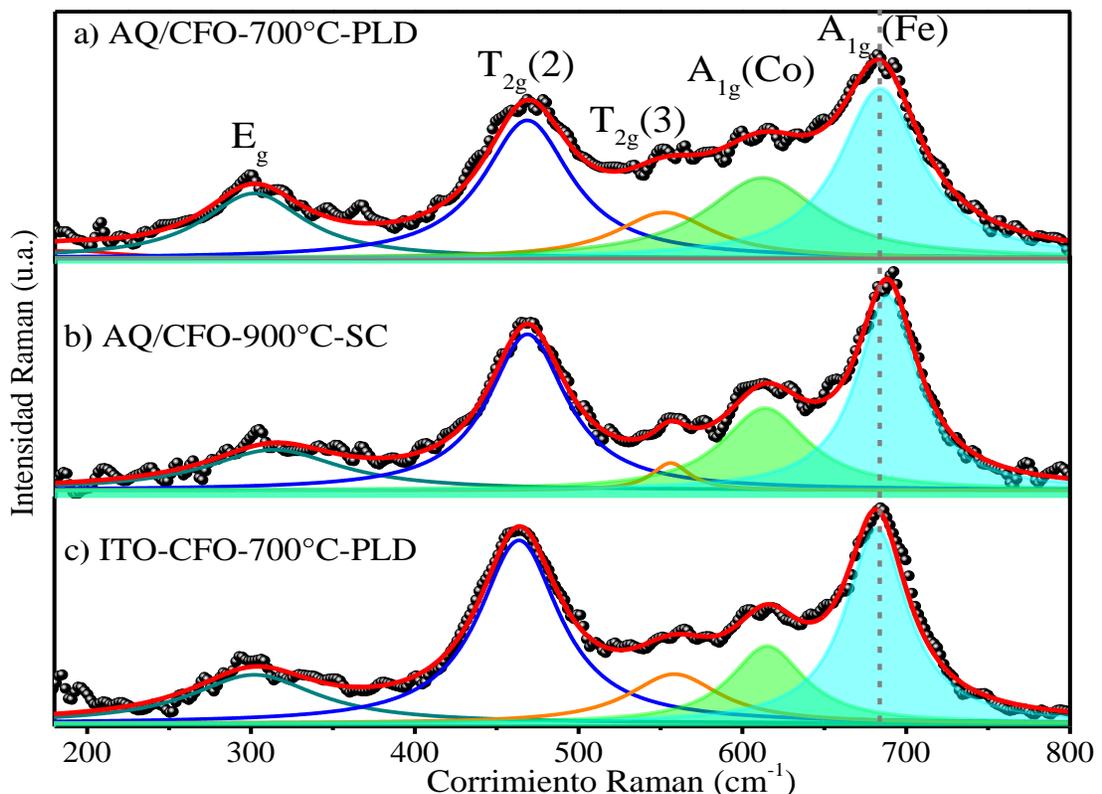


Figura 58 a), c) Espectros Raman de películas de CFO depositados a  $700^\circ\text{C}$  de cuarzo amorfo e ITO mediante PLD. b) Película de CFO depositada sobre cuarzo a  $900^\circ\text{C}$  por spin-coating.

Empleando el mismo análisis descrito en la sección 3.1.1 se estimó el parámetro de inversión y la distribución catiónica a partir del área bajo las curvas  $A_{1g}(\text{Co})$  y  $A_{1g}(\text{Fe})$ , a partir del espectro Raman,

empleando la ecuación 3.1. Para la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a 700°C mediante PLD se estima un grado de inversión de  $x_{Td}^{A1g} = 0.4$  y una distribución de cationes dada por;  $(Co_{0.4}Fe_{0.6})_{Td}[Co_{0.6}Fe_{1.4}]_{Oh}O_4$ . Esta distribución de iones en la estructura espinela es muy similar al blanco de ferrita de cobalto, donde el grado de inversión estimado fue de 0.39. Para la película de CFO depositada por PLD sobre ITO a 700°C se estimó un parámetro de inversión de  $x_{Td}^{A1g} = 0.41$  con una distribución catiónica  $(Co_{0.41}Fe_{0.59})_{Td}[Co_{0.59}Fe_{1.41}]_{Oh}O_4$  similar al de la película de CFO depositada sobre sustrato de cuarzo por el mismo método de obtención. A partir de esta distribución catiónica se puede concluir que el 59% de los átomos de  $Co^{2+}$  están distribuidos en los sitios octaédricos con una tendencia a la formación de una espinela inversa. Para la película de CFO depositada por spin-coating se encuentra que el grado de inversión es  $x_{Td}^{A1g} = 0.62$ , el cual tiende a acercarse a una estructura espinela normal de manera contraria a lo que ocurre con las películas depositadas por PLD. Es decir, el 38% de los átomos de  $Co^{2+}$  se encuentran distribuidos en los sitios octaédricos según la distribución catiónica  $(Co_{0.62}Fe_{0.38})_{Td}[Co_{0.38}Fe_{1.62}]_{Oh}O_4$ .

### Microestructura superficial

La imagen de microscopia electrónica de barrido de la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a 700°C mediante PLD presenta un tamaño de grano irregular y la formación local de cúmulos (Figura 59). Esto se debe a que durante el depósito la interacción de la luz láser de forma pulsada con el blanco de CFO logra evaporar el material e inclusive arrancar pedazos de material que se depositan en la superficie del sustrato.

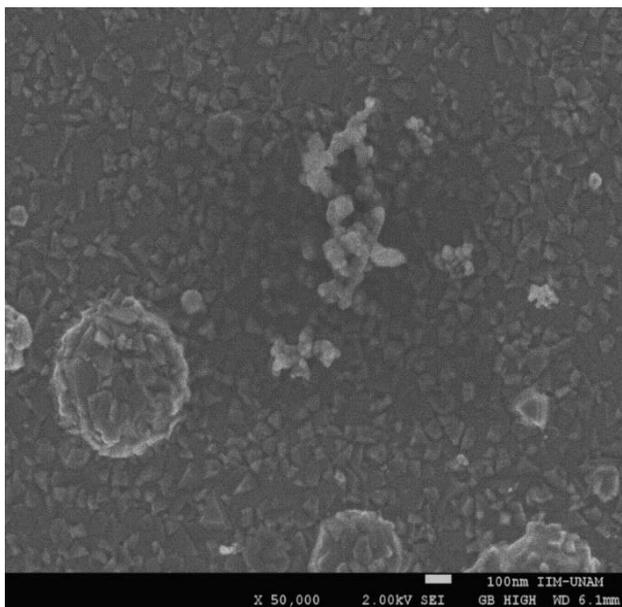


Figura 59 Imagen SEM de la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a 700 °C mediante PLD.

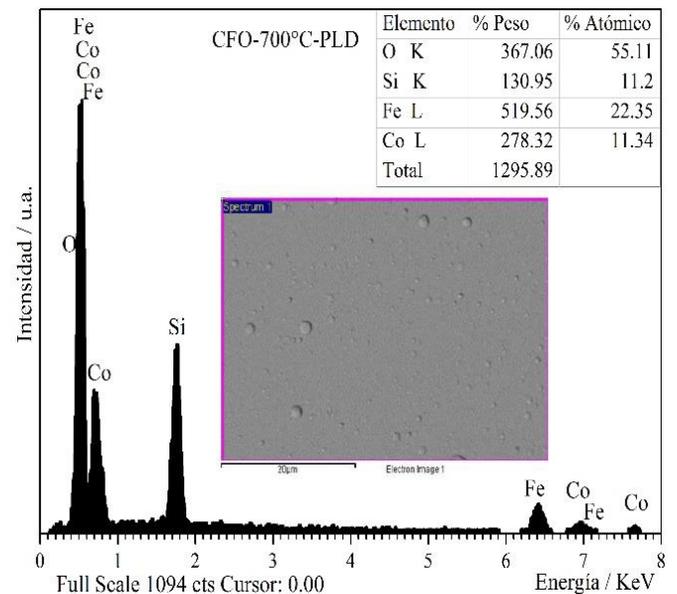


Figura 60 Microanálisis químico correspondiente a la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a 700 °C mediante PLD.

La acción de la temperatura permite crear centros de nucleación para la formación de granos cristalinos con la fase deseada. Cabe mencionar que se realizaron diversos depósitos previos, que no son mostrados en este trabajo, variando la temperatura desde 500 °C hasta 800 °C, y se determinó que la temperatura de 700 °C era la óptima para la obtención de la fase con baja rugosidad. Aunque, el método de PLD no

permite la formación de una topografía uniforme en comparación con otros métodos de depósito, éste permite conservar la estequiometría en la película y evita la formación de fases secundarias.

En el espectro de dispersión de energía de rayos X en una región de la película se muestran las transiciones espectrales asociados a los elementos de hierro, cobalto, oxígeno y silicio (Figura 60). Los elementos presentes en la película son congruentes con el compuesto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , y el porcentaje atómico para los átomos Co:Fe es de 1:2. La presencia de silicio, Si, corresponde al sustrato de cuarzo amorfo  $\text{SiO}_2$ . El porcentaje atómico del oxígeno coincide con el porcentaje que aporta la película y el sustrato sin pérdidas aparentes de oxígeno.

Para la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a  $900^\circ\text{C}$  mediante spin-coating, se presenta una microestructura homogénea con tamaño de grano uniforme de tamaño de  $50\text{ nm}$  (Figura 61). Este método de depósito provee una microestructura homogénea a diferencia del método de PLD como lo muestran las micrografías.

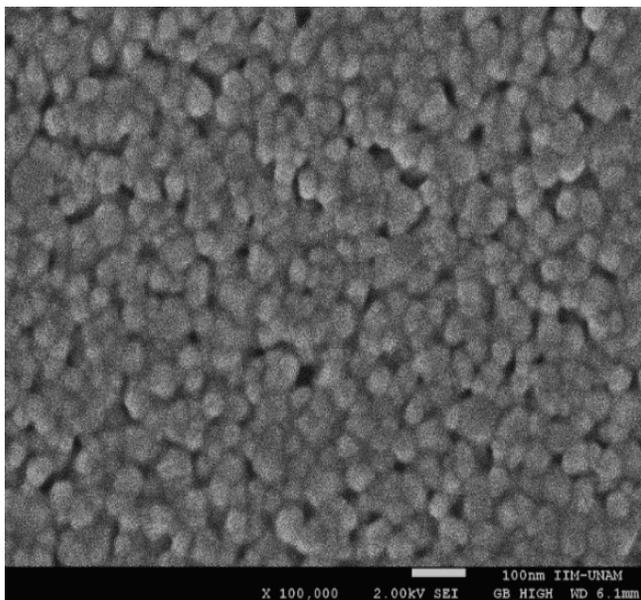


Figura 61 Imagen SEM de película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a  $900^\circ\text{C}$  mediante spin-coating.

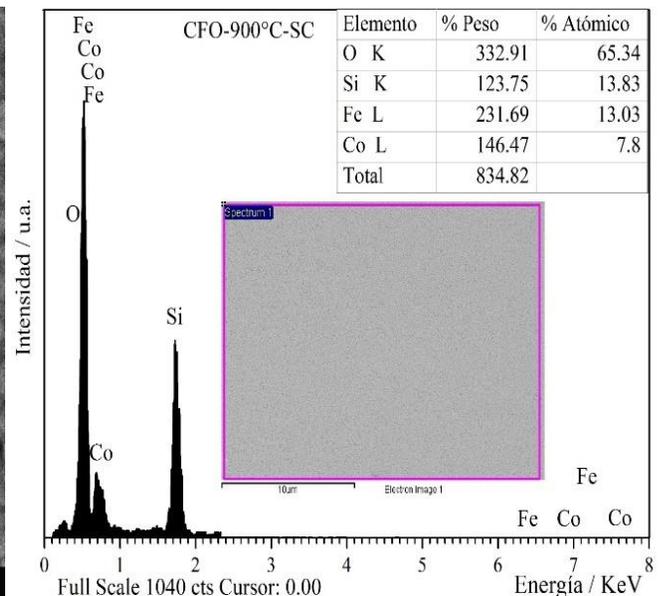


Figura 62 Microanálisis químico por EDX para la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a  $900^\circ\text{C}$  mediante spin-coating.

El espectro de dispersión de energía de los átomos asociados a la muestra, indican la presencia átomos de Fe, Co, O, y Si el cual corresponde al sustrato, ver Figura 62. La razón en porcentaje atómico Fe/Co es de 1.67, la cual debería acercarse a 2, indicando deficiencias en iones metálicos. Esto podría indicar cambios en la estequiometría de iones metálicos durante la síntesis del precursor polimérico de CFO

### Análisis químico.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una de las técnicas que permiten identificar el estado de oxidación y la composición química de un compuesto con gran precisión. El espectro XPS asociado a la película de CFO depositada sobre cuarzo amorfo a  $700^\circ\text{C}$  mediante PLD con un espesor de  $500\text{ nm}$  se muestra en la Figura 63 a).

El espectro extendido está conformado por emisión de fotones provenientes del núcleo asociados a O 1s, (Co, Fe) 3s, (Co, Fe) 3p y (Co, Fe) 2p junto con la emisión de electrones Auger asociados al Fe LMM y O KLL. El pico asociado al O 1s presenta una posición constante ubicada alrededor de 529 eV (Figura 63 b)). En la Figura 64 a) se presenta el espectro XPS del Co<sub>2p</sub> donde coexisten dos picos en 779 y 795 eV asociados a los niveles electrónicos Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub>. Adicionalmente, el espectro de Co<sub>2p</sub> presenta un pico definido en 802 eV el cual confirma que el cobalto está presente como Co<sup>2+</sup>. Z. Zou *et al.*[68] reporta que en el espectro XPS de la ferrita de cobalto posee picos con energía de 779.82 y 781.40 eV los cuales están asociados a la presencia de iones de Co<sup>2+</sup> en sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente.

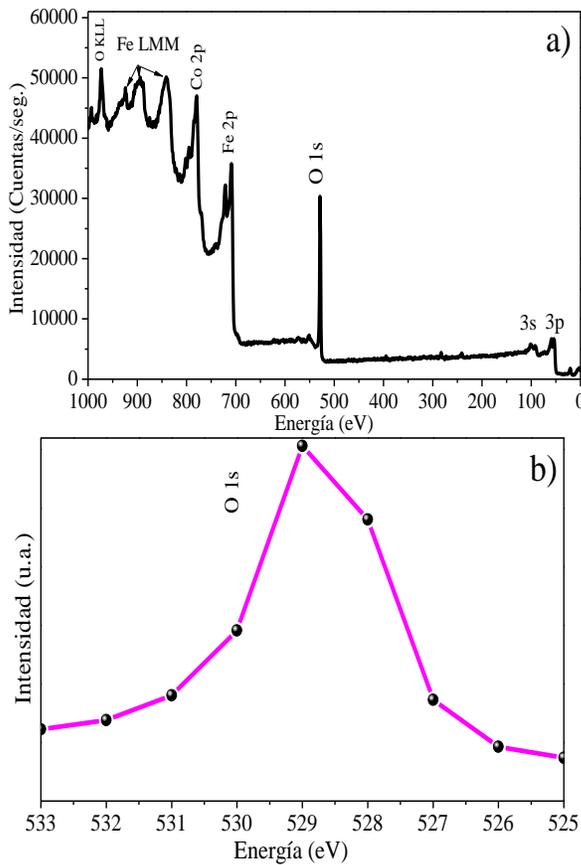


Figura 63 a) Espectro XPS extendido de la ferrita de cobalto depositada sobre cuarzo amorfo a 700 °C mediante PLD, b) espectro O 1s de la película de CFO.

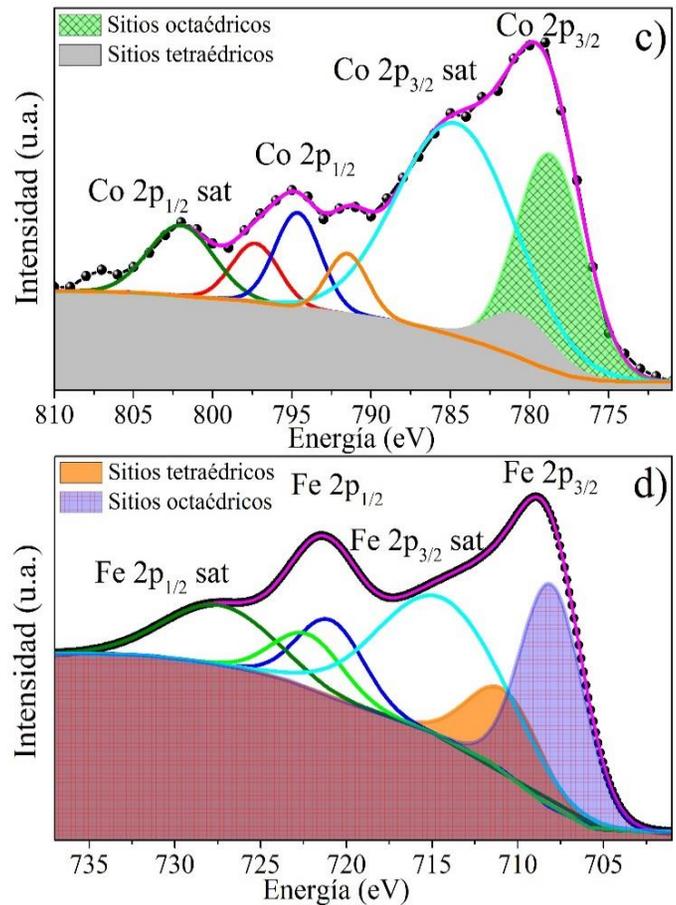


Figura 64 Espectro XPS (c) Co<sub>2p</sub>, (d) Fe<sub>2p</sub> de la ferrita de cobalto depositada sobre cuarzo amorfo a 700 °C mediante PLD.

En la Figura 64 c), la deconvolución del orbital Co 2p<sub>3/2</sub> mediante curvas gaussianas y con una línea base tipo Shirley muestran que los picos se posicionan alrededor de 781.2 eV para iones Co<sup>2+</sup> en sitios tetraédricos, mientras que para los iones Co<sup>2+</sup> en sitios octaédricos se posiciona alrededor de 778.9 eV. Con el área bajo estas dos curvas sombreadas en el espectro es posible estimar el porcentaje atómico de Co<sup>2+</sup> en sitios tetraédricos y octaédricos. A primera vista se aprecia que la mayoría de iones Co<sup>2+</sup> se encuentran en sitios octaédricos, mientras que estos iones se encuentran en menor proporción distribuidos en sitios tetraédricos dentro de la estructura espinela. Existe la posibilidad que el cobalto pueda cambiar su estado de oxidación de Co<sup>2+</sup> a Co<sup>3+</sup> siempre y cuando este cambio de oxidación se vea

compensado eléctricamente con la reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , o por la migración de  $Co^{2+}$  hacia sitios tetraédricos.

En la Figura 64 d) se muestra el espectro asociado al Fe 2p el cual presenta dos picos no simétricos con energía de 709 y 721.3 eV asociados al Fe  $2p_{3/2}$  y Fe  $2p_{1/2}$  con una diferencia de separación de 13 eV. La presencia del pico alrededor de 730 eV indica la presencia de Fe con estado de oxidación 3+ libre de otro estado de oxidación para el hierro[69,70]. En diversos estudios reportados confirman que los dobletes del Fe  $2p_{3/2}$  con energías de 710.65 eV y Fe  $2p_{1/2}$  con energía de 724.23 eV están asociados con la contribución de  $Fe^{3+}$  en sitios octaédricos, mientras que los dobletes del Fe  $2p_{3/2}$  con energías de 713.65 eV y Fe  $2p_{1/2}$  con energía de 725.36 eV están asociados con la contribución de iones  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos[68,71]. Tomando en consideración los reportes previos, a partir de la descomposición del pico Fe  $2p_{3/2}$  en dos contribuciones asociadas a los sitios tetraédricos y octaédricos localizados en 708 and 711 eV, respectivamente, se estimó el porcentaje atómico de  $Fe^{3+}$  en sitios octaédricos ( $A_{Td}/A_{Oh}$ ), el cual fue del 65%. Por tanto, el 35% de  $Fe^{3+}$  están distribuidos en sitios tetraédricos

En una espinela inversa el 100% de átomos de  $Co^{2+}$  están en sitios octaédricos ( $x=0$ ), mientras que en una espinela normal el 100% de  $Co^{2+}$  se encuentra en sitios tetraédricos ( $x=1$ ), *se deduce que el parámetro de inversión x puede definirse como el porcentaje de ocupación de iones de cobalto en sitios tetraédricos*. Este parámetro de inversión  $x$  puede ser estimado mediante XPS considerando que para una espinela inversa el porcentaje de  $Fe^{3+}$  es igual en sitios  $O_h$  y  $T_d$ , y que en una espinela normal todos los  $Fe^{3+}$  se encuentran en sitios  $O_h$ . Considerando esto junto con la distribución de cationes de la ecuación 1.14 se tiene que el porcentaje de iones  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos es,

$$\%Fe_{T_d} = \left(\frac{1-x}{2}\right) * 100. \quad 3.3)$$

Para  $x=1$  corresponde a espinela normal  $(Co^{2+})_{T_d}[Fe_2^{3+}]_{O_h}O_4$ , mientras que cuando  $x=0$  corresponde a una espinela inversa  $(Fe^{3+})_{T_d}[Co^{2+}Fe^{3+}]_{O_h}O_4$ . Una vez que se determinó el  $\%Fe_{T_d} = 35\%$ , se procedió a estimar el grado de inversión  $x$ , el cual fue de 0.3 dando una distribución catiónica dada por  $(Co_{0.3}Fe_{0.7})_{Td}[Co_{0.7}Fe_{1.3}]_{Oh}O_4$ , que es muy cercana al grado de inversión obtenida mediante Raman.

### 3.1.4 Monocapa Titanato de Bario (BTO).

La película de BTO fue depositado sobre sustrato de cuarzo con recubrimiento de ITO a 500°C con un espesor de 450 nm. Las películas fueron analizadas con Difracción de Rayos X de incidencia en haz rasante (GIXRD) en un ángulo de 0.5° a una razón de 0.5°/min. En la Figura 65 se muestra el patrón de difracción del compuesto ITO/BTO, donde se indexan las reflexiones de Bragg correspondientes al sistema hexagonal del BTO con un parámetro de red  $a=b=5.723 \text{ \AA}$ , y  $c=13.964 \text{ \AA}$ , según la base de datos 01-082-1175. Adicionalmente se indexan los picos de difracción del ITO correspondiente a la estructura cubica centrada en el cuerpo con un parámetro de red  $a_0=10.13 \text{ \AA}$ . El tamaño de partícula estimado fue de 16.7 nm, esto fue determinado empleando la fórmula de Scherrer a partir del ajuste a una curva gaussiana de los datos del pico de mayor intensidad centrado alrededor de 31.3°.

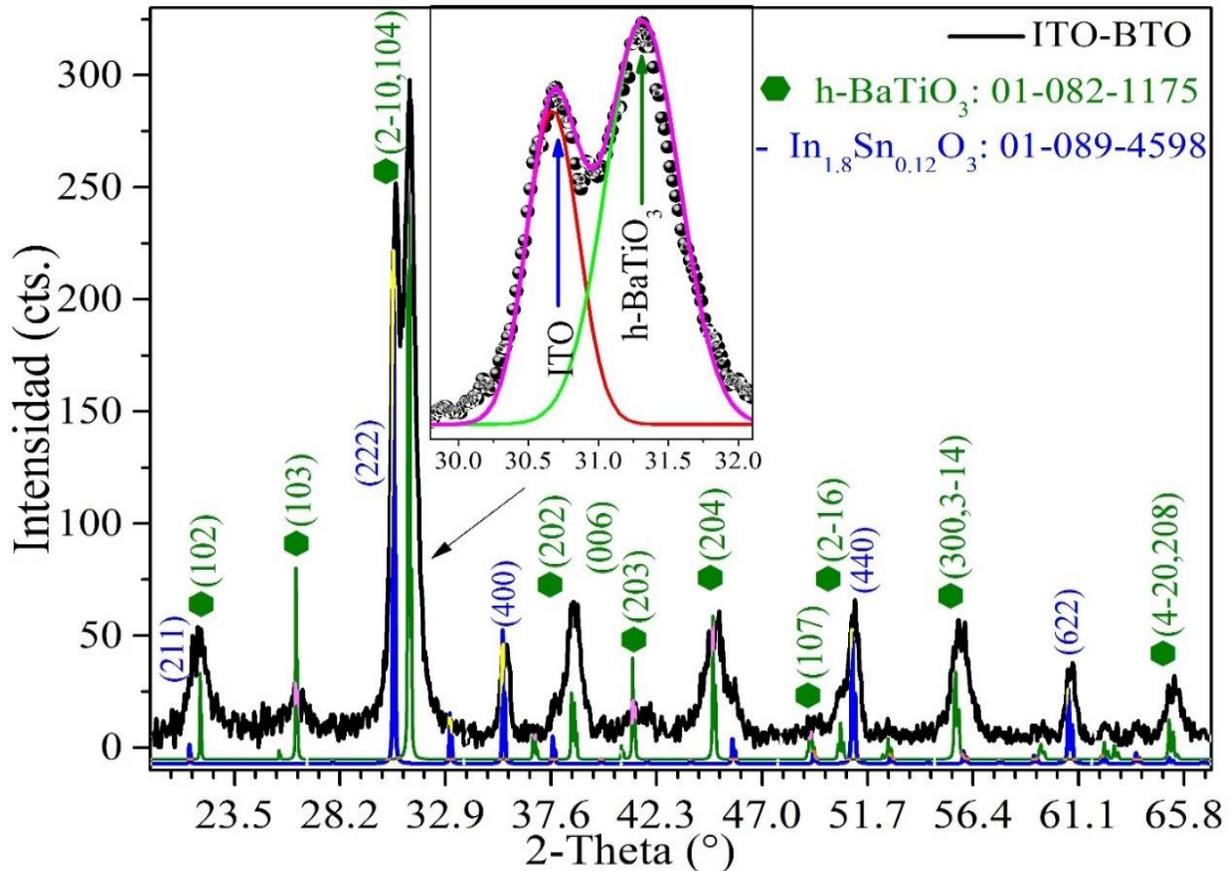


Figura 65 Patrón de difracción del titanato de bario depositado sobre cuarzo recubierto con ITO. Los planos cristalográficos de la fase de hexagonal del BTO e ITO se superponen entre sí.

El espectro Raman del sistema ITO/BTO concuerda con las bandas Raman del titanato de bario presente en fase tetragonal, ver Figura 66. Adicionalmente coexiste una banda bien definida en  $630\text{ cm}^{-1}$ , y otra banda extendida alrededor de  $800\text{ cm}^{-1}$ . La banda alrededor  $630\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a: (1) al estiramiento a lo largo del enlace Ti-O del óxido de titanio[39], (2) esfuerzos en regiones de frontera de grano[72], y (3) presencia de fase hexagonal del BTO.

Según el diagrama de fases del BTO[40], la estructura cristalina hexagonal del BTO se obtiene por arriba de  $1460^\circ\text{C}$  pero puede llegar a estabilizarse en forma metaestable a temperaturas inferiores. Es común la formación de esta fase en películas mediante métodos como sputtering [73], y deposición física en fase vapor[74]. La banda alrededor de  $630\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a la fase hexagonal de BTO (H-BTO) en coincidencia con los resultados de DRX. Para la banda extendida en  $800\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la formación de fase amorfa de BTO de acuerdo con estudios reportados en este tipo de películas obtenidas con el método de PLD [75].

En resumen, mediante espectroscopia Raman se identifica localmente la existencia de al menos dos fases asociadas a la estructura tetragonal y H-BTO, con evidencias de la formación de una fase amorfa del BTO, mientras que los resultados de DRX confirman la existencia de H-BTO como fase mayoritaria.

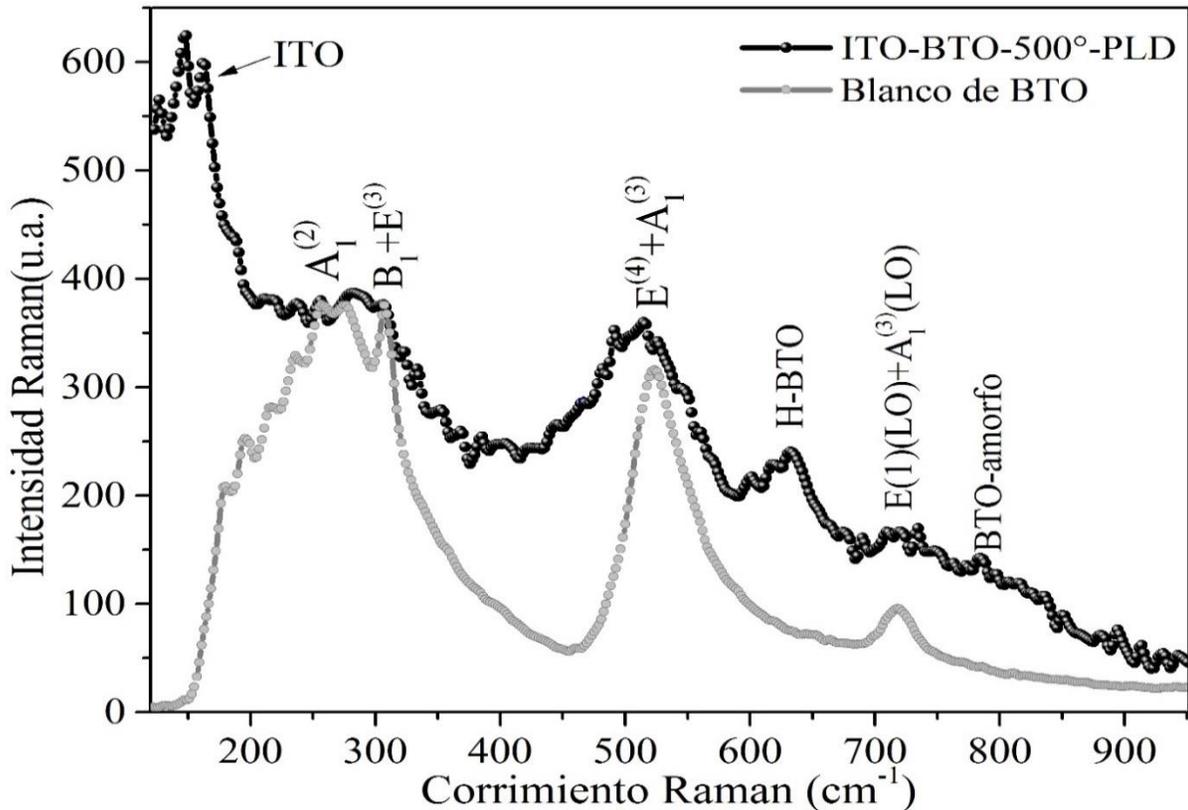


Figura 66 Espectro Raman del titanato de bario depositado sobre la capa de ITO en comparación con las bandas del BTO con estructura tetragonal.

El titanato de bario en fase hexagonal presenta una temperatura de Curie a una temperatura de 77 K con propiedades ferroeléctricas a bajas temperaturas. Mediante estas condiciones de depósito no se logró obtener la fase tetragonal ferroeléctrica del BTO como fase mayoritaria, y la desventaja de tener la fase hexagonal del BTO es que reduce las propiedades ferroeléctricas.

#### *Microestructura superficial.*

En la superficie de la película de BTO obtenida por PLD depositada a 500 °C se forman agregados circulares de diferentes diámetros (1  $\mu\text{m}$ -100 nm) con una superficie irregular y rugosa (Figura 67). Las imágenes de SEM indican que en el interior de los agregados se forman granos menores a 50 nm. Esta microestructura irregular se debe al fenómeno de salpicado (splashing) que se genera durante la interacción del láser con la superficie del blanco, y que puede ser originada por la alta porosidad del blanco, y la alta energía del láser. En los depósitos se buscó reducir las irregularidades superficiales de la película disminuyendo la energía del láser, sin embargo, no se logró eliminar completamente. El blanco de BTO fue obtenido a partir de un blanco de sputtering adquirido comercialmente.

En el espectro de dispersión de energía de rayos X se identifican los elementos asociados al Ba, Ti, O y Si (Figura 68). Los valores de porcentaje en peso, y porcentaje atómico cuantifican una mayor concentración de átomos de bario, indicando pérdidas de átomos de titanio. La región donde se analizó la composición química se encuentra en el interior del espectro de la Figura 68, lo cual indica la formación de gotas de unas cuantas micras y alta rugosidad. Esto explica porque los espesores sean diferentes de una región a otra cuando fueron medidos por perfilometría, encontrándose espesores que van desde 450 nm en las regiones homogéneas de la película y hasta 800 nm para las regiones altas donde se generan cúmulos o gotas.

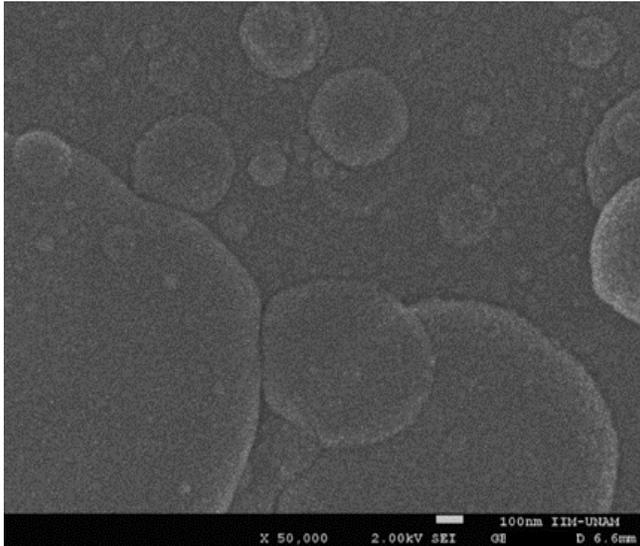


Figura 67 Micrografías SEM de la película de BTO depositada a 500 °C sobre sustrato de cuarzo amorfo.

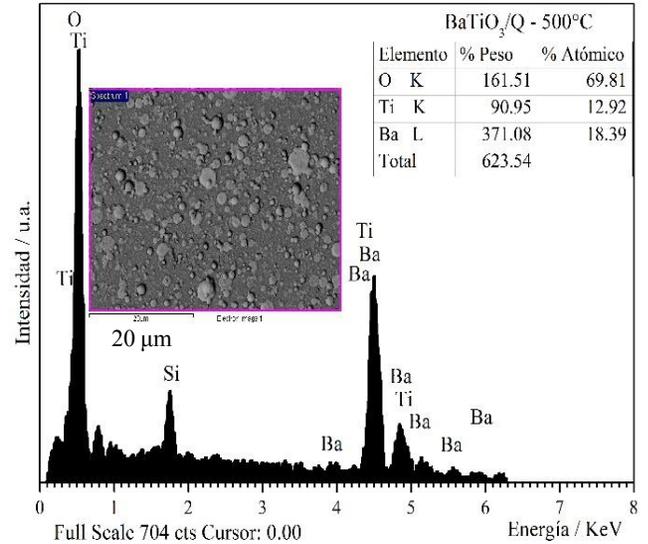


Figura 68 Microanálisis químico de los elementos presentes en la película de BTO.

