

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS
DELGADAS DE
 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ POR MEDIO DE LA TECNICA DE
PULVERIZACION CATODICA**

FELIPE ANDRÉS GARCÉS PINEDA

UNIVERSIDAD DEL QUINDIO
PROGRAMA DE QUIMICA, FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y
TECNOLOGIAS,
PROGRAMA DE QUIMICA
ARMENIA
Enero, 2008

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE
 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ POR MEDIO DE LA TECNICA DE PULVERIZACION
CATODICA**

FELIPE ANDRÉS GARCÉS PINEDA

Documento presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

DIRECTORA

AMINTA MENDOZA BARON Ph. D.

UNIVERSIDAD DEL QUINDIO

PROGRAMA DE QUIMICA, FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y
TECNOLOGIAS,

PROGRAMA DE QUIMICA

ARMENIA

Enero 2008

AGRADECIMIENTOS

A mi madre y abuela, Gloria Inés Garcés y Maria Aleida Pineda, A mis hermanos, Cristian Camilo Garcés y Julith Paulin Mejia. Por todo el apoyo, cariño y esfuerzo entregado durante este proceso de formación académica.

A la profesora Aminta Mendoza, directora del proyecto y al profesor Octavio Guzmán, por la confianza depositada en mi, y el soporte académico en este ultimo año de labores, en el grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras, de igual forma para todos los integrantes del grupo de investigación (Oscar , Fabián , Daniel , Carlos , Hugo , Martha , Ángela, Diego, Viviana y Germán), pues sin sus opiniones y compañía durante este tiempo, el camino hubiese sido difícil y tortuoso.

Al grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras del programa de Física, de la Universidad del Quindío, por permitir el desarrollo del trabajo y la consecución de los objetivos a través de la infraestructura de este y la componente intelectual de todo un grupo de profesionales que hicieron de este un ambiente académicamente sano y productivo.

Al Profesor Jacobo Santamaría, y a su grupo de Física de Materiales Complejos (Javier, Souhaier, Alberto, Carlos y Flexo) de la Universidad Complutense de Madrid España, por permitirme la entrada a su laboratorio durante dos meses, para el desarrollo de gran parte del proceso de investigación, de igual forma para el CAI de Microscopia y el CAI de rayos X de esta universidad, por la facilitación de los respectivos equipos para la caracterización del material.

Al profesor Pedro Prieto y su Grupo de Películas Delgadas de la Universidad del Valle, por permitirme un primer acercamiento a los equipos de crecimiento y caracterización de películas delgadas en las instalaciones de este.

A la Universidad del Quindío por el apoyo financiero recibido, durante la estancia de investigación en la universidad Complutense de Madrid en España.

A todos los compañeros que recorrieron este camino de cinco años por las aulas de clase, que apoyaron y aportaron a este proceso de formación, muchas gracias por haber permitido el acceso a su espacio de vida académica.

A Todas las personas que hacen parte de Quimbaya Solidaria, por prestarme tan grande apoyo durante mi formación académica, en especial a Amanda Murillas.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
3. JUSTIFICACIÓN.....	7
4. OBJETIVOS.....	8
4.1 OBJETIVO GENERAL	8
4.2 Objetivos Específicos	8
5. ESTADO DEL ARTE	9
5.1 MATERIALES CERÁMICOS	9
5.1.1 Estructuras presentes en materiales cerámicos.....	9
5.2. LAS FERRITAS.....	11
5.2.1 Ferritas hexagonales	12
5.2.2 Ferritas tipo Granate	13
5.2.3. Ferritas espínelas	14
5.2.4 Espínelas Normales e Inversas	15
5.3 FERRITAS DE NiZn	16
5.4. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO	22
5.4.1 Origen del momento magnético	22
5.4.2 Propiedades y fases magnéticas.....	23
5.4.3 Clasificación de los materiales magnéticos.....	24
5.4.4 Dominios magnéticos e histéresis magnética	31
5.4.5 Histéresis magnética	32
5.5. PELÍCULAS DELGADAS: CARACTERIZACIÓN Y FABRICACIÓN.....	34
5.5.1 Tipos de crecimiento	34
5.5.2 Tensión de desacople en la interfase	36
5.5.3. La técnica de Pulverización catódica.....	38
5.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	42
5.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	42

5.6.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	48
5.6.3 Sistema de medida MOKE	51
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	54
6.1 FABRICACIÓN	54
6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	59
6.2.1 Obtención de los difractogramas	59
6.2.2. Difracción de rayos X (ángulo alto)	60
6.2.3. Difracción de rayos X (ángulo bajo)	65
6.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	69
6.3.1 Descripción cualitativa de las superficies.....	70
6.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	72
6.4.1 Obtención de las curvas de Histéresis	72
7. ANALISIS Y RESULTADOS	76
7.1 Caracterización cristalográfica del Sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	76
7.1.1. Efecto de la temperatura (serie No 1).....	76
7.1.2. Efecto de la temperatura para diferentes sustratos (serie No 2)	77
7.1.3. Efecto del tiempo de deposición (serie No 3)	79
7.2 CONFIRMACIÓN DE LA FASE ESPÍNELA.....	79
7.3 CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE RED	80
7.4 CÁLCULO DE ESPESOR (FORMALISMO DE SNELL).....	86
7.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	88
7.6 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	92
8 CONCLUSIONES.....	92
ANEXO 1	101
ANEXO 2	104
REFERENCIAS	109

1. INTRODUCCIÓN

En el último siglo el magnetismo adquirió gran importancia como herramienta de almacenamiento de información (memorias magnéticas), en el uso de transformadores, motores, inductores, sensores, etc. En la última década adquirió relevancia para aplicaciones en medicina mediante la fabricación de películas delgadas de material orgánico, en este caso de polímeros de quitosan con el objetivo de reemplazar partes estructurales en sistemas vivos. [1]

Las ferritas son materiales de alto interés en la investigación y en aplicaciones tecnológicas. Son un material con alta temperatura de Néel, lo que los hace útiles en diversos dispositivos, como es el caso de cabezas lectoras, memorias magnéticas, antenas de alta frecuencia [2], etc. Las técnicas empleadas en la fabricación de estas películas son múltiples, entre ellas: la ablación láser[3] electrodeposición[4], método cerámico[5], spray[6], pulverización catódica[7]. Esta última se utilizó en el desarrollo de este trabajo.

Se ha observado, que los parámetros de deposición, son un factor fundamental en el comportamiento magnético de las películas fabricadas. Durante el desarrollo de este trabajo se trató de obtener los Parámetros óptimos de crecimiento, que garanticen excelentes propiedades cristalográficas, y homogeneidad de la fase, por lo tanto se pretendió explicar el comportamiento magnético del material a partir de las propiedades morfológicas de las películas ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Para obtener información acerca de estas propiedades en el material, se utilizaron diversas técnicas, para obtener la información concerniente, al tamaño de grano, topografía de la superficie de la película, parámetros de red, espesores de la película delgada y la caracterización magnética. Teniendo en cuenta todos estos factores antes

mencionados, se utilizaron diversas técnicas de caracterización como: un microscopio de fuerza atómica (AFM), el análisis por medio de Difracción de rayos X, en ángulo alto y en ángulo bajo (DRX) y finalmente la caracterización magnéticas se obtuvo por el sistema magneto-óptico Kerr.

Este trabajo lleva la estructura propuesta para trabajos de grado del programa de Química de la Universidad del Quindío. En las secciones 1-4, se presentan la introducción, el planteamiento del problema, la justificación, y los objetivos. En la sección 5-7 , se hace una presentación de los fundamentos teóricos, tanto de la fabricación como de las propiedades cristalográficas, morfológicas y magnéticas. En el numeral 8 se presenta la parte experimental (proceso de fabricación y caracterización). Finalmente se presentan los resultados en la sección 9 y las conclusiones en la sección 10.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las propiedades cristalográficas, morfológicas y comportamiento magnético, en películas delgadas, se ven afectadas por los parámetros utilizados en el proceso de fabricación. Debido a esto se buscó identificar las mejores condiciones de fabricación para la obtención de películas delgadas epitaxiales altamente cristalinas, y su efecto sobre sus propiedades magnéticas. Estos resultados experimentales se compararon con los reportados por otros investigadores, para así tener una comprensión más alta del comportamiento del material de estudio, y a su vez estos servirán de apoyo para el entendimiento de otros fenómenos que son de gran interés para la industria.

3. JUSTIFICACIÓN

El estudio de ferritas de NiZn es de gran interés en aplicaciones tecnológicas, en particular en transformadores de alta frecuencia, como inductores en circuitos de electrónica y diversas aplicaciones de sensores.

El tema propuesto se enmarca en el área de los materiales, y permite una formación interdisciplinaria, en la solución de problemas investigativos, como el aquí presentado, lo cual permite ampliar una visión en el área de la investigación.

Este trabajo de grado surge del proceso de formación investigativa desarrollado durante el último año, en el grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras de la Universidad de Quindío.

Lo anterior permitirá la aplicación de conocimientos previos, que permitirán a futuro el desarrollo de nuevos procesos que desencadenarán grandes oportunidades, tanto para el profesional involucrado, como para la región dado que este trabajo ha sido desarrollado en el marco de un Proyecto de Investigación de la Universidad del Quindío.

La posibilidad de haber desarrollado parcialmente este trabajo en convenio con un Grupo de Investigación de la Universidad Complutense de Madrid, deja abierta la posibilidad de intercambios futuros para estudiantes o docentes de nuestra Institución.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

- Encontrar las condiciones de crecimiento como temperatura, presión, distancia blanco sustrato y potencia que permitan optimizar las propiedades magnéticas de las películas delgadas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por medio de la técnica de pulverización catódica.

4.2 *Objetivos Específicos*

- Caracterizar estructuralmente el material obtenido por Difracción de rayos X y estudiar su morfología por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).
- Evaluar magnéticamente las películas por medio del Efecto Magneto-óptico Kerr.

5. ESTADO DEL ARTE

5.1 MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos se obtienen, por lo general, mezclando los óxidos metálicos y luego sometidos a presiones y temperaturas altas para su sinterización. Según la cantidad de iones metálicos presentes en el material, se obtienen diferentes tipos de estructuras cristalinas. La conformación propia de cada estructura incide directamente sobre las propiedades macroscópicas del material y, por lo tanto, sobre el tipo de aplicaciones en las cuales son utilizados [8].

El grado de complejidad en la estructura del material aumenta a medida que más cationes son ubicados en la red cristalina. En el caso de una red cúbica, las posiciones de los cationes son responsables por la creación de diferentes simetrías y por la clasificación de grupos cristalinos (35 grupos espaciales), así como por la existencia de tres tipos de redes cristalinas como son: la cúbica centrada en las caras (FCC), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC), y el empaquetamiento hexagonal (HCP) [9]. A continuación se describen los tipos de estructuras más generales, presentes en los materiales cerámicos, dentro de los cuales se enmarcan las ferritas, objeto de este estudio.

5.1.1 Estructuras presentes en materiales cerámicos

Según el tipo de cationes y aniones presentes en la estructura y las interacciones que ocurran en el sistema cristalino, los materiales cerámicos se dividen en dos clases de compuestos, óxidos binarios y estructuras complejas como compuestos iónicos binarios.

La disposición de los átomos y su radio iónico determinan el tipo de estructura cristalina, que coincide con los números de coordinación de la molécula, en la Fig.1, se muestra la celda unitaria del cloruro de cesio (CsCl), con una estructura cúbica centrada en el cuerpo y un número de coordinación de 8. y en la fig.2. Se observa la estructura de una fluorita donde el calcio es coordinado por el ión fluoruro, presentando un número de coordinación 8, y una estructura cúbica simple. [8]

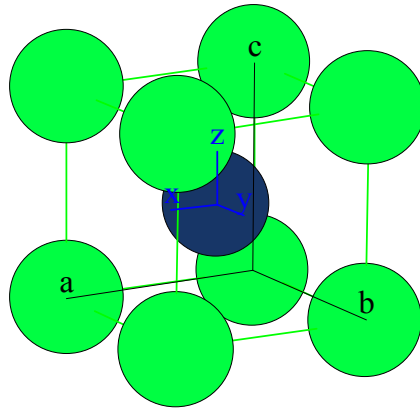


Figura 1. Estructura del cloruro de cesio, en donde el verde representa al Cl y el azul al Cs.

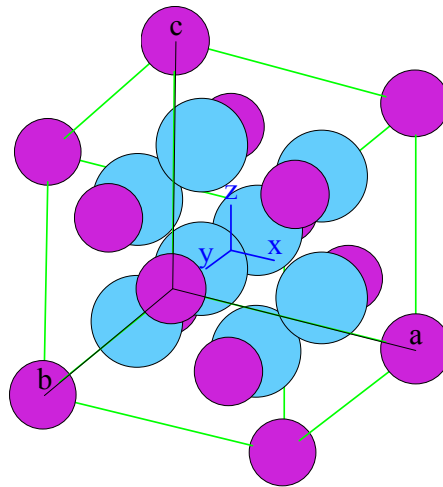


Figura 2. Estructura del difluoruro de calcio (CaF_2) en donde el violeta representa al Ca y el azul al F.

Los materiales con estructura compleja presentan más de un catión metálico, o el mismo catión con diferentes valencias en la red. Estas estructuras se representan con la fórmula condensada $A_mB_nX_p$ donde A y B representan los cationes metálicos y X el anión correspondiente. Un ejemplo de este tipo de estructura se observa en la Fig.3 y 4 que corresponden a perovskitas y espínelas respectivamente, las cuales son empaquetamientos cerrados de oxígeno con intersticios geométricos, donde se ubican los diferentes cationes metálicos que son coordinados por la red de oxígenos.[10]

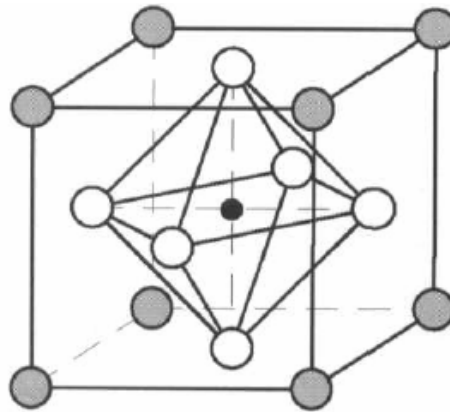


Figura 3. Estructura perovskita. La esfera oscura corresponde al Ti^{+4} , la gris corresponde a Ca^{+2} y la blanca a O^{-2}

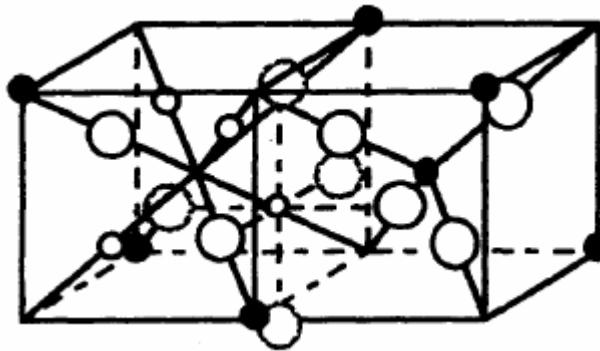


Figura 4. Estructura espínela. La esfera grande corresponde al Ión oxígeno (O^{2-}), la blanca pequeña al Ión metálico en sitio octaédrico y la negra al Ión metálico en sitio tetraédrico

5.2. LAS FERRITAS

Este tipo de materiales, como su nombre lo indica, están conformados a partir de óxidos de hierro, los cuales presenta geometrías diferentes. La ferrita más conocida desde la antigüedad es el óxido ferrico-ferroso, con fórmula química $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [11], las propiedades de estos materiales cambiarán con el tipo de elemento que sustituya el ión ferroso (Fe^{+2}) en la red cristalina formada por aniones correspondientes a la fórmula molecular. La propiedad fundamental de las ferritas está determinada por su alta resistividad, que es del orden de 10^{14} ohm-cm. Esto se debe a que los electrones están localizados alrededor de cada ión, a diferencia de un metal en el que se dispone de electrones libres. Este hecho garantiza una aplicación que es imposible lograrla con un

metal magnético, pues en un metal a medida que aumenta la frecuencia de trabajo, las propiedades magnéticas decaen rápidamente porque aumentan las pérdidas por conducción, mientras en las ferritas las propiedades magnéticas se conservan hasta frecuencias de trabajo del orden de 100MHz. [12,13].

La fórmula general de las ferritas es $MO.Fe_2O_3$ donde MO, representa la combinación de dos o más óxidos metálicos divalentes; la adición de diferentes cantidades molares de los óxidos semejantes, resultando en la variación de las propiedades físico-químicas del material [14].

Según el tipo de fase cristalina en la estructura de la ferrita, se clasifican en tres grupos: Ferritas hexagonales, granates y espínelas [12].

5.2.1 Ferritas hexagonales

La estructura cristalina de este material está básicamente conformada por un empaquetamiento cerrado de oxígenos dispuestos en capas con la siguiente secuencia ABABAB, los cuales se orientan uno sobre otro conformando una red cúbica de aniones[15] como se observa en la fig.5.

La estructura cristalina y el comportamiento magnético de las hexaferritas son notablemente complejas, la ferrita más simple y más importante comercialmente es la de $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, la cual es conocida como magnetoplumbita y por esta razón las ferritas hexagonales son algunas veces llamadas magnetoferritas, Su fórmula química general es $BaM_2Fe_{16}O_{27}$, siendo M un ión bivalente como cobalto, estroncio, zinc o magnesio, o una combinación de ellos.

Excepto por las interacciones de superintercambio, el comportamiento magnético en esta ferrita es netamente dominado por el movimiento de paredes de dominio. Uno de los atributos más importantes de estas ferritas son sus altas constantes de anisotropía magneto cristalina, y por esta razón son utilizadas en la fabricación de dispositivos magnéticamente duros con alto campo coercitivo [16]. En la figura 5 se observa la estructura general de las hexaferritas, la cual es un empaquetamiento cerrado hexagonal (*Hcp*).

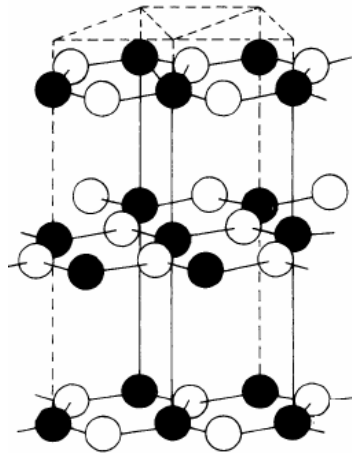


Figura 5. Estructura general de ferritas hexagonales (*Hcp*)

5.2.2 Ferritas tipo Granate

La fórmula general de la ferrita granate es $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ y se caracteriza por tener tres tipos de sitios geométricos en su estructura. Como se observa en esta celda unitaria (ver fig. 6), está compuesto por un sitio octaédrico, uno tetraédrico y dos dodecaedros. En el caso de la estructura de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ se compone de 24 cationes Y^{+3} ubicados en los sitios dodecaédricos, 24 iones Fe^{+3} ubicados en los sitios tetraédricos y 16 Fe^{+3} restantes se ubican en los sitios octaédricos.

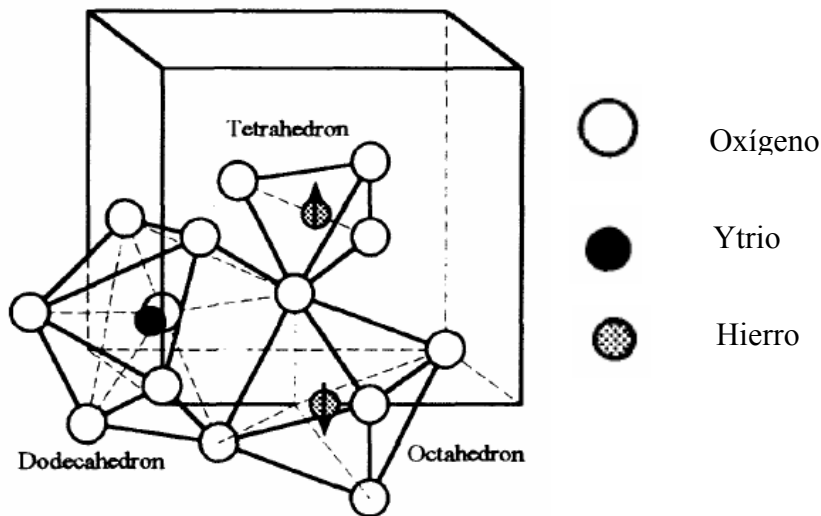


Figura 6. Celda unitaria de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, tipo granate.

Las propiedades magnéticas de estos materiales son muy amplias, ya que los tres sitios cristalográficos que posee, están disponibles para la sustitución de diferentes cationes con varios estados de valencia, por ejemplo las sustituciones de Al O Ga en los sitios octaédricos, puede disminuir la magnetización del material y la sustitución de elementos de tierras raras en el sistema cristalino genera un incremento en la anisotropía [17].

5.2.3. Ferritas espínelas

Esta estructura es derivada del mineral espínela (MgAl_2O_4 o $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), que fue observada por Bragg en 1915. En su estructura, el ordenamiento de los iones oxígeno se disponen de tal forma que se crean capas de oxígeno, las cuales se ubican una sobre otras generando así un empaquetamiento cúbico cerrado con una distribución ABABAB [9,11].

En este empaquetamiento cúbico se forman dos tipos de sitios geométricos en los cuales se ubican iones polivalentes de manera regular; la estructura de una espínela normal es representada con la fórmula AB_2O_4 , donde A y B representan los cationes metálicos en la estructura, en ésta se ubican cationes de la misma especie pero estos pueden diferir en sus valencias como por ejemplo la Magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), o también se ubican diferentes cationes, como ejemplo se encuentra la ferrita de MnZn, ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$).[18]

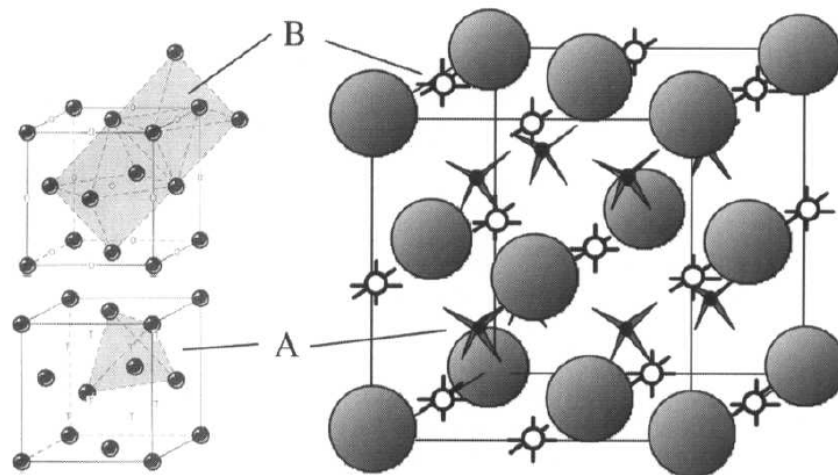


Figura 7. Estructura espínela. A (sitio tetraédrico), B (sitio octaédrico)

La espínela en su celda unitaria posee 32 átomos de oxígeno que forman sitios de dos tipos A y B: el sitio A es coordinado por 4 átomos de oxígeno cercanos, formando una estructura geométrica denominada tetraedro, en este lugar se posicionarán los cationes con carga +2 y en los sitios B que son coordinados por 6 átomos de oxígeno forman un sitio octaédrico, en este es posible encontrar cationes con carga +3. [19]. Este tipo de estructura se observa en la Fig.7

5.2.4 Espínelas Normales e Inversas

En esta celda unitaria de 32 átomos de oxígeno, se encuentran 64 sitios tetraédricos y 32 octaédricos, de estos 64 sitios tetraédricos sólo 8 serán ocupados por cationes divalentes y de los 32 sitios octaédricos, 16 serán ocupados por los iones metálicos trivalentes, si esto se presenta en una espínela normal, la carga positiva de los tetraedros sería $8(+2)=+16$, y adicionándole la carga de los octaédricos $16(+3)=+48$, resulta un total de +64, esto es balanceado con la carga neta de los iones oxígenos que es $32(-2)=-64$, por lo tanto el sistema está eléctricamente neutro y esto podría ser un argumento valido para concluir el porqué se necesita el doble de sitios octaédricos que tetraédricos para una ferrita espínela normal que es representada por la siguiente fórmula estructural, $(A)[B]_2O_4$, donde los corchetes representan los átomos en los sitios octaédricos y los paréntesis los sitios tetraédricos [20].

La espínela inversa se describe con la siguiente fórmula $(B)[A,B]O_4$. En esta se hallan ocupados la mitad de sitios tetraédricos que octaédricos, igual que en las espínelas normales, pero la mitad de cationes divalentes han sido reemplazados por iones trivalentes en el sitio tetraédrico y en los sitios octaédricos se ubica la otra mitad de iones trivalentes restantes más los cationes divalentes ya presentes. Sin embargo, por lo general la ubicación de los cationes variará según las condiciones en que se encuentre el sistema cristalino, para detectar estas fracciones en los sitios geométricos, se utiliza el parámetro de inversión (δ); que para las espínelas normales tiene un valor de 0 y para las espínelas inversas un valor de 1. La fórmula estructural teniendo en cuenta el parámetro de inversión es: $(A_{1-\delta}B_\delta)[A_\delta B_{2-\delta}]O_4$.

$\delta]O_4$. [21]. En donde A pueden ser algunos elementos iónizados como el Zn, Ni, Mn, Co y Cu, y los B suelen ser Fe, Al y Cr.

La preferencia de estos sitios en la espínela por los diferentes cationes, además de estar determinada por la distribución de cargas en los sitios para la neutralidad eléctrica, se tienen en cuenta otros parámetros, como lo son el radio iónico de los diferentes iones, el tamaño de los intersticios, la temperatura del sistema y la preferencia de orbital según sea el número específico de coordinación [8].

5.3 FERRITAS DE NiZn

Estas ferritas se describen mediante la fórmula $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ y son usualmente preparadas por medio de métodos cerámicos convencionales, en donde se utilizan los óxidos como materiales precursores, para la obtención del material final [22] en forma denominada policristalina. La morfología final, dependiendo de la técnica empleada, puede ser película delgada, nanopartícula, material en bloque, (como en el caso de métodos cerámicos) etc. Cada una de estas presentaciones finales les otorgan características físicas y químicas propias, por lo cual se debe elegir la técnica adecuada, según la aplicación deseada. Entre las técnicas más conocidas se incluyen: la precipitación por microemulsiones[23], ablación láser[3], pulverización por pirolisis[24], pulverización catódica[25] y precursores químicos como sales de citrato [19]. En todos los casos se debe verificar que la estructura obtenida corresponda a la estructura espínela, lo cual se puede realizar por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX). En la figura 8 se observa la formación de la fase espínela de una ferrita de NiZn, obtenida por medio de precursores de citrato-etilenglicol [19], En esta figura se muestra la presencia del pico de DRX característico con una orientación cristalográfica (311), y una ubicación en el eje de 2θ a 35.36° , confirmando que el método de preparación utilizado por este autor, fue el óptimo para la obtención de la fase estructural.

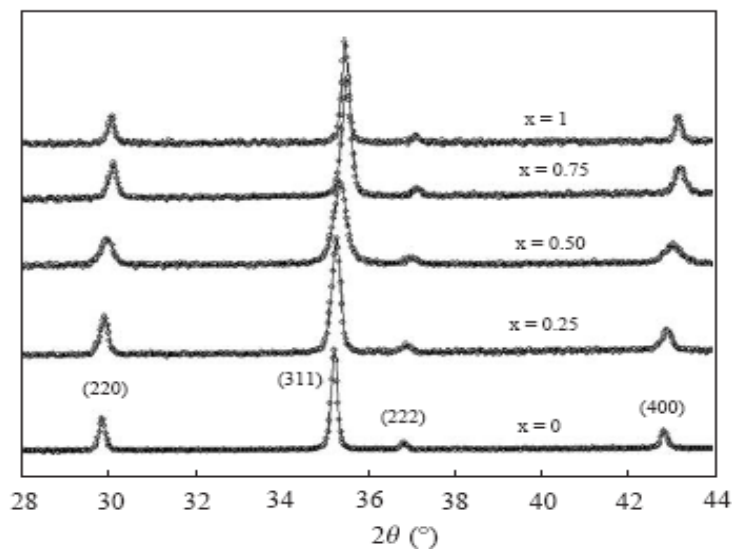


Figura 8. Espectro DRX del sistema $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con variación en la composición X [19]

En el espectro de difracción de rayos X se observa también un leve aumento hacia valores altos de 2θ , indicando una variación en el parámetro de red, debido al aumento de la concentración de Ni^{+2} en el compuesto.

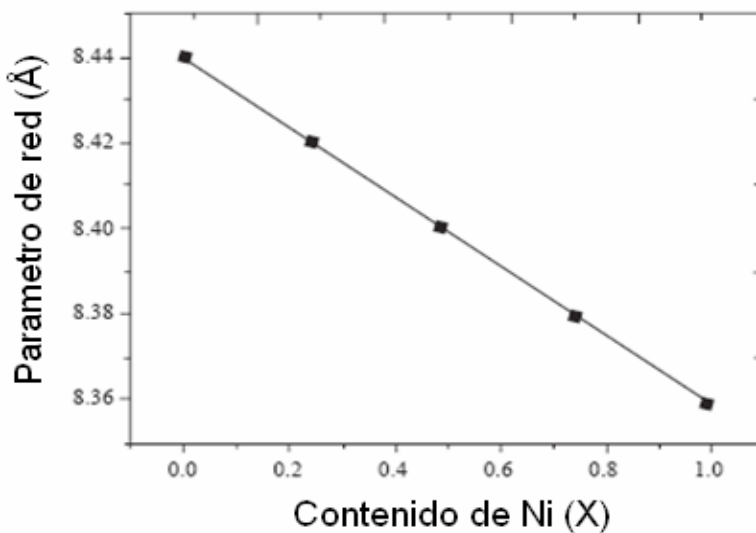


Figura 9. Variación del parámetro de red con el contenido de Ni (X) en la ferrita $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. [19]

En la figura 9, se observa la dependencia del parámetro de red con la variación de la concentración de Ni en el compuesto, esta tendencia monótona se explica por el radio

iónico del catión Ni^{+2} (0.69 Å), ya que a medida que la concentración de este es mayor, el parámetro de red disminuirá proporcionalmente, de esta manera puede explicarse el corrimiento de los picos característicos de este óxido metálico. Los parámetros de red de este material varía desde 8.44 Å para una concentración $X=0$ de Ni y $X=1$ de Zn y disminuyendo hasta 8.36 Å para una concentración máxima de Ni $X=1.0$ y $X=0$ de Zn [19].

