



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES
MAGNÉTICAS Y DE
MICRO-ESTRUCTURA DE PELÍCULAS
DELGADAS FE-AU CECIDAS POR
PULVERIZACIÓN CATÓDICA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ROBERTO CARLOS TAPIA DE LEÓN

TUTOR



DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx. 2023



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.

1. Datos del alumno

Tapia

De León

Roberto Carlos

44 81 11 75 70

Universidad Nacional Autónoma de México

Física

312146175

2. Datos del tutor

Dr

Jesús Angel

Arenas

Alatorre

3. Datos del sinodal 1

Dr

Tehuacanero

Cuapa

4. Datos del sinodal 2

Dr

Pablo

de la Mora y Palomar

Askinasy

5. Datos del sinodal 3

Fis Héctor de Jesús

Cruz-Manjarrez

Flores-Alonso

6. Datos del sinodal 4

Dr

Edgar

Alvarez

Zauco

7. Datos del trabajo escrito

Correlación entre propiedades magnéticas y de micro-estructura de películas delgadas Fe-Au crecidas por pulverización catódica

84 p 2023

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Ma. Guadalupe De León Santiago y Roberto Carlos Tapia Leyva por su apoyo incondicional que me han dado a lo largo de mis 26 años de vida. A mi hermita Paulinita con quien he compartido música, risas y disputas. Agradezco a la familia De León Santiago y Tapia Leyva por todo el apoyo brindado ... sin duda y por mucho son lo mejor que tengo en la vida, siempre los tendré en mi corazón.

Doy gracias también a la Universidad Nacional Autónoma de México por haber brindado las herramientas requerida para lograr una formación académica e integral. Agradezco también a mis profesores por haberme transmitido el conocimiento de la Física, pero mas por haber contagiado la pasión por la Física. A los docentes quienes me guiaron durante mi carrera como estudiante en especial al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre quien me apoyó en la elaboración de está investigación y siempre procuró mi crecimiento en el mundo de la ciencia ... muchas gracias. A los técnicos, laboratoristas e investigadores que me apoyaron en la síntesis de muestras y la toma de resultados Jorge Barreto Renteria, J. Arturo Martínez, Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso, José Eduardo Elguero Galindo, Samuel Tehucanero Cuapa, Manuel Aguilar Franco, Roberto Hernández Reyes y Oscar Ovalle Encinia.

Gracias a Dios por darme la fortaleza de seguir adelante sobre todo en los momentos de apremio ... guía de mi espíritu y de mi ser.

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de películas delgadas multicapas Fe-Au-Fe utilizando la técnica de pulverización catódica, crecidas sobre sustratos de KCl. Su caracterización se realizó por técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM) incluyendo difracción electrónica, espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) y microscopía de fuerza atómica (AFM), incluyendo Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) y propiedades magnéticas (curvas de histéresis). Los resultados indican que la composición atómica de las muestras analizadas fue, 61 % de Au y 39 % de Fe. Se observó por AFM que las películas de Fe son más rugosas que las de Au y por HRTEM, se identificaron las fases cristalinas Au y óxidos de hierro como Fe_2O_3 . Se midió la curva de histéresis usando un magnetómetro tipo SQUID (“Superconducting Quantum Interference Device”).

Índice general

| | |
|---|------------|
| Agradecimientos | III |
| Resumen | IV |
| 1. Pulverización Catódica (Sputtering) | 12 |
| 1.1. Física del Sputtering | 13 |
| 1.2. Magnetron | 16 |
| 2. El Sistema Fe-Au | 18 |
| 2.1. Estructura cristalina del Au | 18 |
| 2.2. El Fe y sus Óxidos | 19 |
| 2.2.1. Hematita α -Fe ₂ O ₃ | 20 |
| 2.2.2. Magnetita Fe ₃ O ₄ | 20 |
| 2.2.3. Maghemita γ -Fe ₂ O ₃ | 21 |
| 2.3. Diagrama de fases Fe-Au | 22 |
| 3. Técnicas de caracterización de materiales | 24 |
| 3.1. Microscopía Electrónica | 24 |
| 3.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) | 25 |
| 3.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolu- ción (HRTEM) | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) | 28 |
| 3.3.1. Imagen | 30 |
| 3.4. Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) . . . | 30 |
| 3.5. Microscopía de Barrido por Sonda (SPM) | 32 |
| 3.5.1. Modos de Operación SPM | 33 |
| 3.5.2. Magnetometría | 35 |
| 4. Desarrollo experimental | 44 |
| 4.1. Crecimiento de Películas Delgadas | 44 |
| 4.2. Caracterización | 47 |
| 4.2.1. Microscopía Electrónica Analítica de Barrido (SEM y EDS) | 47 |
| 4.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) | 49 |
| 4.2.3. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) | 50 |
| 5. Resultados | 51 |
| 5.1. Sputtering | 51 |
| 5.2. SEM-EDS | 52 |
| 5.3. AFM | 56 |
| 5.4. MFM | 57 |
| 5.5. TEM | 58 |
| 5.6. SQUID | 61 |
| 5.6.1. Curvas de histéresis | 61 |
| 6. Discusión de resultados | 63 |
| A. Cristalografía | 69 |
| A.1. Redes Cristalinas | 69 |
| A.2. Espacio Reciproco | 72 |
| A.3. Ley de Bragg | 75 |
| A.4. Esfera de Ewald | 77 |

| | |
|--|-----------|
| A.5. Difracción de Rayos X (XRD) | 78 |
| B. Principios Físicos SQUID | 82 |
| B.1. Superconductividad | 82 |
| B.2. Efecto Josephson | 83 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 1.1. Sistema para crecimiento de películas delgadas por medio de Sputtering. Fuente: http://www.semicore.com/what-is-sputtering . . . | 13 |
| 1.2. Sputtering con magnetrón [3] | 16 |
| 2.1. Estructura cúbica centrada en las caras del Au (FCC). | 18 |
| 2.2. Estructura cúbica centrada en el cuerpo de α Fe (BCC). | 19 |
| 2.3. Estructura cúbica centrada en las caras de γ Fe (FCC). | 19 |
| 2.4. Celda unitaria hcp de la Hematita. | 20 |
| 2.5. A) Celda unitaria fcc de la Magnetita. B) Arreglo de octaedros y tetraedros. | 21 |
| 2.6. Diagrama de fases Fe-Au y la estructura cristalina [2]. | 22 |
| 3.1. Microscopio TEM y sus diferentes componentes [2]. | 26 |
| 3.2. Diagrama de un Microscopio electrónico de barrido [4]. | 28 |
| 3.3. Dependencia del volumen de interacción respecto a la energía E_0 y la densidad ρ [4] | 29 |
| 3.4. Espectro típico de EDS, se gráfica Número de cuentas vs Energía (KeV) | 31 |
| 3.5. Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210 | 33 |

| | |
|---|----|
| 3.6. Acoplamiento de superintercambio entre dos átomos de Mn a través de un átomo de oxígeno | 37 |
| 3.7. Alineación de momentos magnéticos atómicos en diversos materiales. | 38 |
| 3.8. Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos (izquierda) y superparamagnéticos (derecha). | 39 |
| 3.9. Estructura multidominio de material a granel (arriba) y coercitividad frente a diámetro de grano (abajo) [8]. | 40 |
| 3.10. Magnetómetro SQUID básico [1]. | 42 |
| 4.1. Sistema para realizar películas delgadas por pulverización catódica (sputtering). | 45 |
| 4.2. Porta Sustratos antes de realizar proceso sputtering. | 46 |
| 4.3. Muestras siendo retiradas del porta sustratos después del proceso sputterig. | 46 |
| 4.4. Cámara de vacío antes de realizar el depósito. | 47 |
| 4.5. Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F (R: 0,07nm). | 48 |
| 4.6. Portamuestras para medición de espesor de la película delgada. | 49 |
| 4.7. Portamuestras para análisis por SEM. | 49 |
| 4.8. Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210. | 49 |
| 4.9. Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG. | 50 |
| 5.1. Fe-Au-Fe/SiO ₂ obtenida con DC a 120 Watts. | 52 |
| 5.2. Imagen de SEM obtenida con electrones secundarios a una amplificación de 200000X. La imagen se obtuvo perpendicular a la superficie de una película delgada de Fe-Au-Fe/SiO ₂ | 52 |
| 5.3. Imágenes obtenidas por SEM, con electrones secundarios de la superficie de la película delgada de Au/KCl. a) Imagen obtenida a 3000X, b) Imagen obtenida a 50000X. | 53 |

| | |
|---|----|
| 5.4. Imagen obtenida por SEM de la película delgada de Fe/KCl. . . . | 54 |
| 5.5. Análisis EDS en escala logarítmica de la película delgada de Fe/Au/Fe sobre sustrato de KCl. Se observan los picos característicos $K\alpha$ del Fe y $L\alpha$ y $M\alpha$ del Au, así como los picos característicos del K y Cl. | 55 |
| 5.6. Imagen de AFM de la superficie de la película delgada de Au/KCl. | 56 |
| 5.7. Imagen de AFM de la superficie de las película delgada Fe/SiO ₂ . . | 56 |
| 5.8. Imágenes de AFM de la superficie de las películas delgadas de (Fe-Au-Fe)/KCl. Se aprecia un defecto en superficie, fuera de esa región la superficie de la película es homogénea y muestra pocas rugosidades. | 57 |
| 5.9. Análisis de fase con MFM de los dominios magnéticos de la película delgada de Fe/SiO ₂ | 57 |
| 5.10. Análisis de fase con MFM de los dominios magnéticos de la película delgada de Fe-Au-Fe/SiO ₂ | 58 |
| 5.11. (a) Imagen obtenida por TEM donde se observa que la película delgada de Au/KCl es policristalina, b) Imagen obtenida por HRTEM. En el recuadro se muestra la zona analizada, una ampliación de ella y su respectiva FFT. Las distancias interplanares medidas 0.239 nm y 0.215 nm corresponden a los planos (111) y (200) del Au. | 59 |
| 5.12. (a) Imagen obtenida por TEM, donde se observa una zona de la película delgada de Fe/KCl. El crecimiento no muestra una película uniforme, sino por cúmulos de partículas de Fe. B) Imagen de HRTEM, con su respectiva FFT de una partícula cuyas medidas corresponden a Fe ₂ O ₃ | 60 |
| 5.13. Curva de Histéresis Fe-Au-Fe sobre sustrato de KCl | 61 |
| 5.14. Curva de Histéresis Fe-Au-Fe sobre sustrato de SiO ₂ | 62 |

| | |
|--|----|
| 6.1. Representación esquemática de las películas delgadas multicapa en función al tamaño de grano. | 64 |
| A.1. Celda Unitaria definida por los parámetros $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ | 70 |
| A.2. Sistema de red cúbica. Izquierda: SC, Centro: BCC, Derecha: FCC. | 71 |
| A.3. Plano (hkl) y su vector normal $\vec{G}(hkl)$ | 74 |
| A.4. Onda dispersada de una muestra. a) El cambio de momento \vec{K} b) Dispersión del ángulo esperada $\theta_{in} = \theta_{out}$ | 75 |
| A.5. Dispersión de Bragg entre planos paralelos. | 76 |
| A.6. Esfera de Ewald. | 78 |
| A.7. Geometría de la difracción de rayos x [1]. | 79 |
| A.8. Conos de Debye proyectados en un plano detector [1]. | 80 |

Introducción

Las propiedades magnéticas en los materiales han tomado relevancia en los últimos años debido a su importancia en los desarrollos de dispositivos tecnológicos los cuales son más pequeños y con mayor capacidad, esto ha propiciado una línea de investigaciones de estos materiales a escala nanométrica; la competencia en la industria tecnológica ha orillado a dichas empresas a invertir en investigación para tener un mejor rendimiento de sus productos.

En el caso de aleaciones, se tiene como motivación los estudios en la década de 1950 por parte de J. Friedel que reportó los primeros efectos de la aleación de elementos magnéticos con elementos metálicos no magnéticos, reportó que la aleación de elementos magnéticos como el Hierro o el Magnesio mantienen su momento angular atómico a pesar de estar hospedado en un elemento no magnético como el Cu [4].

En particular para materiales magnéticos a nano escala existen diversos métodos de análisis como lo son el microscopio de fuerza magnética (MFM) para determinar los dominios magnéticos de una muestra o el magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) que nos puede brindar la curva de histéresis de una muestra y medidas de susceptibilidad magnética con muy alta sensibilidad ($\leq 10^{-8}$ emu).

Por otra parte, las películas delgadas han sido de gran utilidad para el desarrollo y estudio de materiales que soportan a la industria tecnológica debido a su amplio rango de propiedades que poseen tales como las ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, termodinámicas. Estas pueden ser generadas por distintos métodos de crecimiento lo cual dará las características que se desean obtener, como el grosor, la cristalización, la pureza, entre otras; hoy en día las películas delgadas siguen sorprendiendo por sus propiedades fisico-químicas exhibidas.

Este proyecto tiene como objetivo el estudio de una película delgada multicapa Fe/Au/Fe como elemento ferromagnético se a tomado la elección del Fe debido a que es el elemento que presenta mejor respuesta a este fenómeno, y como elemento no ferromagnético se considera al Au el cual es un elemento de transición.

La investigación del sistema Fe/Au/Fe se enfoca en tomar en cuenta su crecimiento, la caracterización cristalina y morfológica, su topografía y propiedades magnéticas que esta pueda presentar, como antecedentes se sabe que la película delgada bimetálica Fe/Cr presenta un comportamiento superparamagnetico [1] varios factores influyen en sus propiedades entre los principales se encuentran:

- Método de crecimiento.
- Topografía y posible crecimiento epitaxial.
- Proporción y grosor de las capas.
- Estructura Cristalina (fase, orientación cristalina).

Este trabajo se realizó en las Instalaciones del Instituto de Física UNAM, en lo particular en los Laboratorios de Síntesis de Materiales Magnéticos, en el Laboratorio Central de Microscopía, en el de Vacío y el del Magnetómetro SQUID.

La estructura de este trabajo se divide en seis capítulos. En la introducción se dan los antecedentes del proyecto, con base a ello se plantea el trabajo de tesis a desarrollar y los objetivos e hipótesis del mismo. En el capítulo uno se dan a conocer el método físico para el crecimiento de películas delgadas con pulverización catódica ("Sputtering"); se explican los fenómenos físicos que intervienen en su funcionamiento, también se mencionan los detalles que se requieren para lograr un crecimiento adecuado o requerimientos físicos básicos que se deben tener. En el capítulo dos se mencionan las propiedades cristalinas del Fe, Au y los óxidos de Fe así como el diagrama de fases Fe-Au. En el capítulo tres se exponen los fundamentos físicos de las técnicas utilizadas en la caracterización estructural de las películas delgadas sintetizadas por "sputtering", tales como Microscopía Electrónica Analítica, Difracción de Rayos X (XRD), Magnetometría, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). En el capítulo cuatro se describe el método experimental utilizado en la síntesis de las películas delgadas de una monocapa y multicapas. En el capítulo cinco se muestran los resultados obtenidos en este estudio. En el capítulo seis se discuten los resultados, se presentan las conclusiones del estudio realizado y se indican algunas perspectivas de este tipo de estudios. Finalmente se presentan anexos con información complementaria de los conceptos de cristalografía como por ejemplo el espacio recíproco y los fundamentos físicos del magnetómetro SQUID.

Planteamiento del trabajo

Una película delgada es un recubrimiento de átomos sobre un sustrato sólido, esta capa puede llegar a medir desde unos cuantos nanómetros hasta un micrómetro, las películas delgadas magnéticas tienen propiedades únicas que no están presentes en los materiales en su estado másico-volumétrico debido a su simetría reducida; estas propiedades son sensibles a muchas propiedades locales en la superficie, como la estructura de la banda electrónica, la cristalinidad y la morfología de la película; en particular, estas propiedades son funciones sensibles del espesor de la película y las condiciones de crecimiento; esto a menudo conduce a resultados diferentes, incluso contradictorios, de diferentes grupos que trabajan en el mismo sistema.

Las propiedades fundamentales de los materiales magnéticos son la magnetización de saturación ($M_s(T)$), la anisotropía ($K(T)$), la constante de intercambio ($A(T)$) y la temperatura de Curie (T_c). En películas delgadas, la magnetización de saturación normalmente se expresa como momento magnético por unidad de volumen. En unidades cgs esto es emu/cm^3 y en SI kA/m , donde $1 \text{ emu}/\text{cm}^3$ equivale a $1 \text{ kA}/\text{m}$. A continuación se describen brevemente los conceptos físicos responsables del comportamiento magnético, como introducción a la gama de fenómenos que pueden explotarse en películas delgadas:

- a) **Magnetización de saturación (M_s):** La magnetización de saturación (a una temperatura particular) describe la fuerza de la suma de los momentos magnéticos ordenados de cada sitio atómico, cuando todos los momentos apuntan en la misma dirección, lo que generalmente se logra aplicando un campo magnético suficientemente fuerte en la dirección a lo largo de la cual se toma la medida.

