



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Depósito y Caracterización Fotoacústica de Películas  
Delgadas  
de YIG (Granate de Itrio y Hierro)**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**SEBASTIÁN PASCAL TAMARIZ KAUFMANN**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN**

**2012**



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.

## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno.

Tamariz  
Kaufmann  
Sebastián Pascal  
55 86 66 21  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
304 854 998

### 2. Datos del Asesor

Dra.  
Castañeda  
Guzmán  
Rosalba

### 3. Datos del sinodal 1

Dra.  
Montiel  
Sánchez  
María Herlinda

### 4. Datos del sinodal 2

Dr.  
Álvarez  
Fragoso  
Octavio

### 5. Datos del sinodal 3

Dra.  
Pérez  
Pacheco  
Argelia

### 6. Datos del sinodal 4

M. en I.  
Torres  
Zuñiga  
Vicente

### 7. Datos del trabajo escrito

Depósito y Caracterización Fotoacústica de Películas Delgadas de YIG (Granate de Itrio y Hierro)  
53 p  
2012

## **“Depósito y Caracterización Fotoacústica de Películas Delgadas de YIG (Granate de Itrio y Hierro)”**

Sebastián Pascal Tamariz Kaufmann<sup>1</sup>, Dra. Rosalba Castañeda Guzmán<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, UNAM; <sup>2</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico,  
UNAM.

Contenido:

1. Resumen	3
2. Introducción	4
2.1 Estructura y Propiedades del YIG	4
2.1.1 Estructura del YIG	5
2.1.2 Propiedades del YIG	6
2.1.3 YIG en Películas Delgadas	8
2.2 Técnica de Deposito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition) PLD	9
2.3 Técnica Fotoacústica	12
2.3.1 Modelo Fenomenológico de Patel y Tam	15
2.4 Magnetismo y Ferrimagnéticos	17
3. Desarrollo Experimental	20
3.1 Síntesis del Blanco	20
3.2 Depósito de la Película Delgada	21
3.2.1 Pruebas Preliminares de PLD	21
3.2.2 Depósito de YIG sobre Silicio	22
3.3 Caracterizaciones Adicionales.	25
3.3.1 Espectro de Absorción	26
3.3.2 Perfilometría	26
3.3.3 Resonancia Magnética	26

3.4 Caracterización Fotoacústica	27
4. Resultados	29
4.1 Sintetización del Blanco y Rayos X	29
4.2 Depósito de la Película Delgada	30
4.3 Espectro de Absorción	32
4.4 Resonancia Magnética	33
4.5 Perfilometría	36
4.6 Fotoacústica	37
4.6.1 Resultados Fotoacústicos	38
4.7 Rayos X de las películas delgadas	43
5. Conclusiones	48
6. Bibliografía	49

## 1. Resumen

Los materiales ferrimagnéticos son de amplio interés debido a sus aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo de un material ferrimagnético es el Granate de Itrio y Hierro, YIG (Yttrium Iron Garnet). Este material tiene aplicaciones en la tecnología de telecomunicaciones a frecuencia de microondas, láseres de estado sólido, rotadores de Faraday, almacenamiento de información y distintas aplicaciones en óptica no lineal.

En este trabajo se describe el depósito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition) PLD de películas delgadas del orden de 1 micrómetro de YIG sobre Silicio monocristalino, su caracterización por rayos X, perfilometría, resonancia magnética y fotoacústica.

Mediante la fotoacústica se monitorea de manera continua la respuesta del material ante los tratamientos térmicos. En este monitoreo se espera observar impurezas, cambios de fase, cambios en la estructura interna del material, y obtener la temperatura de Curie, así como un monitoreo en la rampa de descenso, para determinar reversibilidad de los cambios de fase cristalinos.

Las aplicaciones tecnológicas de las películas delgadas de YIG se diversifican cuando se emplean dispositivos multicapas. El depósito de capas adicionales implica aumentar nuevamente la temperatura del dispositivo, por lo cual es importante conocer la respuesta del YIG al tratamiento térmico.

Se concluye que existen cambios de fase en las películas delgadas fabricadas a los 290°C (Temperatura de Curie) así como a los 385°C, 435°C, 460°C y 485°C. Los atribuimos a la presencia de fases adicionales al YIG y cambios polimórficos. Las películas obtenidas muestran resonancia ferromagnética para las condiciones de depósito a alta temperatura (851°C).

## 2. Introducción

La tecnología contemporánea se ha incorporado fuertemente a la vida cotidiana y totalmente a la industria. Esto se ha debido en gran medida a la miniaturización, es decir, a la capacidad de crear dispositivos complejos a escalas de milímetros y micrómetros. El siguiente paso en la miniaturización es la escala nanométrica, una millonésima parte de un milímetro. Las técnicas contemporáneas que alcanzan las escalas nanométricas son la litografía y las películas delgadas.

El avance tecnológico también ha sido impulsado por otras técnicas y conocimientos, como el uso de nuevos materiales. Los materiales han sido elementos fundamentales para el desarrollo tecnológico; desde el descubrimiento en tiempos ancestrales de la metalurgia hasta la moderna industria de los semiconductores, hidrocarburos, cerámicas, entre otros.

Una película delgada es una capa de material que va desde fracciones de nanómetro cuando es una monocapa de átomos a varios micrómetros. Sus principales aplicaciones se encuentran en los semiconductores electrónicos y en los recubrimientos ópticos.

La fotoacústica consiste en la generación de una onda de presión o mecánica en un medio tras incidir luz pulsada en él. En el presente trabajo se utiliza luz láser pulsada en la región del ultravioleta y la respuesta acústica se encuentra en la región del ultrasonido, es decir, frecuencias mayores a los 20 kHz.

### 2.1 Estructura y propiedades del YIG

Hace cincuenta años se realizaron las primeras síntesis de YIG, el material es conocido desde 1956<sup>[1, 2]</sup>. Se ha reportado la utilización de Granate de Itrio y Hierro (YIG) como sensores de corriente eléctrica<sup>[3]</sup>, filtro pasa banda para microondas<sup>[4]</sup>, como núcleo activo de láseres de estado sólido<sup>[5]</sup>, para la fabricación de circuladores de microondas para circuitos integrados<sup>[6]</sup>, por sus efectos magneto-ópticos debidos a su rotación de Faraday<sup>[7]</sup>, entre otros.

El YIG destaca entre otros materiales ferrimagnéticos por distintas razones: tiene la línea

de resonancia ferromagnética más delgada y el menor amortiguamiento en acoplamiento espín-onda. Su celda unitaria consiste de 80 átomos, puesto que cada uno de estos átomos debe tener su posición adecuada, el cristal llega a tener un amortiguamiento acústico menor al del cuarzo. Adicionalmente, tiene una alta temperatura de Curie  $T_C = 287^\circ\text{C}$ .

La línea de resonancia ferromagnética delgada se refiere a que la frecuencia natural del sistema se aproxima a una distribución Lorenziana.

Debido a estas propiedades, el YIG se ha vuelto indispensable en la tecnología de microondas, así como en física experimental para el estudio de nuevos efectos y fenómenos magnéticos.<sup>[8]</sup>

### 2.1.1 Estructura del YIG

En contraste con el granate natural ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), el granate de itrio y hierro no se encuentra de modo natural, únicamente puede ser crecido artificialmente. La estructura del YIG coincide con la del granate natural, con la diferencia que el Ca es substituido por el itrio y, tanto el Al como el Si por Fe. La red tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo *bcc* (body centered cubic), y su constante de red es  $a = 12.4 \text{ \AA}$ . El momento magnético en el YIG es debido a los átomos de Fe. De acuerdo a la Figura 1 el hierro ocupa ocho sitios octaedrales (a) y doce tetraedrales (d). La diferencia de estos sitios reside en la configuración de los oxígenos aledaños.

Las coordenadas de los sitios octaedrales en unidades de constante de red son:  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$  y  $(1/4, 1/4, 1/4)$  en el primer octante.

Los sitios tetraedrales en el primer octante se encuentran en los sitios  $(3/8, 0, 1/4)$ ,  $(1/4, 3/8, 0)$  y  $(0, 1/4, 3/8)$ .<sup>[8]</sup>



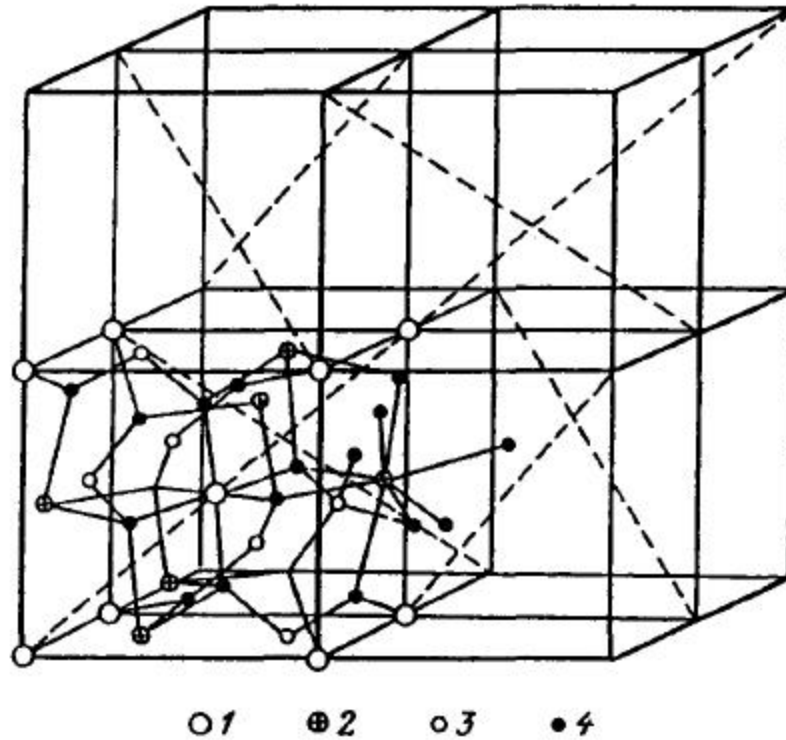


Figura 1. Celda primitiva del granate 1: (a) átomos de Fe, 2:(c) átomos de Y, 3:(d) átomos de Fe, 4: átomos de O.

### 2.1.2 Propiedades del YIG

Los efectos termodinámicos del YIG han sido estudiados durante las últimas décadas: dependencia de la magnetización en función la temperatura<sup>[9, 10]</sup>, el calor específico<sup>[11, 12]</sup> y momento magnético promedio de los iones de Fe<sup>[13-15]</sup>.

La siguiente tabla muestra las propiedades del monocristal de YIG comercial de acuerdo a Deltronic Crystal<sup>[16]</sup>

Tabla 1. Propiedades de YIG comercial de Deltronic Crystal.

Formula Empírica	$Y_3Fe_5O_{12}$
Peso Molecular (gramos)	737.95
Estructura Cristalina	Cúbica
Grupo Espacial	[La]3d
Densidad ( $g/cm^3$ )	5.17

Punto de Fusión (°C)	1555
Dureza (moh)	6.5 a 7.0
Constante de red (Å)	12.376
Magnetización de saturación (Gauss)	1780
Grosor de línea de la resonancia magnética (Oe)	<0.30
Anisotropía magnética (erg/cm <sup>3</sup> )	-6.20 x 10 <sup>-3</sup>
Factor g efectivo	2
Razón Giromagnética (MHz/Gauss <sup>-1</sup> )	2.8
Coefficiente magnetostrictivo	-2.73 x 10 <sup>-6</sup>
Resistividad eléctrica (Ω/cm)	1 x 10 <sup>14</sup>
Módulo de Young	2 x 10 <sup>12</sup>
Razón de Poisson	0.29
Constante Dieléctrica	15.0
Temperatura de Curie (K)	553
Conductividad Térmica (W/cm <sup>-1</sup> /°C <sup>-1</sup> )	0.074
Coefficiente de expansión térmica (°C <sup>-1</sup> )	1.04 x 10 <sup>-5</sup>
Índice de Refracción, 1310 nm	2.20
Índice de Refracción, 1550 nm	2.19
Calor específico	4.5
Absorción Óptica, 1310 nm (cm <sup>-1</sup> )	0.05
Rotación de Faraday, 1310 nm (° mm <sup>-1</sup> )	21.4
Transmitancia (%)	>95

A continuación se muestra la dependencia de la magnetización según la temperatura.

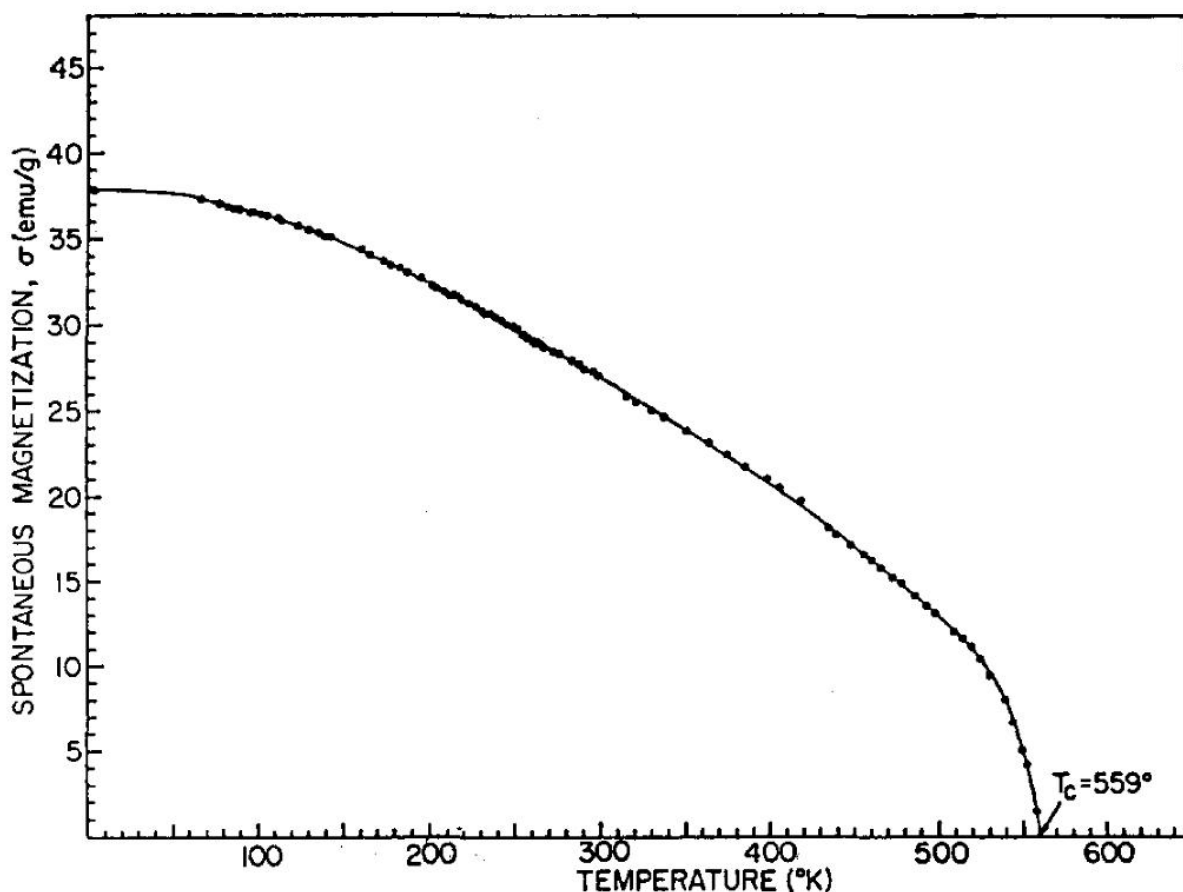


Figura. 2. Dependencia de la magnetización con la temperatura.[6]

### 2.1.3 YIG en películas delgadas

Se ha reportado la producción y caracterización de películas de YIG por PLD<sup>[17, 18]</sup>, así como los efectos de la temperatura del sustrato y un tratamiento térmico posterior al depósito. Los autores afirman haber encontrado la máxima calidad de película delgada en términos de sus valores de saturación magnética, 68% del valor para bulto de  $4\pi M_s$ , al depositar a  $850^{\circ}$ C y dar un tratamiento térmico a  $700^{\circ}$ C<sup>[18]</sup>. Adicionalmente, afirman una dependencia de las propiedades del material con el sustrato sobre el que es depositado<sup>[17]</sup>.

La fabricación de dispositivos multicapas de  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) sobre YIG con sustrato de GGG (Granate de Gadolinio y Galio) por el método de PLD fue realizado por Silliman y compañía. Este dispositivo lo identifican como un paso importante en las comunicaciones de microondas. Sus ventajas se identifican como un filtro pasa banda

modulable con menor volumen y peso, así como una alta resonancia Q.<sup>[19]</sup>

## 2.2 Técnica de Deposito por Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition) PLD

Se define el *sustrato* como el elemento sobre el cuál se depositará el material. El *blanco* es el material a depositar. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz láser pulsada y enfocada de alta potencia sobre el blanco. Al golpear la luz en el blanco, es tal la concentración de energía por unidad de superficie que se rompe el material y sale desprendido en forma de plasma. El plasma saliente del blanco es conocido como *pluma*. La *taza de depósito* es la razón del grosor de la película entre el número de pulsos y es la cantidad que se desea maximizar sin perder cristalinidad en el producto final.