La estructura cristalina de estas ferritas espínelas además de depender de la variación de las fracciones molares, donde la diferencia del radio iónico determina el tamaño del parámetro de red, también es afectada por la adición de temperatura al sistema en el momento de crecer el material o después de la fabricación de este (etapa de recocido), en la figura 10 se observa el espectro DRX de una ferrita de NiZn, donde se presta atención a la variación de la cristalinidad del material, conforme aumenta la temperatura del sustrato, la dependencia de la cristalinidad con la temperatura se confirma ya que el pico característico de la fase espínela aumenta a medida que la temperatura también asciende [24].

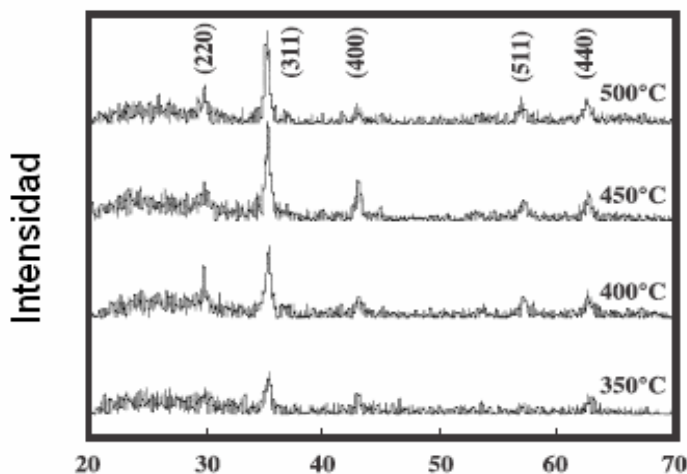


Figura 10. Espectro DRX de una ferrita de NiZn, con variación en la temperatura del sustrato [24].

La estructura espínela se considera en términos de subredes magnéticas A y B, estas interactúan entre sí, originando una variedad de propiedades magnéticas. Néel en 1948 describió tres tipos de interacciones de acoplamiento espín entre estos sitios, siendo todas del tipo antiferromagnética, las interacciones A-A, B-B y la A-B, siendo esta última la más intensa de todas, debido a que los ángulos formados entre los iones es más grande y las

distancias entre estos son mucho más pequeñas, por lo tanto las interacciones serán más fuertes [26].

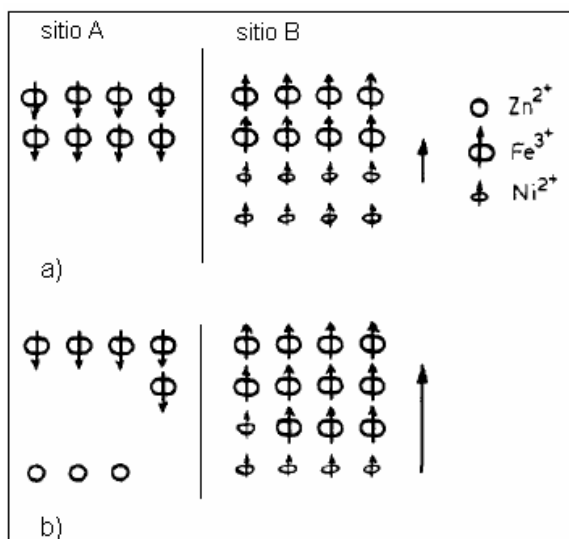


Figura 11. Disposición de los momentos magnéticos en los sitios A y B, en ferritas de:
a) NiFe_2O_4 y b) $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$

En la figura 11, se observa la disposición de los momentos magnéticos en la red de la ferrita de Ni y NiZn, por debajo de la temperatura crítica. Es importante resaltar que la interacción de acoplamiento de espín entre los sitios A y B, es diferente para las dos ferritas, ya que en la estructura a), se observa el ordenamiento de los momentos magnéticos en los iones Fe^{+3} , antiparalelos por lo tanto se anula el momento total aportado por este. Por lo anterior solo se tiene en cuenta el momento aportado por los iones Ni^{+2} en los sitios B, resultando así un ordenamiento ferromagnético inmerso en una red antiferromagnética, comportamiento conocido como ferrimagnético. Cuando iones Zn hacen parte de la estructura, fig. 2b, estos se ubican en los sitios tetraédricos (A) y algunos iones Fe^{+3} pasan a los sitios B, modificando la interacción entre los momentos de los respectivos sitios geométricos. Por lo tanto el alineamiento de los momentos en los sitios B aumenta por la presencia de iones magnético Fe y el momento neto aumenta por celda unidad. Es por esto que las ferritas sustituidas con otros metales divalentes no magnéticos, aumentan su momento magnético, lo cual se refleja en propiedades como la saturación de magnetización, anisotropía magnética, coercitividad [11].

Se entiende como magnetización la suma vectorial de los momentos magnéticos aportados por todos los átomos de la red. Como se verá más adelante, el valor de saturación de la

magnetización depende de la composición estequiométrica del material cerámico, ya que a medida que los cationes magnéticos se van ubicando en la red de oxígenos, la distribución de estos en los sitios cambiará. Como se presenta en la figura 12, la magnetización aumenta hasta una concentración de $X=0.4$ y luego desciende hasta 250 emu/cc para $X=0.7$. El incremento en la magnetización con la concentración de Ni se atribuye a las interacciones de los momentos magnéticos entre los sitios A y B, resultando en mayor número de momentos alineados con el campo. Por otro lado, que la magnetización descienda entre $X=0.4$ y $X=0.7$, se atribuye a una transición de los momentos del ión Ni^{+2} de una alineación paralela a una antiparalela, hacia los sitios A, de manera que un mayor número de momentos magnéticos se anulan, reduciendo la magnetización neta del material. [25]

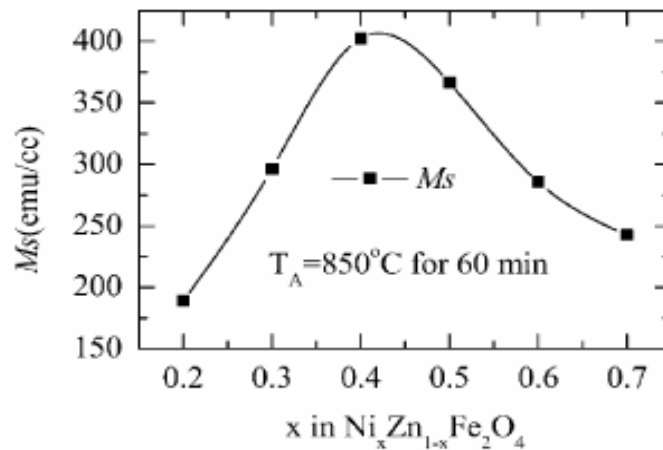


Figura 12. Dependencia de la saturación de la magnetización, con la composición, para una película delgada de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, ($0.2 < X < 0.7$), reportada por Jianhua Gao en (2004).

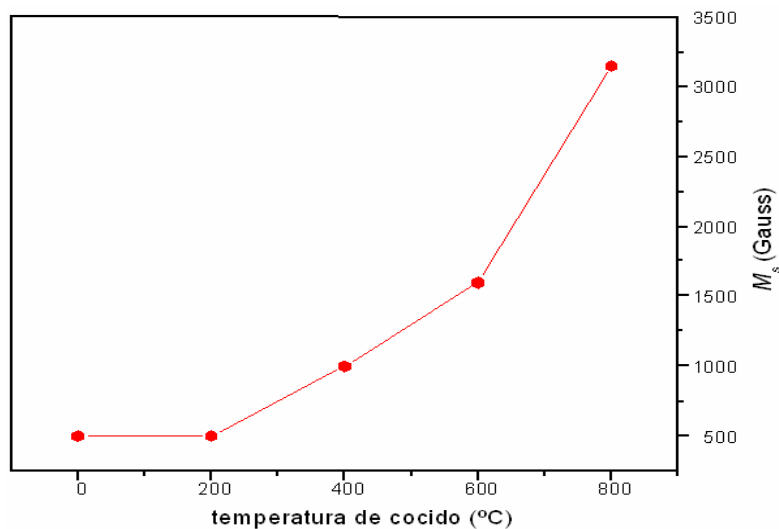


Figura 13. Variación de la saturación de magnetización con la temperatura de recocido para una película de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ reportada por Desai y Prasad et al [27].

La saturación de magnetización además de verse afectada por la estequiometría del compuesto también sufre variaciones con la adición de temperatura. En la figura 13, se observa cómo aumenta la saturación de magnetización conforme aumenta la temperatura de recocido en la película delgada de NiZn; este incremento se explica por el aumento en el tamaño de grano, ya que a medida que aumenta la temperatura, los procesos de difusión y nucleación se ven favorecidos y por consiguiente el tamaño de grano aumenta, afectando la saturación de los momentos magnéticos en la estructura[27].

Para una película delgada de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ crecida por medio de un método alternativo de pulverización catódica RF, *Jianhua Gao et al.*, (ver fig. 14) observó cómo el campo coercitivo decrece monótonamente con el incremento de la concentración del ión Zn en la estructura del compuesto [14]. Igualmente se ha observado que los defectos en la estructura afectan la coercitividad del material. Lo anterior se evidencia con el ensanchamiento de la curva de histéresis[25,28], indicando que se requieren campos mayores para llevar nuevamente el sistema a un estado de magnetización nula, pues algunos de sus momentos magnéticos han sido anclados por defectos estructurales existentes en todo cristal real.

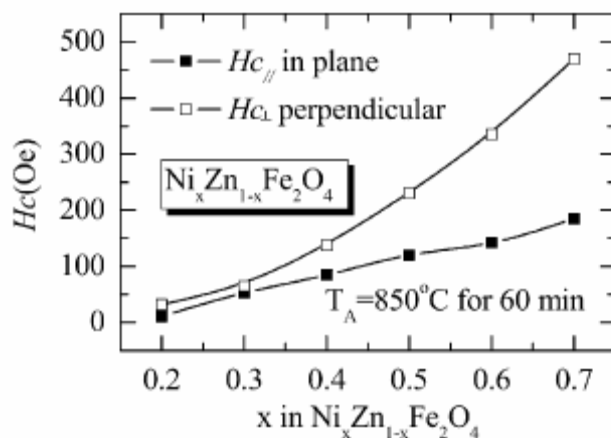


Figura 14. Coercitividad en función de la composición.

Estas propiedades magnéticas se observan utilizando técnicas como el sistema MOKE (*magneto-optical Kerr effect*), magnetometría de muestra vibrante (VSM) ó SQUID, en donde por medio de una curva de magnetización vs. campo magnético se caracteriza el material magnético respectivo. En la figura 15, se muestra una curva de histéresis obtenida por medio de un sistema MOKE, la cual caracteriza a una ferrita de NiZn, obtenida por

pulverización catódica reportada por *J.Prado et al.* [29]., En ésta se observa como varía el campo coercitivo con respecto a la temperatura de crecimiento. Claramente se observa cómo el campo coercitivo aumenta a medida que aumenta la temperatura de deposición, hasta un máximo a 650°C. Este máximo ha sido interpretado como una transición de monodominios a multidominios. El tamaño del dominio está íntimamente relacionado con el tamaño del grano generado en el proceso de deposición, y este último varía su volumen como función de la temperatura.

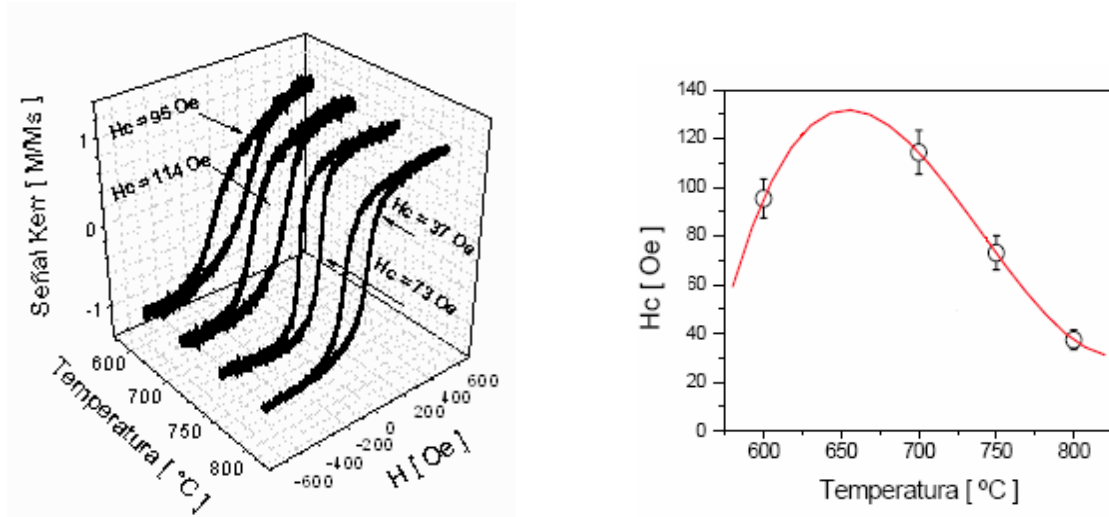


Figura 15. Curvas de histéresis de películas de NiZn crecidas a diferentes temperaturas [29].

5.4. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO

5.4.1 Origen del momento magnético

Sobre las bases que se tienen de estructura atómica, hay dos contribuciones al momento magnético atómico, uno de estos es el movimiento orbital del electrón al rededor del núcleo, denominando momento angular orbital (μ_{orb}), y el otro es el momento espín (μ_s), que es originado por el movimiento del electrón sobre su mismo eje; la suma de estos dos momentos es denominado momento angular total del átomo o ión ($\mu_{ión}$) [30]. A manera de material bibliográfico, se ha incluido en el Anexo 1, la fundamentación del momento magnético del electrón, del orbital y el total. Básicamente lo que nos interesa directamente ahora es la definición del momento magnético y cómo su variación involucra información

fundamental cómo es la fase magnética, la existencia de dominios o incluso la presencia de centros de anclaje de los espines.

5.4.2 Propiedades y fases magnéticas

Esta propiedad, esta definida como el momento por unidad de volumen del material, la cual depende de la cantidad de momentos que se alineen con el campo por cantidad de masa del material. [8]

$$\mathbf{M} = \mu_{\text{ión}} / V \quad (1)$$

Aquí μ es el momento neto del ión, según el tipo de material, esta propiedad variará fácilmente o no con el campo. [30]

La respuesta del material cuando es sometido al campo externo es denominada inducción magnética o densidad de flujo \mathbf{B} , la relación de éste con el campo es una propiedad característica del mismo material.

En el vacío, \mathbf{B} y \mathbf{H} tienen una correlación lineal que a medida que aumenta el campo externo, la inducción magnética será proporcional a este aumento, y está dado por la siguiente ecuación:

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

Donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, y dado que al interior del material \mathbf{B} y \mathbf{H} pueden diferir en magnitud, entonces es también proporcional a la magnetización, por lo tanto la relación para ésta es:

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu_0 (\vec{\mathbf{H}} + \vec{\mathbf{M}}) \quad (3)$$

La susceptibilidad y permeabilidad de los materiales magnéticos también son propiedades a tener en cuenta, ya que estas indican el grado en el cual puede ser magnetizable dicho material, estas van relacionadas según la intensidad del campo aplicado.

Entonces si la magnetización \mathbf{M} es paralela al campo externo aplicado \mathbf{H} , esto indica la respuesta de los momentos magnéticos del material a un campo magnético aplicado.

$$\vec{\mathbf{M}} = \chi \vec{\mathbf{H}} \quad (4)$$

Ahora, una conexión entre la inducción magnética y el campo externo, teniendo en cuenta cuan susceptible y permeable es el material es:

$$\vec{\mathbf{B}} = \mu_0(1+\chi)\vec{\mathbf{H}} \quad (5)$$

Entonces un compuesto que concentre una gran densidad de flujo B en su interior, tiene una alta permeabilidad, y por lo tanto se orientará de manera fácil al campo externo.

5.4.3 Clasificación de los materiales magnéticos

Los materiales magnéticos se clasifican en grupos de fases magnéticas, según sus susceptibilidades χ_m , ante un campo magnético aplicado \mathbf{H} . La fase magnética en la cual la susceptibilidad es inferior a cero es la diamagnética, seguido por los paramagnéticos y otros con susceptibilidades mayores a 1, como ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. [31]. El origen cuántico de cada uno de estas fases magnéticas es muy complejo. A continuación se hace una breve descripción de cada uno de ellos, y se hace mención de diversos modelos fenomenológicos y de primeros principios cuyo manejo formal ó deducción superan un trabajo experimental como el que aquí se ha desarrollado.

5.4.3.1 Diamagnetismo

La mayoría de los materiales cerámicos son diamagnéticos, estos poseen susceptibilidades hasta 10^{-6} . Esta es un forma de magnetismo muy débil, puesto que no es permanente, es decir, en la cual la magnetización persiste sólo cuando un campo externo esta presente, por lo anterior la magnitud de los momentos inducidos, es extremadamente pequeña, y se oponen al campo ejercido externamente. En la figura 16, se observa la esquematización del

diamagnetismo, en ausencia y en presencia de un campo aplicado. En este último se observa cómo los dipolos son inducidos a alinearse de manera opuesta al campo, mientras que para $H=0$, no existen dipolos. [71]

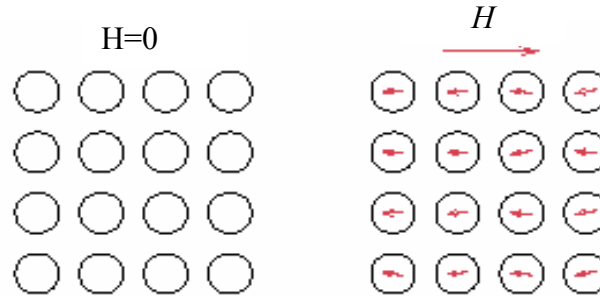


Figura 166. Configuración diamagnética en ausencia y en presencia de un campo magnético aplicado.

5.4.3.2 Paramagnetismo

Para los materiales sólidos que presentan una fase paramagnética, cada dipolo magnético de átomo, posee un momento permanente, (a diferencia de los diamagnéticos), estos dipolos en ausencia de un campo magnético externo se orientan aleatoriamente, y sólo se alinean cuando es sometido a un campo externo H . (ver Fig. 17).

Las susceptibilidades de estos materiales son mayores en comparación con los diamagnéticos, pero siguen siendo bajas, del orden de 10^{-3} - 10^{-6} . [8]

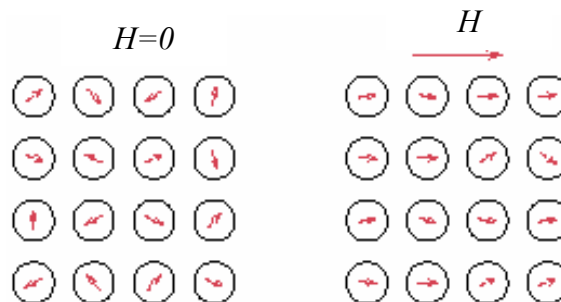


Figura 17. Configuración con y sin un campo magnético para un material paramagnético.

Estas susceptibilidades magnéticas, se ven fuertemente influenciadas por la temperatura, puesto que al aumentar la temperatura en el sistema, la agitación térmica es considerable

que los momentos se desordenarán nuevamente y la susceptibilidad disminuye, este fenómeno está regido por la ecuación numero 5, donde C , es la constante de Curie y es inversamente proporcional a la temperatura. Los momentos presentes en esta fase, y que son causados por electrones localizados no-interactuantes (momentos magnéticos localizados en lugares atómicos o iónicos, y sin interacción entre ellos), son considerados como paramagnéticos de Langevin. Esta fase se presenta en átomos con orbitales parcialmente llenos como $4f$ y $5f$. [32].

Y se comportan acorde con la ley de Curie: $\chi_{\text{Langevin}}=C/T$.

Hay otro modelo de paramagnetismo planteado por Pauli, el cual funciona para materiales en donde los electrones son libres e interaccionan para formar una banda de conducción. Este modelo es válido para la mayoría de los metales paramagnéticos, y en él se considera la susceptibilidad casi independiente de la temperatura. [32]

$$(\partial\chi^{\text{Pauli}})/(\partial T) \approx 0 \quad (6)$$

5.4.3.3 Ferromagnetismo

Este tipo de materiales en comparación con los paramagnéticos y diamagnéticos, exhiben otros tipos de funcionalidades con respecto a la susceptibilidad.

Debido a que esta fase es el resultado de la interacción entre los momentos bipolares de los átomos, la presencia de una magnetización espontánea en el material, es ocasionada por la existencia de un campo magnético interno H_m , éste inicialmente es estudiado por Heisenberg en 1928, explicando la interacción mecano-cuántica de intercambio entre los espines atómicos, y que está dado por el Hamiltoniano siguiente.

$$H_{\text{intercambio}} = \sum 2J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (7)$$

Donde J_{ij} es una constante de intercambio entre los momentos de espín, y depende fuertemente de las distancias entre los átomos i y j . [26]

Weiss mostró que la magnetización M es proporcional al campo interno H_m , a través de una constante N_w , llamada constante de campo-molecular [26]:

$$H_m = N_w M \quad (8)$$

Por lo tanto la interacción entre dos momentos de espín cercanos plasmada en la ecuación 8, tiene el mismo origen de la interacción de intercambio entre dos electrones sobre el mismo átomo, orientados de manera paralela o antiparalelamente. [8]

Este comportamiento se debe a la superposición de las nubes electrónicas de los átomos adyacentes, generando una interacción de intercambio entre los espines vecinos, y la cual depende según Slater en 1930 [26] de la relación entre la distancia interatómica y el radio del orbital d semilleno, dependiendo también de si la relación entre estos dos parámetros es grande o pequeña la constante de intercambio tomará signo positivo o negativo respectivamente [8,26].

Igual a las fases magnéticas observadas anteriormente estos materiales con magnetización espontánea, en otras palabras, con susceptibilidades altas, dependen de la temperatura, obedeciendo la ley de Curie pero en una relación modificada conocida como la ley de Curie-Weiss. [71]

$$\chi_{\text{mag}} = C / (T - T_c) \quad (9)$$

donde T_c es conocida como la temperatura de Curie.

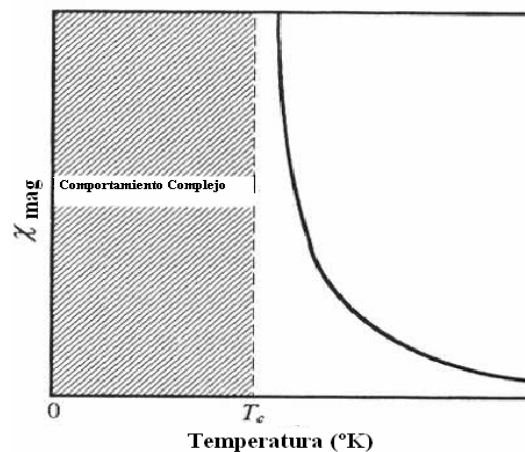


Figura 18. Dependencia de la susceptibilidad magnética para un ferromagnético con el aumento de la temperatura [8].

A esta temperatura el material pasa de comportarse ferromagnéticamente a un comportamiento paramagnético; por encima de esta temperatura, debido a que la agitación térmica es tal que los momentos magnéticos se desorientan y se orientan de manera aleatoria. De forma recíproca cuando ésta temperatura disminuye hasta ciertos valores, la energía de interacción magnética juega un rol muy importante en alinear nuevamente estos momentos paralelamente y se observa un momento magnético macroscópico. [31]. En la figura 18. Se observa la temperatura de transición de un material ferromagnético a paramagnético. Antes de la T_N , hay un comportamiento complejo que es el presentado por el modelo de Heisenberg, en donde cada espín interacciona con otro, por medio de un fenómeno conocido como intercambio de momento o simplemente intercambio. De esta manera se mantienen los espines alineados y se produce una magnetización espontánea, que después de superar el T_c , se empieza a comportar como un sólido paramagnético (y por ende la susceptibilidad magnética disminuye en proporción al aumento de la temperatura). [32]

5.4.3.4 Antiferromagnetismo

Este fenómeno de acoplamiento de momentos de espín, consiste en dos subredes magnéticas (A y B), en donde los momentos están acoplados paralelamente o ferromagnéticamente, con cada uno de las dos subredes. La característica de estos momentos es que la orientación de uno con respecto al otro es en dirección opuesta, teniendo la misma magnitud, y resultando en una magnetización neta del sólido igual a cero.

Igual que para los ferromagnéticos, estos materiales poseen un campo interno molecular, que para este caso se dividen en dos subredes A y B. [26]

Por lo tanto el campo total generado en el sólido es descrito por la siguiente relación de la constante de campo interno de Weiss y los momentos que interaccionan entre cada una de las subredes:

$$H_A = H + N_{AA} M_A + N_{AB} M_B. \quad (10)$$

$$H_{\mathbf{B}} = H + N_{\mathbf{BA}} \mathbf{M}_{\mathbf{A}} + N_{\mathbf{BB}} M_{\mathbf{B}}. \quad (11)$$

En este comportamiento magnético la susceptibilidad magnética del material es menor, comparado con otros materiales. Esta depende de la temperatura, ya que a medida que aumente ésta última, se va destruir el ordenamiento antiparalelo, pasando por un máximo (transición) de susceptibilidad magnética y descendiendo de manera constante, comportándose como un material paramagnético, como se muestra en la figura,19. [71]

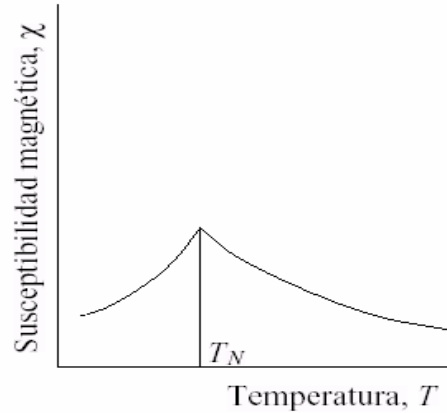


Figura 19. Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura.

En esta curva se observa un máximo de susceptibilidad, a una temperatura T_N , conocida como la temperatura de Néel. Sobre esta temperatura la ley de Curie-Weiss, se sostiene nuevamente, pero con una modificación con respecto a la de los materiales ferromagnéticos. [8] y es representado con la ecuación 12.

$$\chi_{\text{mag}} = C/(T+T_c) \quad (12)$$

5.4.3.5 Ferrimagnetismo

En comparación con los antiferromagnéticos, los momentos en cada una de las subredes en esta fase magnética, son de diferente magnitud, debido a que cada especie ocupa un lugar en las respectivas subredes y así cada subred tiene momentos magnéticos de diferente intensidad (dependiendo del átomo que lo ocupa). De esta manera en cada tipo de sitio

habrá un alineamiento en paralelo y finalmente habrá un ordenamiento antiferromagnético entre los dos sitios geométricos.

Entonces como el número de átomos por celda unidad es diferente en cada sitio geométrico, por consiguiente el valor de los momentos en A y B, serán de diferente magnitud, ($M_A \neq M_B$), dando así una magnetización espontánea diferente de cero pero a una temperatura menor que la temperatura de Curie, y se representa por la siguiente ecuación.

$$M_s = |N_A g_A J_A - N_B g_B J_B| \mu_B \quad (13)$$

Igual que en el ferromagnetismo, esta fase se puede representar con el Hamiltoniano donde se indica la interacción de los espines S_i y S_j ,

$$H_{\text{intercambio}} = \sum 2J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (14)$$

Aquí las interacciones de intercambio pueden ser tres, como las J_{AA} , J_{BB} y la J_{AB} , siendo la más fuerte esta última [26].

Para describir gráficamente lo mencionado arriba se muestra en la siguiente figura una celda unitaria $GdCo_5$, en donde se observa la disposición de los momentos totales de cada sitio geométrico, y las respectivas interacciones de acoplamiento entre los diferentes sitios. Allí se ha tenido en cuenta, que para un comportamiento ferrimagnético, el acoplamiento J_{AB} debe ser menor que cero, y J_{AA} debe ser diferente de J_{BB} .

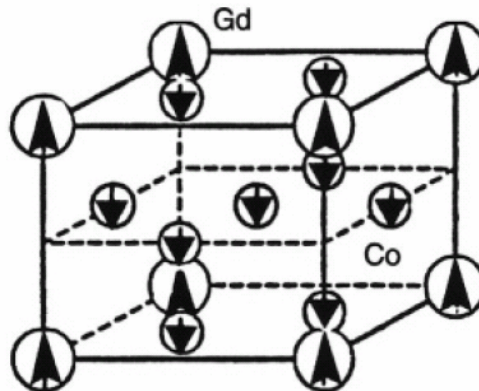


Figura 20. Ordenamiento ferrimagnéticos de los momentos magnéticos en una celda de $GdCo_5$

Este ordenamiento magnético, al igual que en las fases magnéticas antes vistas se ve afectado por la temperatura, térmicamente los momentos magnéticos se agitan y resulta en una fase paramagnética, al igual que el ferromagnetismo esta se rige por la ley de Curie[26]. Por lo tanto, por encima de esta temperatura crítica el material se comporta como sólido paramagnético y la susceptibilidad se ve disminuida en unas unidades por la transición de fase.

5.4.4 Dominios magnéticos e histéresis magnética

Las propiedades macroscópicas de los materiales magnéticos, se explica por medio de la microestructura. Hacen parte de ésta factores como los dominios magnéticos, las transiciones de regiones entre los dominios, paredes de dominios y todas las formas de energía que se presenta cuando estos interaccionan entre si y con un campo magnético externo.

A escala macroscópica para medir un momento magnético neto apreciable, es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la magnetización de la muestra y alcanzar la saturación. [32]

Lo anteriormente dicho se explica porque estos compuestos están formados por un gran número de pequeñas regiones o dominios magnéticos, en cuyo interior la magnetización local esta saturada. Dado que cada dominio tiene una orientación diferente, se obtiene una magnetización macroscópica nula.

Al aplicar un campo externo, estos materiales, exhiben una magnetización, que se puede describir en varios pasos: como se muestra en la figura 21, inicialmente la magnetización neta es 0 puesto se anulan los momentos, luego las regiones que presentan la misma dirección del campo externo en la figura 21(c), aumenta su magnitud, moviendo las fronteras de dominios, de manera reversible, y a medida que aumenta el campo de forma irreversible, finalmente a campos altos ocurre una rotación de los momentos en la dirección del campo magnético, quedando este material con una magnetización remanente en el punto (e) de la figura 21[30].

La estructura de los dominios en un material ferro-ferrimagnético, se considera según las diferentes energías que posee el sistema microestructural, ya que la estructura más estable por principio es la que menor energía total del sistema presenta.