Además, esto podría justificar porque las intensidades de DRX son mayores para la capa de BTO, seguida de la intensidad del ITO, y en menor intensidad la de la capa de CFO.

### 3.1.5 Bicapa ITO/CFO/BTO.

En la bicapa ITO/CFO/BTO se superponen los planos cristalográficos asociados a la estructura FCC de la ferrita de cobalto, hexagonal (BTO), y cúbica (ITO), como se observa en la Figura 69. Para la capa de BTO, se confirma la presencia de una fase cristalina de tipo hexagonal del titanato de

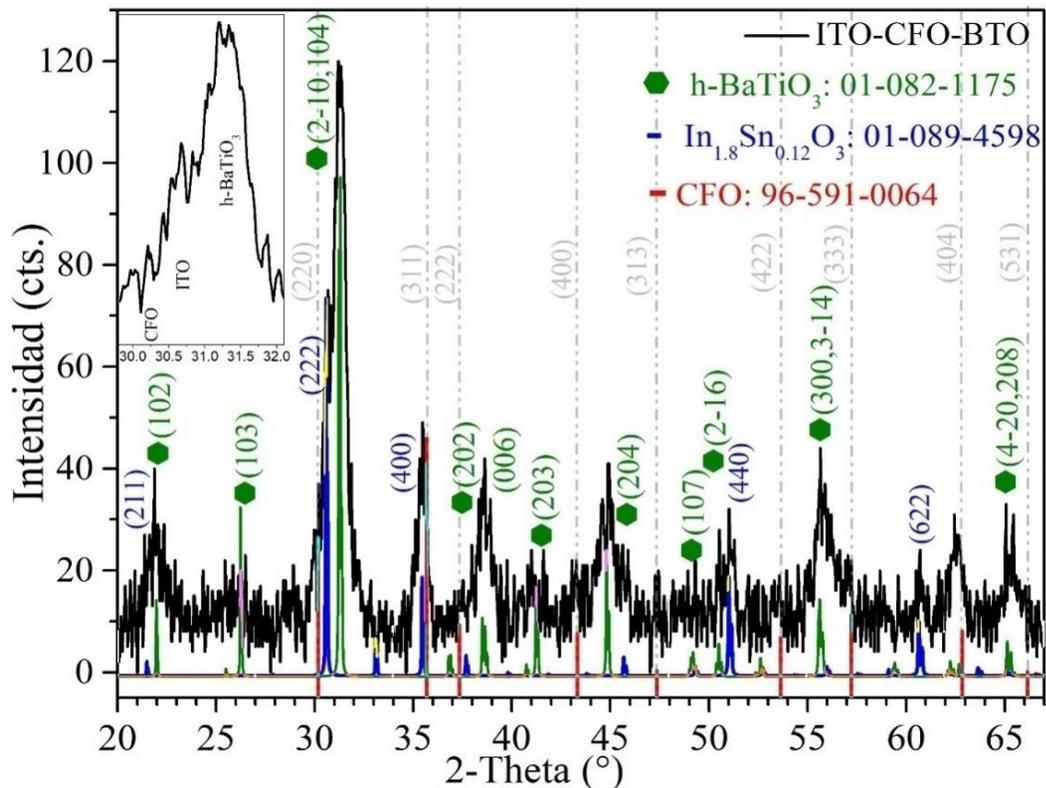


Figura 69 Difractograma de compuesto ITO-CFO-BTO depositado por PLD. Se indexan las líneas de difracción del ITO, CFO y H-BTO. Los hexágonos representan al H-BTO mientras que las líneas punteadas hacen referencia a las reflexiones de Bragg de CFO.

bario( $\text{Ba}_6\text{Ti}_6\text{O}_{18}$ ) con parámetro de red  $a=b=5.7238 \text{ \AA}$ ,  $c=13.9649 \text{ \AA}$  ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ) correspondiente al grupo espacial P 63/m (194). Se indexan los picos de difracción del recubrimiento de ITO como líneas continuas. Las líneas punteadas corresponden a la indexación de los planos cristalográficos del CFO.

En la Figura 70 se muestra el espectro Raman el cual está constituido por la superposición de modos vibracionales asociados a la estructura espinela del CFO, y tetragonal del BTO.

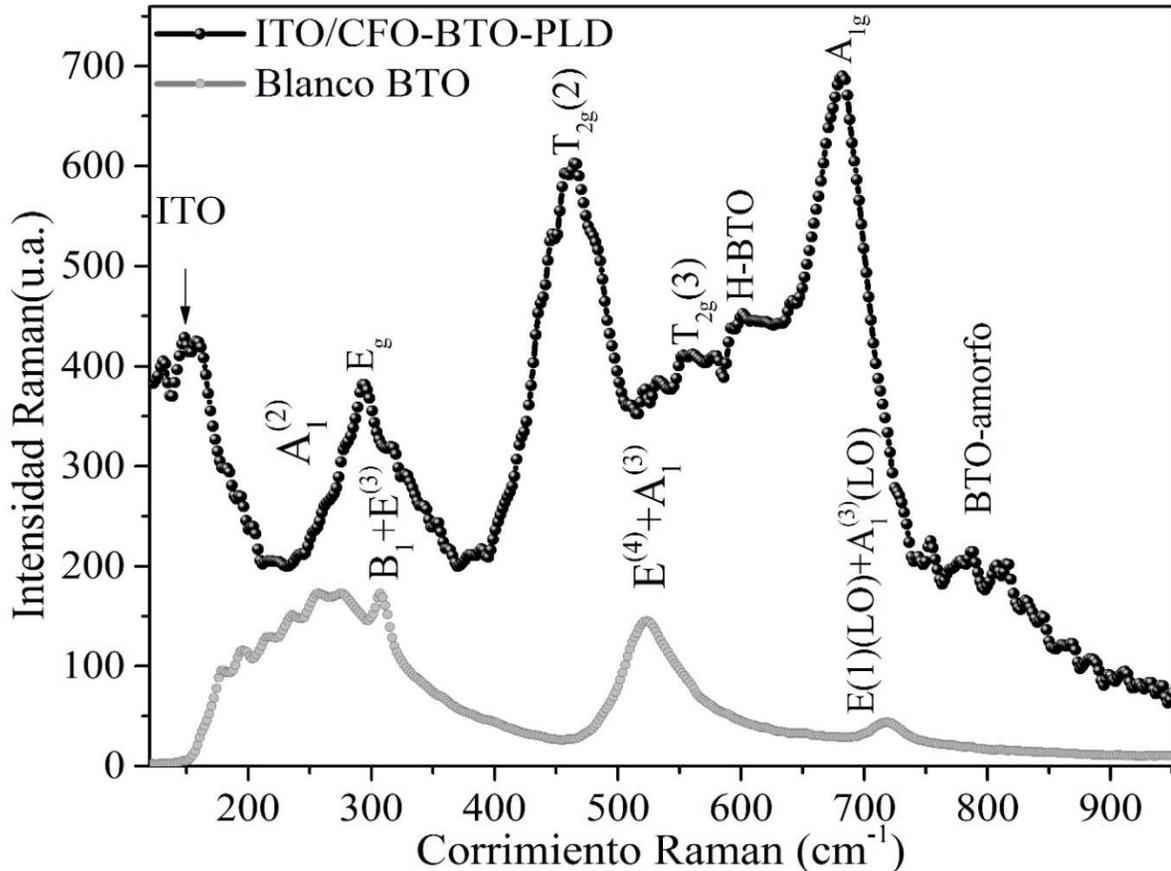


Figura 70 Espectro Raman del compuesto ITO-CFO-BTO. El espectro de BTO con las bandas asociadas a la estructura tetragonal se añade para la comparación con la bicapa.

Adicionalmente, se observa una banda alrededor de  $610 \text{ cm}^{-1}$ , la cual, en varios estudios, se sostiene que está asociada a la fase hexagonal [76,77], mientras que a valores de  $820 \text{ cm}^{-1}$  se muestra otra banda amplia en la que algunos autores consideran está asociada a la fase amorfa del BTO [75]. Localmente la señal Raman es más intensa para la capa de CFO, mientras que para el BTO la señal se atenúa. Esto indica mayor cristalinidad local de la película de CFO en comparación a la película de BTO.

### 3.1.6 Tricapa CFO/BTO/CFO.

Para la tricapa ITO/CFO/BTO/CFO en la Figura 71 muestra el patrón de difracción de la capa ferrimagnética (CFO), el recubrimiento de ITO, y la estructura hexagonal asociada al BTO. En este difractograma se observa que la intensidad de DRX de la ferrita de cobalto empieza a ser comparable respecto a la intensidad del ITO, principalmente los planos cristalográficos (311), (400), y (404) esto es debido a que en este sistema existen dos capas de CFO de 500 nm.

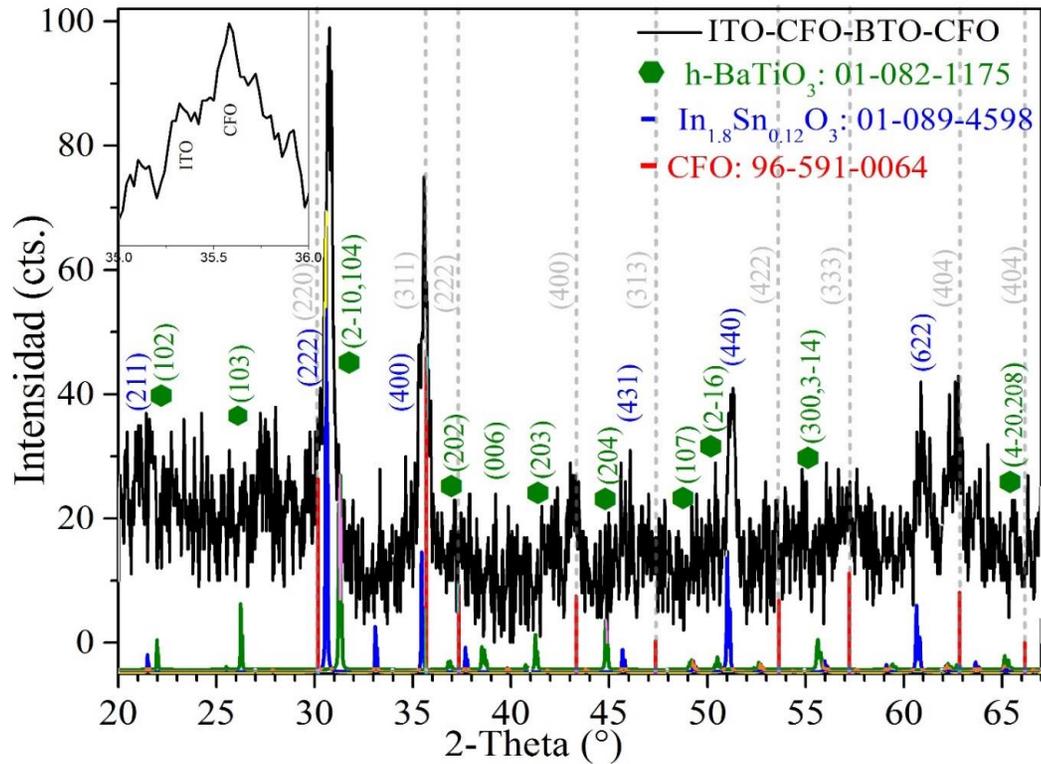


Figura 71 Patrón de difracción del compuesto CFO-BTO-CFO depositado sobre el electrodo de ITO mediante PLD.

El espectro Raman asociado a la tricapa muestra la superposición de los modos vibracionales asociados a la estructura espinela ( $A_{1g}$ ,  $3T_{2g}$ ,  $E_g$ ), y los modos vibracionales ( $A_1^{(1)}$ ,  $B_1 + E_1^{(3)}$ ) asociados a la fase tetragonal del BTO, Figura 72.

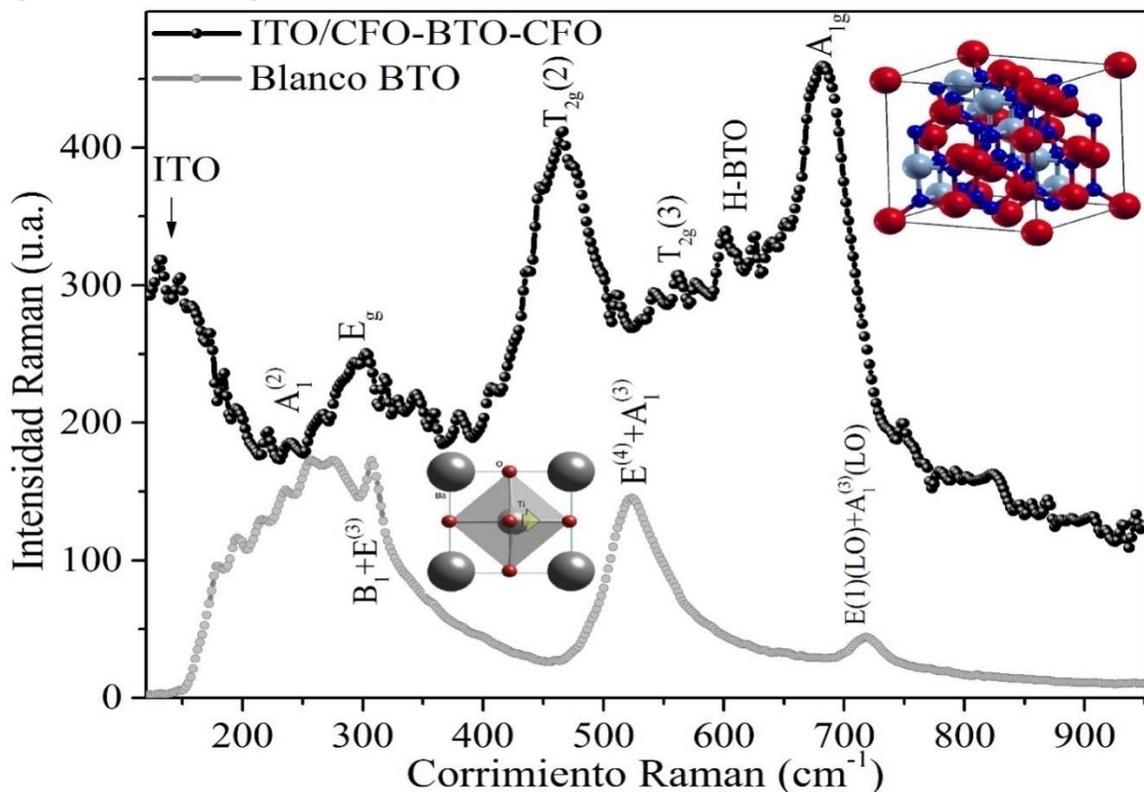


Figura 72 Espectro Raman del compuesto ITO/CFO-BTO-CFO depositada mediante PLD.

Adicionalmente, se presenta una banda alrededor de  $620\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a uno de los modos vibracionales asociados a la estructura hexagonal del BTO. Así mismo se identifica una banda levemente pronunciada alrededor de  $820\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada al BTO con estructura amorfa.

### 3.2 Propiedades magnéticas.

#### 3.2.1 Distribución catiónica y ciclo de magnetización del blanco de CFO.

La espectroscopia Mössbauer es una técnica empleada para estudiar la estructura magnética local mediante la absorción y reemisión de rayos gamma en una muestra rica en hierro a través del análisis del estado de oxidación de los átomos de Fe y la distribución de cationes en ferritas con estructura espinela. El espectro Mössbauer del blanco de CFO está conformado por dos sextetos que se ajustan a los datos experimentales como se muestra en la Figura 73. El sexteto más extendido  $S_B$  (azul) está relacionado con a la población de Fe en sitios octaédricos, mientras que el sexteto reducido  $S_A$  (verde) está relacionado con los iones Fe en sitios tetraédricos. Los valores de campo magnético hiperfino obtenidos son;  $H_A=479.95\text{ KOe}$ ,  $H_B=506.11\text{ KOe}$  y de corrimiento isomérico  $IS_A=0.153\text{ mm/s}$ ,  $IS_B=0.319\text{ mm/s}$ .

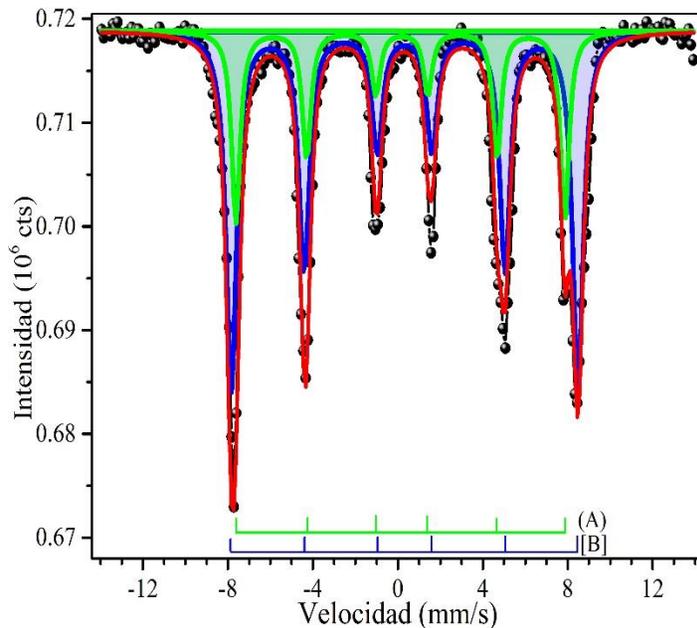


Figura 73 Sexteto Mössbauer del blanco de CFO obtenido por co-precipitación química y sinterizado a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (A) Sexteto asociado a sitios tetraédricos, y [B] Sexteto asociado a sitios octaédricos.

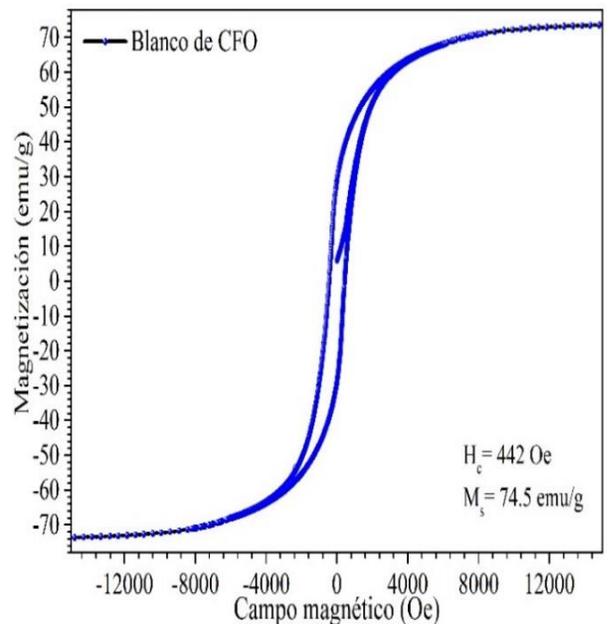


Figura 74 Ciclo de magnetización del blanco de CFO obtenido vía síntesis por co-precipitación química y sinterizado a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El corrimiento isomérico (IS) está relacionado con la densidad electrónica de la capa  $s$  del núcleo de hierro, y este parámetro es muy sensitivo al estado de oxidación y al ambiente de coordinación[78]. Varios autores han discutido la relación del número de coordinación con el corrimiento isomérico[79–81]. En la coordinación del hierro con el oxígeno se ha encontrado que el corrimiento isomérico del  $\text{Fe}^{2+}$  en sitios octaédricos y tetraédricos se encuentran en el rango de  $1.02\text{-}1.19\text{ mms}^{-1}$  y  $0.80\text{-}0.98\text{ mms}^{-1}$  a  $298\text{ K}$ , respectivamente. El corrimiento isomérico del  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios octaédricos y tetraédricos está en el rango de  $0.34\text{-}0.50\text{ mms}^{-1}$  y  $0.12\text{-}0.32\text{ mms}^{-1}$ , respectivamente.

En base a lo reportado en la literatura, los valores de  $IS_A$  y  $IS_B$  confirman que el hierro se encuentra únicamente en su estado de oxidación  $3+$  para el blanco de CFO. Por tanto, el cobalto debe encontrarse únicamente en su estado de oxidación  $2+$ . Cuando este material se deposita como película se encuentra que el Fe y Co poseen estados de oxidación  $3+$  y  $2+$  según resultados de XPS, respectivamente. Adicionalmente, el porcentaje de ocupación de  $Fe^{3+}$  en los sextetos asociados a sitios octaédricos y tetraédricos fue de 69.4 % y 30.6 %, esto fue estimado mediante la cuantificación del área de cada una de las curvas Lorentzianas, respectivamente.

A partir de la razón de áreas de los sextetos A y B,  $r = A_A/A_B$ , puede estimarse el parámetro de inversión  $x$  empleando la siguiente relación en función de  $r$ ;  $x = (1 - r)/(1 + r)$ , asumiendo que la fracción de retroceso ( $f_B/f_A$ ) es igual a 1 a temperatura ambiente[82]. Mediante espectroscopia Mössbauer se obtuvo el parámetro de inversión  $x$  igual a 0.38 para el blanco de CFO con una distribución de cationes del tipo  $(Co_{0.38}Fe_{0.62})_{Td}[Co_{0.62}Fe_{1.38}]_{Oh}O_4$ . Mientras que por espectroscopia Raman para este mismo blanco se estima un grado de inversión de 0.39 con la distribución catiónica de  $(Co_{0.39}Fe_{0.61})_{Td}[Co_{0.61}Fe_{1.39}]_{Oh}O_4$  con buena aproximación entre ambas técnicas.

Con esto se confirma que la distribución catiónica, bajo ciertas condiciones de depósito, se puede heredar del blanco a la película mediante el método de laser pulsado, y por lo tanto no se presenta la oxidación de iones metálicos. Los resultados de XPS para la película obtenida por PLD con el blanco de CFO muestran una ocupación de  $Fe^{3+}$  del 65% en sitios octaédricos, mientras que en sitios tetraédricos fue del 35%. Aunque son sistemas diferentes, el porcentaje de ocupación de  $Fe^{3+}$  en los sitios de coordinación es muy cercano.

Adicionalmente se puede estimar el momento magnético por unidad formula conociendo  $x$  empleando la ecuación 1.15, el cual para el blanco de CFO fue de  $4.52\mu_B$  por unidad formula.

La magnetización en unidades e.m.u./g pueden transformarse a unidades de  $\mu_B$  por molécula o unidad formula de  $CoFe_2O_4$ . Si consideramos que el momento magnético es obtenido en e.m.u., y la magnetización en e.m.u./g. Por cada gramo de  $CoFe_2O_4$  hay  $N_A$  *moleculas*/ $W_{CFO}$ . Entonces la magnetización puede expresarse por,  $\frac{MW_{CFO}}{N_A} \left(\frac{emu}{molecula}\right)$ , luego,  $1e.m.u.=1.0782*10^{20}\mu_B$ . Al transformar e.m.u. a  $\mu_B$ , se encuentra que,  $\frac{1.0782*10^{20}MW_{CFO}}{6.02214*10^{23}*0.9274*10^{-20}} \left(\frac{\mu_B}{molecula}\right)$ .

Al definir el momento magnético  $\mu$  por molécula de  $CoFe_2O_4$  se encuentra que,, donde  $W_{CFO}$  es el peso

$$\mu(\mu_B/molecula.) = \frac{M(emu/g)W_{CFO}}{5584.93} \quad 3.4$$

molecular de  $CoFe_2O_4$ [83,84].

Se analizó 1.54 mg de CFO en un campo magnético de -30 KOe a 30 KOe, con una razón de cambio de 20 Oe/seg. La magnetización de saturación para el blanco de CFO fue de 74.53 emu/g, campo coercitivo de 442 Oe, y magnetización de remanencia de 29.18 e.m.u./g como se muestra en la Figura 74. Con estos datos es posible calcular el momento magnético por unidad formula de CFO usando la ecuación 3.4, la cual fue de  $3.12\mu_B/molécula$ . Mediante espectroscopia Mössbauer se encontró un momento magnético por unidad formula de  $4.4\mu_B/molécula$ , y mediante espectroscopia Raman fue de  $4.2\mu_B/molécula$ . Esto indica que se sobre estima el momento magnético por técnicas espectroscópicas dando un valor ligeramente mayor.

## 3.2.2. Distribución catiónica y ciclo de magnetización de películas de CFO.

El análisis de la distribución catiónica en espinelas permite estimar el grado de inversión en una estructura espinela. Además, permite cuantificar la aportación de momento magnético de los iones metálicos (Fe, Co) distribuidos en sitios tetraédricos y octaédricos. Los espines de los cationes en los sitios tetraédricos son antiparalelos a aquellos distribuidos en los sitios octaédricos siguiendo el modelo de Néel. Proponemos una manera de estimar el grado de inversión mediante la deconvolución de espectros Raman para las películas de CFO como se presenta en la Figura 75 a), b) y c) siguiendo el razonamiento descrito en la sección 3.1.1. Mediante el análisis de ciclos de magnetización se determina el comportamiento ferromagnético típico de la ferrita de cobalto.

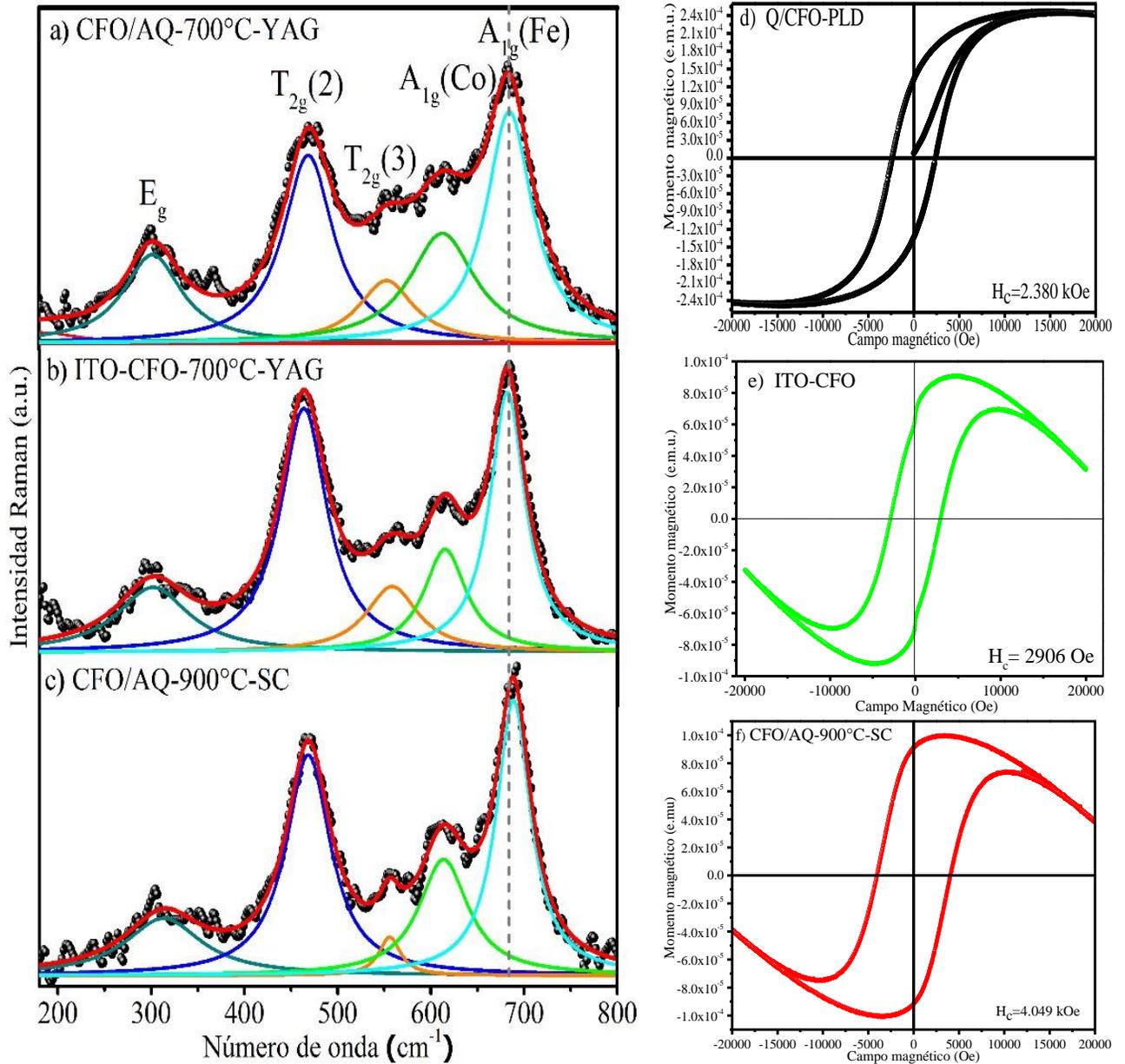


Figura 75 a), b), y c) Espectros Raman, y deconvolución mediante curvas Lorentzianas asociadas a los principales modos vibracionales de la estructura espinela para películas de CFO. d), e) Ciclos de magnetización de películas de CFO depositadas sobre cuarzo amorfo e ITO obtenidas por PLD, f) película de CFO obtenida a 900 °C mediante spin-coating.

Los grados de inversión para las películas de CFO depositada sobre cuarzo amorfo, e ITO por el método de PLD con el láser Nd:YAG fueron de 0.4, y 0.41, respectivamente. Esto indica que el grado de inversión se conserva para las mismas condiciones de depósito de las películas, mientras que para la película de CFO obtenida por spin-coating presenta un grado de inversión de 0.62 acercándose más hacia una espinela normal. Se concluye que las películas de CFO obtenidas por ambos métodos, poseen una estructura tipo espinela mixta con diferentes grados de inversión, sin la presencia de alguna fase secundaria como lo confirman las técnicas de DRX, y espectroscopia Raman.

Por otro lado, las mediciones de VSM indican que el campo coercitivo es mayor en las películas depositadas por spin-coating (4 KOe) en comparación con las obtenidas mediante ablación laser las cuales presentan valores de coercitividad menor. En el ciclo de histéresis de la monocapa de CFO sobre ITO, se deforma en la región cercana a la magnetización de remanencia similar a una cintura de avispa, Figura 75 e). Este comportamiento es conocido en inglés como wasp-waisted hysteresis loop, y algunos autores lo asocian con una mezcla de granos de tipo superparamagnético y monodominio [85,86], esto confirma que las películas obtenidas están constituidas por una amplia distribución de tamaño de grano (partícula), por lo que se tienen diferentes comportamientos que van desde el superparamagnetismo pasando por monodominos hasta partículas multidominio.

Tabla 9 Comparación de la estimación del grado de inversión  $x$ , momento magnético por unidad formula  $\mu/u.f.$  para técnicas espectroscópicas, y parámetros obtenidos del ciclo de histéresis mediante VSM.

Muestra	E. Raman		XPS		E. Mössbauer		VSM		
	$x$	$\mu/u.f.$	$x$	$\mu/u.f.$	$x$	$\mu/u.f.$	$\mu/u.f.$	$M_s$	$H_c(KOe)$
CFO-blanco	0.39	4.56	-	-	0.38	4.4	3.12	75.4 e.m.u./g	0.442
Q-CFO(PLD)	0.4	4.6	0.3	4.2	-	-	-	$2.4 \cdot 10^{-4}$ e.m.u.	2.38
Q-CFO(SC)	0.62	5.48	-	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$ e.m.u.	4.04
ITO-CFO(PLD)	0.41	4.64	-	-	-	-	-	$9 \cdot 10^{-5}$ e.m.u.	2.9

### 3.6.4 Caracterización magnética de compósitos ME.

Los ciclos de magnetización de los sistemas compósito bicapa CFO/BTO y tricapa CFO/BTO/CFO fueron medidos a temperatura ambiente con las mismas condiciones de medición, ver Figura 76. La respuesta magnética de la película de BTO depositada a 500 °C sobre sustrato de ITO presenta un comportamiento tipo diamagnético, es decir hay una dependencia lineal de la magnetización en función del campo magnético con pendiente negativa, mientras que la respuesta magnética de los compósitos se debe a la capa ferrimagnética de CFO. En la monocapa de CFO obtenida a 700 °C depositada sobre ITO observan campos coercitivos de 3.1KOe y magnetización de saturación de  $9 \times 10^{-5}$  e.m.u. El campo coercitivo en los compósitos se incrementa alrededor de 6 veces en comparación con la coercitividad del blanco sinterizado, el cual presenta un campo coercitivo de 442 Oe, ver Figura 74. Este incremento de campo coercitivo está asociado con el incremento de la anisotropía magnética originada por la amplia distribución de tamaño de grano donde se presentan comportamientos superparamagnéticos, monodominio y multidominio, además de esfuerzos originados por el desorden en la microestructura. En este trabajo empleamos los valores de coercitividad y magnetización de saturación para estimar la constante de anisotropía  $K$  mediante la relación  $H_c = 0.96 K/M_s$ .

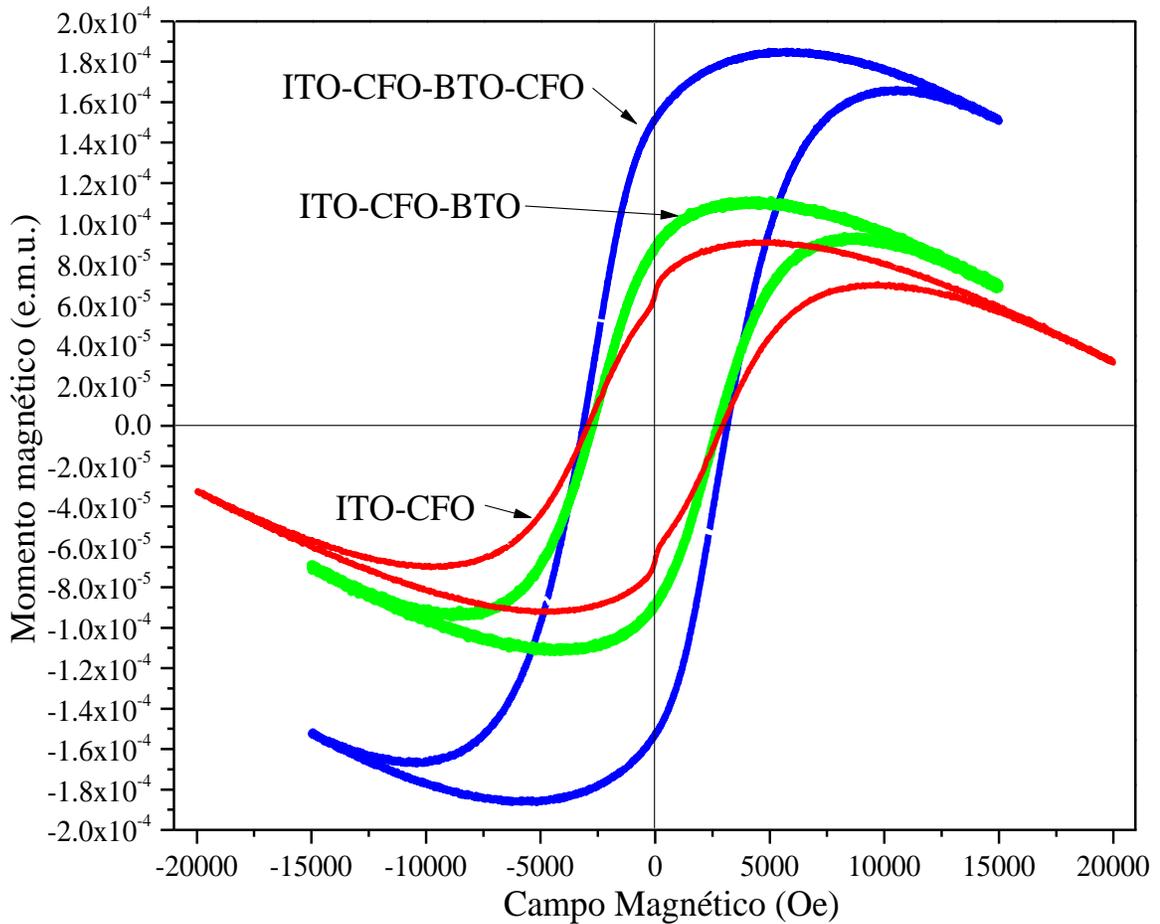


Figura 76 Los ciclos de magnetización de la película de CFO, bicapa CFO/BTO y tricapa CFO/BTO/CFO depositados sobre sustrato con recubrimiento de ITO,

Dado que la película es un sistema policristalino formado por granos y fronteras de grano con una estructura de dominio definida, y que a su vez el método de PLD genera una amplia distribución de tamaño de grano con un promedio de 100 nm de acuerdo con imágenes SEM. Asumimos en una primera aproximación que el comportamiento tipo monodominio contribuye al incremento del campo coercitivo. En el sistema bicapa ITO/CFO/BTO el campo coercitivo se reduce levemente a 2.79 KOe sin cambios significativos por la presencia de la capa de BTO como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10 Comparación de parámetros de campo coercitivo, magnetización de remanencia y saturación de los sistemas multicapa.