La técnica fue utilizada por primera vez por Smith y Turner en 1965 para producir películas delgadas de semiconductores y dieléctricos.<sup>[20]</sup> Fue establecida por Dijkkamp y colaboradores para superconductores de alta temperatura en 1987<sup>[21]</sup>. Desde entonces la técnica ha sido utilizada para depositar todo tipo de materiales como los óxidos, nitruros, carburos, sistemas metálicos e incluso polímeros o fullerenos.

Éste método es conocido por su gran versatilidad, debida en gran medida a que la fuente energética (láser) está situada fuera de la cámara, esto permite depositar en ultra alto vacío así como atmósferas controladas.

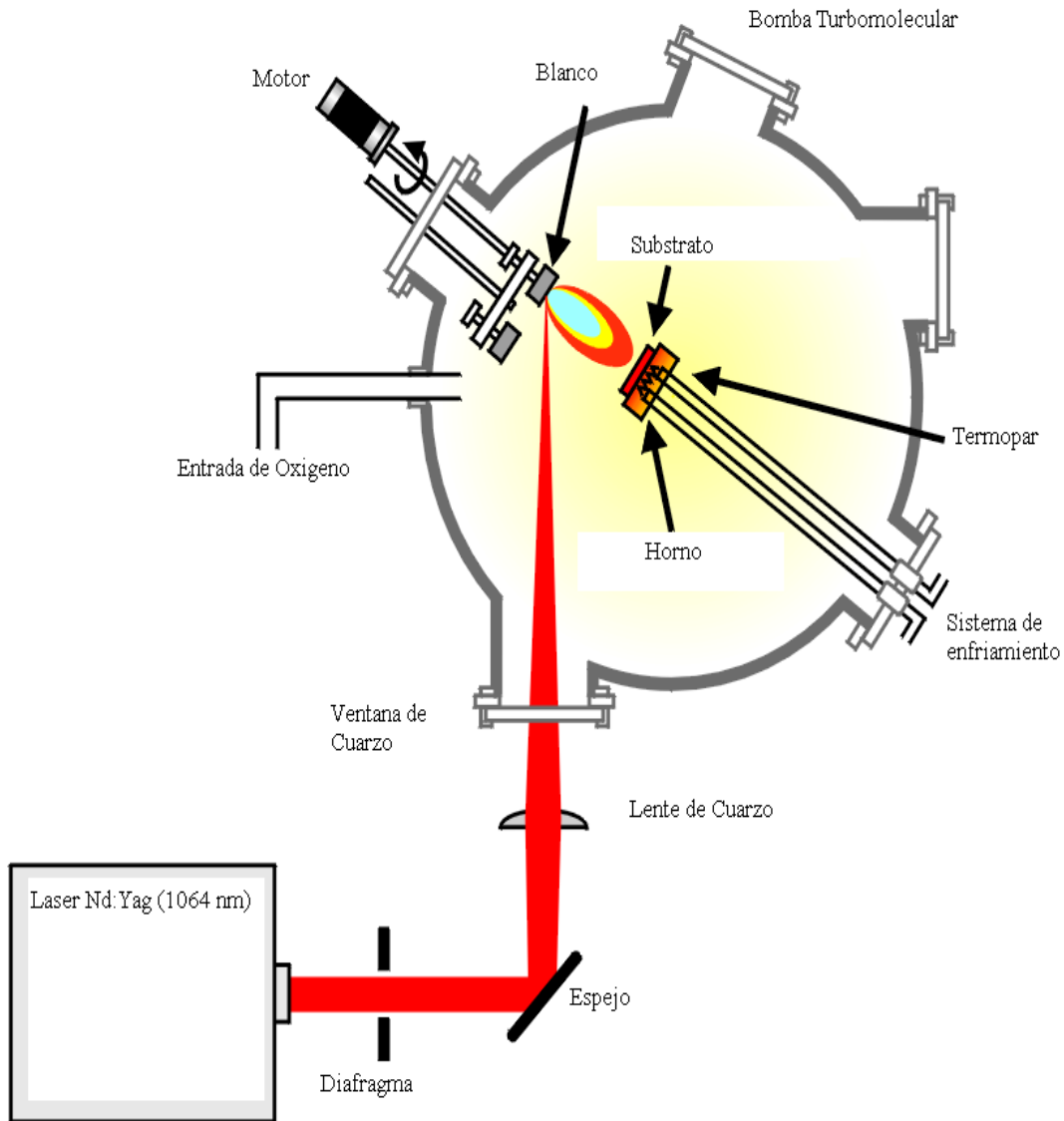


Figura 3. Esquema del aparato típico de PLD.

Una ventaja adicional del método de PLD, es debida al reducido tamaño del spot del láser enfocado. Esto permite que el blanco sea de dimensiones incluso menores a  $1 \text{ cm}^2$ , lo cual es importante en el caso que el blanco sea muy costoso.

El PLD es reconocido por su transferencia de la estequiometría entre el blanco y el sustrato.<sup>[22]</sup> Esto es, el número de átomos de cada elemento de la celda unitaria del blanco es

similar al resultado obtenido en el sustrato. La transferencia de estequiometría es difícil de obtener con otras técnicas como evaporación o sputtering.

La transferencia de estequiometría se atribuye al rápido calentamiento del blanco, temperaturas de más de 5000°C en cuestión de pocos nanosegundos, correspondiendo a una razón de calentamiento de  $10^{12}$  °C/s<sup>[23]</sup>, lo que asegura que todas las componentes se evaporarán al mismo tiempo independientemente de sus energías de ligadura.

El proceso de PLD puede ser descrito a través de cuatro etapas: ablación del material blanco y creación de la pluma, dinámica del plasma, depósito del material en el sustrato y nucleación y crecimiento de la película en la superficie del sustrato.

La *ablación* del blanco es el proceso en el que una parte del material en el blanco es evaporado debido a la concentración de energía luminosa en una región pequeña, conocida como *spot*. La remoción de átomos del blanco se lleva a cabo por vaporización en una región de la superficie en un estado de desequilibrio y es causada por una explosión de Coulomb. La profundidad de penetración del haz incidente es dependiente de la longitud de onda y el índice de refracción del material, suele ser del orden de 10 nm. El proceso de ablación abarca temporalmente 10 ps para un pulso láser de ns.

En la segunda etapa el material se expande en un plasma perpendicular a la superficie del blanco debido a una repulsión Coulombiana y retroceso respecto a la superficie del blanco. La distribución espacial de la pluma es dependiente de la presión de fondo dentro de la cámara de vacío. La densidad de la pluma es descrita por un función  $\cos^n(x)$ . La dependencia de la forma de la pluma según la presión puede ser descrita según las siguientes etapas:

Etapas de vacío, al inicio la pluma es muy delgada y dirigida únicamente en la dirección normal a la superficie del blanco, en este punto no ha ocurrido dispersión con los gases de fondo.

En la siguiente etapa se observa un desplazamiento relativo entre los iones altamente energéticos de los iones de energía menor.

En regiones de alta presión se encuentra una expansión difusiva. La dispersión de los iones del plasma dependerá de la masa de las partículas del gas de fondo y puede influenciar la estequiometría de la película depositada.

Al aumentar la presión de fondo el resultado es un frenado de las partículas del plasma, al transmitir su energía cinética a las moléculas del gas. Sin embargo, partículas con energías mayores a 50 eV pueden remover parcialmente la película ya depositada.

La tercera etapa determina la calidad de la película resultante. Las partículas de alta energía salientes del blanco se encuentran bombardeando la superficie del sustrato, estas pueden causar defectos en la película depositada. Las partículas removidas de la película en formación y las incidentes por la ablación crean una región de colisión que sirve como fuente de condensación de las partículas. Cuando la tasa de condensación es suficientemente alta, se obtiene un equilibrio térmico que permite el crecimiento de la película.

Las principales desventajas del método recaen en el alto costo del equipo utilizado: cámara de vacío, láser pulsado de alta energía, controladores de flujo para atmósferas, bomba turbo molecular, medidores de presión, sujetador y horno para sustrato, elementos ópticos. El tamaño del sustrato también es limitado según la expansión de la pluma. Adicionalmente, el método no es el óptimo para fabricar películas de grosores de decenas o centenas de micras.

### **2.3 Técnica Fotoacústica**

El efecto fotoacústico se basa en la generación de ondas acústicas como consecuencia de la absorción de luz. En un principio la fuente luminosa utilizada fue luz blanca o solar, la luz incidente en el dispositivo excitaría el material produciendo una onda mecánica que posteriormente se analizaría. Una fuente de luz continua no da como resultado una onda mecánica medible, esta debe ser intermitente o pulsada. Al ser por primera vez utilizada la técnica en 1880 por Alexander Graham Bell<sup>[27]</sup> el ancho temporal del pulso luminoso era del orden de ms y por ende producía respuestas sonoras en una región de bajas frecuencias. Al incrementar el ancho de banda de las posibles frecuencias, mediante pulsos de luz más cortos, la señal respuesta contendrá mayor cantidad de información.

La onda acústica proveniente de la muestra analizada contiene información de la estructura, forma, tamaño, material, compresibilidad, absorbancia, etc. Es decir, la respuesta fotoacústica es propia y única de cada muestra. Sin embargo, no ha sido posible a partir de una

sola señal fotoacústica determinar inequívocamente la naturaleza de la muestra. La señal fotoacústica es comparada con si misma variando algún parámetro para conocer los cambios estructurales de la muestra.

En la actualidad las fuentes de radiación electromagnéticas por excelencia para la fotoacústica son los láseres pulsados, debido a la duración de sus pulsos, monocromatismo, modulación de la potencia del pulso y longitud de coherencia de la luz. Los anchos temporales de los pulsos láser pueden rondar desde los  $\mu\text{s}$  hasta los fs.

La potencia óptica de los láseres puede ser modulada de tal manera que se encuentran dos regímenes: régimen de ablación y régimen termoelástico.

En el depósito de la película por PLD se utiliza el régimen de ablación, empleando alta potencia y un punto focal pequeño de tal manera que el material se funde y se evapora.

En la caracterización del dispositivo se utiliza el régimen termoelástico, la potencia debe ser suficientemente alta para producir una señal fotoacústica detectable, pero no tan alta para evitar la ablación. En este régimen la muestra no es dañada; una importante ventaja de la espectroscopía fotoacústica.

Cuando la radiación electromagnética incide en un material una parte de esta es reflejada, otra transmitida y otra absorbida. Nos interesaremos en la parte absorbida, la absorción de la luz puede ser mediante la excitación de los orbitales atómicos o absorción de la energía en forma de calor. Los electrones que pudieran ser excitados a orbitales más energéticos, decaen después de tiempos muy cortos emitiendo un fotón con frecuencia proporcional a la brecha energética entre los niveles en cuestión, la constante de proporción es la constante de Planck  $h$ .

La parte que es absorbida en forma de calor, supone un rápido calentamiento del material, y por ende una dilatación. La dilatación, es decir, el cambio en el volumen debido a un cambio en la temperatura, genera esfuerzos internos en el material. Después de un tiempo muy corto, el material se contrae a su estado natural. Esta expansión-compresión sirve de impulso inicial para la generación de una onda de presión, es decir una onda acústica. La velocidad de propagación de la onda acústica será la velocidad del sonido del material, y es determinada por las características propias del material en cuestión.



Este impulso inicial debido a la expansión-compresión en la estructura del material es en analogía a un péndulo una velocidad inicial, la frecuencia de oscilación del péndulo no dependerá del impulso inicial sino de la naturaleza del mismo, su longitud y distribución de masa. Por lo tanto, la magnitud de la expansión-compresión que es proporcional a la potencia del láser, no afectará la forma de la señal fotoacústica, sólo su amplitud.

Parte de la energía incidente convertida en calor no será empleada en la producción de la onda mecánica, será transportada a su vez como energía radiante u onda de calor. La onda de calor es algunos órdenes de magnitud inferior a la onda mecánica y su velocidad también dependerá de las características del material.

Para la detección de la parte absorbida de la radiación electromagnética, de acuerdo a lo establecido anteriormente se necesitarían sensores para la onda de calor y para la onda acústica. En este trabajo se trabajará únicamente con la onda acústica, la detección de ésta se realiza acoplando la muestra a un micrófono ultrasónico (para detectar frecuencias más allá de los 20 kHz). El sensor consta de un material piezoeléctrico, es decir, genera una diferencia de potencial eléctrico al ejercer en este una presión. Estos sensores pueden ser cerámicas de Plomo-Zirconio-Titanio (PZT), películas de Fluoruro de Polivinilo (PVF2) o Sal de Potasio y Sodio del Trióxido de Niobio ( $\text{KNaNbO}_3$ ) (KNN).

Este tipo de sensores optimizan la alta relación señal a ruido propia de la técnica. La relación señal a ruido se refiere a la amplitud de la señal fotoacústica comparada con la amplitud del ruido acústico aéreo y el ruido eléctrico. El ruido generado es normalmente muy bajo debido a que se excita con pulsos de luz muy cortos y se detectan ondas ultrasónicas de alta frecuencia. Gracias a estos bajos niveles de ruido es posible evitar blindajes y cuidados adicionales que son necesarios cuando se trabaja a bajas frecuencias, donde el ruido ambiente generado por vibraciones mecánicas, es importante.

Existen dos modelos para la descripción del efecto fotoacústico el modelo fenomenológico de Patel y Tam y el modelo matemático desarrollado por Rose. El modelo de Patel y Tam considera que la generación de la señal acústica es debido a la expansión térmica y la influencia de la electrostricción. Adicionalmente en este modelo se considera una baja absorción óptica y pulsos de excitación cortos para desprestigiar la difusión térmica.<sup>[24-26]</sup>

### 2.3.1 Modelo Fenomenológico de Patel y Tam

Consideraremos pulsos con energía  $E_0$  y ancho temporal  $\tau_L$  mucho menor al milisegundo. Adicionalmente la región iluminada será un cilindro de largo  $l$  y radio  $R_s$ , tal que  $R_s < V_a \tau_L$ , donde  $V_a$  es la velocidad de sonido en el medio. Definimos el punto  $r$  como la distancia al punto de observación,  $\tau_{NR}$  el tiempo de relajación no radiativa,  $\tau_a$  el tiempo que tarda la onda acústica en atravesar el cilindro iluminado y por último  $\delta$  la eficiencia de los procesos no radiativos (eficiencia calórica).

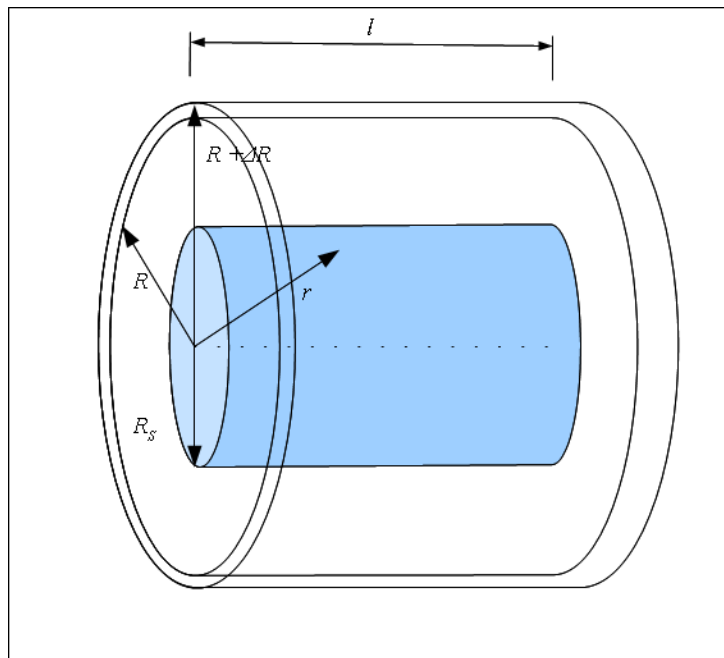


Figura 4. Diagrama del modelo de Patel y Tam

Supondremos también que el tiempo de duración del pulso  $\tau_L$  es mucho mayor que el tiempo de relajación no radiativo  $\tau_{NR}$  y que el tiempo de tránsito  $\tau_a$ , es decir:

$$\tau_L \gg \tau_{NR} \quad (1)$$

$$\tau_L \gg \tau_a = 2R_s / V_a \quad (2)$$

La fracción de la energía incidente que será absorbida dependerá de la absorbancia del medio  $A$  y del coeficiente de absorción  $\alpha$ :

$$E_{absobida} = E_0(1 - 10^{-A}) = E_0(1 - e^{-\alpha l}) \quad (3)$$

Si  $\alpha l \ll 1$ , esto se puede aproximar mediante una serie de Taylor a

$$E_{\text{absorbida}} = E_0(1 - e^{-\alpha l}) \approx E_0 \alpha l \quad (4)$$

La energía involucrada en la desexcitación térmica será:

$$E_T = \delta E_{\text{absorbida}} = \delta E_0(1 - 10^{-A}) \quad (5)$$

Si suponemos que la longitud de difusión térmica es despreciable comparada con las dimensiones del punto láser, podemos calcular el aumento de temperatura  $\Delta T$  en la zona irradiada en función del calor específico a presión constante  $C_p$ :

$$E_T = \rho V_1 C_p \Delta T \quad (6)$$

$V_1$  es como podría esperarse el volumen irradiado de la muestra, y ya que hemos supuesto que es un cilindro  $V_1 = \pi R_s^2 l$ , y  $\rho$  la densidad del material. Despejando en la ecuación anterior el aumento de temperatura y sustituyendo  $E_T$  por su expresión en términos de la energía incidente:

$$\Delta T = \frac{E_T}{\rho V_1 C_p} = \frac{\delta E_0(1 - 10^{-A})}{\rho V_1 C_p} \quad (7)$$