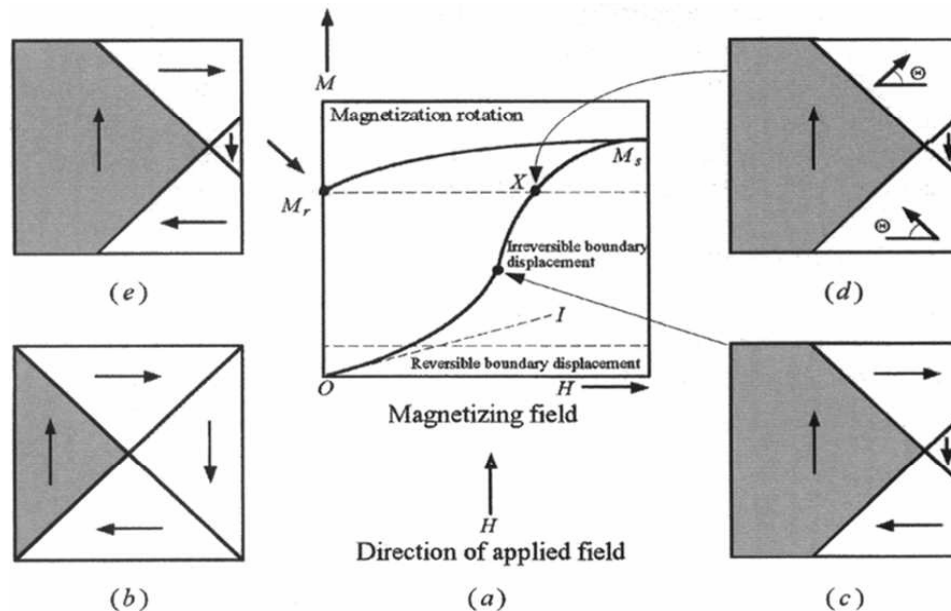


Figura 21. Relación entre los dominios y la histéresis magnética. [8]

Por consiguiente, existen varios tipos de energía que se manifiestan en un material, cuya estructura presenta dominios magnéticos, estas son: la energía de anisotropía originada en la orientación del momento magnético respecto a la estructura cristalina, la energía de pared, correspondiente a la existencia de dominios vecinos, la energía magnetostrictiva que se origina en la deformación de la red [33]. Sobre estas energías asociadas a la formación de los dominios se presenta un resumen a manera de material de consulta en el anexo 2.

5.4.5 Histéresis magnética

Un sistema cristalino, generalmente posee defectos cristalinos el cual resulta en la formación potencial de paredes de dominios, que se explicaron anteriormente. Existen varios regímenes que gobiernan el movimiento de estas paredes de dominios como es el régimen de Rayleigh, en el cual el movimiento de las paredes de dominios es reversible a

campos bajos, mientras el régimen Barkhausen, ocurre a campos altos, iniciando grandes saltos de las paredes de dominios debido al anclaje que se originan en los defectos [33].

En la figura 22 a se observa cómo estos dos regímenes, aparecen en el comportamiento de un cristal real, el cual posee cualquier cantidad de defectos.

Entonces es evidente que la relación que describe el comportamiento de los dominios magnéticos en un campo magnético, es la dependencia de la magnetización con el campo magnético externo, y es conocida como histéresis magnética. Datos importantes que arroja una curva de histéresis, es la magnetización de saturación M_s , que es el punto en el cual todos los momentos o dominios están completamente alineados con el campo, también, se encuentra la magnetización remanente M_r , que indica el grado de magnetización de un dominio después de que la dirección del campo externo cambia, y por último se encuentra el campo coercitivo H_c , que es la cantidad de energía que se opone a la magnetización del material.

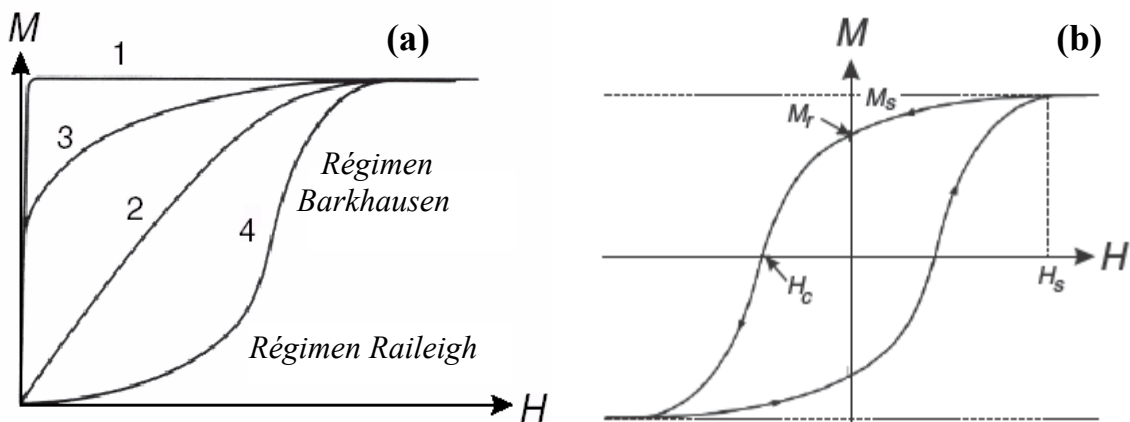


Figura 22 (a). 1). movimiento de paredes de dominio en un cristal ideal. 2) procesos puros de rotación en un cristal ideal. 3) combinación de los movimientos de pared y procesos de rotación en un cristal ideal. 4) comportamiento de un cristal real. [32]. (b) ciclo de Histéresis.

Según el tipo de curva de histéresis que se obtenga de un material magnético, este se clasifica en dos tipos de materiales: Materiales magnéticamente blandos y materiales magnéticamente duros. Los primeros nombrados se refiere a materiales que son fácilmente magnetizables, y son requeridos para aplicaciones en donde un campo coercitivo bajo es un requerimiento primordial del orden de $50-100 \text{ Am}^{-1}$, materiales que están dentro de este

grupo son las ferritas de Mn-Zn, Ni-Zn. Otro grupo de materiales magnéticamente duros, son difícilmente magnetizables, estos necesitan cantidades más grandes de campo magnético externo. El campo coercitivo de estos son del orden de $50-100 \text{ KAm}^{-1}$ [34].

5.5. PELÍCULAS DELGADAS: CARACTERÍSTICAS Y FABRICACIÓN.

La deposición epitaxial es el término usado para describir el caso en donde la red estructural del material depositado (o depósito) es coherente con la estructura de red del sustrato. El crecimiento epitaxial requiere algunos grados de movilidad de los átomos y núcleos sobre la superficie, por lo tanto una temperatura característica es necesaria para un crecimiento epitaxial, así como condiciones de presión, y tasa de intercambio con la fuente de material[44]. Para deposiciones o crecimientos de películas epitaxiales es necesario utilizar sustratos monocristalinos. De acuerdo al tipo de sustrato empleado hay dos casos de crecimiento epitaxial: uno es donde el sustrato es del mismo material del compuesto que se deposita, y se denomina homoepitaxia, y en el caso de material depositado diferente al material del sustrato llamado heteroepitaxia.[35]

Tanto el tipo de crecimiento, como la interacción de la película con su sustrato son fundamentales en sus propiedades macroscópicas. Por lo anterior se describen a continuación los tipos de crecimiento, así como los defectos y deformaciones introducidas por el desacople que se genera entre película y sustrato.

5.5.1 Tipos de crecimiento

5.5.1.1. Crecimiento Volmer-Weber

El crecimiento Volmer-Weber, es un crecimiento en forma de islas[43], las islas son a menudo tres-dimensionales y se presenta en monocapas, estos núcleos formados o islas, pueden o no pueden estar alineadas con el sustrato. Estas islas pueden unirse y fundirse una con otra.

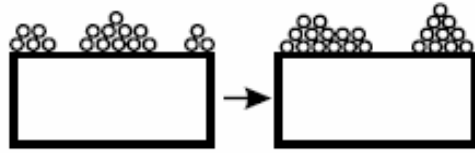


Figura 23. Crecimiento Volmer-Weber

5.5.1.2. Crecimiento Frank-Van der Merve

Este crecimiento se caracteriza por que es capa por capa, y los átomos pueden emigrar a través de la superficie desde el borde hasta el escalón que se forma[43,36], este tipo de crecimiento puede proveer de buena epitaxia al sistema que se crece.

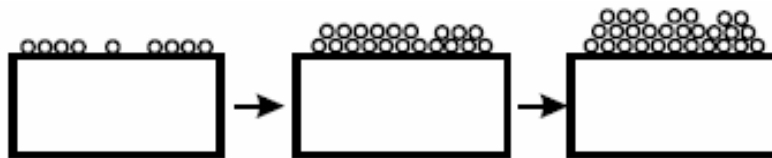


Figura 24. Crecimiento Frank-Van der Merve.

5.5.1.3. Crecimiento Stranski-Krastanoff

Este tipo de crecimiento es un crecimiento en forma de islas, pero las islas empiezan su formación desde una monocapa, la cual crece inicialmente hasta una altura crítica, después de este punto empiezan los adátomos a fusionarse al escalón y dando forma a un crecimiento en forma de espiral[43,35].

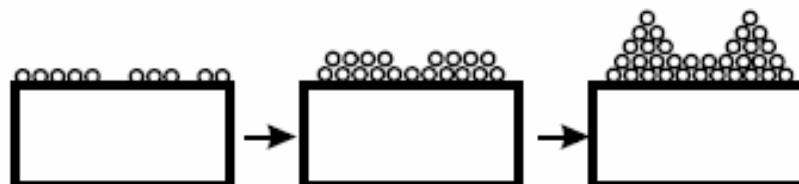


Figura 25. Crecimiento Stranski-krastanoff.

5.5.2 Tensión de desacople en la interfase

La condición deseada para un crecimiento epitaxial, es la coherencia estructural entre la red cristalina del sustrato y del material a depositar, como se ilustra en la figura 26-a), en algunos casos el material depositado no tiene coherencia estructural con el sustrato, resultando una tensión en la interfase.

Esta interfase puede terminar siendo coherente, al introducirse un desajuste ver figura 26-b), el cual origina un tipo de defecto en el material, reduciendo la energía de tensión elástica en la interfase capa-sustrato[43].

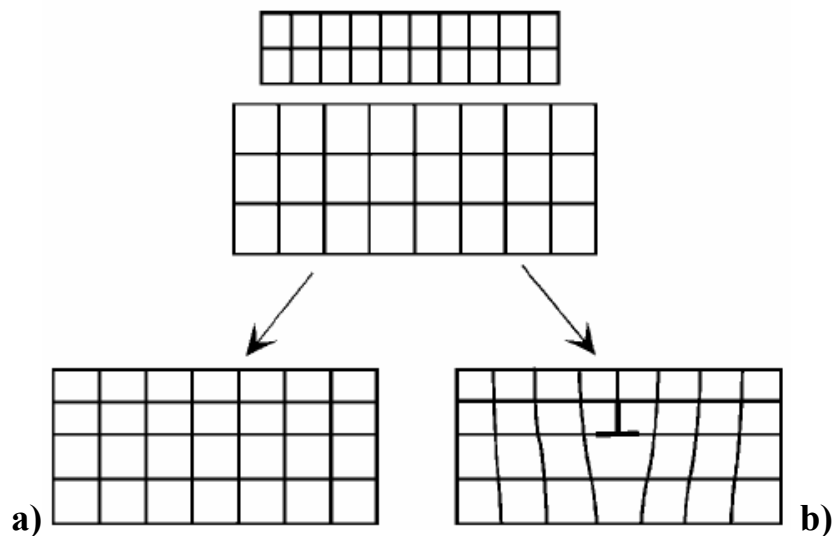


Figura 26. a-Crecimiento coherente para epitaxia. b- introducción de dislocaciones, por desajuste de parámetros estructurales.

En el caso de películas delgadas, la introducción de dislocaciones, incrementa la energía total de desacople de la capa, y si su espesor aumenta, la energía se libera a partir de un espesor denominado espesor crítico. Esto conlleva por supuesto la introducción de dislocaciones, según las diferencias estructurales que existan entre el sustrato y el depósito, y se presentan tensiones en la interfase. Lo anterior se representan en la figura 27, y se describe con la ecuación 16, en donde el desacople de la interfase se representa por f .[35].

$$f \equiv \frac{a_s - a_0}{a_0} \quad (15)$$

En la figura 27, se presentan tres casos generales del efecto del desacople, dependiendo de la relación entre los parámetros de red:

- Cuando los parámetros de red coinciden. En este caso no hay fuerzas de estrés y se dice que las superficies ajustan (*matched*);
- Cuando el parámetro de red de la película es mayor al parámetro de red del substrato se da en la película un proceso de compresión;
- Cuando la película tiene un parámetro de red menor a la del substrato se da en la película un proceso de expansión.

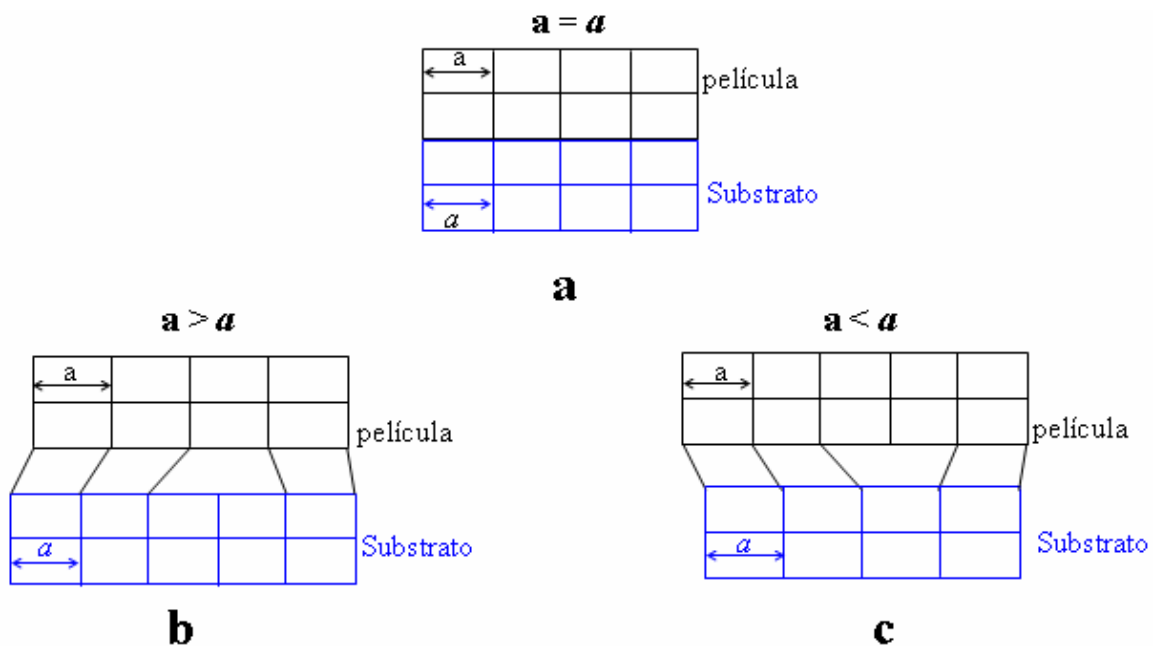


Figura 27. Diferentes tensiones en la interfase Substrato-depósito.

Se hace necesario tener presente el principio por el cual funcionan, las técnicas utilizadas para la fabricación y caracterización de las muestras fabricadas, por esto se muestra a continuación una pequeña síntesis de las diferentes técnicas utilizadas, para la identificación de propiedades estructurales, topográficas y magnéticas.

5.5.3. La técnica de Pulverización catódica

En la fabricación de materiales cerámicos, hay una variedad de técnicas utilizadas, entre las más utilizadas se encuentran, la Pulverización catódica[37] y ablación láser[38,39]. La pulverización catódica hace parte de una familia de métodos de deposición de material en forma de películas delgadas, denominadas *physical vapour deposition* (PVD), o deposición física por vapor.

Como se verá en el capítulo “Aspectos experimentales”, en este trabajo se eligió la deposición por pulverización catódica para la fabricación de estas muestras, ya que es un método, que permite reproducibilidad y garantiza excelentes propiedades cristalinas al material. Además esta técnica, permite crecer materiales en monocapas[40], heteroestructuras[41], que a su vez repercuten en desarrollos tecnológicos de avanzada.[42].

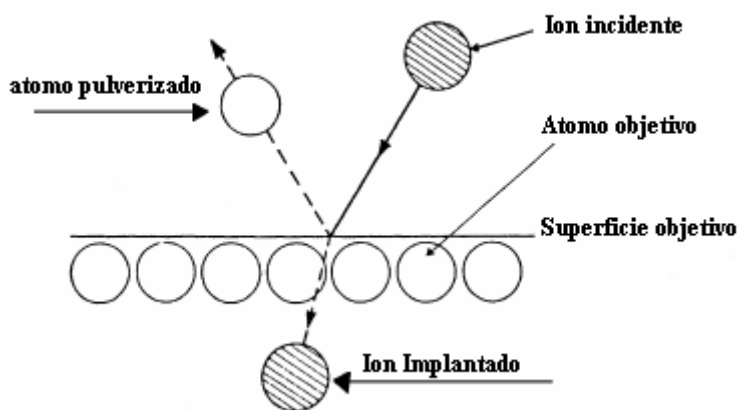


Figura 28. Proceso de Pulverización de un blanco.

Cuando una superficie sólida es bombardeada (blanco) con partículas energizadas, como es el caso de iones acelerados de gas (mezcla oxígeno-argón), la superficie del sólido se ve afectada por las colisiones de estos iones contra los átomos de la superficie, como se muestra en la figura 28, este proceso se denomina pulverización catódica (*Cathode Sputtering*). Las condiciones de crecimiento para el traslado óptimo de átomos desde el cátodo (blanco) hasta la superficie del sustrato que garanticen un crecimiento epitaxial del material (NiZnFeO) se describe en el capítulo experimental.

Para visualizar el proceso que envuelve esta técnica, se describen a continuación, conceptos fundamentales para el entendimiento del sistema de pulverización. El proceso de pulverización catódica, a partir de los iones del gas, en el cual se encuentran inmersos blanco y substrato (figura 31), requiere de una *descarga luminosa* auto mantenida, la cual genera los iones necesarios para la descarga. Las condiciones para lograr este estado de descarga dependen del voltaje y la distancia entre cátodo-ánodo así como de la geometría del blanco y de la presión del gas.[43]

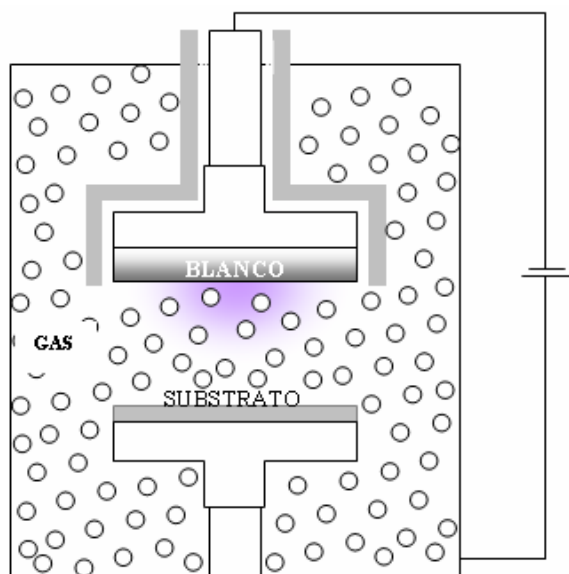


Figura 29. Disposición del blanco y el substrato en la cámara de pulverización

Si el voltaje es alto (del orden de cientos de voltios), los iones que chocan con el cátodo liberan electrones secundarios aumentando la corriente a un voltaje constante (ver figura 32), denominado voltaje de rompimiento, aquí la corriente está cerca del orden de 10^{-9} A.

Cuando el número de electrones secundarios es capaz de producir un número de iones suficientes, los cuales a su vez extraen el mismo número de electrones del cátodo, se dice que la descarga es auto sostenida. La relación entre átomos que colisionan y electrones secundarios es del orden de 100 a 1. De esta manera la iónización de átomos en el gas, generados por los electrones liberados es luminosa y de intensidad constante es decir, hay una conservación en el número de pares ión-electrón en el plasma.

Para este momento el voltaje cae y la corriente crece rápidamente (twonsend discharge), sin aumento considerable de voltaje. Esta forma de funcionamiento es conocida como *condición normal* de la descarga luminosa cerca de la corona. Visualmente se observa una descarga luminosa estable que cubre una parte del cátodo, en donde varios iones están chocando sobre la misma área. Si la potencia aumenta, el área cubierta inicialmente alrededor de un defecto aumenta también hasta cubrir toda el área del cátodo y obtener una corriente constante, aunque la potencia aumente. Este modo de operación de la descarga en el empleo de la pulverización catódica se conoce con el nombre de *condición anormal* de funcionamiento y representa la condición que se utiliza para la deposición de películas, cerca de corrientes del orden de 10^{-4} A, debido a que la densidad de corriente en la zona normal de la descarga luminiscente es muy baja para que los átomos sean pulverizados del cátodo en tasas útiles, y además porque la caída de voltaje en la zona normal es muy baja[43, 44].

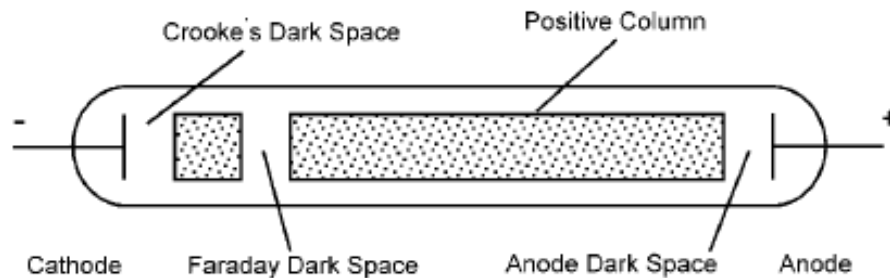


Figura 19. Características de la descarga luminosa

En la descarga luminosa, la distribución de potencial entre los electrodos no es uniforme, por lo tanto la carga está situada por zonas como se muestra en la figura 30.

La región cerca del cátodo es la región que primeramente se ve influenciada por el voltaje aplicado resultando en la aceleración de electrones primarios; este fenómeno se observa en una primera estrecha zona luminosa conocida como zona luminosa del cátodo y la luz emitida es característica tanto del material del cátodo como de los iones incidentes.

Como los electrones secundarios que son repelidos del cátodo inicialmente tienen bajas velocidades, estos chocan con los átomos neutros del gas inicialmente sin causar

iónizaciones. Estos electrones son acelerados en el campo eléctrico entre cátodo y ánodo y recorren una “zona oscura”. El espesor de esta zona oscura es justo el necesario para que los electrones hayan alcanzado energías suficientemente altas para ionizar los átomos que encuentren en su camino[43].

Una vez que los electrones inician las ionizaciones se encuentran en una zona luminosa denominada “zona positiva”. El nombre se debe a que esta zona es eléctricamente positiva puesto que los iones tardan más en abandonar esta zona que los electrones. Como casi toda la energía de los electrones se pierde en esta zona de choques, se observa que gran parte del voltaje aplicado cae en esta zona. Únicamente en el borde de la zona positiva en que los electrones abandonan la zona se puede decir que el número de iones y electrones es muy cercano lo que por definición se denomina *plasma*, y marca el inicio de una nueva zona oscura conocida como “zona oscura de Faraday”. Esta zona está compuesta por átomos neutros y electrones des-energizados por los choques ionizantes, los cuales se acercan al ánodo a menor velocidad. Si esta zona es suficientemente ancha los electrones podrán nuevamente alcanzar la suficiente energía e iniciar una nueva zona luminosa cerca del ánodo. Esta nueva zona se denomina “columna positiva” por la cercanía al electrodo positivo[43].

Cuando se realiza una sustitución del material del blanco de un metal por un aislante como lo es la ferrita de NiZn, en un sistema de pulverización Dc, la descarga luminosa no puede ser sostenida porque de inmediato en la superficie se acumulan iones cargados positivamente sobre el frente de la cara del aislante[45, 46]. Por lo tanto, y para sostener una descarga con un blanco aislante, se debe reemplazar la fuente dc por una de radio frecuencias. Esta variación en la técnica de pulverización se denomina *RF sputtering*, y su funcionamiento fue observado por primera vez por Robertson y Clapp en 1933[46]. Cuando un potencial Rf, con un gran pico de voltaje es acoplado capacitivamente a un electrodo cada medio ciclo, el potencial es tal que los iones son acelerados hacia la superficie con suficiente energía como para pulverizar el material del blanco, y de la otra mitad del ciclo los electrones alcanzan la superficie previniendo así cualquier acumulación de carga[45].

En la figura 31 se muestra un bosquejo de un sistema de pulverización RF, donde se observa como el potencial del blanco a través del tiempo más de la mitad del ciclo permanece con un potencial negativo, para así facilitar la pulverización por parte de los iones cargados positivamente, que se encuentran inmersos en el plasma (iones de oxígeno cargados positivamente).

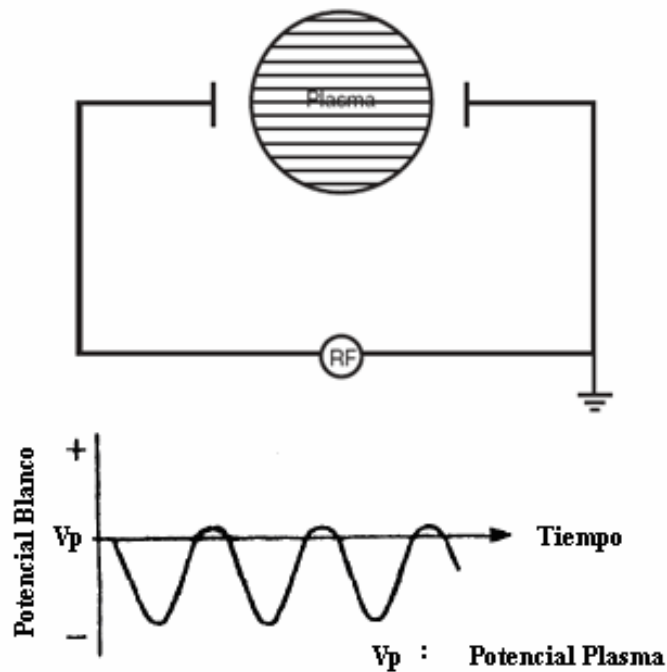


Figura 201, Esquema de una descarga RF

5.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

A continuación se mostrará como las oscilaciones del campo eléctrico de una onda de luz puede interaccionar con los electrones en la materia y causar una dispersión coherente. Esto fue conocido por Christian Huygens (1629-1695), y que cada punto dispersor puede ser tratado como una nueva fuente de ondas esféricas[47]. La primera descripción de difracción de rayos X por un cristal fue desarrollada por *Max Von Laue* en 1912, luego en 1913 *William Henry Bragg* y su hijo *William Lawrence Bragg* desarrollaron una vía de

entendimiento más simple, prediciendo el fenómeno de difracción desde un cristal, figura 32[47].

5.6.1.1. Difracción de rayos X de ángulo alto

Cuando un haz de radiación X incide sobre la red de un sólido, formada por planos paralelos separados por una distancia d , éste refleja las ondas incidentes de forma especular, de tal manera que cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación, por lo que los haces difractados aparecerán cuando las reflexiones de los planos atómicos que están paralelos, interfieran constructivamente como se muestra en la figura 32.

La diferencia de camino recorrido por los rayos reflejados en dos planos adyacentes es $2d\sin\theta$, en donde θ es el ángulo que forma la radiación incidente y la familia de planos considerada (hkl). Dado que la interferencia es constructiva cuando la diferencia del camino de la radiación reflejada por los planos sucesivos es un número n de longitudes de onda λ entonces la condición para que haya interferencia constructiva del haz de radiación incidente es conocida como la ley de **Bragg**[48], ecuación 17.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda_x \quad (16)$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos con índices de Miller $[hkl]$, θ es el ángulo de incidencia de la radiación, λ_x es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero que representa el orden de la reflexión.

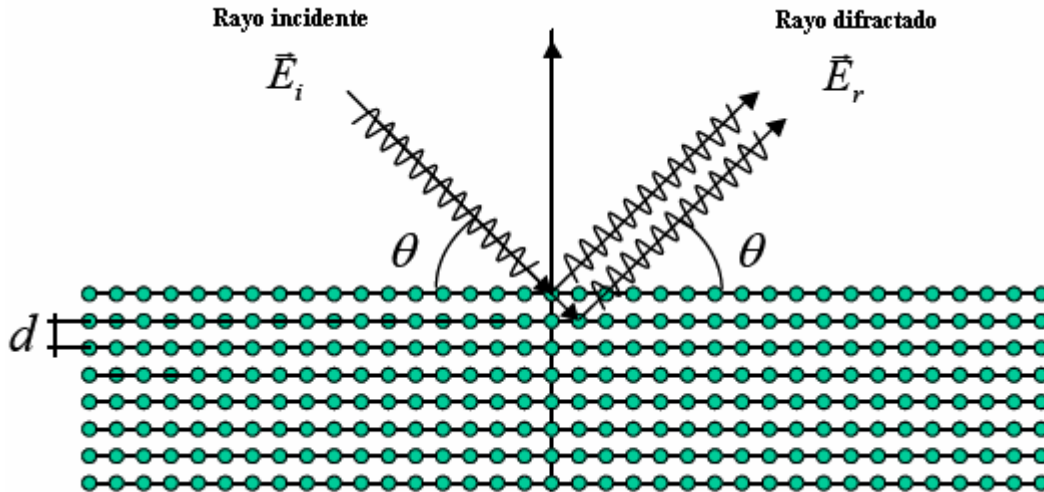


Figura 32. Reflexión de Bragg para una familia de planos cristalinicos separados por una distancia d .

Si se crecen muestras monocristalinas orientadas en la dirección de crecimiento, teniendo en cuenta la geometría especular, en un difractograma de ángulo alto solo las familias de planos paralelos a la superficie del sustrato están en posición de Bragg [46,49]. De esta manera se obtendrán sólo picos correspondientes a la reflexión (001), y por lo tanto a las familias $[hkl]$ en esa dirección, en este caso sería perpendicular al eje c^* .

Por medio del formalismo de Bragg, es posible calcular el parámetro de red a de la estructura cristalina el cual se relaciona con los índices de Miller (hkl) y las distancias entre planos d . Para una ferrita con estructura cúbica la relación es[49]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (17)$$

El tamaño de cristalito que conforma el material, también se puede obtener por medio de esta técnica de rayos X, puesto que esta nos entrega información de los materiales a escala atómica. Para ello se evalúa la anchura de los picos de los espectros de DRX y se utiliza la conocida fórmula de Scherrer [49]

* En este trabajo se utilizará la convención de (hkl) para indicar los planos y $[hkl]$ para indicar familias de planos.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \phi} \quad (18)$$

En donde τ es el tamaño del cristalito, β es el ensanchamiento debido al efecto de pequeños cristalitos, aquí $\beta_{\tau} = B-b$, con B es la anchura del pico de difracción a la mitad de altura, y b el ensanchamiento instrumental, K es denominado un factor de forma y usualmente toma valores de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, y θ es el ángulo de difracción.[48].