Muestra	$H_c$ (Oe)	$M_R$	$M_S$	K
CFO-sinterizado	461.8	31 e.m.u./g	74.4 e.m.u./g	35790 Oe*e.m.u./g
ITO-CFO-BTO	2790	$8.3 \times 10^{-5}$ e.m.u.	$1.1 \times 10^{-4}$ e.m.u.	0.3 Oe*e.m.u.
ITO-CFO-BTO-CFO	2980	$1.6 \times 10^{-4}$ e.m.u.	$1.8 \times 10^{-4}$ e.m.u.	0.53 Oe*e.m.u.

En la tricapa ITO-CFO-BTO-CFO el campo coercitivo se incrementa a 2.98 KOe, mientras que en la bicapa el momento magnético levemente se incrementa hasta  $1.8 \times 10^{-4}$  e.m.u..

### 3.3 Propiedades eléctricas.

En los blancos, y compósitos ME se analizó la respuesta de impedancia como función de la frecuencia, y del campo magnético empleando la configuración mostrada en la Figura 1. Como ya se mencionó las películas se depositaron sobre substratos con recubrimiento conductor (ITO) para usarlo como electrodo inferior, y recubrimiento de plata como electrodo superior, induciendo una geometría rectangular, del tipo de capacitor de placas planas, la muestra fue adherida sobre una a línea microstrip. El campo magnético fue aplicado paralelamente al plano de las películas y compósitos ME en todos los análisis de impedancia en un rango de 0-3.63 KOe.

#### 3.3.1 Blancos de PLD (CFO, BTO).

Para el blanco de CFO la parte real de la impedancia  $Z'$  presenta un comportamiento decreciente con la frecuencia, como se observa en la Figura 77. Mientras que la impedancia imaginaria presenta un máximo el cual corresponde a un proceso de relajación. La grafica de  $Z''$  presenta el pico máximo a una frecuencia determinada,  $f_{max}$ , dada por la frecuencia de relajación dipolar alrededor de 0.122 Mhz.

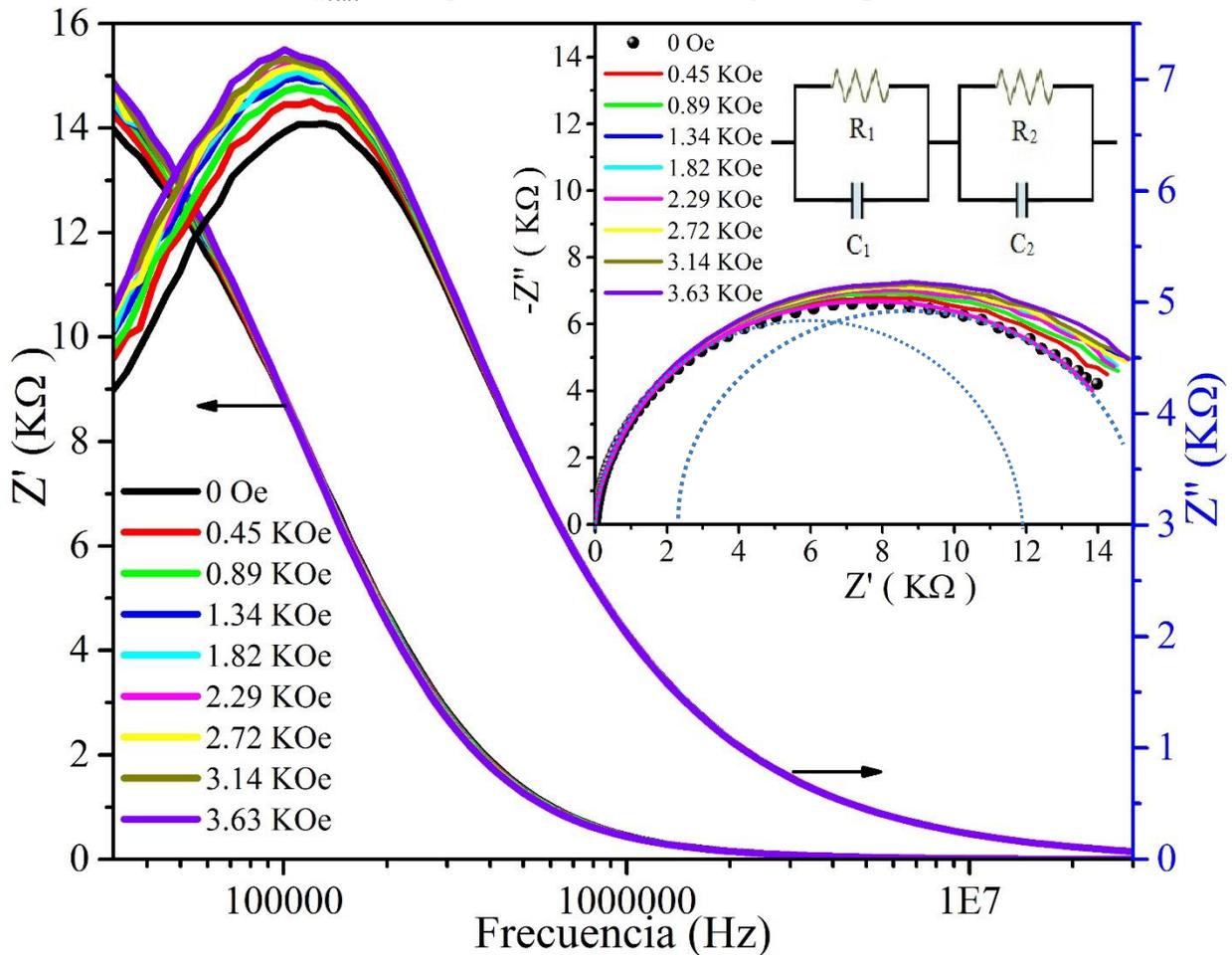


Figura 77 Impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia bajo campo magnético para el blanco de CFO.

Cada relajación dieléctrica está asociada a una o varias constantes de tiempo de relajación. Adicionalmente se realizaron estas mediciones aplicando un campo magnético constante, observando que, por debajo de 200 KHz la impedancia  $Z'$  es función del campo magnético aplicado.

La respuesta eléctrica del blanco de CFO fue modelado mediante una combinación en serie de circuitos RC en paralelo  $R_1C_1-R_2C_2$  como se muestra en la figura insertada en la Figura 78 mediante el diagrama Cole-Cole ( $Z'$  vs  $Z''$ ) de la Figura 77. Los parámetros de ajuste de R y C fueron estimados empleando el software *EIS spectrum analyzer*, los cuales se representan en la Tabla 11. Se encontró que el mejor ajuste de los datos de impedancia en el diagrama Cole-Cole corresponde a dos semicírculos superpuestos con un error porcentual menor al 1 % para valores de C y R. El ajuste a un solo semicírculo arroja un error porcentual del 2% en la estimación de C y R, además que en ciertas regiones el ajuste no coincide con los datos experimentales.

Tabla 11 Parámetros de ajuste del circuito  $R_1C_1-R_2C_2$  del blanco de CFO para diferentes intensidades de campo magnético.

H (KOe)	$R_1$ ( $\Omega$ )	$C_1$ (pF)	$R_2$ ( $\Omega$ )	$C_2$ (pF)	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$\tau_2$ ( $\mu$ s)
0	8050	106.41	6957	334.77	0.856	2.33
0.45	8657.6	105.09	6832.5	372.51	0.9098	2.54
0.89	8595.4	106.64	7155.6	355.12	0.9166	2.54
1.34	9011.1	105.58	6956.7	386.23	0.9514	2.69
1.82	8972.5	105.98	7114.1	380	0.9509	2.7
2.29	9088.6	106.3	7151.5	383.76	0.9661	2.74
2.72	8743.3	108.22	7425.2	358.19	0.9462	2.65
3.14	9246.1	107.03	7067	400.24	0.9896	2.82
3.63	8699	109.76	7783.8	342.41	0.9548	2.66

Los valores de capacitancia  $C_1$  y  $C_2$  son del orden de  $\sim 10^{-10}F$  y su posible interpretación de capacitancia corresponde a regiones de polarización en fronteras de grano [50]. Las fronteras de grano presentan mayor resistencia eléctrica en comparación con los granos indicando que son regiones menos conductoras. Los tiempos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$  están asociados a dos regiones diferentes de polarización donde,  $\tau_1$  corresponde a los granos y  $\tau_2$  a las fronteras de grano, también se observa que estos tiempos de relajación se incrementan conforme se aumenta el campo magnético aplicado. En estudios reportados en la literatura en nanopartículas de CFO obtenidas por sol-gel se estiman órdenes de magnitud para la capacitancia de  $\sim pF$ , resistencia de  $\sim K\Omega$ , y tiempo de relajación de  $\sim \mu s$  [87], donde los granos y fronteras de grano son regiones activas de polarización.

La permitividad dieléctrica compleja fue estimada a partir de los datos de impedancia y parámetros geométricos dados por la expresión [88],

$$\epsilon' = \frac{t}{\omega A \epsilon_0} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}, \quad \epsilon'' = \frac{t}{\omega A \epsilon_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}, \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad 3.1$$

Donde A es el área de los electrodos del capacitor, t es la distancia de separación de los electrodos,  $\epsilon_0=8.854187 \times 10^{-12} F/m$  es la permitividad del espacio libre,  $Z'$  y  $Z''$  es la parte real e imaginaria de la impedancia. En la Figura 78 se grafica la parte real  $\epsilon'$  e imaginaria  $\epsilon''$  de la permitividad como función de la frecuencia. A 30 Khz el valor de la constante dieléctrica es de 2200 indicando que el campo eléctrico permite polarizar los dipolos en la estructura espinela. Conforme la frecuencia se incrementa,

los dipolos eléctricos son incapaces de seguir la variación del campo eléctrico lo cual conduce a la disminución del valor de la constante dieléctrica.

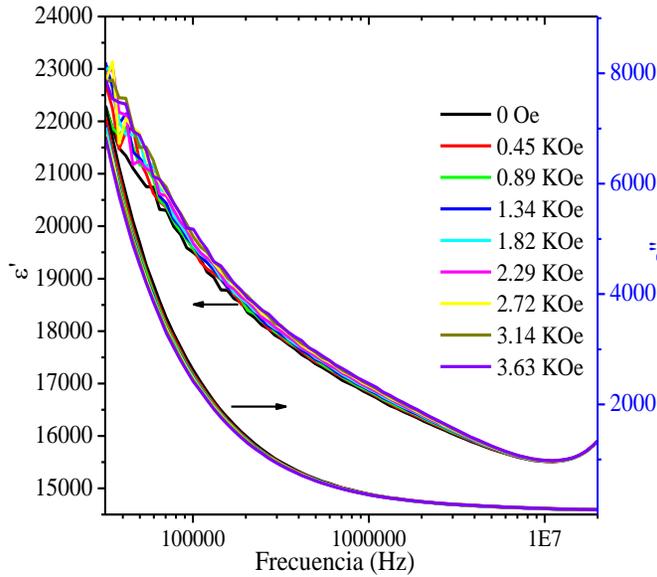


Figura 78 Permitividad dieléctrica real e imaginaria de blanco de CFO.

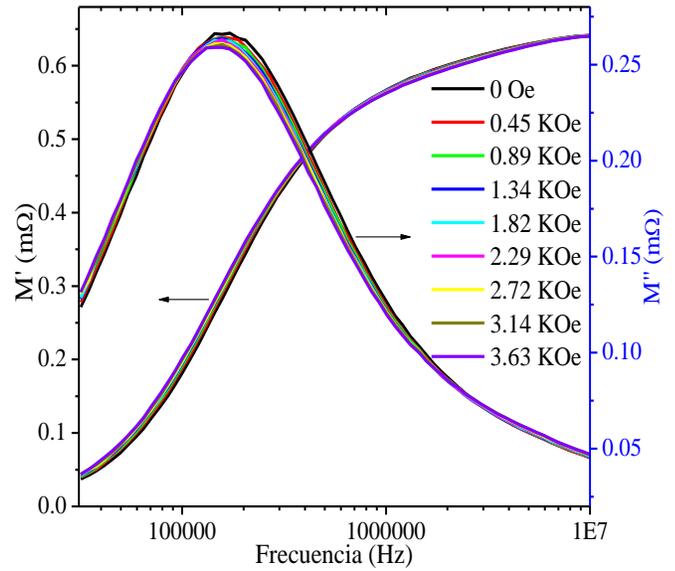


Figura 79 Módulo eléctrico real e imaginario en función de la frecuencia.

Esto muestra un comportamiento de dispersión a bajas frecuencias que puede explicarse a partir de la polarización de carga espacial generada en regiones con alta conductividad (granos), las cuales están rodeados por regiones aislantes (fronteras de grano) que inducen la acumulación de carga bajo la influencia de campo eléctrico. Ante la aplicación del campo magnético,  $\epsilon'$ , la constante dieléctrica toma distintos valores a 10 KHz dependiente del campo magnético, mientras que a frecuencias por arriba de 10MHz  $\epsilon'$  es independiente del campo magnético.

El módulo eléctrico complejo se expresa como el recíproco de la permitividad compleja  $\epsilon^*$  [89],  $M^* = j\omega C_0 Z^* = 1/\epsilon^*$ , donde  $C_0 = \epsilon_0 A/t$ , es la capacitancia en el vacío expresada en términos del área  $A$ , y separación  $t$  de los electrodos del capacitor.  $M^*$  puede expresarse en su parte real e imaginaria mediante,

$$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}, \quad M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}. \quad 3.2$$

Las pérdidas dieléctricas se originan por la interacción de un medio dieléctrico ante un campo eléctrico AC. Como resultado la energía del campo se disipa en forma de calor que se traduce en un incremento en la temperatura de la muestra policristalina. Los dipolos eléctricos inducidos por el campo eléctrico AC no son libres de rotar siguiendo la variación del campo, así las pérdidas dieléctricas se deben a la interacción del campo eléctrico y fonones [90]. Estas pérdidas están asociadas con imperfecciones en la red cristalina tales como impurezas, defectos microestructurales, fronteras de grano, porosidad, dislocaciones y vacancias. La tangente de pérdidas dieléctricas,  $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ , para la muestra policristalina de CFO decae con el aumento de la frecuencia.

En el rango de frecuencias de 32 Khz-1Mhz  $\tan \delta$  presenta variaciones con el campo magnético como se muestra en la Figura 80 reduciéndose las pérdidas dieléctricas en un 9.7% tras la aplicación de campo magnético.

El comportamiento de la conductividad AC en función de la frecuencia fue estimada mediante,

$$\sigma_{AC} = \frac{t}{A} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}, \quad 3.3$$

donde  $t$  es el espesor de la película,  $A$  es el área efectiva del electrodo,  $Z'$  y  $Z''$  es la parte real e imaginaria de la impedancia.

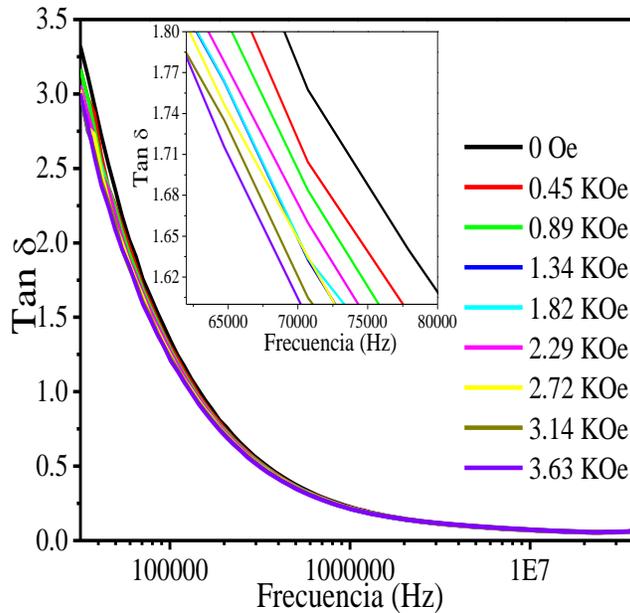


Figura 80 Tangente de pérdidas dieléctricas para el blanco de CFO.

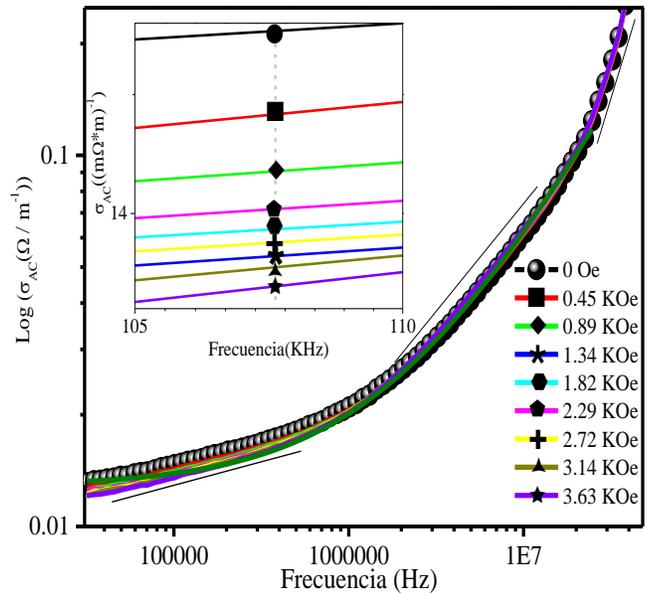


Figura 81 Conductividad AC a distintos valores de campo magnético.

La conductividad eléctrica AC tiene un comportamiento creciente con la frecuencia siguiendo la relación empírica  $\sigma_{AC}(\omega) \propto A * \omega^n$ , donde  $n$  toma valores en el rango  $0.5 < n < 1$  [91]. La conductividad eléctrica del blanco de CFO toma la forma de  $\sigma(f) = 0.0128 + 7.71 * 10^{-8} f^{0.82}$ , descrito en la Figura 81. Este comportamiento está documentado experimentalmente en ferritas la cual tienen en común el tipo de conducción por saltos electrónicos a diferencia al tipo de conducción por bandas donde  $\sigma_{AC}$  decae con el incremento de la frecuencia[92–94]. Adicionalmente la conductividad del blanco de CFO presenta tres pendientes diferentes en donde la conductividad varía con la frecuencia asociado a procesos de polarización en fronteras de grano.

La gráfica insertada en la Figura 81 se observa que la conductividad AC disminuye cuando se incrementa el campo magnético a 107 KHz. Esto puede deberse a que el campo magnético reorienta los espines atómicos de los iones metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , en sus sitios de coordinación dentro de la espinela y obliga a mantenerlos en ese estado en vez de inducir saltos electrónicos entre sitios octaédricos lo cual disminuyen la conductividad AC. Cuando la conductividad está por debajo de  $10^{-10} (\Omega m)^{-1}$  los materiales son considerados aislantes, y si la conductividad se encuentra entre  $10^{-9}$ - $10^{-2} (\Omega m)^{-1}$ , este tipo de materiales pueden considerarse como semiconductores. Si la conductividad es mucho mayor a 1  $(\Omega m)^{-1}$

<sup>1</sup> se considera un material conductor. La conductividad de CFO es dependiente de la frecuencia,  $\sigma_{AC}$  posee valores del orden de  $10^{-2} (\Omega m)^{-1}$  lo cual indican un comportamiento tipo semiconductor.

Por otra parte, para el BTO la respuesta en impedancia real  $Z'$  presenta dos relajaciones dieléctricas independientes del campo magnético como se esperaría debido a su comportamiento diamagnético del BTO, ver Figura 82.

En la representación  $Z''$  con la frecuencia se observa claramente dos picos de relajación, el primero alrededor de 596 KHz, y el segundo alrededor de 19.9 Mhz. De acuerdo con el modelo de capas, la primera relajación a bajas frecuencias está asociado con la respuesta de polarización de los granos de la muestra policristalina, mientras la segunda relajación está vinculada con la polarización en fronteras de grano a mayor frecuencia de oscilación del campo eléctrico. El espectro  $-Z''$  vs  $Z''$  muestra dos semicírculos bien definidos que pueden modelarse mediante el circuito  $R_g C_g - R_{fg} C_{fg}$  descrito en la Figura 83. El primero arco (de derecha a izquierda) posee una resistencia de  $R_g = 2Z''_{max} = 0.29 \text{ M}\Omega$ , mientras el segundo semicírculo posee una resistencia asociada a las fronteras de grano  $R_{fg} = 0.4 \text{ M}\Omega$ . La capacitancia en región granular y frontera de grano es de  $0.91 \text{ nF}$  y  $0.019 \text{ nF}$ , respectivamente.

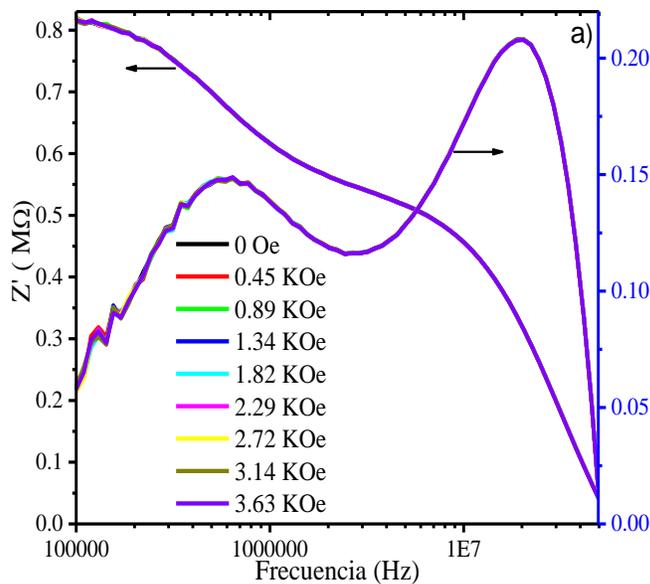


Figura 82 Impedancia compleja real e imaginaria del blanco de BTO con dos relajaciones dipolares asociadas a procesos de conducción en granos y fronteras de grano.

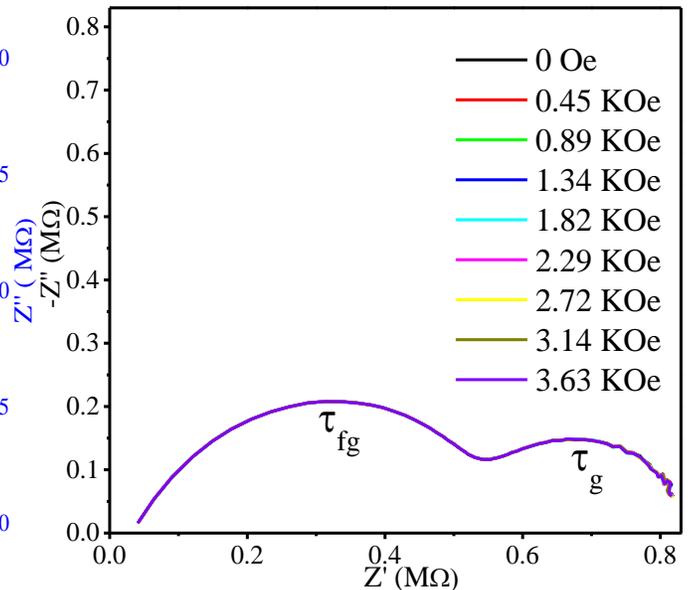


Figura 83 b) Diagrama Cole-Cole del blanco de BTO el cual la impedancia es independiente del campo magnético aplicado.

Los tiempos de relajación toman valores de  $\tau_g = 0.26 \mu s$ , y  $\tau_{fg} = 0.11 \mu s$ . Se interpreta que, al aplicar campo eléctrico en la muestra policristalina, se induce polarización de carga a lo largo de las fronteras de grano provocando el reacomodo de carga en regiones granulares. Así mismo la resistencia es mayor en las fronteras de grano pues son regiones de acumulación de carga.

La permitividad dieléctrica real e imaginaria decae conforme la frecuencia se incrementa sin cambios relevantes ante campo magnético como se observa en la Figura 84. La constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , a 100 KHz toma valor de 3000. En la Figura 85 se presenta el módulo eléctrico complejo, el cual muestra un pico de relajación alrededor de 20 MHz asociado a la polarización en región granular del BTO. Este formalismo discrimina las contribuciones asociadas con los electrodos, y fronteras de grano.

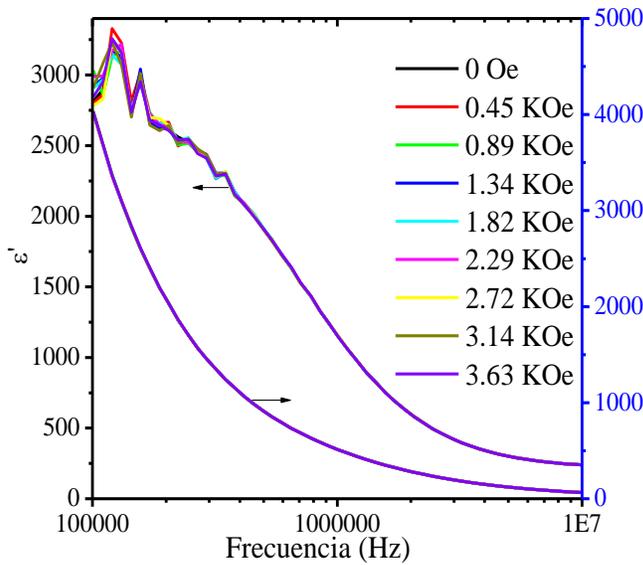


Figura 84 Permitividad dieléctrica real e imaginaria en función de la frecuencia para el blanco de BTO.

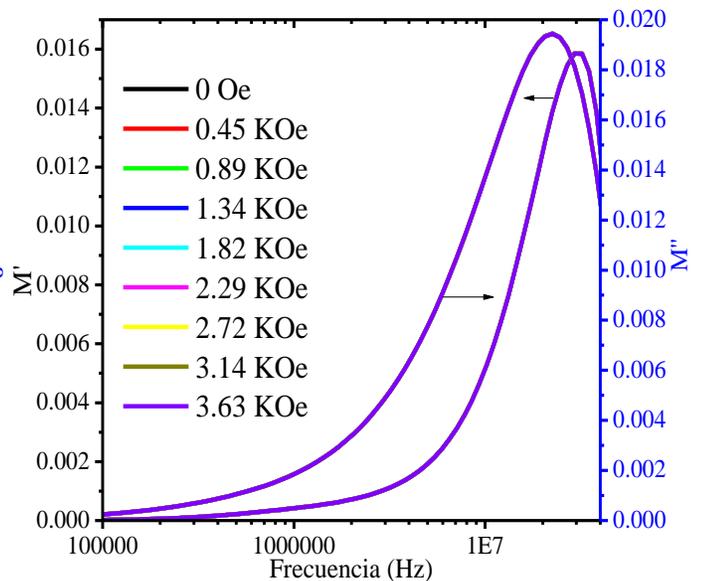


Figura 85 modulo eléctrico real e imaginario para la muestra policristalina de BTO.

Las pérdidas tangenciales para el BTO se muestran en la Figura 86 tienden a reducirse conforme la frecuencia se incrementa. A un cierto valor de frecuencia (2.7 MHz) presenta un máximo local. El módulo eléctrico permite magnificar los efectos presentes en la muestra, principalmente la respuesta asociada a los granos.

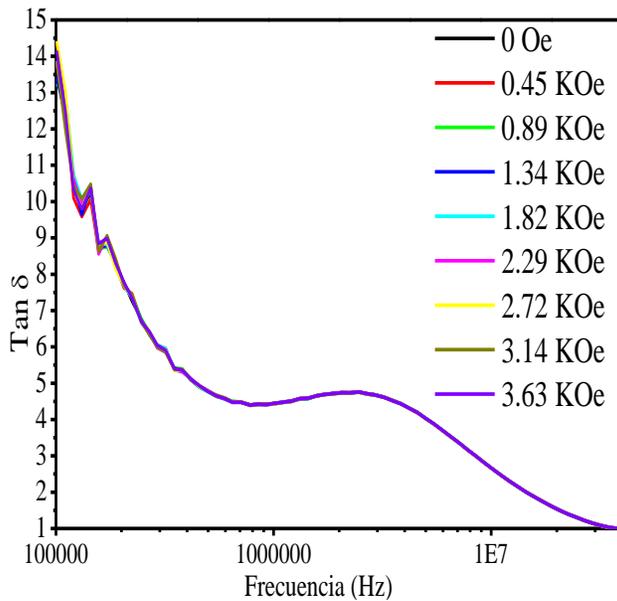


Figura 86 Tangente de pérdidas dieléctricas del blanco de BTO sin variaciones con el campo magnético aplicado.

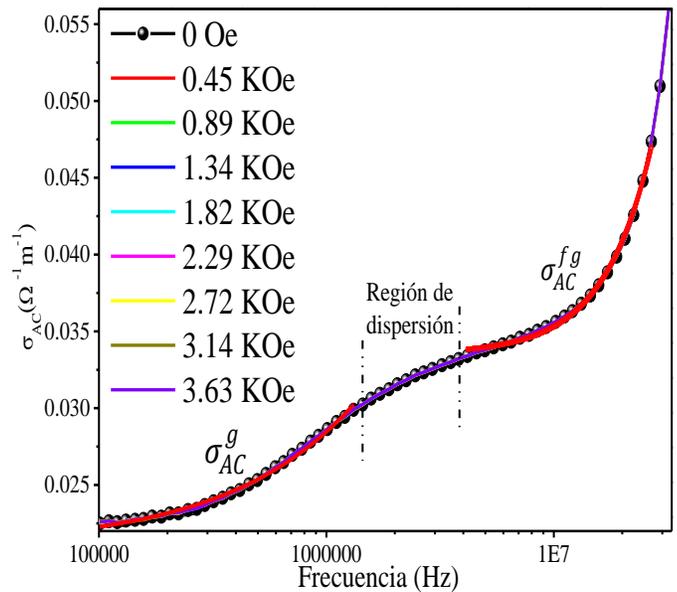


Figura 87 Conductividad eléctrica del blanco de BTO con dos regiones de conductividad asociada a los granos  $\sigma_{AC}^g$  y fronteras de grano  $\sigma_{AC}^{fg}$ .

En la Figura 87 se muestra la conductividad eléctrica AC del titanato de bario en bulto la cual incrementa con la frecuencia, y presenta dos regiones que siguen la ley de potencias propuesta por Jonscher con una región intermedia de dispersión. La primera región de la conductividad esta descrita mediante  $\sigma(f) = 0.021 + 1.62 * 10^{-7} f^{0.77}$  valida por debajo de 1.5 MHz, con  $\sigma_{DC} = 0.021 (\Omega m)^{-1}$ , y  $n$  toma valor de

0.77 el cual confirma el tipo de conducción por saltos electrónicos o hopping. En la segunda región se ha ajustado la dependencia de la conductividad con la forma  $\sigma(f) = 0.033 + 7.98 * 10^{-18} f^{2.04}$ , donde  $n$  toma un valor de 2.04. El mecanismo de conducción más aceptado para el BTO es conocido como saltos por pequeños polarones o comúnmente conocido en inglés como small polaron hopping fue propuesto por H. Ihrig [37]. Este mecanismo de conducción se explica mediante la interacción entre un electrón y un campo de deformaciones de la red cristalina, en el cual se genera polarización eléctrica local a lo largo de la estructura cristalina. Dado que el movimiento o reacomodo de carga está acompañado de una relajación dieléctrica esta puede ser activada térmicamente, y es dependiente de la frecuencia del campo eléctrico.

### 3.3.2 Monocapa ITO-CFO

La evolución en frecuencia de las componentes de la impedancia compleja es presentada en la Figura 88 en esta mediciones se aplicó campo magnético de 0 a 3.63 KOe. Sin campo magnético, a frecuencia de  $10^4$  Hz,  $Z'$  toma un valor de 800  $\Omega$ . Gradualmente conforme se aumenta la intensidad de campo magnético hasta 0.108 T, se alcanza un valor máximo de resistencia de 875  $\Omega$ , y decrece conforme se disminuye el campo magnético. Conforme se incrementa la frecuencia se observan dos procesos de relajación a diferentes intensidades de campo magnético. Finalmente, por arriba de 10 MHz no existe variación de  $Z'$  con el campo magnético. La dependencia en frecuencia de  $Z''$  presenta dos picos de relajación dipolar muy próximos entre sí. El primer pico no se define claramente, mientras el segundo se ubica alrededor de 3.35 MHz. Al aplicar campo magnético las frecuencias de relajación se corren ligeramente a la izquierda del espectro acompañados con variaciones en la intensidad de  $Z''$ .

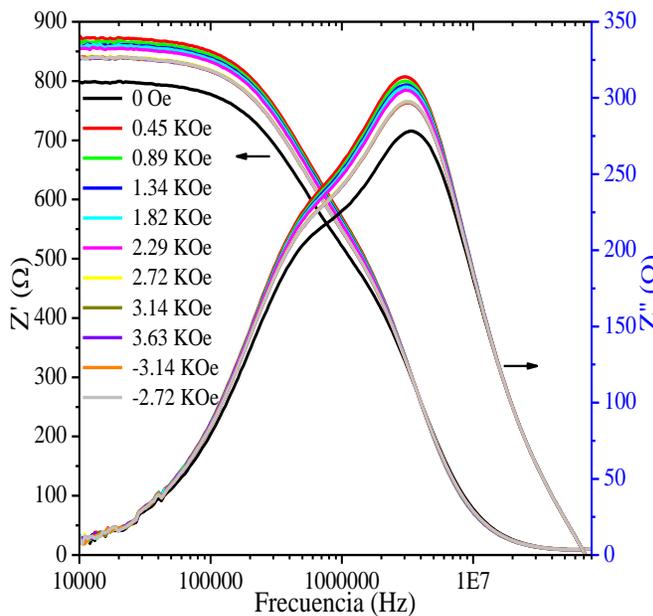


Figura 88 Impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia bajo campo magnético para la monocapa CFO depositada sobre ITO.