Si el volumen excitado se expande adiabática e isobáricamente (Q, P constantes), entonces el cambio en el volumen de la región iluminada podrá ser obtenido mediante el coeficiente de expansión volumétrico

$$\beta = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8)$$

es decir;

$$V_f - V_i = \beta V_1 \Delta T \quad (9)$$

Puesto que es un cilindro podemos reescribirlo como:

$$\pi (R + \Delta R)^2 l - \pi R^2 l = \beta V_1 \Delta T \quad (10)$$

La región iluminada es denotada por  $R_s$ , aquí R denota el radio de la sección expandida. Las ecuaciones (7) y (10) son válidas tras el pulso láser y cuando el medio involucrado en la desexcitación fototérmica se encuentra expandido en un radio  $R = V_a \tau_L$ , si suponemos que el cambio longitudinal de la región expandida es mucho menor al radio R,  $\Delta R \ll R$ , entonces la ecuación (10) queda:

$$\Delta R \approx \frac{1}{2} R \beta \Delta T \quad (11)$$

Ahora si sustituimos en la ecuación (11) la relación para el cambio de temperatura

ecuación (7) y la relación  $R = V_a \tau_L$ , obtenemos:

$$\Delta R = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2 \pi l C_p \rho V_a \tau_L} \quad (12)$$

Fijemos un punto de observación  $r$  tal que  $r \ll l$ , entonces el desplazamiento acústico  $U_s$  en el punto de observación variará como  $r^{1/2}$ , por conservación de energía acústica, es decir

$$U_s(r) = \Delta R \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2 \pi l C_p \rho V_a \tau_L} \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta \delta E_0 (1 - 10^{-4})}{2 \pi l C_p (V_a \tau_L r)^{1/2}} \quad (13)$$

Finalmente la onda de presión  $P_s(r)$  en la posición  $r$  se relaciona con el desplazamiento acústico por la siguiente relación.<sup>[28]</sup>

$$P_s(r) \approx \frac{V_a \rho U_s(r)}{\tau_L} \quad (14)$$

## 2.4 Magnetismo y Ferrimagnéticos

El magnetismo es como lo establece la ley de Ampère: el campo resultante  $H$  por la existencia de cargas en movimiento:

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{s} = I \quad (1)$$

donde  $ds$  representa un diferencial de trayectoria,  $\mathbf{H}$  el campo magnético e  $I$  la corriente.

Definimos la inducción magnética  $\mathbf{B}$  como:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío.<sup>[29]</sup>

Al colocar un material dentro de un campo magnético, la inducción magnética se determina por la interacción de los momentos magnéticos del material con el campo magnético externo aplicado.  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  están relacionados como:  $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ , donde  $\mu$ , ahora es una constante y representa la permeabilidad del material.<sup>[30]</sup>

Si extendemos lo anterior a electrones orbitando un núcleo, tenemos cargas en movimiento y por ende un campo magnético. El momento magnético de los átomos se origina de la combinación de dos características del electrón en movimiento: la propiedad cuántica intrínseca del electrón llamado espín  $\mu_s$ , y el movimiento angular orbital  $\mu_l$  alrededor del

núcleo. Así llegamos al momento magnético del electrón:

$$\mu_l = (l(l+1))^{1/2} \mu_B \quad (3)$$

$$\mu_s = 2(s(s+1))^{1/2} \mu_B \quad (4)$$

$$\mu_j = g(j(j+1))^{1/2} \quad (5)$$

Donde  $l$  es el número cuántico orbital,  $s$  es el número cuántico de espín,  $\mu_j$  es el momento magnético total, originado por el momento orbital y el momento de espín,  $j = l+s$ ,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $g$  es el factor de Landé.<sup>[31]</sup>

La magnetización  $\mathbf{M}$ , se define como el momento magnético total por unidad de volumen:  $\mathbf{M} = \mathbf{m} / V$ . La inducción magnética  $\mathbf{B}$  en un material es:  $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$ , aquí  $\mu_0$  representa la inducción adicional presente debido al material magnético. Adicionalmente definimos  $\chi = \mathbf{M} / \mathbf{H}$ , como la susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética al igual que  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{H}$  son cantidades termodinámicas y  $\chi$  es propia de cada material. De acuerdo a la susceptibilidad magnética se definen los ordenes magnéticos.

De ser  $\chi$  pequeña y negativa  $\chi \approx -10^{-5}$ , el material es llamado *diamagnético*. Ejemplos de materiales diamagnéticos son: superconductores  $\chi \approx -1$ , carbón pirolítico  $\chi \approx -40 \times 10^{-5}$ , Bismuto  $\chi \approx -16.6 \times 10^{-5}$ .

Cuando la susceptibilidad magnética es positiva pero pequeña  $\chi \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ , el material es llamado *paramagnético*, en estos materiales la magnetización aumenta en la presencia de un campo magnético pero regresa a cero tras remover el campo magnético, es decir, no presentan histéresis.

Los materiales *ferromagnéticos* son aquellos con valores de susceptibilidad de  $\chi \approx 50$  a  $10^4$  ejemplos de materiales ferromagnéticos son Fe, Ni, Co

Los materiales *ferrimagnéticos* poseen momentos magnéticos permanentes. Originalmente fueron clasificados como materiales ferromagnéticos debido a que poseen un momento magnético neto distinto de cero. Sin embargo, éste es menor al que se esperaría en un material ferromagnético. La explicación a este hecho se debe a L. Néel<sup>[32]</sup>, quien demostró que los materiales ferrimagnéticos estaban constituidos por dos subredes magnéticas ordenadas antiparalelamente entre sí, pero con magnetizaciones de distintas magnitudes.<sup>[33]</sup>

Si consideramos la magnetización total la suma de las magnetizaciones individuales,

podemos obtenerla a partir de las magnetizaciones de las subredes:

$$M_s = M_A - M_B \quad (6)$$

Para el caso particular del YIG existen tres subredes en el arreglo cristalino: tetraedral, octaedral y dodecaedral. Los átomos de hierro que dan origen a las magnetizaciones ocupan sitios tetraedrales y octaedrales.

El análisis de la evolución de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura mediante el modelo del campo molecular<sup>[34, 35]</sup> también permite establecer un punto crítico ( $T_C$ ), en el cual la susceptibilidad diverge y el material experimenta una transición magnética. A nivel macroscópico esta transición es muy similar a la de un material ferromagnético, pues para temperatura inferiores a  $T_C$  se tiene un estado ordenado que posee una magnetización espontánea, por encima de esta temperatura el comportamiento es el de un paramagnético.

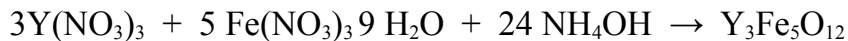
### 3. Desarrollo Experimental

#### 3.1 Síntesis del blanco

El blanco utilizado se obtuvo sintetizando YIG policristalino por el método de coprecipitación.

El coprecipitado es llevar a cabo la precipitación de una sustancia que es soluble en las condiciones empleadas<sup>[36]</sup>. Un precipitado es el sólido que se produce en una disolución por efecto de difusión o de una reacción química o bioquímica.<sup>[37]</sup> La precipitación también es útil para aislar los productos de una reacción durante el trabajo de manipulación y purificación de los productos. Idealmente, el producto de una reacción es insoluble en el solvente reactivo. Por lo tanto, se precipita al formarse, preferentemente formando cristales puros.<sup>[38]</sup>

Los reactivos utilizados fueron:  $Y_2O_3$ ,  $HNO_3$  al 65%,  $Fe(NO_3)_3$  al 29% y agua destilada. Se adecuó el método encontrado<sup>[39]</sup>, se prepararon 2 g del producto empleando la siguiente reacción:



El proceso empieza por mezclar  $Y_2O_3$  y  $HNO_3$  al 65 % y por otra parte incorporar en agua destilada el reactivo  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Estos posteriormente son mezclados y filtrados. Una vez filtrados se le incorpora a la mezcla  $NH_4OH$  al 29% este producto es precipitado bajo agitación y decantado. El precipitado obtenido es lavado con agua y filtrado. El residuo de la filtración es secado por 12 horas a  $100^\circ C$ . El producto es vaciado en un crisol de platino y finalmente sometido a tratamientos térmicos del orden de  $600$  y  $700^\circ C$ .

## **3.2 Depósito de la película delgada**

### **3.2.1 Pruebas Preliminares de PLD**

Al empezar este trabajo el equipo de PLD no se encontraba listo para realizar depósitos. Se requirieron pruebas para los sensores de presión y ajustes en las uniones de la cámara de vacío para minimizar las fugas. El sistema para calentar el sustrato no se encontraba funcionando.

Las primeras pruebas realizadas consistieron en descender la presión, se tomaron lecturas de la presión con tres distintos medidores: sensor por cátodo frío, cátodo caliente con Pirani y otro de cátodo frío. Entre los tres distintos medidores existió discrepancia debido a que se encontraban descalibrados. Un cuarto medidor de tipo Baratrón (perteneciente al sistema de inyección de gases) permitió escoger el medidor deseable. Para encontrar fugas en la cámara de vacío se colocaba acetona en cada una de las uniones, si la presión aumentaba repentinamente se apretaban las uniones.

El sistema de PLD funciona con dos medidores: el medidor de cátodo caliente con Pirani, para medir presiones de hasta  $10^{-9}$  Torr y el tipo Baratrón para presiones de hasta  $10^{-5}$  Torr. El Baratrón funciona mediante una membrana y no depende del gas en la cámara. Por otro lado el Pirani es sensible al tipo de gas. Por lo tanto, para bajar la presión inicialmente se utiliza el cátodo caliente y posteriormente para obtener la atmósfera deseada se emplea el Baratrón.

Durante el depósito se desea mantener la presión constante, para lograr esto se inyecta continuamente gas mientras se continúa utilizando las bombas de vacío. Se realizaron pruebas de velocidad de bombeo e inyección para obtener presiones constantes entre 0.1 y 100 mTorr.

El horno SHQ-15A de Aja International no estaba inicialmente programado. Se le agregó las funciones de rampa de calentamiento y alarma. Se configuró el termopar para obtener lecturas adecuadas, el termopar utilizado fue de Nickel-Cromo. Finalmente se hizo un trabajo escrito sintetizando su funcionamiento y precauciones, para posteriormente presentarlo al grupo de trabajo.

Las técnicas de películas delgadas y alto vacío requieren de extrema limpieza por lo que



todos los elementos tienen que ser limpiados en un baño ultrasónico de acetona y baños de agua desionizada.

Una vez entendidos y calibrados los componentes del PLD se procedió a realizar los primeros depósitos. Consistieron de películas de Óxido de Zinc sobre Silicio monocristalino con atmósferas de  $O_2$ . Se variaron las condiciones de depósito según las siguientes variables: energía por pulso láser, presión de oxígeno durante el depósito, temperatura del sustrato, número de pulsos y distancia blanco-sustrato.

### 3.2.2 Depósito de YIG sobre Silicio

La técnica de PLD es muy versátil y permite el depósito de casi cualquier material en forma de película delgada, en ultra alto vacío o atmósferas controladas. Los trabajos anteriores encontrados que reportan depósito de YIG por PLD utilizan atmósferas de baja presión de oxígeno.<sup>[17-18, 40]</sup> Esto es debido a la pérdida de oxígenos en el YIG durante la ablación. Nuestras atmósferas de oxígeno empleadas fueron 20 ó 100 mTorr.

Antes de inyectar oxígeno a la cámara de vacío, se reduce la presión hasta  $10^{-6}$  Torr con el fin de limpiar la atmósfera interna de la cámara. Esta presión es posible mediante el uso de una bomba turbomolecular, bombeando a 27 krpm, que a su vez es auxiliada por una bomba mecánica convencional. La atmósfera de oxígeno se obtiene disminuyendo las revoluciones de la bomba turbomolecular a 12 krpm, restringiendo la apertura de la bomba a un 20% e inyectando oxígeno mediante un controlador de flujo a una velocidad de alrededor de 45 sccm (standard cubic centimeters per minute). La presión en el tanque de oxígeno es típicamente  $>1000$  psi, por lo tanto mediante una válvula reguladora ésta se reduce a 30 psi.

La fuente energética para el depósito consistió en un láser pulsado Surelite I de Nd:YAG, a 1064 nm y una frecuencia de pulsos de 10 Hz. La energía por pulso fue 67 mJ que al ser enfocada nos da una concentración energética de  $11.6 \text{ mJ/cm}^2$ . Para evitar el desgaste del mismo sitio del blanco, éste se hace girar a una frecuencia de 1 Hz. La distancia entre blanco y sustrato fue 4 cm. Inicialmente se depositaron cuatro películas de YIG sobre silicio monocristalino (100) tipo p. Todas estas fueron depositadas durante 18000 pulsos.

Clave	Temperatura del sustrato [°C]	Presión de oxígeno [mTorr]
D1 2403	851	20
D2 2403	851	99
D3 2403	741	20.1
D4 2803	741	102

Tabla 2. Condiciones de depósito. Todas las películas fueron depositadas con la misma intensidad luminosa y número de pulsos.

La siguiente serie de fotografías ilustran el arreglo experimental del PLD:

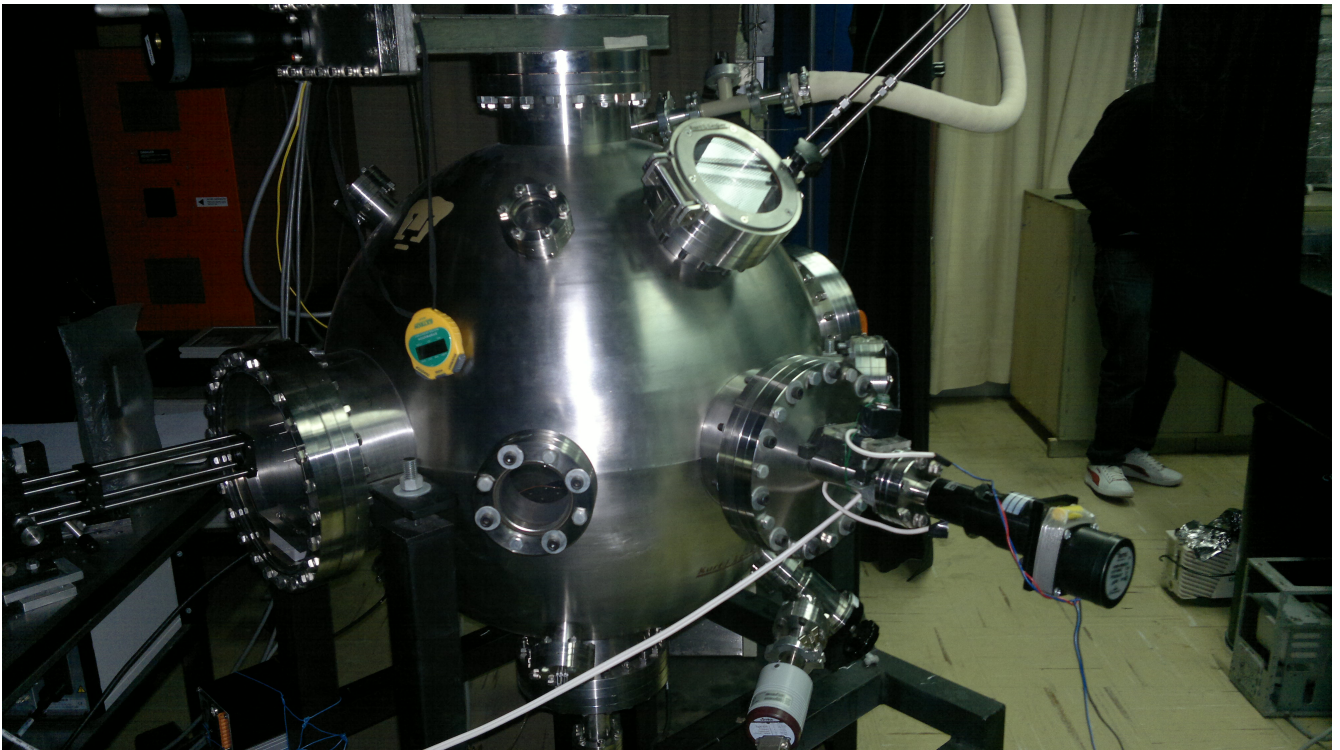


Figura 5. Vista exterior de la cámara de vacío



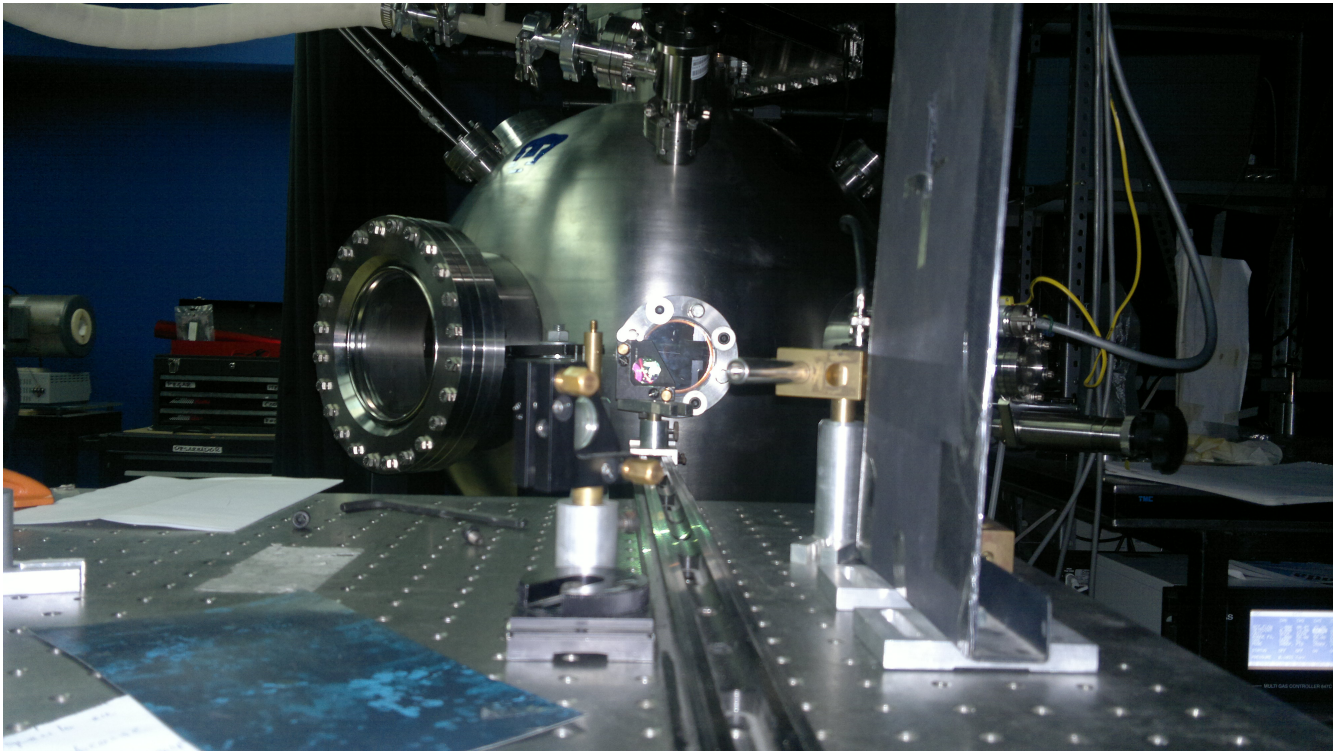


Figura 6. Fracción del arreglo óptico para el haz láser

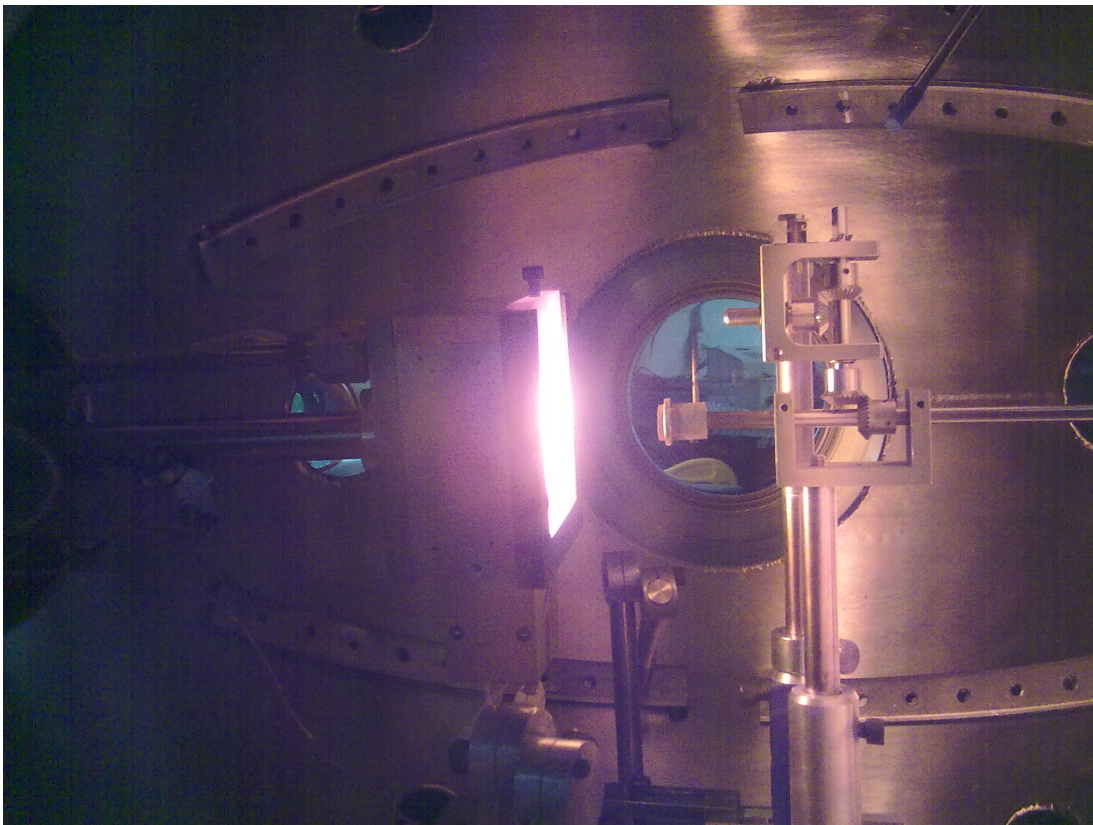


Figura 7. Interior de la cámara de vacío, la placa de grafito se encuentra a una temperatura mayor a 700°C y es incandescente, en frente se observa el blanco.

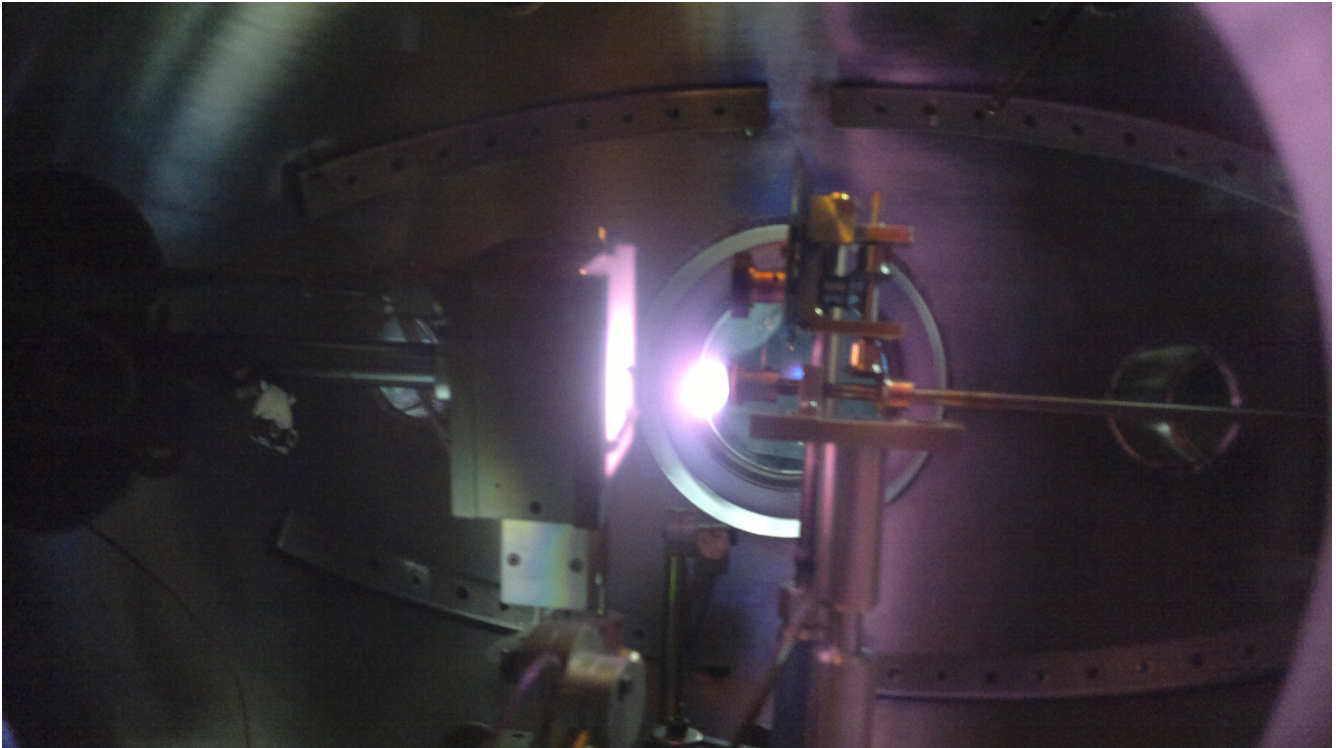


Figura 8. Interior de la cámara de vacío durante el depósito, frente al blanco se observa el plasma como una región luminosa.

### 3.3 Caracterizaciones Adicionales

Una vez sintetizado el YIG y fabricadas las películas delgadas, se realizaron una serie de caracterizaciones para determinar la calidad de las películas y las mejores condiciones de depósito.

Se realizaron las mediciones de difracción de rayos X del blanco obtenido por coprecipitado y utilizado para el PLD. La difracción de rayos X nos permitió asegurar que el blanco utilizado es YIG. También se realizaron rayos X de dos películas delgadas depositadas bajo las condiciones D2 2403, una de ellas con tratamiento térmico igual al utilizado para la caracterización fotoacústica y la otra sin tratamiento térmico.



### 3.3.1 Espectro de Absorción

La técnica fotoacústica requiere excitar al material en una longitud de onda de alta absorción, de lo contrario la señal tendrá una amplitud muy chica para su correcto análisis. Por trabajos anteriores se sabe que el espectro de absorción de un material en bulto es distinto al espectro de la película delgada. El máximo de absorción suele recorrerse hacia el UV.

Las muestras depositadas fueron sobre Silicio monocristalino y con áreas típicas de  $0.1\text{cm}^2$ . En estas condiciones obtendríamos el espectro de absorción del silicio y de la película delgada de YIG, adicionalmente las muestras resultaron demasiado pequeñas. Por estos motivos se depositó una película adicional de YIG sobre Cuarzo con las condiciones D2 2403. El Cuarzo puede ser considerado transparente al UV, visible e IR.<sup>[41, 42]</sup> Se obtuvo una película de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$ .

### 3.3.2 Perfilometría

Se utilizó un perfilómetro DEKTAK IIA Surface Profile Measuring System para determinar los espesores de las películas delgadas de YIG.

### 3.3.3 Resonancia Magnética

Se realizaron mediciones de resonancia ferromagnética de las películas delgadas. La resonancia ferromagnética incorpora dos campos, un campo magnético estático  $\mathbf{H}_{DC}$  intenso con el que se alcanza el estado de saturación magnética. En dirección perpendicular al campo estático se aplica un campo electromagnético variable  $\mathbf{h}_{AC}$  de frecuencia fija en el espectro de microondas. Se mide la absorción de microondas por parte del material en función del campo estático  $\mathbf{H}_{DC}$ .

### 3.4 Caracterización Fotoacústica

Una vez que contamos con el espectro de absorción, éste nos permitió escoger una longitud de onda adecuada para excitar las muestras. El láser utilizado fue un láser Excímero de Lambda Physics con elemento activo de KrF, que nos da una longitud de onda de 248 nm. Se seleccionó la mínima potencia (50 mJ por pulso), y una frecuencia de disparo de 10 Hz. El spot del láser es mucho más grande que las muestras, por lo que se utilizó un diafragma, de esta manera no sólo disminuye el spot con el que se trabaja, sino también la energía total con la que se irradia la muestra. Esta debe ser suficiente para tener una señal fotoacústica que se pueda analizar (mínimo  $\pm 2$  mV), pero no debe erosionar la película.

La señal fotoacústica es comparada con sí misma, mientras se varía la temperatura. Puesto que las temperaturas típicas para el depósito de películas adicionales son del orden de 600°C, se recorrió desde temperatura ambiente hasta 600°C, tomando muestras cada 5°C. Para permitir un equilibrio térmico, y asegurar que la muestra efectivamente se encuentra a la temperatura que marca el termopar del horno se hace una rampa de 5 °C/min.

Se utilizó un horno tubular ThermoLyne modelo 21100 y un controlador de Omega Engineering, Inc. Mod CN2011K con una resolución de 0.5°C. Para colocar la muestra cerca del centro del horno sin introducir también el micrófono, se utilizó como guía de ondas mecánicas una varilla de cuarzo de 2 mm de diámetro. Para sincronizar el osciloscopio con el láser se emplea un fotodiodo como disparador (trigger).

A continuación se presenta un esquema del dispositivo experimental:

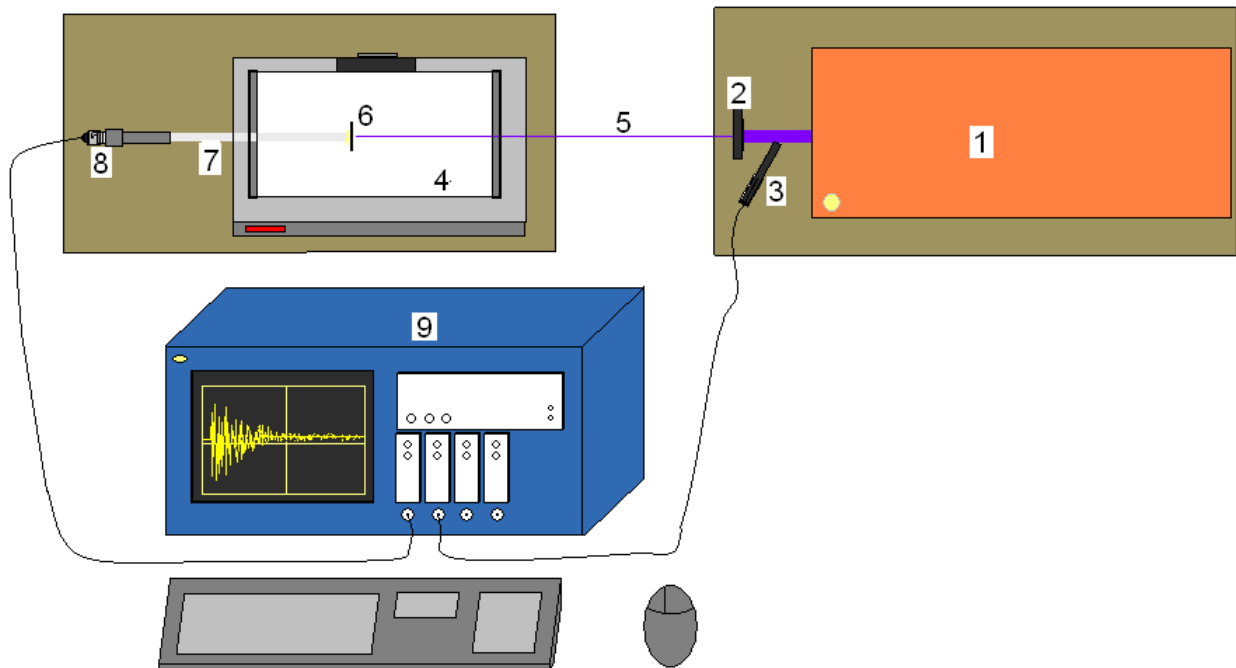


Figura 9. Arreglo experimental para las mediciones fotoacústicas: 1 Láser Excímero, 2 diafragma, 3 fotodiodo, 4 horno tubular, 5 haz luminoso, 6 muestra, 7 varilla de cuarzo, 8 micrófono, 9 osciloscopio.

El transductor de vibraciones mecánicas o micrófono tiene como elemento activo el ferroeléctrico  $\text{KNaNb}$

## 4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el blanco y las películas delgadas. La difracción de rayos X nos permite saber la estructura cristalina de nuestro blanco y asegurar que el material utilizado es YIG. Para escoger la longitud de onda de luz para excitar la muestra en las mediciones fotoacústicas se utilizó el espectro de absorción. Puesto que el YIG es un material ferrimagnético se le realizó una caracterización magnética con la técnica de resonancia ferromagnética. Los resultados se centrarán en la parte fotoacústica.

### 4.1 Síntesis de los blancos y Rayos X.

Para conocer la calidad del blanco utilizado a lo largo de este experimento se obtuvo el patrón de difracción de rayos X.