Utilizando la geometría de Bragg, mediante barridos $\theta - 2\theta$ se cambia el ángulo de incidencia, θ , de los rayos X sobre la muestra que gira a una velocidad angular constante, y sincronizadamente el detector gira al doble de velocidad, 2θ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión de un haz que forma igual ángulo con la superficie que el haz incidente [50,71]. Ver figura 33.

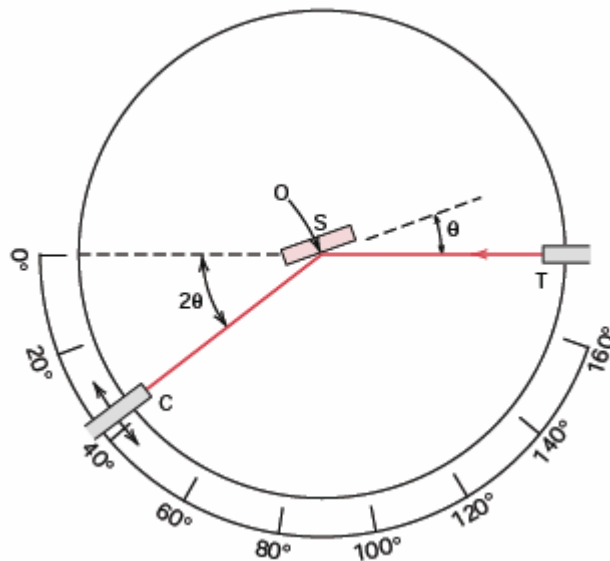


Figura 33. Esquema de la geometría utilizada en un difractómetro de rayos X, donde: T=fuente de rayos X, S=Muestra , C=detector, y O=eje alrededor de la muestra en el cual la muestra y el detector rotan.

5.6.1.2 Difracción de rayos X de ángulo bajo o reflectividad

El rango angular de barrido de esta técnica es $2\theta < 10^\circ$. En la geometría de Bragg, la longitud del vector de dispersión sujeta a cada rango angular antes dicho, está generalmente relacionada con caminos mayores que las distancias entre las familias de planos cristalográficos del material a estudiar, por este motivo las distancias d que dan lugar a estos fenómenos de difracción serán mayores de 6 \AA , de aquí que es independiente de la estructura cristalina.

En este tipo de mediciones, los rayos X son sensibles a la composición química del material, por medio del índice de refracción, que es proporcional a la densidad electrónica promedio [51,46,50].

$$n = 1 - \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') \quad (19)$$

ρ_N es la densidad atómica, r_e el radio clásico del electrón ($r_e = 2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$), λ_X la longitud de onda de la radiación X, f_0 el factor de dispersión atómico y $\Delta f'$, $\Delta f''$ las correcciones que tienen en cuenta la dispersión anómala. Este índice de refracción, se escribe como $n = 1 - \delta - i\beta$, en donde δ es

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad (20)$$

y β se escribe como:

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} \Delta f'' \quad (21)$$

La parte real del índice de refracción se representa con $1 - \delta$, este valor en óxidos vale 2δ y es $3 \cdot 10^{-5}$ aproximadamente.

Al tener una película delgada a la cual se le incide con un haz de rayos X, se tiene que una parte de esta radiación se refleja sobre la superficie y el restante penetra en la película.[46]

La parte que penetra la película se refleja en la interfase película – sustrato y vuelve y atraviesa la película, como se muestra en la figura 34. Cuando estos haces interfieren, dan lugar a un espectro de máximos y mínimos que se denominan oscilaciones de espesor finito

(ver parte experimental). Por lo tanto cuando se utiliza un haz de rayos X en configuración rasante, este recorrerá mayores distancias que en ángulo alto, entonces este será sensible al índice de refracción del material que atraviese, experimentando una desviación del camino óptico, que se describe por la ley de Snell ($n_1 \text{sen}(\alpha_1) = n_2 \text{sen}(\alpha_2)$) que se representa en la figura 34. De esta manera, se observará un máximo o un mínimo de difracción cuando la diferencia de camino óptico de los rayos X reflejados en las interfases película-aire y película-substrato sea un número entero de veces su longitud de onda.

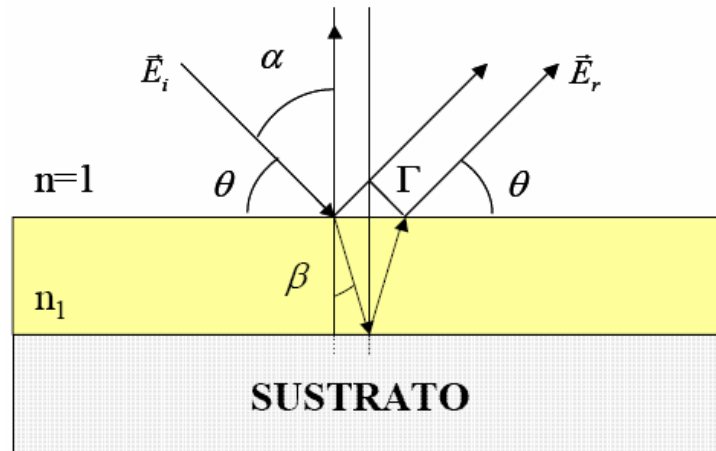


Figura 34. Reflexión de rayos X (ángulo bajo) en una película delgada.

Lo anterior se describe a través de la relación:

$$\Gamma = 2n_1 d \cos(\beta) = m\lambda_x \quad (22)$$

en donde Γ es la diferencia de camino óptico, n_1 el índice de refracción del material, d el espesor total de la película y λ_x la longitud de onda de la radiación incidente, el valor de m depende del índice de refracción del material depositado y del sustrato utilizado para la deposición. De esta manera, cuando una onda electromagnética se refleja por un medio con diferente índice de refracción (diferente densidad electrónica), suponiendo que el medio tenga un índice de refracción mayor ésta cambia de fase (π), mientras que en la situación contraria no sufre este cambio. Con base en lo anterior se definen las siguientes relaciones[50]:

- a) $n_{\text{substrato}} > n_{\text{película}} \Rightarrow m = n - \frac{1}{2}$, si la interferencia es constructiva (máximos)
- b) $n_{\text{substrato}} > n_{\text{película}} \Rightarrow m = n$, si la interferencia es destructiva (mínimos)
- c) $n_{\text{substrato}} < n_{\text{película}} \Rightarrow m = n$, si la interferencia es constructiva (máximos)
- d) $n_{\text{substrato}} < n_{\text{película}} \Rightarrow m = n - \frac{1}{2}$, si la interferencia es destructiva (mínimos)

Entonces teniendo en cuenta la ecuación 23. y considerando la ley de Snell para ángulo bajo se obtiene la ley de Bragg para posiciones angulares de los máximos y mínimos en difracción de rayos X con incidencia rasante, utilizando $n^2 = 1 - 2\delta \approx 0$, puesto que $\delta^2 \approx 0$, de donde se obtiene:

$$\text{sen}^2\theta = \left[\frac{(n-k)\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (23)$$

Donde d es el espesor de la película, $1 - \delta$ es la parte real del índice de refracción, y k tomara valores de 0 y 0.5 para mínimos de intensidad y máximos de intensidad respectivamente[46,50], por medio de esta relación de parámetros, se obtienen los diferentes espesores del material depositado.

5.6.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) también conocido como *Scanning Force Microscope* (SFM), es un instrumento mecano-óptico, el cual puede detectar las pequeñas fuerzas generadas cuando una punta de tamaño nanométrico, colocada sobre una barra flexible llamada cantilever, interactúa con la superficie de una muestra mientras hace un barrido dirigido a través de esta [46].

Esta interacción se da principalmente a través de fuerzas de repulsión-atracción átomo-átomo tipo Van der Waals, las cuales se pueden medir cuando el cantilever, acerca la punta a la superficie, a distancias del orden de unos pocos nanómetros, entonces por la acción de las fuerzas atómicas sobre la punta, el cantilever sufre una torsión que deflecta un haz de láser que incide constantemente sobre este, dicho haz es detectado finalmente por

un fotodetector. La sensibilidad del método es tal que, torsiones menores a 0.1 nm pueden ser medidas, lo cual confiere a la técnica una resolución realmente atómica. Para dirigir el barrido, la muestra se coloca sobre un cristal piezoeléctrico, es decir, un cristal que se contrae o se dilata por la aplicación de una diferencia de voltaje, el cambio en las dimensiones cristalinas del cristal piezoeléctrico es del orden de los nanómetros permitiendo hacer un escaneo sobre la muestra bastante fino.

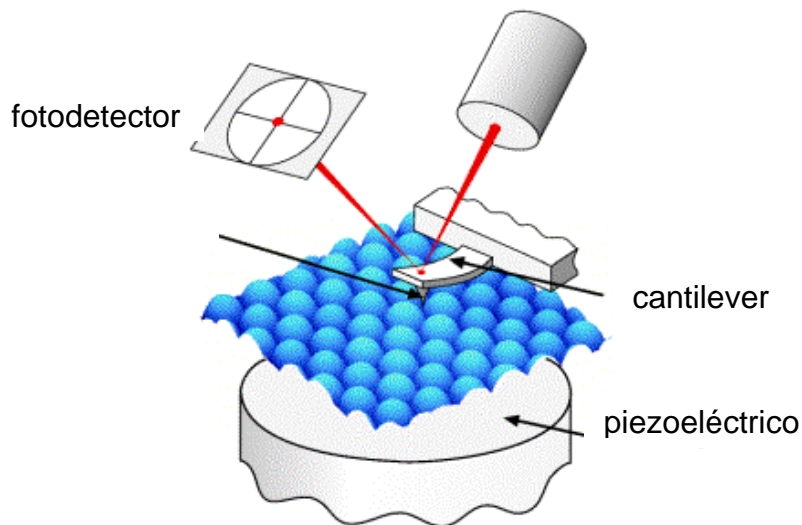


Figura 35. Diagrama del funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica

La imagen se forma gracias a un computador que la genera a partir de los datos que se obtienen del movimiento de la punta en el plano de la superficie (movimiento x - y) y el movimiento en el eje z causado por la torsión del cantilever. El hecho que sean fuerzas de Van der Waals las que generen la imagen, permite la existencia de tres métodos operacionales para AFM, uno es el método de contacto o, el cual acerca mucho más la punta a la superficie y funciona por fuerzas de repulsión y el otro es el método sin contacto en el cual la distancia es mayor y las fuerzas que actúan son de atracción, ver figura 36. El material a evaluar define en primera instancia el tipo de método a utilizar, por ejemplo para materiales blandos o elásticos el método sin contacto ofrece mayores ventajas, además que este evita la contaminación de la muestra y permite la mayor conservación de las puntas.

En la figura 36, se observan, a diferentes formas de energía según el modo de escaneo utilizado, se muestra como a mayor distancia entre la punta de la sonda y los átomos del deposito, las fuerzas que intervienen son de tipo atractivas entre átomos, en este punto el modo es denominado de no contacto, y la energía potencial disminuye hasta cierto punto de estabilidad, en donde la distancia entre el cantilever y la muestra es tan pequeño, que las fuerzas que se presentan, son de repulsión, y la energía asciende, indicando el modo de contacto, anteriormente descrito[43].

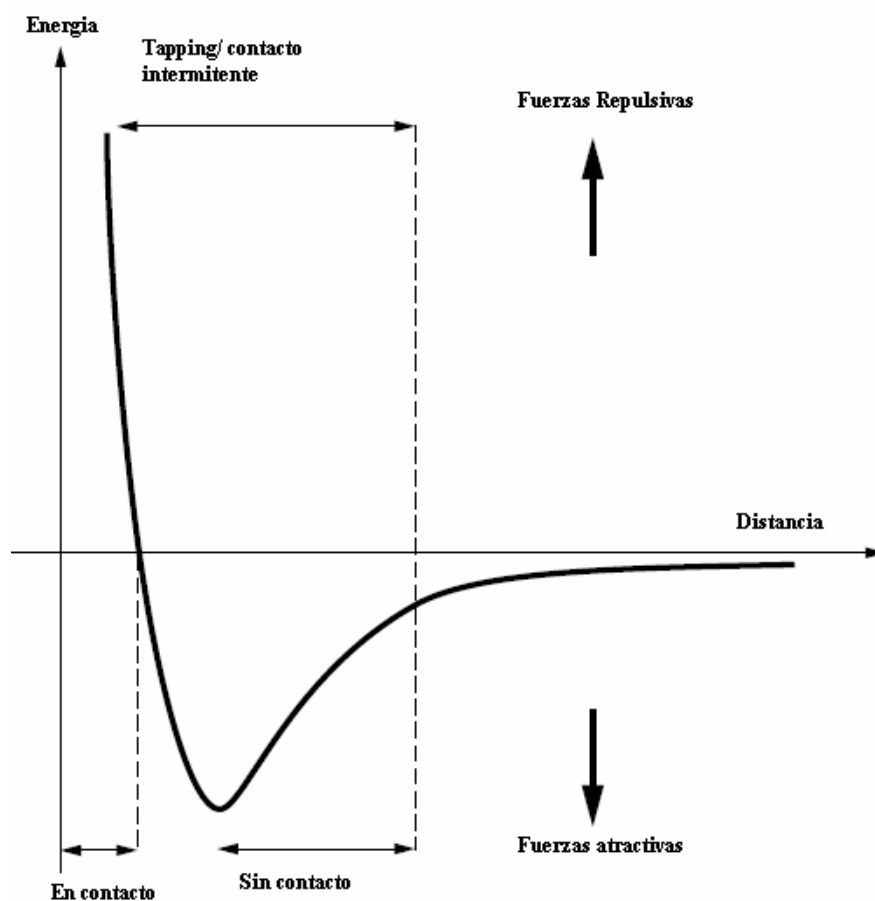


Figura 36. Esquema de las fuerzas presente en los diferentes modos de escaneo del AFM.

El AFM permite la evaluación de una gran cantidad de muestras tanto sólidas como líquidas [46], incluyéndose cadenas orgánicas y materiales inorgánicos. Este da información detallada de tamaños de grano, defectos cristalinos y morfología, lo cual

permite la evaluación detallada de los fenómenos de crecimiento y las energías implicadas en dichos procesos.

Una variante del AFM es el MFM (Microscopio de Fuerza Magnética), este funciona con los mismos principios básicos del AFM, pero las fuerzas implicadas son de tipo magnético, en esta técnica sólo se pueden evaluar muestras ferromagnéticas o ferrimagnéticas. La imagen que se obtiene da información acerca de los dominios magnéticos y su comportamiento.

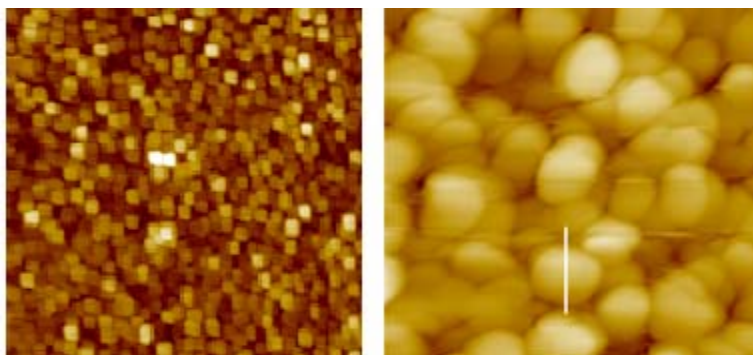


Figura 37. Imágenes AFM de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, de películas delgadas de $\text{MnZn-Fe}_2\text{O}_4$, [V. H. Calle, Tesis de Maestría, Universidad del Quindío 2006].

5.6.3 Sistema de medida MOKE

En el laboratorio del Grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras de la Universidad del Quindío se implementó un sistema de caracterización de películas magnéticas. Este sistema se basa en el efecto que ejerce un material magnético sobre un haz de luz polarizada, conocido como Efecto Kerr. Lo anterior da origen al nombre genérico del sistema: MOKE (Magneto-Optical Kerr Effect). Existen algunas variantes del sistema, entre ellas las que dependen de la configuración geométrica del plano óptico respecto a la dirección de magnetización de la película en el sistema MOKE y que lo clasifican en: longitudinal, el polar y transversal[29]. La geometría longitudinal (ver figura 38-a) es aquella en donde la magnetización es paralela al plano de incidencia y paralela a la interfase. En la configuración polar, la magnetización es paralela al plano de incidencia del haz y normal a la interfase (ver figura 38-b).

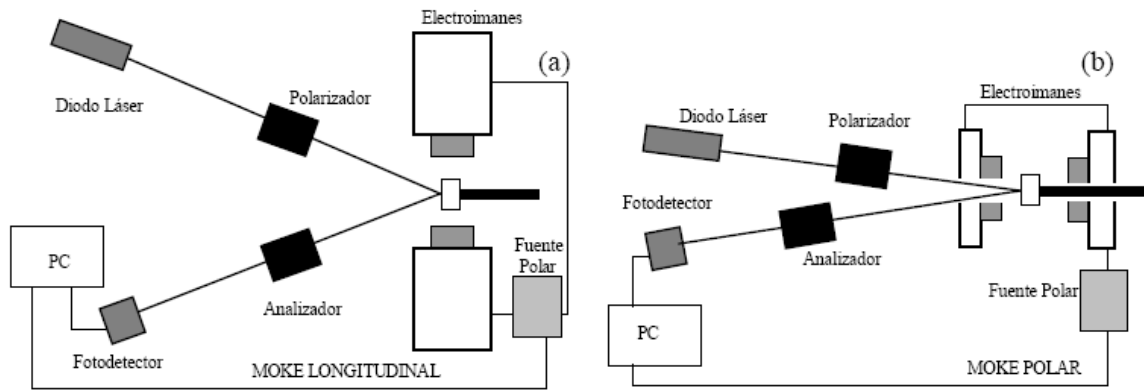


Figura 38. Sistema MOKE, a) configuración longitudinal, b) configuración polar.

El fundamento del sistema es el hecho de que la polarización lineal de un haz que incide sobre una superficie magnética, sufre un cambio en la orientación de su polarización.

Este cambio, o rotación de la polarización es mayor, cuanto más magnética sea la película. La magnetización de la película se define como la magnitud de su momento magnético por unidad de volumen, lo cual puede ser evaluado indirecta y cualitativamente por la variación en el ángulo de polarización de la luz al ser reflejada. Así, podemos describir el sistema de medida MOKE, como un sistema de evaluación cualitativa del estado de magnetización de un material, a través del efecto óptico que ejerce sobre un haz de luz polarizada. Si la intensidad de la luz no varía, como es el caso de un láser altamente estabilizado, la rotación del eje de polarización inducirá una inminente reducción de la componente de la luz en la dirección original y un incremento en la componente de la luz en la dirección perpendicular, como se muestra en la figura 39.

De manera general podemos organizar los componentes del sistema de medida MOKE como sigue: un sistema óptico, un sistema magnético, un sistema de detección y un sistema de adquisición y procesamiento. Experimentalmente, evaluar el cambio en la polarización de un haz, se logra a través de un analizador colocado sobre la trayectoria del haz reflejado, el cual es un polarizador orientado perpendicularmente al polarizador que define la polarización del haz antes de incidir sobre la muestra. Por lo dicho anteriormente, a través del segundo analizador pasará sólo la componente de la luz cuya polarización se desvió de su dirección original.

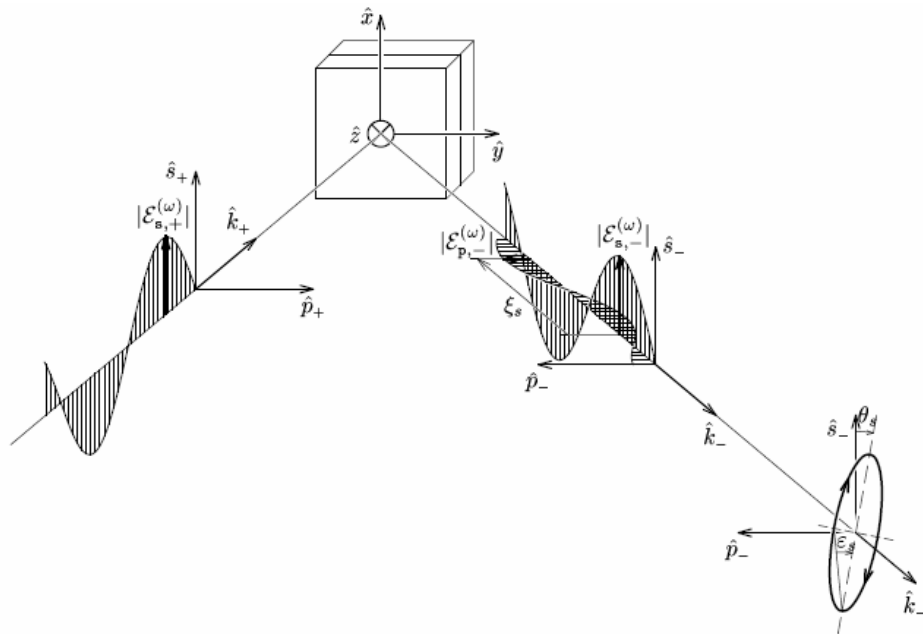


Figura 39. Cambio de la polarización de la luz reflejada en una muestra magnética.

La componente de la polarización se incrementa más cuanto mayor magnetización del material, por lo tanto la intensidad percibida por un fotodetector después de la salida del analizador, también se incrementa. Básicamente estos son los elementos ópticos constituyentes del sistema: láser, polarizador, analizador, detector.[52]

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 FABRICACIÓN

Las muestras objeto de estudio de este trabajo de grado, se fabricaron por medio de la técnica de pulverización catódica (sputtering), en un sistema de alta presión de oxígeno del Departamento de Física Aplicada III (Universidad Complutense de Madrid).

La pulverización catódica tiene lugar en una cámara con un vacío previo del orden de 10^{-5} - 10^{-6} mbar, luego a la cámara se le introduce oxígeno a una presión de (2.9 mbar). Dentro de la cámara se encuentra, el blanco del material que se va a crecer, normalmente estos blancos son obtenidos por métodos de sinterización de óxidos metálicos [22], pero es posible la evidencia de segundas fases en su preparación [71], por éste motivo el blanco utilizado fue obtenido comercialmente, con una composición nominal, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Así como los substratos sobre los que se depositó el material, también son de procedencia comercial.

Para iniciar la iónización del gas es necesario aplicar una corriente de polarización al blanco, procedente de una fuente de radiofrecuencias (sputtering RF) apropiada para materiales aislantes $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO), esto para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco. Los iones de oxígeno se ven atraídos a la superficie del blanco por efecto del campo eléctrico, bombardeándolo y transmitiendo un momentum a los átomos del blanco, que consecuentemente se desprenderán de este, y se transportarán a través de la fase gaseosa, donde luego se depositarán en el substrato dando lugar a la película delgada. Cabe decir que en todo momento el blanco y substrato están enfrentados durante el crecimiento. La presión de oxígeno, previene los efectos de re-pulverización, bombardeo del substrato y además favorece la temperatura a la cual se realizan los múltiples choques de los iones con la atmósfera de oxígeno.

Por otra parte la alta temperatura a la que se encuentra el substrato permite que los procesos de difusión superficial sean óptimos, favoreciendo un crecimiento ordenado (epitaxial).

El sistema térmico consiste en un horno Inconel refrigerado y apantallado que permite alcanzar hasta temperaturas de 900°C en atmósfera de oxígeno.

Para alcanzar una estructura optima de la ferrita de NiZn, es necesario realizar un recocido in situ. Todas las muestras de ferrita crecidas a diferentes temperaturas fueron recocidas a 550°C durante 5 minutos. Fig. 41.

Con el fin de obtener una visión más amplia de factores que alteren el crecimiento del material y así sus propiedades físicas, se utilizaron diferentes substratos con parámetros de red diferentes y orientaciones cristalográficas, como se observará en las tablas 2-5 de los parámetros de deposición, y así evaluar cómo se comporta el material al ser depositado sobre substratos con diferentes parámetros de red. Algunas características de estos se muestran en la tabla 1.

Tabla. 1. características físicas de los substratos utilizados

<i>Substrato</i>	<i>Parámetro de red (Å)</i>	<i>geometría</i>	<i>Código</i>	<i>Longitud (mm)</i>
Al₂O₃	4.758	Hexagonal	k	5
SrTiO₃	3.905	Cúbica	a	5
MgO	4.217	Cúbica	j	5

En la figura 40. Se muestra el esquema del equipo de pulverización que se utilizó para el crecimiento de las películas, este cuenta con un brazo móvil, el cual permite trabajar con tres blancos, si es el caso de heteroestructuras. Además este posee una bomba de membrana para vacíos bajos y sirve de apoyo a la bomba de alto vacío (turbo molecular), que consigue llegar hasta vacíos del orden de 10⁻⁶ mbar (4 en la figura 40).

Para elevar la temperatura del horno hasta 900°C, el sistema cuenta con un controlador del horno (10 en la figura 40), el cual consigue subir la temperatura y mantenerla durante el proceso de deposición, y luego descenderla hasta temperatura ambiente, este proceso se representa por medio de una rampa de temperatura. esquematizada en la figura 41.

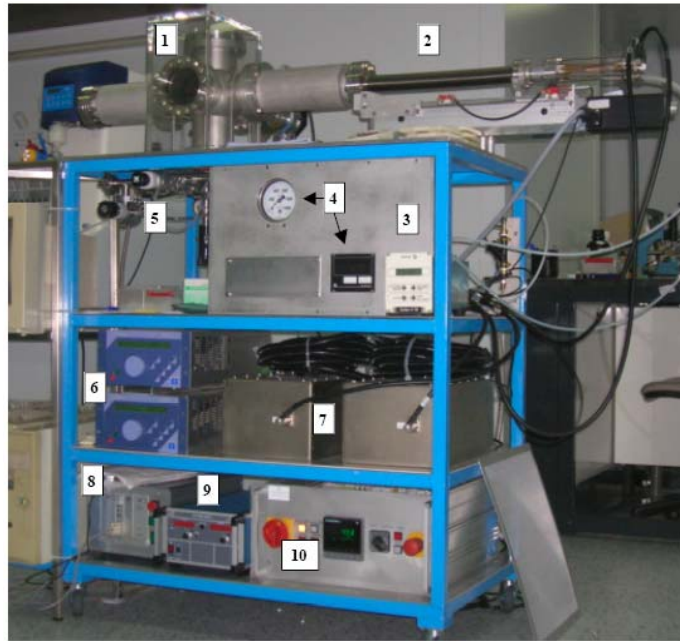


Figura 40. Sistema de pulverización catódica utilizado para el crecimiento de las muestras. 1: Cámara de crecimiento. 2: Brazo móvil. 3: Controlador de la bomba turbomolecular. 4: Medidores de presión. 5: Válvulas de control de presión. 6: Fuentes de radiofrecuencia. 7: Cajas de acoplo de las fuentes de radiofrecuencia. 8: Control del brazo móvil. 9: Fuente de corriente continua. 10: Controlador del horno y caja de conexiones del sistema.

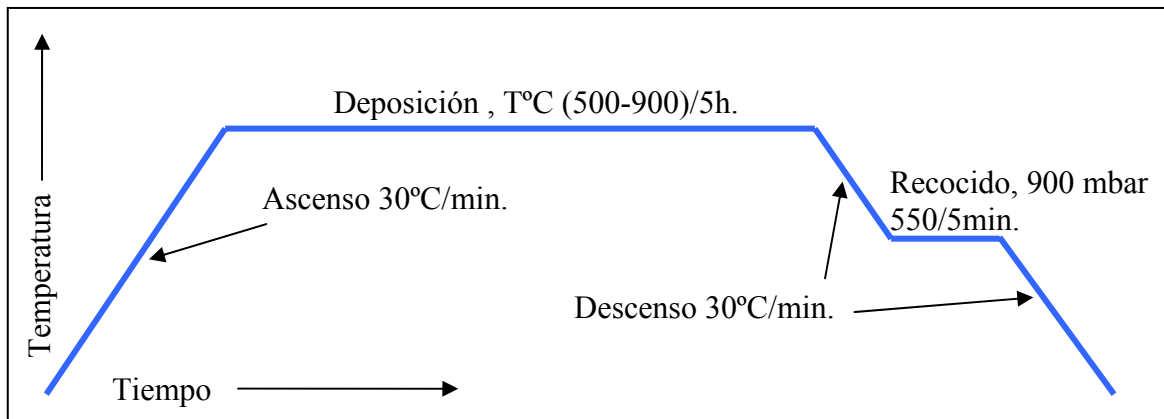


Figura 41. Rampa de temperatura.

Al alcanzar el estado de plasma (ver figura 42) se utiliza una fuente de radio frecuencia, que entrega al sistema 130 vatios (6 en figura 40). Esta fuente automatizada permite controlar la potencia reflejada, sobre el sistema, asegurando el valor real de la potencia utilizada. El gas de oxígeno que entra a la cámara se controla por medio de medidores y válvulas de alta precisión (5 en la figura 40.).

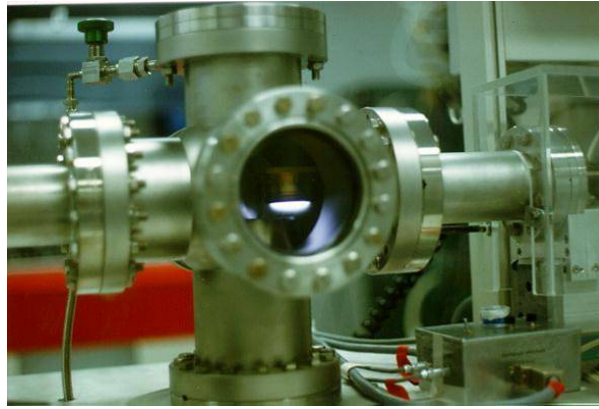


Figura 42. Cámara de deposición plasma encendido.

Para evitar daños en el cátodo (blanco), se programan descansos de 5 minutos cada media hora durante la deposición, programados desde un ordenador por medio de un puerto serie, que se comunica con el brazo móvil, con el fin de evitar un posible sobrecalentamiento o fracturas.

Se realizaron varias series de crecimiento, modificando, la temperatura de deposición, la potencia del plasma y el tiempo de deposición tal como se muestra a continuación y se resume en las tablas 2, 3 y 4.

En la rotulación se tuvo en cuenta la siguiente convención: la letra indica el tipo de sustrato mientras el subsiguiente número indica el orden de fabricación así:

a : sustratos de SrTiO_3 , j : sustrato de MgO , k : sustrato de Al_2O_3 .

La primera serie: Esta serie consiste de muestras crecidas a diferente temperatura de deposición, mientras que parámetros como potencia y tiempo de crecimiento se mantuvieron constantes a : 120W, y 360 minutos respectivamente.