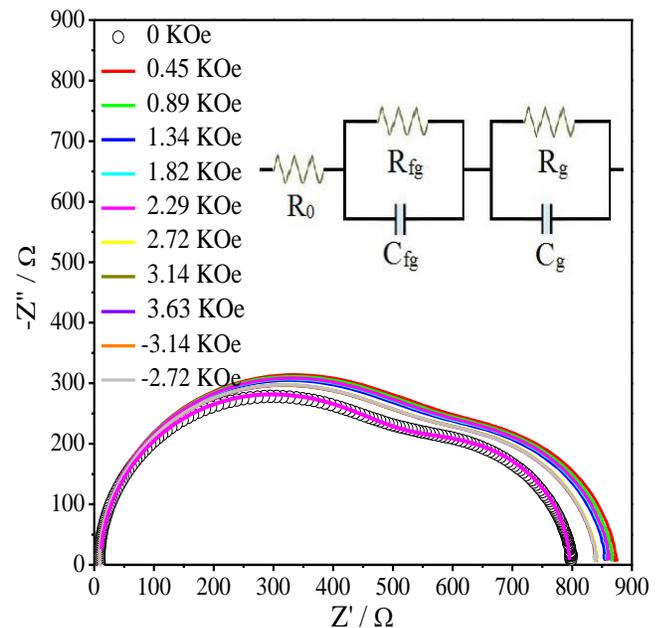


Figura 89 Diagrama Cole-Cole a distintos valores de campo magnético.

El diagrama Cole-Cole muestra la superposición de dos semicírculos asociados a la respuesta dieléctrica en granos y fronteras de grano situados de izquierda a derecha en el espectro, Figura 89. Esto puede modelarse mediante el circuito  $R_0 + C_{fg}R_{fg} + R_gC_g$ , en el cual los valores de resistencia, capacitancia

y tiempo de relajación fueron estimados en cada una de las regiones de la muestra policristalina definidos en la Tabla 12. Los valores de  $R_0$  están asociada a la impedancia de los electrodos de ITO.

Tabla 12 Valores promedio de resistencia R, capacitancia C y tiempo de relajación  $\tau$  asociado a los granos g y fronteras fg a diferentes intensidades de campo magnético.

H (KOe)	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_{fg}$ ( $\Omega$ )	$C_{fg}$ (pF)	$R_g$ ( $\Omega$ )	$C_g$ (nF)	$\tau_{fg}$ (ns)	$\tau_g$ ( $\mu$ s)
0	10.4	497.72	82.19	287.52	1.31	40.9	0.37
0.45	9.9	560.51	81.90	299.63	1.29	45.9	0.39
0.89	9.9	558.76	81.92	298.44	1.3	45.7	0.38
1.34	9.9	551.26	81.9	297.57	1.3	45.1	0.38
1.82	9.9	549.13	81.9	297.7	1.3	44.9	0.38
2.29	10	545.22	82	297.3	1.3	44.7	0.38
2.72	10.1	532.61	82.08	295.57	1.31	43.7	0.38
3.14	10.1	531.5	82.1	294.88	1.31	43.6	0.38

Al incrementar el campo magnético hasta 3.14 KOe,  $R_g$  aumenta y luego disminuye lo mismo que  $R_{fg}$ , observando un valor máximo al aplicar el campo magnético. Según la clasificación propuesta por A. West et. al.[50], los valores de capacitancia se encuentra en el rango de  $\sim$ nF donde la polarización se genera en las fronteras de grano y en el rango de capacitancias de  $\sim$ pF corresponde a la polarización en granos inducido por la variación en frecuencia del campo eléctrico. Como puede verificarse en la Tabla 12, los valores de resistencia en frontera de granos  $R_{fg}$  son mayores respecto a la resistencia en granos  $R_g$ , indicando que las interfases son regiones aislantes.

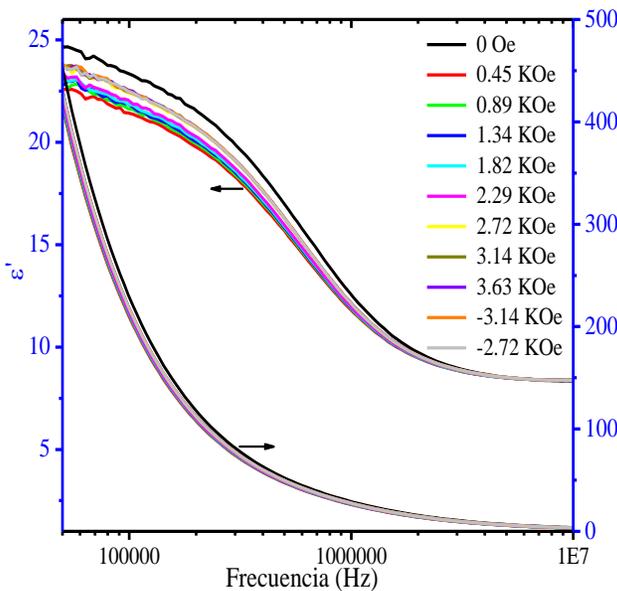


Figura 90 Permitividad dieléctrica real e imaginaria en frecuencia bajo campo magnético.

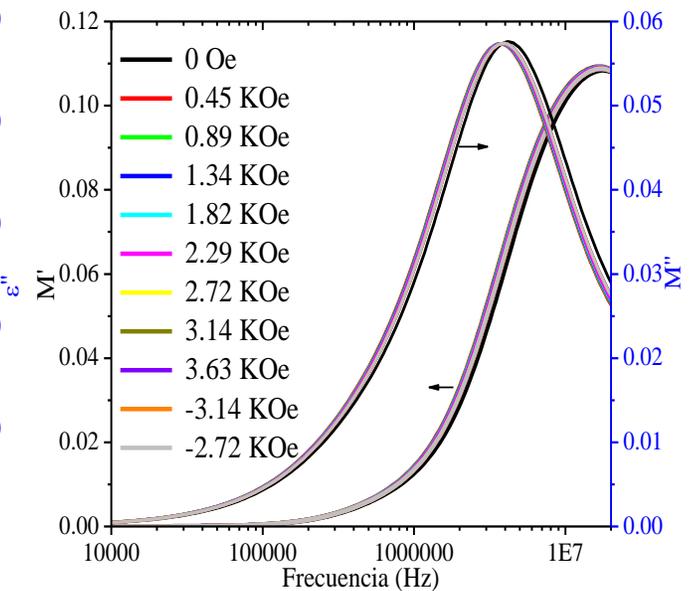


Figura 91 Modulo eléctrico real e imaginario en frecuencia a distintos valores de campo magnético.

En la Figura 90 se presenta la permitividad dieléctrica real, la cual decae conforme la frecuencia se incrementa, sobre todo por debajo de 1 MHz en donde varía considerablemente con el campo magnético. La permitividad dieléctrica imaginaria  $\epsilon''$  relacionada con la disipación de energía que presenta valores

de 500, y decae exponencialmente hasta valores cercanos a cero indicando que disminuyen las pérdidas dieléctricas conforme se incrementa la frecuencia.

La conductividad AC derivada de la ecuación 3.3, posee dos regiones diferentes descritas en la Figura 93; la primera región en forma de meseta independiente de la frecuencia es considerada como conductividad DC, y una segunda región dependiente de la frecuencia.

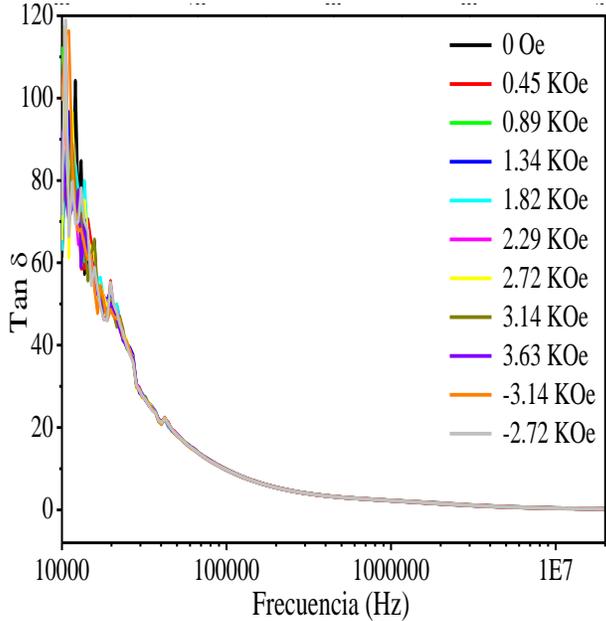


Figura 92 Pérdidas tangenciales en función de la frecuencia bajo campo magnético para ITO/CFO.

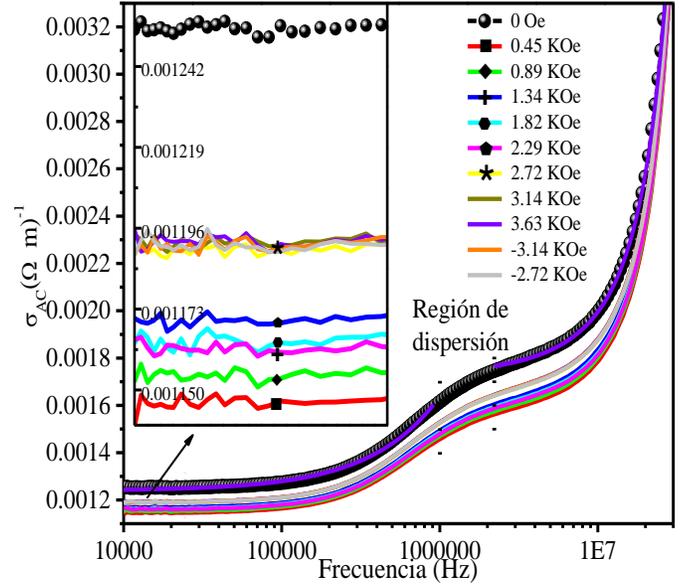


Figura 93 Conductividad AC en función de la frecuencia a distintos valores de campo magnético.

La conductividad total,  $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$ , sigue el comportamiento propuesto por Jonscher [95] la cual está conformada por una componente independiente de la frecuencia  $\sigma_{dc}$ , y otra componente expresada en una ley de potencias de la frecuencia  $\sigma_{AC} = A\omega^n$ , donde  $A$  es una constante dependiente de la temperatura, y  $n$  es un parámetro dependiente de la interacción de cargas en los iones generalmente toma valores de  $0 < n < 1$  para una conducción por hopping.

En nuestra muestra, existe una región de dispersión que separa un comportamiento descrito por Jonscher, ver Figura 93. A frecuencias por debajo de 1 MHz, el primer ajuste de la conductividad está dada por,  $\sigma(f) = \sigma_{dc} + Af^n$ , donde  $\sigma_{dc}$  es  $0.0012 \Omega^{-1}m^{-1}$ ,  $A$  es igual a  $4.135 \times 10^{-10}$ , y  $n$  toma valor de 1 indicando el tipo de conducción por saltos electrónicos. Puede estimarse la frecuencia de hopping dada por  $f_{hopp} = (\sigma_{DC}(\Omega^{-1}cm^{-1})/A)^{1/n}$ , cuyo valor es igual a 29 KHz. Por arriba de esta frecuencia de hopping la conductividad AC empieza a dominar siendo independiente de la frecuencia. En el inset de la Figura 93 se observa que la conductividad AC disminuye una vez que se activa el campo magnético a una intensidad de 0.45 KOe, y conforme se incrementa el campo magnético empieza a aumentar la conductividad AC hasta un valor estacionario independiente del campo aplicado.

Después de la región de dispersión, por arriba de 2 MHz, el segundo ajuste de la  $\sigma_{AC}$  presenta un comportamiento exponencial creciente dado por  $\sigma(f) = 2.36 \times 10^{-4} e^{1.3 \times 10^{-7} f}$ . Este comportamiento es debido a la conductividad AC asociada a los cables coaxiales los cuales empiezan a dominar por arriba de los 20 MHz.

b) Variación de impedancia ante campo magnético en blanco y película de CFO.

El porcentaje de cambio de la impedancia,  $\%MZ = \frac{Z(H)-Z(H=0)}{Z(H=0)} \cdot 100$ , para el blanco de CFO a 100 KHz alcanza un valor de 24 % de manera creciente conforme se incrementa el campo magnético hasta 3.6KOe, mientras el porcentaje de cambio de permitividad dieléctrica %MD llega al 4.8% en esta región de campo magnético, Figura 94. En el inset de esta figura se muestra la dependencia de la frecuencia de relajación  $f_{max}$  la cual decrece de 130 KHz hasta 100 KHz conforme el campo magnético aumenta, y corresponde a la frecuencia a la cual los dipolos eléctricos dejan de seguir la variación del campo eléctrico. Esto indica que con campo magnético es posible modificar los procesos de relajación dipolar en la muestra policristalina de CFO.

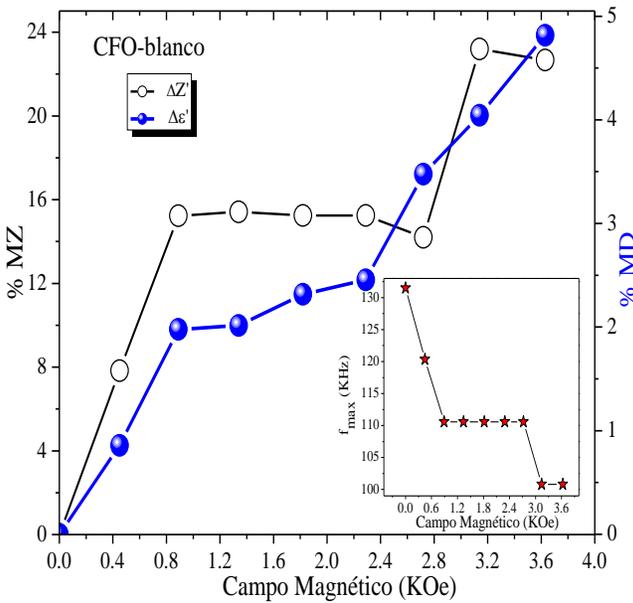


Figura 94 Porcentaje de cambio en impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100Khz para el blanco de CFO. El inset muestra la dependencia de la frecuencia de relajación con el campo magnético.

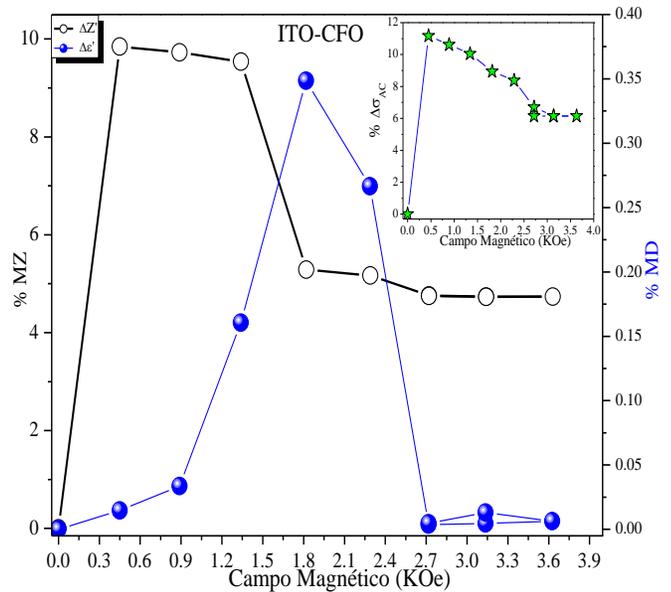


Figura 95 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100KHz para la monocapa ITO/CFO.

La monocapa de ITO/CFO presenta un valor máximo de porcentaje de cambio en impedancia del 9% a 100KHz a una intensidad de campo magnético de 1.8 KOe, Figura 95. El porcentaje de cambio de la permitividad dieléctrica %MD es muy pequeño de 0.35% presentando este máximo cuando fue aplicado un campo de 2 KOe. En el inset de la Figura 95 se muestra el porcentaje de cambio en la conductividad eléctrica  $\% \Delta \sigma_{AC} = \frac{\sigma_{AC}(H) - \sigma_{AC}(H=0)}{\sigma_{AC}(H=0)} \cdot 100$ , el cual alcanza un valor máximo del 11% a 0.5 KOe, y decrece al 6% a una intensidad de campo de 3.5 KOe. La conductividad  $\sigma_{AC}$  de CFO tanto en bulto como en película aumenta con la frecuencia de oscilación del campo eléctrico, sin embargo, en película la intensidad de  $\sigma_{AC}$  cambia en función del campo magnético.

### 3.3.2 Monocapa ITO-BTO

En la Figura 96, se muestra la impedancia real  $Z'$  en función de la frecuencia con una relajación dieléctrica bien definida.  $Z'$  no se ve afectada por la aplicación de campo magnético, y es prácticamente independiente a frecuencias altas. En el espectro  $Z''$  en función de la frecuencia, el pico de relajación alrededor de 12.6 MHz no es simétrico, lo cual indica que no posee una relajación tipo Debye y esto muestra inhomogeneidades tales como defectos superficiales de la película.

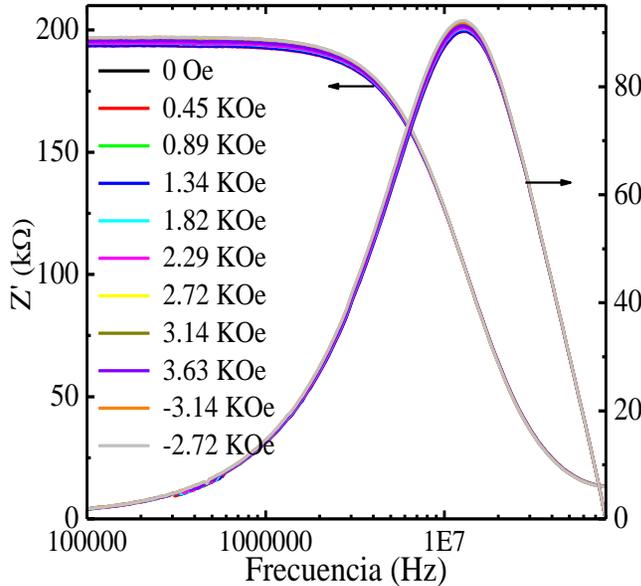


Figura 96 Impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia bajo campo magnético para la monocapa BTO depositada sobre ITO.

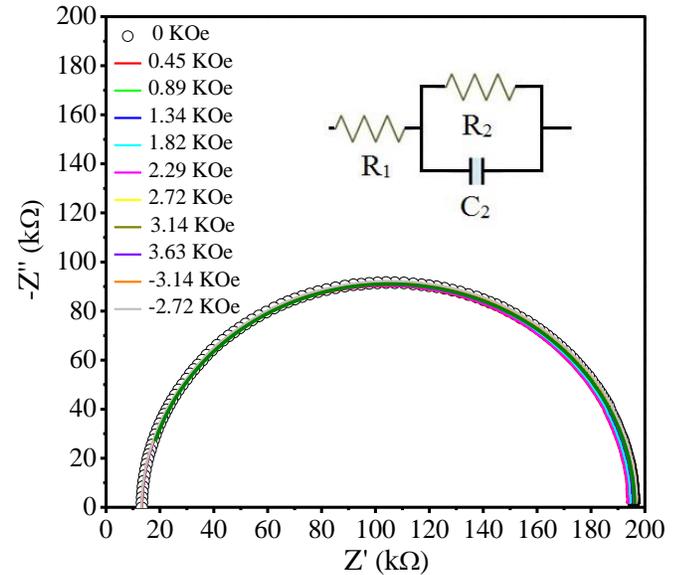


Figura 97 Diagrama Cole-Cole del compuesto ITO/BTO medido a distintos valores de campo magnético

El diagrama Cole-Cole ( $Z'$  vs  $Z''$ ) no muestra cambios con el campo magnético por lo que únicamente se tiene polarización eléctrica inducida por la variación en frecuencia del campo eléctrico. Los datos experimentales de ( $Z'$  vs  $Z''$ ) fueron ajustados a un circuito  $R_1 + C_2R_2$ , Figura 97, donde  $R_1 = 14.18 K\Omega$  asociada a una resistencia óhmica,  $C_2 = 7.23 * 10^{-14} F$  la cual corresponde a la polarización en regiones granulares con un tiempo de relajación de  $\tau_g = 13.08 ns$ , y  $R_2 = 181 K\Omega$ .

La permitividad dieléctrica compleja decrece con el incremento de la frecuencia con un valor de 17 a 100KHz, Figura 98. El valor de la constante dieléctrica reportado en la literatura para la fase hexagonal del BTO corresponde a  $\epsilon' = 70$  a 100 KHz a temperatura ambiente[96]. El módulo eléctrico  $M''$  posee un único pico de relajación a una frecuencia de 14.12 MHz asociado principalmente a la respuesta de los granos sin cambios significativos con el campo magnético, Figura 99. La frecuencia de relajación del módulo eléctrico  $M''$  alrededor de 13 MHz coincide con la frecuencia de relajación de  $Z''$  esto indica que existe un único proceso de polarización el cual está asociado a la polarización en los granos de la muestra. Las pérdidas tangenciales decaen exponencialmente de manera independiente del campo magnético como se describe en la Figura 100. Diversos estudios reportados BTO en películas consideran que las propiedades dieléctricas son dependientes de la microestructura, tamaño de grano, y condiciones de depósito.

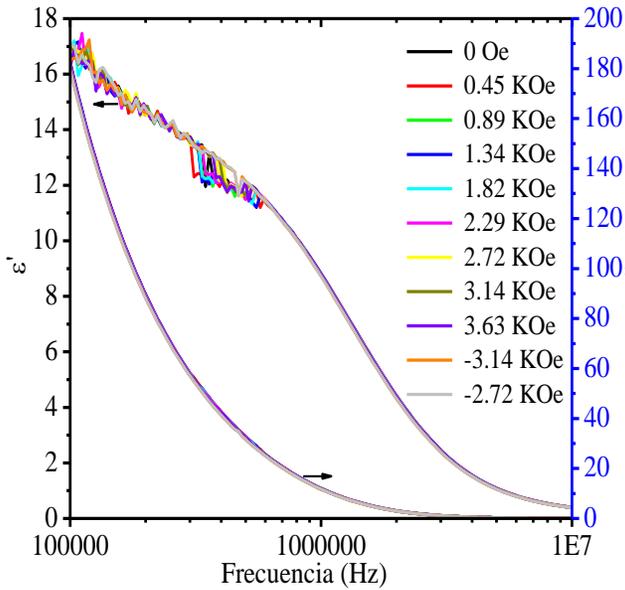


Figura 98 Permitividad dieléctrica real e imaginaria en función de la frecuencia.

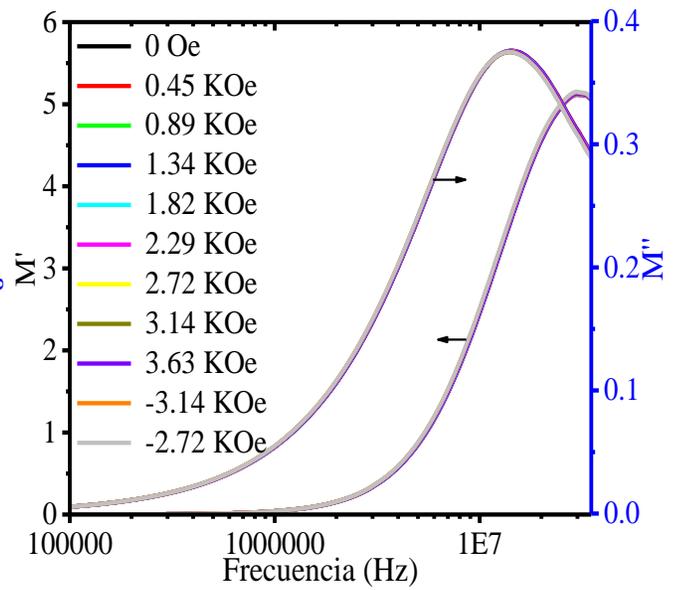


Figura 99 Modulo eléctrico complejo bajo campo magnético a temperatura ambiente.

En películas de BTO depositadas por spray pirolisis[97], método hidrotérmico[98], MOCVD[99], se reportan valores de la permitividad dieléctrica y de la tangente de pérdidas dieléctricas de 80 y 0.02, respectivamente, a una frecuencia de 100 KHz y con un comportamiento decreciente conforme se incrementa la frecuencia.

El comportamiento de conductividad AC para el compuesto ITO/BTO es diferente a los demás sistemas. La tendencia de la  $\sigma_{AC}$  generalmente es creciente conforme se incrementa la frecuencia en donde el mecanismo de conducción es por saltos electrónicos, pero en este caso la tendencia es contraria rara vez reportada. La  $\sigma_{AC}$  parte de una región constante  $\sigma_{DC}$ , seguido de una región de dispersión, y culmina en una región constante de  $\sigma_{DC}$  menor a la inicial, ver Figura 101.

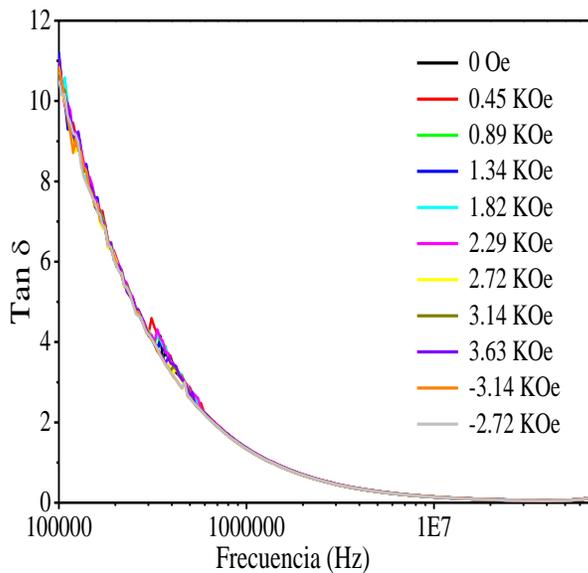


Figura 100 Pérdidas tangenciales del compuesto ITO/BTO en función de la frecuencia sin cambios inducidos por la aplicación de campo magnético.

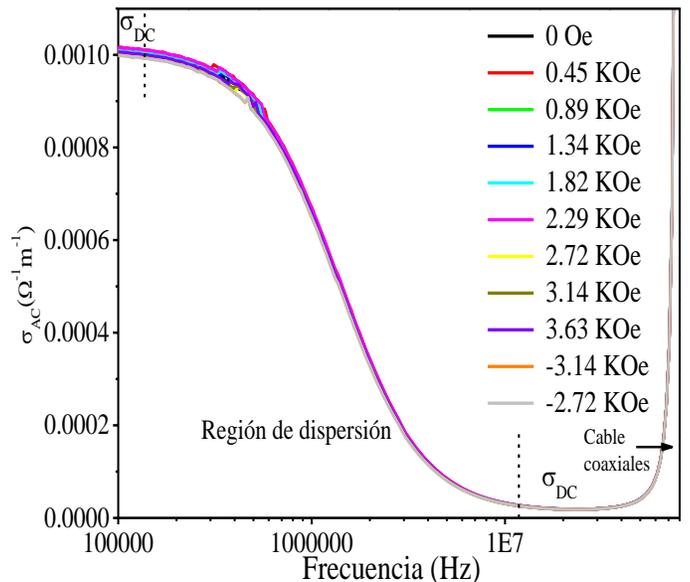


Figura 101 Conductividad AC del compuesto ITO/BTO la cual decae conforme se incrementa la frecuencia.

A frecuencias por arriba de 60 MHz se ve la respuesta de los cables coaxiales. La única tendencia decreciente de la conductividad AC se le puede atribuir a la naturaleza conductora de la interfase ITO-BTO que da como resultado el incremento de su gap electrónico [100]. Se atribuye que el mecanismo de conducción responsable es por bandas. Esto debido a que, en un material dieléctrico ideal, la banda prohibida no puede albergar ningún estado disponible para un electrón, sin embargo, la presencia de impurezas, y desorden estructural puede introducir estados localizados entre la banda de conducción y la banda de valencia tantos como electrones o huecos atrapados. Estos electrones pueden transferirse entre estados localizados hasta llegar finalmente hacia la banda de conducción similar al proceso de hopping. Esta consideración está basada en la microestructura del BTO la cual es inhomogénea con muchos defectos estructurales en la interfase cuando se deposita sobre ITO.

### 3.3.3 Bicapa ITO-CFO-BTO.

La impedancia real  $Z'$  del compuesto ITO-CFO-BTO presenta una relajación dieléctrica independiente de la aplicación de campo magnético, Figura 102. La impedancia imaginaria  $Z''$  presenta dos contribuciones a la impedancia; (1) asociada a la impedancia reactiva capacitiva con valores negativos de impedancia, y (2) reactancia inductiva con valores positivos en impedancia.

Esto indica un cambio de fase entre la corriente y el voltaje, y en el rango de 100-370 KHz la fase  $\delta$  es negativa correspondiente a una respuesta capacitiva, mientras que a frecuencias por arriba de 370 KHz la fase  $\delta$  es positiva lo que corresponde a una respuesta inductiva.

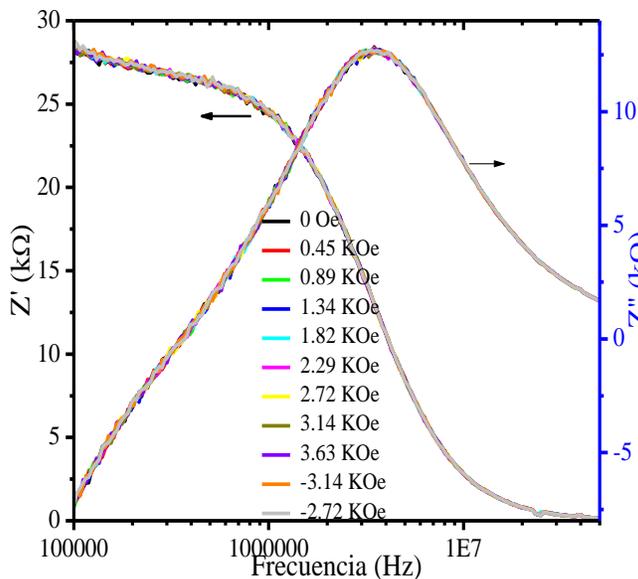


Figura 102 Impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia del compuesto ITO-CFO-BTO sin variaciones con campo magnético.

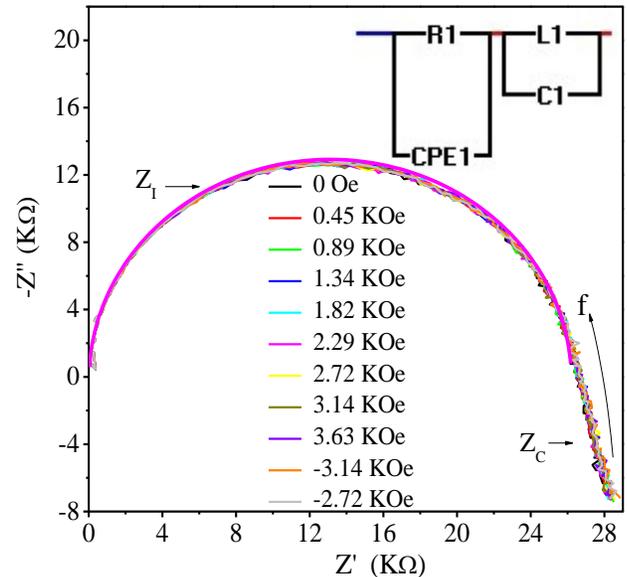


Figura 103 Diagrama Cole-Cole del compuesto ITO-CFO-BTO a distintos valores de campo magnético.

La respuesta de impedancia del compuesto ITO-CFO-BTO puede modelarse mediante el circuito  $R_1CPE_1-L_1C_1$  de la Figura 103, donde CPE es un elemento de fase constante análogo a un capacitor con una impedancia  $Z_{CPE} = 1/Q(i\omega)^\alpha$ ,  $\alpha$  es un exponente, y  $Q (Fcm^{-1}s^{\alpha-1})$  es un coeficiente. Los parámetros de ajuste  $C_1=16.82$  nF,  $R_1=26.19$  KΩ,  $L_1=0.193$  μH,  $Q=2.07 \times 10^{-12} Fcm^{-1}s^{\alpha-1}$ , y  $\alpha = 0.99$ . En conexión con los resultados de permitividad, el tener permitividades negativas indica una respuesta inductiva asociada a los cables para frecuencias por arriba de 370 KHz, ver Figura 104, mientras que por debajo la permitividad es positiva con un valor de 85 la cual está asociada al compuesto

ITO-CFO-BTO. El módulo eléctrico es independiente de la aplicación de campo magnético, y presenta un pico de relajación alrededor de 3.3 MHz correspondiente a la relajación en los granos del compuesto, Figura 105. El formalismo del módulo eléctrico elimina las relajaciones asociadas a los electrodos, y fronteras grano, pero no las contribuciones inductivas del sistema de medición. Como se observa en el espectro de  $M''$ , alrededor de 30 MHz la contribución inductiva de los cables se desplaza a bajas frecuencias sobre el espectro interfiriendo con la parte resistiva capacitiva de la muestra. Cabe mencionar que la respuesta inductiva ocurre por arriba de los 60 MHz, y que este comportamiento no ocurre en las demás muestras.

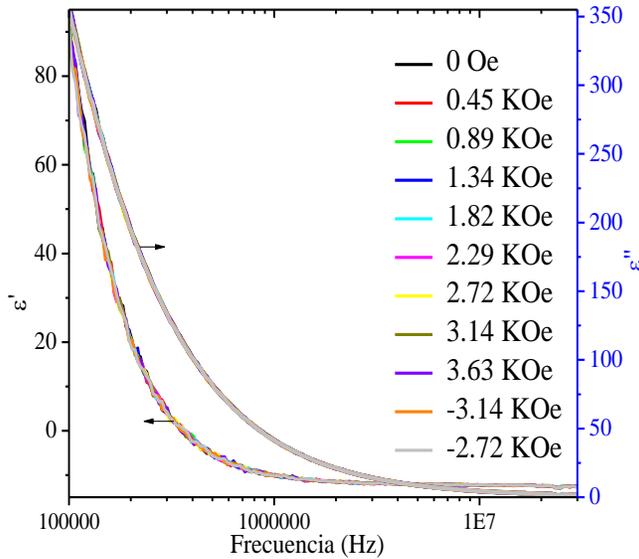


Figura 104 Diagrama Cole-Cole del compuesto ITO-CFO-BTO prácticamente independiente del campo magnético aplicado.