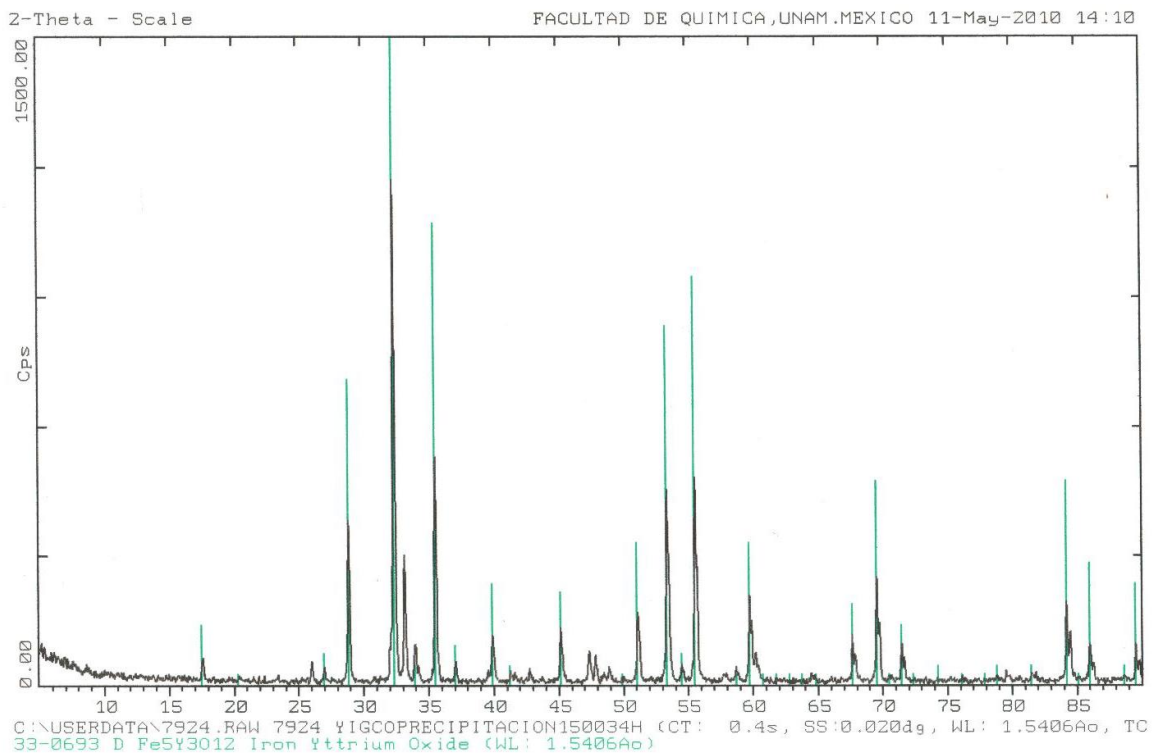


Figura 10. Difracción de Rayos X para el blanco obtenido por coprecipitado



Las líneas verticales en la figura muestran un YIG ideal, observamos que nuestra muestra tiene los picos bien localizados y sólo difiere del ideal en la amplitud relativa. La escala horizontal es  $2\theta$ . Utilizando la ley de Bragg se puede encontrar la distancia entre planos y los índices de Miller

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Aquí  $n$  es el orden de la difracción,  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia.

Concluimos que el material utilizado en la fabricación de las películas delgadas es YIG.

## **4.2 Depósito de la película delgada**

Se obtuvieron cuatro películas delgadas de YIG sobre Silicio monocristalino tipo p, por el método de PLD.

Para determinar la energía por unidad de área se utilizó papel fotosensible. El papel fue colocado en el sitio del blanco y se disparó el láser. A continuación se presenta una microscopía óptica del papel:

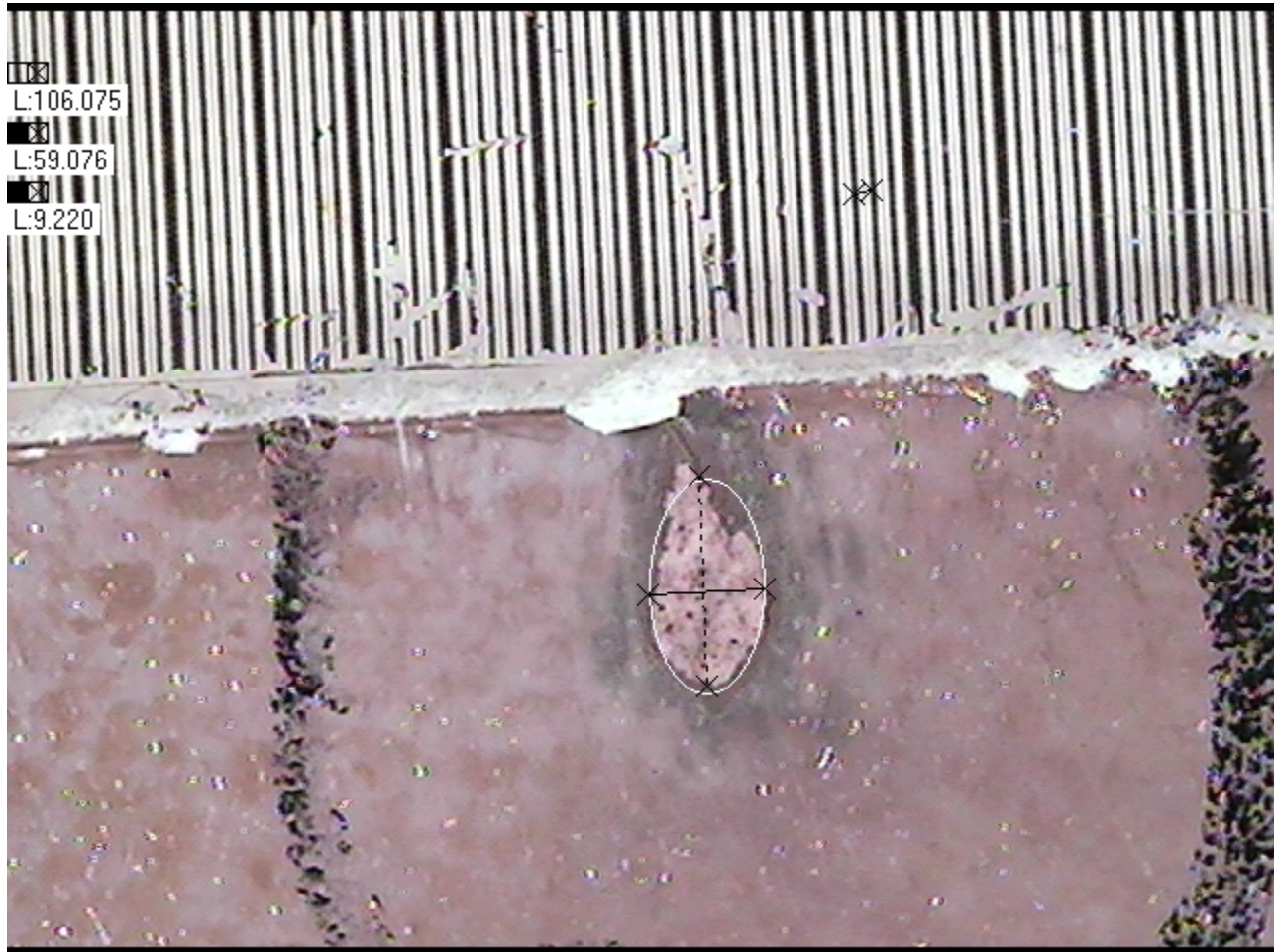


Figura 11. Microscopía óptica del papel fotosensible después de haber sido marcado por el láser.

La distancia entre líneas de la regla de referencia ubicada en la parte superior de la imagen es de  $100\ \mu\text{m}$ , en la esquina superior izquierda se muestran las mediciones en unidades arbitrarias de la distancia entre líneas de la regla y de los semiejes. El spot fue aproximado por una elipse como se muestra en la figura. Utilizando la fórmula para el área de una elipse y convirtiendo estas mediciones a  $\text{cm}$ , obtenemos un área de  $0.00578\ \text{cm}^2$  la energía por pulso fue del orden de  $67\ \text{mJ}$ , por lo tanto la energía por unidad de área será:  $11.6\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ .

Pareciera haber una incoherencia en dar una energía por pulso variable, ya que la energía de un fotón sólo depende de la frecuencia,  $E = h\nu$ . Sin embargo, estamos midiendo potencia, es decir  $P = E/t$ , donde  $P$  es potencia,  $E$  es energía o trabajo y  $t$  tiempo. Puesto que estamos trabajando con un láser pulsado tenemos un ancho temporal del pulso y la potencia toma la forma  $P = E \Delta\tau / t$ , así obtenemos potencia en Joules.

### 4.3 Espectro de Absorción

Una película delgada depositada bajo las condiciones D2 2403 sobre Cuarzo fue utilizada para medir el espectro de absorción y conocer la longitud de onda ideal para las mediciones fotoacústicas. Se obtuvo el siguiente espectro:

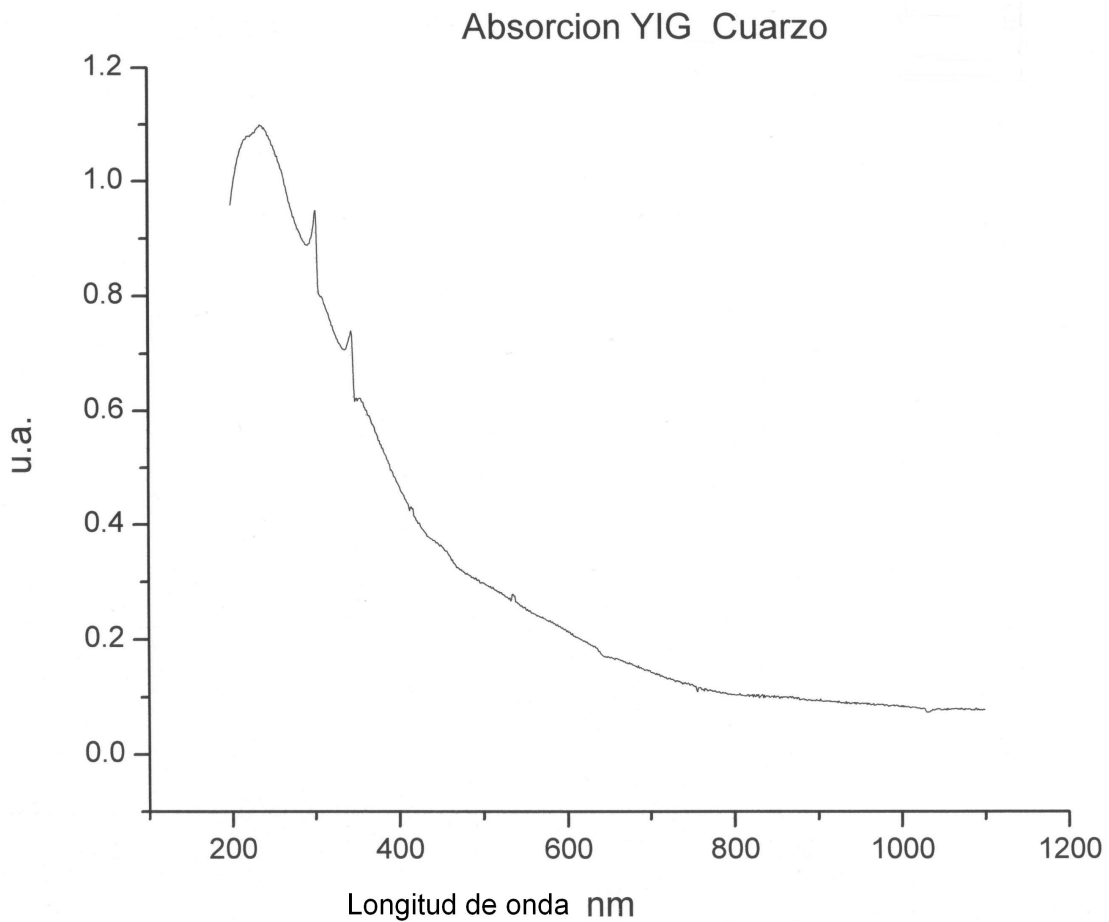


Figura 12. Espectro de absorción para YIG sobre cuarzo.

Se observa una pendiente negativa al aumentar la longitud de onda y localizamos el máximo en la región entre 200 y 300 nm, que corresponde al ultravioleta. Por lo tanto, se empleó el láser Excímero de KrF con longitud de onda de 248 nm.

#### 4.4 Resonancia Magnética

A continuación se presentan las curvas de resonancia ferromagnética, realizadas a temperatura ambiente.

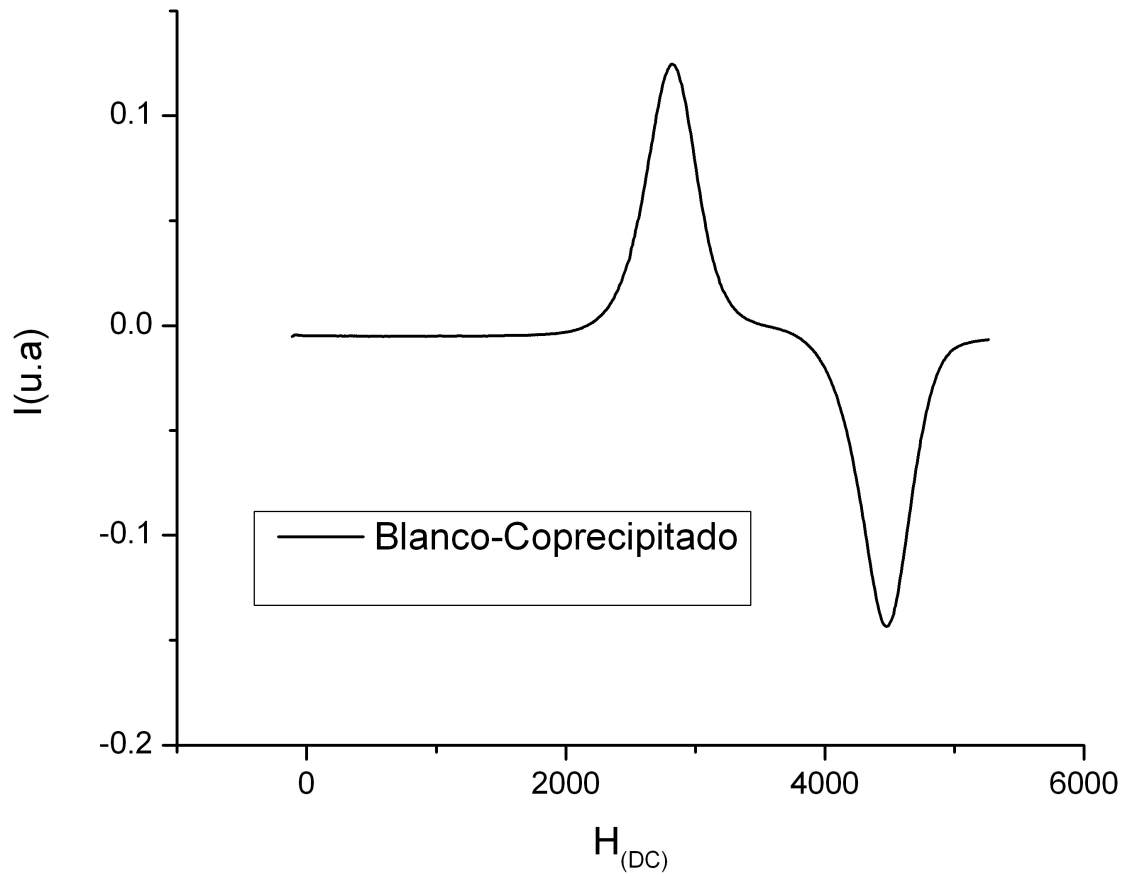


Figura 13. Resonancia magnética de los blancos obtenidos por sol gel y por coprecipitado.

En la figura 13 se muestran los resultados de resonancia ferromagnética para el blanco a partir del cuál se realizaron los depósitos. En el eje horizontal se encuentra el campo magnético estático y la escala es en Gauss. La frecuencia del campo variable es fija a 9.48 GHz.

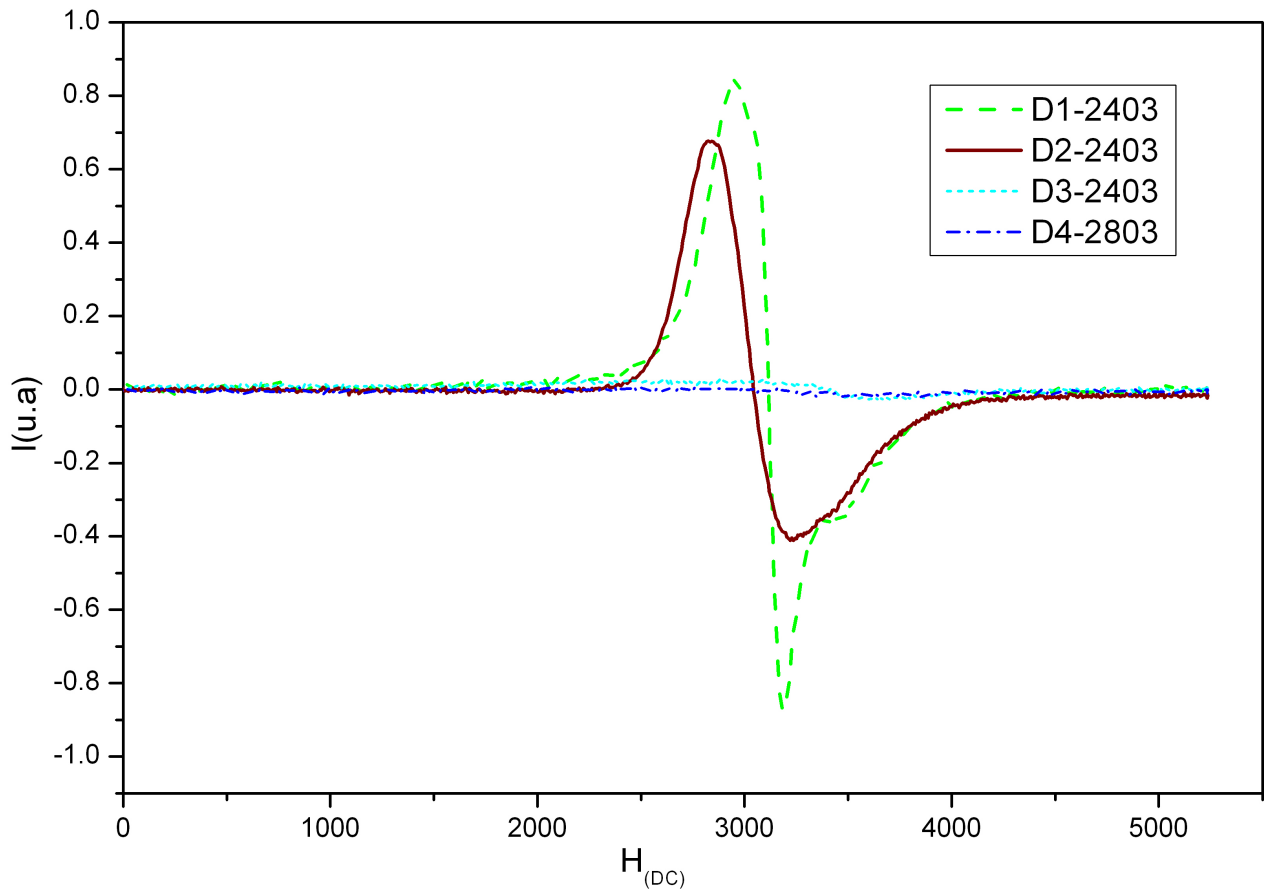


Figura 14. Resonancia Ferromagnética de las películas delgadas.