- b) **Constante de anisotropía (K)**: La anisotropía (a una temperatura particular) es una medida de la preferencia de la magnetización para estar en una dirección o direcciones particulares, esta es una característica clave de las películas delgadas magnéticas.
- c) **Temperatura de Curie (T_c)** : La temperatura de Curie es la temperatura a la que se pierde el ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos atómicos debido a la excitación térmica (se pierde la magnetización). La energía térmica es comparable a la ganancia de energía asociada con el ordenamiento. Las T_c tienen un intervalo amplio, que va desde cerca de 0 K hasta 1400 K en el caso del Co. Los materiales de película delgada que se usan en las aplicaciones generalmente requieren que tengan T_c significativamente por encima de la temperatura ambiente y los valores en el rango de 500 a 700 K son comunes.
- d) **Constante de intercambio (A)**: La constante de intercambio cuantifica la preferencia de los momentos magnéticos atómicos para alinearse paralelos entre sí (o antiparalelos en el caso de un material antiferromagnético) en una dirección de equilibrio. Cuando los momentos no están perfectamente alineados, la energía total del sistema (material) aumenta. Esta alineación de los momentos magnéticos atómicos a menudo se denomina rigidez de intercambio. Aunque es un parámetro fundamental de un material magnético, la medición de la constante de intercambio o la rigidez de intercambio está lejos de ser sencilla y su valor generalmente está implícito en las mediciones de M_s vs T o en los experimentos de resonancia [3].

Se conocen tres estados magnéticos ordenados: ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo, y los tres estados se encuentran en películas delgadas. En un ferromagnético, una interacción de intercambio entre átomos vecinos

asegura que el momento magnético (el espín) de los electrones desapareados se alinee. La fuerza de la interacción de intercambio se describe mediante la integral de intercambio que representa esta superposición de distribuciones de carga entre átomos vecinos [7]. En el caso más simple, la magnetización de saturación está determinada por el número de electrones desapareados que están disponibles para la alineación. A medida que aumenta la temperatura, la energía térmica actúa desordenando este alineamiento, reduciendo M_s monótonamente, a temperaturas suficientemente altas se pierde el alineamiento, siendo ésta la temperatura de Curie (T_c). Varios libros de texto ofrecen una descripción mucho más detallada de la física del ordenamiento ferromagnético [6] [2] [7].

Las propiedades magnéticas de las películas delgadas difieren de las de los materiales en su estado másico-volumétricos en varios aspectos importantes:

- Las interacciones magnetostáticas suelen estar dominadas por la relación de área y espesor.
- La capacidad de hacer crecer estructuras moldeadas en las que se pueden emplear capas de semillas específicas para crear estructuras cristalográficas artificiales no aislada termodinámicamente en su estado másico volumétrico.
- Control atómico de la estructura interfacial que permite adaptar los fenómenos magnéticos, por ejemplo la anisotropía magnética.

En lo que respecta a las películas delgadas multicapa, en los últimos años, ha habido un interés creciente en los estudios de acoplamiento magnético en sistemas magnéticos multicapa. Esto se ha debido tanto al interés científico y la importancia en la aplicación industrial, como los medios de almacenamiento de información. Algunos sistemas multicapa estudiados exhiben un acoplamiento

magnético oscilatorio cuando cambia el espesor de la capa intermedia no magnética [S-S]. Tal comportamiento ha aparecido para sistemas tales como multicapas de tierras raras magnéticas-tierras raras no magnéticas y metales de transición 3d-metales nobles [5] [7]. La imagen común al describir los sistemas magnéticos multicapa es que hay láminas de momentos magnéticos alineados (la capa magnética) y capas polarizables de gas de electrones libres (la capa no magnética). Una variante de la interacción RKKY (Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida, mecanismo de acoplamiento de momentos magnéticos nucleares o espines de electrones de capa d o f internos localizados en un metal por medio de una interacción a través de los electrones de conducción) parece aplicable para explicar el acoplamiento magnético entre las capas ferromagnéticas separadas por las capas no magnéticas.

Por lo que respecta a películas delgadas Fe-Au, de acuerdo al diagrama de fases (Figura 2.6), ambos elementos no son miscibles, sin embargo, esto resulta interesante cuando se forman películas delgadas multicapa de ambos elementos, Dado que estos materiales tienen estructura cristalina diferente Au (FCC), Fe (BCC), se esperaría que esto influya en las propiedades magnéticas de las películas, una investigación detallada de la relación entre la estructura y las condiciones de crecimiento debería proporcionar información valiosa, que a largo plazo puede conducir a la producción de materiales de mejor calidad, mostrando propiedades mejoradas.

Bajo este contexto se propone el siguiente objetivo en esta tesis:

Objetivos

General

Correlacionar las características microestructurales de películas Fe, Au y multicapas Fe-Au con sus propiedades magnéticas.

Particulares

- Crecer películas delgadas de Fe y Au por pulverización catódica (Sputtering) en sustratos de KCl y SiO₂.
- Crecer películas delgadas multicapa Fe/Au/Fe mediante Pulverización Catódica con magnetrón en sustratos de KCl.
- Caracterizar las películas delgadas Fe-Au crecidas por pulverización catódica mediante espectroscopía de por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).
- Obtener la curva de histéresis de las películas delgadas de Fe/Au/Fe, Fe y Au en un magnetómetro tipo SQUID.

Hipótesis

Las propiedades estructurales (tamaño de grano y orientación cristalina) de las películas delgadas dependerá del sustrato utilizado, lo cual afectará las propiedades magnéticas de las películas delgadas [8] .

Conforme a lo anterior se puede decir que se obtendrá una respuesta en la curva de histéresis en la película delgada de Fe/Au/Fe respecto a la curva que presente

la película delgada de Fe debido a la presencia del Au.

Bibliografía

- [1] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A. and Chazelas, J. [1988]. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **61**: 2472–2475.
- [2] Cullity, B. and Graham, C. [2011]. *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley.
- [3] Falicov, L. M., Pierce, D. T., Bader, S. D., Gronsky, R., Hathaway, K. B., Hopster, H. J., Lambeth, D. N., Parkin, S. S. P., Prinz, G., Salamon, M. and et al. [1990]. Surface, interface, and thin-film magnetism, *Journal of Materials Research* **5**(6): 1299–1340.
- [4] Friedel, J. [1956]. On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions, *Canadian Journal of Physics* **34**(12A): 1190–1211.
URL: <https://doi.org/10.1139/p56-134>
- [5] Hubert, A. and Schafer, R. [2000]. *Magnetic Domains : The Analysis Of Magnetic Microstructures*, Springer-Verlag.
- [6] Morrish, A. H. [2013]. *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley-IEEE Press.
- [7] O’Handley, R. C. [2000]. *Modern magnetic materials : Principles and Applications*, Wiley.

- [8] Warren, C. R. [2013]. *Synthesis, Characterization, and Functionalization of Magnetic Iron Nanoparticles for Enhanced Biological Applications*, B.S Virginia Commonwealth University.

Capítulo 1

Pulverización Catódica (Sputtering)

Existen varias técnicas y variantes de ellas para generar una película delgada con características especiales. El tipo de soporte utilizado influye en el resultado obtenido dando incluso orientación preferencial de crecimiento (crecimiento epitaxial). Dependiendo de los objetivos que se requieran como el grosor o el crecimiento de la capa se deberá elegir la técnica adecuada.

El crecimiento de películas delgas Fe-Au se realizará por pulverización catódica también conocida como Sputtering.

En las siguiente sección se describen las características así como los conceptos físicos que rigen la técnica de pulverización catódica para lograr el crecimiento de la película delgada.

La pulverización catódica fue descubierta en 1852 por William Robert Grove al observar la erosión de un cátodo en un tubo de descarga [2].

Hoy en día se conoce como pulverización catódica al proceso de bombardear una superficie sólida mediante partículas energéticas (iones), provocando que los átomos sean removidos de la superficie del material utilizado como blanco. Dichos átomos desprendidos son depositados en otra superficie, teniendo así el crecimiento de la película delgada. A la superficie bombardeada se le conoce como blanco mientras que a la superficie donde crece la película delgada se le conoce como sustrato.

1.1. Física del Sputtering

Existen diferentes maneras de generar las partículas energéticas con las que se bombardeará el blanco, una de ellas y la más común es usando gases nobles (Ar, Ne) para poder ionizarlo. El procedimiento se lleva a cabo en un sistema cerrado el cual consiste en una cámara en la que se sitúan tanto el blanco y como el sustrato de manera paralela una a otra separadas como se muestra en la Figura 1.1:

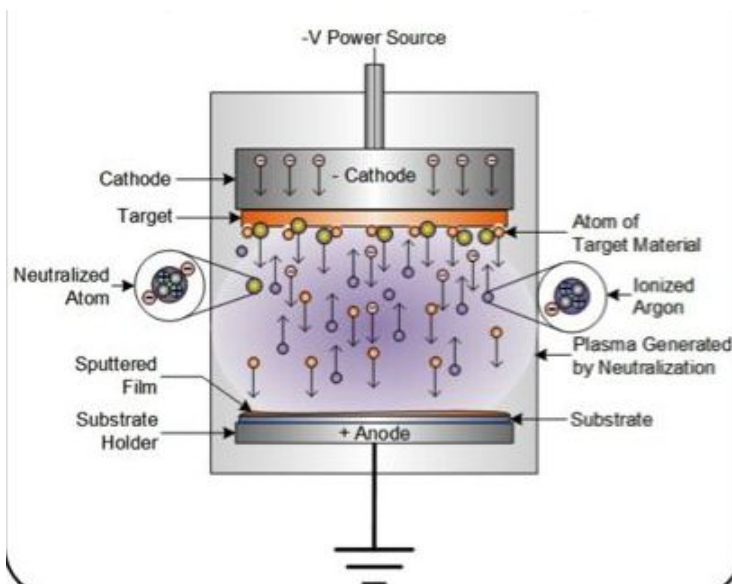


Figura 1.1: Sistema para crecimiento de películas delgadas por medio de Sputtering.
Fuente: <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>

Posteriormente se reduce la presión hasta llegar al rededor de 10^{-7} Tors, a esta presión se introduce el gas noble, generalmente Argón, para poder ionizar este gas se somete a un campo eléctrico haciendo que dicho gas se ionice, los iones obtenidos serán acelerados por medio del campo eléctrico.

Para poder dirigir dichos iones hacia la superficie del blanco se requiere que el blanco funcione como un cátodo y el sustrato como ánodo, funcionando como un condensador de placas paralelas; es decir que si se aplica una diferencia de potencial en medio de las placas, se generará un campo eléctrico entre ellas obteniendo un plasma de Argón permitiendo que los iones se aceleren en dirección del blanco teniendo como resultado el bombardeo de partículas energéticas en blanco.

La fuente que suministra el voltaje a las placas puede ser por corriente directa o radio frecuencia.

La eficiencia en la erosión del cátodo se basa en la energía suministrada y el ángulo de inclinación con la que los iones inciden en la superficie del blanco. El átomo sera desprendido de la superficie si la energía que lleva el ion es mayor que la energía de amarre de la superficie.

El bombardeo del blanco con partículas energéticas puede llegar a producir un choque elástico ó inelástico, en el caso de los iones se considera que pueden llegar a transferir en su totalidad su energía y momento a átomos con masas similares, el caso del choque inelástico se considera cuando se bombardea con electrones un blanco produciendo la excitación o la ionización de un electrón en la superficie [3]. La energía con la que inciden los iones al blanco es del orden de keV, para tener erosión de la superficie el intervalo de energía es de 10 eV a 100 keV en este rango de energías pueden ocurrir diversos eventos, entre ellos:

- Algunos iones pueden ser retrodispersados por los átomos cercanos a la superficie.
- Debido al momento transferido por los iones a los átomos, se genera una cascada de colisiones.
- Los iones a mayores energías pueden ser atrapados en el sólido utilizado como blanco.
- Se pueden producir electrones debido a la emisión Auger y fotones por medio de la excitación de las partículas pulverizadas cuando colisionan con átomos cercanos a la superficie.

Cuando un ion impacta la superficie puede llegar a transferir la energía a los átomos de la superficie haciendo que estos se remuevan de su sitio original en el blanco, estos átomos harán lo mismo con otros átomos en el sólido llegando a producir lo que se conoce como colisiones en cascada. Los átomos que son expulsados del blanco son aquellos a los que se les transfiera momento en dirección normal a la superficie y además reciban energía superior a la energía de amarre de la superficie (aproximadamente 10 eV) [1].

Las cascadas de colisiones derivan en diferentes eventos que dependen de la energía con la que colisiona el ion sobre la superficie. Para iones que tienen una energía mayor a 10 eV y menor a 1 keV se producirá una colisión que afecte a pocos átomos a su alrededor. Para iones con energía superior a algunos keV la cascada de colisiones es más prolongada y densa también conocida como el régimen de colisiones lineales. Para energías superiores de 100 keV los átomos serán golpeados por los iones cuando estén en movimiento, teniendo así una colisión con gran densidad y no lineal por lo que no se establece equilibrio térmico.

1.2. Magnetron

La técnica de sputtering tiene diferentes variantes una de ellas es la implementación de un magnetron por debajo del cátodo, es decir se introduce un campo magnético cercano al cátodo con la finalidad de que el gas se ionice eficazmente. Esto lo logra haciendo que las partículas ionizadas se mantengan confinadas en una pequeña región cercana al cátodo y vuelvan a bombardear a la superficie debido a la ley de Lorentz, como consecuencia se tiene una mayor depósito de partículas sobre el sustrato.

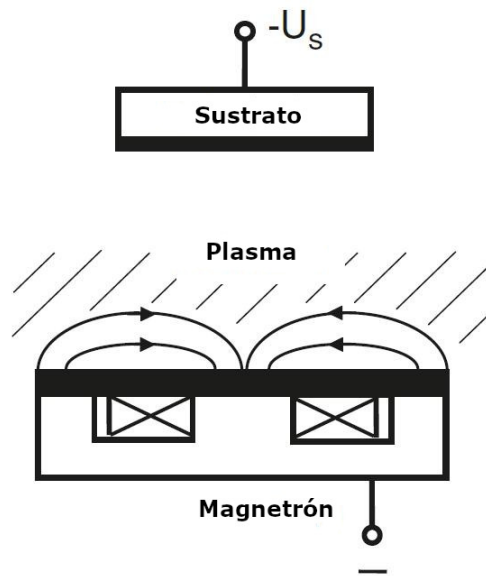


Figura 1.2: Sputtering con magnetron [3]

Bibliografía

- [1] Behrisch, R., Behrisch, R., Wittmaack, K., Hauffe, W., Hofer, W., Laegreid, N., McClanahan, E., Sundqvist, B., Wittmaack, K. and Yu, M. [1991]. *Sputtering by Particle Bombardment III: Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications*, Topics in Applied Physics, Springer Berlin Heidelberg.
- URL:** <https://books.google.com.mx/books?id=fOU9AQAAIAAJ>
- [2] Grove, W. R. [1852]. Vii. on the electro-chemical polarity of gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **142**: 87–101.
- URL:** <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1852.0008>
- [3] Pauleau, Y. [2006]. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, European Materials Research Society Series.

Capítulo 2

El Sistema Fe-Au

En este capítulo abordaremos la estructura cristalina del Au y del Fe, así como la estructura de los óxidos Fe_2O_3 (Hematita) y Fe_3O_4 (Magnetita).

2.1. Estructura cristalina del Au

El Au es un elemento químico con número atómico 79 y peso atómico 196.96 una es un metal diamagnético con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con parámetro de red $a_0 = 4.0786 \text{ \AA}$ y grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

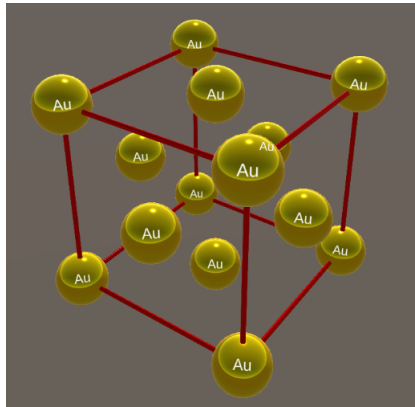


Figura 2.1: Estructura cúbica centrada en las caras del Au (FCC).

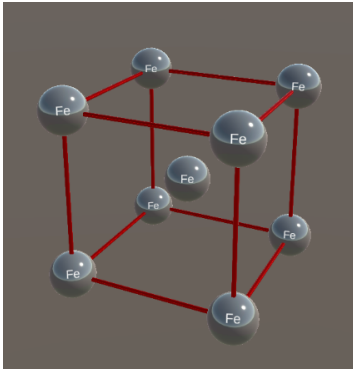


Figura 2.2: Estructura cúbica centrada en el cuerpo de αFe (BCC).

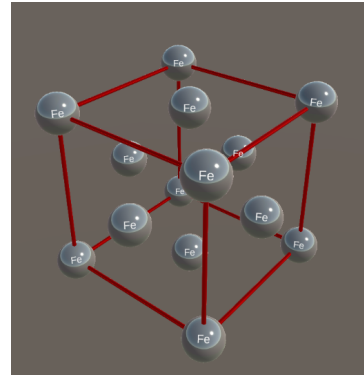


Figura 2.3: Estructura cúbica centrada en las caras de γFe (FCC).

2.2. El Fe y sus Óxidos

El Fe es un elemento químico ferromagnético con número atómico 26 y una masa atómica de 55.847 una siendo un metal de transición.

El Fe cristaliza en estructuras FCC (cúbica centrada en las caras grupo espacial $Fm\bar{3}m$) γFe y BCC(cúbica centrada en el cuerpo grupo espacial $Im\bar{3}m$) la cual es la forma termodinámicamente estable del Fe llamada αFe [3]. La estructura BCC contribuye con 2 átomos por celda unitaria su parámetro de red es $a_0 = 2.87 \text{ \AA}$ mientras que la FCC tiene 4 átomos su parámetro de red es $a_0 = 3.571 \text{ \AA}$.