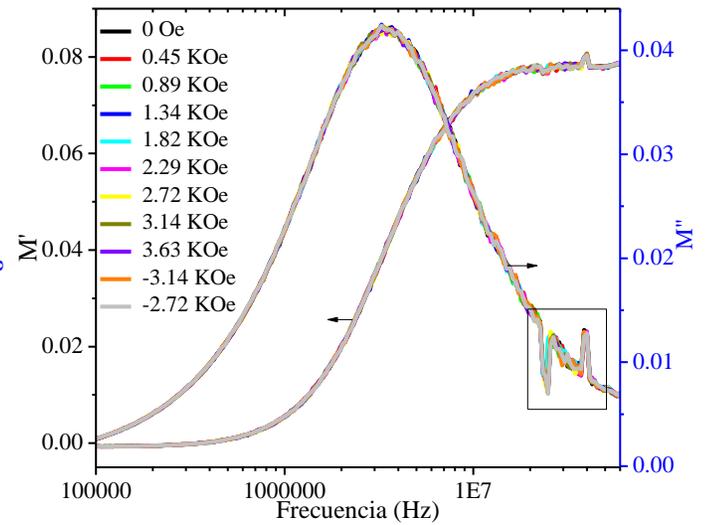


Figura 105 Módulo eléctrico real y complejo del compuesto ITO-CFO-BTO en función de la frecuencia. La señal del rectángulo interior está asociada a la resonancia de los cables coaxiales.

En la Figura 106 se presentan las pérdidas dieléctricas asociadas a la bicapa las cuales decrecen con el aumento de la frecuencia. La tangente de pérdidas dieléctricas a 500 KHz es de 17, en comparación con el blanco y película de BTO este valor es de 4.5 y 2.5, respectivamente, por lo que el compuesto ITO/CFO/BTO presenta mayores pérdidas dieléctricas.

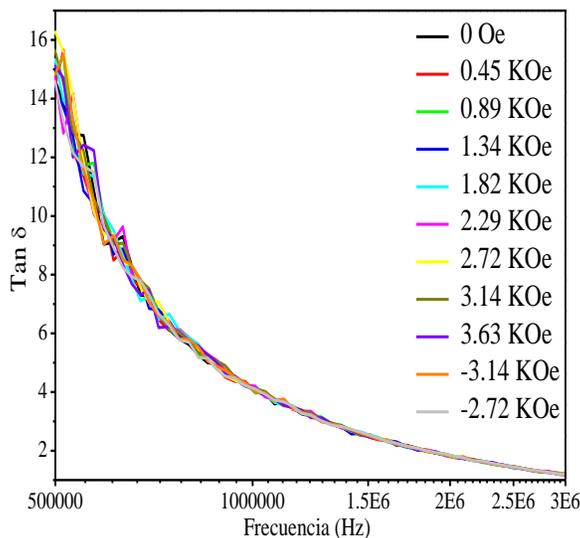


Figura 106 Tangente de pérdidas dieléctricas para el compuesto ITO/CFO/BTO.

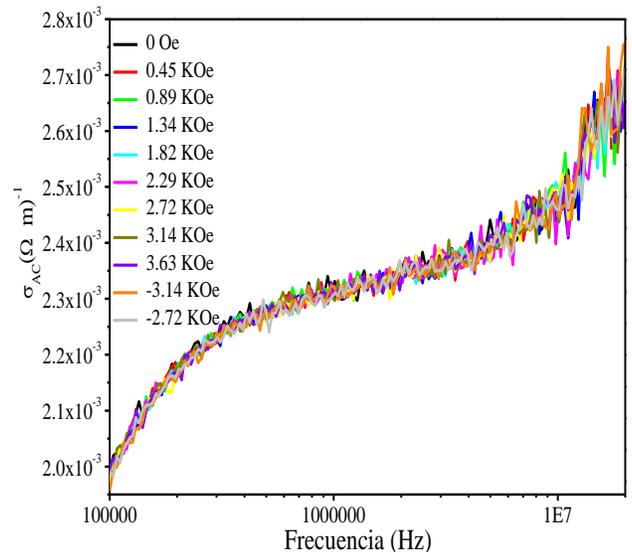


Figura 107 Conductividad AC del compuesto el compuesto ITO/CFO/BTO.

La conductividad eléctrica AC se incrementa conforme se incrementa la frecuencia sin variaciones de forma independiente con el campo magnético aplicado, Figura 107. El valor de  $\sigma_{AC}$  es más pequeño en comparación con los otros compósitos obtenidos, además presenta variaciones que pueden estar asociadas a la alta inhomogeneidad que presenta el compósito.

### 3.3.4 Tricapa ITO-CFO-BTO-CFO.

En la Figura 108, la impedancia real  $Z'$  decae con el incremento de la frecuencia dependiente de la intensidad de campo magnético por debajo de 1 MHz, en el cual  $Z'$  se incrementa de 14.9 a 15.71 K $\Omega$  a 100 KHz.

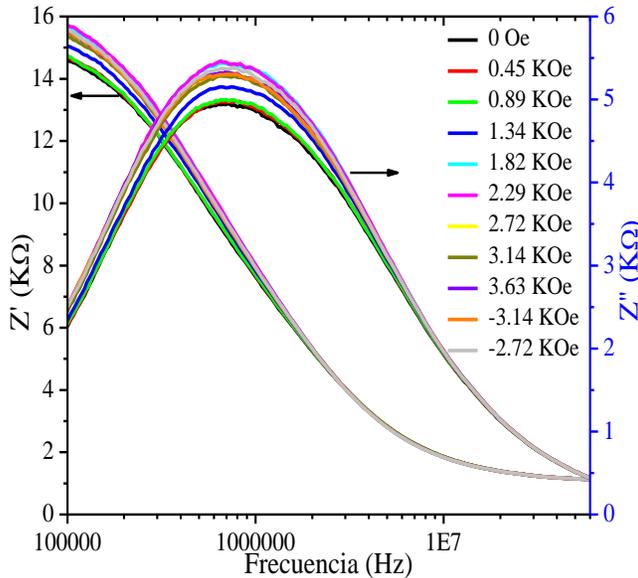


Figura 108 Espectro de impedancia  $Z'$ ,  $Z''$  en función de la frecuencia bajo aplicación de campo magnético.

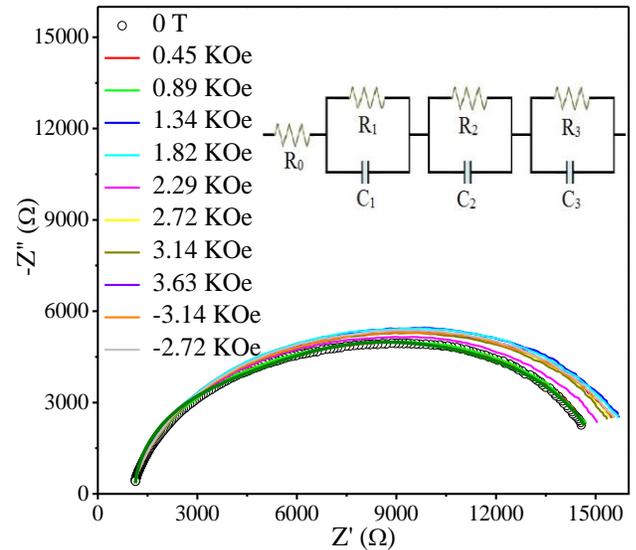


Figura 109 Diagrama Cole-Cole del compósito ITO-CFO-BTO-CFOa distintos valores de campo magnético ajustado a tres circuitos  $R_p C_p$  en serie.

El pico de relajación alrededor de 700 KHz se ensancha lo cual indica que existe una distribución de tiempos de relajación y su intensidad es dependiente del campo magnético aplicado. El diagrama cole-cole presenta un semicírculo extendido donde se permite diferenciar tres posibles relajaciones dieléctricas tipo Debye con tiempos de relajación distintos pero muy próximos entre sí.

Los datos experimentales se ajustaron al circuito  $R_0 + C_1 R_1 + R_2 C_2 + R_3 C_3$  con un error porcentual del 2% para los valores de C y R, como se muestra en la Figura 109. Los parámetros de ajuste se presentan en la Tabla 13 a diferentes intensidades de campo. Cada circuito  $R_p C_p$  está asociado a una región del compósito, y se considera que el BTO es más aislante en comparación al CFO por lo que su resistencia en cada circuito debe ser la más grande.

La interpretación realizada por A. R. West et al.[50] nos ayuda a diferenciar el orden de magnitud de capacitancia a cada región de la muestra. Los valores de capacitancia del orden  $\sim 10^{-12}$  F o 1 pF está asociada exclusivamente al fenómeno de polarización en regiones granulares, por lo que  $C_1$  y  $C_3$  cumplen esta condición a campo magnético igual a cero, mientras que para capacitancias en el rango  $\sim 10^{-11}$ - $10^{-8}$  F corresponde a la polarización en fronteras de grano por lo que  $C_2$  cumple esta condición, según la tabla 2. Para  $C_1 = 29.91$  pF se asocia a la polarización en fronteras de grano del BTO pues este

material es el más aislante con resistencias de 5.94 KΩ. Para  $C_3 = 10.19$  pF se asocia a la polarización en fronteras de grano del CFO el cual presenta menor resistencia de 3.7 KΩ en concordancia con el tiempo de relajación en la monocapa. Se asocia  $C_2=1.34 \cdot 10^{-10}$  Fa la polarización en fronteras de grano del BTO debido a que su capacitancia esta en este rango.

Tabla 13 Parámetros de ajuste para la tricapa ITO/CFO/BTO/CFO para el circuito  $R_0 + C_1R_1 + R_2C_2 + R_3C_3$ .

H (KOe)	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>1</sub> (Ω)	C <sub>1</sub> (pF)	R <sub>2</sub> (Ω)	C <sub>2</sub> (pF)	R <sub>3</sub> (Ω)	C <sub>3</sub> (pF)	τ <sub>1</sub> (ns)	τ <sub>2</sub> (ns)	τ <sub>3</sub> (ns)
0	1113.4	5946.3	29.91	4521.8	134.72	3742	10.19	173	609.1	40.78
0.45	1143.2	5516.6	19.59	6390	73.85	2151.4	73.85	108	471.9	158
0.89	1113	5718.9	23.59	5585.4	94.36	2916.4	10.86	134	527	31.67
1.34	1147	6013.8	19.18	6251.6	78.33	2256.1	12.4	115	489.6	28
1.82	1147.5	6435.9	18.18	6544.5	75.6	2198.3	12.8	117	494.7	28.1
2.29	1152.5	6379.8	18.68	6563.3	76.14	2287.5	12.61	119	499.7	28.8
2.72	1147.3	6149.4	18.44	6640	73.65	2179.5	12.7	113	489	27.6
3.14	1150.3	6134.5	19.08	6466.4	73.99	2282.5	12.41	117	478.4	28.3
3.63	1146.3	6173.9	18.38	6711.9	74.07	2154	12.71	113	497.1	27.3
-3.14	1151.9	6163.3	19.12	6569.1	77.02	2259.8	12.46	117	505.9	28.1
-2.72	1148.4	6333.3	18.41	6555.8	76.41	2183.5	12.81	116	500.9	27.9

La permitividad dieléctrica real  $\epsilon'$  para la tricapa decae de 250 a 60 en el rango de 100 KHz a 10 MHz, Figura 110, donde se observan dos regiones; una dependiente del campo magnético, y otra independiente del campo magnético a altas frecuencias. Esto indica que solo por debajo de 2 MHz existe el fenómeno de magnetodielectricidad. Por otro lado,  $\epsilon''$ , decae exponencialmente la cual está relacionada con la disipación de energía en el medio dieléctrico, los cuales tienden a minimizarse conforme se incrementa la frecuencia.

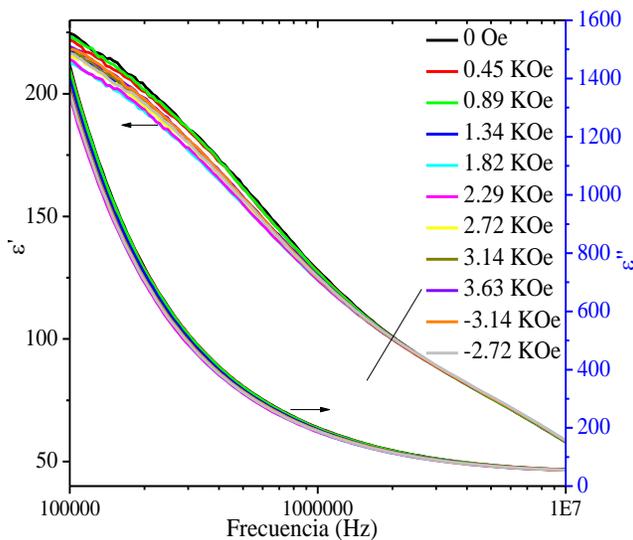


Figura 110 Cambios en la permitividad dieléctrica  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  para diferentes intensidades de campo magnético.

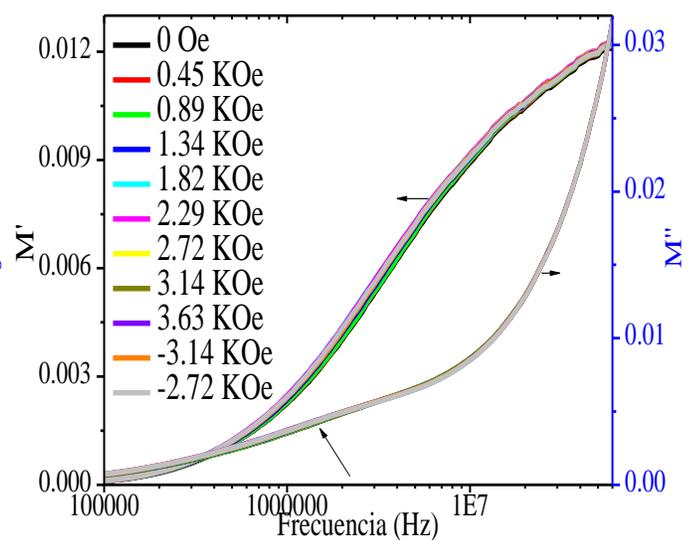


Figura 111 Módulo eléctrico del compuesto ITO/CFO/BTO/CFO a diferentes intensidades de campo magnético.

En la Figura 111, el módulo eléctrico  $M'$  incrementa con la frecuencia, mientras  $M''$  presenta un hombro extendido alrededor de 1.5 MHz que indica una distribución de tiempos de relajación dipolar al no

definirse un solo pico. El compuesto ITO/CFO/BTO/CFO presenta bajas pérdidas dieléctricas en comparación con los sistemas en monocapa y bicapa, un mínimo local alrededor de 6 MHz seguido de un incremento de pérdidas dieléctricas a altas frecuencias por arriba de 10 MHz, Figura 112.

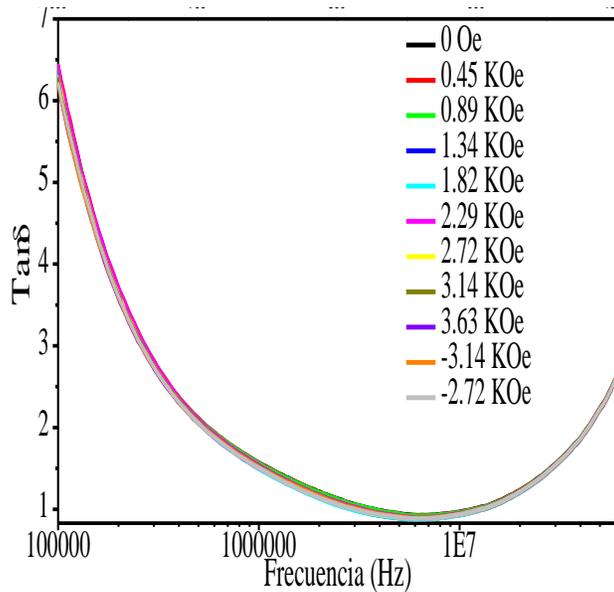


Figura 112 Tangente de pérdidas dieléctricas para el compuesto ITO/CFO/BTO/CFO.

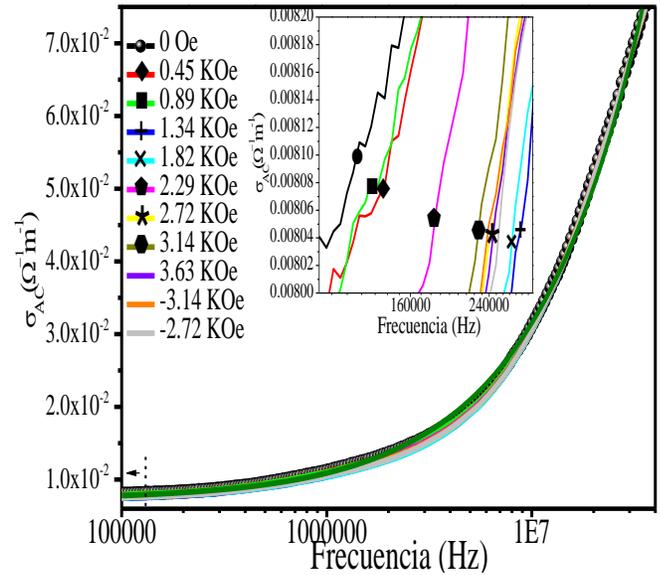


Figura 113 Conductividad AC en función de la frecuencia a diferentes intensidades de campo magnético.

La conductividad AC fue ajustada mediante la curva,  $\sigma(f) = 0.00726 + 4.19 \times 10^{-8} f^{0.82}$ , como se muestra en la Figura 113. Por tanto, el valor de  $\sigma_{dc}$  es  $0.00726 \Omega^{-1}m^{-1}$  valido por debajo de 200Khz, y  $n$  es 0.82 presentando el tipo de conducción por hopping como en la mayoría de las muestras. Los valores de conductividad AC permanecen en el rango de conductividad típico de un semiconductor ( $10^{-9}$ - $10^{-2} (\Omega m)^{-1}$ ). El mecanismo de conducción por hopping aquí propuesto se da vía interacción de doble intercambio entre  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$  entre sitios octaédricos en la espinela. Mediante la transferencia de un electrón entre sitios octaédricos inducido por la frecuencia de variación del campo eléctrico se genera transporte de carga localmente. La contribución neta de saltos electrónicos ente estos sitios octaédricos en todo el material da como resultado la conductividad AC, esto se discutirá con más detalle en el siguiente capítulo.

*b) Análisis de impedancia y permitividad dieléctrica en función de campo magnético.*

La película de BTO presenta un porcentaje de cambio de impedancia %MZ y el cambio de su permitividad se encuentra entre 1.2% y 0.4% cuando fue aplicado un campo magnético de 0.4KOe, respectivamente, Figura 114. Estos cambios de impedancia son pequeños dentro del margen de error del 2 %. A una frecuencia fija (100 KHz) el porcentaje de cambio en impedancia es dependiente del campo magnético aplicado presentando un valor máximo de  $13 \pm 2\%$  a una intensidad de campo magnético 2 KOe, y conforme se incrementa el campo magnético la impedancia decae llegando a un punto de saturación, Figura 115. Este comportamiento puede explicarse debido que al aplicar campo magnético a una frecuencia fija, el momento magnético de espín prefiere orientarse en dirección del campo magnético o permanecer en sus estados electrónicos en lugar de realizar saltos electrónicos entre sitios

octaédricos para el mecanismo de hopping, y esto puede incrementar la impedancia del sistema a un valor máximo.

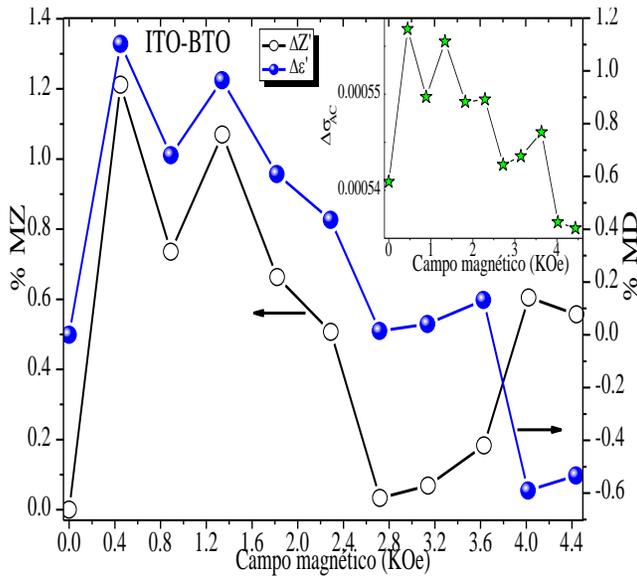


Figura 114 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100 KHz para la monocapa ITO/BTO.

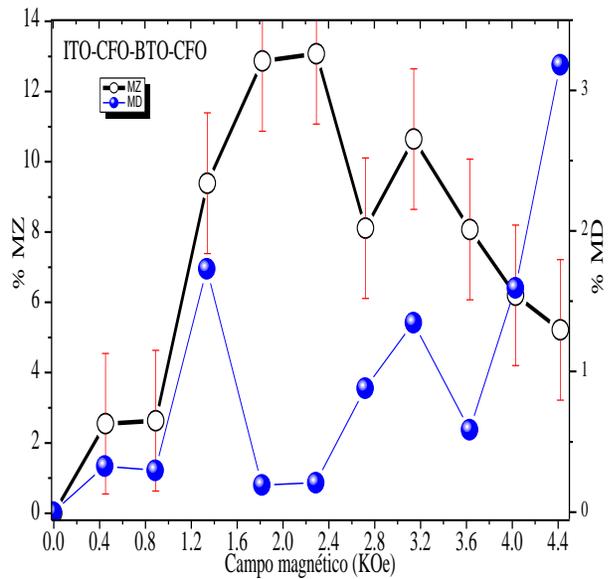


Figura 115 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100 KHz para la monocapa ITO/CFO.

Después, la acción del campo magnético deja de influir en el transporte electrónico permitiendo saltos electrónicos entre sitios octaédricos por lo cual se disminuye la impedancia.

### 3.4 Capacitancia en función de la frecuencia

La capacitancia eléctrica asociada a la monocapa de CFO decae conforme se incrementa la frecuencia de oscilación del campo eléctrico como se muestra en la Figura 116.

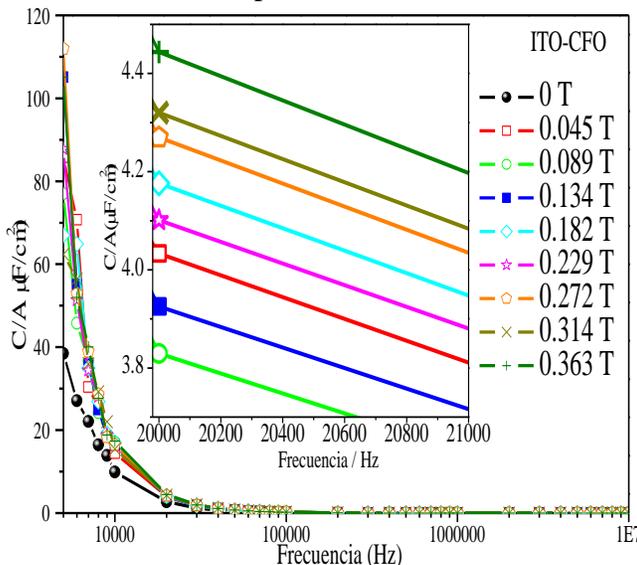


Figura 116 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100KHz para la monocapa ITO/CFO.

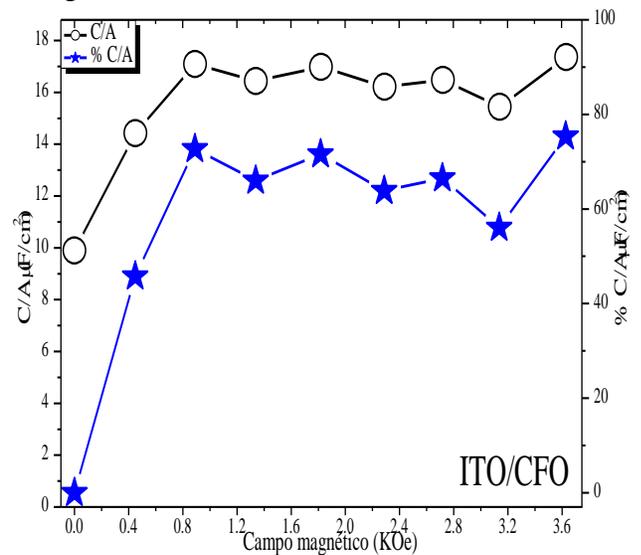


Figura 117 Variación de la capacitancia a 10 KHz en función del campo magnético para ITO-CFO.

Este comportamiento indica que la oposición al transporte por saltos electrónicos en un capacitor es inversamente proporcional a la frecuencia dado por la reactancia capacitiva,  $X_C = -1/2\pi fC$ . A bajas frecuencias esta oposición al transporte electrónico permite acumular carga en el capacitor, y conforme la frecuencia aumenta el mecanismo de hopping empieza a dominar y como consecuencia disminuye la capacitancia. En el inset de la Figura 116 se muestra el incremento de la capacitancia por unidad de área de la impedancia a diferentes intensidades de campo magnético. Este comportamiento puede deberse a que el campo magnético reorienta los espines electrónicos de los átomos en vez de transferirse entre sitios octaédricos lo que podría incrementar la capacitancia.

En la Figura 117 se muestran los valores de capacitancia en función del campo magnético medido a 10 KHz, donde la capacitancia por unidad de área se incrementa de  $10 \mu F/cm^2$  hasta un valor de saturación alrededor de  $17 \mu F/cm^2$ . El porcentaje de variación de la capacitancia respecto al medido a campo cero ( $\%C/A = \frac{C(H)-C(H=0)}{C(H=0)} \cdot 100$ ) alcanza un valor del 70%.

La reactancia capacitiva del ITO-BTO decae de forma análoga a la capa de CFO con un valor de  $68 \mu F/cm^2$  a 10 KHz como se muestra en la Figura 118. En promedio la capacitancia varía ligeramente en un 4 % excepto cuando se aplicó una intensidad de campo de 3.1 KOe.

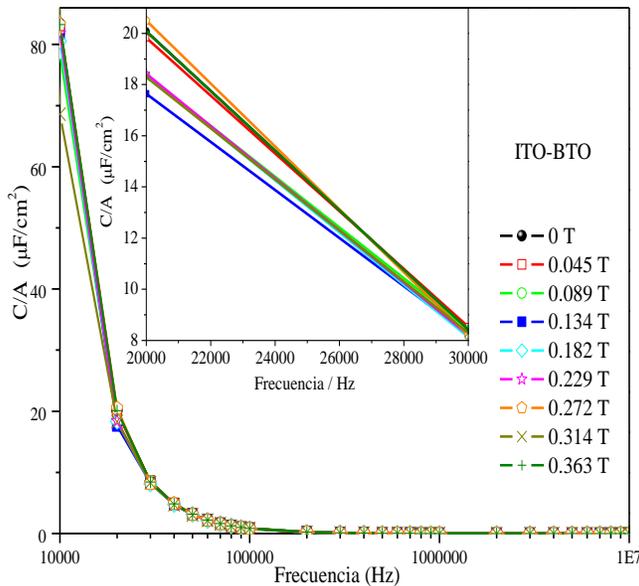


Figura 118 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100 KHz para la monocapa ITO/BTO.

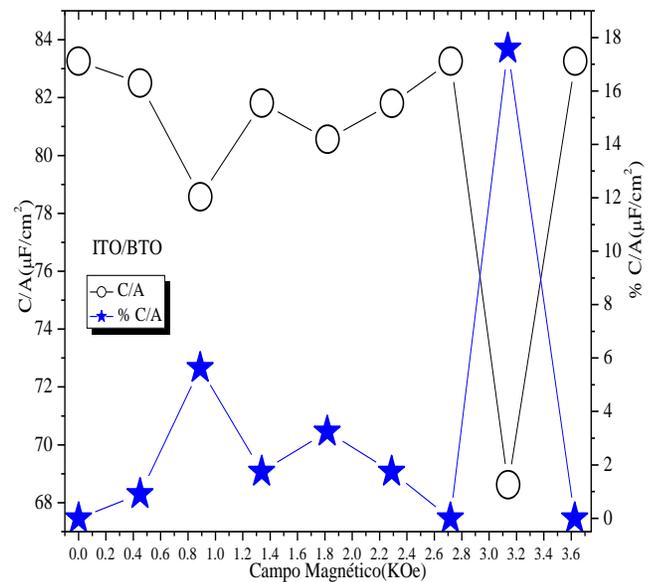


Figura 119 Porcentaje de cambio en la impedancia, y permitividad dieléctrica %MZ, y %MD a 100KHz para la monocapa ITO/BTO.

Por tanto, la capa de BTO no exhibe variaciones significativas con el campo debido a su naturaleza diamagnética como se demuestra en la Figura 119.

Para el compuesto ITO-CFO-BTO la capacitancia por unidad de área decae de  $19 \mu F/cm^2$  hasta  $0.11 \mu F/cm^2$  en un rango de 10KHz-10MHz, Figura 120. A una frecuencia fija de 10 KHz, la capacitancia por unidad de área disminuye conforme se incrementa la intensidad de campo magnético, y el porcentaje de cambio de capacitancia por unidad de área ( $\%C/A$ ) alcanza un 10.5 %, Figura 121.

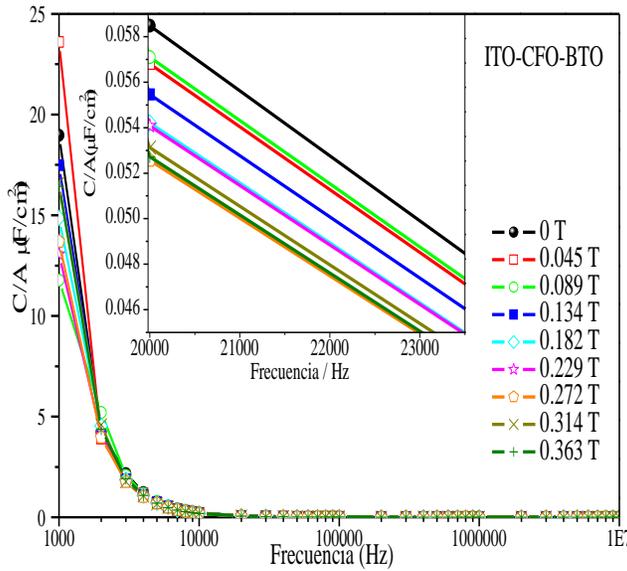


Figura 120 Capacitancia por unidad de área en función de la frecuencia para el compuesto ITO-CFO-BTO a diferentes intensidades de campo magnético.

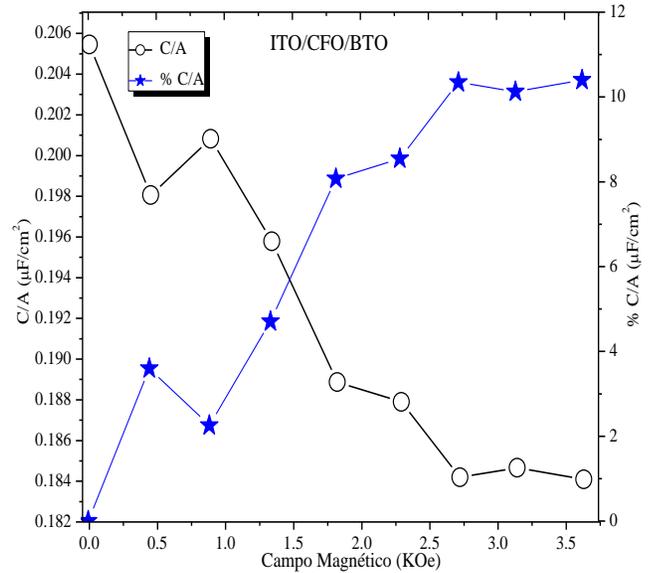


Figura 121 Variación de la capacitancia a 10 KHz en función del campo magnético para ITO-CFO-BTO.

Finalmente, en la Figura 122 se muestra la respuesta de la capacitancia del sistema ITO/CFO/BTO/CFO el cual exhibe mayor cambio en capacitancia a diferentes intensidades de campo magnético en comparación con la bicapa. Además, a una frecuencia fija de 10 KHz, la capacitancia se incrementa desde  $0.085 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  hasta  $0.18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  con la aplicación de campo magnético de 0-0.363 Teslas, Figura 123.

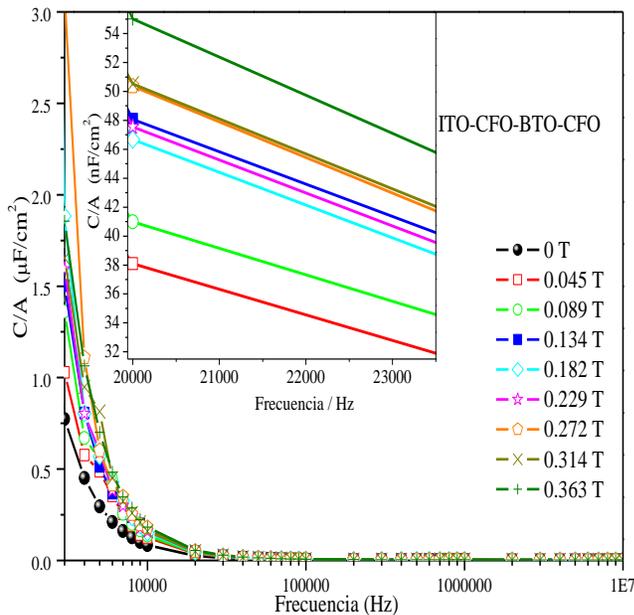


Figura 122 Capacitancia por unidad de área en función de la frecuencia para el compuesto ITO-CFO-BTO-CFO a diferentes intensidades de campo magnético.

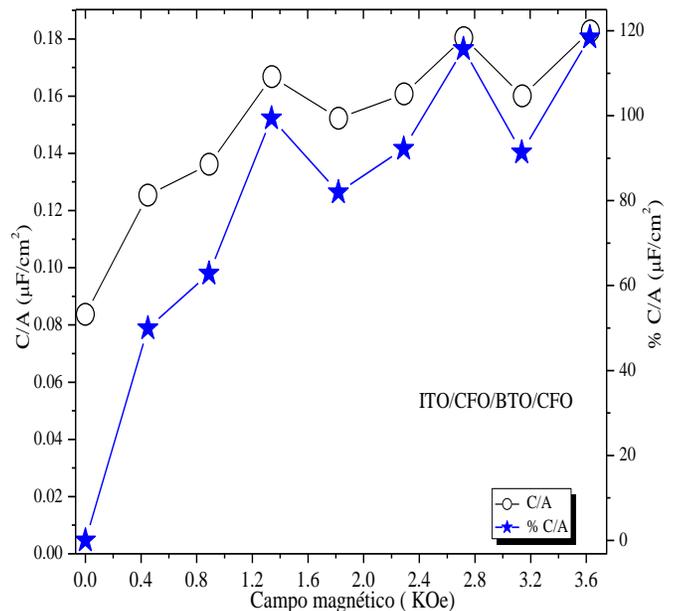


Figura 123 Variación de la capacitancia a 10 KHz en función del campo magnético para ITO-CFO-BTO-CFO.