En la figura 14 tenemos los resultados para las cuatro películas delgadas, las películas D3 y D4 muestran poca o nula resonancia mientras que D1 muestra la resonancia más intensa. La línea para D2 es asimétrica lo cual sugiere la existencia de al menos dos contribuciones a la absorción total, lo cual es una consecuencia de la presencia de dos subredes magnéticas. La muestra D1 muestra la presencia de dos señales de RFM (3500 Gauss), lo cual indica la existencia de centros magnéticos que absorben con un campo interno diferente.<sup>[33]</sup> Para la muestra D2 no se observa la presencia de señales adicionales. Con esto se concluye que la mejor condición de depósito es D2.

La diferencia en condiciones de depósito entre las películas D3 y D4 con D1 y D2 es la temperatura del sustrato.

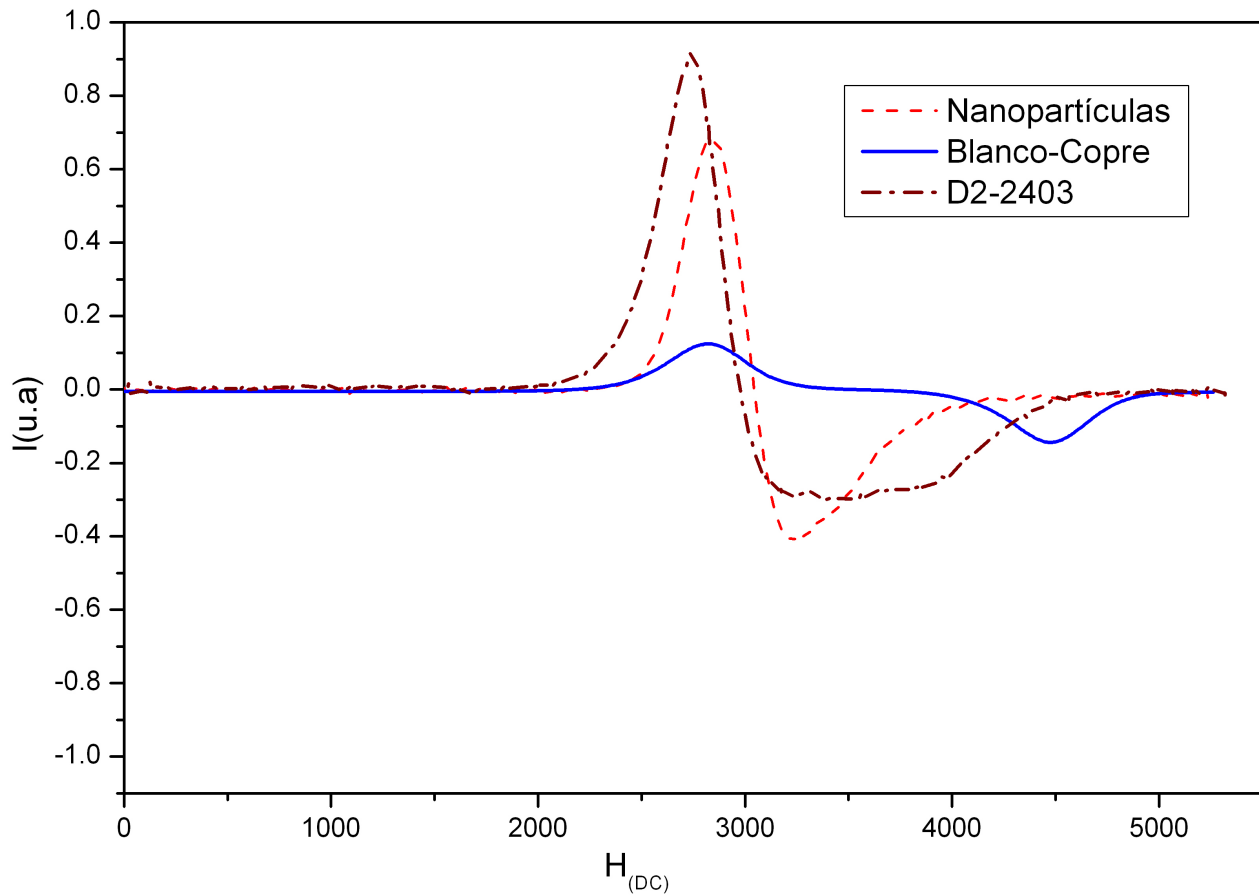


Figura 15. Resonancia Ferromagnética de la película D2, el blanco sintetizado por coprecipitado y nanopartículas de YIG.

La técnica de PLD arranca fracciones de material del blanco y son retrodispersadas hacia el sustrato, estas fracciones de material no necesariamente son múltiplos enteros de la celda unitaria y no podemos asegurar la misma estequiometría en la película. La figura 14 compara la película delgada con el blanco y nanopartículas comerciales Aldrich de 20-50 nm. El comportamiento similar de la película con las nanopartículas hace suponer que la película es una colección de nanopartículas, dicho de otro modo es porosa.

De las mediciones de resonancia se obtienen dos importantes medidas: el ancho de línea pico a pico ( $H_{pp}$ ) y el campo de resonancia ( $H_{ros}$ ). A continuación se tabulan estos datos:

Tabla 3. Ancho de línea pico a pico y campo de resonancia para las distintas muestras.

Muestra	$H_{pp}$ (Gauss)	$H_{ros}$ (Gauss)
D1	72.31	3113.2
D2	245.2	2977.5
D3	1004.1	3358.3
D4	1163.8	3145
Blanco	1651.5	3823
Nanopartículas	394.4	3048

El ancho de línea pico a pico para las películas D1 y D2, así como las nanopartículas es chico y se asocia a interacciones de intercambio o canje. Esto ocurre entre electrones desapareados cuando se traslapan sus funciones de onda y da como resultado un decremento del valor esperado de la energía o la distancia entre ellos.

Por otro lado, valores de ancho de línea pico a pico grandes, tales como D3, D4 y el blanco son consecuencia de energía magnetostática. La energía magnetostática intrínseca del grano es el trabajo necesario para crear un arreglo particular de polos, conceptualmente descrito como el trabajo para llevar elementos diferenciales de volumen ( $dv$ ) desde el infinito, hasta su posición dentro del grano. Esta energía depende de la forma del grano.

#### 4.5 Perfilometría

En esta sección se dan a conocer los espesores de las películas delgadas medidas con el perfilómetro DEKTAK IIA Surface Profile Measuring System

Tabla 4. Resultados de perfilometría.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
D1	1.0
D2	0.7
D3	2.7
D4	0.15

Si relacionamos estos resultados con las condiciones de depósito, concluimos que el espesor disminuye con la presión. Por lo tanto, para obtener películas gruesas se debe trabajar a presiones iguales o menores a 20 mTorr.

#### **4.6 Fotoacústica**

A continuación se presentan los resultados de las mediciones fotoacústicas de las cuatro películas delgadas. Cada señal acústica fue promediada con otras 100 a la misma temperatura para minimizar el ruido, posteriormente se importaron al software MATLAB. Se tomaron mediciones cada 5°C hasta los 600°C y de regreso hasta aproximadamente 300°C. Para cada muestra se obtienen dos gráficas: correlación y estabilidad. En la gráfica de correlación comparamos cada señal con la primera, en la gráfica de estabilidad se compara cada señal con la señal anterior.

La estabilidad fotoacústica se define como la capacidad de una sustancia para mantener sus propiedades termoelásticas constantes en un intervalo de temperatura <sup>[43]</sup>. La estabilidad fotoacústica se puede pensar como una medida análoga a la estabilidad térmica del sistema, donde solo se están contemplando los parámetros térmicos y elásticos del material <sup>[25]</sup>.

El acoplamiento de las muestras con el micrófono, es mediante una varilla de cuarzo y pegamentos. El pegamento utilizado entre el silicio y el cuarzo fue una cerámica de base de agua “Autocrete Hi-Temp Ceramic Adhesive”. Es sabido por mediciones anteriores que la cerámica no sufre cambios hasta los 1400°C, con esto aseguramos que no interfiere con las mediciones. El pegamento entre el micrófono y el cuarzo fue Cianoacrilato (Kola-Loka), puesto que esta parte del arreglo se sitúa fuera del horno no se calienta y no interfiere con las mediciones.



#### **4.6.1 Resultados fotoacústicos**



A continuación se presentan la gráficas de correlación estándar (respecto a la primer medición) y la gráfica de estabilidad para la muestra D1.

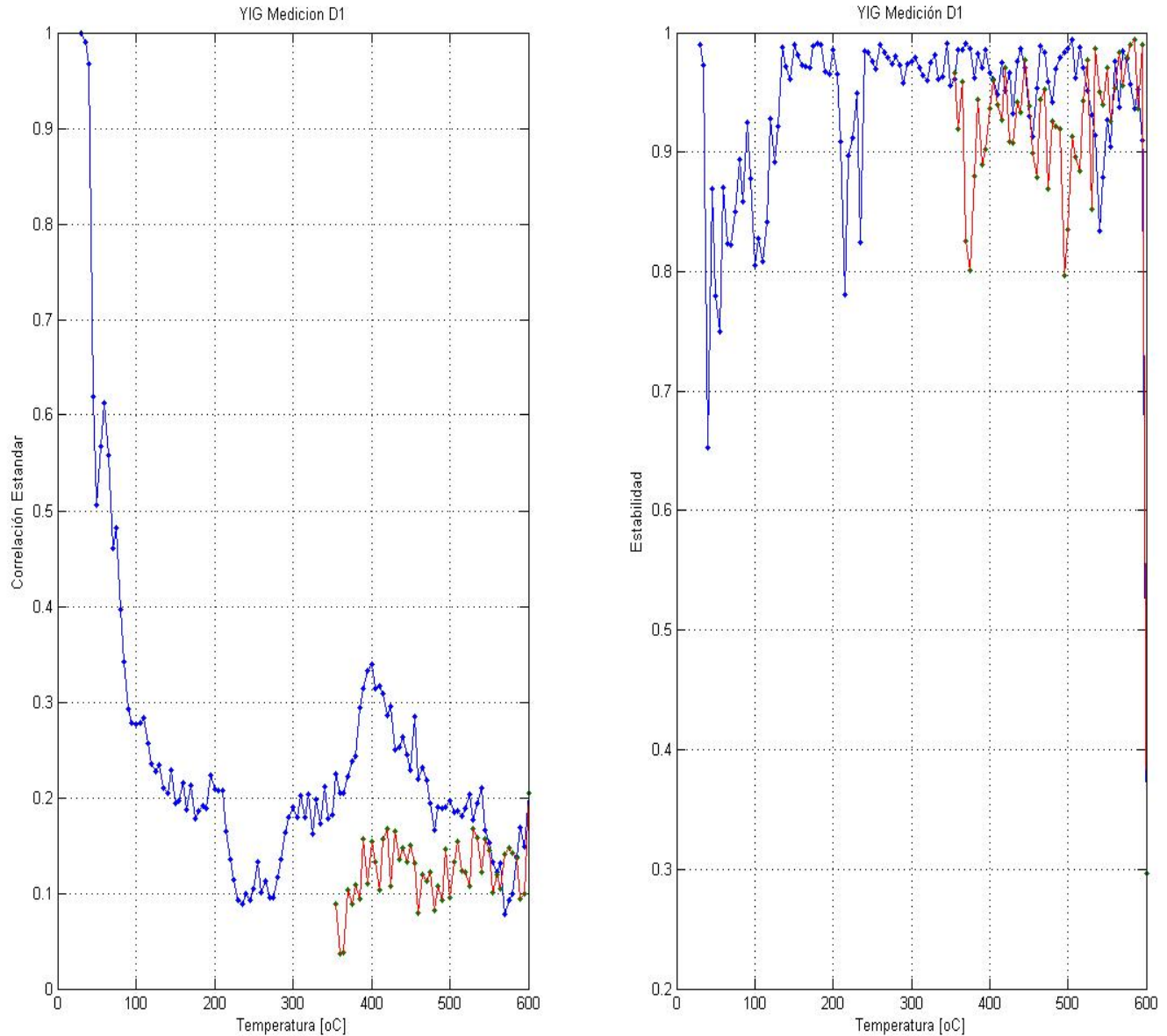


Figura 16. Resultados de fotoacústica para la muestra D1.

La caída en correlación estándar entre temperatura ambiente y 100°C se atribuye a la evaporación de agua.

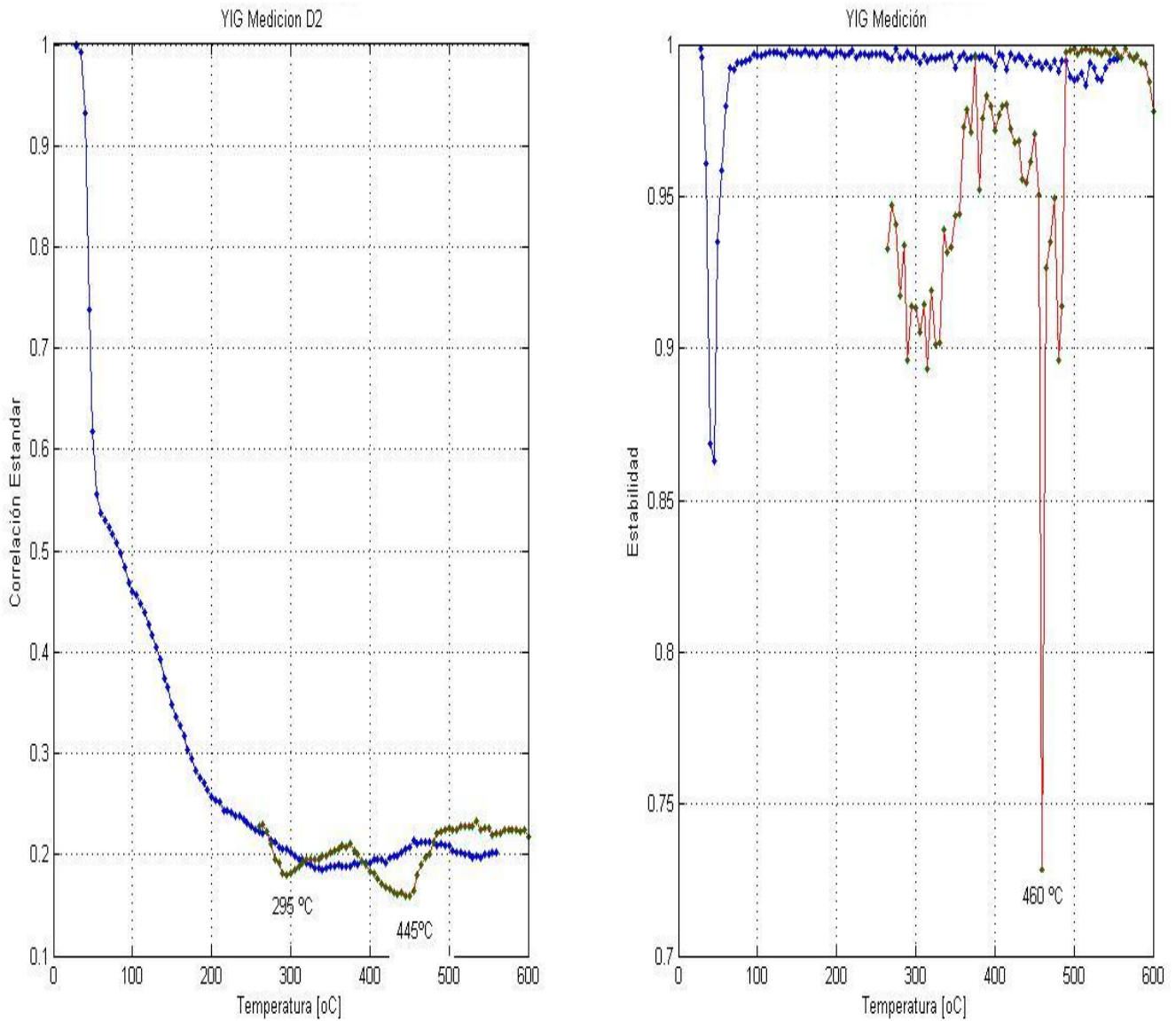


Figura 17. Resultados fotoacústicos para la muestra D2.