La estructura BCC del Fe es la más deseada debido a sus interesantes propiedades magnéticas convirtiéndolo en uno de los principales elementos de estudio en este campo. Desafortunadamente es complicado mantener este elemento en estado puro debido a su fácil oxidación resultando en óxidos de Hierro principalmente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita) y Fe_3O_4 (Magnetita).

Los principales óxidos del Fe han sido determinados principalmente por difracción de rayos X o difracción de neutrones con información proveniente de espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de alta resolución, los óxidos de Fe consisten de arreglos de empaquetamientos compactos de aniones (usualmente

hexagonal o cubico) [1].

2.2.1. Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La celda unitaria es hexagonal con parámetros de red $a = 0.5034$ nm y $c = 1.375$ nm (Bragg, 1918) también se puede indexar en un sistema romboédrico con parámetros $a_{rh} = 0.5427$ nm y $\alpha = 55.3^\circ$ y hay dos óxidos por celda, la hematita puede describirse como un arreglo consistente de empaqueta miento hexagonal compacto (hcp), este óxido presenta un comportamiento antiferromagnético

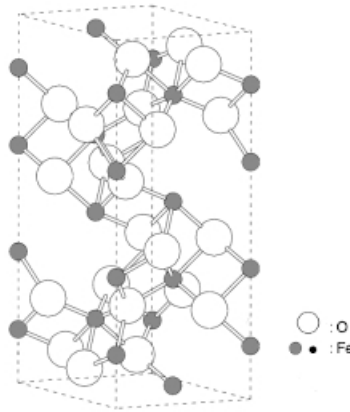


Figura 2.4: Celda unitaria hcp de la Hematita.

2.2.2. Magnetita Fe_3O_4

La magnetita tienen una estructura de cúbica centrada en las caras (FCC) de Fe divalentes (Fe^{II}) y trivalentes (Fe^{III}) (Bragg, 1915; Nishikawa, 1915) en un empaquetamiento cúbico compacto a lo largo del eje de zona $[1\ 1\ 1]$ con parámetros de red $a = 0.839$ nm donde hay 8 óxidos por celda unitaria. La estructura consiste en una mezcla de octaedros tetraedros apilados a lo largo de $[1\ 1\ 1]$ y distribuidos entre (Fe^{II}) y (Fe^{III}), este óxido presenta un comportamiento ferromagnético.

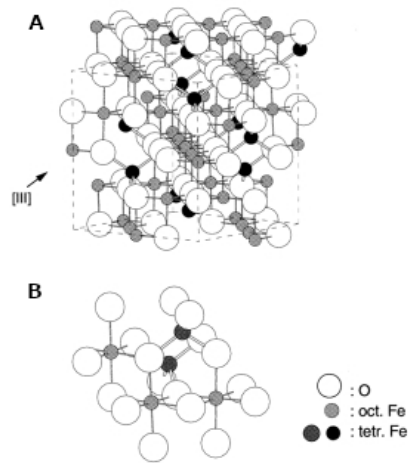


Figura 2.5: A) Celda unitaria fcc de la Magnetita. B) Arreglo de octaedros y tetraedros.

2.2.3. Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghemita es un óxido de hierro que usualmente tiene reportes de tener una estructura de cúbica con vacíos parciales de Fe con $a = 0.83515\text{nm}$, también se reportan estructuras tetragonales con una relación de $c/a \approx 3$

2.3. Diagrama de fases Fe-Au

En el siguiente diagrama de fases Fe-Au podemos observar la concentración de Fe vs la temperatura en °C. Debido a que el Au es un metal noble (metales caracterizados por ser muy inertes químicamente) ambos elementos Fe y Au son no miscibles es decir no se presentan aleaciones entre ambos elementos, en dicha gráfica se presentan las formas alotrópicas del Fe (α , γ , δ) y la estructura cristalina en la que se encuentran dichos elementos dependiendo del porcentaje de Fe y la temperatura. De acuerdo con [2] el equilibrio de fases del sistema Au-Fe son: (1) Líquido L; (2) FCC solución sólida; (3) la δ solución sólida basada en altas temperaturas BCC fase de Fe(δ Fe); (4) γ solución sólida basada en la fase FCC del Fe(γ Fe) y (5) la α solución sólida basada en bajas temperaturas bcc fase del Fe(α Fe) como se muestra en la Figura 2.6.

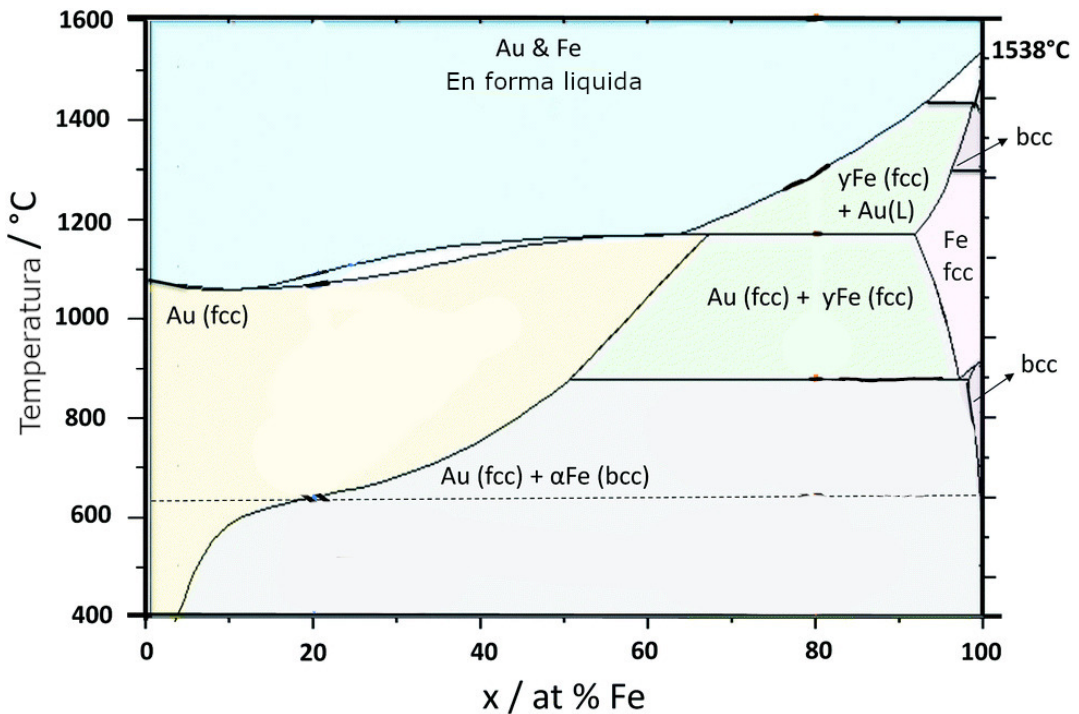


Figura 2.6: Diagrama de fases Fe-Au y la estructura cristalina [2].

Bibliografía

- [1] Cornell, D. R. M. [2003]. *Crystal Structure*, John Wiley and Sons, Ltd.
URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527602097.ch2>
- [2] Okamoto, H. M., Swartzendruber, T. B. and Beck, L. J. [1984]. The au fe (gold iron) system, p. 17.
URL: <https://doi.org/10.1007/BF02868322>
- [3] Warren, C. R. [2013]. Synthesis, characterization, and functionalization of magnetic iron nanoparticles for enhanced biological applications, p. 17.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización de materiales

A continuación se presentan los conceptos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

3.1. Microscopía Electrónica

La microscopía es una rama de la ciencia que estudia los sistemas que son imperceptibles para el ojo humano desde estructuras biológicas hasta la escala atómica. Es decir la humanidad a logrado mejorar la resolución hasta el orden de Angstroms (10^{-10}m), siendo actualmente la resolución en un Microscopio Electrónico de Transmisión hasta del orden de picómetros (10^{-12}m).

Un Microscopio Electrónico basa su funcionamiento en el principio de De Broglie el cual menciona que las partículas tienen un comportamiento dual onda-partícula, donde la longitud de onda (λ) está expresada por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

Donde las $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \frac{\text{J}}{\text{s}}$ es la constante de Planck y p es el momento de la partícula, en la ecuación 3.1 se tiene la particularidad en el caso de electrones cuyo masa ($m_e = 9.1093829110^{-31} \text{kg}$) y acelerado bajo un potencial adecuado se logra tener una longitud de onda del orden de menores a un ángstrom cuya magnitud esta relacionada con la estructura atómica.

El desarrollo de los microscopios electrónicos ha sido de gran importancia llegando a destacar en sus diversas modalidades de análisis tales como, Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés), apto para tomar imágenes y patrones de difracción de una muestra para determinar su estructura cristalina, el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) capaz de observar las regiones superficiales de una muestra, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés) adecuado para analizar las propiedades físicas de una superficie como la topografía, propiedades magnéticas y eléctricas entre otras modalidades. Aunque pareciera que con un método es suficiente para poder caracterizar la estructura o composición de un compuesto, estas son complementarias para poder tener una caracterización completa de las muestras.

En esta sección se abordan las características, ventajas y limitaciones así como los principios físicos sobre los cuales se sustentan.

3.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

El TEM tiene como propósito obtener información de la estructura de una muestras, la cual puede ser cristalina o amorfa para dicho cometido en términos ge-

nerales se utiliza la dualidad onda partícula mencionada previamente, el microscopio consta de una columna sobre la cual hay un cañón de electrones en el que se genera a través de una diferencia de potencial un haz de electrones que pasa por un arreglo de lentes condensadores (electromagnéticas) cuya función es enfocar y corregir la trayectoria del haz que se transmitirá a través de la muestra, posteriormente los electrones transmitidos pasan por lentes objetivas una abertura y lentes intermedias permitiendo la formación de una imagen o un patrón de difracción según sea la modalidad elegida. Algunos factores que influyen en la transmisión de los electrones son el grosor de la muestra, que debe ser menor a 100 nm también depende la naturaleza química de la muestra y el voltaje utilizado en la observación de la muestra.

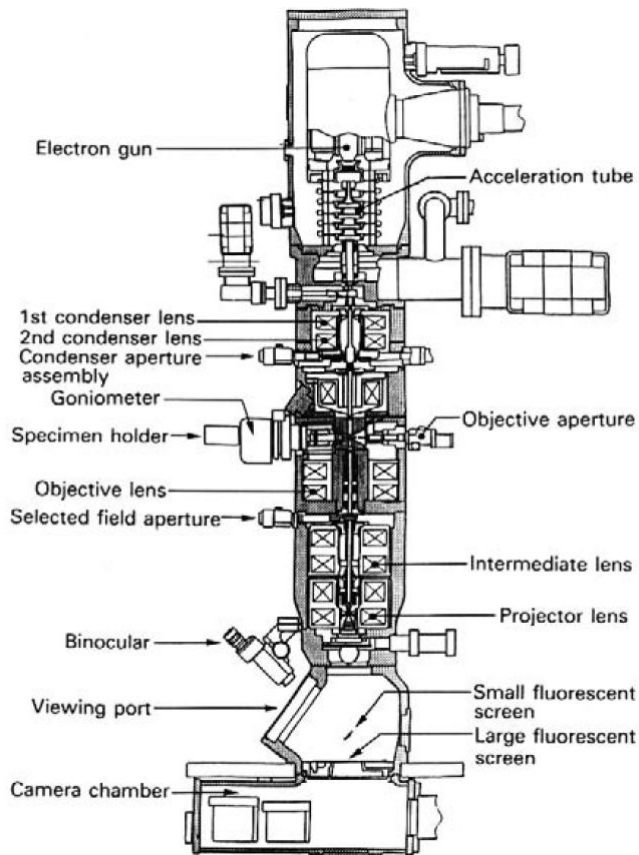


Figura 3.1: Microscopio TEM y sus diferentes componentes [2].

Para producir electrones se calienta un filamento produciendo electrones en la superficie de este (emisión termoiónica), luego se aplica una diferencia de potencial para poder acelerar los electrones hacia la muestra, obteniendo un patrón de difracción en el caso de que la muestra sea cristalina.

Otra manera de extraer electrones es mediante emisión de campo, el cual es un haz muy energético, coherente y monocromático.

La pantalla del TEM es metálica, sobre la que se crece una capa de metal con polvo fluorescente, el propósito de este elemento es generar una imagen visible a partir del bombardeo de electrones sobre ella. El material común que se utiliza es fósforo mezclado con algunas impurezas. Actualmente se colocan cámaras CCD por debajo de la pantalla fluorescente para la captura de las imágenes, una cámara CCD (dispositivo de carga acoplada) es un dispositivo semiconductor que se utiliza para detectar y registrar la luz visible y otras radiaciones electromagnéticas. Consiste en una matriz de celdas fotosensibles que acumulan cargas eléctricas cuando la luz incide sobre ellas. [7].

3.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Una imagen de HRTEM es el resultado de la interferencia de las funciones de onda de los electrones, después de ser difractadas por el espécimen[2]. Para ello se seleccionan más de dos haces en el plano focal posterior usando una abertura objetiva grande, la imagen resulta de la múltiple interferencia de haces debido a la diferencia de fases entre los haces transmitidos y difractados y es llamada imagen de contraste fase. HRTEM puede usarse para determinar una aproximación de la estructura de la muestra. La teoría de de dispersión dinámica y la formación de contraste fase es desarrollada usando métodos de ondas de Bloch.

3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

EL microscopio electrónico de barrido abreviado como SEM es una herramienta que permite analizar la superficie de las muestras, o relieve, tiene algunas semejanzas con el TEM, como se puede apreciar en la Figura 3.2, la fuente de electrones puede ser por emisión térmica, o por emisión de campo, el diametro de la sección transversal del haz es de entre $10\text{-}50\ \mu\text{m}$ para emisión termoiónica y de $10\text{-}100\ \text{nm}$ para emisión de campo. La energía que hay entre el cátodo y el ánodo esta en un intervalo de 0.1keV y $50\ \text{keV}$.

La interacción del haz de electrones al llegar al espécimen (bombardeo de electrones) se producen colisiones elásticas como inelásticas de estas colisiones se logran obtener electrones retro dispersados, electrones de Auger, electrones secundarios y Rayos X característicos, la detección de estos elementos ayudan a poder realizar un análisis cualitativo (obtención de imagen), como cuantitativo.

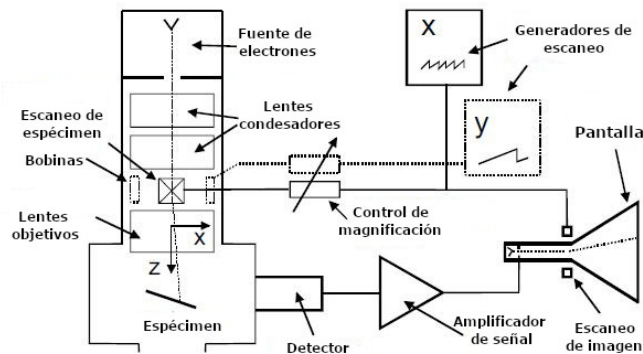


Figura 3.2: Diagrama de un Microscopio electrónico de barrido [4].

La profundidad de la penetración del haz de electrones en la muestra es conocido como volumen de interacción o rango electrónico, en esta zona es donde se encuentra la mayoría de los electrones dispersados.

El volumen de interacción (R) para electrones que inciden con energía E_0 de acuerdo a Reimer 1998 esta dado por la aproximación:

$$R\rho \approx a(E_0)^n \quad (3.2)$$

Donde ρ es la densidad de la muestra, $n \approx 1.35$ y $a \approx 10 \frac{\mu g}{cm^2}$. Para el oro con $\rho = 20 \frac{gr}{cm^3}$ a $E_0 = 10$ keV se obtiene de la ecuación 3.2 un valor de $R = 0.2 \mu m$.

Una gráfica de proporcionalidad de la ecuación 3.2 se muestra en la Figura 3.3.

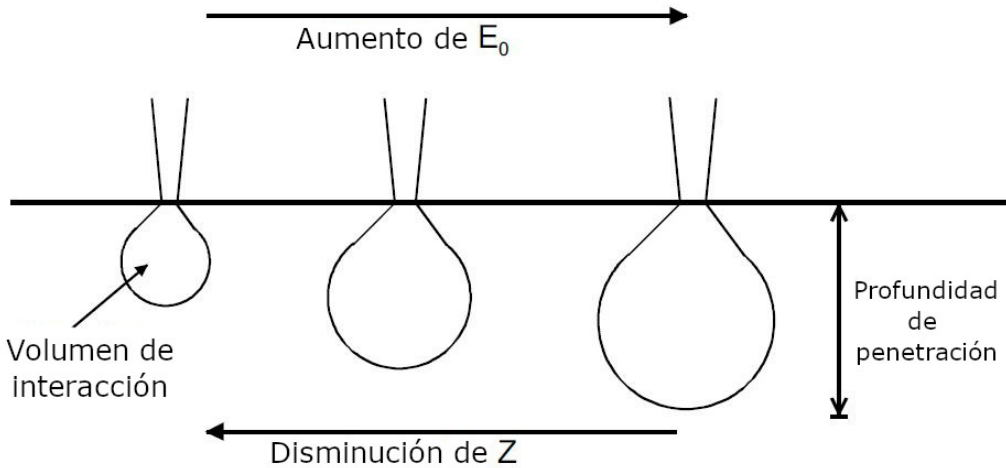


Figura 3.3: Dependencia del volumen de interacción respecto a la energía E_0 y la densidad ρ [4]

El volumen de interacción es directamente proporcional a la energía de los electrones E_0 e inversamente proporcional al número atómico o densidad de la muestra.

Los electrones secundarios son producto de una colisión inelástica con los electrones atómicos, la energía requerida para obtener electrones secundarios es menor a los 50 eV.