Además, se encuentra un porcentaje de cambio de la capacitancia del 120% cuando fue aplicado un campo magnético de 3.6 KOe. Estos cambios en la capacitancia están asociados a la interfase, la cual tras la aplicación de campo magnético genera deformaciones en la red cristalina del CFO que se transmiten hacia la capa de BTO modificando la polarización eléctrica.

### 3.5 Mediciones de corriente-voltaje (I-V).

Mediante la técnica de cuatro puntas colineales, se aplicó una corriente eléctrica DC en los extremos, mientras se midió el voltaje de respuesta en los dos electrodos centrales. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 mm, y al aplicar la corriente de manera puntual sobre la película se forman líneas equipotenciales perpendiculares a la trayectoria de flujo de corriente.

Principalmente, se analizó la resistencia de la película de CFO debido a que es la primera capa unida al sustrato en todos los compósitos ME, es necesario determinar el comportamiento resistivo de la película de CFO en diferentes sustratos. Se determinó que la resistencia del sustrato de silicio es de  $3.82 \text{ M}\Omega$ ,  $13.3 \text{ }\Omega$  para ITO, y la resistencia del sustrato de cuarzo amorfo es relativamente alta, fuera del alcance de medición del equipo, como puede confirmarse mediante el ajuste lineal de las curvas de I-V, Figura 124.

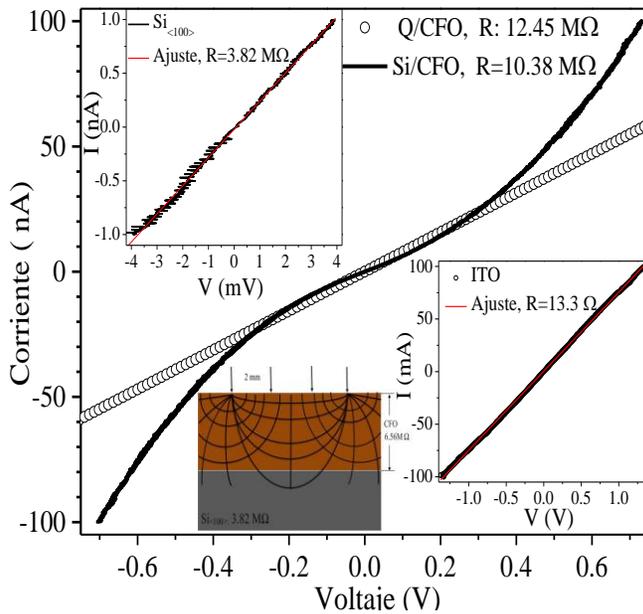


Figura 124 Curvas de I-V para películas de CFO depositadas sobre silicio y cuarzo amorfo. Inset denotan el comportamiento óhmico de sustrato de silicio e ITO.

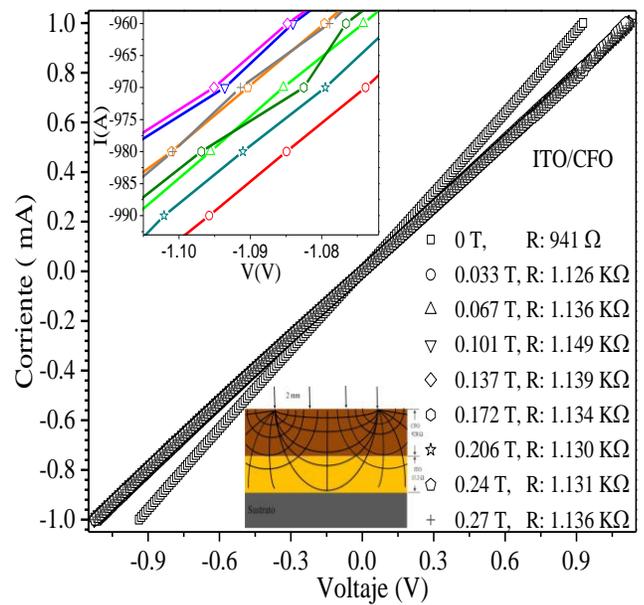


Figura 125 Curvas de I-V para la monocapa ITO/CFO a diferentes intensidades de campo magnético.

La película de CFO depositada sobre ITO y cuarzo amorfo presenta un comportamiento óhmico, mientras en la película depositada sobre silicio presenta un comportamiento no lineal.

La película de CFO presenta alta resistencia del orden de 12.45 y  $6.56 \text{ M}\Omega$  cuando fue depositada sobre sustrato de cuarzo y silicio, respectivamente. Además, la película de CFO depositada sobre ITO presenta resistencias de  $927 \text{ }\Omega$  y  $1.13 \text{ K}\Omega$  debido a que es un óxido conductor. Puede considerarse que la corriente suministrada viaja de un extremo a otro de la película donde están ubicados los electrodos buscando la trayectoria de mínima resistencia.

En la Figura 125 se muestra un comportamiento óhmico de la película bajo diferentes intensidades de campo magnético, la cual solamente registra cambios significativos al activar el campo magnético, seguido de un comportamiento independiente con el campo magnético.

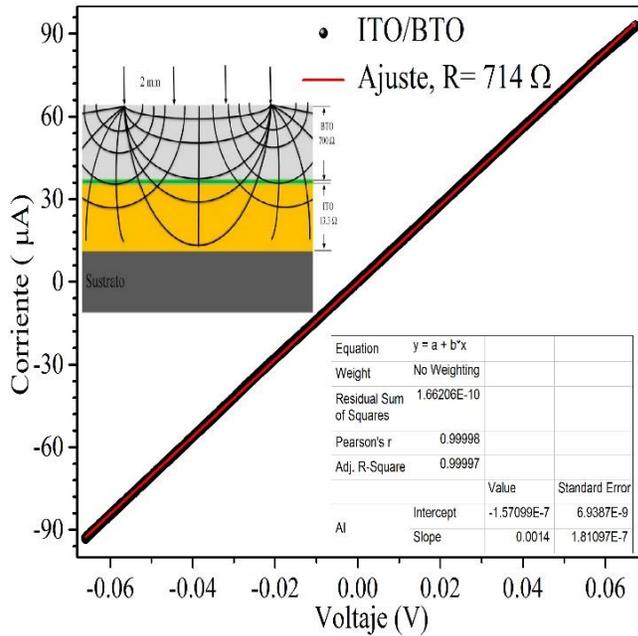


Figura 126 Curva I-V para la película de BTO depositada sobre ITO presenta comportamiento óhmico.

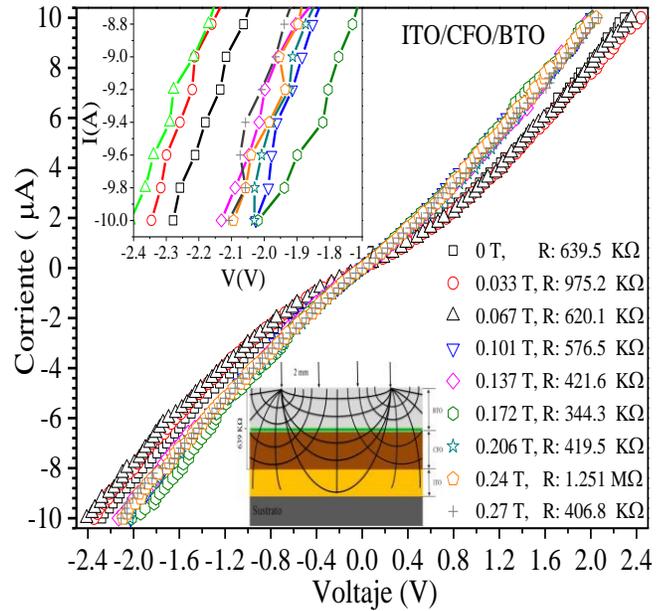


Figura 127 Curva I-V de la bicapa CFO/BTO depositada sobre ITO, se registran cambios en la resistencia eléctrica a diferentes valores de campo magnético.

La resistencia eléctrica de la capa de BTO presenta una resistencia de 700 Ω inferior al de la película de CFO ambos obedeciendo la ley de ohm, Figura 126. La bicapa CFO/BTO presenta una dependencia no lineal de la corriente aplicada como función del voltaje inducido, ver Figura 127, donde la resistencia promedio es afectada por el campo magnético de manera no lineal.

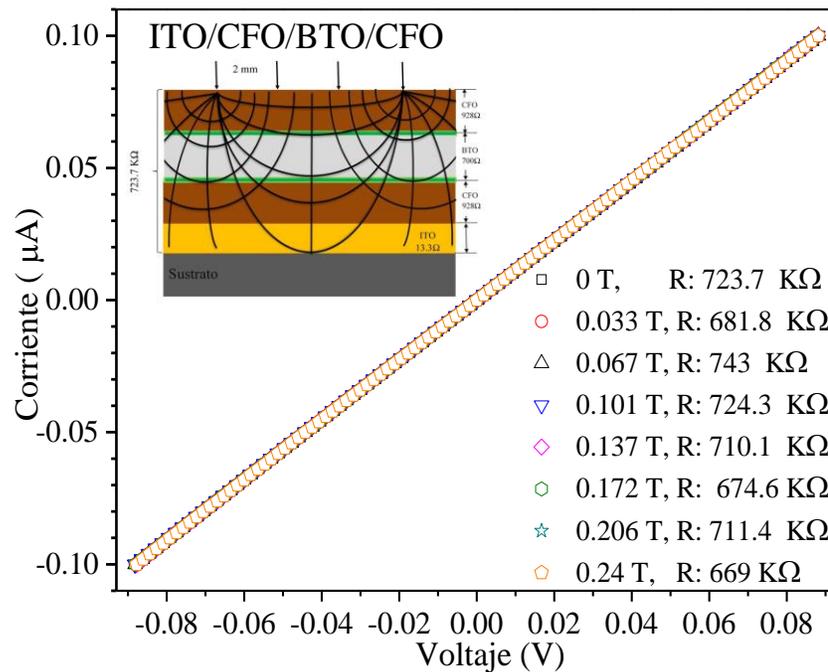


Figura 128 Curva I-V para ITO/CFO/BTO/CFO a sin cambios con el campo magnético.

Finalmente, la tricapa presenta un comportamiento óhmico, con una resistencia de 723.7 KΩ en ausencia de campo magnético, Figura 128. Al variar la intensidad de campo magnético sometida a la muestra la resistencia únicamente fluctúa alrededor de 700 KΩ.

## 4 Discusión de Resultados

### *Películas de CFO*

En este trabajo fueron empleados los métodos de depósito por ablación con láser pulsado (PLD) y spin-coating (SC) para la obtención de películas de CFO. Por ambos métodos de depósito se obtienen películas con la fase cristalina asociada a la espinela, sin la presencia de fases secundarias como lo demuestran DRX y espectroscopia Raman. Sin embargo, existen diferencias notables en la microestructura superficial de las películas de CFO obtenidas por ambos métodos.

El método de depósito por SC genera en las películas una microestructura con alta homogeneidad superficial, tamaño de grano (50 nm) uniforme, y alta coercitividad de 4.049 KOe, pero con deficiencias en la estequiometría dada por la pérdida de iones metálicos durante síntesis del precursor de CFO. Por otro lado, el método de PLD genera en la película una alta distribución de tamaño de grano, formación de agregados, y alta rugosidad superficial originada por la interacción de luz láser con el blanco, principalmente la energía del láser. Sin embargo, la composición química, se hereda del blanco por lo que se conserva el porcentaje atómico Fe/Co a una razón 1:2 sin pérdidas aparentes de oxígeno en la película. En cuanto a las propiedades magnéticas, la película de CFO posee un campo coercitivo de 3.18 KOe menor en comparación con el campo coercitivo de las películas depositadas por SC y mayor al compararlo con el campo coercitivo del blanco (461 Oe), los resultados se resumen en la Tabla 14, la amplia distribución de tamaño de partícula sugiere la coercitividad se incrementa debido a partículas superparamagnéticas, monodominio y multidominio.

Se confirma un único estado de oxidación para los iones metálicos,  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$  para el blanco de CFO corroborado por espectroscopia Mössbauer y para las películas mediante XPS, por tanto, en la muestra policristalina como en película de CFO no existen valencias mixtas para el  $Fe$  o  $Co$ . La distribución de los iones metálicos en la estructura espinela genera cambios locales en las interacciones de intercambio, y por lo tanto en el momento magnético en sitios tetraédricos ( $T_d$ ) y octaédricos ( $O_h$ ). En el blanco de CFO se encuentra un grado de inversión igual a 0.38 y 0.39 con un momento magnético por unidad fórmula de  $4.4 \mu_B/u.f.$  y  $4.56 \mu_B/u.f.$  estimados por espectroscopia Mössbauer y espectroscopia Raman, respectivamente, obteniéndose una espinela mixta con el 62 y 61 % de los iones  $Co^{2+}$  distribuidos en sitios octaédricos.

Tabla 14 Comparación de la estimación del grado de inversión  $x$ , momento magnético por unidad fórmula  $\mu/u.f.$  para técnicas espectroscópicas, y parámetros obtenidos del ciclo de histéresis mediante VSM.

Muestra	E. Raman		XPS		E. Mössbauer		VSM		
	$x$	$\mu_B/u.f.$	$x$	$\mu/u.f.$	$x$	$\mu/u.f.$	$\mu/u.f.$	$M_s$	$H_c(KOe)$
CFO-blanco	0.39	4.56	-	-	0.38	4.4	3.12	75.4 e.m.u./g	0.442
Q-CFO(PLD)	0.4	4.6	0.3	4.2	-	-	-	$2.4 \cdot 10^{-4}$ e.m.u.	2.38
Q-CFO(SC)	0.62	5.48	-	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$ e.m.u.	4.04
ITO-CFO(PLD)	0.41	4.64	-	-	-	-	-	$9 \cdot 10^{-5}$ e.m.u.	2.9

Para las películas de CFO depositadas por PLD sobre sustratos de cuarzo amorfo e ITO el grado de inversión y momento magnético por unidad fórmula es de 0.4 y  $4.6 \mu_B/u.f.$ , ver Tabla 14, lo cual indica que el 60 % de los iones de  $Co^{2+}$  se encuentran en sitios octaédricos acercándose más a una espinela

inversa. En cuanto a la ferrita de cobalto obtenida por SC se estima un grado de inversión de 0.62 y momento magnético de  $5.48 \mu_B$  /u.f., con un 38 % de iones de  $Co^{2+}$  en sitios octaédricos, y una distribución catiónica  $(Co_{0.62}Fe_{0.38}) [Co_{0.38}Fe_{1.62}]O_4$  muy diferente al grado de inversión obtenido en las películas obtenidas por PLD. Los valores de magnetización de saturación y momento magnético por unidad fórmula también indican que la película depositada por SC posee mayor momento magnético en comparación con las películas depositadas por PLD, esto debido a que existe menor porcentaje de  $Co^{2+}$  en sitios octaédricos y la estructura se acerca más a una espinela normal. Habría que decir también que mientras se tiene una espinela normal ( $x = 1$ ) se maximiza el momento magnético por unidad fórmula, y mientras se acerca a una espinela inversa ( $x = 0$ ) se minimiza el momento magnético[101].

#### *Películas de BTO*

Se confirma que la fase tetragonal ferroeléctrica del blanco de BTO está presente, de acuerdo con los resultados de DRX y espectroscopia Raman. Al depositarse en película mediante PLD a 500 °C sobre sustrato de cuarzo amorfo, y después sobre ITO se identifica la fase hexagonal metaestable como fase mayoritaria de acuerdo con la información de DRX. Mientras, espectroscopia Raman localmente indica la presencia de hasta tres fases correspondientes a la estructura hexagonal, tetragonal, y fase amorfa. Por lo que se concluye que la fase mayoritaria en la película de BTO, es la asociada a la estructura hexagonal en concordancia con DRX y espectroscopia Raman. En la mayoría de los estudios reportados acerca del depósito de BTO coinciden que al someter las películas a un tratamiento térmico extra después del depósito de 700 °C se puede inducir la obtención de la estructura perovskita tetragonal ferroeléctrica [102]. Sin embargo, en nuestras películas a pesar de que se llevó a cabo un tratamiento térmico no se alcanzó la formación de la fase ferroeléctrica tetragonal, esto puede deberse al alto desorden microestructural, por lo que se obtuvo una mezcla de fases. La topografía superficial de las películas de BTO muestra la formación de agregados circulares originadas por el fenómeno de splashing durante la interacción del material con el sustrato.

#### *Compósitos magnetoeléctricos*

En los compósitos ITO/CFO/BTO e ITO/CFO/BTO/CFO se determinó por DRX que existe una superposición de picos de difracción asociados a la fase cubica FCC de la espinela de CFO, hexagonal del BTO y cubica del ITO, y no se encuentra otra fase adicional a las mencionadas. Mediante espectroscopia Raman se obtiene la superposición de las bandas asociadas a los modos vibracionales de la estructura espinela de CFO, modos vibracionales de la estructura hexagonal y tetragonal del BTO. En el caso de la fase cristalina del BTO, se obtiene una fase cristalina tipo hexagonal según DRX, mientras espectroscopia Raman detecta localmente una mezcla de fases dada por la fase hexagonal y tetragonal como fases mayoritarias. Cabe mencionar que también se dio un tratamiento térmico adicional después de depositar la película BTO sin embargo no se alcanza la formación de una sola fase. Por otra parte, en los sistemas ME obtenidos se contempla la formación de una interfase CFO-BTO con alto desorden cristalino, debido a la rugosidad registrada por esta película. Los compósitos ME presentan un ciclo de magnetización con un campo coercitivo con valores entre 2.79 KOe y 2.98 KOe, mientras que los valores de magnetización de saturación y remanencia se incrementa en la bicapa, y tricapa en comparación con la monocapa.

Tabla 15 Comparación de parámetros de campo coercitivo, magnetización de remanencia y saturación de compósitos magnetoeléctricos.

Compósitos ME	H <sub>C</sub> (KOe)	M <sub>R</sub>	~M <sub>S</sub>
ITO-CFO	2.9	6.2x10 <sup>-5</sup> e.m.u.	9x10 <sup>-5</sup> e.m.u.
ITO-CFO-BTO	2.79	8.3x10 <sup>-5</sup> e.m.u.	1.1x10 <sup>-4</sup> e.m.u.
ITO-CFO-BTO-CFO	2.98	1.6x10 <sup>-4</sup> e.m.u.	1.8x10 <sup>-4</sup> e.m.u.

*Caracterización eléctrica.*

*Ferrita de cobalto.*

Es importante mencionar que el Co<sup>2+</sup> proporciona propiedades magnetoelásticas, las cuales son debidas a su contribución de momento orbital responsable de su alta magnetoestricción [7,103], mientras que el Fe<sup>3+</sup> provee propiedades conductoras en la ferrita de cobalto mediante saltos electrónicos entre sitios octaédricos inducidos por el campo eléctrico variable que polariza la muestra.

El blanco de CFO presenta alta impedancia eléctrica (15 KΩ) a 20 KHz la cual decae con la frecuencia indicando que el material empieza a conducir. En la muestra se activa el proceso de polarización en diversas regiones de la muestra policristalina (granos y fronteras de grano) a determinadas frecuencias. A partir del modelado mediante dos circuitos eléctricos en serie R<sub>p</sub>C<sub>p</sub> del espectro Z' vs Z'' indica que las capacitancias C<sub>p</sub> y resistencias R<sub>p</sub> en paralelo se encuentran entre 8-6.9 KΩ y 106-334 pF, respectivamente, y los valores de capacitancia indican que las regiones activas de polarización son las fronteras de grano y los granos. Además, el comportamiento creciente de la conductividad AC con la frecuencia indica que el mecanismo de conducción se debe a saltos de electrones de los átomos de Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, en sitios octaédricos.

Varios reportes coinciden que el transporte en ferritas puede darse mediante saltos electrónicos (electron hopping) ó saltos por huecos (hole hopping) entre cationes 2+ y 3+ en sitios octaédricos asociados a conductividades tipo n o p [104], respectivamente. En la ferrita de cobalto obtenida en bulto con estructura espinela mixta presenta solamente un estado de oxidación para los cationes Fe<sup>3+</sup>, y Co<sup>2+</sup> corroborado por espectroscopia Mössbauer. Esto indica que prevalece la posibilidad de hopping mediante la orientación de los dipolos o transporte de carga, y que sea posible a través de trayectorias de superintercambio Fe<sup>3+</sup> – O<sup>2-</sup> – Co<sup>2+</sup> inducidas por la variación del campo eléctrico aplicado. Esto puede llevarse a cabo gracias a que se tiene una espinela mixta en el cual las posibles trayectorias de superintercambio Fe<sup>3+</sup> – O<sup>2-</sup> – Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> – O<sup>2-</sup> – Co<sup>2+</sup> que evitan este tipo de saltos electrónicos.

En la ferrita de cobalto existen dos subredes antiferromagnéticas no compensadas A y B con simetría T<sub>d</sub> y O<sub>h</sub>, respectivamente de acuerdo con el modelo de Néel [105], donde los iones Fe<sup>3+</sup> aportan un momento magnético de 3 μ<sub>B</sub>, mientras que los iones de Co<sup>2+</sup> aportan 5μ<sub>B</sub>. En un arreglo triangular representado en la Figura 129 a), los iones metálicos interactúan entre sí a través de los iones de oxígeno mediante interacciones de superintercambio denotado por J<sub>AB</sub>. Dado que la ferrita de cobalto posee una estructura tipo espinela mixta, pueden existir tres posibles interacciones de superintercambio dada por; Fe<sup>3+</sup> – O<sup>2-</sup> – Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> – O<sup>2-</sup> – Fe<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup> – O<sup>2-</sup> – Co<sup>2+</sup>. La primera interacción magnética es más intensa respecto a las dos últimas, y es la única que permite llevar a cabo el proceso de transferencia de un electrón entre sitios octaédricos O<sub>h</sub> debido a su configuración de valencia mixta. El mecanismo de

transporte de un electrón entre sitios octaédricos  $O_h$  o conducción por hopping de manera local en la estructura espinela es inducido por la variación en frecuencia del campo eléctrico externo y es lo que le provee a la ferrita de cobalto propiedades de conducción. Este mecanismo de conducción se da a partir del proceso de interacción de doble intercambio.

Los estudios mediante espectroscopia Mössbauer y XPS confirman la existencia de un único estado oxidación para los iones metálicos,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , en bulto y película de CFO, respectivamente. La configuración electrónica del  $Fe^{3+}$  es  $[Ar]3d^5$ ,  $Co^{2+}$  es  $[Ar]3d^7$ , y  $O^{2-}$  es  $[Ne]$  con su configuración de capa cerrada. Los orbitales  $3d$  de los iones metálicos con los orbitales  $2p$  del oxígeno presentan interacciones electrostáticas en los sitios de coordinación dada por la interacción del campo cristalino. La contribución del campo cristalino desdobra los niveles electrónicos de los iones metálicos, como se muestra en la Figura 129 c) para un arreglo triangular antiferromagnético no compensado, donde los electrones están distribuidos en sus niveles electrónicos según su configuración electrónica.

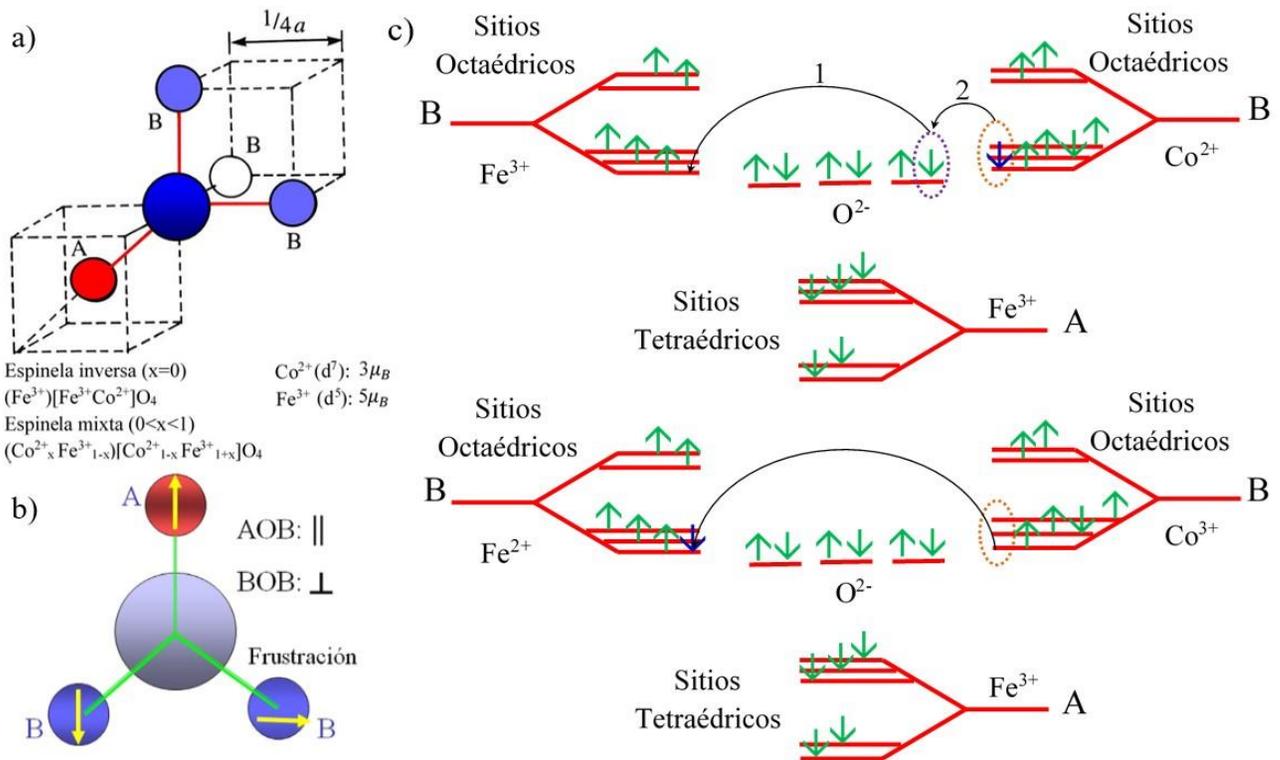


Figura 129 a) Interacciones de superintercambio entre iones A y B con simetría  $T_d$  y  $O_h$ . b) Arreglo triangular de un ordenamiento antiferromagnético no compensado. c) Interacción de doble intercambio en arreglo triangular donde se muestra la transferencia de un electrón entre cationes con valencia mixta entre sitios octaédricos. Este transporte electrónico es lo que origina el mecanismo de conducción por saltos electrónicos en la estructura espinela de CFO.

El doble intercambio se genera cuando un electrón del átomo de oxígeno salta a un nivel electrónico disponible del  $Fe^{3+}$  de un sitio octaédrico, ver Figura 129 c), dejando un nivel disponible en el ion  $O^{2-}$ , que a su vez es ocupado por un electrón que salta del catión  $Co^{2+}$  hacia este nivel disponible. En este proceso se llevan a cabo dos saltos electrónicos conocido como doble intercambio, y el transporte de un electrón solo se da en la configuración de iones con valencia mixta. Dado que, en un aislante sus electrones están localizados en sus respectivos átomos, estos no pueden liberarse como ocurre en un metal, pero en estos óxidos magnéticos la variación en frecuencia del campo eléctrico externo puede inducir el transporte de un electrón entre sitios octaédricos de un lado hacia otro lo que

macroscópicamente genera una conducción AC. Este mecanismo de conducción puede verificarse a partir del incremento de la conductividad AC con la frecuencia de variación del campo eléctrico establecido sobre el dieléctrico.

#### *Titanato de bario*

El blanco de BTO posee una impedancia eléctrica de  $0.8 \text{ M}\Omega$  a  $100 \text{ KHz}$  la cual es mayor en comparación a la impedancia del blanco de CFO. La respuesta eléctrica modelada mediante circuitos  $R_p C_p$  en serie presenta dos relajaciones asociadas a la formación de dipolos en granos, y frontera de grano según sus valores de capacitancia. La constante dieléctrica ( $270$  a  $100 \text{ KHz}$ ) decrece con la frecuencia indicando su naturaleza conductora a altas frecuencias. El mecanismo de conducción asociado al BTO más aceptado es el propuesto por H. Ihrig [37], el cual es explicado mediante la interacción entre electrones y un campo de deformaciones de la red cristalina (small polaron hopping), en el cual se genera una polarización eléctrica local a lo largo de la estructura cristalina. Por esta razón, el incremento de la conductividad AC con la frecuencia muestra que este proceso de conducción es inducido por la variación en frecuencia del campo eléctrico externo aplicado en la muestra.

El compuesto ITO-BTO posee una impedancia de  $195 \text{ K}\Omega$  a  $100 \text{ KHz}$  la cual decae hasta  $10 \text{ K}\Omega$  a  $70 \text{ MHz}$  disminuyendo la impedancia conforme se incrementa la frecuencia de oscilación del campo eléctrico. El valor de la capacitancia es de  $7.23 * 10^{-14} \text{ F}$  y es asociada a este proceso de conducción e indica que los granos responden a la formación de dipolos que conducen a lo largo de estos. En particular, en esta capa la conductividad AC decae conforme se incrementa la frecuencia, indicando que disminuye la polarización eléctrica con el aumento de la frecuencia de forma contraria a lo que ocurre con las demás muestras. Debido a la tendencia decreciente de la conductividad AC, el mecanismo de conducción correspondiente es el de conducción por bandas atribuido a la interfase ITO-BTO que da como resultado el incremento de su gap electrónico. La presencia de impurezas y desorden estructural en la interfase induce estados localizados entre la banda de conducción y la banda de valencia, donde los electrones pueden transferirse entre estos estados localizados hasta llegar a la banda de conducción. Esto puede sugerir que la película de BTO luego de ser una capa conductora tiende a ser aislante con el aumento de frecuencia, lo cual podría estar asociado a la presencia de varias fases cristalinas que evita la óptima polarización en la estructura cristalina.

#### *Compósitos ME*

Cuando se combinan las capas de CFO y BTO, en la bicapa se presenta un comportamiento tipo capacitivo e inductivo donde sus propiedades son independientes del campo magnético aplicado. Además, se tiene un incremento de la conductividad AC conforme se incrementa la frecuencia asociado al mecanismo de conducción por saltos electrónicos en la capa de CFO y conducción por bandas inducida por los defectos estructurales en la interfase CFO-BTO. Debido a que se tiene una interfase bastante desordenada, el comportamiento eléctrico es el de un conductor.

En la tricapa ITO-CFO-BTO-CFO, se presentan dos interfases; ITO-CFO y CFO-BTO las cuales presentan una naturaleza dieléctrica con propiedades conductoras donde estas regiones pueden polarizarse con la variación en frecuencia del campo eléctrico. Los valores de capacitancia indican que las regiones de alta polarización corresponden a las fronteras de grano del CFO y BTO. En analogía con la bicapa, los mecanismos de conducción asociados son inducidos por saltos electrónicos de iones de

$Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$  en sitios octaédricos de la espinela de CFO, mientras que en la interfase CFO-BTO los defectos estructurales inducen estados intermedios en la banda prohibida que pueden ser ocupados por electrones que pueden saltar a la banda de conducción bajo acción del cambio de la frecuencia del campo eléctrico. Como se muestra en la Tabla 16, la tricapa presenta una mayor conductividad AC en comparación con los sistemas monocapa y bicapa.

Al aplicar campo magnético, los momentos magnéticos de la capa de CFO se orientan en dirección del campo produciendo efectos de magnetoestricción. Dado que ambas capas están enlazadas estructuralmente, la deformación de la red del CFO por acción del campo magnético también modifica la interfase. Adicionalmente, la existencia de dos interfaces induce mayores cambios en la polarización de la interfase causados por la capa de CFO, sin embargo, la capas de BTO limita la polarización del sistema.

Como se describe en la Tabla 16, la constante dieléctrica es alta en los blancos, y disminuye cuando se confina a en película debido a que se tiene un menor volumen al cual polarizar la muestra. Por tanto, conforme se añaden más capas la constante dieléctrica tiende a incrementarse como es el caso de la tricapa que presenta un valor de 250 a 100 KHz. Así mismo la tangente de pérdidas dieléctricas se reduce en la tricapa a un valor de 6, mientras que en la capa de CFO, y BTO poseen valores de 116, y 12, respectivamente.

Tabla 16 Recopilación de algunas propiedades dieléctricas de blancos, y compósitos ME.

Muestra	$\epsilon'$	Tan( $\delta$ )	$\sigma_{dc}(\Omega^{-1}m^{-1})$	$\sigma_{AC}(\Omega^{-1}m^{-1})$	$C_{eff}(\mu F/cm^2)$	R (K $\Omega$ )
Frecuencia	a 100KHz.			a 2MHz	a 10 KHz	DC
CFO-blanco	2250	3.3	0.0128	0.1	-	-
BTO-blanco	2700	14	0.021	$4.1 \times 10^{-2}$	-	-
ITO-CFO	24.8	116	0.0012	$2.3 \times 10^{-3}$	9.84	0.941
ITO-BTO	17	12	0.001	$1.925 \times 10^{-5}$	82	0.714
ITO-CFO-BTO	90	16	0.002	$2.7 \times 10^{-3}$	0.21	639.5
ITO-CFO-BTO-CFO	250	6	0.0072	$5.2 \times 10^{-2}$	0.081	723.7

La conductividad DC en los blancos de CFO, y BTO presentan valores de 0.012 y 0.021  $\Omega^{-1}m^{-1}$ , respectivamente, mientras que en los sistemas ME poseen conductividades entre 0.001-0.072  $\Omega^{-1}m^{-1}$ . Conforme se añaden más capas al compósito, la conductividad DC se incrementa ligeramente como es el caso de la bicapa, y tricapa. Por otro lado, la conductividad AC es mayor para el blanco de CFO, en comparación con el blanco de BTO. Esto sugiere un comportamiento semiconductor de acuerdo con los valores de  $\sigma_{AC}$  para ambos blancos, pero resulta ser más conductivo el blanco de CFO. En película se conserva esta tendencia, en la cual la conductividad AC de CFO ( $2.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1}m^{-1}$ ) resulta ser mayor en comparación con el BTO. En los sistemas bicapa y tricapa, la conductividad AC es mayor al de las capas individuales de CFO, y BTO.

De acuerdo con las mediciones de capacitancia por unidad de área, la película de CFO posee menor capacitancia ( $9.84 \mu F/cm^2$ ) en comparación con la capa de BTO ( $82 \mu F/cm^2$ ) a una frecuencia de 10 KHz, lo cual corrobora que el BTO tiende a almacenar más carga mientras que la capa de CFO tiende a ser más conductiva. La capacitancia de los compósitos bicapa, y tricapa disminuye de 0.21 a 0.081

$\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , respectivamente, en comparación con las capas individuales. Lo cual podría indicar que la interfase puede comportarse como otro medio dieléctrico en donde cada una de las capas ( $C_{\text{CFO}}$ ,  $C_{\text{BTO}}$ ,  $C_{\text{interfaz}}$ ) están conectados en serie.