En la figura 17 se muestran los resultados fotoacústicos de la muestra D2, inmediatamente se observa la diferencia de ruido a la medición para la muestra D1. Al igual que en la muestra D1 se evapora en los primeros 100°C. La transición de ferrimagnético a paramagnético se aprecia durante la bajada de temperatura en la región de los 275°C – 325°C, de ser la misma temperatura de Curie la de nuestras películas a las presentadas en la introducción la esperaríamos observar a los 285 - 290°C, el mínimo de correlación nos permite situarla en 295°C. En la subida de temperatura (línea azul) se observa estabilidad excepto al

evaporarse el agua. Se realizó un acercamiento a la línea de subida sin que mostrara picos pronunciados. Por otro lado la bajada (línea roja) muestra una clara transición a los 480°C, 460°C y 435 °C. Estas transiciones se discutirán más adelante.

En la figura 18 tenemos los resultados para la muestra D3. Al igual que las dos anteriores observamos la presencia de agua en la muestra, el mismo comportamiento se observará en la muestra D4 con lo que se concluye que nuestras películas delgadas son hidrofílicas, esta conclusión es posible gracias a las caracterizaciones anteriores de los demás elementos del arreglo experimental, es decir, los demás elementos no son hidrofílicos.

La muestra D3 muestra dos picos a la bajada en la región de 275°C y 325°C, específicamente 310°C y 290°C. Este comportamiento observado en D3 y D2 nos permite afirmar que la fase del YIG se encuentra distorsionada y por lo tanto la temperatura de Curie mal localizada.

Se observa otra transición a los 525°C, suponemos que es la misma que se observa en D2 a 480°C y en D1 a 495°C. La inexistencia de este cambio de fase a la subida nos permite suponer que observamos un proceso irreversible.

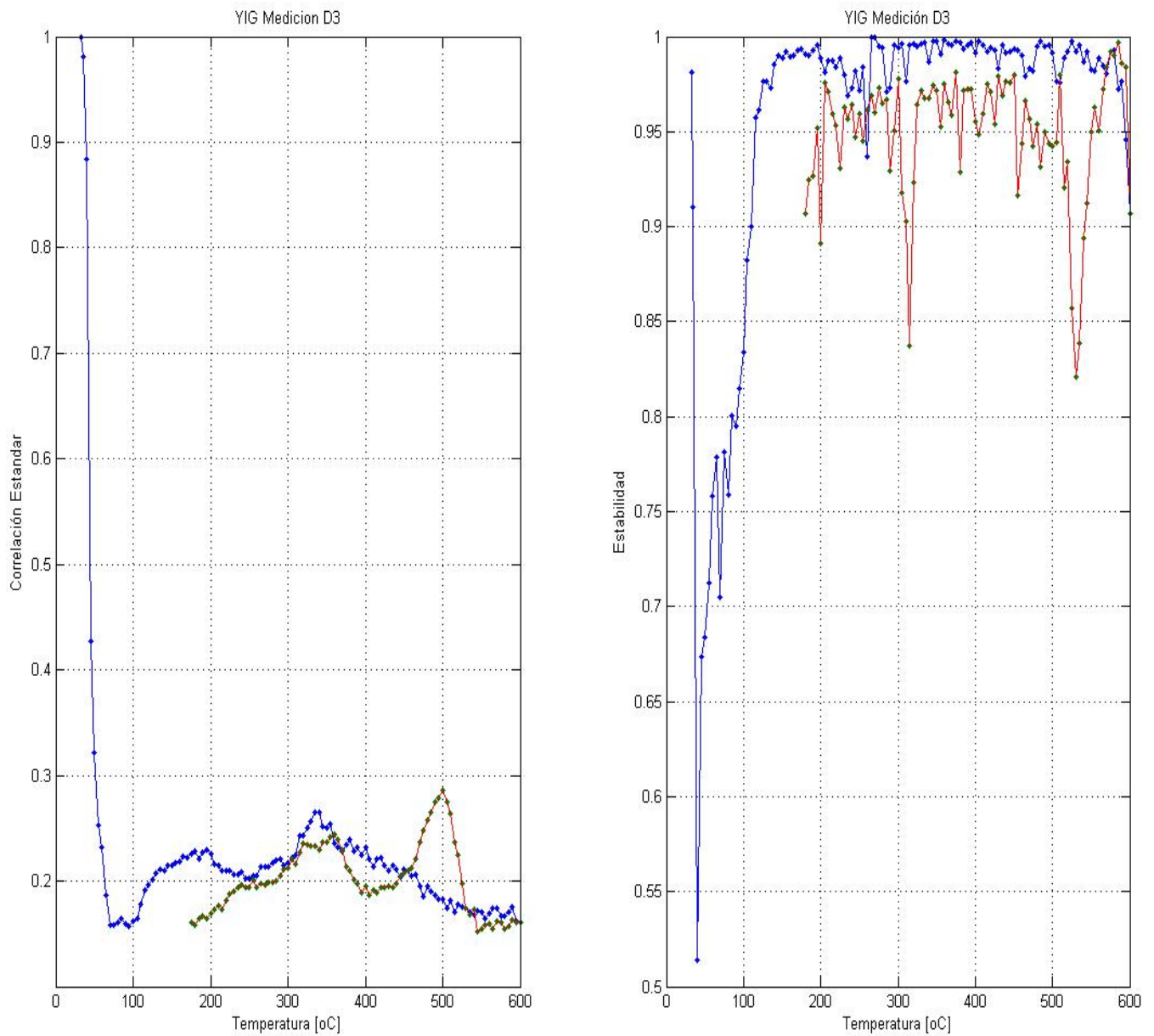


Figura 18. Mediciones fotoacústicas de la muestra D3

En la figura 19 se muestran las gráficas obtenidas para la muestra D4 se aprecia el cambio de fase a para magnético a los 300°C.

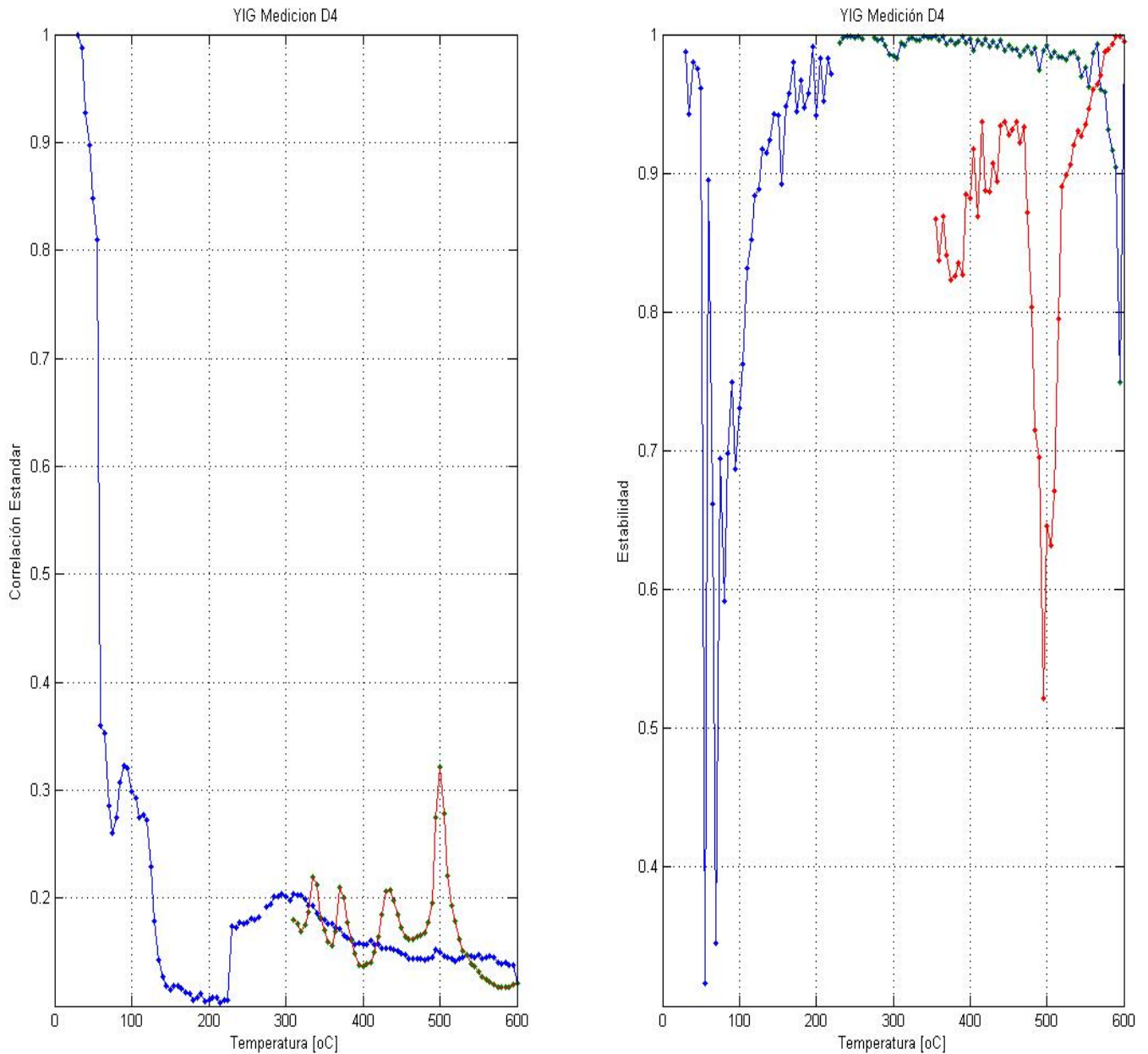


Figura 19. Medición fotoacústica de la muestra D4.

Notamos que las muestras D3 y D4 permiten apreciar la transición a paramagnético a la subida, mientras que D1 y D2 no la muestran. Este comportamiento magnético según la temperatura se relaciona con la alta resonancia de las películas D1 y D2 y baja o nula

resonancia de D3 y D4.

También se observa una transición a los 435°C, esta es muy clara en D2, y también se observa en D4 en la gráfica de correlación.

La identificación de los picos negativos en las gráficas es con cambios de fase, sin embargo, la naturaleza de cada uno de estos no puede ser resuelta únicamente con fotoacústica. Por este motivo se obtuvo la difracción de rayos X que se presenta en la siguiente sección. La inconsistencia entre los distintos espectros fotoacústicos es evidencia del resultado de las distintas condiciones de depósito, es decir, se obtienen películas con diferentes fases.

En los espectros que fueron medidos hasta los 260°C a la bajada (D2, D3) se observa la transición de paramagnético a ferrimagnético del YIG, y por ende existe YIG en nuestras películas. Las demás transiciones establecen la existencia de fases adicionales al YIG, las mediciones posteriores de rayos X, las identifican como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{YFeO}_2$ .

#### **4.4 Rayos X de las películas delgadas.**

Se realizó un análisis de difracción de rayos X de tres muestras: Silicio tipo p (sustrato) (Figura 20), YIG sobre silicio tras un tratamiento térmico igual al utilizado en la sección de caracterización fotoacústica (Figura 21) y YIG sobre silicio sin tratamiento térmico (Figura 22). A continuación se presentan los patrones de difracción:



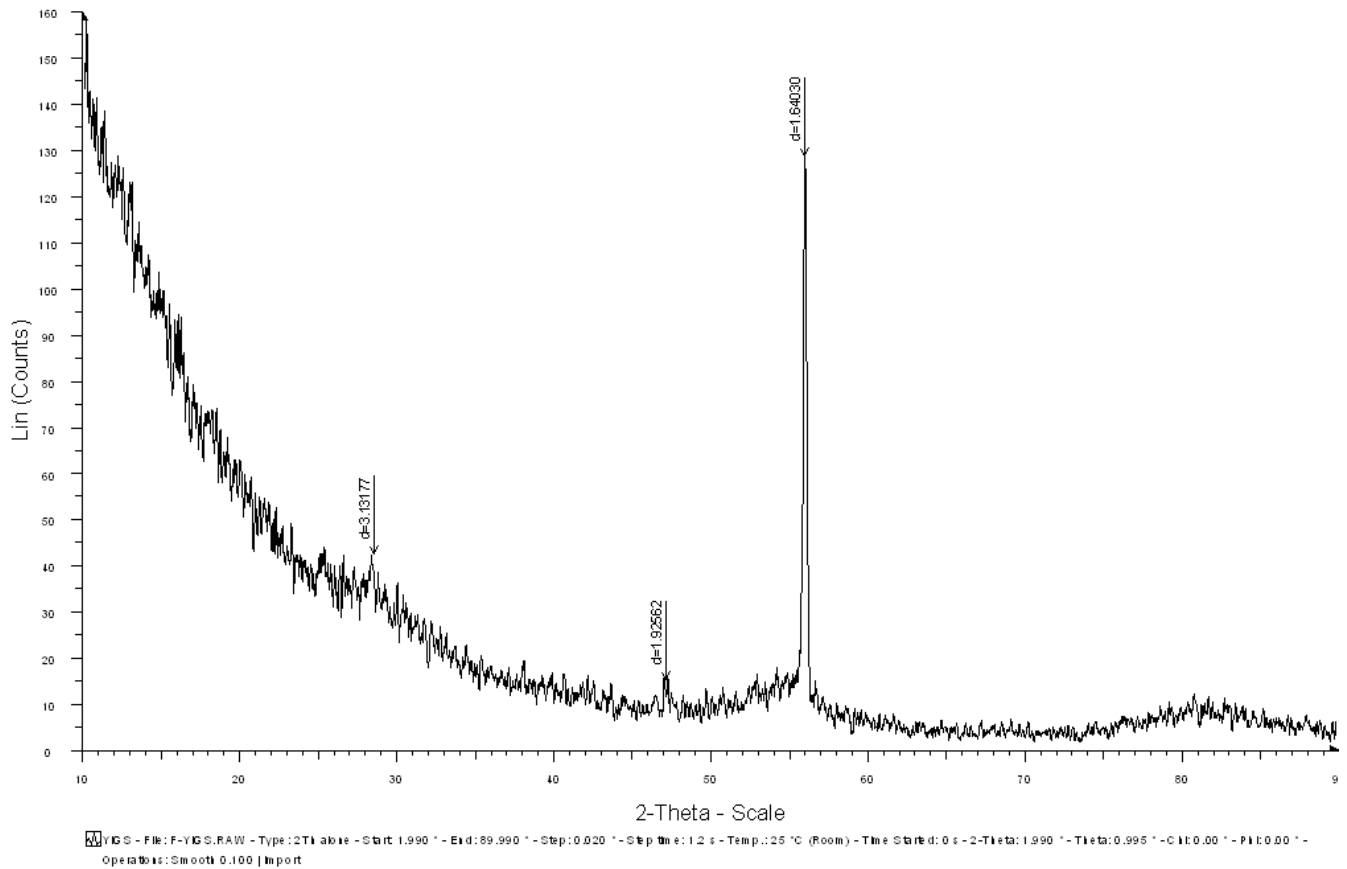


Figura 20. DRX del silicio tipo p, utilizado como sustrato para las películas de YIG.

El silicio utilizado como sustrato es dopado tipo p y presenta una dirección preferencial ( $2\theta = 56^\circ$ ) que corresponde a la familia de planos  $\{322\}$  esto se obtiene con  $d_{hkl} = 0.16403$  nm y el parámetro de red del silicio  $a = 0.54307$  nm, el resto del patrón es notablemente ruidoso debido al dopaje.

A continuación se presenta la DRX para la película sin hornear.