Los electrones retrodispersados se generan de la interacción del haz de electrones con los núcleos atómicos, la energía que se requiere va desde los 50 eV hasta la energía que tenga el haz de electrones ($E = eU$).

3.3.1. Imagen

Tanto los electrones secundarios como retrodispersados son los más importantes para generar la imagen de la muestra, para ello se requiere de un detector. Para los electrones secundarios, que son los que están sobre la superficie de la muestra se requiere de un colector tipo jaula de Faraday que actúa como un electrodo para atraer a los electrones de la superficie, este los dirige hacia un centellador este tiene el efecto de catodoluminiscencia el cual consiste en emitir fotones de luz visibles cuando es bombardeado por alguna partícula cargada, en este caso electrones, luego pasan por un foto multiplicador para producir una mayor cantidad de fotones visibles.

Para los electrones retrodispersados se utiliza un semiconductor de silicio el cual es excitado cuando recibe electrones con energía mayor a 50 eV.

Las imágenes generadas por los electrones retrodispersados proporcionan información sobre la composición del espécimen mostrando una variación en el contraste de la imagen, conforme a mayor contraste observado, el número atómico (Z) de esa región es mayor.

3.4. Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La EDS es una técnica de análisis químico elemental, como se ha descrito anteriormente los Rayos X característicos son producto de la interacción del bombardeo

de partículas a energías elevadas en una muestra y son característicos por que son únicos de cada elemento químico debido a que el nivel energético de cada elemento es único [5].

Los Rayos X característicos se manifiestan cuando uno de los electrones de las capas internas de un elemento es excitado por un electrón primario pasando a un nivel energético mas alto o a una orbita lejana al núcleo, cuando este electrón es desexcitado este regresa a su capa interna y se deshace del exceso de energía emitiendo un rayo x característico, con energía $E = E_f - E_i$ donde E_f es la energía de la orbita a la que paso cuando fue excitado, y E_i es el nivel de energía de la órbita original.

Un detector de Rayos X se encarga de contar la cantidad de fotones de rayos X dependiendo la energía que tiene cada Rayo X, como se muestra en la Figura 3.4. Dicho detector esta localizado cerca de la muestra dentro del SEM.

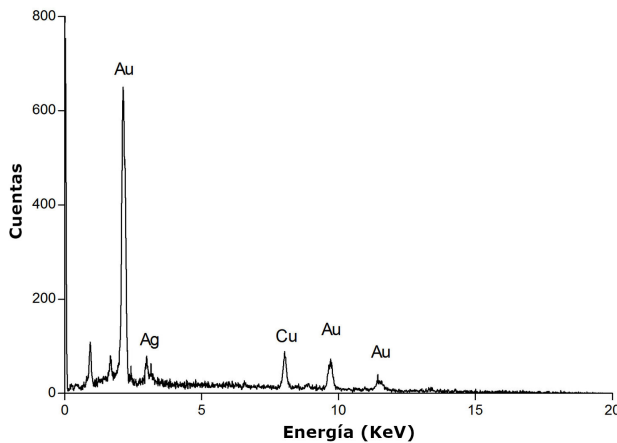


Figura 3.4: Espectro típico de EDS, se gráfica Número de cuentas vs Energía (KeV)

La notación de Rayos X depende del nivel energético al que desciende el electrón cuando se desexcita, y también depende de la cantidad de niveles que ha descendido, si la diferencia es un nivel corresponde a un signo α , si la diferencia son dos

niveles es β , si son tres niveles entonces es γ y así sucesivamente, por ejemplo si un electrón desciende de una orbital L a una orbita K se denota como un Rayo X K- α . Pero si el electrón pasa de la capa M a la capa K se conoce como un rayo K- β .

En ocasiones la energía en exceso del electrón excitado es transferido a un tercer electrón llamado electrón Auger, esto ocurre cuando la energía E es superior a la energía de ionización del elemento de la muestra.

3.5. Microscopía de Barrido por Sonda (SPM)

Un SPM es un tipo de microscopio de sonda de barrido, donde una punta de prueba interactúa con la superficie de la muestra para poder determinar las características superficiales de dicha muestra, además de propiedades eléctricas y magnéticas.

La manera más común de trabajar un SPM es el modo de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) está basada en la detección de fuerzas entre la muestra y la punta de prueba. Para medir dicha fuerza se utiliza un sensor o transductor de fuerza el cual puede medir la fuerza entre la muestra y la punta teniendo hasta una resolución de 10 nano Newtons [6].

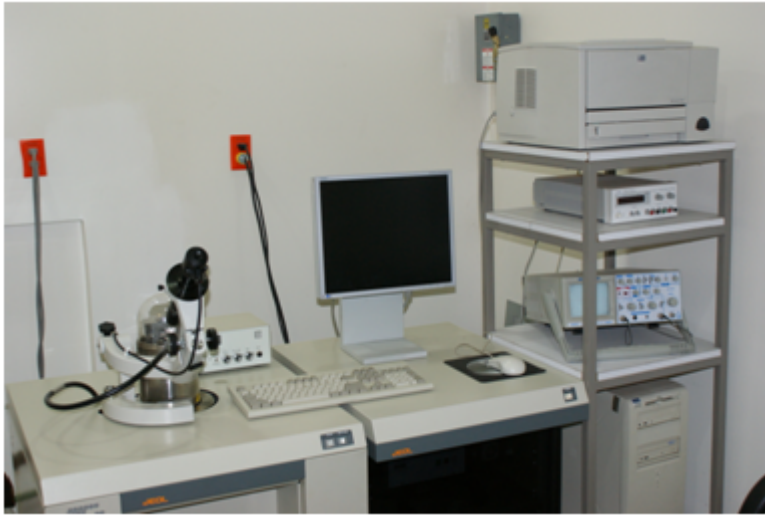


Figura 3.5: Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210

Para poder mantener la punta de prueba a una distancia adecuada de la muestra se utilizan transductores hechos de un material piezoeléctrico, este tienen la propiedad de que al aplicar una diferencia de potencial puede producir un movimiento mecánico o viceversa. La distancia punta-muestra es de 5 a 50 Å aunque en algunas modalidades se puede llegar a hacer contacto con la muestra.

Existen diferentes formas de operación para el AFM, y estas dependen de la punta analizadora y de la distancia punta-muestra a la que se trabaje, se pueden medir una gran variedad de propiedades de la muestra como relieve o topografía, propiedades eléctricas, magnéticas etc.

3.5.1. Modos de Operación SPM

El SPM es un equipo versátil que permite emplearse de diferentes modos los cuales brindan información sobre diversas propiedades de la muestra, también cubre un amplio rango de materiales, que se pueden analizar. Para los fines de este trabajo se presentaran las dos modalidades que utilizaremos Topográfico y Microscopía de Fuerza Magnética (MFM).

Topográfico

Como se mencionó anteriormente los fundamentos físicos del funcionamiento de un AFM, para la modalidad de topografía existen varias maneras de obtenerla entre las más comunes están el modo de Contacto y el de oscilación.

La modalidad de contacto consta en hacer que la punta de prueba haga contacto constante con la muestra logrando una deflexión en el cantilever esto es registrado por el detector óptico que envía una señal al sistema de retroalimentación para poder generar una imagen topográfica de la muestra.

En modo de oscilación el cantilever esta oscilando a una frecuencia generalmente en su frecuencia resonante, cuando la punta de prueba se acerca a la muestra el cantilever cambia su frecuencia de oscilación debido a la fuerza entre la punta y la muestra, esto genera una disminución en la amplitud y la frecuencia del cantilever, esta señal es enviada al sistema de retroalimentación el cual ajustando la distancia fija entre la punta-muestra z .

Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)

La modalidad MFM modalidad tiene como objetivo obtener los dominios magnéticos de la muestra mediante la fuerza magnética, para ello se requiere de una punta de prueba magnética sensible, las puntas de prueba tienen un recubrimiento de materiales como el cobalto, níquel-cobalto, cobalto-cromo y hierro.

La fuerza magnética suele tener varios ordenes de magnitud menor a las fuerzas de contacto por lo que la distancia punta-muestra debe estar en el rango de 5 a 50 nm para que las fuerzas de Van der Waals no interfieran. El proceso para poder realizar este método se llevan acabo dos pasos, el primero es hacer un reconocimiento topográfico de la muestra y posteriormente se lleva acabo el MFM siguiendo el relieve obtenido previamente.

3.5.2. Magnetometría

Propiedades Magnéticas

El magnetismo en los materiales resulta del espín de los electrones no apareados en un átomo. En un átomo, el electrón posee un espín equivalente a la fuerza del momento magnético del electrón. Estos electrones se organizan en orbitales de energía creciente, y cada orbital contiene un máximo de 2 electrones con espines opuestos. Por tanto, cuando un orbital está lleno no hay momento magnético neto.

Los materiales diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos son cinco tipos diferentes de materiales que se comportan de manera distintiva en respuesta a un campo magnético externo \vec{H} . La diferencia radica en la estructura de sus dominios magnéticos y el ordenamiento de sus spines. La contribución magnética de los spines desapareados debido a \vec{H} se le conoce como magnetización \vec{M} . La densidad de flujo magnético o inducción magnética \vec{B} esta dada por la ecuación 3.3.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.3)$$

Los materiales diamagnéticos exhiben una respuesta magnética débil en la dirección opuesta al campo magnético externo, lo que puede interpretarse como una repulsión. Sin embargo, esta respuesta es mucho más débil que la atracción que experimentan los materiales ferromagnéticos hacia un campo magnético, los momentos dipolares y por tanto su campo neto desaparece cuando se elimina el campo magnético externo.

Cuando los orbitales electrónicos no están completamente llenos y existe un momento magnético resultante debido a los electrones desapareados. Este tipo de magnetismo se llama paramagnetismo.

Debido al campo magnético generado por los electrones desapareados, los átomos paramagnéticos pueden actuar como imanes en miniatura en presencia de un campo magnético externo, si hay acoplamiento entre los momentos magnéticos vecinos de un material paramagnético, se producirá un ordenamiento espontáneo de los momentos resultando en una magnetización neta del material por debajo de una temperatura crítica. Sin embargo, cuando se elimina el campo magnético externo, las fluctuaciones térmicas hacen que el momento magnético del material se mueva aleatoriamente.

En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinean en la misma dirección y se agrupan en grandes regiones llamadas dominios magnéticos. Estos dominios tienen una fuerte interacción magnética interna y, por lo tanto, pueden mantenerse estables en ausencia de un campo magnético externo. Cuando se aplica un campo magnético externo, los dominios magnéticos se alinean en la misma dirección que el campo, lo que produce un aumento significativo en la magnetización del material.

En los materiales antiferromagnéticos, los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinean en direcciones opuestas y forman pares que se anulan mutuamente. Como resultado, estos materiales no tienen dominios magnéticos macroscópicos y no exhiben una magnetización neta en ausencia de un campo magnético externo. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo, los spines de los átomos individuales se alinean en la misma dirección que el campo, lo que da como resultado una magnetización neta del material.

| Clasificación de materiales | |
|-----------------------------|--------------------------|
| Material | Tipo |
| Fe | Ferromagnético |
| Au | Diamagnético |
| Cl | Diamagnético |
| SiO ₂ | Diamagnético |
| K | Debilmente Paramagnético |
| Cr | Antiferromagnético |

Datos obtenidos de ElementData de Mathematica de Wolfram Research, Inc.

El mecanismo de acoplamiento de espines en las ferritas sucede cuando dos cationes vecinos (Fe) más cercanos se unen a través de un anión no magnético (O). La distancia, la orientación y los ángulos de enlace determinarán el acoplamiento, por ejemplo los ángulos de enlace Fe-O-Fe son de 120°-180°, lo que da como resultado una fuerte disposición antiferromagnética, y son más débiles cuando el ángulo Fe-O-Fe es de 90°, lo que genera interacciones antiferromagnéticas débiles; esto describe la magnetización en dichos materiales [8].

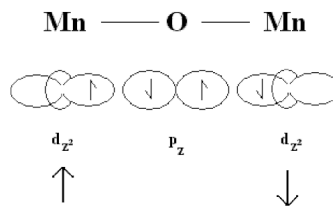


Figura 3.6: Acoplamiento de superintercambio entre dos átomos de Mn a través de un átomo de oxígeno

Las disposiciones ordenadas de los momentos magnéticos tienden a disminuir con el aumento de la temperatura. Para un material ferromagnético la temperatura crítica se denomina temperatura de Curie (T_C). Este es el punto de transición de temperatura en el que una sustancia cambiará espontáneamente de ferromagné-

tico a paramagnético. La fuerza motriz que provoca esta transición es la energía térmica. Cuando la energía térmica del sistema se vuelve demasiado grande, los espines romperán la alineación entre sí y se volverán más aleatorios entre sí. Se perderá la magnetización espontánea y se producirá un comportamiento paramagnético. Si algunos de los momentos están alineados de forma opuesta a los demás, pero los números o magnitudes relativas de los momentos dan un momento magnético resultante, se dice que la sustancia es ferrimagnética.

Para los materiales antiferromagnéticos la temperatura crítica se denomina temperatura Néel (T_N). Similar a la T_C para materiales ferromagnéticos, la T_N es la temperatura a la cual un material antiferromagnético mostrará un comportamiento paramagnético. La T_C y la T_N son fenómenos de transiciones secundarias cuando la energía térmica del sistema es igual a la energía de acoplamiento del intercambio.

El resultado no es una pérdida total de magnetización y acoplamiento, sino una pérdida de interacción entre los dominios formados en los nanomateriales. En la Figura 3.7 se indican los diversos arreglos de momentos magnéticos en materiales junto con sus correspondiente temperatura crítica.

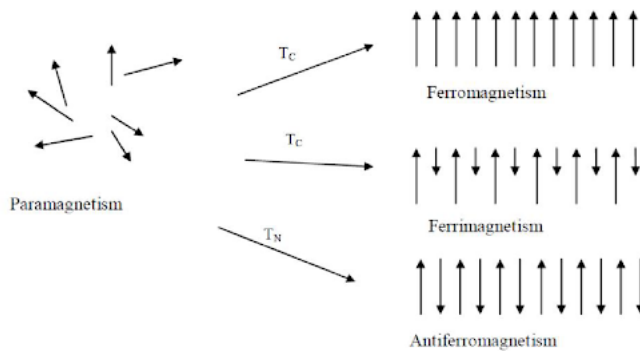


Figura 3.7: Alineación de momentos magnéticos atómicos en diversos materiales.

Cuando un material ferromagnético con magnetización \vec{M} se coloca en un campo magnético \vec{H} , se obtiene una curva de histéresis como se muestra en la Figura 3.8. Esta curva muestra que la magnetización aumenta bajo un campo magnético creciente hasta que alcanza un valor máximo llamado magnetización de saturación M_s . Cuando el campo vuelve a disminuir a cero, hay una tendencia a que un material mantenga cierta alineación obtenida al colocarse en el campo magnético saturado. Esto se conoce como magnetización remanente M_r . La fuerza del campo magnético requerida para obtener un momento cero se denomina coercitividad H_c . La presencia de magnetización remanente y coercitividad en una curva de histéresis es típica de un material ferromagnético.

El superparamagnetismo se presenta en nanopartículas ferromagnéticas que tienen menos de 50 nm de diámetro generalmente no exhiben magnetización remanente y, por lo tanto, vuelven al momento magnético cero en ausencia de un campo magnético externo. Los materiales superparamagnéticos vuelven al comportamiento paramagnético sin magnetización remanente a temperaturas por debajo de T_c . Este fenómeno ocurre con partículas que tienen menos de 50 nm de diámetro, y se dice que estas partículas tienen un solo dominio magnético [3].

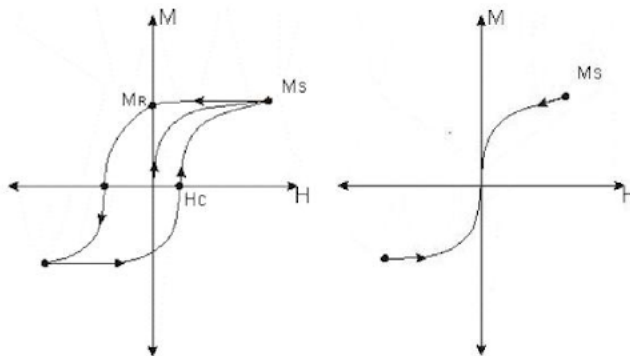


Figura 3.8: Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos (izquierda) y superparamagnéticos (derecha).

En cristales grandes, no todos los momentos magnéticos de los granos que conforman el cristal estarán preferentemente alineados. Los granos grandes con tamaño superior a 50 nm, tienen una estructura multidominio con regiones de magnetización neta que están separadas por paredes de dominio, como se muestra en la Figura 3.9. La coercitividad se estabiliza a medida que el tamaño de las partículas alcanza algún valor general (región verde). A medida que las partículas disminuyen de tamaño, pero siguen siendo multidominio, la coercitividad aumenta. Esto puede ser el resultado de la anisotropía de forma en la estructura cristalina [8]. El diámetro crítico D_C es el punto en el que el acoplamiento de intercambio indirecto alcanza toda la partícula, formando un único dominio. Una partícula de un solo dominio que está magnetizada uniformemente tendrá todos sus espines alineados en la misma dirección y tendrá una coercitividad alta y la magnetización remanente más alta (región azul). A medida que el tamaño de las partículas disminuye por debajo del diámetro crítico, el tamaño del dominio no tendrá suficientes espines para acoplarse y superar la energía térmica del entorno, lo que reducirá la coercitividad a cero (región roja). La región roja representa partículas que están en el rango superparamagnético [8].