La dependencia de la corriente en función del voltaje aplicado es analizada mediante la técnica de cuatro puntas colineales indica que las muestras presentan un comportamiento óhmico con alta resistencia. Los valores de resistencia DC indican que la capa de CFO posee mayor resistencia en comparación de la capa de BTO, ver Tabla 16. Para la bicapa, y tricapa la resistencia se incrementa considerablemente con valores de hasta 639.5, y 723.7 K $\Omega$ . La única opción para que aumente la resistencia es que las capas estén conectadas en serie, sin embargo, los valores no alcanzan la resistencia total. Esto podría indicar dos cosas: 1) que la corriente viaje sobre la superficie de la última capa, o 2) que la corriente busque la trayectoria de mínima resistencia que podría ser penetrando la bicapa o tricapa encontrándose con cada una de las capas, interfaces, y viaje por el ITO y retorne análogamente como entro al electrodo próximo cerrando el circuito.

#### *Magneto-dielectricidad en compósitos ME*

En el compósito ITO-CFO, para el rango de frecuencias 50KHz-2MHz la constante dieléctrica es dependiente de la intensidad del campo magnético en la capa ferrimagnética de CFO la cual debida a su alta anisotropía magnetocristalina pueden inducirse deformaciones a nivel estructural y modificar la polarización en la interfase ITO-CFO. Este fenómeno es conocido como magneto-dielectricidad, y tiene su origen en el acoplamiento del orden magnético (espín) y la polarización eléctrica a partir de interacciones ferroelásticas. Por lo que al aplicar un campo magnético externo se deforma la nube electrónica, así como la estructura cristalina dado que los momentos magnéticos están anclados a lo largo de los ejes cristalográficos de la red y como consecuencia deforma la red cristalina del ITO induciendo cambios en la polarización en la interfase.

En los compósitos ITO-CFO-BTO, y ITO-CFO-BTO-CFO se genera deformación local de la red cristalina (magnetoestricción) haciendo posible la transferencia esfuerzos hacia la capa de BTO que modifican su polarización. En nuestros sistemas ME, la interfase juega un papel importante ya que es una región de desorden, y que eléctricamente se comporta como una región polarizable. Los cambios en la capacitancia por unidad de área a diferentes intensidades de campo magnético indican también un comportamiento magneto-capacitivo con cambios notables por debajo de 10 KHz.

## 5 Conclusiones

Las películas de CFO obtenidas por PLD y SC indujeron la formación de una estructura espinela mixta con diferente distribución catiónica la cual influye en las interacciones de superintercambio y cantidad de momento magnético. Mientras el 60 % de iones de  $Co^{2+}$  se encuentran distribuidos en sitios octaédricos para películas depositadas por PLD, en las películas obtenidas por SC solo el 38% de estos iones están distribuidos en sitios octaédricos indicando que las películas por SC aportan mayor momento magnético de  $5.48\mu_B/u. f.$  en comparación al  $4.1\mu_B/u. f.$  de las películas obtenidas por PLD. Los iones metálicos  $Co$  y  $Fe$ , se encuentra en su estado de oxidación 2+ y 3+, respectivamente, donde el mecanismo de conducción se da mediante saltos electrónicos de los iones metálicos en sitios octaédricos. El porcentaje de cambio de impedancia (10 %) ante campo magnético confiere a esta capa propiedades de magnetoimpedancia y magnetocapacitancia. El incremento de la conductividad AC muestra que la ferrita de cobalto posee propiedades conductoras inducidas por la variación de campo eléctrico en frecuencia, y además su sensibilidad ante campo magnético permite modificar la conductividad AC.

Estructuralmente la película de BTO posee una mezcla de fases asociadas a la estructura hexagonal y estructura tetragonal con un comportamiento diamagnético. El mecanismo de conducción asociado al titanato de bario corresponde al de conducción por bandas inducido por los defectos estructurales en la interfase ITO-BTO. Eléctricamente, la interfase tiende a ser más aislante conforme se incrementa la frecuencia debido al comportamiento decreciente de la conductividad AC con la frecuencia.

El compuesto ITO-CFO-BTO presenta una respuesta eléctrica de tipo capacitivo-inductivo independiente del campo magnético con una tendencia creciente de la conductividad AC con la frecuencia. En el compuesto tipo ITO-CFO-BTO-CFO se mejora la conductividad AC donde la presencia de la capa de BTO y los defectos inducidos por su interfase mejoran las propiedades de transporte eléctrico para la configuración tipo sándwich.

La interfase ITO-CFO mejora las propiedades de transporte comportándose como una región en donde se modifica la polarización cuyo origen puede deberse a las deformaciones elásticas en la red cristalina en la interfase como consecuencia de la aplicación de campo magnético que se ve reflejado en los cambios de impedancia, permitividad dieléctrica y conductividad eléctrica AC. Por otro lado, la interfase ITO-BTO tiende a comportarse como una barrera electrónica que limita la polarización y la conductividad AC al incrementarse la frecuencia.

## 6 Bibliografía

- [1] I.E. Fiebig, Manfred, Eremenko, Victor V., Chupis, *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, 2004. doi:10.1007/978-1-4020-2707-9.
- [2] P. Record, C. Popov, J. Fletcher, E. Abraham, Z. Huang, H. Chang, R.W. Whatmore, Direct and converse magnetoelectric effect in laminate bonded Terfenol-D-PZT composites, *Sensors Actuators, B Chem.* 126 (2007) 344–349. doi:10.1016/j.snb.2007.05.047.
- [3] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.W. Nan, Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, *NPG Asia Mater.* 2 (2010) 61–68. doi:10.1038/asiamat.2010.32.
- [4] M. Vopsaroiu, M. Stewart, T. Hegarty, A. Muniz-Piniella, N. McCartney, M. Cain, G. Srinivasan, Experimental determination of the magnetoelectric coupling coefficient via piezoelectric measurements, *Meas. Sci. Technol.* (2008). doi:10.1088/0957-0233/19/4/045106.
- [5] G.H. Jonker, Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite, *J. Phys. Chem. Solids.* 9 (1959) 165–175. doi:10.1016/0022-3697(59)90206-9.
- [6] Y. Suzuki, G. Hu, R.B. van Dover, R.J. Cava, Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* 191 (1999) 1–8. doi:10.1016/S0304-8853(98)00364-3.
- [7] O.F. Caltun, G.S.N. Rao, K.H. Rao, B.P. Rao, C. Kim, C.-O. Kim, I. Dumitru, N. Lupu, H. Chiriac, High Magnetostrictive Cobalt Ferrite for Sensor Applications, *Sens. Lett.* 5 (2007) 45–47. doi:10.1166/sl.2007.027.
- [8] K. Khaja Mohaideen, P.A. Joy, High magnetostriction and coupling coefficient for sintered cobalt ferrite derived from superparamagnetic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). doi:10.1063/1.4745922.
- [9] S. Thomas, J. Mathew, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoori, A.K. George, S.H. Al-Harhi, R. V. Ramanujan, M.R. Anantharaman, Metglas thin film based magnetostrictive transducers for use in long period fibre grating sensors, *Sensors Actuators, A Phys.* (2010). doi:10.1016/j.sna.2010.05.006.
- [10] A. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T. a. Lograsso, Magnetostrictive Properties of Galfenol Alloys Under Compressive Stress, *Mater. Trans.* (2002). doi:10.2320/matertrans.43.881.
- [11] G.P. McKnight, G.P. Carman, Large Magnetostriction in Oriented Particle Terfenol-D Composites, in: *Am. Soc. Mech. Eng. Aerosp. Div. AD*, 2001.
- [12] J.A. Cuenca, K. Bugler, S. Taylor, D. Morgan, P. Williams, J. Bauer, A. Porch, Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements, *J. Phys. Condens. Matter.* (2016). doi:10.1088/0953-8984/28/10/106002.
- [13] M.-H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K. Stojak Repa, Z. Nemati, R. Das, Ó. Iglesias, H. Srikanth, Exchange Bias Effects in Iron Oxide-Based Nanoparticle Systems, *Nanomaterials.* (2016). doi:10.3390/nano6110221.
- [14] A. Hosseinpour, H. Sadeghi, A. Morisako, Simulation of DC-hopping conduction in spinel ferrites using free electron gas model, *J. Magn. Magn. Mater.* (2007). doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.119.
- [15] H. Wang, Y.N. Zhang, R.Q. Wu, L.Z. Sun, D.S. Xu, Z.D. Zhang, Understanding strong magnetostriction in Fe<sub>100-x</sub>Ga<sub>x</sub> alloys, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3521. doi:10.1038/srep03521.
- [16] R. Grössinger, R.S. Turtelli, N. Mehmood, Materials with high magnetostriction, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2014. doi:10.1088/1757-899X/60/1/012002.
- [17] N. Mehmood, R. Grossinger, R.S. Turtelli, M.A. Raza, S.A. Khan, S.R. Choudry, Co-ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A material with high magnetostriction produced by sol-gel method, *Adv. Mater. Appl. Sci. Technol.* 326 (2011) 157–164. doi:DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.326.157.
- [18] S.D. Bhamé, P.A. Joy, Effect of sintering conditions and microstructure on the magnetostrictive properties of cobalt ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1976–1980. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02367.x.
- [19] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1991. doi:10.1007/978-1-4615-3868-4.
- [20] J.P. Velev, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal, Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* (2011). doi:10.1098/rsta.2010.0344.
- [21] C. Ederer, N.A. Spaldin, Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* (2005). doi:10.1016/j.cossms.2006.03.001.
- [22] G. Srinivasan, E.T. Rasmussen, B.J. Levin, R. Hayes, Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.65.134402.

- [23] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland, Magnetolectric laminate composites: An overview, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 351–358. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02259.x.
- [24] J. Ryu, A.V. Carazo, K. Uchino, H.E. Kim, Magnetolectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 40 (2001) 4948–4951. doi:10.1143/JJAP.40.4948.
- [25] S. Dong, J. Zhai, J. Li, D. Viehland, Near-ideal magnetolectricity in high-permeability magnetostrictive/ piezofiber laminates with a (2-1) connectivity, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006). doi:10.1063/1.2420772.
- [26] J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites, Philips' Research Laboratories, Eindhoven (Holland), 1959.
- [27] W.B. White, B.A. DeAngelis, Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 23 (1967) 985–995. doi:10.1016/0584-8539(67)80023-0.
- [28] A. Rosencwaig, Double exchange and electron hopping in magnetite, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2309–2317. doi:https://doi.org/10.1139/p69-281.
- [29] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 1204–1205. doi:10.1063/1.1656224.
- [30] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish, Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels, *Phys. Rev.* 187 (1969) 747–757. doi:10.1103/PhysRev.187.747.
- [31] Helen D. Megaw, Temperature changes in the crystal structure of barium titanium oxide, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 189 (1947) 261 LP-283. <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/189/1017/261.abstract>.
- [32] P. Vousden, An explanation of the structures of hexagonal barium titanate and titanium dioxide, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 141–142. doi:10.1107/S0365110X56000310.
- [33] K.C. Kao, Dielectric Phenomena in Solids, 2004. doi:10.1016/B978-0-12-396561-5.X5010-5.
- [34] G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky, Neutron diffraction study of orthorhombic  $\text{BaTiO}_3$ , *Phys. Rev.* 105 (1957) 856–860. doi:10.1103/PhysRev.105.856.
- [35] R.C. Casella, S.P. Keller, Polarized light transmission of  $\text{BaTiO}_3$  single crystals, *Phys. Rev.* (1959). doi:10.1103/PhysRev.116.1469.
- [36] W. Heywang, Semiconducting barium titanate, *J. Mater. Sci.* (1971). doi:10.1007/BF00550094.
- [37] H. Ihrig, On the polaron nature of the charge transport in  $\text{BaTiO}_3$ , *J. Phys. C Solid State Phys.* 9 (1976) 3469–3474. doi:10.1088/0022-3719/9/18/013.
- [38] H. and H.S. Shaffer, ELECTRICAL PROPERTIES OF SPUTTERED BARIUM TITANATE FILMS, *Ferroelectrics.* 22 (1977) 779–781.
- [39] L. Huang, Z. Chen, J.D. Wilson, S. Banerjee, R.D. Robinson, I.P. Herman, R. Laibowitz, S. O'Brien, Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films: Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2218765.
- [40] A. Caballero, J. Fernández, Titanato de bario Cerámico, ... *Española Cerámica* .... (1994).
- [41] D.S. Campbell, A.R. Morley, Electrical conduction in thin metallic, dielectric and metallic-dielectric films, *Reports Prog. Phys.* (1971). doi:10.1088/0034-4885/34/1/305.
- [42] J.G. Simmons, Conduction in thin dielectric films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (1971). doi:10.1088/0022-3727/4/5/202.
- [43] J. Frenkel, On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors [3], *Phys. Rev.* (1938). doi:10.1103/PhysRev.54.647.
- [44] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids. 1983, Chelsea Dielectr. London. (1983).
- [45] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 1990. doi:10.1016/B978-0-08-091740-5.50004-1.
- [46] Q. Design, Physical Property Measurement System, San Diego, CA, USA, 2011.
- [47] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [48] R. Schmidt, W. Eerenstein, T. Winiecki, F.D. Morrison, P.A. Midgley, Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.245111.
- [49] H.F. Cheng, Modeling of electrical response for semiconducting ferrite, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1831–1837. doi:10.1063/1.334193.
- [50] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.
- [51] G. Catalan, Magnetocapacitance without magnetolectric coupling, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). doi:10.1063/1.2177543.
- [52] M. Salehi, P. Ghods, O. Burkan Isgor, Numerical investigation of the role of embedded reinforcement

- mesh on electrical resistivity measurements of concrete using the Wenner probe technique, *Mater. Struct. Constr.* 49 (2016) 301–316. doi:10.1617/s11527-014-0498-x.
- [53] F.M. Smits, Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 711–718. doi:10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x.
- [54] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, C. Tegenkamp, The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015). doi:10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [55] E. Mazarío, P. Herrasti, M.P. Morales, N. Menéndez, Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method, *Nanotechnology.* 23 (2012) 355708. doi:10.1088/0957-4484/23/35/355708.
- [56] Y.M. Abbas, S.A. Mansour, M.H. Ibrahim, S.E. Ali, Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2748–2756. doi:10.1016/j.jmmm.2011.05.038.
- [57] A. Milutinović, Z. Lazarević, Č. Jovalekić, I. Kuryliszyn-Kudelska, M. Romčević, S. Kostić, N. Romčević, The cation inversion and magnetization in nanopowder zinc ferrite obtained by soft mechanochemical processing, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4759–4768. doi:10.1016/j.materresbull.2013.08.020.
- [58] O.N. Shebanova, P. Lazor, Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Laser-induced thermal effects and oxidation, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 845–852. doi:10.1002/jrs.1056.
- [59] A. Ahlawat, V.G. Sathe, Raman study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, bulk and films: Effect of laser power, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1087–1094. doi:10.1002/jrs.2791.
- [60] F. Nakagomi, S.W. da Silva, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, A. Franco, Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic Mg<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2423–2429. doi:10.1016/j.jssc.2009.06.036.
- [61] W.H. Wang, X. Ren, Flux growth of high-quality CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals and their characterization, *J. Cryst. Growth.* (2006). doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.11.115.
- [62] M.A.G. Soler, T.F.O. Melo, S.W. Da Silva, E.C.D. Lima, A.C.M. Pimenta, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy, in: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004. doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.582.
- [63] G.V.M. Jacintho, A.G. Brolo, P. Corio, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim, Structural investigation of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co) magnetic fluids, *J. Phys. Chem. C.* (2009). doi:10.1021/jp9013477.
- [64] G. Shemer, E. Tirosh, T. Livneh, G. Markovich, Tuning a colloidal synthesis to control Co<sup>2+</sup> doping in ferrite nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* (2007). doi:10.1021/jp0736793.
- [65] S. Ayyappan, S. Mahadevan, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, J. Philip, B. Raj, Influence of Co<sup>2+</sup> Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* (2010). doi:10.1021/jp911966p.
- [66] W. An, T.H. Liu, C.H. Wang, C.L. Diao, N.N. Luo, Y. Liu, Z.M. Qi, T. Shao, Y.Y. Wang, H. Jiao, G.S. Tian, X.P. Jing, Assignment for vibrational spectra of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramic based on the first-principles calculation, *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* 31 (2015) 1059–1068. doi:10.3866/PKU.WHXB201504144.
- [67] U.D. Venkateswaran, V.M. Naik, High-pressure Raman studies of polycrystalline, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 14256–14260. doi:10.1103/PhysRevB.58.14256.
- [68] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong, Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* (2008). doi:10.1016/j.apsusc.2008.05.067.
- [69] C. Altavilla, E. Ciliberto, A. Aiello, C. Sangregorio, D. Gatteschi, A shortcut to organize self-assembled monolayers of cobalt ferrite nanoparticles on silicon, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5980–5985. doi:10.1021/cm702042j.
- [70] S. a Chambers, Y.J. Kim, Y. Gao, Fe 2p Core-Level Spectra for Pure, Epitaxial -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001), and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001), *Surf. Sci. Spectra.* 5 (1998) 219. doi:http://dx.doi.org/10.1116/1.1247873.
- [71] T. Aghavonian, J.B. Moussy, D. Stanescu, R. Belkhou, N. Jedrecy, H. Magnan, P. Ohresser, M.A. Arrio, P. Sainctavit, A. Barbier, Determination of the cation site distribution of the spinel in multiferroic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> layers by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 202 (2015) 16–21. doi:10.1016/j.elspec.2015.02.006.
- [72] R. Naik, J.J. Nazarko, C.S. Flattery, U.D. Venkateswaran, V.M. Naik, M.S. Mohammed, G.W. Auner, J. V Mantese, N.W. Schubring, A.L. Micheli, A.B. Catalan, Temperature dependence of the Raman spectra of polycrystalline Ba<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 11367.

- <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.11367>.
- [73] Y. Akishige, G. Oomi, T. Yamaoto, E. Sawaguchi, Dielectric Properties of Ferroelectric Hexagonal BaTiO<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Japan.* (1989). doi:10.1143/JPSJ.58.930.
- [74] L. Huang, Z. Chen, J.D. Wilson, S. Banerjee, R.D. Robinson, I.P. Herman, R. Laibowitz, S. O'Brien, Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films: Synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties, *J. Appl. Phys.* (2006). doi:10.1063/1.2218765.
- [75] J. Gottmann, B. Vosseler, E.W. Kreutz, Laser crystallisation during pulsed laser deposition of barium titanate thin films at low temperatures, in: *Appl. Surf. Sci.*, 2002: pp. 831–838. doi:10.1016/S0169-4332(02)00457-9.
- [76] H. Yamaguchi, H. Uwe, T. Sakudo, E. Sawaguchi, Raman-Scattering Study of the Soft Phonon Modes in Hexagonal Barium Titanate, *J. Phys. Soc. Japan.* 56 (1987) 589–595. doi:10.1143/JPSJ.56.589.
- [77] V.B. and M.S. Y K Vayunandana Reddy, D Mergel, S Reuter, Structural and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering at various substrate temperatures., *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 1161. doi:<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/6/023>.
- [78] G.J. Long, *Mossbauer Spectroscopy Applied To Inorganic Chemistry*, Mod. Inorg. Chem. (1984).
- [79] D. Canil, D. Virgo, C.M. Scarfe, Oxidation state of mantle xenoliths from British Columbia, Canada, *Contrib. to Mineral. Petrol.* (1990). doi:10.1007/BF01575622.
- [80] C.P. Marshall, W.A. Dollase, Cation arrangement in iron-zinc-chromium spinel oxides., *Am. Mineral.* (1984).
- [81] L.H. Bowen, Mössbauer spectroscopy: An introduction for inorganic chemists and geochemists, *J. Magn. Reson.* (1976).
- [82] V. Rusanov, V. Gushterov, S. Nikolov, a. X. Trautwein, Detailed Mössbauer study of the cation distribution in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites, *Hyperfine Interact.* 191 (2009) 67–74. doi:10.1007/s10751-009-9954-3.
- [83] G. Chandra, R.C. Srivastava, V.R. Reddy, H.M. Agrawal, Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2017). doi:10.1016/j.jmmm.2016.10.082.
- [84] H.S. Mund, B.L. Ahuja, Structural and magnetic properties of Mg doped cobalt ferrite nano particles prepared by sol-gel method, *Mater. Res. Bull.* (2017). doi:10.1016/j.materresbull.2016.09.027.
- [85] A.P. Roberts, C.R. Pike, K.L. Verosub, First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 105 (2000) 28461–28475. doi:10.1029/2000JB900326.
- [86] T. Magno de Lima Alves, B.F. Amorim, M.A. Morales Torres, C.G. Bezerra, S. Nóbrega de Medeiros, P.L. Gastelois, L.E. Fernandez Outon, W. Augusto de Almeida Macedo, Wasp-waisted behavior in magnetic hysteresis curves of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowder at a low temperature: experimental evidence and theoretical approach, *RSC Adv.* 7 (2017) 22187–22196. doi:10.1039/C6RA28727A.
- [87] R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Švec, V. Enev, M. Hajdúchová, Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* (2017). doi:10.1088/2043-6254/aa853a.
- [88] J.H. Joshi, D.K. Kanchan, M.J. Joshi, H.O. Jethva, K.D. Parikh, Dielectric relaxation, complex impedance and modulus spectroscopic studies of mix phase rod like cobalt sulfide nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 93 (2017) 63–73. doi:10.1016/j.materresbull.2017.04.013.
- [89] D.C. Sinclair, A.R. West, Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3850–3856. doi:10.1063/1.344049.
- [90] V.L. Gurevich, A.K. Tagantsev, Intrinsic dielectric loss in crystals, *Adv. Phys.* 40 (1991) 719–767. doi:10.1080/00018739100101552.
- [91] A.K. Jonscher, Frequency-dependence of conductivity in hopping systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 8–10 (1972) 293–315. doi:10.1016/0022-3093(72)90151-2.
- [92] M.S. Khandekar, R.C. Kambale, J.Y. Patil, Y.D. Kolekar, S.S. Suryavanshi, Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method, *J. Alloys Compd.* (2011). doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.073.
- [93] A. Osak, J. Piwowarczyk, Studies of the DC and AC hopping electrical conductivity in ferroelectric Pb[(Fe<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)<sub>x</sub>TiyZrz]O<sub>3</sub>, *Czas. Tech. Nauk. Pod.* (2011).

- [94] E.V. Gopalan, P.A. Joy, I.A. Al-Omari, D.S. Kumar, Y. Yoshida, M.R. Anantharaman, On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite, *J. Alloys Compd.* (2009). doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.033.
- [95] A.K. Jonscher, The “universal” dielectric response, *Nature*. 267 (1977) 673–679. doi:10.1038/267673a0.
- [96] J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, Y. Saita, M. Itoh, F. Kano, Giant Dielectric Constant of Hexagonal BaTiO<sub>3</sub> Crystal Grown by Containerless Processing, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3973–3975. doi:10.1021/cm0487526.
- [97] S.S. Kumbhar, M.A. Mahadik, P.K. Chougule, V.S. Mohite, Y.M. Hunge, K.Y. Rajpure, A.V. Moholkar, C.H. Bhosale, Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) thin films obtained by spray pyrolysis method, *Mater. Sci. Pol.* (2015). doi:10.1515/msp-2015-0107.
- [98] J. Xu, J. Zhai, X. Yao, J. Xue, Z. Huang, Dielectric and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by low-temperature process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2007). doi:10.1007/s10971-007-0740-x.
- [99] T. Tohma, H. Masumoto, T. Goto, Microstructure and dielectric properties of barium titanate film prepared by MOCVD, *Mater. Trans.* (2002). doi:10.2320/matertrans.43.2880.
- [100] M.Z. Khan, I.H. Gul, H. Anwar, S. Ameer, A.N. Khan, A.A. Khurram, K. Nadeem, M. Mumtaz, Massive dielectric properties enhancement of MWCNTs/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanohybrid for super capacitor applications, *J. Magn. Magn. Mater.* (2017). doi:10.1016/J.JMMM.2016.10.087.
- [101] Y.H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, D.C. Zeng, L.S. Wen, Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A first-principles study, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010). doi:10.1088/0022-3727/43/44/445003.
- [102] V.K. Dwivedi, Fabrication and Ferroelectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>Thin Films Deposited on Silicon Substrate Using PLD, in: *Mater. Today Proc.*, 2018: pp. 9132–9137. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.032.
- [103] R.S. Turtelli, M. Kriegisch, M. Atif, R. Grössinger, Co-ferrite-A material with interesting magnetic properties, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2014. doi:10.1088/1757-899X/60/1/012020.
- [104] M.S. Khandekar, R.C. Kambale, J.Y. Patil, Y.D. Kolekar, S.S. Suryavanshi, Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1861–1865. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.073.
- [105] J.S. Smart, The Néel Theory of Ferrimagnetism, *Am. J. Phys.* 23 (1955) 356–370. doi:10.1119/1.1934006.



# Laser Source Influence on the Preferential Growth and the Inversion Degree in Pulsed Laser CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films

E. López-Moreno<sup>1,2</sup> · H. Montiel<sup>2</sup> · A. Conde<sup>3</sup> · G. Alvarez<sup>4</sup>

Received: 9 May 2018 / Accepted: 16 May 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

A comparative study between cobalt ferrite films deposited by pulsed laser deposition as a function of the laser sources, 355 nm (Nd:YAG) and 248 nm (KrF excimer), on amorphous quartz (AQ) and  $\langle 100 \rangle$ -oriented silicon wafer (SW) at different temperatures (650–800 °C) is presented. Also, a quantitative estimation of the preferential crystalline growth orientation as laser source function was made by means of Lotgering factor and Harris texture coefficient, which were obtained from XRD patterns. The inversion degree in spinel-type structure for cobalt ferrite films was calculated through a deconvolution in Raman spectra, where the band  $A_{1g}$  vibrating modes in tetrahedral sites were associated with Fe and Co sites (687 and 611  $\text{cm}^{-1}$ , respectively). Additionally, saturation magnetization was also calculated from the inversion degree obtained from deconvolution of the Raman spectra in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films, being compared with experimental results, which is in a good agreement with cobalt ferrite bulk, and we also correlated the preferential growth and the particle size with increment of the coercive field.

**Keywords** CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films · Raman spectroscopy · Spinel inversion degree

## 1 Introduction

The cobalt ferrite (CFO) has interesting magnetic properties, such as a high coercivity, a high cubic magnetocrystalline anisotropy ( $K_1 \sim 10^6$  erg/cm) with easy axis of magnetization along  $\langle 100 \rangle$  direction, and a negative magnetostriction ( $\lambda_p \sim -110 \times 10^{-6}$ ) [1–4]. Moreover, the

insulating semiconductor electronic property and the high Curie temperature allow to use it as an ideal spintronic component [5]. By these properties, the cobalt ferrite can be used in several applications, such as sensors with high strain sensitivity based on magnetostrictive properties [6], actuator devices with sufficient magnetostriction amplitude, high recording density media [7], magneto-optical devices [8, 9], and MEMS devices in multilayer structures [10]. Recently, CFO thin films are being investigated in magnetoelectric composites via ferroelastic interactions between ferroelectric and ferromagnetic layers [11].

Additionally, CFO has an inverse spinel structure and it consists of 8 formula units and belongs to the Fd-3m space group (227), in which metallic cations occupy 8a and 16d Wyckoff positions of tetrahedral ( $T_d$ ) and octahedral ( $O_h$ ) symmetries at (0,0,0) and (5/8,5/8,5/8), respectively, while oxygen atoms occupy 32e Wyckoff positions at (0.38,0.38,0.38), where the tetrahedral and octahedral sites are associated with the magnetic moment, which make uncompensated antiferromagnetic as a result in an effective magnetic moment. Therefore, magnetic properties of CFO depend on the cation distribution of inverse spinel structure. The cation distribution is defined as the fraction of the divalent metal cation in octahedral sites,

✉ H. Montiel  
herlinda\_m@yahoo.com

G. Alvarez  
memodin@yahoo.com

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, A.P. 70-186, Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico

<sup>3</sup> Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, Mexico City, Mexico

<sup>4</sup> Universidad Autónoma de la Ciudad de México, UACM-Cuauhtepac, Av. de la Corona 320, Loma de la Palma, 07160, Mexico City, Mexico

i.e.,  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{\text{Td}}[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ , with  $x = 1$  and 0 for normal and inverse spinel, respectively, whereas cation distribution depends on the background of the material, such as the synthesis method, the heat treatment process, and the cooling mode, and which can vary the inversion degree [12–16].

Recently, many investigations have been focused in the study of the structural and magnetic properties of CFO films deposited on different substrates by pulsed laser deposition (PLD), where is varied by the reactive atmosphere [17], the deposition temperature [18], and the influence of preferred orientation with deposition temperature (250–600 °C) and increasing temperature substrate [19, 20]. In particular, we present a comparative study between CFO films deposited by pulsed laser deposition as a function of the laser sources (355 and 246 nm), the temperature (650–800 °C), and the used substrate type (amorphous quartz (AQ) or  $\langle 100 \rangle$ -oriented silicon wafer (SW)), with a special emphasis on structural and magnetic properties. Also, a quantitative estimation of the preferential crystalline growth orientation as a laser source function is presented, where the analysis was made by means of Lotgering factor and Harris texture coefficient that were obtained from X-ray diffraction (XRD) patterns. Additionally, we have determined the cation distribution as a function of laser sources, where the inversion degree in spinel-type structure for cobalt ferrite films was calculated through a deconvolution in Raman spectra. The integrated intensity of  $A_{1g}$  bands has been considered, because they are related with two vibrating modes in tetrahedral sites due to Fe and Co ions, at high ( $687\text{ cm}^{-1}$ ) and low ( $611\text{ cm}^{-1}$ ) frequencies. As the cation distribution can modify the local magnetic moment, the saturation magnetization was calculated from inversion degree obtained from Raman spectra and it was compared with experimental results, obtaining a good agreement with cobalt ferrite bulk. Additionally, we also have correlated the preferential growth and particle size with increment of the coercive field.

## 2 Experiment Procedure

CFO target was obtained by wet chemical co-precipitation route, and it is followed by sintering process. The iron and cobalt nitrates ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) were mixed in stoichiometric ratio, and then, the precursor powder was calcined at 750 °C by 5 h. The obtained CFO powders were compacted and sintered at 1000 °C by 5 h, and two deposition stages were performed by PLD to determine the preferential growth effect on structural and magnetic properties in CFO films. During the first stage, CFO films were grown by means of third harmonic generation of Nd:YAG solid-state laser (EKSPLA NL300;  $\lambda = 355\text{ nm}$ ,

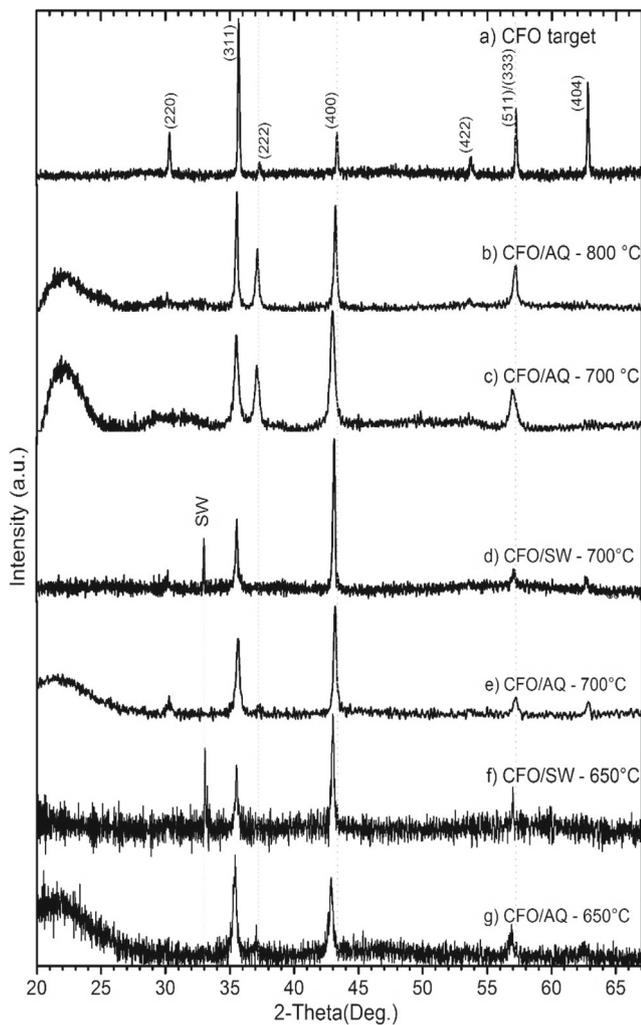
on amorphous quartz at 700 and 800 °C, a repetition rate of 10 Hz, fluence =  $3.7\text{ J/cm}^2$ ). For the second stage, a KrF excimer laser (Lambda Physik;  $\lambda = 248\text{ nm}$ , a repetition rate of 5 Hz, and fluence =  $3\text{ J/cm}^2$ ) was employed to deposit films at 700 and 650 °C on AQ and  $\langle 100 \rangle$ -oriented SW. To ensure uniform deposition, target was allowed to move periodically, establishing an incidence angle of 45° with laser beam. Before deposition, the chamber was evacuated to  $1.33 \times 10^{-3}$  and  $1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ , for  $\lambda = 355\text{ nm}$  and  $\lambda = 246\text{ nm}$ , respectively. In all depositions,  $\text{O}_2$ -reactive atmosphere was added in the chamber to maintain a partial pressure of 4 Pa ( $\pm 30\text{ mTorr}$ ), where the deposition time was 2 h and the target distance to substrate was fixed at 5 cm. The deposition rate was about 3.8 and 6.5 nm/min for Nd:YAG and KrF excimer lasers, respectively. After deposition, the films were cooled until room temperature at a rate of 6 °C/min in vacuum.

The structural characterization was carried out by means of XRD analysis, using a Bruker AXS D8 Advanced diffractometer, with a  $\text{K}\alpha_1$  source ( $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ). The microstructural analysis was performed by means of scanning electron microscopy (SEM) coupled with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer. The surface morphology in films was analyzed through atomic force microscopy (AFM) (JEOL JSPM-4210), which was operated in intermittent contact mode with Si cantilevers. A confocal Raman microscope (Nicolet Almega XR) with a  $\times 100$  objective lens was used for the acquisition of Raman spectra at room temperature, where all samples were analyzed with a laser source of 532 nm and power of 6 mW. Finally, the magnetic measurements were carried out by means of a Quantum Design PPMS magnetometer at room temperature.

## 3 Result and Discussion

### 3.1 X-Ray Diffraction Analysis

In Fig. 1, the XRD patterns of CFO target and films were compared with database (PDF 96-591-0061) for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , and in all the cases, a single spinel structure is clearly observed. Figure 1b, c shows XRD patterns of films deposited by Nd:YAG laser source on AQ at a substrate temperature of 800 and 700 °C, respectively, where a preferential growth in (400), (222), and (333) planes can be clearly observed, while diffractions in (220), (422), and (404) planes diminish to expense of the increment of the previous ones. But, if we use a KrF excimer laser source, a preferential growth in (400) plane was observed in XRD patterns in films grown at 700 and 650 °C on both substrates (Fig. 1d, f for  $\langle 100 \rangle$ -oriented silicon and Fig. 1e, g for amorphous quartz).