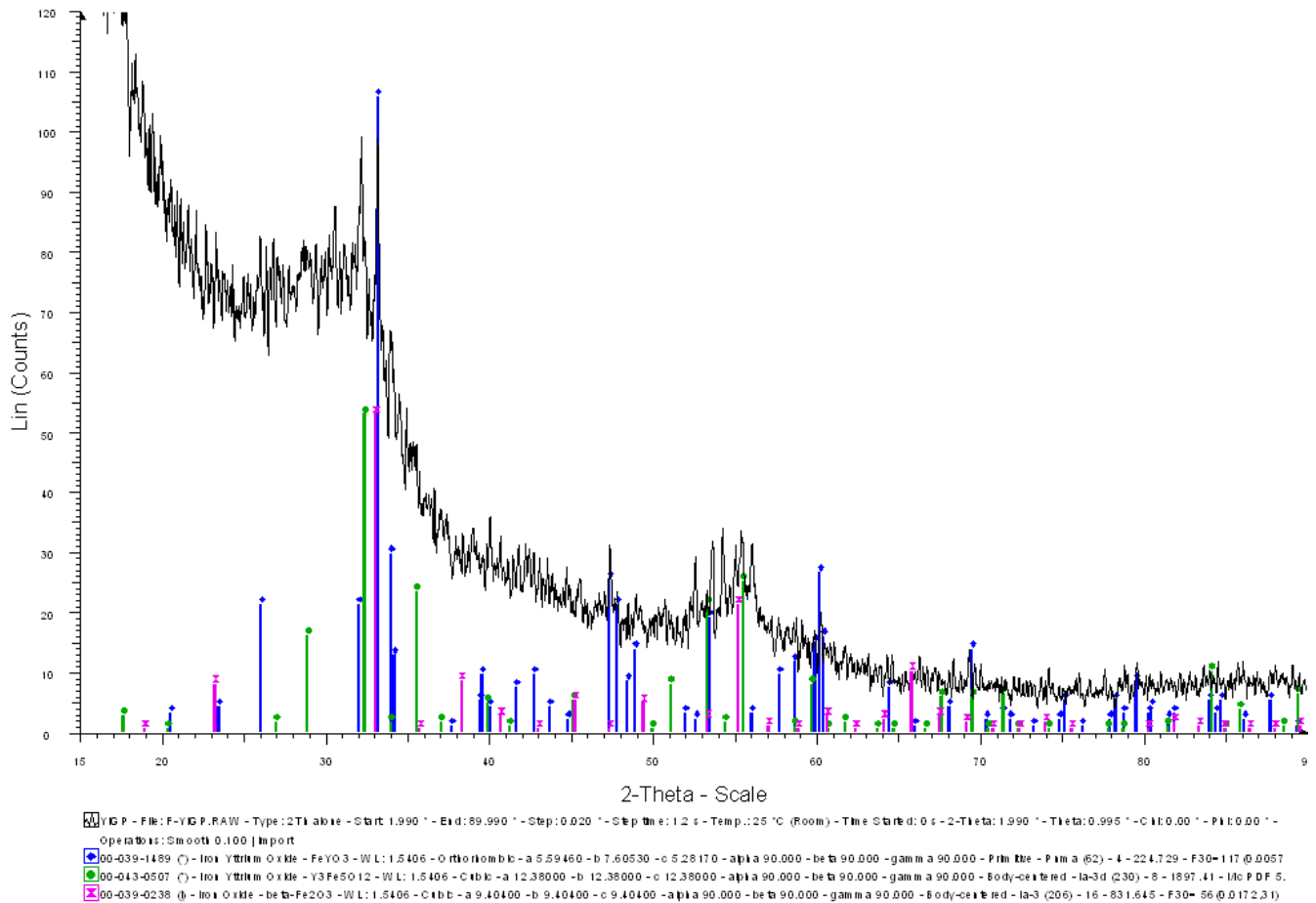


Figura 21. Difracción de Rayos X de la película sin tratamiento térmico.

Se encuentran presentes tres estequiometrías:  $\text{YFeO}_3$  que es la fase predominante,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  que es el YIG y finalmente la fase más débil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Claramente no hay una transferencia de estructura cristalina del blanco al sustrato, adicionalmente el patrón es muy ruidoso debido a la presencia de múltiples estructuras cristalinas y el sustrato de silicio dopado.

La muestra que recibió el tratamiento térmico tiene un patrón distinto, con la presencia de sólo dos estructuras cristalinas. La estructura de granate es la predominante en este caso, seguida de la estructura  $\text{YFeO}_3$ .

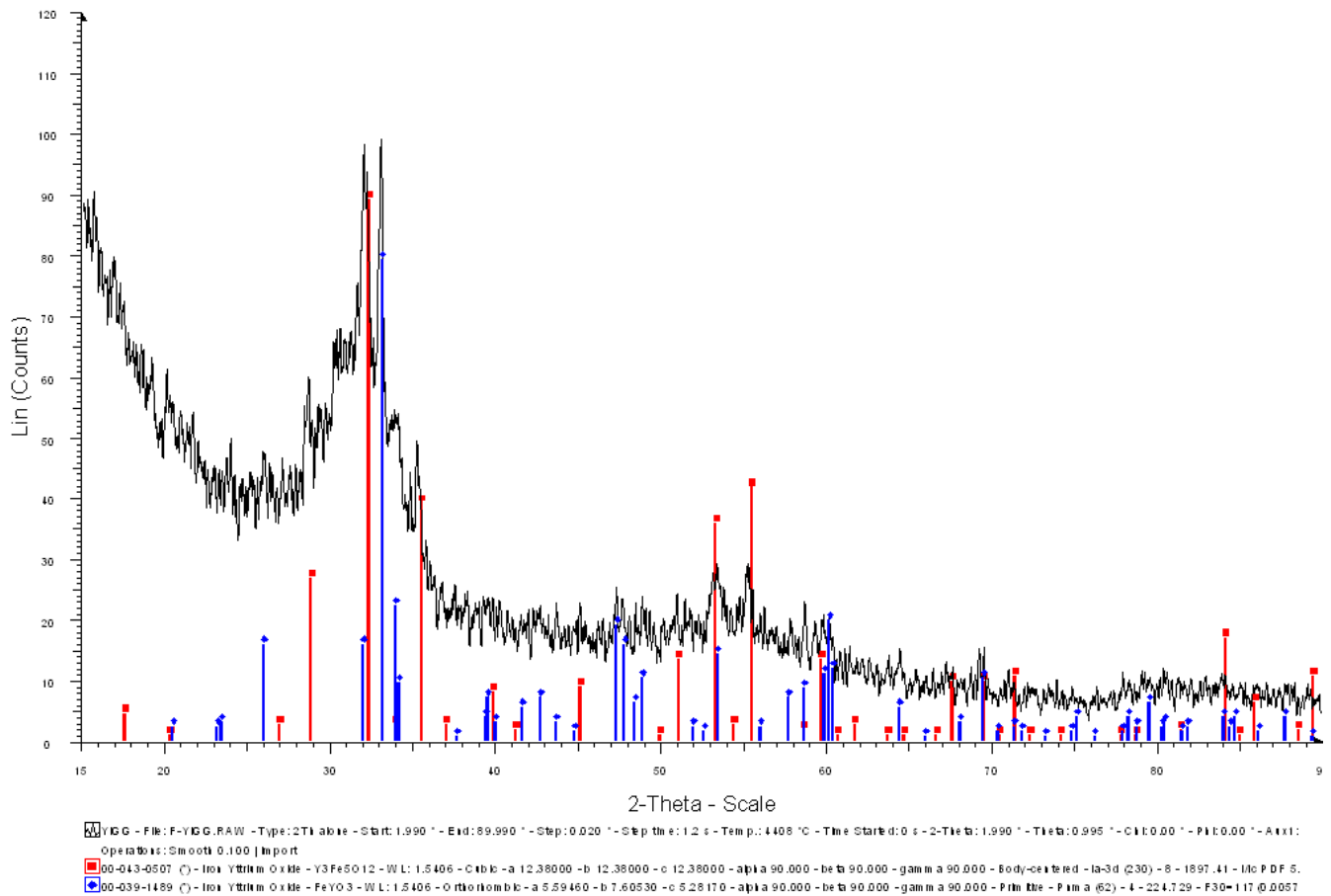
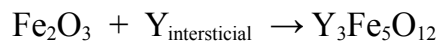


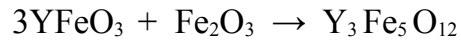
Figura 22. Difracción de Rayos X de la película con tratamiento térmico.

La ruidosidad de los patrones nos permite suponer la existencia de defectos en las fases cristalinas. Si estos defectos son átomos intersticiales o sustituciones podría haber átomos de Itrio intersticiales en la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dando la posibilidad de crecimiento de grano a la estructura ortorrómbica  $\text{YFeO}_3$ . Esta posibilidad estará determinada por la relación de átomos de Itrio por molécula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y por la entalpía de formación de esta nueva fase. Es decir:



Puesto que tras el tratamiento desaparece la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y predomina la fase de granate, concluimos que el YIG es la fase cristalina más favorable y el óxido de hierro la menos.

Otro proceso posible para realizar el crecimiento de grano de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{YFeO}_3$  a YIG es:



Esta reacción es la más intuitiva para las estequiometrías dadas.

Según nuestro patrón de difracción, el proceso no se llevó a cabo completamente debido a que persiste una segunda fase además de la fase del YIG. Esto pudiera deberse principalmente a dos motivos: (a) algún reactivo limitante, (b) insuficiencia del tiempo o temperatura de horneado. El reactivo limitante sería entonces  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , puesto que no se observa tras el tratamiento térmico.

## 5. Conclusiones

Las películas analizadas sufren cambios de fase posteriores a la temperatura de Curie ( $T_C = 290^\circ\text{C}$ ) a  $385^\circ\text{C}$ ,  $435^\circ\text{C}$ ,  $460^\circ\text{C}$  y  $485^\circ\text{C}$ ; sin embargo, la naturaleza de estos cambios no puede ser identificada utilizando sólo fotoacústica. M. Jafellicci Jr. et al. hablan de un cambio del YIG a los  $577^\circ\text{C}$  a fase ortorrómbica.<sup>[44]</sup> Las muestras fueron calentadas hasta  $600^\circ\text{C}$ , por lo tanto, es posible que la estructura cristalina del YIG sea igualmente ortorrómbica.

D. Bahadur et al. reportan también un cambio de fase entre  $477$  y  $602^\circ\text{C}$ , pero no discuten su naturaleza.<sup>[45]</sup> La localización del cambio de fase depende de las condiciones de depósito y de las impurezas. Los cambios de fase a  $385^\circ\text{C}$  y  $435^\circ\text{C}$  los atribuimos a la existencia de fases cristalinas adicionales al YIG y a polimorfismos, los cuales no son mencionados en estos trabajos y no han sido reportados previamente.

La evidencia indica que las películas producidas durante este trabajo son hidrofílicas, puesto que en todas las mediciones fotoacústicas se observa la evaporación de agua. Mediante la fotoacústica se observaron cambios de fase de las estructuras cristalinas. La compresibilidad del material es poco susceptible al cambio de la fase magnética de ferrimagneto a paramagneto, por lo cual el pico en la gráfica de estabilidad es muy débil. Esta transición se observa principalmente en la bajada de temperatura.

La resonancia ferromagnética nos permite escoger las condiciones de depósito, con presión de 20 mTorr y temperatura del sustrato de  $851^\circ\text{C}$ , como las sobresalientes de las opciones investigadas. Adicionalmente, la película D2 tiene un comportamiento magnético similar a las nanopartículas de YIG comerciales.

Los resultados de perfilometría nos permiten concluir que a bajas presiones la tasa de depósito es mayor.

## 6. Bibliografía

- [1] F. Bertaut y F. Forrat, *Compt. Rend.* 242 (1956) 382.
- [2] S. Geller y M. A. Gilleo, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 239.
- [3] Hayashi et al./ *Applied Surface Science* 197-198 (2002) 463-466.
- [4] Tatarenko et al./ *Springer Science* (2007) DOI 10.1007/s10832-007-9382-1.
- [5] J. F. Dillon, Jr et al. United States Patent Office 25 Nov. 1969 3,480,877.
- [6] Buhay, H., Adam, J.D., Daniel M.R., Doyle, N.J., Driver, M.C., Eldridge, G.W., Hanes, M.H., Messham, R.L., Sopira, M.M. Thick yttrium-iron-garnet (YIG) films produced by pulsed laser deposition (PLD) for integration applications. *Magnetics, IEEE Transactions on*, Vol 31 Issue 6, pages 3832 -3834. Nov 1995.
- [7] S. Kahl, A. M. Grishin, Enhanced Faraday rotation in all-garnet magneto-optical photonic crystal, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1438 (2004); doi:10.1063/1.1651324.
- [8] Cherepanov et al., The saga of YIG/ *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)* 229, No.3 (1993) 81-144.
- [9] R. Pauthenet, *Ann. Phys. (Paris)* 3 (1958) 424.
- [10] E. E. Anderson. *Phys Rev. A* 134 (1964) 1581.
- [11] T.D. Edmonds y R.G. Petersen, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 499.
- [12] J.E. Kunzler, L.R. Walker y J.K. Galt, *Phys. Rev.* 119 (1960) 1609.
- [13] I. Solomon, *Compt. Rend.* 251 (1960) 2675.
- [14] C. Robert, *Compt. Rend* 251 (1960) 2684.
- [15] S. Ogawa y S. Morimoto, *J. Phys Soc. Japan* 17 (1962) 654.
- [16] Deltronic Crystal, “Yttrium Iron Garnet”, 2002,  
 <[http://www.isowave.com/pdf/materials/Yttrium\\_Iron\\_Garnet.pdf](http://www.isowave.com/pdf/materials/Yttrium_Iron_Garnet.pdf)> 23.05.2012
- [17] N. Kumar, D. S. Misra, N. Venkataramani, Shiva Prasad, R. Krishnan, Magnetic properties of pulsed laser ablated YIG thin films on different substrates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volumes 272-276, Supplement 1, 2004, Pages E899-E900, ISSN 0304-8853.
- [18] N. Kumar, S. Prasad, D.S. Misra, N. Venkataramani, Mu. Bohra, R. Krishnan, The

influence of substrate temperature and annealing on the properties of pulsed laser-deposited YIG films on fused quartz substrate, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, Issue 18, 2008, Pages 2233-2236, ISSN 0304-8853.

- [19] S. D. Silliman, H.-M. Christen, L.A. Knauss, K.S. Harshavardhan, M.M.A. El Sabbagh, K. Zaki. Magnetically Tunable Microwave Filters based on YBCO/YIG/GGG Heterostructures. *J. Electroceramics* 4:2/3, 305-310, 2000.
- [20] H. M. Smith and A. F. Turner, *Appl Opt.* 4, 147 (1965).
- [21] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shareen, N. Jiswari, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, *Appl Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
- [22] Hans-Ulrich Krebs et al./ Pulsed Laser Deposition (PLD) a Versatile Thin Film Technique
- [23] S. Fähler and H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 61 (1996).
- [24] R. Castañeda-Guzmán, “Análisis de Transiciones de fase en materia condensada por fotoacústica de láser pulsado”, Tesis de Doctorado; UNAM (2002).
- [25] A. Perez-Pacheco, “Caracterización de geles por el método fotoacústico con láser pulsado” Tesis de Licenciatura; UNAM (2003).
- [26] A. Huanosta-Gutiérrez, “Temperatura de Transición Ferroeléctrica obtenida por efecto fotoacústico; La fenomenología involucrada”, Tesis de Licenciatura; UNAM (2007).
- [27] A. G. Bell “On the production and reproduction of sound by light”, *Am. J. Science*, Third Series, vol. XX, no. 118, Oct 1880, pp. 305-324.
- [28] C. K. N. Patel, y A. C. Tam (1981) “Pulsed Optoacoustic spectroscopy of condensed matter”, *Rev. Mod. Phys.* 53, 517-550.
- [29] Resnick, Halliday y Krane *Física* vol. 2
- [30] D. Jiles “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials” Ed. Chapman and Hall, (1991).
- [31] Valenzuela R. *Chemistry of Solid State Materials* No. 4 “Magnetic Ceramics”, Ed. Cambridge (1994).
- [32] L. Néel, *Ann. Phys.* **3**, (1948) 137-198.
- [33] Jose Francisco Barron Lopez, “Estudio del ordenamiento Yafet-Kittel en ferritas de Niquel-Zinc mediante resonancia Ferromagnética”, Tesis de Maestría; UNAM (2010).

- [34] K. H. J. Buschow and F. R. De Boer, “Physics of Magnetic Materials”, Kluwer Academic Publisher, (2004) N. Y. EUA.
- [35] D. Jiles, “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials”, Chapman and Hall (1991) Londres, Reino Unido.
- [36] Patnaik, P. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, 2nd ed. McGraw-Hill, 2004.
- [37] Wikipedia, Precipitado.
- [38] Zumdahl, Steven S. *Chemical Principles*. 4<sup>th</sup> ed. New York: Houghton Mifflin Company, 2005.
- [39] Wolf W.P. And Rodriguez G. P. J. *Of Appl. Phys.* 29 [1], 105-107, 1958.
- [40] H. Buhay, J. D. Adam, M. R. Daniel, N.J. Doyle, M. C. Driver, G. W. Eldridge, M. H. Hanes, R. L. Messham and M. M. Sopira, Thick Yttrium-Iron-Garnet (YIG) Films Produced by Pulsed Laser Deposition (PLD) for Integration Applications, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 31, No. 6, November 1995.
- [41] Momentive Performance Materials Quartz, Inc “Table of Typical Physical Properties, Type 214 Fused Quartz”, *Fused Quartz Properties & Usage Guide*, 1995  
<<http://www.quartz.com/gedata.html#table>>, 23.05.2012
- [42] “Crystal Quartz (SiO<sub>2</sub>) and Fused Silica”  
<[http://www.mt-berlin.com/frames\\_cryst/descriptions/quartz%20.htm](http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/quartz%20.htm)>, 23.05.2012
- [43] Rosalba Castañeda Guzmán, Santiago J. Péres Ruiz, Mayo Villagrán, José M. Saniger Blesa, “Thermal Stability and Phase Transitions by Photoacoustic Signal Analysis” *Analytical Sciences*, April 2001, Vol 17 special Issue 2001. The Japan for Analytical Chemistry.
- [44] M. Jafellici Jr., R.H.M. Godoi, Preparation and characterization of spherical yttrium iron garnet via coprecipitation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volumes 226-230, Part 2, May 2001, 1421-1423.
- [45] D. Bahadur, D. Chakravorty, D. Chattopadhyaya, S. Datta, S. K. Khan, S. Mitra, S. Ram, D. Roy, K. Sengupta, Properties of YIG-based magnetic glass-ceramics with different nucleating agents. *Journal of Materials Science*, **21**, (1986) 2793-2797.