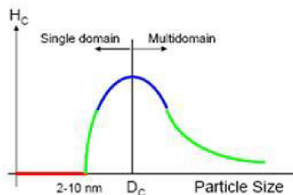
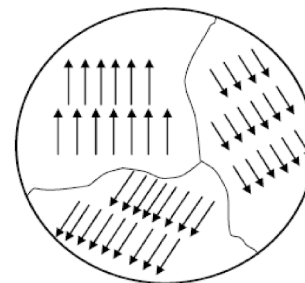


Figura 3.9: Estructura multidominio de material a granel (arriba) y coercitividad frente a diámetro de grano (abajo) [8].

Medición de Propiedades Magnéticas

Entre las diversas técnicas de medición de propiedades magnéticas, se tiene el magnetómetro tipo SQUID (Dispositivo de Interferencia Cuántica de Superconducción), este se compone de uniones Josephson. Este equipo tiene la capacidad de detectar campos muy pequeños, ya que su sensibilidad es del orden de 10^{-8} emu. El magnetómetro SQUID se puede utilizar para detectar campos magnéticos muy débiles del orden de incluso 5 aT (1 aT es 10^{-18} T).

El SQUID (Figura 3.10) tiene dos puertos a la izquierda y justo desde donde se dividen en los dos brazos paralelos que consisten en cada uno de los cruces de Josephson. Una corriente (o más específicamente, una super-corriente) entra por el puerto izquierdo y se divide en los dos brazos como I_1 e I_2 respectivamente. Después de cruzar cada una de las uniones de Josephson correspondientes, las supercorrientes sufren un cambio de fase y se vuelven I'_1 e I'_2 . Este cambio de fase ocurre debido al campo magnético aplicado que manipula las ondas de De Broglie de los pares de Cooper (porque los pares de Cooper son los portadores de carga en este caso) [1]. Entonces, naturalmente, en ausencia de un campo magnético, no habrá cambio de fase.

Así, la magnitud del campo o flujo magnéticos se mide en términos de otra cantidad (según la explicación anterior, corriente, pero generalmente es voltaje). La magnitud del voltaje a través de los dos puertos del SQUID se identifica como una medida del flujo magnético a través del SQUID.

Por lo tanto, el SQUID es básicamente un dispositivo que convierte un pequeño cambio en el flujo magnético en Voltaje.

El magnetómetro funciona sobre la base de 3 fenómenos físicos y propiedades diferentes, a saber, superconductividad, efecto Josephson y cuantificación del flujo magnético el cual se detalla en el Apendice B.

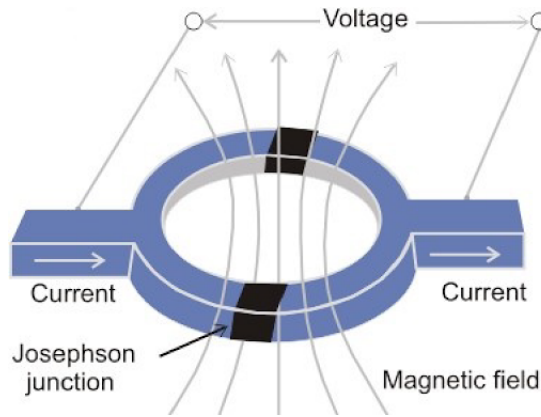


Figura 3.10: Magnetómetro SQUID básico [1].

Bibliografía

- [1] a, P. S. [2021]. Squid magnetometer a study, *Researchgate* p. 9.
- [2] Brent Fultz, J. M. H. [2007]. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer.
- [3] Chen, D., Sanchez, A., Taboada, E., Roig, A., Sun, N. and Gu, H.-C. [2009]. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve, *Journal of Applied Physics* **105**(8): 083924.
- [4] Egerton, R. [2008]. *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM SEM and AEM*, Springer.
- [5] Joseph Goldstein, D. E. N. [2010]. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer.
- [6] JPeter Eaton, P. W. [2003]. *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press.
- [7] Roberts, P., Chapman, J. and MacLeod, A. [1982]. A ccd-based image recording system for the ctem, *Ultramicroscopy* **8**(4): 385–396.
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304399182900614>
- [8] Warren, C. R. [2013]. *Synthesis, Characterization, and Functionalization of Magnetic Iron Nanoparticles for Enhanced Biological Applications*, Virginia Commonwealth University.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el procedimiento para poder llevar a cabo el crecimiento de la película delgada, la caracterización y medición de propiedades magnéticas que llevaron a cabo.

4.1. Crecimiento de Películas Delgadas

El crecimiento de las películas delgadas se realizó por medio de pulverización catódica o “sputtering” con magnetrón en una cámara de alto vacío. Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas del Instituto de Física, así como en el Laboratorio Central de Microscopía y del Magnetómetro SQUID del mismo Instituto.

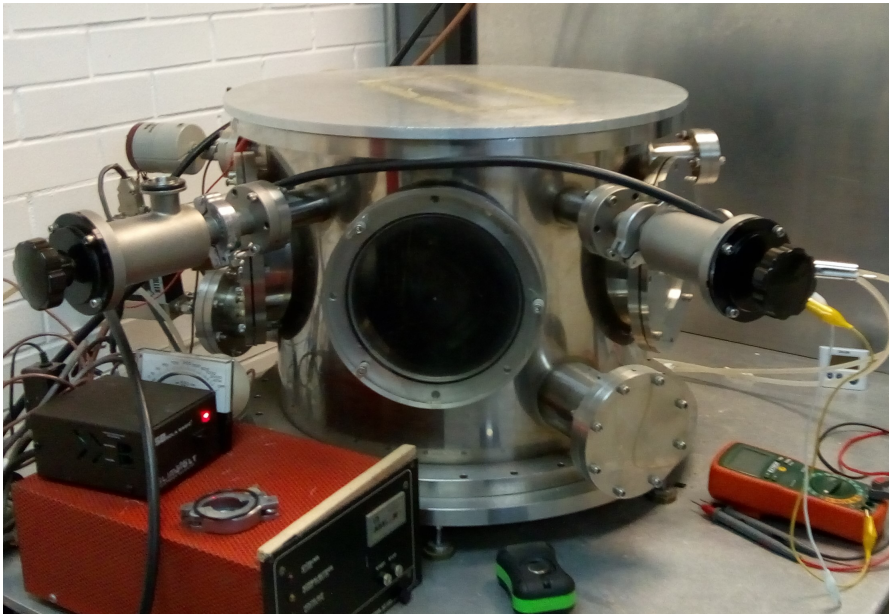


Figura 4.1: Sistema para realizar películas delgadas por pulverización catódica (sputtering).

En la Figura 4.1 se muestra el equipo de la pulverización catódica con magnetrón utilizado. Este equipo utiliza una bomba mecánica de paletas deslizantes (o de bajo vacío) alcanzando una presión de alrededor 10^{-3} Torr para posteriormente activar una bomba turbo molecular la cual alcanza los 10^{-7} Torr. La fuente de poder utilizada en el magnetrón es de corriente directa de 120 Watts.

Los materiales que se depositaron fueron Fe y Au sobre sustratos de KCl y SiO_2 ; Para obtener dichos sustratos se realiza un clivaje de una sal del mismo compuesto para obtener un segmento laminar Figura 4.2, seleccionando las de un relieve uniforme se limpian con agua destilada para remover impurezas. Los sustratos con las dimensiones de 1cm de ancho x 1cm de largo de aproximadamente 5mm de espesor en el sustrato de KCl y de 0.3 cm de ancho por 1 cm de largo con 5 mm de espesor para los de SiO_2 (debido a que son las dimensiones requeridas para analizarlo por el magnetómetro SQUID); ambos serán adheridos a un vidrio comercial de una pulgada cuadrada para poder trasladar el sustrato sin

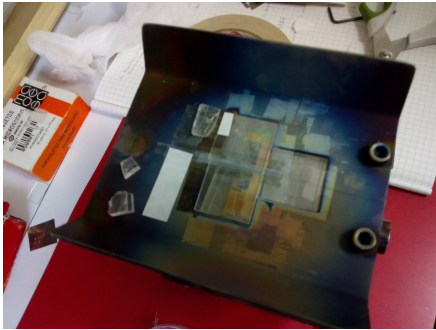


Figura 4.2: Porta Sustratos antes de realizar proceso sputtering.

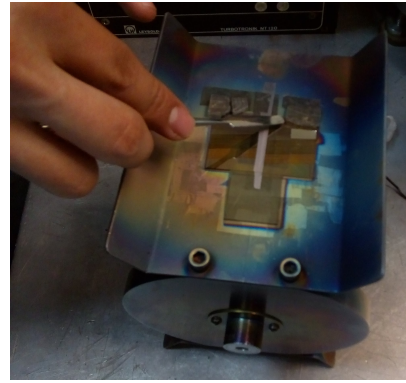


Figura 4.3: Muestras siendo retiradas del porta sustratos después del proceso sputtering.

contaminarla por contacto.

Las combinaciones soporte-metal1-metal2-metal1 fueron las siguientes:

- KCl-Fe-Au-Fe
- SiO₂-Fe-Au-Fe

Se tomaron como referencia las siguientes películas delgadas monometálicas (soporte-metal).

- KCl-Fe
- KCl-Au

El tiempo de deposición de cada capa esta en el intervalo de los 2 a 7 segundos (Figuras 4.3 y 4.4).

Además de la película delgada de Fe-Au-Fe se hizo crecer una película delgada de Fe y otra de Au para cada sustrato con la finalidad de poder comparar el modo de crecimiento y las propiedades magnéticas con la película de Fe-Au-Fe.

Las condiciones ambientales del laboratorio fueron a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) a una presión atmosférica de 580 mm de Hg.

La razón por la que se utilizó el SiO₂ fue debido a que no tiene respuesta ante efectos magnéticos, permitiendo realizar la medición de la curva de histéresis sin la influencia del sustrato; mientras que el uso de KCl es debido a la facilidad de poder analizar la muestra con microscopía electrónica.



Figura 4.4: Cámara de vacío antes de realizar el depósito.

4.2. Caracterización

4.2.1. Microscopía Electrónica Analítica de Barrido (SEM y EDS)

La caracterización por SEM se realizó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F (resolución 0.7 nm) el cual también tiene la capacidad de realizar análisis químicos elementales por la técnica de EDS sobre la muestra.

Preparación de la muestra

Para poder hacer el análisis por SEM se adhiere la muestra a un portamuestras en forma de barril como se muestra en las Figuras 4.6 y 4.7 mediante una cinta de doble cara agregando un recubrimiento de carbono para evitar cargas estáticas sobre la superficie. En particular el portamuestras mostrado en la Figura 4.6 se utiliza para medir espesores de las películas delgadas.

Posteriormente se ingresa el portamuestras al SEM se enciende una bomba de vacío, esto para evitar descargas eléctricas al interior y hacer que el haz de electrones viajen sin obstáculos.

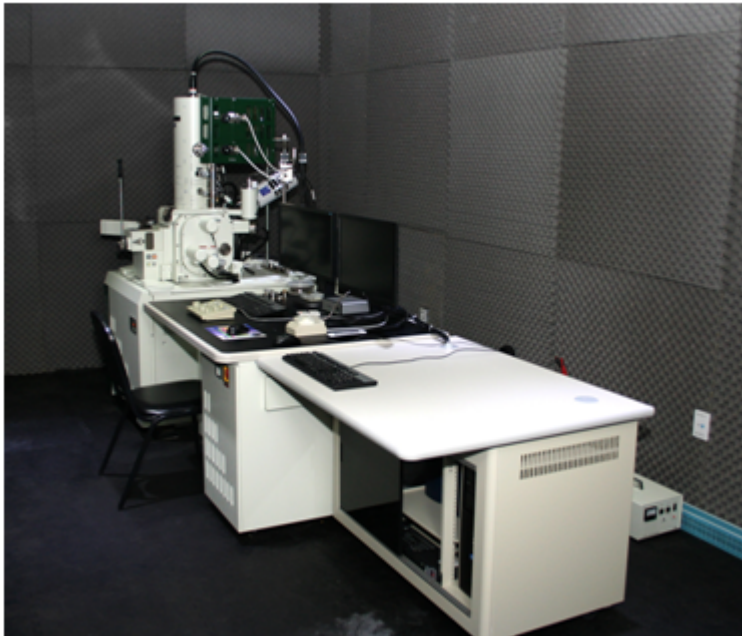


Figura 4.5: Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F (R: 0,07nm).

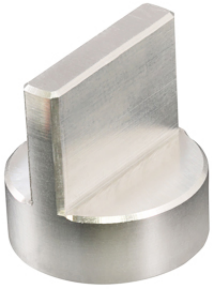


Figura 4.6: Portamuestras para medición de espesor de la película delgada.



Figura 4.7: Portamuestras para análisis por SEM.

4.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para medir la rugosidad y los dominios magnéticos de las muestras se utilizó un Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210 usando el método de "tapping".

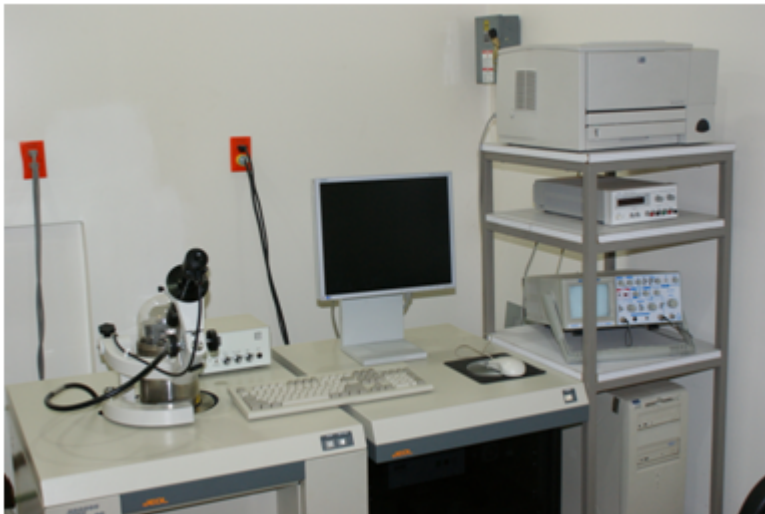


Figura 4.8: Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210.

4.2.3. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Para la obtención de información estructural de las películas delgadas Fe-Au por medio de difracción de electrones HRTEM se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG con resolución de 0.25 nm.



Figura 4.9: Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de las películas delgadas de un solo elemento Fe, Au y multicapa Fe-Au. En particular se muestran los resultados del análisis químico elemental por EDS, y las observaciones realizadas mediante SEM, TEM y AFM, se presentan las curvas de histéresis magnética obtenida en el magnetómetro SQUID MPMS-3 (Quantum Design).

5.1. Sputtering

En la Figura 5.1 se muestra la película de de Fe-Au-Fe/SiO₂ con deposición de 7-5-7 segundos por el método de pulverización catódica.



Figura 5.1: Fe-Au-Fe/SiO₂ obtenida con DC a 120 Watts.

5.2. SEM-EDS

En la Figura 5.2 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de una película delgada de Fe-Au-Fe/SiO₂ en ella se puede apreciar que la película tiene un espesor de aproximadamente 130nm. En la Figura se puede ver el espesor de las capas de Fe-Au en la película delgada con un espesor de la capa de Fe de 50.6nm y 34.2 nm de Au.

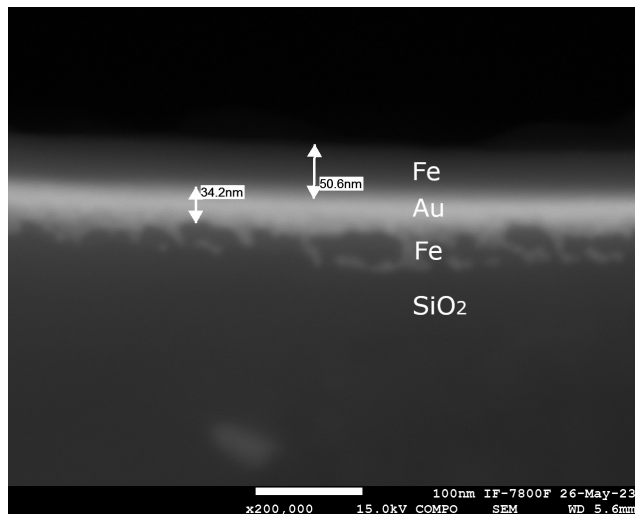


Figura 5.2: Imagen de SEM obtenida con electrones secundarios a una amplificación de 200000X. La imagen se obtuvo perpendicular a la superficie de una película delgada de Fe-Au-Fe/SiO₂.

En la Figura 5.3 se muestran dos imágenes de la superficie de la película de Au/KCl, obtenidas a 3000x y 50000X respectivamente, se aprecia que, a bajas ampliaciones, menores a 3000X, la película se ve uniforme, solo afectada por las irregularidades del soporte, a 50,000X se observan una superficie regular con algunos “poros” menores a 20nm.