**Fig. 1** XRD patterns of (a) CFO target, the films grown by Nd:YAG laser source on AQ substrate at temperatures (b) 800 °C and (c) 700 °C. XRD patterns in films that were deposited by means of KrF excimer laser source on oriented silicon substrate at (d) 700 °C and (f) 650 °C and on amorphous quartz at (e) 700 °C and (g) 650 °C

On the other hand, the Lotgering factor is defined as [21–23]

$$LF = (P - P_0)/(1 - P_0) \tag{1}$$

where  $P_0 = \sum I_0(00l)/\sum I_0(hkl)$  and  $P = \sum I(00l)/\sum I(hkl)$ , with  $I$  and  $I_0$  the intensities of diffraction lines in XRD database and experimental measurements, respectively. This factor varies between Lotgering factor (LF) = 0 and LF = 1 which are associated with random orientation and perfect preferred orientation, respectively.

Additionally, the texture coefficient ( $TC_{(hkl)}$ ) is defined as [24]

$$TC_{(hkl)} = n \frac{I_{(hkl)}/I_0(hkl)}{\sum_n I_{(hkl)}/I_0(hkl)} \tag{2}$$

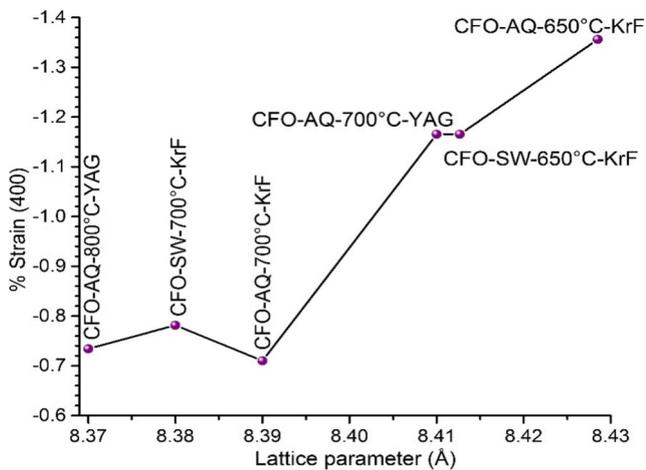
where  $I_{(hkl)}$  is the intensity peak corresponding to the measured  $(hkl)$  diffraction line,  $I_0(hkl)$  is the relative intensity peak in the same direction of the polycrystalline sample (PDF 022-1086), and  $n$  is the total number of diffraction peaks. When  $TC_{(hkl)} \leq 1$ , one has a random orientation, and if  $TC_{(hkl)} > 1$ , one has a preferred orientation. In our case, the preferential crystalline growth orientation was calculated through LF and TC, from the intensities of the XRD peaks in the conventional  $2\theta$  scan mode, and the calculus obtained is shown in Table 1.

For CFO target, a random orientation of crystallites is detected, which is in agreement with the calculated factors ( $LF \approx 0$  and  $TC_{(hkl)} \leq 1$ ) (see Table 1). We also show LF and  $TC_{(hkl)}$  parameters in (400) and (222) planes, for the films grown with Nd:YAG laser source and KrF excimer laser source on both substrates (AQ and SW). Although all films were deposited with the same conditions, they have a different thickness and texture and it can be associated with the surface ablation rate for each wavelength of the laser source and in consequence a different growth rate in the films. Additionally, two different substrates (crystalline and amorphous) were used and a preferential growth is always observed, suggesting that the preferential growth is independent of the substrate type; in particular, the crystalline substrate (SW) only reinforce the preferential growth which is confirmed by the Lotgering factor and texture coefficient.

It is necessary to mention that the laser source and the substrate temperature induce a preferential crystal

**Table 1** Lotgering factor (LF) and texture coefficient ( $TC_{(hkl)}$ ) parameters are calculated from main peaks in  $2\theta = 20^\circ$ – $65^\circ$  range

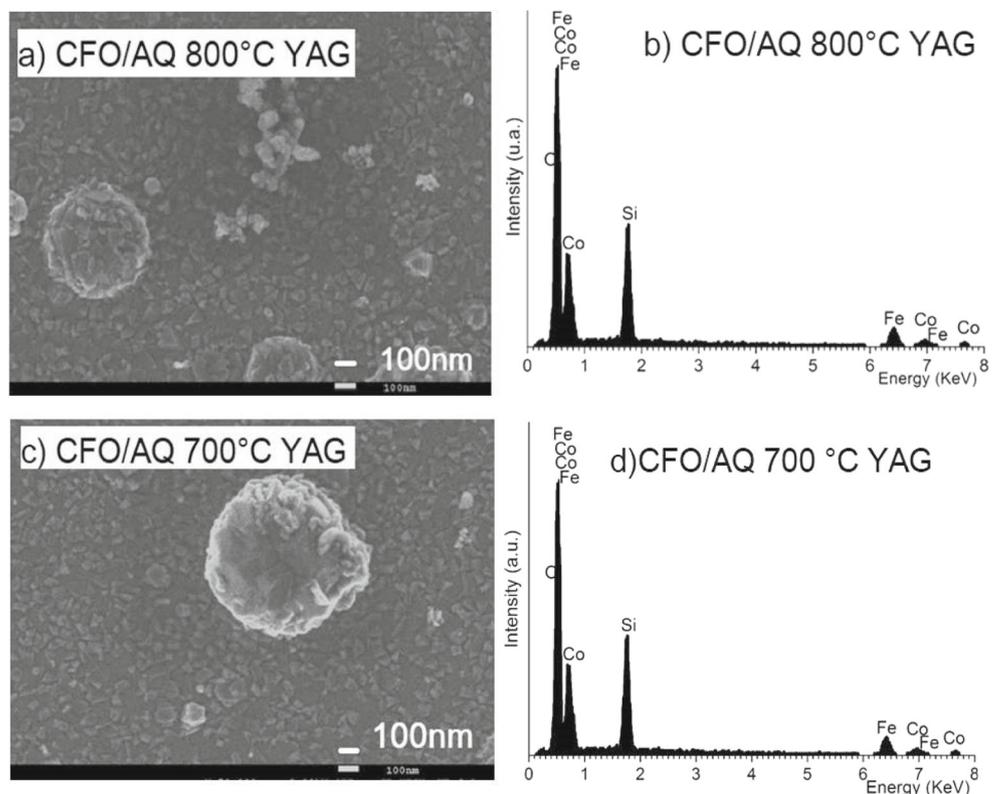
Wavelength source (nm)	Sample	LF	$TC_{(400)}$	$TC_{(222)}$	$I_{311}/I_{400}$	$I_{311}/I_{222}$	Thickness (nm)
	CFO target	0.01	0.50	0.40	3.5	9.8	–
355 Nd:YAG	CFO/AQ-800 °C	0.22	2.10	3.07	1.13	1.9	450
	CFO/AQ-700 °C	0.26	2.30	3.15	0.8	1.45	400
248 KrF excimer	CFO/SiW-700 °C	0.49	5.37	0.8	0.47	6.9	780
	CFO/AQ-700 °C	0.40	5.07	0.9	0.71	6.3	756
	CFO/SiW-650 °C	0.34	3.78	1.04	0.59	5.2	765
	CFO/AQ-650 °C	0.25	3.32	1.17	1.26	2.9	731



**Fig. 2** The strain as a lattice parameter function is calculated for (400) plane

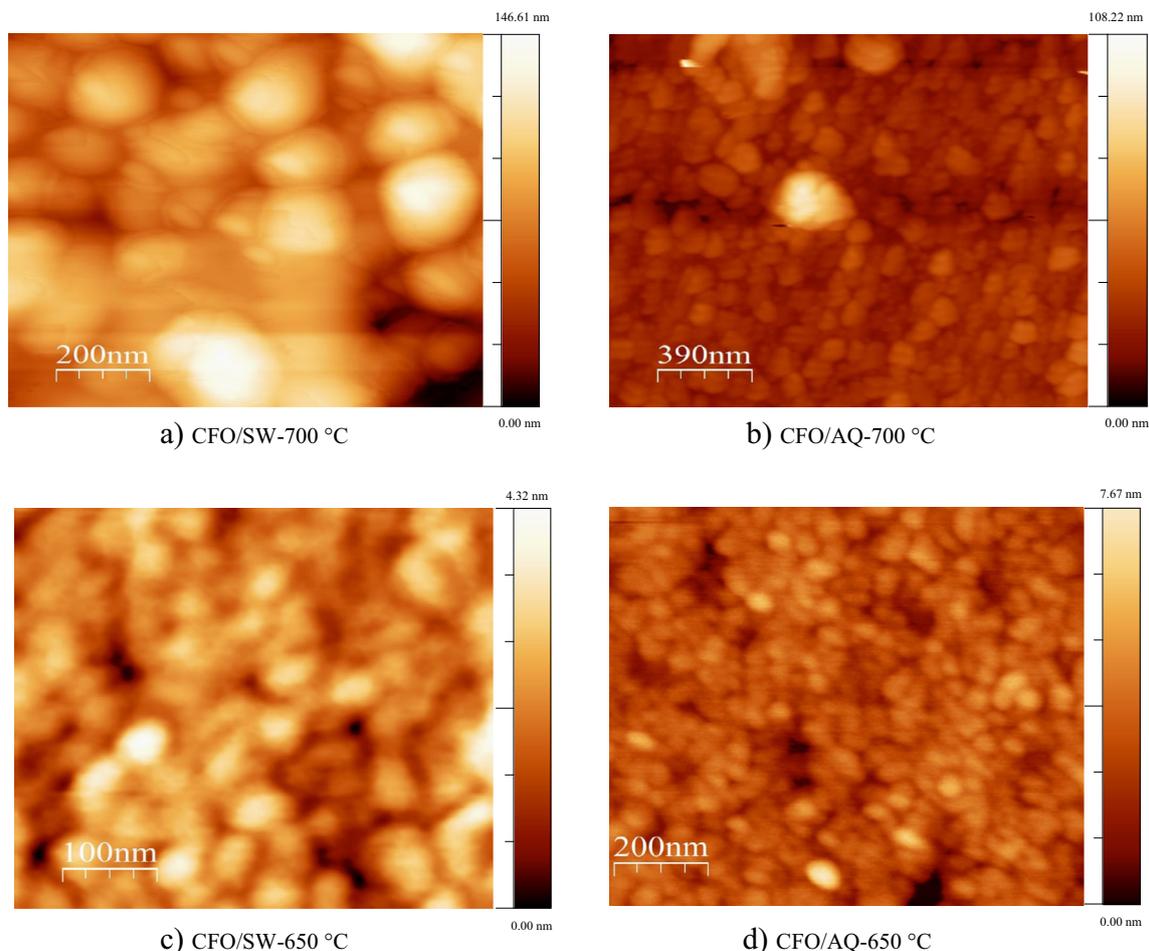
orientation growth, and it can be explained by means of anisotropy energy  $E = [(\gamma_s + \gamma_i)/h] + M_{(hkl)}\varepsilon^2$ , where  $\gamma_s$  is the surface energy,  $\gamma_i$  is the interfacial energy,  $h$  is the thickness,  $M_{(hkl)}$  is the biaxial module and  $\varepsilon$  is the strain [25, 26]. The preferential growth or texture reduces the surface and interfacial energies; in particular, CFO has the lowest surface energy ( $\gamma_{s<111>}$ ), and in consequence the preferential growth in the (111) closely packed planes is more favorable. However, a very high strain energy ( $M_{(hkl)}\varepsilon^2$ ) can modify the crystal orientation growth [26–30]. Therefore the films deposited by Nd:YAG laser source

**Fig. 3** SEM images of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  films grown at **a** 800 °C and **c** 700 °C with Nd:YAG laser. EDS microanalysis for grown CFO films at **b** 800 °C and **d** 700 °C with the same laser source



on AQ substrate at a temperature of 800 and 700 °C show a preferential growth in (400), (222), and (333) planes, due to an inhomogeneous surface ablation rate of the laser source [31], where the surface and interfacial energies ( $\gamma_s + \gamma_i$ ) induce a preferential growth in (222) and (333) planes, while elastic strain energy ( $M_{(hkl)}\varepsilon^2$ ) induces a preferential growth in (400) plane. But, when using the KrF excimer laser source, only a preferential growth in (400) plane was observed in XRD patterns for films grown at 650 and 700 °C deposition temperatures in both substrates, and it is due to the homogeneous surface ablation rate of laser source [31]; as a consequence the preferential growth in (400) plane is minimum in the total anisotropy energy.

If we consider that our films were grown on AQ and SW substrate, with different surface ablation rates for each wavelength of the laser source and the lattice mismatch between CFO and silicon, whereas all films have preferential growth in (400) plane the lattice parameter suffers a deformation due to preferential growth and the total strain was calculated as follows:  $\varepsilon_{400} = (a_{0\text{bulk}} - a_{0\text{film}})/a_{0\text{bulk}}$  [30]. The films grown with KrF excimer laser source at 700 °C with major preferential growth have less strain, while the films grown with Nd:YAG laser source at 700 °C have a major strain with more planes of preferential growth (see Fig. 2). Therefore, the decrease of the strain depends on the substrate temperature and the laser source, suggesting that high temperatures induce a structural relaxation, due to cation emigration that can modify the



**Fig. 4** AFM images show topography for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  films obtained by KrF excimer laser

inversion degree and, in consequence, the superexchange interactions.

### 3.2 Microstructure Analysis

The topography shows a non-homogeneous surface with big clusters in films grown on amorphous quartz with Nd:YAG

laser source at 800 and 700 °C (see Fig. 3a, c respectively), where the laser energy induces ruggedness on the surface and it generates the formation of islands. Additionally, the EDS spectrum was taken in the homogeneous region of the film where the emission of characteristic X-rays was associated with Co, Fe, O and Si elements, where the silicon is associated with chemical composition of

**Table 2** Magnetization saturation, coercive field, and cation distribution of the obtained parameters from deconvolution of the Raman spectra

Sample	Experimental			Integrated intensity $A_{1g}$		Inversion degree $x$	Cation distribution	Particle size (nm)
	$H_c$ (kA/m)	$M_s$ (emu/g)	$\mu_B$	$A_{Co}$	$A_{Fe}$			
CFO target	33.3	74.45	3.12	8170.63	12,566.6	0.39	$(\text{Co}_{0.39}\text{Fe}_{0.61}) [\text{Co}_{0.61}\text{Fe}_{1.39}]\text{O}_4$	61
CFO/AQ-800 °C-YAG	128.1	46.2	1.94	3988.3	9147.27	0.30	$(\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}) [\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}]\text{O}_4$	42
CFO/AQ-700 °C-YAG	187	46.8	1.96	10,998.4	16,398.7	0.40	$(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}) [\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}]\text{O}_4$	25
CFO/SiW-700 °C-KrF	137.3	62	2.6	17,521	14,764.6	0.54	$(\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{0.46}) [\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{1.54}]\text{O}_4$	44
CFO/AQ-700 °C-KrF	102.6	55	2.3	16,574.4	16,550.8	0.50	$(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}) [\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$	37
CFO/SiW-650 °C-KrF	157.6	38.3	1.60	17968.3	17490	0.50	$(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}) [\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}]\text{O}_4$	45
CFO/AQ-650 °C-KrF	185.8	34.8	1.46	13749.3	13186.2	0.51	$(\text{Co}_{0.51}\text{Fe}_{0.49}) [\text{Co}_{0.49}\text{Fe}_{1.51}]\text{O}_4$	35

the substrate. The analyzed films have almost the same chemical composition without the presence of a second phase associated to an unexpected element, and the atomic percentage ratio was congruent with the stoichiometry of the compound (Fe:Co = 1.9) (see Fig. 3b, d)

In Fig. 4a, b, we show the atomic force microscopy micrographs for films grown on SW and AQ substrates at 700 °C, finding that the grain size is around 190 and 100 nm with average ruggedness of 146 and 108 nm, respectively. It can be clearly observed that each grain is constituted by several crystallites with a size of 40 nm, which is in agreement with the calculation by the Scherrer equation using XRD data (see Table 2) and the final column. Additionally, the films grown on SW and AQ substrates at 650 °C (Fig. 4c, d) have a grain size of 50 nm and a low ruggedness.

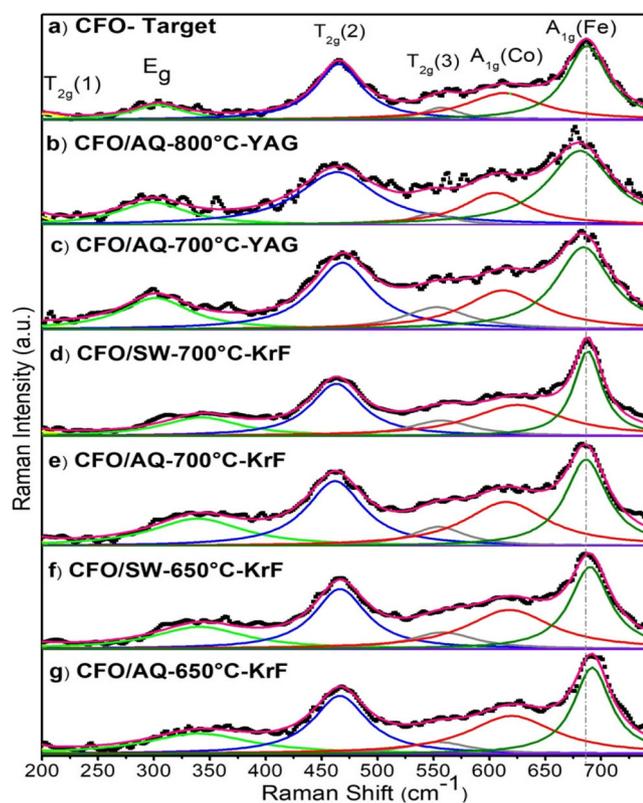
### 3.3 Raman Spectroscopy Characterization

In Fig. 5, the Raman spectra of CFO target and all  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  films are shown. The cobalt ferrite has an inverse spinel structure  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})_{\text{Td}}[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ , with  $x = 0$ , where it is totally inverse. The phonon mode assignment was made for spinel-type structure, where there are five active optic Raman modes ( $1A_{1g}$ ,  $1E_g$ ,  $3T_{2g}$ ). Additionally,

the site preference of Fe and Co ions on spinel structure is determined by the size and mass effect, the Columbian interaction, and the annealing temperature. The Raman bands, in the 500–800  $\text{cm}^{-1}$  range, correspond to the tetrahedral breathing mode with symmetrical vibrations in tetrahedral sites ( $\text{AO}_4$ ) [32–34]. The fitted spectra have six components and each one is associated as an  $E_g$  mode at 300  $\text{cm}^{-1}$ , a  $3T_{2g}$  mode at 200  $\text{cm}^{-1}$ , and a stretching vibration in octahedral sites at 466 and 558  $\text{cm}^{-1}$ , and two signs are also present for  $A_{1g}$  mode at 611 and 687  $\text{cm}^{-1}$ . The unfolding of Raman mode  $A_{1g}$  is due to cation distribution of Fe and Co ions and to the difference of mass among them, where the Fe phonon vibrations appear at high frequencies (687  $\text{cm}^{-1}$ ) while Co phonon vibrations appear at lower frequencies (611  $\text{cm}^{-1}$ ).

We have proposed an experimental relation to estimate the cation distribution in tetrahedral sites, through the Raman measurements, which involves the integrated intensity of  $A_{1g}$  mode related with the phonon vibration contribution of the metallic cations in A sites, where the integrated intensity ( $A_{\text{Fe}}$ ) of the  $A_{1g}(\text{Fe})$  mode is proportional to Fe atoms in tetrahedral sites, while the integrated intensity ( $A_{\text{Co}}$ ) of the  $A_{1g}(\text{Co})$  mode is proportional to Co atoms in tetrahedral sites. Therefore, the concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  ions ( $x$ ) in A sites can be estimated by means of the following relation [34, 35]:

$$x = \frac{A_{\text{Co}}}{A_{\text{Co}} + A_{\text{Fe}}} \quad (3)$$



**Fig. 5** For all samples, the Raman spectra and Lorentzian fits are shown (a–g)

The deconvolution results of the Raman spectra are shown in Table 2, where the integrated intensities  $A_{\text{Fe}}$  and  $A_{\text{Co}}$  were obtained for 687 and 611  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The calculated cation distribution for CFO target is in good agreement with a previous report [33, 34]. Also, the films obtained by Nd:YAG have a similar inversion degree than the CFO target, while the films obtained by KrF showed a different cation distribution. It is necessary to mention that the peak  $A_{1g}$  mode (687  $\text{cm}^{-1}$ ), related with a tetrahedral site, shows a shift and broadening in comparison with the CFO target, our reference sample, and it can be associated with the lattice strain, resulting in a shift of Raman peak [35, 36]. In particular, for Nd:YAG laser source, a red shift and broadening of the  $A_{1g}$  peak are clearly observed, while a blue shift with small broadening in  $A_{1g}$  peak is also observed for films obtained by KrF excimer laser.

Additionally, the superexchange interaction  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-M}^{(3,2)+}$  is dependent on the cation distribution (inversion degree), so the films obtained with Nd:YAG have a similar inversion degree than the CFO target; however, the increases in coercive field due to magnetic anisotropy contributions are associated with the structural strain and the particle size. In all films, the KrF excimer laser provides a cation distribution with an inversion degree of 0.5 which is

different to that of the CFO target. Therefore, Raman spectroscopy provides an alternative estimation of cation distribution, where Co is distributed in both tetrahedral and octahedral sites, obtaining a mixed spinel.

All these results are in agreement with the analysis of XRD and the calculated strain, suggesting that laser source induces a different lattice strain associated with diffusion in plasma plume, and the atomic diffusion is related with changes in cation distribution of tetrahedral and octahedral sites associated with nucleation mechanism.

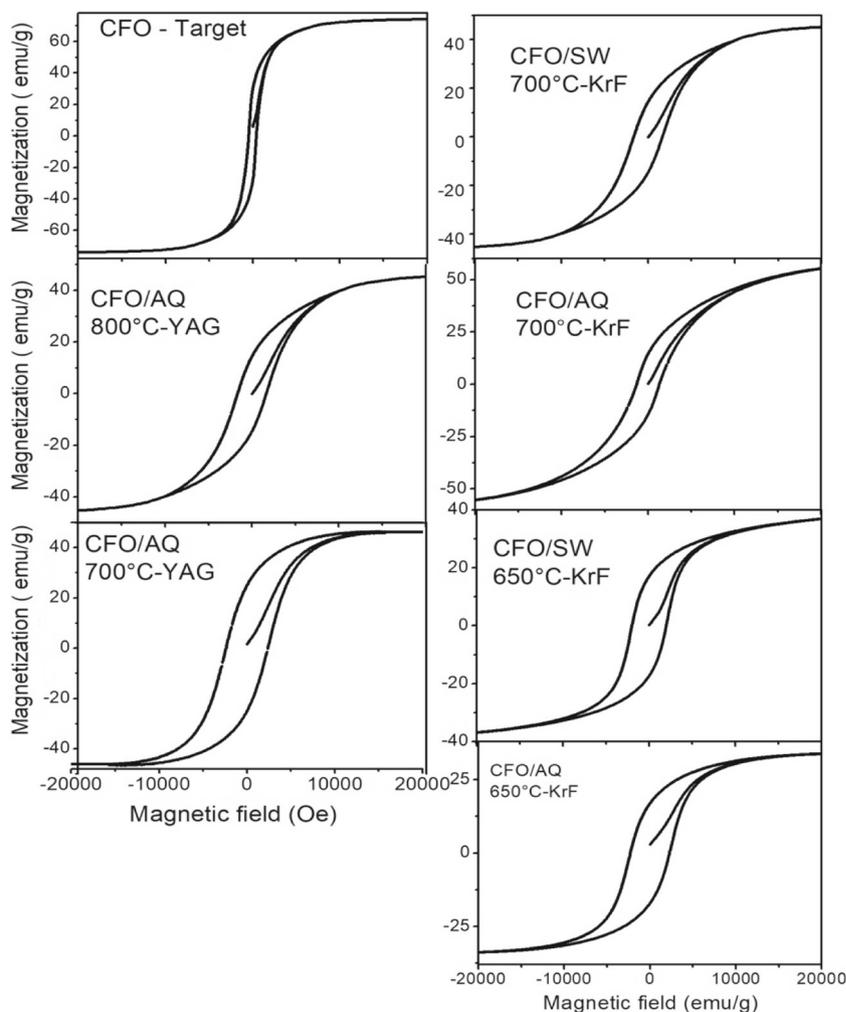
### 3.4 Magnetic Measurements

We show in Fig. 6 the magnetization measurements of CFO target and cobalt ferrite films. The magnetization measurements were carried out in in-plane direction of the film surface, i.e., with H-parallel to the film surface. The magnetization in CFO films was calculated from the raw data of magnetic moment, and the average volume of the sample ( $m = \delta_{\text{CFO}} V$ ) is deduced from theoretical density

of cobalt ferrite,  $\delta_{\text{CFO}} = 5.2957 \text{ g/cm}^3$ . Obtaining that the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  target has a magnetization of 74 emu/g and a coercive field of 33.3 kA/m, which is in good agreement for samples reported in the literature [37–39]. CFO films have a low magnetization saturation with regard to the CFO target value, since the films are not so compact, and some defects just as splashing effect can induce a low magnetization; the fact that some of thin films is not saturated due to magnetic easy axis does not correspond with magnetic field directions. The magnetization saturation and coercive field are presented in Table 2.

In all films, the coercive field increases due to two contributions: the deposit strain and the single-domain behavior. Independent of the deposit method and substrate type, in particles with a size of 25 nm, the coercive field is maximum, but when the particle size increases, the coercive field diminishes (see Table 2). The cobalt ferrite has a strong magnetocrystalline anisotropy, along the  $\langle 100 \rangle$  direction, which is associated with a large amount of cobalt ions in the mixed spinel. The preferential growth along the

**Fig. 6** Hysteresis loop at room temperature for in-plane configuration in the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  target and films



< 100 > direction in CFO films contributes to favor the easy magnetization axis on film surface; i.e., the magnetic moments are favorable to be in the plane of the film. As shown in Table 2, CFO films with the highest preferential growth along the < 100 > direction, grown by means of KrF excimer laser, have a greater amount of cobalt atoms in tetrahedral sites which strengthen the magnetocrystalline anisotropy.

## 4 Conclusions

This work showed that the microstructure and preferred growth are strongly dependent on the laser energy and wavelength of the ablation source. The films deposited by the Nd:YAG laser source on AQ substrate at a temperature of 800 and 700 °C show a preferential growth in (400), (222), and (333) planes, while those that were obtained by KrF excimer alone have a (400) plane. The KrF excimer laser induces a better microstructure with regard to the Nd:YAG solid-state laser, where a different cation distribution in spinel structure modifies magnetic properties. Also, lattice strain and nanograin structure contribute to magnetic anisotropy, which is verified by the increase of in-plane coercivity of the films. The preferential growth along the < 100 > direction contributes to favor the easy magnetization axis on the film surface, due to the contribution of the cobalt ions in tetrahedral sites at magnetocrystalline anisotropy. Ultraviolet wavelength provides controlled ablation to grow textured films. Nevertheless, the experimental conditions should be improved to maximize the preferred growth in the films and, in this way, to modify elastic and magnetic properties in them.

**Acknowledgments** The authors acknowledge the LUCE for the Raman measurements, and Carlos Flores Morales (IIM-UNAM) and Adriana Tejada Cruz (IIM-UNAM) for the AFM and GIXRD measurements, respectively. We like to thank C. Sanchez-Aké for providing the PLD system and R. Sato for the discussion. Finally, E. López-Moreno thanks the CONACyT, Mexico, for the scholar grant no. 255468.

**Funding Information** This work was financially supported by the DGAPA-UNAM, through the PAPIIT grant no. IG100517.

## References

- Cullity, B.D., Graham, C.D.: Introduction to magnetic materials. Cullity. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70091-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70091-4) (2009)
- Khaja Mohaideen, K., Joy, P.A.: High magnetostriction and coupling coefficient for sintered cobalt ferrite derived from superparamagnetic nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **101**. <https://doi.org/10.1063/1.4745922> (2012)
- Caltun, O.F., Rao, G.S.N., Rao, K.H., Rao, B.P., Kim, C., Kim, C.-O., Dumitru, I., Lupu, N., Chiriac, H.: High magnetostrictive cobalt ferrite for sensor applications. *Sens. Lett.* **5**, 45–47 (2007). <https://doi.org/10.1166/sl.2007.027>
- Suzuki, Y., Hu, G., van Dover, R.B.B., Cava, R.J.J.: Magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 1–8 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00364-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00364-3)
- Ramos, A.V., Guittet, M.J., Moussy, J.B., Matana, R., Deranlot, C., Petroff, F., Gatel, C.: Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers. *Appl. Phys. Lett.* **91**. <https://doi.org/10.1063/1.2787880> (2007)
- Nlebedim, I.C., Jiles, D.C.: Suitability of cation substituted cobalt ferrite materials for magnetoelastic sensor applications. *Smart Mater Struct.* **24**. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/2/025006> (2015)
- Giri, A.K., Kirkpatrick, E.M., Moongkhamklang, P., Majetich, S.A., Harris, V.G.: Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2341–2343 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1464661>
- Stichauer, L., Gavaille, G., Simsa, Z.: Optical and magneto-optical properties of nanocrystalline cobalt ferrite films. *J. Appl. Phys.* **79**, 3645–3650 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.361192>
- Scott, B.L., Radu, C., Smith, D.A., Stokes, K.L.: Magneto-optical study of cobalt ferrite nanoparticles. In: Tms 2008 annual meeting supplemental proceedings, vol 3 Gen. Pap. Sel., pp. 399–404 (2008)
- Raghunathan, A., Nlebedim, I.C., Jiles, D.C., Snyder, J.E.: Growth of crystalline cobalt ferrite thin films at lower temperatures using pulsed-laser deposition technique. *J. Appl. Phys.* **107**. <https://doi.org/10.1063/1.3357315> (2010)
- Zheng, H.: Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures. *Science* (80). **303**, 661–663 (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1094207>
- Ferreira, T.A.S., Waerenborgh, J.C., Mendonça, M.H.R.M., Nunes, M.R., Costa, F.M.: Structural and morphological characterization of FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sci.* **5**, 383–392 (2003). [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00011-6)
- Na, J.G., Lee, T.D., Park, S.J.: Effects of cation distribution on magnetic properties in cobalt ferrite. *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 961–962 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF00455632>
- Haneda, K., Morrish, A.H.: Noncollinear magnetic structure of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> small particles. *J. Appl. Phys.* **63**, 4258–4260 (1988). <https://doi.org/10.1063/1.340197>
- Sawatzky, G.A., Van Der Woude, F., Morrish, A.H.: Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. *Phys. Rev.* **187**, 747–757 (1969). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.187.747>
- Sawatzky, G.A., Van Der Woude, F., Morrish, A.H.: Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Appl. Phys.* **39**, 1204–1205 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
- Hassan, R.S., Viart, N., Ulhaq-Bouillet, C., Loison, J.L., Versini, G., Vola, J.P., Crégut, O., Pourroy, G., Muller, D., Chateigner, D.: Structural properties of cobalt ferrite thin films deposited by pulsed laser deposition: effect of the reactive atmosphere. *Thin Solid Films* **515**, 2943–2948 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.08.033>
- Madhav Kumar, V., Srinivas, A., Talapatra, A., Asthana, S., Mohanty, J., Kamat, S.: Effect of deposition temperature on structural microstructural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by pulsed laser deposition (2016)
- Shirsath, S.E., Liu, X., Yasukawa, Y., Li, S., Morisako, A.: Switching of magnetic easy-axis using crystal orientation for large perpendicular coercivity in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film. *Sci. Rep.* **6**. <https://doi.org/10.1038/srep30074> (2016)

20. Ning, M., Li, J., Ong, C.K., Wang, S.J.: High perpendicular coercive field of (100)-oriented CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films on Si (100) with MgO buffer layer. *J. Appl. Phys.* **103**, 13911 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2828040>
21. Lotgering, F.K.: Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 113–123 (1959). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80070-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80070-1)
22. Furushima, R., Tanaka, S., Kato, Z., Uematsu, K.: Orientation distribution—Lotgering factor relationship in a polycrystalline material—as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118**, 921–926 (2010). <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.921>
23. Pham-Thi, M., Hemery, H., Dammak, H.: X ray investigation of high oriented (1 - x)PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub> ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2433–2435 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.077>
24. Harris, G.B.: X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. **43**, 113–123 (1952). <https://doi.org/10.1080/14786440108520972>
25. Thompson, C.V., Carel, R.: Grain growth and texture evolution in thin films. *Mater. Sci. Forum* **204–206**, 83–98 (1996)
26. Sagar, E.S., Liu, X., Yusakawa, Y., Li, S., Morisako, A.: *Sci. Rep.* 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep30074> (2016)
27. Thompson, C.V., Carel, R.: *J. Mech. Phys. Solids* **44**(5), 657–673 (1996)
28. Terzoli, M.C., Duhalde, S., Jacobo, S., Steren, L., Moína, C.: High perpendicular coercive field of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by PLD. *J. Alloys Compd.* 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.086> (2004)
29. Mishra, R.K., Thomas, G.: Surface energy of spinel. *J. Appl. Phys.* **48**, 4576–4580 (1977). <https://doi.org/10.1063/1.323486>
30. Schnittger, S., Jooss, C., Sievers, S.: Magnetic and structural properties of cobalt ferrite thin films and structures. *J. Phys. Conf. Ser.* <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2007/072086> (2010)
31. Delmdahl, R., Pätzelt, R.: Pulsed laser deposition with excimer lasers. *Phys. Stat. Sol (c)* **5**(10), 3276–3279 (2008). <https://doi.org/10.1002/pssc.200779515>
32. Milutinović, A., Lazarević, Z., Jovalekić, v.C. ., Kuryliszyn-Kudelska, I., Romčević, M., Kostić, S., Romčević, N.: The cation inversion and magnetization in nanopowder zinc ferrite obtained by soft mechanochemical processing. *Mater. Res. Bull.* **48**, 4759–4768 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.020>
33. Shebanova, O.N., Lazor, P.: Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* **34**, 845–852 (2003). <https://doi.org/10.1002/jrs.1056>
34. Ahlawat, A., Sathe, V.G.: Raman study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, bulk and films: effect of laser power. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1087–1094 (2011). <https://doi.org/10.1002/jrs.2791>
35. Chandramohan, P., Srinivasan, M.P., Velmurugan, S., Narasimhan, S.V., distribution, C.ation.: particle size effect on Raman spectrum of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.* **184**, 89–96 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019>
36. Nakagomi, F., da Silva, S.W., Garg, V.K., Oliveira, A.C., Morais, P.C., Franco, A.: Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic Mg<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **182**, 2423–2429 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.06.036>
37. Skomski, R.: Nanomagnetism. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R841 (2003). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/202>
38. Rana, K., Thakur, P., Sharma, P., Tomar, M., Gupta, V., Thakur, A.: Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: influence of sintering temperature. *Ceram. Int.* **41**. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.143> (2015)
39. Gorter, E.W.: Magnetization in ferrites: saturation magnetization of ferrites with spinel structure. *Nature* **165**, 798–800 (1950). <https://doi.org/10.1038/165798a0>