La segunda serie: En esta segunda serie se hizo nuevamente un barrido de temperatura pero a una presión de 130 mbar. Con lo anterior se buscó evaluar el efecto de cada uno de los parámetros. El tiempo de deposición empleado en esta serie fue de 300 min.

Tabla 2. Serie No.1 variando temperatura, a 120 W y t = 360 min

código	Temperatura (°C)	Substrato	
		SrTiO ₃	MgO
1 a	750	X	
2j	750		X
3 a	800	X	
4j	800		X
5 a	850	X	
6j	850		X

Parámetros fijos durante el crecimiento	
Potencia (W)	120
Presión de crecimiento(mbar)	2.9
Presión de oxigenación(mbar)	900
Tiempo de crecimiento(min.)	360
Tiempo de recocido (min.)	5

Tabla 3. Serie No.2 variando temperatura, a 130 W y t = 300 min

código	Temperatura (°C)	Substrato		
		SrTiO ₃	Al ₂ O ₃	MgO
10 a	900	X		
10k	900		X	
11 a	850	X		
11k	850		X	
12 a	800	X		
12k	800		X	
13 a	750	X		
13k	750		X	
14 a	500	X		
14k	500		X	
14j	500			X

Parámetros fijos durante el crecimiento	
Potencia (W)	130
Presión de crecimiento(mbar)	2.9
Presión de oxigenación(mbar)	900
Tiempo de crecimiento (min.)	300
Tiempo de recocido (min.)	5

La tercera serie: Esta serie fue fabricada con el objeto de evaluar el efecto del tiempo de deposición sobre las películas depositadas. De esta manera sólo se varió el tiempo de deposición de películas en los substratos indicados en la tabla 3. En este caso se utilizó una potencia de 130 W y una temperatura de 500°C.

Tabla 4. Serie No.3 variando tiempo de deposición, a 130 W y 500°C

código	Tiempo de crecimiento(min.)	Substrato	
		Al ₂ O ₃	MgO
16j	90		X
16k	90	X	
17j	180		X
17k	180	X	
18j	360		X
18k	360	X	

6.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para entender algunas propiedades físicas de las películas delgadas que se fabricaron, se empleó la difracción de rayos X, ya que por medio de esta técnica se obtiene información necesaria con respecto a la composición, espesores, defectos y homogeneidad superficial de la película. Ésta técnica es muy ventajosa para la caracterización cristalina de cualquier material, pero es necesario tener otro tipo de técnicas que complementen la información obtenida.

A continuación se presentan los datos obtenidos por medio de las técnicas de difracción utilizadas, como difracción de rayos x de ángulo bajo (o reflectividad, $2\theta < 10^\circ$) y difracción de rayos x de ángulo alto ($2\theta > 10^\circ$). Estos resultados serán analizados en el numeral: “Resultados y análisis”.

6.2.1 Obtención de los difractogramas

Los espectros de difracción de rayos X, fueron obtenidos de un difractómetro Philips MRD X'pert (figura 43), este instrumento utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X como anticátodo de Cu operado a 45 kV y 40 mA, ubicado en el CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.



Figura 213. Difractometro Philips MRD X'pert

La radiación empleada contiene las líneas del $\text{Cu K}\alpha_1 = 0.15406 \text{ nm}$ y $\text{K}\alpha_2 = 0.15444 \text{ nm}$. Los datos obtenidos se rigen por el formalismo de Bragg o $\theta - 2\theta$, en donde se cambia el ángulo de incidencia θ del haz de rayos X sobre la muestra, y de forma sincronizada se gira el detector en un ángulo de 2θ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión. La alineación se realiza de forma que el vector de dispersión de rayos X, es perpendicular al sustrato, por lo tanto los picos observados están relacionados con distancias en esta dirección.

6.2.2. Difracción de rayos X (ángulo alto)

Las tres series de muestras fabricadas, fueron evaluadas estructuralmente con la técnica DRX. ángulo alto, por medio de la cual se identificaron los diferentes planos cristalográficos en la muestra, así como también los diferentes parámetros de red, tratados en la sección de análisis de resultados.

A Continuación se muestran los difractogramas obtenidos para las diferentes series de muestras fabricadas, y algunas consideraciones cualitativas.

La primera serie de muestras caracterizadas estructuralmente, fueron aquellas, en donde se varía la temperatura de crecimiento y se crecieron en dos tipos de sustratos, (STO) y MgO. Y se muestran en la figura 44 a y b respectivamente.

En la figura 5, se observan los espectros del material crecido a diferente temperatura y en los dos sustratos utilizados; sobre el sustrato de MgO, en el diagrama ubicado a la izquierda, el crecimiento de la ferrita sobre la orientación del sustrato, indicando que si hay un crecimiento ordenado sobre la red del MgO. Y para el espectro de la ferrita, crecida sobre STO, hay una preferencia de los átomos del material depositado, para orientarse en la dirección del sustrato, puesto que se presenta el plano cristalográfico (004) correspondiente a la ferrita de NiZn. En ambos sustratos utilizados la temperatura no influye de manera apreciable, solo para la ferrita crecida a 750°C, se presentaron otras orientaciones que no corresponden a la familia de planos del sustrato de STO (001). Para confirmar que los picos observados en los espectros corresponden a un crecimiento coherente y ordenado, se debe comparar los espectros de difracción de rayos X en ángulo bajo.

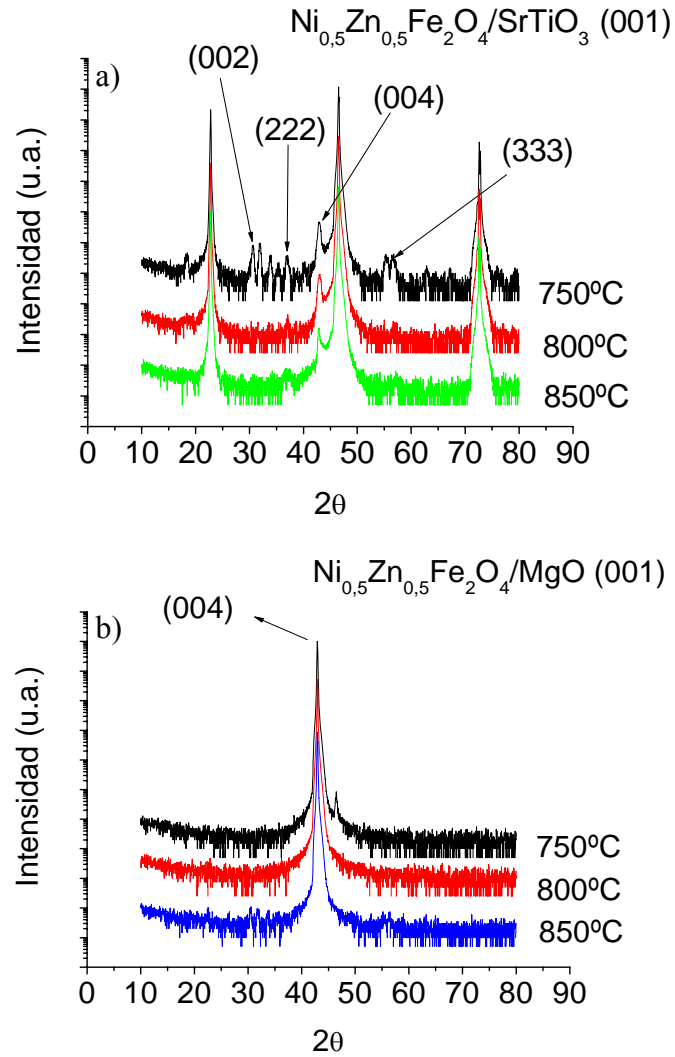


Figura 44. Difractogramas de ángulo alto, de ferritas de NiZn sobre sustratos de MgO y SrTiO₃ a diferente temperatura (primera serie de crecimiento).

A continuación se presentan los espectros de la segunda serie de ferritas depositadas, en donde se variaron otros parámetros de crecimiento, como la potencia de crecimiento, temperatura y se introdujo un nuevo sustrato (Al_2O_3), esta serie se fabricó con el objeto de tener un dato de comparación más para la optimización de los parámetros respecto al tipo de sustrato o potencia.

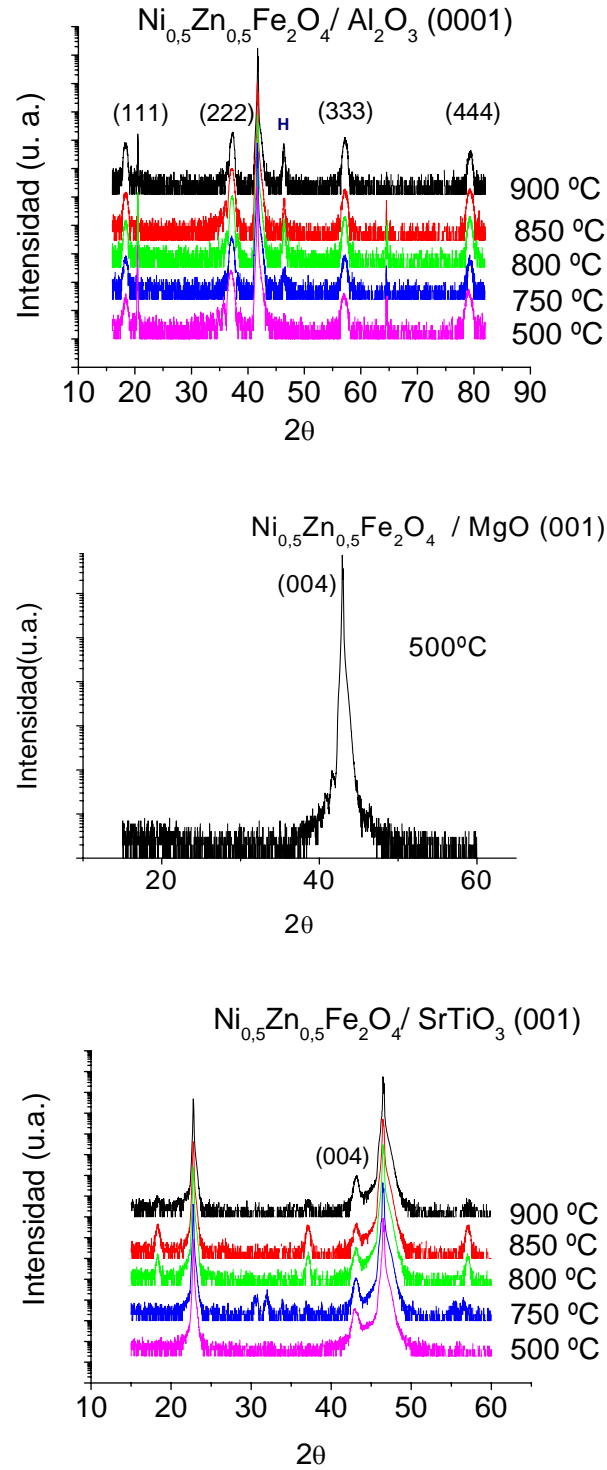


Figura 45. Difractogramas de ángulo alto, de ferritas de NiZn sobre sustratos de Al_2O_3 , SrTiO_3 y MgO , a diferente temperatura (segunda serie de crecimiento) y con variación e la potencia de crecimiento.

En la figura 45, nuevamente se observa, cómo el material depositado crece en la orientación cristalográfica definida por los diferentes sustratos utilizados; para el sustrato de STO y el de Al_2O_3 , se observa como a medida que la temperatura disminuye, la presentación de los picos en la orientación de los planos del sustrato es más evidente, y de manera simultánea la desaparición de picos correspondientes a otros planos pertenecientes a la ferrita, pero que no corresponde a la familia de planos en la orientación (001) para el STO y MgO, y en la orientación (0001) para el Al_2O_3 . También se observa cómo en el espectro de difracción de rayos de la ferrita sobre el sustrato de Al_2O_3 , aparece un pico a 46.33° , que no pertenece a la ferrita de NiZn, ni al sustrato utilizado, es posible la evidencia de una segunda fase en el material, posiblemente, óxido de hierro (III).

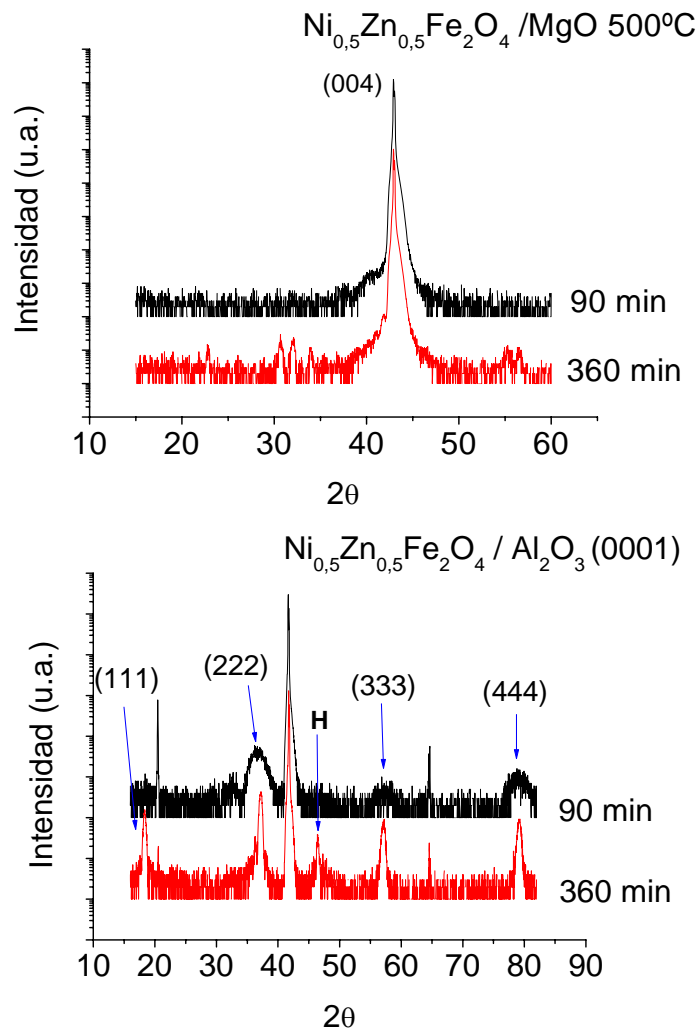


Figura 46. Difractogramas de ángulo alto, de ferritas de NiZn sobre sustratos de Al_2O_3 y MgO, a diferentes tiempos de deposición (tercera serie de crecimiento).

Para la tercera serie de crecimiento como se observó en la tabla 3, sólo se varió el tiempo de deposición, y se fijó la temperatura a 500°C.

En la tercera serie de crecimiento con la temperatura fija en 500°C, ilustrada en la figura 46, se observa como el tiempo de deposición, altera la cristalinidad de la muestra, a tiempos menores de deposición, los picos se ensanchan para el sustrato de Al₂O₃, y desaparecen picos que corresponden a la orientación (0001), del sustrato, por el otro lado al aumentar el tiempo de deposición, los picos son más definidos, pero nuevamente aparece un pico a 46.33°, que se le atribuye a una segunda fase de hierro oxidado (III). Con respecto al material depositado sobre el sustrato de MgO, a tiempos mayores de deposición resultan picos que no pertenecen a la familia de planos en la dirección (001), y a tiempos menores la ferrita de NiZn, se deposita ordenadamente sobre este sustrato, en la orientación (004).

6.2.3. Difracción de rayos X (ángulo bajo)

Todas las series de muestras fabricadas, se evaluaron por esta técnica de haz rasante ($2\theta < 10^\circ$), por medio de esta se confirma la coherencia de crecimiento de las diferentes muestras fabricadas, como también se pueden obtener datos con respecto a los espesores de cada una de las películas delgadas.

Los espectros mostrados en la figura 47, representan la coherencia estructural del material depositado sobre cada sustrato monocristal. Se confirma que para el material depositado sobre el sustrato de MgO, no se observan oscilaciones de espesor finito, lo que indica que el material depositado, no presenta homogeneidad en las interfases superficie-aire, y sustrato-película, por consiguiente los picos de ángulo alto, presentados anteriormente, no son los adecuados para considerar que hubo un crecimiento ordenado de átomos.

Por otro lado, la ferrita crecida sobre el STO, presenta buenas oscilaciones, indicando que el material ha crecido de manera ordenada y homogénea, y se presenta en mayor cantidad a baja temperatura, pero hay que tener en cuenta que la ferrita a esta temperatura sobre STO, presentó planos cristalográficos que no pertenecen a la familia de planos del sustrato (001), por consiguiente ninguna de estas muestras presentó un crecimiento ordenado, a temperaturas relativamente altas.

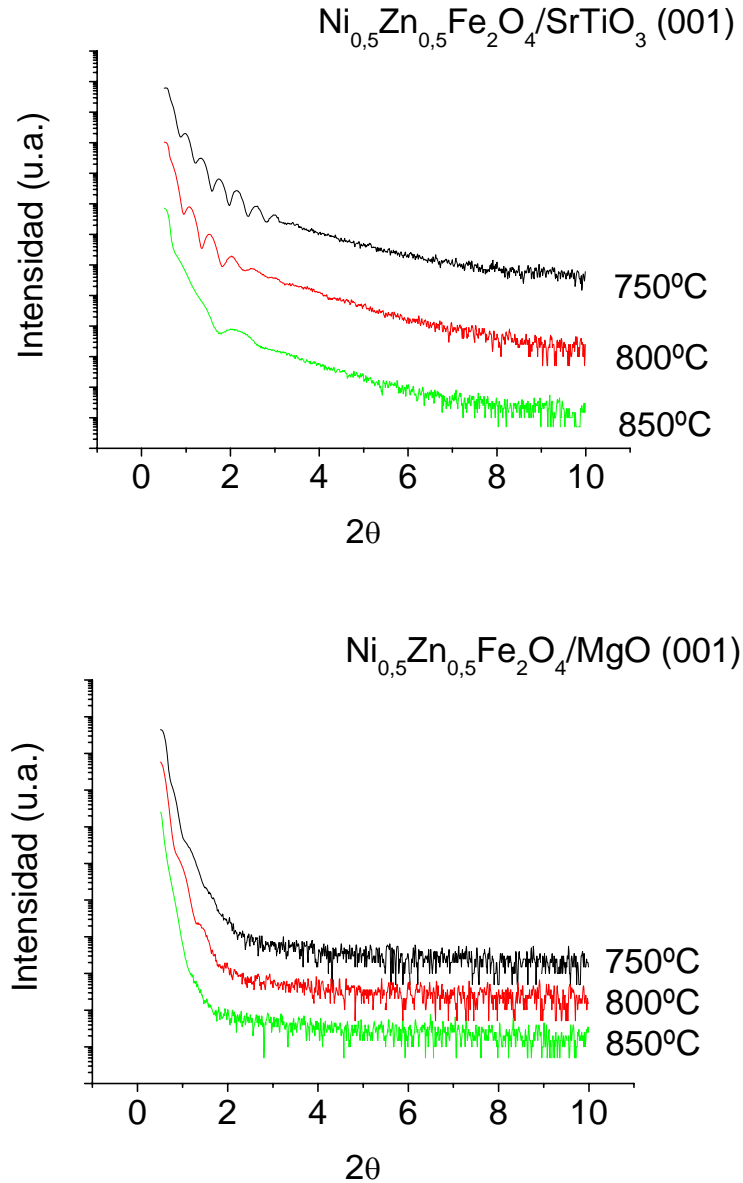


Figura 47. . Difractogramas de ángulo bajo, de ferritas de NiZn sobre substratos de MgO y SrTiO₃, a diferentes temperaturas (primera serie de crecimiento).

Para la segunda serie de muestras crecidas, en donde se varió sólo la temperatura y se aumentó en 10 unidades la potencia del plasma, se realizó el mismo estudio de DRX de ángulo bajo, para confirmar parte de la información obtenida de los espectros de ángulo alto.

Las imágenes de la ferrita de NiZn, depositada sobre STO, se observan más oscilaciones de coherencia estructural en la ferrita crecida a 500°C, con respecto a las muestras crecidas

a otras temperaturas, ya que en estas, hay aparente homogeneidad, pero existen otras orientaciones cristalográficas.

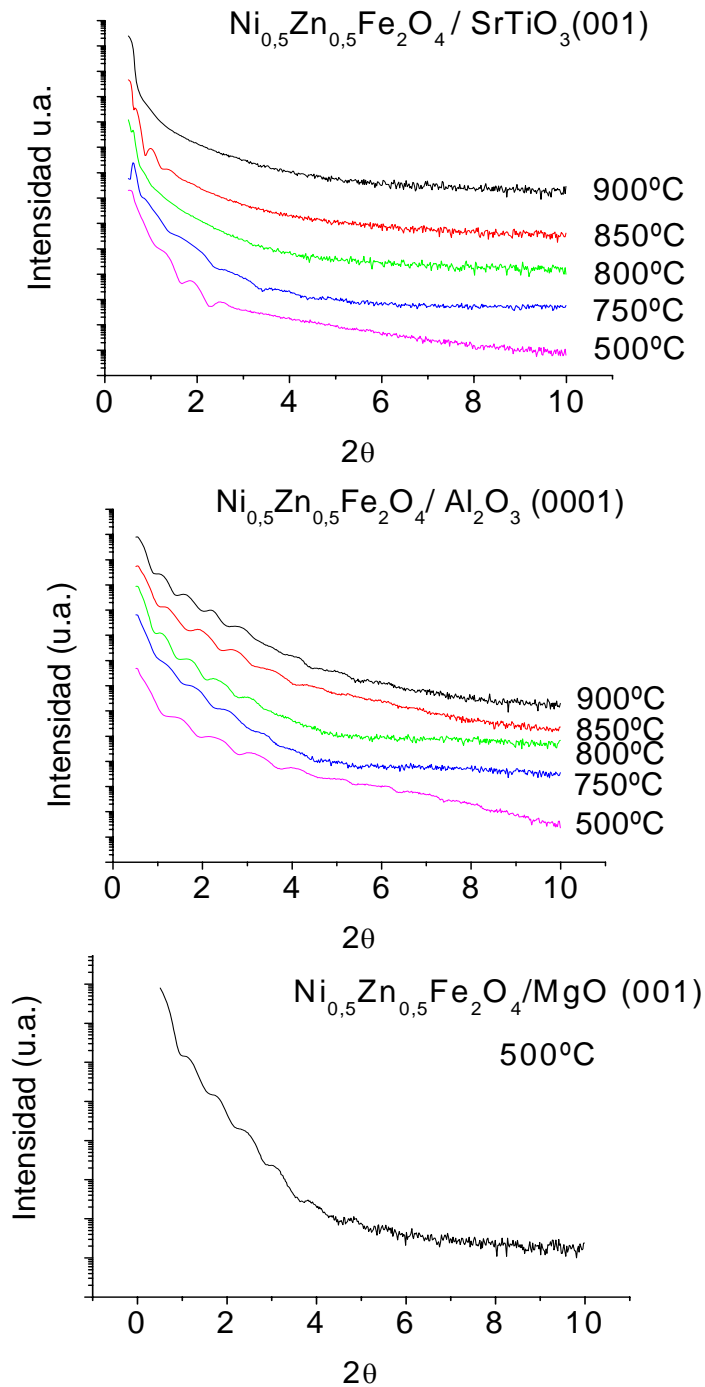


Figura 48. . Difractogramas de ángulo bajo, de ferritas de NiZn sobre sustratos de Al_2O_3 , MgO y SrTiO_3 , a diferentes temperaturas (segunda serie de crecimiento).

Para el material crecido sobre Al_2O_3 , en todas las temperaturas se aprecia una excelente uniformidad con respecto a la disposición de los átomos sobre la red del sustrato, ya que se presenta varias oscilaciones de espesor finito en el espectro. Sin embargo en el rango de $900 - 750^\circ\text{C}$, aparece una fase secundaria correspondiente a un óxido de hierro (III). Dado que la ferrita crecida a 500°C , posee un crecimiento ordenado y en la dirección (0001) del sustrato, se seleccionan estos parámetros como óptimos respecto a los de las otras muestras. Adicionalmente para la muestra crecida sobre MgO a esta temperatura de 500°C , se observa que el material situó de manera coherente sobre el sustrato y siguiendo su orientación cristalográfica.

Por último en esta identificación estructural de la ferrita, se caracterizó la tercera serie de muestras, en donde se fijó, la temperatura de crecimiento a 500°C , y se varió el tiempo de deposición.

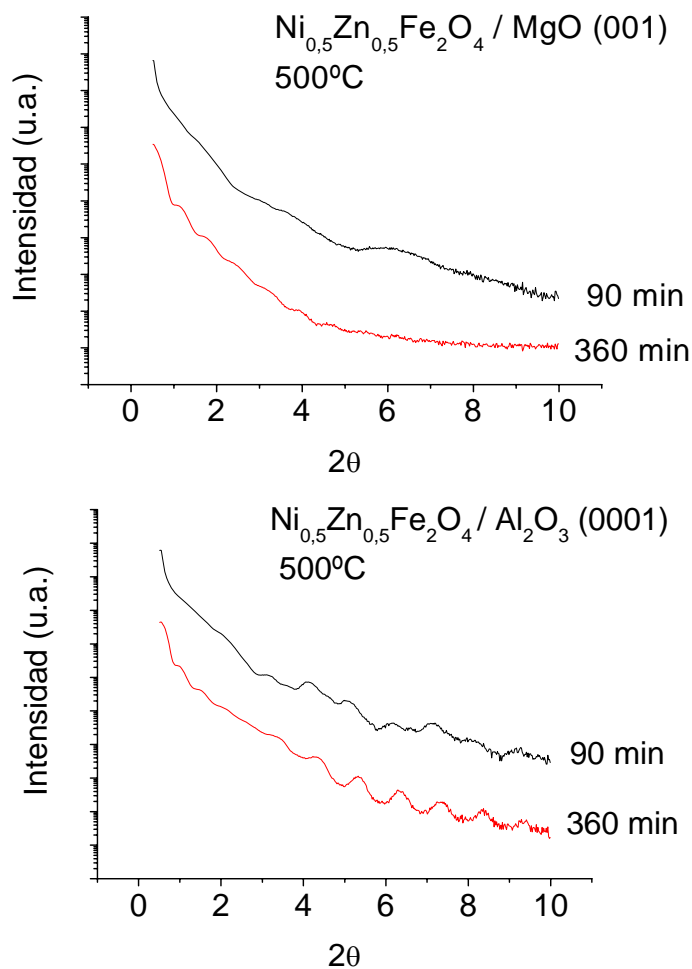


Figura49. Difractogramas de ángulo bajo, de ferritas de NiZn sobre sustratos de Al_2O_3 , MgO y SrTiO_3 , a diferentes temperaturas (segunda serie de crecimiento).

En esta ultima serie de muestras, que se caracterizaron por rayos X de ángulo bajo, se observa que a mayores tiempos de deposición el material medido, presenta mayores oscilaciones de espesor finito que a tiempos bajos, esto se observa de mejor manera para la ferrita sobre el Al_2O_3 , ya que para el MgO , estas oscilaciones no se definen muy claramente. Contrastando estos espectros con los datos de ángulo alto, se observa que el tiempo de deposición de 360 min., es más favorable para la deposición y orientación del material sobre el sustrato, pero se sigue presenciando la segunda fase de hierro (III).

6.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Propiedades como el tamaño de grano y rugosidad de la superficie, en el material depositado, son obtenidas por medio de la microscopía de fuerza atómica (AFM). Esos datos, son de gran ayuda para evaluar la homogeneidad en la superficie de un material, en este caso películas delgadas del sistema $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



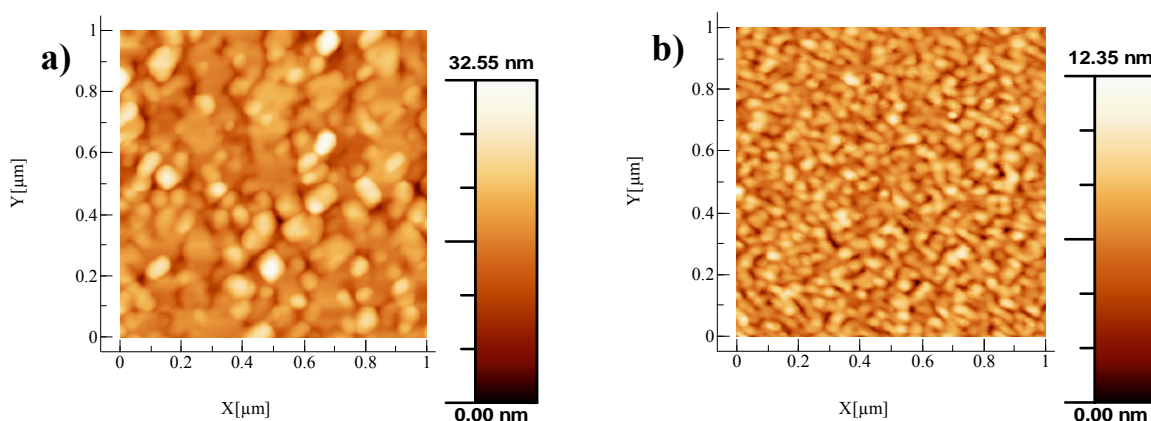
Figura 50. AFM (Nanoscope)

La adquisición de las imágenes se lograron por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM), Multimode Scanning Probe Microscope nanoscope (SPM-Nanoscope), del CAI de microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, figura 50, el cual utiliza una punta cantilever de Nitruro de Silicio, el cual vibra y entra en contacto con la superficie del material, sin destruir la superficie. La adquisición de estos datos se realizó en el modo resonante o *Tapping mode*, debido a que en este modo hay mejor resolución del equipo. Las imágenes se evaluaron por medio de un software procesador de imagines Ws_xM versión 4.0 (Nanotec electronics). Todas las imágenes se realizaron haciendo un barrido de (1 μ m) x (1 μ m).

A continuación se muestran las micrográficas de las muestras seleccionadas y divididas en dos grupos, la primera en donde se varió la temperatura de crecimiento y el segundo grupo en donde se tienen tres sustratos diferentes.

6.3.1 Descripción cualitativa de las superficies.

Para evaluar el efecto de la temperatura, sobre la morfología de las películas depositadas, se presentan imágenes de AFM características de las películas crecidas sobre el mismo sustrato de Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ sobre SrTiO₃, y a diferentes temperaturas. La figura 51 muestra las imágenes de AFM para dichas muestras. En las imágenes se aprecia un crecimiento granular, tipo Frank-Van der Merve, en el cual el tamaño de las islas o granos se incrementa con la temperatura. En la sección de “Resultados y análisis” se presentan resultados cuantitativos que confirman esta observación.