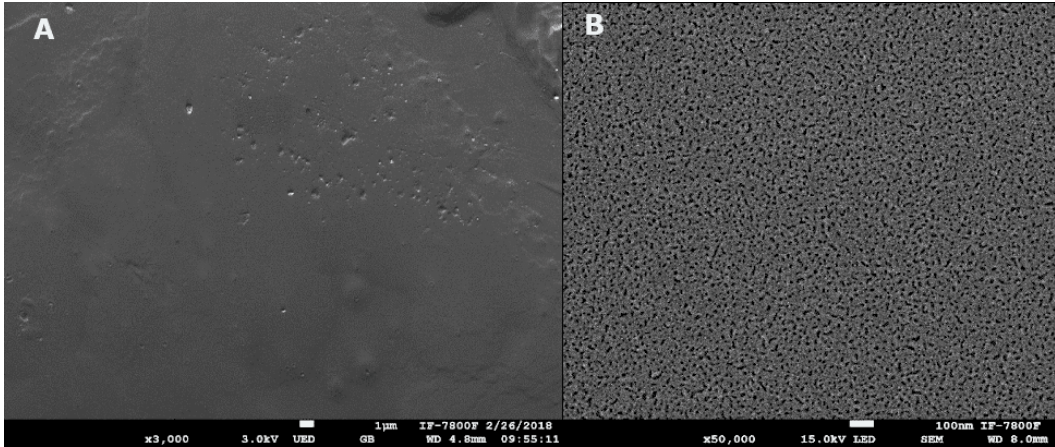


Figura 5.3: Imágenes obtenidas por SEM, con electrones secundarios de la superficie de la película delgada de Au/KCl. a) Imagen obtenida a 3000X, b) Imagen obtenida a 50000X.

En la Figura 5.4 se muestra una imagen obtenida a 50,000X por SEM con electrones secundarios de la superficie de la película delgada de Fe/KCl, se observa que la superficie no es tan uniforme como la película de Au/KCl ya que presenta algunas irregularidades, tal como se indica con flechas en la figura.

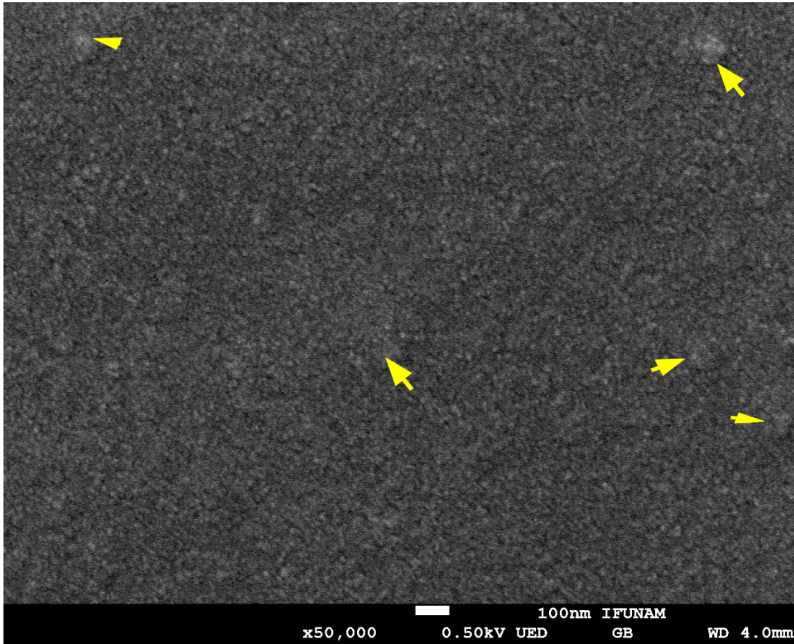


Figura 5.4: Imagen obtenida por SEM de la película delgada de Fe/KCl.

En el caso de las películas multicapa (Fe-Au-Fe)/KCl en la figura 5.5 se muestra el análisis EDS, en su interior se observan los porcentajes en peso (Wt) y atómico (Atom) considerando por una parte al soporte (KCl) y los metales Fe, Au, y por otra parte, considerando únicamente los dos metales de interés. En este último cuadro se aprecia que los porcentajes en % atom de Au y Fe son de 60.95 y 39.05 respectivamente, lo cual es indicativo que la película de Au tiene un espesor mayor que las de Fe.

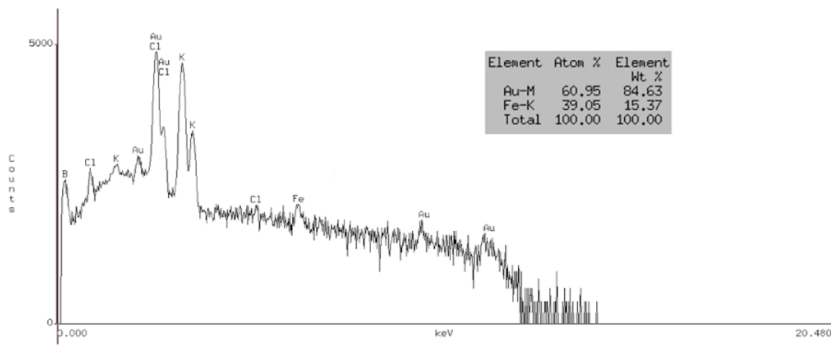


Figura 5.5: Análisis EDS en escala logarítmica de la película delgada de Fe/Au/Fe sobre sustrato de KCl. Se observan los picos característicos $K\alpha$ del Fe y $L\alpha$ y $M\alpha$ del Au, así como los picos característicos del K y Cl.

Los porcentajes atómicos de Fe y Au en la película delgada se muestra en la Tabla 5.1, donde Au-M y Fe-K son los rayos X característicos de cada elemento.

Tabla 5.1: Relación de concentración en porcentaje atómico de Fe y Au en sustrato de KCl.

| Elemento | Atom % |
|----------|--------|
| Au-M | 60.95 |
| Fe-K | 39.05 |
| Total | 100.00 |

5.3. AFM

En la Figura 5.6 y 5.7 se muestran dos imágenes obtenidas por AFM de la superficie de las películas de Au/KCL y Fe sobre SiO₂, las cuales complementan lo observado por SEM, ya que las imágenes obtenidas por AFM dan información en 3D sobre la rugosidad de las películas. En la Figura 5.6 obtenida en el modo “tapping” se observa que las rugosidades de la película de Au son menores a 0.3 nm, además se aprecia una superficie uniforme, lo cual corrobora lo observado por SEM. La película mostrada en Figura 5.7 tiene una rugosidad de 12 nm, esto puede deberse a las zonas marcadas con flechas en la Figura 5.4, asociadas a cúmulos de Fe que quedan sobre la superficie de las películas delgadas; las imágenes y la rugosidad fue obtenida en un software de análisis de imágenes JEOL WinSPM.

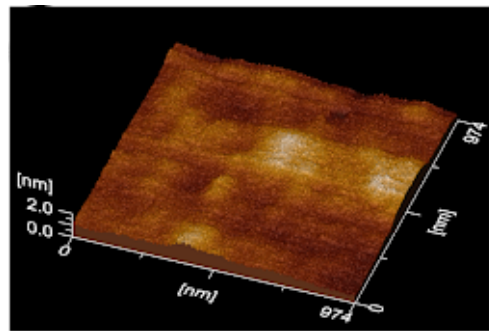


Figura 5.6: Imagen de AFM de la superficie de la película delgada de Au/KCl.

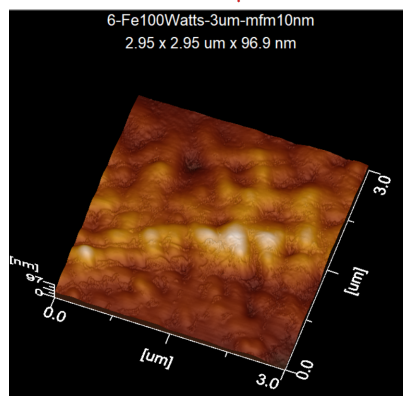


Figura 5.7: Imagen de AFM de la superficie de las película delgada Fe/SiO₂.

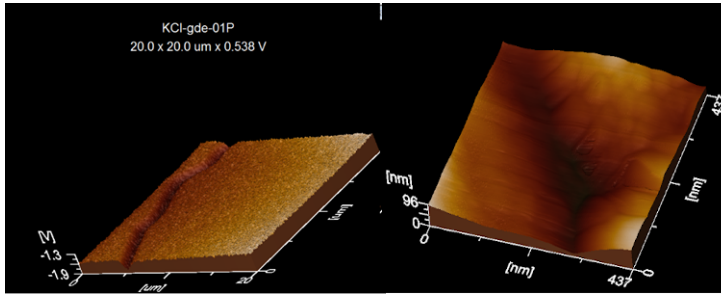


Figura 5.8: Imágenes de AFM de la superficie de las películas delgadas de (Fe-Au-Fe)/KCl. Se aprecia un defecto en superficie, fuera de esa región la superficie de la película es homogénea y muestra pocas rugosidades.

5.4. MFM

En la Figura 5.9 se presenta el análisis con MFM sobre la película delgada de Fe/SiO₂ sobre una región cuadrada de 2.95 μm ; en la Figura 5.10 se presenta el análisis con MFM sobre la película delgada de Fe-Au-Fe/SiO₂ sobre una región cuadrada de 20 μm

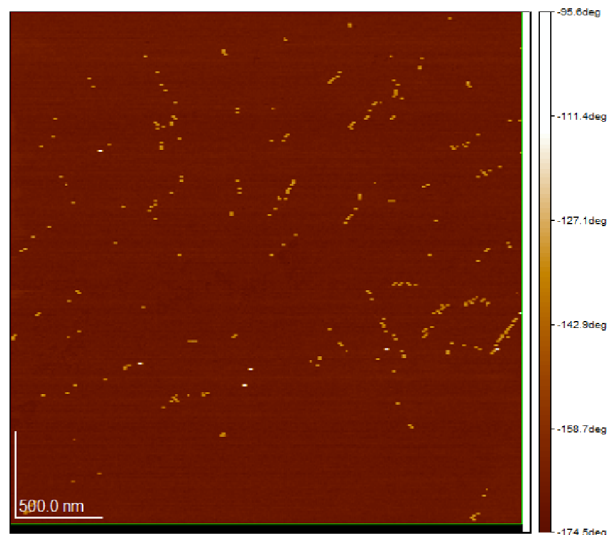


Figura 5.9: Análisis de fase con MFM de los dominios magnéticos de la película delgada de Fe/SiO₂.

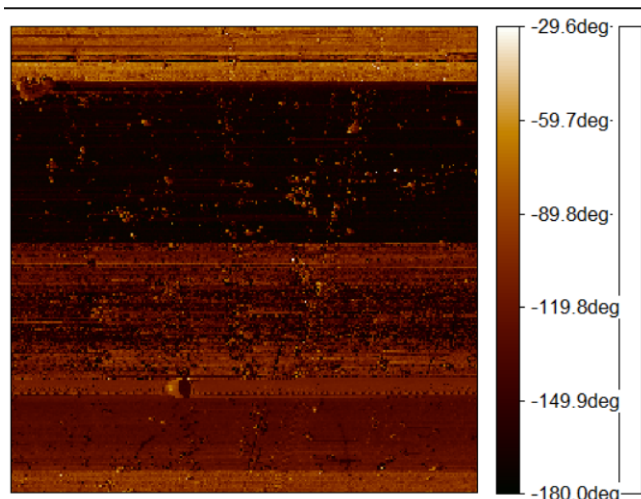


Figura 5.10: Análisis de fase con MFM de los dominios magnéticos de la película delgada de Fe-Au-Fe/SiO₂.

En la imagen 5.10 se pueden ver los dominios magnéticos en un patrón horizontal donde ocupan regiones amplias, es decir los momentos magnéticos con misma orientación se logran definir en estas zonas.

5.5. TEM

Para la identificación de las fases cristalinas y orientaciones cristalinas $[uvw]$ que presentan las películas delgadas de Fe y Au crecidas mediante pulverización catódica (sputtering) se utilizó HRTEM, apoyado con los software Digital Micrograph versión 3, con el cuál se obtuvo la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y las respectivas distancias interplanares d_{hkl} . En la Figura 5.11 (a) se presenta una imagen de TEM a baja amplificación, donde se observa que la película delgada de Au/KCl es policristalina, con tamaño de grano en el intervalo 5-20 nm, con morfología irregular. En la Figura 5.11 (b) se muestra una imagen obtenida por HRTEM, de la misma película delgada, en particular el grano analizado en el recuadro y que muestra resolución atómica, corresponde, como era de esperarse al Au y su orientación es la $[0\ 1\ -1]$. Los otros granos de Au que se observan y

que muestran resolución de red tienen una orientación cristalina diferente, la cual no puede ser determinada ya que no presentan resolución atómica. En el cuadro superior derecho de la figura se muestra la FFT de la partícula analizada, en ella se indica el plano cristalino que corresponde a cada reflexión.

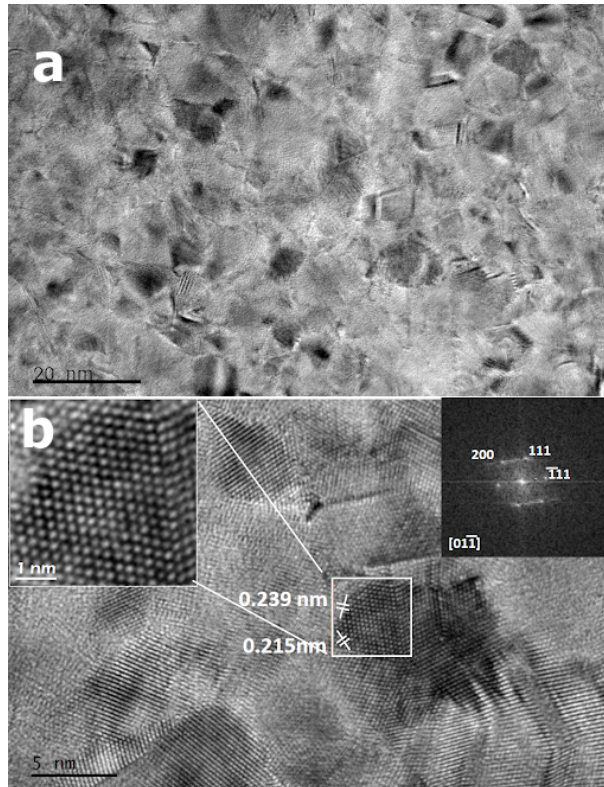


Figura 5.11: (a) Imagen obtenida por TEM donde se observa que la película delgada de Au/KCl es policristalina, b) Imagen obtenida por HRTEM. En el recuadro se muestra la zona analizada, una ampliación de ella y su respectiva FFT. Las distancias interplanares medidas 0.239 nm y 0.215 nm corresponden a los planos (111) y (200) del Au.

En la Figura 5.12 se muestran dos imágenes correspondientes a la película delgada de Fe/KCl, la película en este caso no fue uniforme como en el caso del Au, la forma de crecer fue en cúmulos (Figura 5.12 (a)), tal como se reportó en los resultados de AFM. En la Figura 5.12 (b) se muestra el análisis de una imagen de HRTEM, las distancias interplanares son cercanas a la fase hematita, Fe_2O_3 , en la dirección $[0\ 0\ 1]$, lo cual significa que se oxidó la muestra.

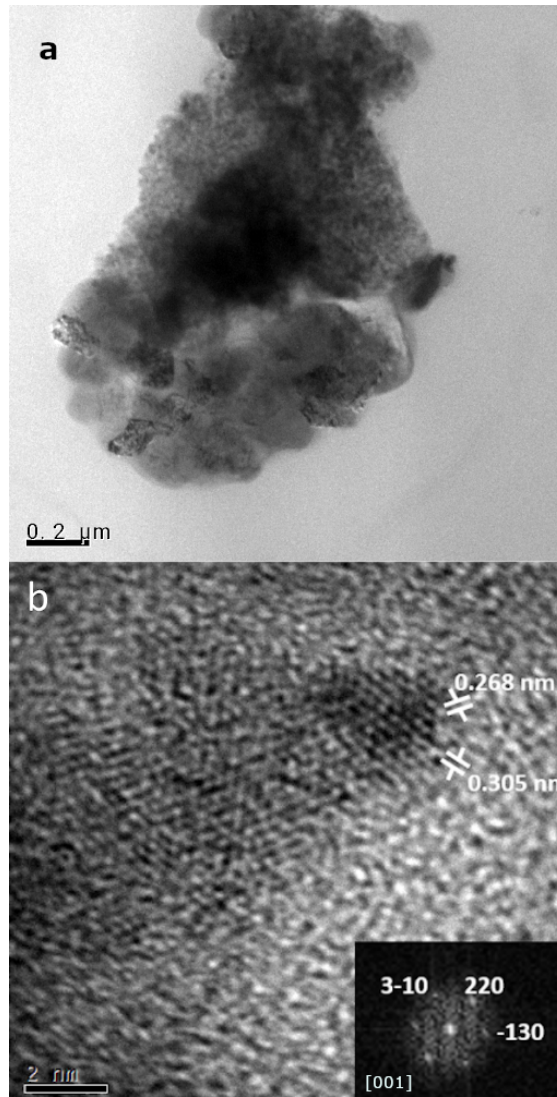


Figura 5.12: (a) Imagen obtenida por TEM, donde se observa una zona de la película delgada de Fe/KCl. El crecimiento no muestra una película uniforme, sino por cúmulos de partículas de Fe. B) Imagen de HRTEM, con su respectiva FFT de una partícula cuyas medidas corresponden a Fe_2O_3 .

5.6. SQUID

5.6.1. Curvas de histéresis

Las pruebas de magnetometría que se realizaron fueron para obtener la curva de histéresis sometiendo la muestra a un campo magnético y midiendo el momento magnético. La intensidad del campo magnético fue de -3×10^4 Oersted a 3×10^4 Oersted a una temperatura ambiente de 300 K (26 C). Pese a la presencia del Fe, las curvas de histéresis obtenidas no correspondieron a un material ferromagnético o paramagnético. En la Figura 5.13 se muestran la curva de histéresis obtenida de las muestras de Fe-Au-Fe sobre KCl con tiempo de depósito de 5, 3 y 5 s para cada capa respectivamente.

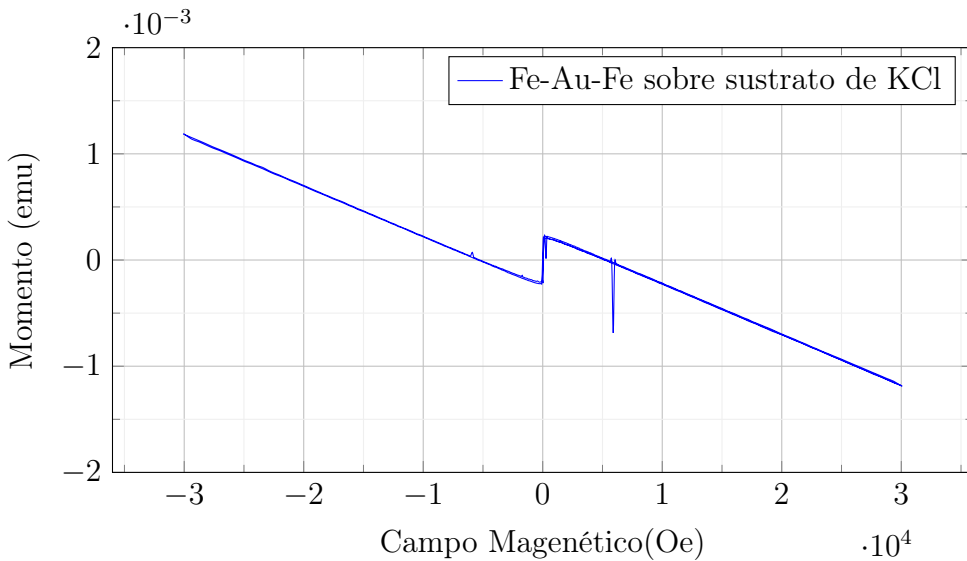


Figura 5.13: Curva de Histéresis Fe-Au-Fe sobre sustrato de KCl

En la Figura 5.14 se muestran la curva de histéresis obtenida de las muestras de Fe-Au-Fe sobre SiO_2 con tiempo de depósito de 7, 5 y 7 segundos para cada capa respectivamente. En este caso se utilizó SiO_2 como soporte ya que está reportado en la literatura que no tiene respuesta magnética.

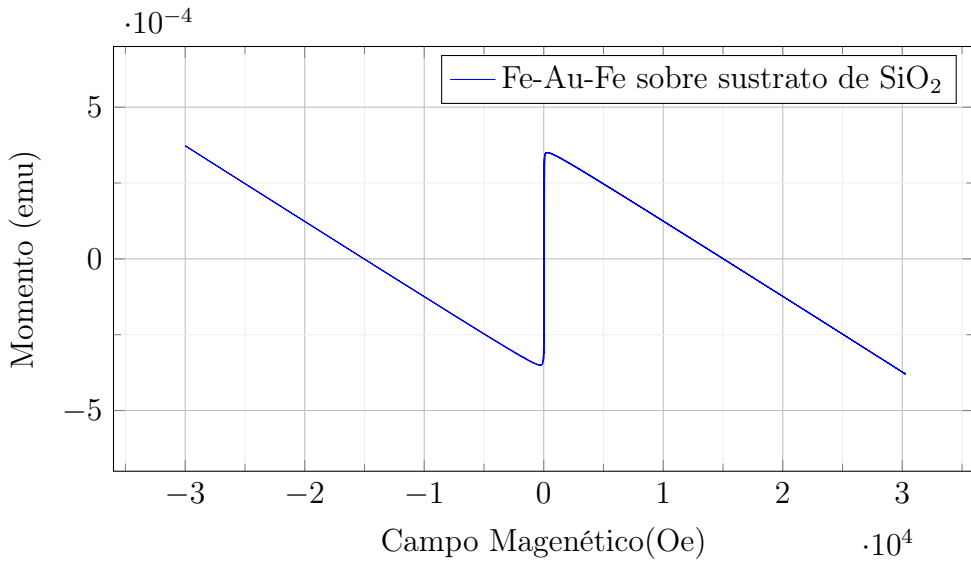


Figura 5.14: Curva de Histéresis Fe-Au-Fe sobre sustrato de SiO₂

En general se puede decir que al aplicar un campo magnético pequeño el comportamiento es paramagnético, esto debido a presencia de la hematita (Fe_2O_3), sin embargo rápidamente el sistema se satura y presenta un comportamiento diamagnético, posiblemente debido a la mayor presencia de Au.

Capítulo 6

Discusión de resultados

En los últimos años el estudio de películas delgadas multicapa con un material magnético y otro no magnético ha despertado interés debido a la posibilidad de introducir en la red cristalina un material magnético en uno metálico lo cual puede presentar propiedades magnéticas y de transporte novedosas. En esta tesis se estudió el crecimiento de películas delgadas de Au y Fe sobre KCl, por el método de pulverización catódica (“sputtering”) y su respuesta magnética.

De las diversas muestras obtenidas se tomaron las muestras más representativas, ya que no se encontró diferencia significativa en el crecimiento de las películas debido al sustrato por KCl y SiO₂.

Bajo las condiciones de crecimiento de las películas delgadas Fe-Au se observó que las película de Au son uniformes, policristalinas. Con tamaño de grano en el intervalo 5-20 nm, mostrando poca rugosidad (en el eje z se midió como máximo 1 nm). Por otra parte, las películas Fe crecieron formando cúmulos de Fe con tamaño de hasta 100nm de diámetro y por consecuencia muestran una mayor rugosidad que las películas de Au en las que no se observa crecimiento epitaxial.

En la Figura 6.1 se muestra un esquema de las características de las películas delgadas multicapa en función del tamaño de grano. El comportamiento magnético que presentaron fue el correspondiente a un diamagnético. El espesor de las películas fue inferior a 120 nm.

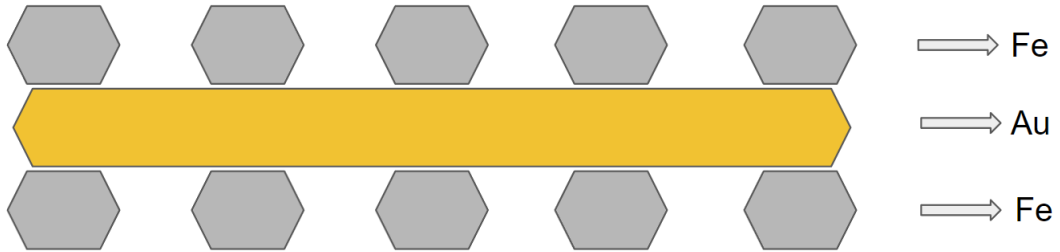


Figura 6.1: Representación esquemática de las películas delgadas multicapa en función al tamaño de grano.

Respecto a los análisis realizados por EDS, cuyos porcentajes atómicos fueron Au 60 % y Fe 40 % indican que el Fe es un elemento con una eficiencia menor de extracción de átomos en la técnica de pulverización, ya que el tiempo de depósito fue 7-5-7 s, bajo las mismas condiciones de presión y distancia blanco-sustrato.

La forma de crecimiento de las capas de Fe en forma granular con rugosidad y la mayor concentración de Au son factores que no fomentan la presencia de un fenómeno magnético. Debido a la forma de crecimiento de Fe por el método utilizado.

El análisis estructural realizado por HRTEM, indican que algunos cristales de Au crecen en la dirección [01-1], por otra parte en las películas delgadas de Fe, se identificó la fase cristalina paramagnética hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), no se logró identificar la fase ferromagnética magnetita (Fe_3O_4), ni maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo cual soporta el comportamiento magnético observado, que fundamentalmente es diamagnético, asociado al Au. Tomando como consideración los resultados obtenidos en este trabajo coinciden con trabajos reportados en la literatura, por

ejemplo en 1999, V-Blum et.al., [1] reportaron en un estudio sobre el crecimiento de películas de Fe en superficie de Au(100), que el crecimiento del Fe comienza con la formación de amplias y planas partículas de Fe cubiertas por una capa de Au, la estructura de la película está dominada por defectos lineales, posiblemente debido a la formación de enlaces Fe-Fe a expensas de la unión entre capas Au-Fe, este resultado confirma nuestro modelo mostrado en la Figura 6.1 en la forma de crecimiento de las capas de Fe y Au. En películas mucho más gruesas, se restablece el orden de largo alcance de la red de Fe, y una película bcc (100). En este artículo [1] el Fe se depositó a partir de una placa de Fe de alta pureza bombardeada con electrones a una velocidad de deposición de aproximadamente 0.1 ML (Monocapa) /min calentado el blanco a razón de 0.5–1 ML/min. Durante el depósito, la temperatura del sustrato se mantuvo a 400 K.

En el año 2017, A.E. Stanciu et.al. [2], reportaron un estudio sobre películas delgadas nanogranulares de Fe-Au crecidas mediante sputtering con magnetron y radiofrecuencia en el orden Au/Fe/Au sobre sustratos de Si. Sus análisis magnéticos a diferentes temperaturas revelaron un orden magnético con fuertes efectos de textura en la muestra de mayor concentración de Fe (30 at. % de Fe) y un comportamiento superparamagnético en el caso de la muestra con menor concentración de Fe (15 at. % de Fe), siendo similar el tamaño promedio de los conglomerados en las dos muestras. La anisotropía uniaxial en el plano de mayor concentración de Fe se explica a través de precipitados de α -Fe ensamblados en estructuras de capas laminares, como lo confirman las imágenes STEM-DF corroboradas con resultados de espectroscopía Mossbauer, mientras que el comportamiento superparamagnético de la muestra con menor concentración de Fe (Fe15) se relaciona con buena dispersión de precipitados superparamagnéticos de α -Fe. Dichos resultados difieren a los obtenidos en este estudio debido a la presencia de Hematita, el orden de configuración de la película delgada son diferentes, así como el grosor de las capas.

Bibliografía

- [1] Blum, V., Rath, C., Müller, S., Hammer, L., Heinz, K., García, J. M., Ortega, J. E., Prieto, J. E., Hernán, O. S., Gallego, J. M., Vázquez de Parga, A. L. and Miranda, R. [1999]. Fe thin-film growth on au(100): A self-surfactant effect and its limitations, *Phys. Rev. B* **59**: 15966–15974.
URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.15966>
- [2] Stanciu, A. E., Kuncser, A., Schinteie, G., Palade, P., Leca, A., Greculeasa, S. G., Catrina, A. and Kuncser, V. [2017]. Tuning magneto-transport properties of fe–au granular thin films by cluster organization, *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**(27): 275004.
URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa7405>

Conclusiones

Se crecieron películas delgadas de Fe/Au/Fe en porcentaje atómico 60.95 % Au y 39.05 % Fe, mediante la técnica de pulverización catódica, utilizando como sustrato KCl. Las películas delgadas Fe-Au analizadas mostraron que las de Au son uniformes y policristalinas. Con tamaño de grano en el intervalo 5-20 nm, mostrando poca rugosidad. Por otra parte, las películas Fe crecieron formando cúmulos de Fe con tamaño de hasta 100nm de diámetro y por consecuencia muestran una mayor rugosidad que las películas de Au. Su comportamiento magnético indica que al aplicar un campo magnético pequeño se satura con rapidez el sistema y posteriormente el comportamiento es diamagnético. La fase identificada para el caso del hierro fue la hematita (α Fe₂O₃).

Perspectivas

Ante la situación de la contingencia sanitaria por COVID-19, el trabajo no se pudo completar como se esperaba, ante tal situación se plantea en el futuro realizar los siguientes estudios

- a) Realizar bajo distintas condiciones del equipo de pulverización catódica más pruebas de crecimiento de películas delgadas de Fe, buscando con ello que las películas sean uniformes. De esta manera se podrán hacer mediciones de resistencia eléctrica en presencia de campos magnéticos y de esta manera poder evaluar el posible fenómeno de magnetorresistencia gigante. (MRG).
- b) Se pretende realizar a futuro mediciones magnéticas de susceptibilidad magnética, además de las histéresis, bajo diversas intensidades de campos magnéticos. Igualmente se pretende realizar estudios de Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) para evaluar los dominios magnéticos locales de las películas delgadas de Fe.

Apéndice A

Cristalografía

A.1. Redes Cristalinas

Un cristal ideal esta constituido por infinitas repeticiones periódicas de átomos[2]. El conjunto de átomos ideales (sin dimensiones) que forman el cristal es conocido como red.

El espacio real es donde se construye la estructura cristalina, la cual tiene su celda unitaria definida por los siguientes vectores \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} cualquier punto de la red se puede escribir como una combinación lineal de estos de la siguiente manera:

$$\vec{r}(n_1, n_2, n_3) = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (\text{A.1})$$

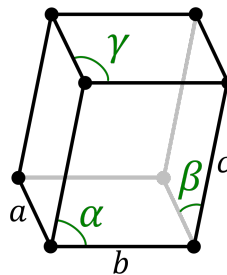
Donde n_1 , n_2 , n_3 son números enteros.

El grupo de átomos que forman una estructura fundamental que se repite para

| Sistema | Ejes de la Celda Convencional | Numero de Redes |
|--------------|---|-----------------|
| Cubico | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 3 |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ | 1 |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | 1 |
| Trigonal | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120, \neq 90$ | 1 |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ | 2 |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 2 |
| Ortorrómbico | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | 4 |

Tabla A.1: Las 14 redes cristalinas derivados de 7 sistemas.

generar el cristal se le conoce como celda unitaria esta esta definida geométricamente por los parámetros de red a, b, c que son la longitud de los vectores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ respectivamente que definen a la celda además de tres ángulos entre dichos vectores α, β, γ como se muestra en la Figura A.1.

Figura A.1: Celda Unitaria definida por los parámetros $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Una red cristalina debe mantener la simetría bajo translaciones, rotaciones y reflexiones. En tres dimensiones se tiene que existen 14 tipos de redes cristalinas conocidas como redes de Bravais las cuales tienen una celda unitaria las cuales se presentan en la siguiente Tabla A.1.

Para el sistema cúbico existen tres redes cristalinas conocidas como Cubica Simple (SC) Cubica Centrada en la Caras (FCC) y Cubica Centrada en el Cuerpo (BCC) como se presentan en la Figura A.2.

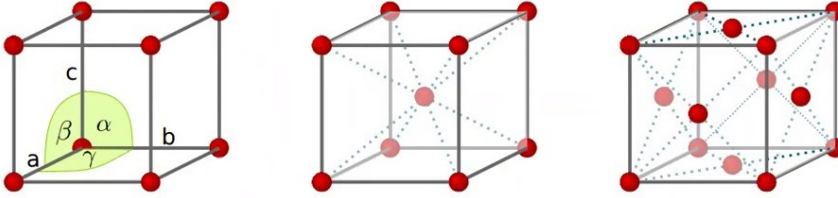


Figura A.2: Sistema de red cúbica. Izquierda: SC, Centro: BCC, Derecha: FCC.

Otra característica de los sistemas cristalinos son los planos que se pueden definir usando tres puntos de la red, los índices de un sistema cristalino definen dicho plano. Se puede definir un plano usando tres puntos de la red no colineales, los puntos donde el plano intercepta a los ejes del cristal por ejemplo $(a_1\vec{a}, b_1\vec{b}, c_1\vec{c})$ luego se toma el recíproco de los coeficientes de cada vector es decir: $\frac{1}{a_1}, \frac{1}{b_1}, \frac{1}{c_1}$, finalmente se obtienen los mínimos enteros en el numerador que tengan el mismo denominador por ejemplo: si $a_1 = 3, b_1 = 2, c_1 = 2$ los recíprocos serían $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ los mínimos enteros que se obtienen con el mismo denominador en este caso 6 se tienen que los índices que definen al plano son (233), ha este resultado se le conoce como indicies de Miller y se denotan generalmente como (hkl). Si dicho plano no intercepta a ningún eje de la celda el índice correspondiente tendrá un valor de 0. Los índices de Miller nos ayudan a definir un plano cristalino, una característica de los cristales que nos interesa estudiar es la distancia que hay entre planos cristalinos paralelos a esta distancia se le conoce como distancia interplanar y se denota como d_{hkl} .

A.2. Espacio Reciproco

El espacio reciproco es el espacio donde los patrones de difracción se representan y es de gran utilidad para estudiar la estructura cristalina de los materiales, en particular la relación entre la distancia interplanar d_{hkl} y el espacio reciproco, este espacio ofrece mayores facilidades para poder hacerlo. El espacio reciproco es conocido como el espacio de momentos que esta relacionado con la ley de De Broglie $\vec{P} = \frac{h}{2\pi} \vec{K}$ donde \vec{K} representa el vector de onda (plana) perpendicular al plano de propagación de la onda y sus unidades es el inverso a la longitud.

Los vectores que generan la estructura cristalina en el espacio real \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} generan tres vectores en el espacio reciproco \vec{a}' , \vec{b}' , \vec{c}' mediante las siguientes transformaciones:

$$\vec{a}' = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{b}' = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{c}' = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad (\text{A.4})$$

En las expresiones anteriores V esta dado por $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ el cual representa el volumen de la celda unitaria. En el contexto de la cristalografía se suele omitir un coeficiente de 2π para cada vector del espacio reciproco. Se puede ver también que:

$$\vec{a}' \cdot \vec{b} = \vec{a}' \cdot \vec{c} = \vec{b}' \cdot \vec{a} = \vec{b}' \cdot \vec{c} = \vec{c}' \cdot \vec{a} = \vec{c}' \cdot \vec{b} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado

$$\vec{a} \cdot \vec{a}' = \vec{b} \cdot \vec{b}' = \vec{c} \cdot \vec{c}' = 1 \quad (\text{A.6})$$

De manera similar se define un vector en la red reciproca como:

$$\vec{G}(m_1, m_2, m_3) = m_1 \vec{a}' + m_2 \vec{b}' + m_3 \vec{c}' \quad (\text{A.7})$$

Donde m_1, m_2, m_3 son números enteros.