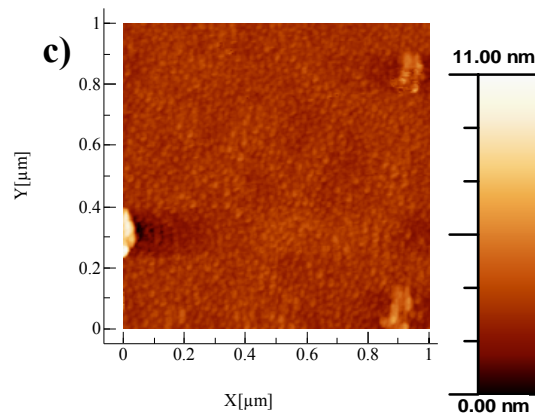


Figura 51. AFM. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sobre SrTiO_3 , a) 850°C, b) 800°C, c) 500°C

Por otra parte se evaluó el efecto del sustrato sobre el material depositado, a una misma temperatura de crecimiento. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a 500°C, sustratos, a) SrTiO_3 , b) Al_2O_3 , c) MgO .

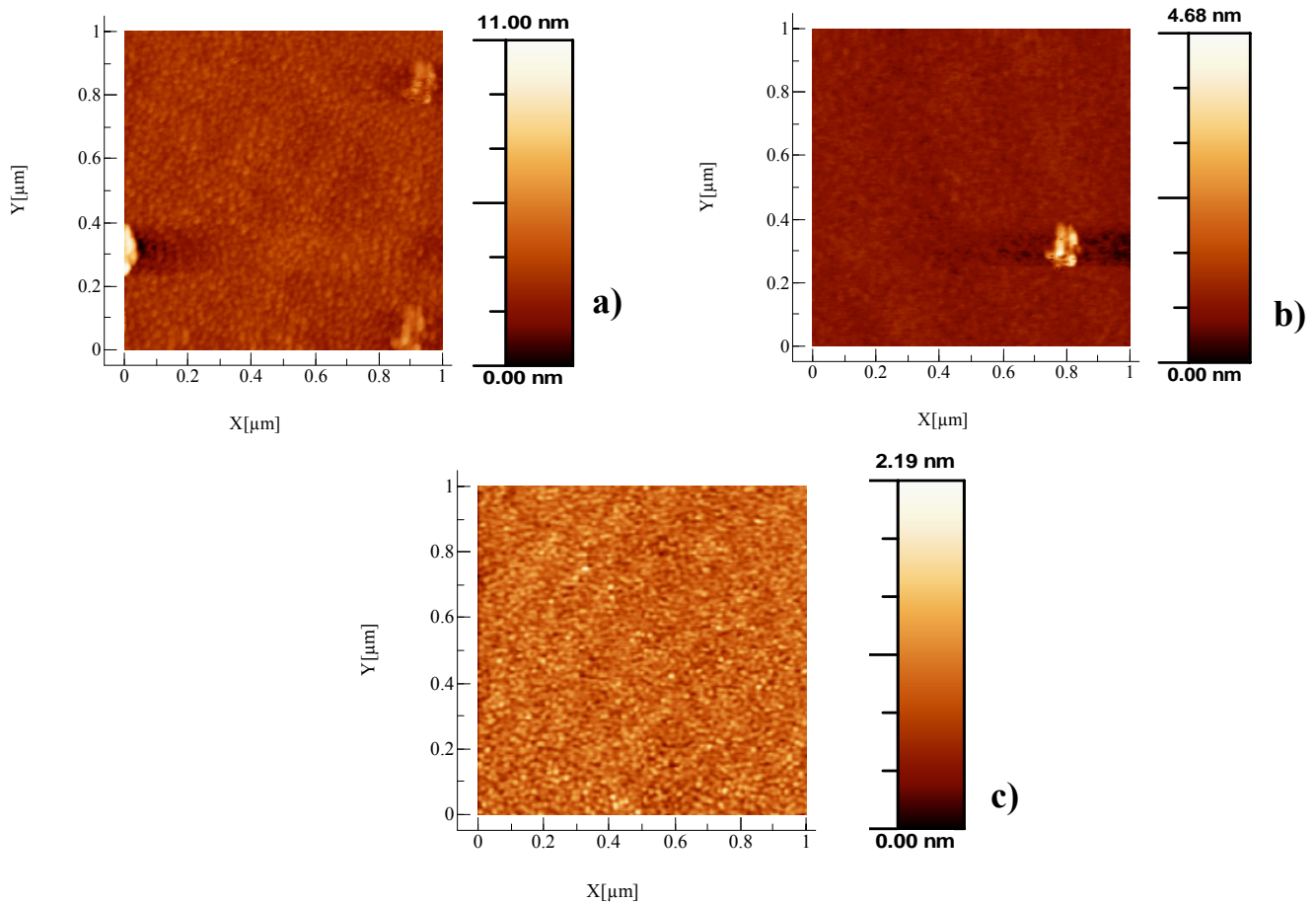


Figura 52. AFM. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a 500°C , a) SrTiO_3 , b) Al_2O_3 , c) MgO .

En la figura 51 y 52 se muestran las imágenes obtenidas por la técnica de AFM, se presentan barridos con área de $1\mu\text{m}^2$.

En la primera serie de imágenes, figura 51, se muestra, el material depositado sobre SrTiO_3 , y cómo varía el tamaño de grano, de la ferrita a medida que la temperatura de crecimiento disminuye, esto debido a que, al haber menor temperatura, es posible que no halla la suficiente energía para que se aglomeren más granos, y formen estructuras de mayor tamaño, y por ende la superficie será más plana y homogénea.

El parámetro de red de los sustratos utilizados es diferente uno con respecto al otro, y difieren también con la ferrita de NiZn , estas diferencias podrían dar explicación al aumento en la rugosidad, para sustratos como el STO, y aumento en la homogeneidad para sustratos como el MgO (Ver sección de análisis y resultados).

6.4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

El comportamiento magnético de las ferritas es importante desde el punto de vista tecnológico, de aquí, el interés de evaluar las propiedades magnéticas de las ferritas fabricadas por este método físico de evaporación. Todas las muestras fabricadas, independientemente de los resultados obtenidos en DRX de ángulo alto y ángulo bajo, fueron medidas sus propiedades magnéticas, como el campo coercitivo (H_c), magnetización de saturación (M_s), etc.

6.4.1 Obtención de las curvas de Histéresis

Estas curvas de magnetización vs. campo magnético (sección fundamentos de magnetismo), fueron obtenidas por el sistema Magneto-óptico Kerr (figura 14.a,b)), ubicado en el laboratorio de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras, del programa de

Física de la Universidad del Quindío. Este sistema, está compuesto por una fuente KEPCO BOP-2020D que alimenta dos bobinas Helmholtz (1 en fig. 14a), en cuyo interior se alcanza intensidades de campo magnético hasta de 640 mT, un láser de estado sólido (3 en figura 14b), de longitud de onda de 660 nm (rojo) con una potencia de 12 mW, de marca B&W TEK. INC., un porta muestra no magnético.(2 en figura 14a), un polarizador (analizador) (4 en figura 14b). Además para detectar la señal, posee un fotodetector, en donde la señal es digitalizada, y esta unido por una conexión de fibra óptica, se alimenta con baterías y posee un chasis de aluminio para eliminar el ruido externo (5 en figura 14b), un polarizador (6 en figura 14b), este último para definir la polarización inicial de la luz. Cabe decir que la configuración utilizada para esta medición, fue configuración longitudinal, ya que la magnetización es paralela al plano de incidencia y paralela a la interfase..

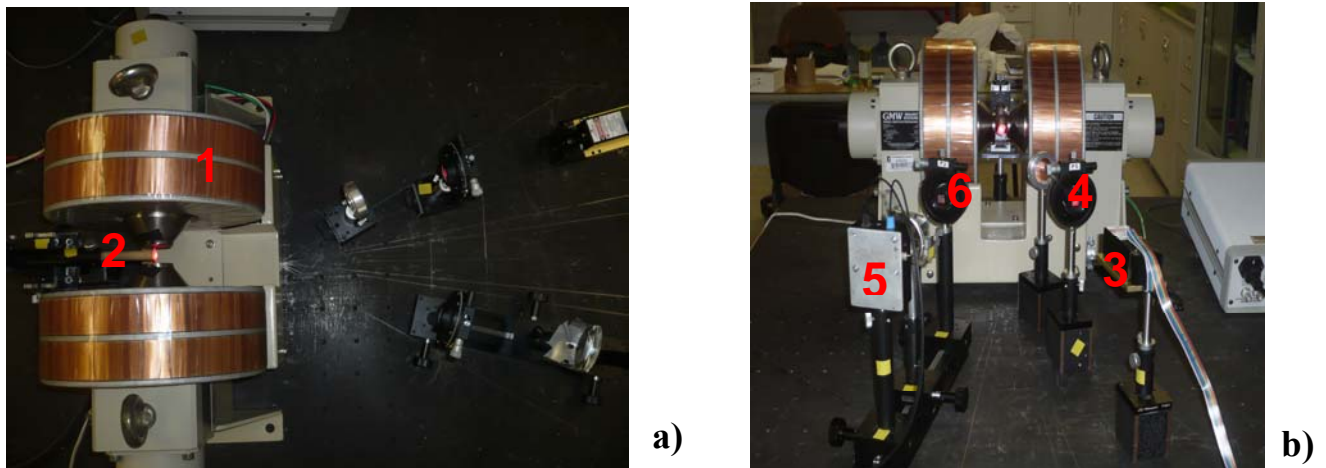


Figura 53. SMOKE, Grupo de MM&N. 1a). Bobinas Helmholtz, 2a). Portamuestra no magnético, 3b). Láser, 4b). Analizador, 5). Fotodetector, 6b). Polarizador.

Las muestras caracterizadas magnéticamente por la técnica de SMOKE, fueron seleccionadas de la segunda serie de fabricación, en el rango de temperatura de 900°C a 750°C, y de la tercera serie de fabricación en donde se varió el tiempo de deposición. Todas estas, fueron medidas a temperatura ambiente, y se muestra a continuación.

-Primera serie de muestras, en donde se varió la temperatura de 750°C a 900°C, sobre el substrato de STO.

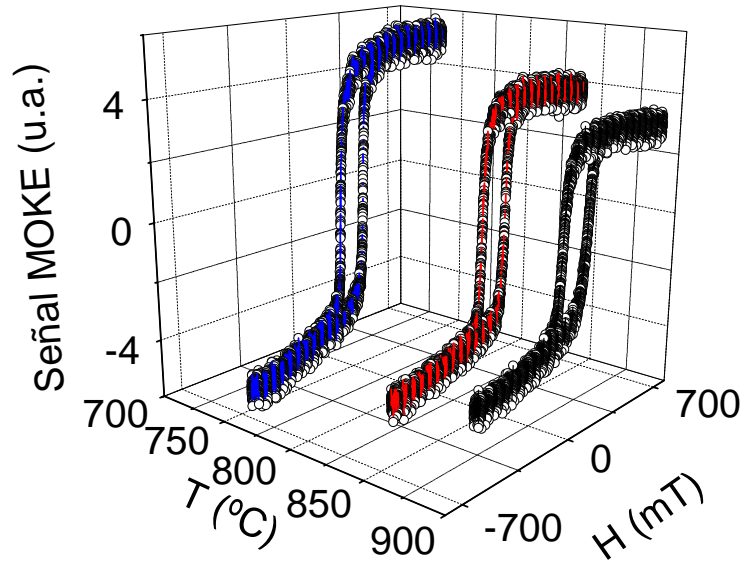


Figura 54. Curvas de Histéresis, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{STO}$. 900°C, 850°C, 750°C.

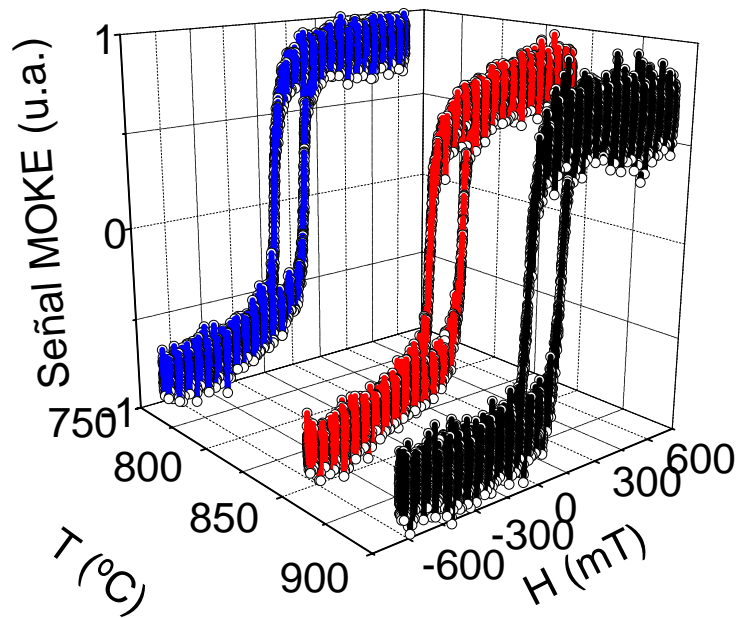


Figura 55. Curvas de Histéresis, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. 900°C, 850°C, 750°C.

En la figura 54, se muestran las curvas de histéresis para la ferrita de NiZn, crecida sobre un sustrato de SrTiO_3 , a diferentes temperaturas, de crecimiento, se puede observar, la

buena definición en la figura de la curva de histéresis, lo que indica que este material ha alcanzado la saturación de sus momentos magnéticos.

En la figura 55, se presentan, las curvas de histéresis de la serie de muestras en donde se varió la temperatura de crecimiento en el rango de 900°C a 750°C, sobre el substrato de Al₂O₃, estos ciclos de histéresis fueron normalizados, para observar, en detalle el comportamiento de la señal MOKE, con la variación de la temperatura en este substrato.

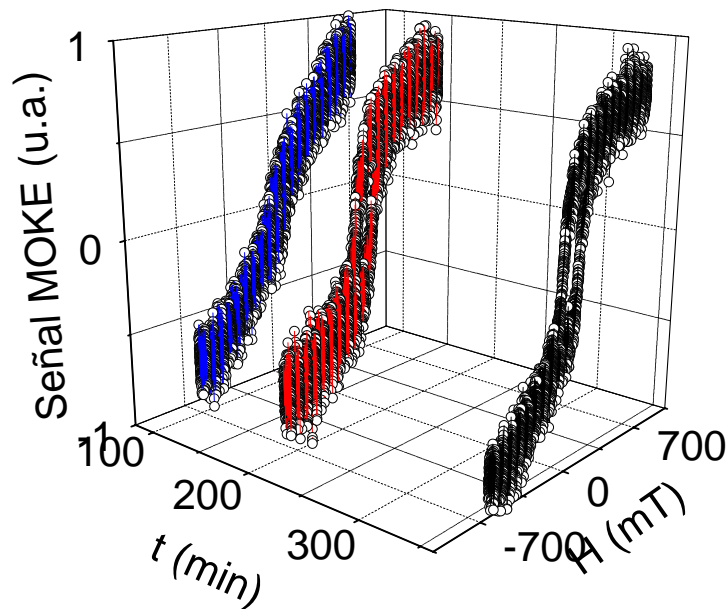


Figura 56. Curvas de Histéresis, Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ /Al₂O₃. 360 min., 180 min., 90 min..

Y finalmente en la figura 56, se muestran los ciclos de histéresis, para las muestras crecidas sobre Al₂O₃, variando los tiempos de deposición, desde 90 min. hasta 360 min., en esta serie de muestras, se observa que a medida que el tiempo de deposición disminuye, la saturación de los momentos es menor, y también el campo coercitivo disminuye.

Este efecto, podría ser atribuido a que hay menor cantidad de material depositado, y debido a que el porcentaje de desacoplo, para la ferrita crecida sobre el zafiro es menor, comparado con otros substratos, la inclusión de defectos es reducida, y por lo tanto no habrá tantas pérdidas de energía en el sistema y se ve reflejado en la disminución del campo coercitivo.

7. ANALISIS Y RESULTADOS

7.1 Caracterización cristalográfica del Sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Como se mostró en el numeral 6, las tres series de ferritas fabricadas, fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X, tanto en ángulo alto como en ángulo bajo. A partir de estos espectros es posible obtener parámetros cuantitativos como el parámetro de red, el tamaño de cristalito y espesores de las diferentes películas, como función de los parámetros de crecimiento.

7.1.1. Efecto de la temperatura (serie No 1)

La primera serie de muestras fabricadas, en donde se fijaron en primera instancia parámetros de crecimiento como la potencia, el tiempo de deposición y presión, y del otro lado se varió la temperatura de crecimiento.

En esta primera serie, se observó a partir de los difractogramas, que a menores temperaturas para el substrato de MgO se favorece el crecimiento coherente y ordenado de la ferrita. Dado que el material ha crecido en la orientación del substrato según sus índices de Miller (001), pero que en ángulo bajo no se presentan oscilaciones de espesor finito de manera representativa, no se puede indicar que exista una buena coherencia y homogeneidad en la interfases del material y el substrato.

De igual manera, para el substrato de SrTiO_3 , a temperaturas de 850°C y 800°C se observa en ángulo alto hay un crecimiento ordenado (“epitaxial”), por la presencia de picos característico de la ferrita como el (004), pero dado que el ángulo bajo revela que las oscilaciones de espesor finito no muestra una adecuada periodicidad, se concluye la presencia de alguna deformación en las interfases, que no permite la homogeneidad y planitud éstas películas, esto para la ferrita a 850°C. Para la temperatura de 800 °C en esta serie, las oscilaciones de espesor finito son excelentes hasta ángulos de 3°, y la presencia de planos cristalográficos que corresponden a la ferrita pero en la familia de planos del substrato, lo que indica que hubo un crecimiento de planos coherente uno sobre otro, según la orientación del substrato, es decir, la orientación (001). Por lo tanto se concluye que para

esta serie de fabricación, hubo crecimiento epitaxial. Así que se consideran como cristalográficamente películas delgadas homogéneas y de crecimiento ordenado [53].

7.1.2. Efecto de la temperatura para diferentes sustratos (serie No 2)

La caracterización cristalográfica para la segunda serie de muestras fabricadas (en donde se aumentó la potencia de crecimiento en 10 unidades, se disminuyó el tiempo de crecimiento a 5 horas y se varió de igual manera la temperatura), por DRX a ángulo alto y ángulo bajo mostraron que a temperaturas menores en este caso 500°C, el crecimiento es ordenado y homogéneo, puesto que para esta temperatura, en ángulo alto se presentan los picos característicos de la ferrita en la orientación del sustrato, tanto para MgO (001), como para STO (001) y el sustrato de Zafiro (0001), en sus respectivas direcciones cristalográficas, sin la presencia de segundas fases, ni otras orientaciones en diferentes direcciones. De igual forma en ángulo bajo las oscilaciones de espesor finito, son coherentes y se presentan de buena manera, indicando la distinción entre los índices de refracción, tanto del material como del sustrato.

Por el otro lado, nuevamente a temperaturas altas, en ángulo alto se observó la aparición de otros picos indicando la formación de planos no correspondientes a orientaciones de la familia del sustrato, y en algunas temperaturas como a 800°C, 900°C, no se presentan oscilaciones de espesor finito, por lo que se deduce que no hay coherencia en las interfases aire-película y película-sustrato, en el caso del SrTiO₃. En resumen, para todas las temperaturas de crecimiento se observó coherencia estructural y la presencia de picos correspondientes a la familia del sustrato, pero a temperaturas mayores a 500°C, se evidencia la presencia de una fase secundaria que no pertenece a la ferrita.

Por lo tanto, para esta serie de fabricación los parámetros de crecimiento elegidos para un material delgado y homogéneo, tanto en la interfase como estructuralmente (orientaciones cristalográficas), se prefiere la temperatura de 500°C como temperatura ideal de crecimiento (ver figura 57), puesto que en ésta no se observa ningún efecto de desorden en la interfase del sustrato-película, y ni la presencia de otros planos cristalográficos.[54]

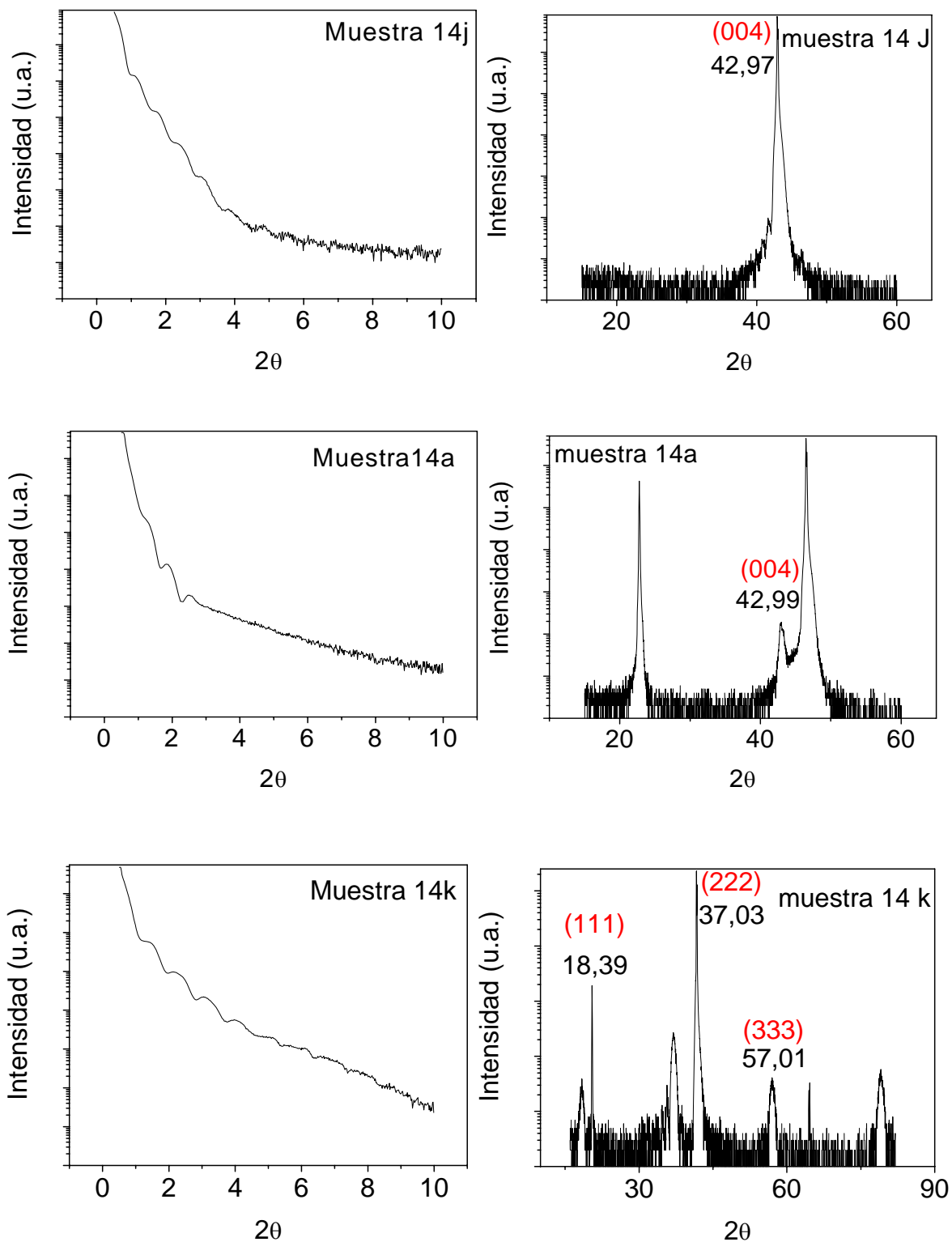


Figura 57. Difractogramas, obtenidos de muestras crecidas sobre diferentes sustratos

(ver tabla de parámetros de crecimiento) a 500°C.

7.1.3. Efecto del tiempo de deposición (serie No 3)

La caracterización estructural de la tercera serie de crecimiento (en donde solo se fijó la temperatura de crecimiento en 500°C, y se utilizaron dos tiempos de deposición de 90 min. y 360 min. sobre los sustratos de MgO y Al₂O₃) mostró que a tiempos menores de deposición la cristalinidad de la muestra disminuye para la película depositada sobre Al₂O₃. Además se muestra que en el espectro de esta muestra no se aprecian picos característicos de la ferrita, lo que se confirma con el espectro a ángulo bajo, pues las oscilaciones de espesor finito no son tan definidas. Para tiempos mayores, 360 min. Se observan los picos característicos del material en la orientación del sustrato, pero nuevamente aparece un pico que no se identifica con esta familia de planos de la ferrita, ni del sustrato, por lo que se asumen como una segunda fase del material (óxido de hierro III). De la misma manera para el sustrato de MgO a tiempos mayores se observan picos que no pertenecen a la ferrita en la orientación del sustrato, y los difractogramas de ángulo bajo no muestran oscilaciones apreciables para definir la homogeneidad de la película, por lo que se considera que el tiempo de deposición adecuado para el crecimiento de esta serie, según lo visto en estos difractogramas, está cerca de los 300 min. Como se confirmó en la segunda serie de fabricación pues no se presentan picos correspondientes a otras orientaciones del material depositado[55], por lo que estructuralmente, se prefieren las muestras crecidas a 500°C por su homogeneidad y epitaxia.

7.2 CONFIRMACIÓN DE LA FASE ESPÍNELA.

En la figura 58 se presenta el difractograma teórico de la fase espínela, el cual se obtuvo por medio del programa de software CaRIne Crystallography 3.1, donde se muestra la intensidad y orientación de cada pico, presente en esta fase cristalográfica.

Este espectro de DRX, será útil para comparar qué picos presentes de la ferrita deben de presentarse, según la orientación que tenga el sustrato utilizado, en este caso MgO (001)[55], SrTiO₃ (001), y Al₂O₃ (0001).[57,56,]

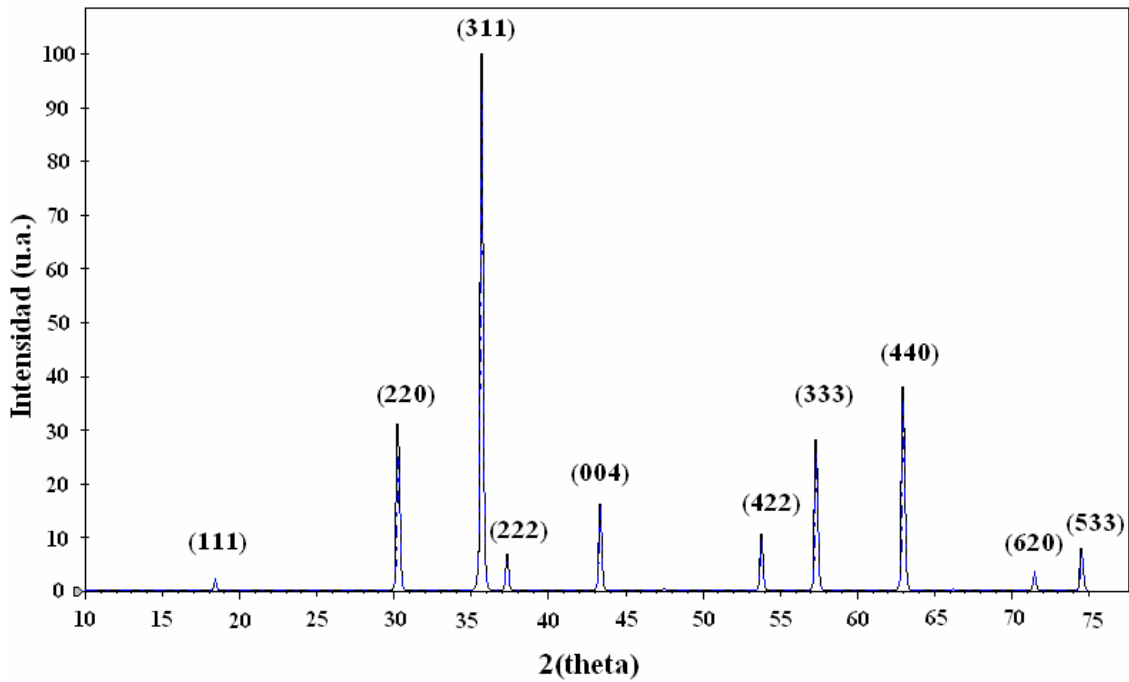


Figura 58. Difractograma teórico de la fase espínela.

Puesto que se busca que el crecimiento sea epitaxial, es decir, el material depositado sea orientado en la dirección del sustrato[56,57], se compararon con los espectros de difracción teórico de la fase espínela, con los picos característicos del material sobre cada sustrato. Se observó que la fase espínela se encuentra en todas las muestras fabricadas (ver figura 58).

7.3 CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE RED

En la sección 5.6.1.1., se presentó la ley de Bragg, por medio de esta, se calcularon las distancias d entre los planos formados por el material depositado, luego utilizando la ecuación 18 la cual relaciona estas distancias con los índices de Miller se calculó el parámetro de red de cada película crecida, y como función de refinamiento se utilizó la ecuación 25:

$$a = \frac{\cos^2 \theta}{\text{sen} \theta} \quad (24)$$

En las siguientes tablas se muestran los diferentes parámetros de red calculados para las tres series de muestras crecidas:

- Parámetros de red primera serie de crecimiento

<i>Muestra·(código)□</i>	<i>Parámetro·de·red·(Ā)□</i>
1a□	8.566□
2j□	8.399□
3·a□	8.414□
4j□	8.422□
5·a□	8.448□
6j□	8.418□

Tabla 5. Parámetros de red, de las diferentes muestras fabricadas.

- Parámetros de red segunda serie de crecimiento

<i>Muestra·(código)□</i>	<i>Parámetro·de·red·(Ā)□</i>
10·a□	8.355□
10k□	8.331□
11·a□	8.395□
11k□	8.415□
12·a□	8.376□
12k□	8.347□
13·a□	8.394□
13k□	8.401□
14·a□	8.408□
14k□	8.411□
14j□	8.412□

Tabla 6. Parámetros de red, de las diferentes muestras fabricadas.

- Parámetros de red tercera serie de crecimiento

<i>Muestra·(código)</i> □	<i>Parámetro-de-red·(Å)</i> □
16j □	8.419 □
16k □	8.306 □
18j □	8.421 □
18k □	8.355 □

Tabla 7. Parámetros de red, de las diferentes muestras fabricadas.

En las figuras 59 y 60, se presentan los difractogramas de tres muestras crecidas, que presentan otras orientaciones cristalográficas. En cada una de ellas se utilizó la curva de refinamiento para hallar el valor del parámetro de red real.

.Para todas las muestras en general los parámetros de red calculados, coinciden con datos reportados para este mismo compuesto, fabricado por técnicas similares[3,25,24,58], las diferencias que hay entre los parámetros de red calculados en este trabajo y los obtenidos por otros autores[28,59,19], se esperaba que el sistema fabricado se realizó sin variar las concentraciones de los cationes presentes en la ferrita, y esto es un factor que puede alterar el parámetro de red de la ferrita, puesto que el Zn^{+2} (0.74 Å) y el Ni^{+2} (0.69 Å) difieren en radio iónico, y por lo tanto alteraría la distancia entre átomos y además hay que considerar el efecto de las fuerzas de tensión por parte de la red de los substratos utilizados sobre el material depositado[60].

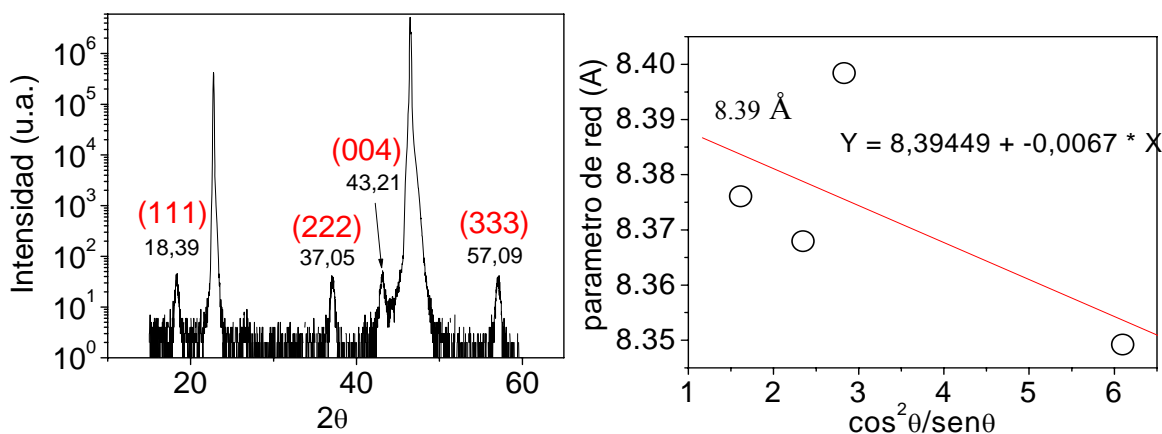
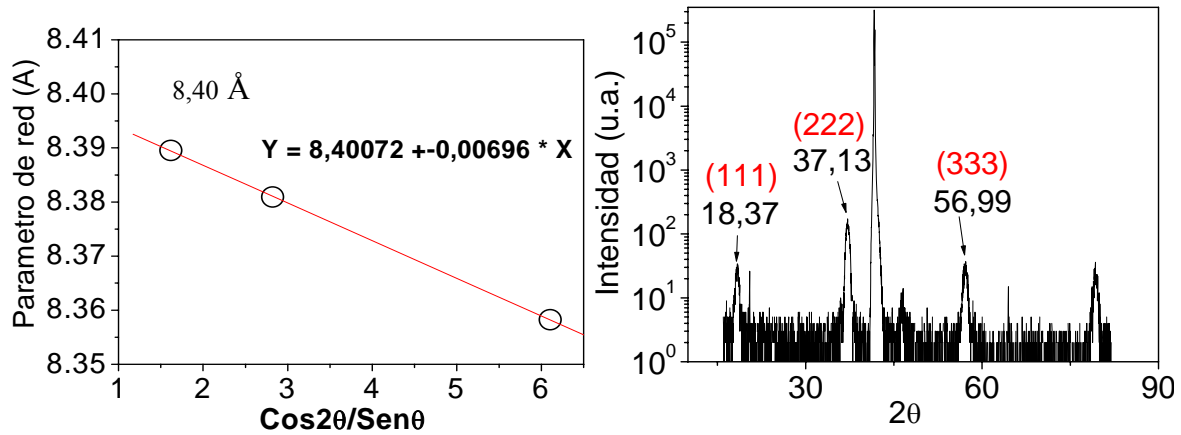


Figura 59. Difractograma y curva de refinamiento, para la muestra 11a (aparición de otras orientaciones cristalográficas)



**Figura 60. Difractograma y curva de refinamiento, para la muestra 13k
(diferentes planos correspondientes a la familia del sustrato)**

En la figura 61, se muestra como el parámetro de red varía con la temperatura para la primera serie de crecimiento, para la ferrita depositada sobre el sustrato de MgO, el parámetro de red del MgO se acerca bastante al doble de la ferrita reportada en la literatura por algunos autores, esto se explica ya que el parámetro de red de la ferrita de NiZn, es el doble del parámetro de red del MgO (4.207 Å), y siendo ambas estructuras cúbicas, no habrá una tensión considerable y este valor será similar para la ferrita.

Vemos que al disminuir la temperatura de crecimiento el valor es más exacto al valor teórico de 8.40 Å. Por el contrario, para el sustrato de STO, este valor se aleja un poco del valor deseado, ya que el parámetro de este sustrato es (3.90 Å), y al acoplar dos celdas unidad de este por una celda de ferrita, habrá una diferencia entre los parámetros de red y esto se observa en el espectro de difracción de rayos X, de la muestra, ya que se observan planos cristalográficos que no corresponden a la familia del sustrato, alterando el parámetro de red de la ferrita.

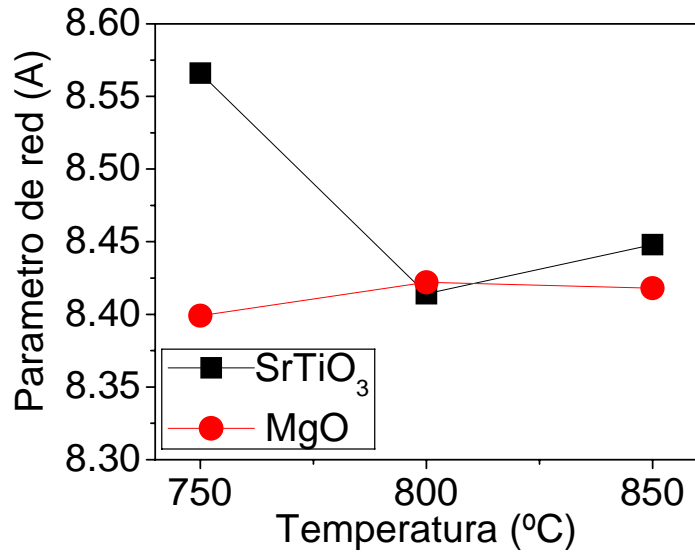


Figura 61. Variación del parámetro de red con la temperatura de crecimiento, en los dos substratos utilizados. (primera serie de crecimiento)

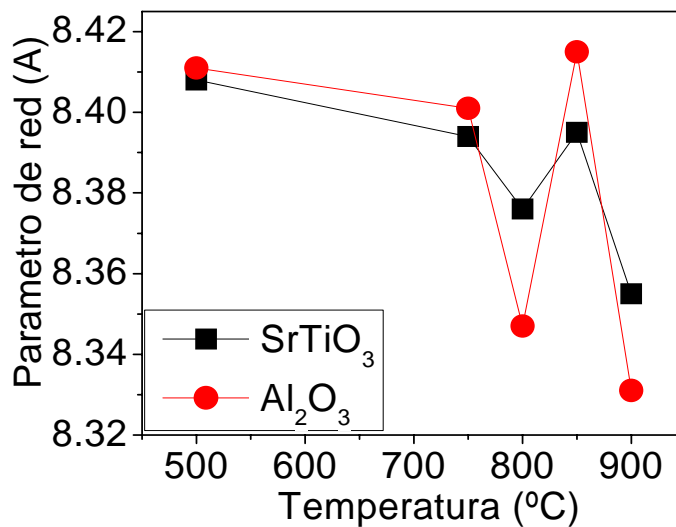


Figura 62. Variación del parámetro de red con la temperatura de crecimiento, en los dos substratos utilizados. (segunda serie de crecimiento)

Para la segunda serie de crecimiento igualmente se realizó la misma comparación, observando, una variación considerable a medida que la temperatura de crecimiento aumenta. De igual manera para los dos substratos utilizados en esta serie, la temperatura en la cual el material depositado posee un valor cercano al de la ferrita de NiZn, se presenta a 500°C, puesto que en este valor de temperatura, los espectros de difracción mostrados en la figura 57, presentan un crecimiento epitaxial, sin fases secundarias, lo que es ideal para que

el parámetro de red no se vea alterado, esto para los dos sustratos utilizados. Sin mencionar aún que el porcentaje de desacople de la ferrita con respecto al SrTiO_3 es menor que el de la ferrita con respecto al Al_2O_3 , (ver ecuación 16, de la sección 5.5.2). Si observamos detalladamente el parámetro de red de la ferrita comparada con el sustrato de Al_2O_3 , el doble de este, supera el valor de red para la ferrita, por consiguiente al acoplar los dos materiales, la ferrita depositada sufre una expansión en su estructura, lo que se ve reflejado en el pequeño aumento del parámetro de red para la temperatura de 500°C , además considerando la estructura hexagonal que posee el sustrato. Comparado con la tensión de la ferrita sobre el SrTiO_3 , la cual sufre una compresión en su estructura para acoplarse con el sustrato, por lo que el parámetro de red de ésta es un poco menor.

Para la tercera serie de crecimiento de igual manera los valores tabulados para estas muestras, indican que el acople del material ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) realiza un acople de buena manera, sobre el sustrato de MgO , por lo que anteriormente se expuso, al doblar las celdas del MgO , con respecto a la ferrita, acoplan sin grandes diferencias, aclarando que el tiempo de deposición del material no altera los parámetros de red, de las muestras fabricadas. (ver tabla 7, parámetros de red de la tercera serie de muestras fabricadas).

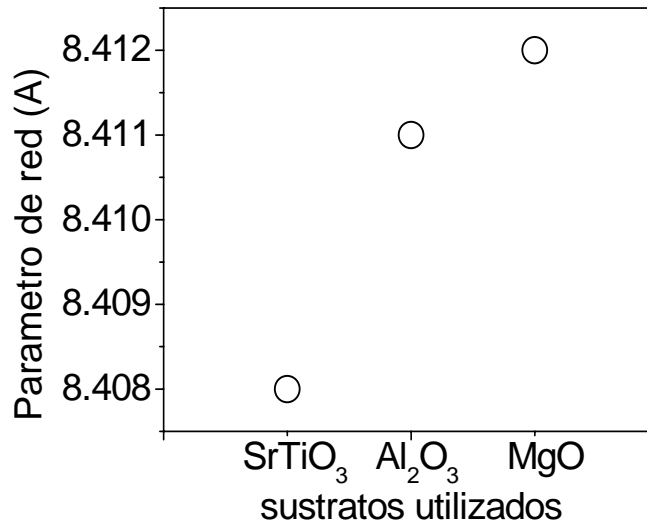


Figura 63. Parámetro de red en función del sustrato utilizado, a la temperatura de 500°C

A esta temperatura los parámetros de red del material depositado con respecto al sustrato muestran que si el sustrato tiene un parámetro de red menor que el material a depositar,

este se contraerá hasta acoplarse con el sustrato y así disminuyen un poco el parámetro de red, pero si el sustrato posee un parámetro de red mayor, el material depositado se expandirá e igualará la tensión impuesta por el sustrato, en este caso el sustrato de Al_2O_3 que posee un parámetro de red de (4.7588 Å). Si los parámetros de red son casi idénticos, la muestra acoplará de tal manera que no hayan tensiones de ninguna clase.

7.4 CÁLCULO DE ESPESOR (FORMALISMO DE SNELL)

Estos datos fueron obtenidos por medio de la técnica de rayos X en ángulo bajo, para así obtener los diferentes espesores de las muestras fabricadas. Utilizando la ecuación 4, mencionada en la sección 3.2.2, en donde se considera la ecuación de Snell y el fenómeno de refracción que sucede en las interfases, aire-película y película-sustrato.

Se realizó el análisis del espesor de la película, para las muestras que presentaron oscilaciones de espesor finito apreciables. En la tabla 1 se presentan los espesores de cada muestra.

Las muestras que no presentaron oscilaciones suficientes, para aplicar así el formalismo de Snell, por lo tanto, para estas muestras no se obtuvieron datos de espesor.

Además, se calculó la velocidad de crecimiento, por medio del tiempo de deposición y el espesor obtenido por los difractogramas de rayos X de ángulo bajo, en las tablas 4, 5 y 6.

<i>Muestra (código)</i>	<i>Espesor calculado(Å)</i>	<i>Velocidad de deposición(Å/min.)</i>
1a	196.07	0.545
2j	_____	_____
3 a	167.35	0.465
4j	_____	_____
5 a	114.80	0.319
6j	_____	_____

Tabla 8. Espesores y tasa de crecimiento para la primera serie de crecimiento.

<i>Muestra (código)</i>	<i>Espesor Calculado</i>	<i>Velocidad de deposición(Å/min.)</i>
10 a		
10k	118.10	0.394
11 a	180.26	0.601
11k	93.85	0.313
12 a		
12k	111.20	0.371
13 a	81.50	0.272
13k	102.10	0.340
14 a	130.84	0.436
14k	100.03	0.333
14j	128.95	0.430

Tabla 9. Espesores y velocidad de crecimiento para la segunda serie de crecimiento.

<i>Muestra (código)</i>	<i>Espesor calculado</i>	<i>Tasa de deposición(Å/min.)</i>
16j	46.49	0.517
16k	83.00	0.922
18j	124.84	0.347
18k	99.171	0.276

Tabla 10. Espesores y velocidad de crecimiento para la tercera serie de crecimiento.

Para algunas muestras, la coherencia de los planos uno sobre otro, no se observó puesto que la superficie e interfase, no era tan homogénea, por ello para esas muestras no se calculó el espesor. Por otra parte para las muestras crecidas a temperatura de 500°C, se observan oscilaciones que indican la homogeneidad de la película. Para los substratos de MgO y Al₂O₃, la estructura de la ferrita se acopló de tal manera que el depósito es muy homogéneo y se evidencia en las oscilaciones de espesor finito. Para el substrato de SrTiO₃, se muestran algunas oscilaciones pero no son tan numerosas, debido a la diferencia entre los parámetros de red.

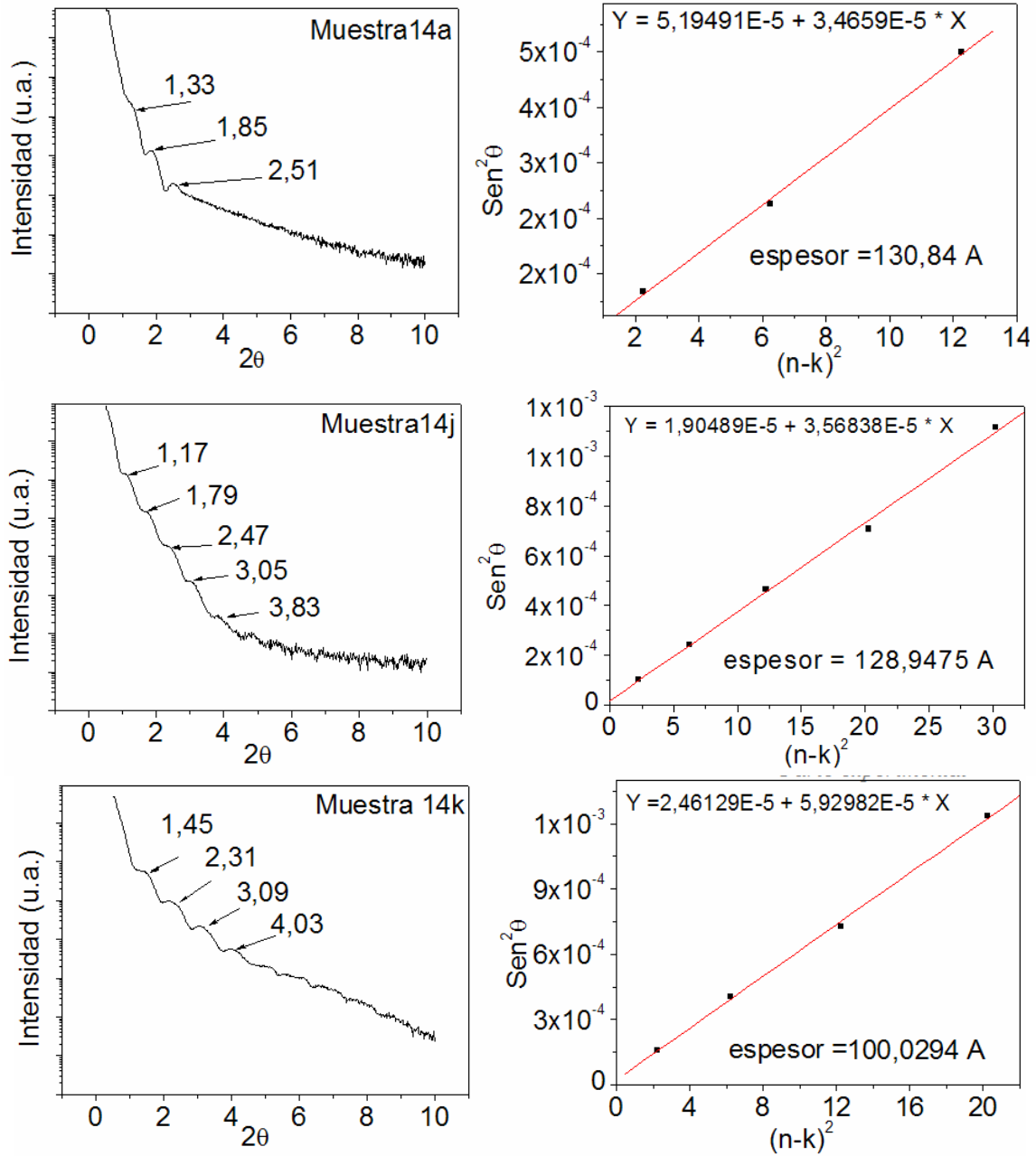


Figura 64. Difractogramas de ángulo bajo y la relación para el cálculo de espesor. Para las muestras 14a,14j y 14k.

7.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Sólo algunas muestras fueron sometidas al análisis por microscopía de fuerza atómica. Por medio de esta técnica, se evaluaron propiedades como la rugosidad y tamaño de grano, con

la ayuda de un software procesador de imágenes Ws_xM versión 4.0 (Nanotec electronics), el cual permite visualizar los datos obtenidos del AFM, como se muestra en la figura 65. la ferrita 11a, en donde se muestra una imagen en 2D y en 3D.

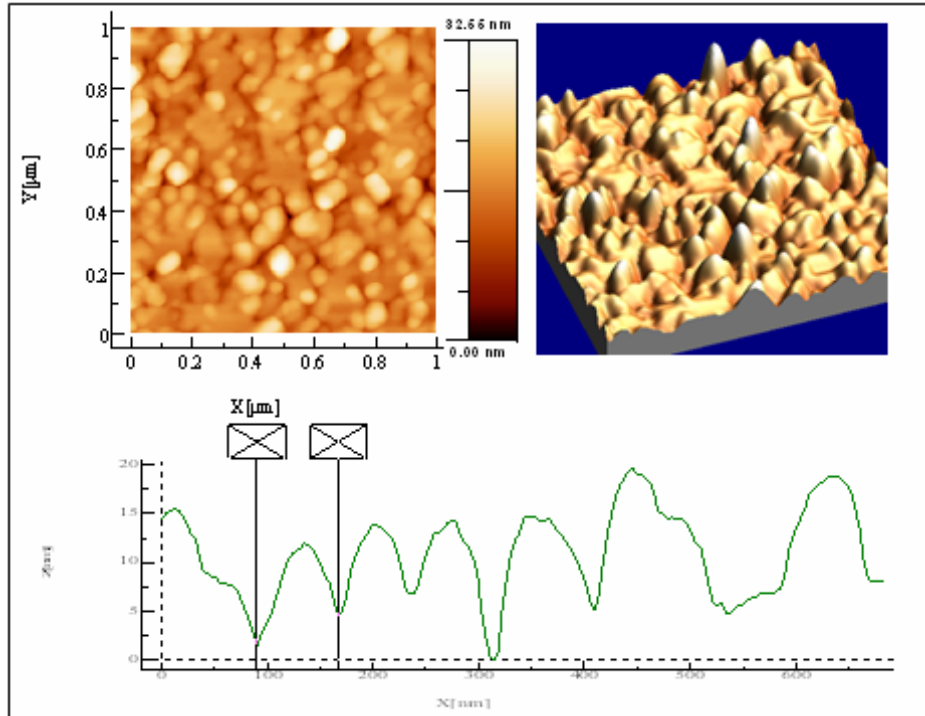


Figura 65. Imágenes AFM sobre la muestra 11a.

También se observa el perfil que se utiliza para hallar el tamaño de grano promedio sobre una imagen de la muestra analizada.

En la figura 66, se muestran todas las distribuciones estadísticas para el tamaño de grano, de las muestras 11a, 9a, 14a, 14j y 14k, el cual fue ajustado con una gaussiana para así obtener el valor del tamaño de grano que predomina, de todos los datos recolectados, por medio del software antes nombrado, las imágenes de AFM de donde se obtuvieron estos valores de tamaño de grano, se encuentran en la sección experimental.

Además de calcular el tamaño de grano, se obtuvieron también datos de rugosidad en la superficie, que están de acuerdo con las oscilaciones de espesor finito en DRX, esto para la temperatura de 500 °C, indicando que las deformaciones en la interfaz altera de manera considerable la superficie del material y se muestran en la siguiente tabla, para las muestras escaneadas con el microscopio de fuerza atómica.

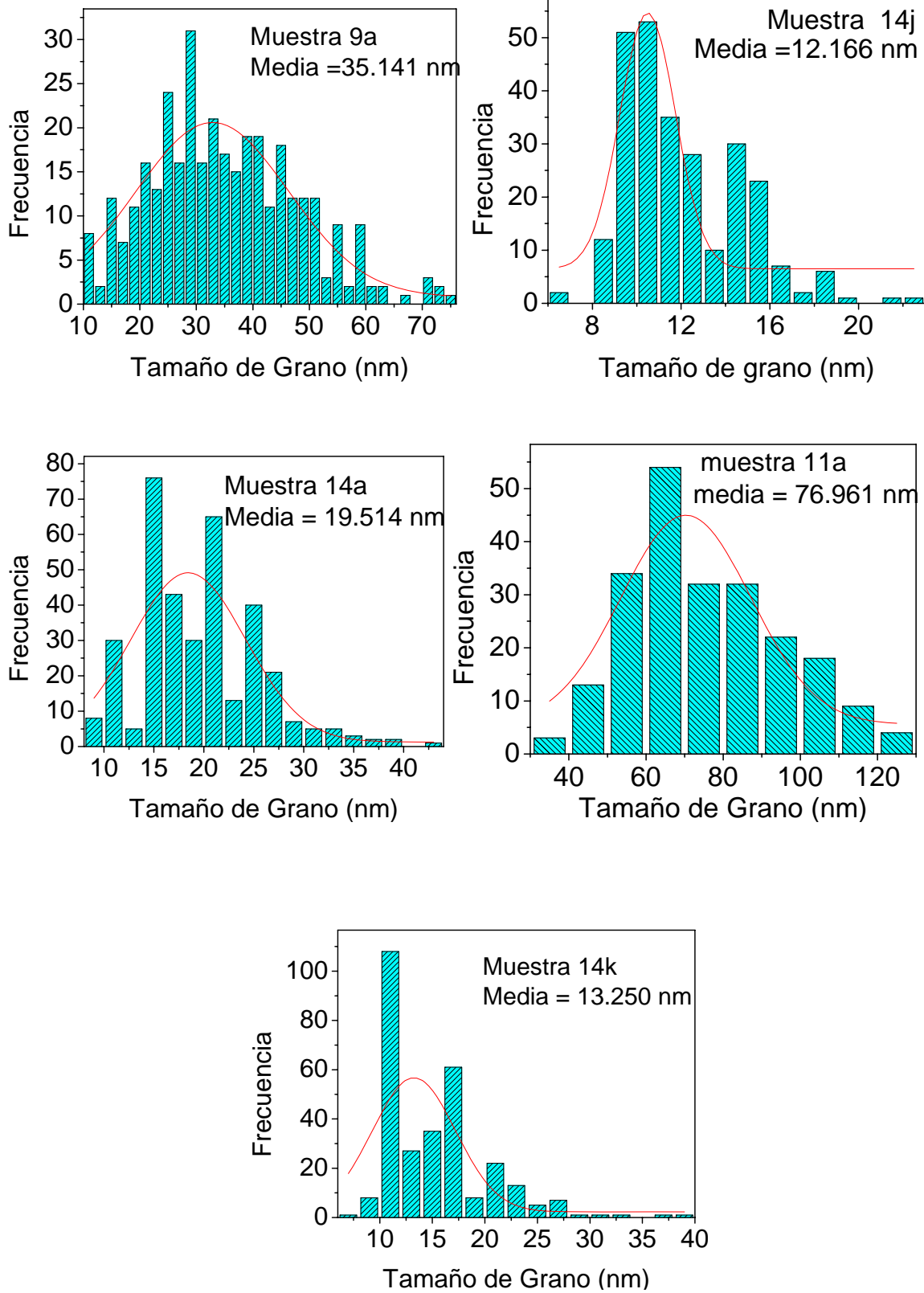


Figura66. Histogramas de distribución, para el cálculo del tamaño de grano en las muestras crecidas a diferentes temperaturas y en diferentes sustratos (ver tabla de Parámetros de crecimiento)

<i>Muestra</i>	<i>Rugosidad (RMS) (nm)</i>	<i>Tamaño de grano (nm)</i>
11a	3.652	76.961 ± 22
9a	1.418	35.141 ± 13
14a	0.621	19.514 ± 6
14j	0.189	12.166 ± 3
14k	0.217	15.175 ± 5

Tabla 11. Rugosidades y tamaños de grano de las muestras escaneadas en el AFM.

En la figura 67a y 67b, se observa cómo la rugosidad y el tamaño de grano en la superficie de la muestra aumentan a medida que la temperatura asciende, esto para la ferrita depositada sobre SrTiO₃, a diferentes temperaturas de crecimiento. La temperatura de 500°C, es en la que el material depositado, presenta una rugosidad menor con respecto a las otras temperaturas (0.621 nm)..

El tamaño de grano aumenta a medida que la temperatura de crecimiento aumenta, esto puede ser explicado, ya que las diferencias entre parámetros de red del material depositado y el substrato, son evidentes, y el desajuste entre estos provocará la inclusión de defectos y dislocaciones[61] en la película, y teniendo en cuenta que la adición de temperatura al sistema, favorece los procesos de difusión superficial y nucleación de adátomos, se observará una topografía más accidentada para temperaturas mayores. Dicho comportamiento es consistente con los modelos de difusión.

En la Figura 68, se observó la variación del tamaño de grano y rugosidad, sobre cada substrato utilizado, para una temperatura de crecimiento de 500°C, que fue la temperatura, en la cual se observó, que el material depositado presenta epitaxia sobre el substrato.

Como se comentó inicialmente en la caracterización por difracción de rayos X, el parámetro de red de los substratos, influye de manera apreciable en el material depositado, por lo que se presentan variaciones en la superficie de la película. Una de estas es el tamaño de grano y la rugosidad, las cuales como se muestran en la figura 10, estas propiedades disminuyen, debido a que entre el material depositado y el substrato, las diferencias de parámetro de red es menor. Entonces como el porcentaje de desacople del NZFO-MgO, es menor comparado con el del NZFO-STO, entonces la inclusión de defectos por desacople

de parámetros de red es menor para el MgO, y por lo tanto se reflejará en una superficie más homogénea y sin granos de tamaños prominentes.

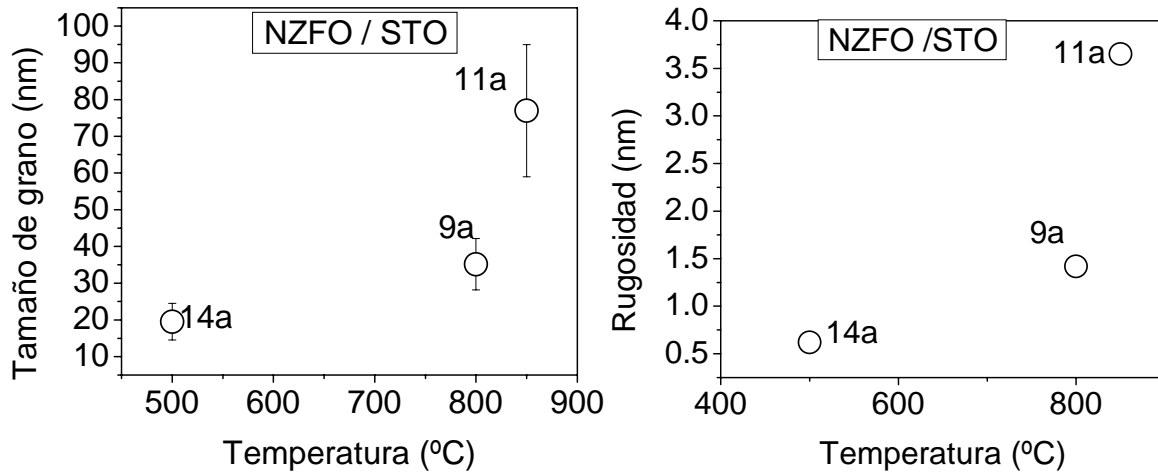


Figura 67.a) Rugosidad en función de la temperatura de crecimiento, b) tamaño de grano en función de la temperatura de crecimiento

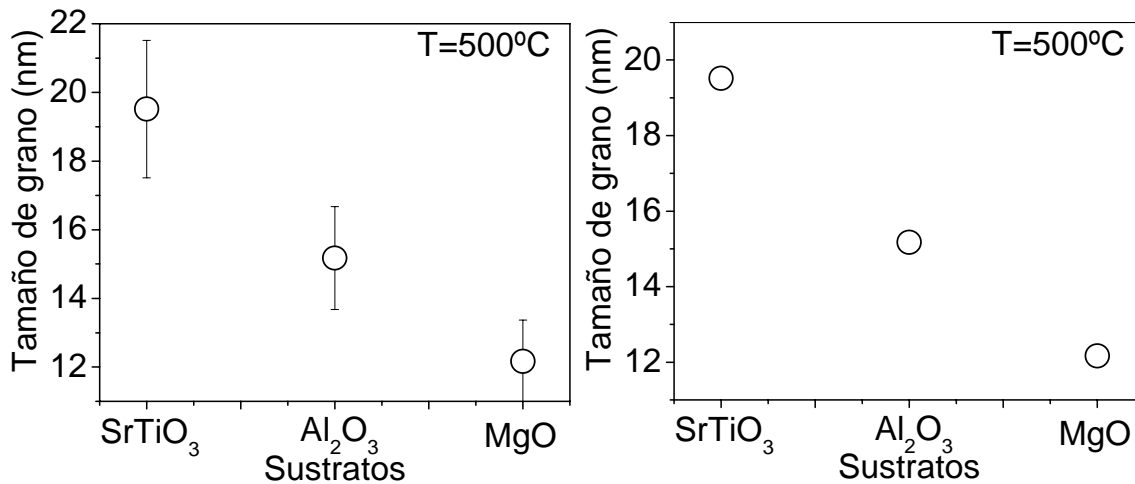


Figura 68. Variación del a) tamaño de grano y b) rugosidad , en los diferentes sustratos utilizados.