Para obtener la relación entre la distancia interplanar d_{hkl} y el espacio recíproco es decir la distancia que separan a los planos paralelos definidos por los índices de Miller (hkl).

Como se puede mostrar en la Figura A.3 El vector normal al plano $\vec{G}(hkl)$ esta dado por el producto Cruz de los vectores $AC = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$ y $AO = \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{a}}{h}$:

$$\vec{G}(hkl) = AC \times AO = hkl \left[\frac{\vec{b} \times \vec{c}}{h} + \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{k} + \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{l} \right] \quad (\text{A.8})$$

Remplazando las ecuaciones A.2, A.3 y A.4 queda:

$$\vec{G}(hkl) = h\vec{a}' + k\vec{b}' + l\vec{c}' \quad (\text{A.9})$$

Para obtener d_{hkl} se tiene que proyectar cualquier vector en el plano con el vector unitario de A.9, en este caso por facilidad se utilizara el vector en el plano $\frac{\vec{b}}{k}$.

$$d_{hkl} = \frac{\vec{b}}{k} \cdot \frac{\vec{G}(hkl)}{\|\vec{G}(hkl)\|} \quad (\text{A.10})$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{b}}{k} \cdot \frac{h\vec{a}' + k\vec{b}' + l\vec{c}'}{\|\vec{G}(hkl)\|} \quad (\text{A.11})$$

Usando las ecuaciones A.5 y A.6 queda:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{G}(hkl)\|} \quad (\text{A.12})$$

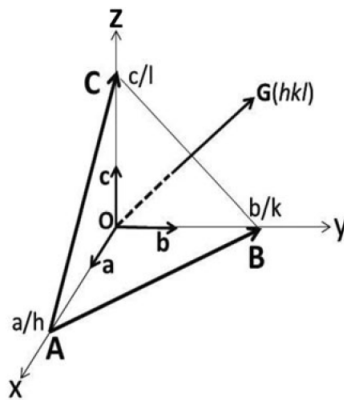


Figura A.3: Plano (hkl) y su vector normal $\vec{G}(hkl)$.

Dicho espacio está relacionado con el espacio real, por lo que cada vector en el espacio real tiene una representación en el espacio recíproco y viceversa.

A.3. Ley de Bragg

La ley de Bragg nos indica a que ángulo se produce la difracción en un material con estructura cristalina y permite conocer la distancia interplanar entre planos cristalinos, para ello utiliza el espacio recíproco el cual es un espacio geométrico donde se presenta y se estudia con facilidad el patrón de difracción del cual podemos obtener información de los planos cristalinos de la muestra.

En la difracción se involucra a un vector de onda \vec{k}_{in} y un vector de onda dispersada \vec{k}_{out} como se muestra en la Figura A.4 para el caso en el que se considera una dispersión elástica implica que la magnitud de dichos vectores es la misma es decir $\|\vec{k}_{in}\| = \|\vec{k}_{out}\|$. Además se considera que el ángulo incidente θ_{in} es igual al ángulo de salida θ_{out} i.e $\theta_{out} = \theta_{in} = \theta$. El cambio del vector de onda o momento transferido se define como $\vec{K} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$.

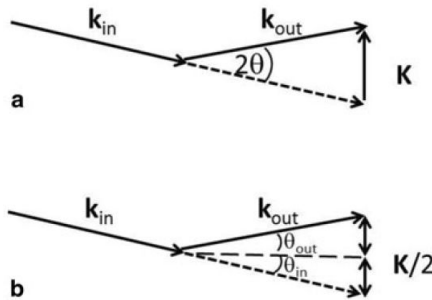


Figura A.4: Onda dispersada de una muestra. a) El cambio de momento \vec{K} b) Dispersión del ángulo esperada $\theta_{in} = \theta_{out}$

De la Figura A.4 podemos obtener que el cambio del vector de onda \vec{K} esta dado por:

$$\|\vec{K}\| = 2\|\vec{k}_{in}\| \sin(\theta_{in}) \quad (\text{A.13})$$

Usando que $\|\vec{k}_{in}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ tenemos:

$$\|\vec{K}\| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (\text{A.14})$$

La relación que tiene el cambio de momento \vec{K} con la distancia interplanar d_{hkl} esta relacionada con el esquema de la Figura A.5. En la que dos rayos inciden sobre la muestra ambos con el mismo vector de onda tanto incidente como al dispersado, asumiendo también que el ángulo incidente tiene la misma magnitud que el ángulo dispersado. La distancia interplanar esta dada por el segmento $ab = d_{hkl}$. La diferencia entre ambos rayos es la diferencia de camino, dicha diferencia esta dada por la suma de los segmentos $cd + bd$ de acuerdo a la geometría del sistema que $cb = bd = d_{hkl} \sin(\theta)$ obteniendo:

$$cd + bd = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{A.15})$$

La diferencia de camino debe ser un múltiplo entero n de longitud de onda λ para una interferencia constructiva obteniendo el máximo de la intensidad. Por lo tanto la Ley de Bragg es:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{A.16})$$

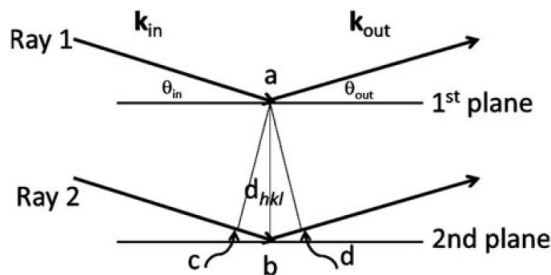


Figura A.5: Dispersión de Bragg entre planos paralelos.

Podemos ver que λ es conocida en el experimento, el ángulo θ es medido entonces se puede calcular la distancia interplanar d_{hkl} y conocer las dimensiones de la celda unitaria.

A.4. Esfera de Ewald

La esfera de Ewald es un esquema geométrico que permite visualizar la relación entre la ley de Bragg y el espacio recíproco en el fenómeno de difracción.

Para la construcción de la esfera de Ewald se toma una esfera de radio $1/\lambda$ como se muestra en la Figura A.6, en el centro de la esfera se coloca la muestra cristalina, en la esfera se representa el espacio recíproco por lo que alguna rotación del cristal producirá una rotación en el espacio recíproco, la difracción ocurre cuando un punto de la red intercepta la esfera de Ewald y esto ocurre cuando se cumple la ley de Bragg.

Sobre la muestra incide un haz el cual es difractado un ángulo θ , respecto a la superficie del material, el ángulo entre el haz incidente y difractado es de 2θ el vector \vec{s} está en el espacio recíproco cuando un punto de la red coincide con la esfera el vector \vec{s} es perpendicular a los planos cristalinos i.e $\vec{s} = d_{hkl}^*$, el * denota que es el vector recíproco del vector (en el espacio real) perpendicular al plano cristalino d_{hkl} .

De acuerdo a la ecuación A.12

$$\|\vec{s}\| = \|d_{hkl}^*\| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{A.17})$$

La posibilidad de que un punto de la red recíproca intercepte la esfera es poca por lo que se tiene que rotar el cristal para mover los puntos de la red recíproca

a la esfera de Ewald.

De dicho esquema podemos ver que el triangulo COP es isósceles y la magnitud del vector \vec{s} esta dada por $\|\vec{s}\| = 2R \sin(\theta)$ donde R es el radio de la esfera $R = \frac{1}{\lambda}$ y usando A.17 $\|\vec{s}\| = \frac{1}{d_{hkl}}$ sustituyendo tenemos:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (\text{A.18})$$

Podemos ver que la ecuación anterior es la ley de Bragg, si un punto de la red reciproca intercepta un punto de esfera se producirá una interferencia constructiva mostrada en el detector con mayor intensidad. Esto nos permitirá calcular la distancia entre los planos cristalinos.

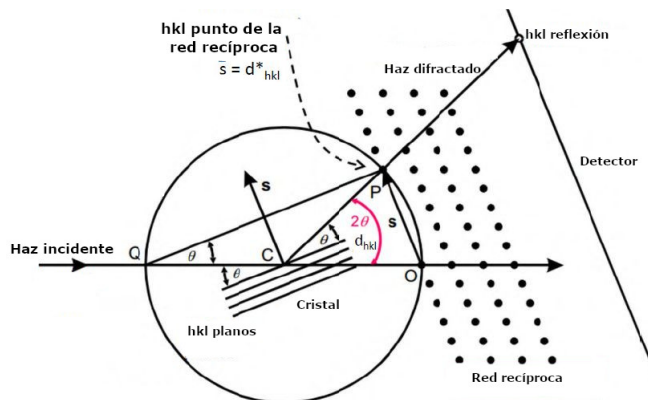


Figura A.6: Esfera de Ewald.

A.5. Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización de un material mediante XRD ($\lambda = [10^3, 10]$ nm) es una técnica utilizada en materiales solidos en fase cristalina. En dicha técnica se hace incidir un haz de rayos X en un material, el patrón de difracción es característico del material lo cual permite estudiar las fases cristalinas de este. Cuando los

rayos X interactúan con la materia pueden ocurrir los efectos de absorción y dispersión.

La dispersión elástica ocurre cuando los fotones y los electrones alrededor del núcleo atómico, la energía de la onda no cambia y mantiene su fase de la onda incidente, debido a la estructura cristalina que presenta el material resulta en una dispersión constructiva o destructiva tomando una difracción característica [1].

La difracción de rayos x ocurre en un arreglo periódico de planos atómicos. El principio físico que describe la XRD esta dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{A.19})$$

En la ecuación A.19, λ es la longitud de onda del haz incidente, θ es el ángulo de difracción como se muestra en la Figura A.7, d_{hkl} es la distancia interplanar (hkl) son los índices de Miller de dichos planos y n es el orden de difracción como se menciona en el Apéndice 1.

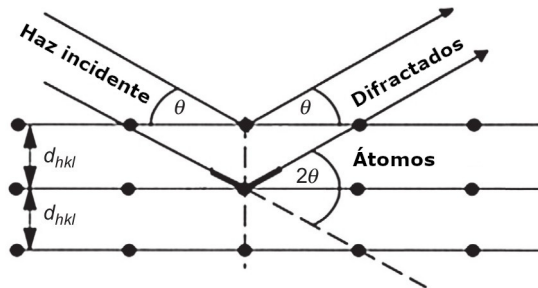


Figura A.7: Geometría de la difracción de rayos x [1].

La difracción ocurre en cada plano y dirección que satisface la ley de Bragg en el caso de interferencia constructiva. Como resultado que se obtienen son conocidos como anillos de Debye mostrados en un plano detector como se muestra en la

Figura A.8.

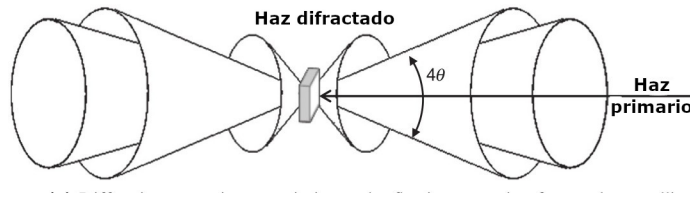


Figura A.8: Conos de Debye proyectados en un plano detector [1].

La intensidad de la difracción está relacionada a diversos factores como el factor de temperatura que describe el desplazamiento promedio de los átomos de su posición promedio debido a la temperatura, factor de absorción, el factor de Lorentz igual a $\frac{1}{\sin(2\theta)}$ y un factor de polarización el cual es igual a $\frac{1+\cos(2\theta)^2}{2}$ de acuerdo a [1].

Bibliografía

- [1] Altpeter, Iris-Herrmann, H.-G. [2016]. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluatio*, Woodhead Publishing.
- [2] Kittel, C. [2005]. *Introduction to Solid State Physics 8th-Edition*, John Wiley & Sons.

Apéndice B

Principios Físicos SQUID

B.1. Superconductividad

La superconductividad es un conjunto de propiedades físicas asociadas con un material cuando tiene resistencia eléctrica cero y cuando todos los campos magnéticos del interior del material son expulsados (efecto Meissner). La superconductividad fue descubierta por Heike Kamerlingh Onnes en 1911 cuando descubrió que la resistencia del mercurio enfriado por helio líquido a 4,2 K se volvía cero (de Bruyn Ouboter, 1997). Definimos la temperatura por debajo de la cual una sustancia se convierte en superconductora como la temperatura crítica T_c . Los superconductores de alta temperatura (high- T_c o HTS) se definen como aquellos superconductores que se convierten en superconductores a temperaturas superiores a 77 K (-196,2 °C o -321,1 °F), que es el punto de ebullición del nitrógeno líquido que se usa comúnmente como refrigerante en varias aplicaciones.

La teoría más aceptada sobre la superconductividad es la teoría de la superconductividad de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (Bardeen et al., 1957; Cooper, 1992). La teoría básicamente dice que cuando un solo electrón con carga nega-

tiva distorsiona ligeramente la red de átomos en el superconductor, atrae hacia él un pequeño exceso de carga positiva. Este exceso, a su vez, atrae un segundo electrón. Es esta débil atracción indirecta la que une a los electrones en un par de Cooper. El par de Cooper es un par de electrones (u otros fermiones), de espín y momento opuestos, unidos a bajas temperaturas de manera indirecta (a través del exceso de carga positiva mencionado anteriormente, que generalmente es la red cristalina vibrante) (Cooper, 1992). El par de Cooper tiene algunas propiedades bosónicas y los bosones, a una temperatura lo suficientemente baja, pueden formar un gran condensado de Bose Einstein. En realidad, se puede pensar por qué exactamente el par de Cooper no colapsa debido a la enorme repulsión de Coulomb entre los dos electrones. Por qué esto no sucede puede explicarse en términos del radio de apantallamiento de Thomas-Fermi (r_s) [1].

B.2. Efecto Josephson

El efecto Josephson es un fenómeno de super-corriente, una corriente que fluye continuamente sin que se aplique ningún voltaje, a través de un dispositivo conocido como unión Josephson (JJ), que consta de dos o más superconductores acoplados por un enlace débil. El eslabón débil puede consistir en una delgada barrera aislante, una pequeña sección de fibra no superconductora, metal, o una constricción física que debilita la superconductividad en la unión.

El efecto Josephson fue predicho por Brian Josephson en 1962 (Josephson, 1965). Más tarde recibió el Premio Nobel de Física en 1973 por su predicción del efecto Josephson (Josephson, 1974). La corriente de voltaje cero que fluye a través de la unión de Josephson en realidad se debe a la tunelización cuántica del par de electrones de Cooper correlacionados a través del enlace entre dos superconductores.

Existe un valor característico para la magnitud máxima de la corriente que puede fluir a través del enlace con voltaje cero, llamado corriente crítica para ese cruce de Josephson. La corriente crítica para una unión Josephson determinada es una constante, pero se ve afectada por los materiales superconductores utilizados en la unión, la temperatura y el campo magnético aplicado externamente.

Cuantificación de flujo magnético

La cuantización del flujo magnético es análoga a la cuantización de la energía en el nivel cuántico. La cuantificación del flujo magnético ocurre bajo una condición particular, supongamos que hay una región libre de campo magnético, a través del cual se mueve una partícula cargada. Esta región libre de campo magnético está encerrando una región que tiene un campo magnético, con flujo magnético F . Entonces, cuando esta partícula cargada completa cada rotación alrededor de la región con el flujo magnético 'atrapado', una fase adicional de $E \frac{ie\Phi}{c\hbar}$ se multiplica por la función de onda de la partícula. Esto da como resultado 2 valores complejos para la función de onda en cada punto del sistema. Pero la función de onda debe tener un solo valor en cualquier punto dado del sistema, para que ocurra el fenómeno [1]. Entonces, la parte imaginaria de la función de onda debe ser cero. Esto sucederá si y sólo si:

$$\frac{e\Phi}{c\hbar} = 2\pi n \quad \text{Con } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.1})$$

La cuantificación del flujo magnético se produce en los superconductores. En el caso de los superconductores, incluso cuando se colocan en un campo externo, no habrá campo dentro del superconductor. Supongamos que hay un pequeño agujero en el superconductor, por lo que un flujo magnético F queda atrapado

en el agujero, rodeado por una región sin campo. Se verifica experimentalmente que el flujo magnético que queda atrapado en el agujero está cuantizado, por lo que el flujo magnético total atrapado será un múltiplo de $\Phi = \frac{2\pi\hbar}{2e}$. Si ponemos este valor del cuanto de flujo magnético atrapado en B.1, obtenemos el valor de $n = 2$. Lo que a su vez muestra que el número más bajo de partículas cargadas (en este caso, electrones) que pueden actuar como portadores de carga en el superconductor es 2. Esto explica matemáticamente, la existencia del par de electrones de cobre correlacionados. También el cuanto de flujo magnético con valor $\Phi = \frac{2\pi\hbar}{2e}$, se le conoce como fluxoide, en la teoría de la superconductividad [1].

Por lo tanto, el cuanto de flujo magnético tiene un valor de 2.07×10^{-15} Wb (Clarke y Braginski, 2004).

Bibliografía

- [1] S a, P. [2021]. Squid magnetometer -a study.