7.6 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

En las figuras 15, 16 y 17 de la sección 4.4 (parte experimental), se observan las curvas de histéresis para las ferritas crecidas sobre sustratos de Al₂O₃, SrTiO₃ y la serie en donde se varió el tiempo de deposición. Todas las curvas de histéresis obtenidas se realizaron en la configuración longitudinal a temperatura ambiente; en estos gráficos la señal Kerr obtenida

en función de la intensidad de campo magnético, para diferentes temperaturas de crecimiento y diferentes tiempos de deposición.

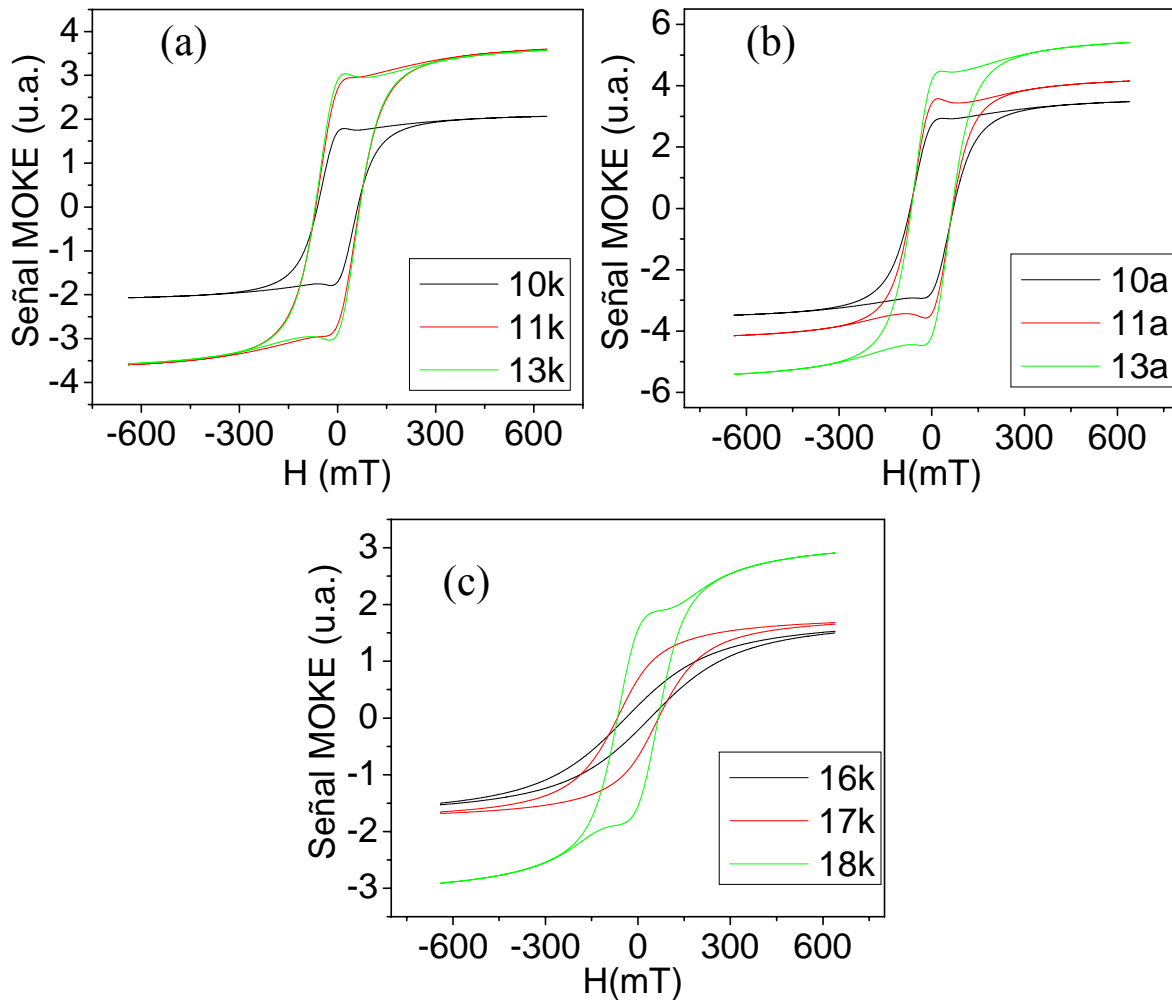


Figura 69. curvas de histéresis simuladas con el algoritmo genético, para el modelo de Jiles-Atherton; a) Ferritas crecidas sobre SrTiO₃, b) ferritas crecidas sobre Al₂O₃ y c) ferritas sobre Al₂O₃ (diferentes tiempos de deposición)

Cabe decir que para las muestras 18j, 17j y 16j, no fue posible obtener la curva de histéresis, ya que el ruido de la medida sobrepasaba la señal obtenida de la muestra.

De las curvas de histéresis logradas, se obtienen datos como el campo coercitivo (corte de la curva de histéresis con el eje x).

Otros datos como la magnetización de saturación y el parámetro de anclaje, se obtuvieron por medio del modelo de Jiles-Atherton[62], utilizando un algoritmo genético[63], diseñado

en el grupo de materiales magnéticos y nanoestructuras de la Universidad del Quindío. Para simular los datos obtenidos del sistema MOKE, las curvas simuladas de la ferrita de NiZn se muestran en la figura 69.

En la figura 70 se muestra para la ferrita crecida sobre SrTiO₃, la variación de parámetros como la magnetización de saturación, campo coercitivo y el parámetro de anclaje k a medida que la temperatura de crecimiento aumenta.

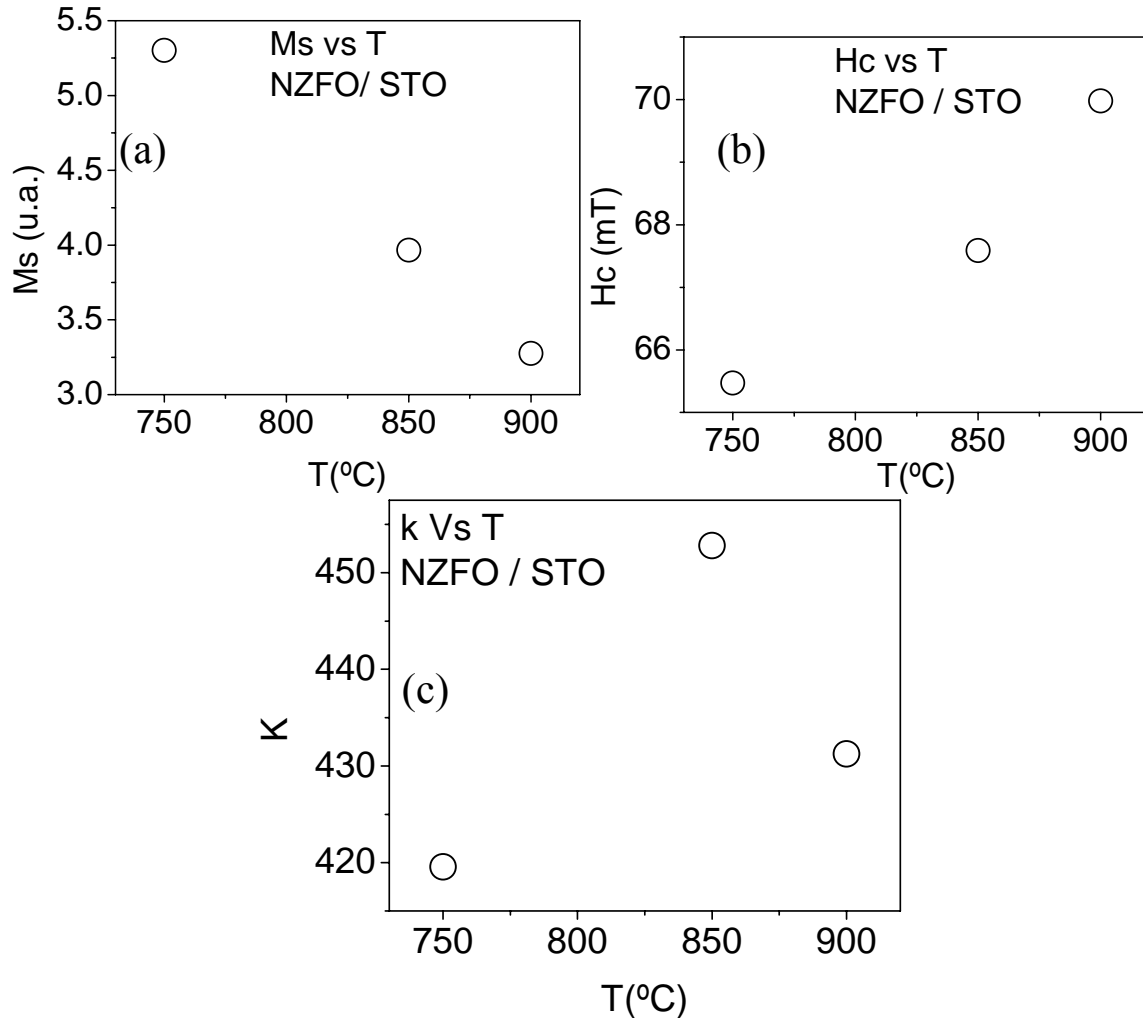


Figura 70. variación de las propiedades magnéticas con la temperatura de crecimiento, sobre SrTiO₃
 a) Magnetización de saturación, b) Campo coercitivo, c) Parámetro de anclaje

Se muestra la dependencia de la magnetización con la temperatura de crecimiento, para las muestras crecidas sobre SrTiO₃, claramente a menores temperaturas de crecimiento la

magnetización de saturación es mayor, revelando que la temperatura de crecimiento influye de manera considerable en la organización de la estructura del material, puesto que a temperaturas altas (900°C), la difusión de adátomos en la superficie es mayor[60], y por ende se formarán granos más grandes que tendrán más fronteras de grano y defectos heredados de las diferencias de parámetros de red entre el sustrato y el depósito[54].

A su vez el campo coercitivo para la temperatura de 900°C es mayor con respecto a las otras temperaturas de crecimiento, confirmando que a esta temperatura la oposición al ordenamiento de los espines a favor del campo es mayor, viéndose reflejado en el ensanchamiento de la curva de histéresis. Este efecto se relaciona directamente con posibles defectos, discontinuidades o efectos de frontera que introduzcan pérdidas al sistema.[64] También el parámetro k , indica que las pérdidas de energía debido a la presencia de defectos, paredes de grano, presenta un punto de transición a 850°C, en donde es posible la presencia de más paredes de dominios, ya que el tamaño de grano es mayor, entonces requerirá mayor energía al mover monodominios enteros que el mover paredes de dominio[59], esta puede ser una razón de la disminución de k en la temperatura de 900°C.

Para la ferrita crecida sobre Al_2O_3 , se muestran las diferentes propiedades magnéticas en función de la temperatura, comparadas con las muestras fabricadas sobre SrTiO_3 , estas películas poseen menor saturación de magnetización, y el valor más alto de éste, se encuentra a la temperatura de 750°C, siguiendo la tendencia que se han mostrado hasta ahora que a temperaturas menores la magnetización de saturación es mayor.

Pero el campo coercitivo, se comporta de manera extraña, ya que si hay tamaños de grano más grandes, este aumentará hasta cierto punto crítico[65], y luego descendiendo constantemente a temperaturas altas de crecimiento,. Se sugiere entonces que este descenso a medida que la temperatura aumenta, puede ser atribuido a que las diferencias de estructura cristalina del sustrato con respecto a la ferrita, implica un crecimiento diferente que induce defectos que posteriormente son evadidos por un posible crecimiento en espiral y por ende no se introducen dislocaciones y defectos a la ferrita, las cuales para este material se disminuirán aun más por la temperatura adicionada al sistema, entonces los defectos introducidos en la pulverización, por las altas velocidades de impacto, disminuyen, y se ve reflejado en la disminución del campo coercitivo [66].

Dado el hecho de que el parámetro de anclaje se relaciona con los defectos en el sistema y paredes de grano, este se ve disminuido igual que el campo coercitivo, indicando que las pérdidas de energía debidas a la presencia de defectos, son menores a medida que la temperatura disminuye[65,67].

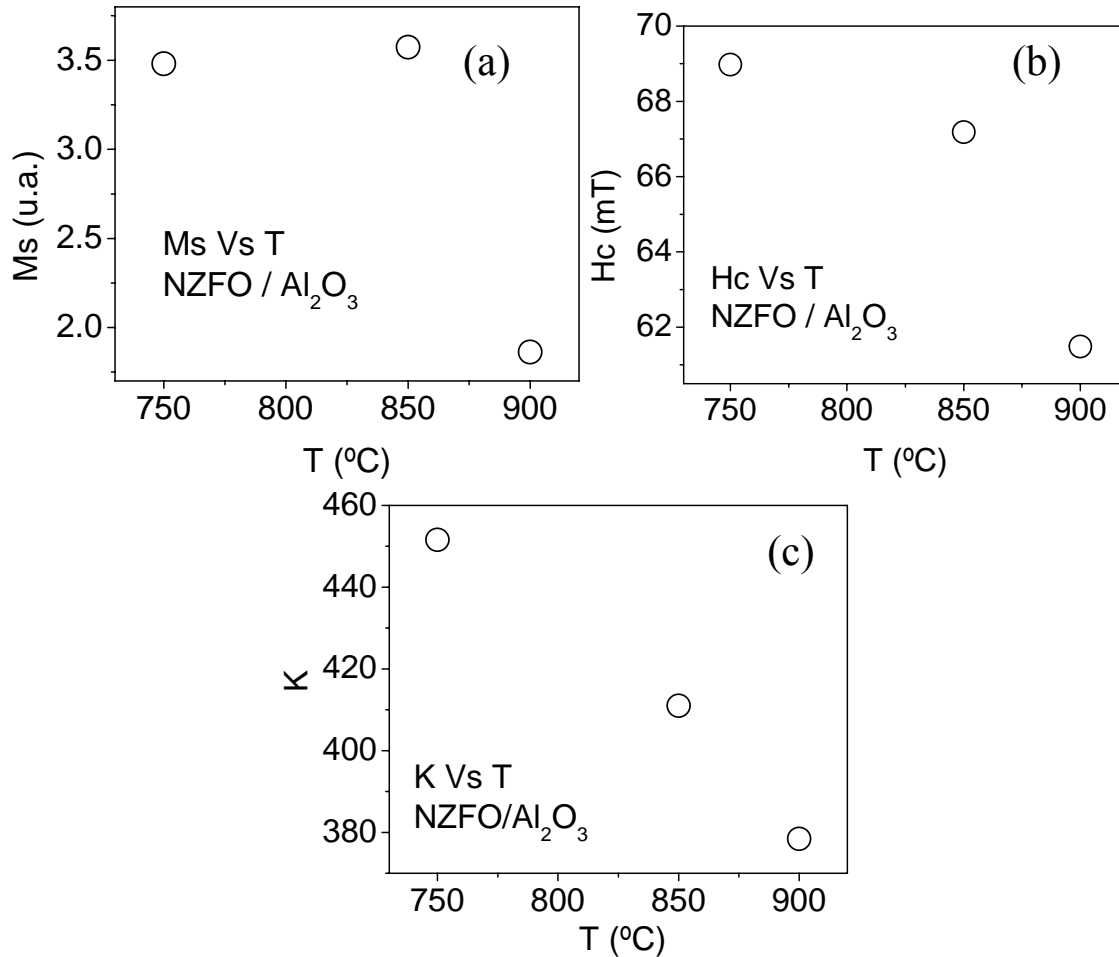


Figura 71. variación de las propiedades magnéticas con la temperatura de crecimiento, sobre Al₂O₃
a)Magnetización de saturación, b)Campo coercitivo, c) parámetro de anclaje.

En la figura 71 se muestra, la variación de estos parámetros, pero ya en la ferrita depositada sobre Al₂O₃, a temperatura de 500°C, pero variando el tiempo de deposición, se presenta un aumento de la magnetización, con el aumento del espesor de la película, también se observa cómo el campo coercitivo aumenta a medida que hay más material depositado, puesto que el proceso de pulverización catódica, envuelve procesos de nucleación, el cual induce al crecimiento del tamaño de grano[40,68]; aumentando así el espesor de la película,

entonces la coercitividad aumentará a medida que los monodominios aumentan, incrementando el tamaño de grano[69,70].

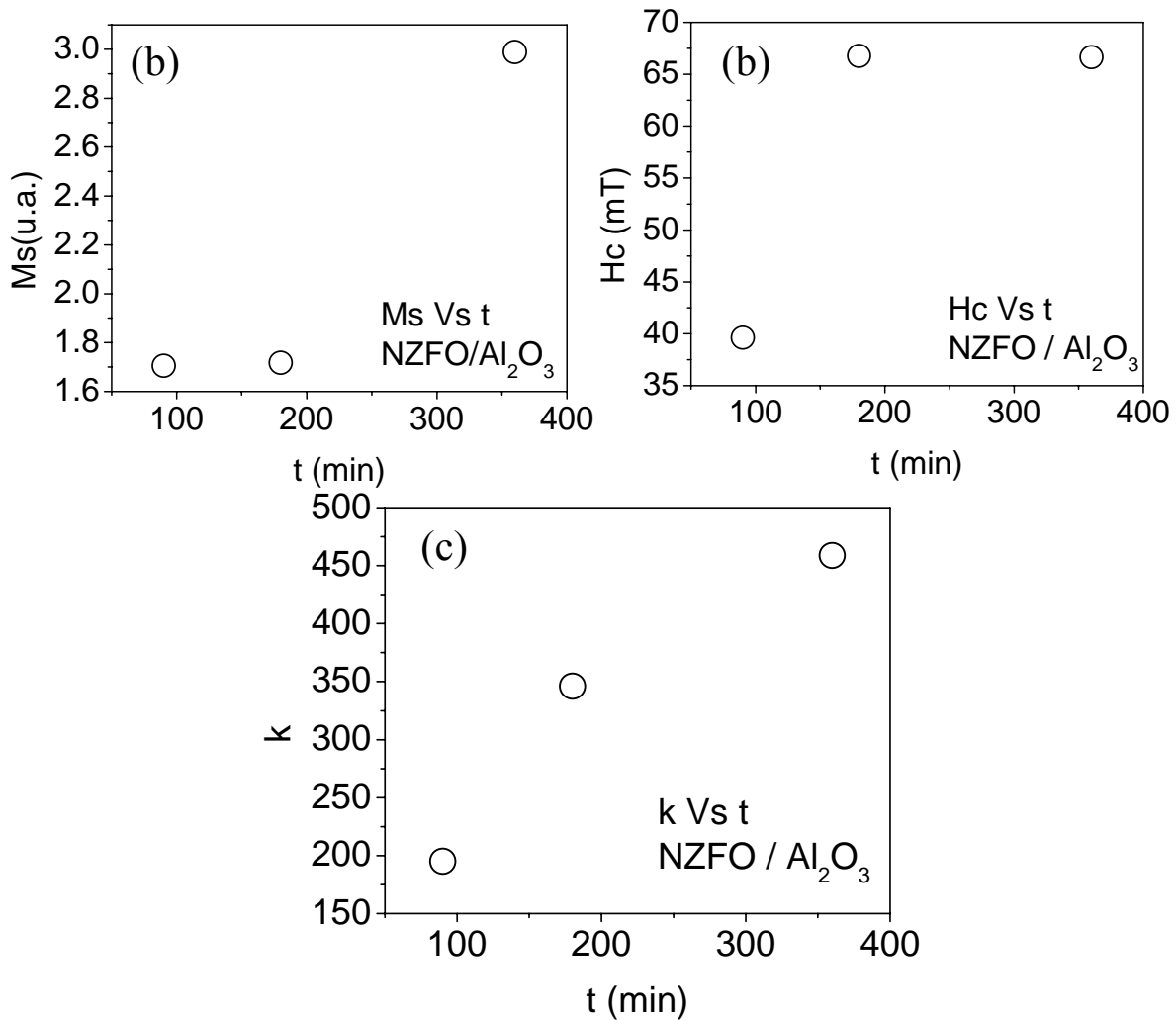


Figura 72. Variación de las propiedades magnéticas con la temperatura de crecimiento, Sobre Al₂O₃ a 500°C. a) Magnetización de saturación, b) Campo coercitivo, c) parámetro de anclaje.

Se espera que en estas muestras haya un gran número de defectos, dislocaciones que incrementarán con el espesor de la película. Entonces estos defectos actúan como fronteras de grano y puntos de anclaje que no permiten la alineación de los dominios fácilmente con el campo, de esta manera se ve aumentado el campo coercitivo hasta el tiempo de 180 min., luego tiende a estabilizarse con una leve disminución que podría explicarse con la aparición de multidominios, con el fin de disminuir la energía del sistema[68].

De igual manera las pérdidas de energía aumentan con el tiempo de deposición, hasta un tiempo de 180 min., se observa un aumento constante, pero la disminución de esta inclinación hace pensar que las pérdidas de energía disminuyen a raíz de que en esta zona puede iniciar una región de multidominios y que se puede confirmar con la disminución de la coercitividad en este mismo punto de tiempo de deposición, puesto que al haber más material depositado, aumentarán los defectos y dislocaciones que actúan como fronteras de grano, aumentando las pérdidas de energía y así el anclaje será mayor para valores de tiempo de deposición altos.

8. Conclusiones

- Películas delgadas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fueron fabricadas, a diferentes temperaturas, sobre diferentes sustratos, por la técnica de pulverización catódica RF, indicando que es una técnica, en la cual la amplia cantidad de parámetros a variar, permite el control suficiente para obtener materiales, con estructuras cristalinas óptimas y superficies lisas, que repercuten en propiedades magnéticas de buena calidad.
- Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se encontró la temperatura óptima de crecimiento a 500°C , la cual mostró favorecer el crecimiento ordenado y coherente de las películas. Entre los sustratos evaluados, el Al_2O_3 mostró que las películas tenían un crecimiento epitaxial, y orientación preferencial. Se obtuvo un parámetro de red por debajo de 8.46 \AA , y que se encuentra acorde con reportes de otros investigadores.
- Por medio de la técnica de AFM, Se confirmó el efecto de la temperatura sobre la morfología final de las películas, en las cuales las películas crecidas a altas temperaturas exhibían tamaños de grano y rugosidad mayor. De igual manera los sustratos afectaron la morfología final, dado que estos presentaron tamaños de grano más grande a medida que las diferencias entre los parámetros de red eran mayores, confirmando que el sustrato de MgO , presenta menores porcentajes de desacople.
- Las propiedades magnéticas, se vieron altamente influenciadas por los tamaños de grano, puesto que a temperaturas menores se observó que se incrementaba la magnetización de saturación mientras el campo coercitivo varió con la temperatura y la morfología indicando la formación de monodominios.
- Otro factor como el parámetro de anclaje aumento a mayores temperaturas, para el STO, en donde los tamaños de grano son mas grandes, indicando una transición de mono a multidominios, con el fin de disminuir las pérdidas de energía por el movimiento de paredes de grano.

- Para el sustrato de Al_2O_3 , se exhibe un comportamiento anómalo de H_c y K atribuido a la estructura hexagonal, sin nombrara que las mejores películas obtenidas se crecieron sobre este sustrato a $500\text{ }^\circ\text{C}$, 300 min. y una potencia de $120\text{-}130\text{ W.}$
- Para el desarrollo de l proyecto 348, se encontró que la ferrita crecida sobre el sustrato de SrTiO_3 a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de 360 min. y una potencia de $120\text{-}130\text{ W}$, presenta las propiedades optimas para crecer bicapas ferrita-manganita.

ANEXO 1

El Momento Magnético Orbital

Primero se puede considerar una corriente i , girando alrededor de un área A , este producirá un momento magnético resultante μ_{orb} , el cual está dado por la ecuación A.1.1, y que se muestra en la figura 16, como se observa en la figura el constante girar de una carga eléctrica en una órbita cerrada, implica la formación de líneas de campo magnético

$$(\mu_{orb}) = iA. \quad .(A.1.1)$$

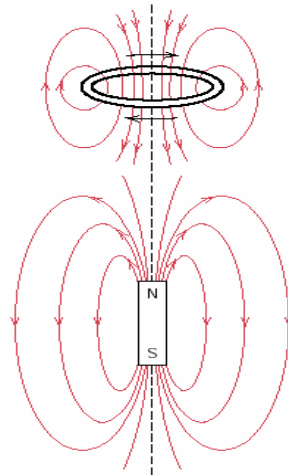


Figura A.1.1. Líneas de campo magnético originadas por una corriente cerrada en un área A . [71]

Entonces relacionando esta ecuación con la frecuencia angular que posee el electrón al girar alrededor de una órbita circular, y teniendo en cuenta su masa, resulta en un momento orbital angular que se describe con la siguiente ecuación.

$$(\mu_{orb}) = e^{\hbar} / 2m_e. \quad (A.1.2)$$

Donde e^{\hbar} es el momento angular orbital del electrón y m_e es la masa del electrón, la relación con el momento magnético indica entonces el aumento del momento magnético con este. [8]

Ahora introduciendo el respectivo número cuántico del momento angular al sistema, resulta en términos del magnetrón Bohr, que se describe con la siguiente ecuación.

$$\mu_{\text{orb}} = \mu_B l \quad (\text{A.1.3})$$

Y finalmente derivando la ecuación 3, se obtiene la expresión por la cual se describe el momento para el movimiento del electrón alrededor de una orbital circular, en términos del número cuántico de momento angular.

$$\mu_{\text{orb}} = \mu_B(l(l+1))^{1/2}. \quad (\text{A.1.4})$$

El momento magnético de espín

Este momento magnético de espín aparece cuando el electrón gira en su mismo eje, cuantitativamente este momento μ_s esta dado por la ecuación a seguir.

$$\mu_s = \frac{e \hbar \Pi_s}{2m_e} \quad (\text{A.1.5})$$

donde Π_s es el momento angular de espín, y m_e es la masa del electrón; luego la mecánica cuántica muestra que la relación correcta del momento magnético espín y el magnetrón de Bohr son

$$\mu_s = 2\mu_B(s(s+1))^{1/2}. \quad (\text{A.1.6})$$

El momento magnético total

El momento magnético total del ión, teniendo en cuenta solo 1 electrón desapareado e introduciendo el factor g , conocido como el factor de fraccionamiento de *Lande*, donde este toma valores de 1 y 2 según sea el aporte de momento espín o momento orbital respectivamente, se obtiene la ecuación:

$$\mu_{\text{ión}} = \mu_s + \mu_{\text{orb}} = g \left(\frac{e \hbar}{2m_e} \right) \Pi_{\text{tot}}. \quad (\text{A.1.7})$$

En general esta relación es adecuada para los momentos angulares presentes solo en la interacción de un electrón desapareado en un átomo o ión. [8]

La ecuación anterior solo es válida para átomos con un solo electrón y dado el caso de iones o átomos polielectrónicos su representación es diferente, ya que se debe tener en cuenta, la suma de todos los electrones presentes, entonces la ecuación para representar el momento angular orbital es la sumatoria de todas los momentos individuales.

$$L = \sum l_i \quad (\text{A.1.8})$$

Igual para el momento angular de espín la sumatoria total de los momentos de espín de cada electrón es el momento resultante total, como se observa en la ecuación 9.

$$S = \sum s_i \quad (\text{A.1.9})$$

La interacción entre estas dos magnitudes da resultado al momento angular total del átomo o ión \mathbf{J} , este es llamado acoplamiento espín-orbita o acoplamiento Russell-Saunders; entonces el acoplamiento entre los dos momentos angulares se expresa como la suma vectorial de los dos vectores de momento angular y de esta manera es que se obtiene el momento magnético total de un átomo o ión. [26]

$$J = L + S. \quad (\text{A.1.10})$$

ANEXO 2

Energía de anisotropía

Para un cristal dado, la saturación de magnetización es una constante y la energía empleada en el proceso de saturación será mayor en aquellas direcciones en las que el campo requerido sea mayor[72], por lo tanto la anisotropía magneto-cristalina, mide la energía requerida para saturar los momentos según ciertas direcciones, como se observa en la figura A.2.1, en donde, para una orientación cristalográfica definida, la magnetización de los momentos se orientan fácilmente al campo, consiguiendo saturar totalmente a campos bajos, pero por el otro lado, hay ejes de difícil magnetización al cual se le debe someter a campos más altos para llegar a la saturación del material, en este caso un átomo de Fe, que se muestra en la figura A.2.1.

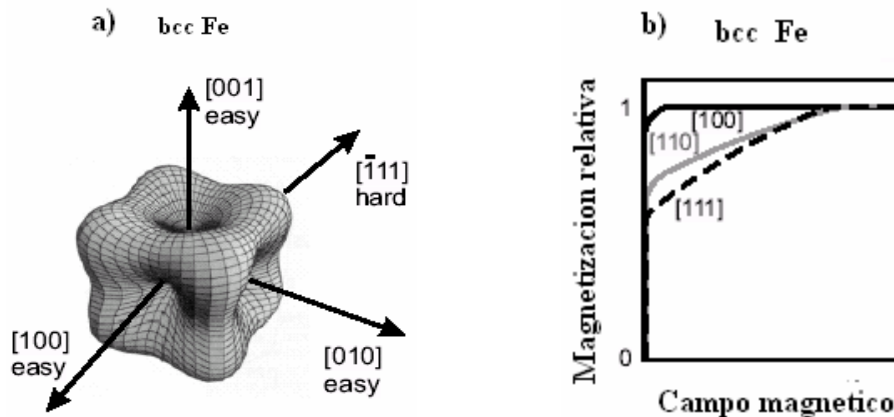


Figura A.2.1. Ejes de fácil magnetización y difícil magnetización en una estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Como se observa en la figura A.2.1 b), para el Fe existe un eje de fácil magnetización y uno de difícil magnetización, como lo representa la curva de magnetización, esta energía empleada para orientar los momentos magnéticos a favor del campo externo en estos ejes cristalográficos, se describe con la ecuación de energía magneto cristalina en función de la dirección de magnetización ($\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ cósenos directores) a temperatura ambiente, que se muestra a continuación,[33]

$$E_{\text{crys}} = K_0 + K_1 (\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2 (\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots) \quad (\text{A.2.1})$$

Esta energía varía de acuerdo al tipo de estructura presente en el material, ya que la orientación cambia con el tipo de fase estructural, en la ecuación anterior el parámetro K son las constantes de anisotropía, las cuales dependen del material y la temperatura, según el signo y las relaciones entre las constantes, se puede determinar los ejes de fácil magnetización, o las preferencias de los momentos para orientarse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, denominándose ejes de fácil magnetización [73].

Energía de la pared de dominios

La pared de dominio en un cristal, es una zona de transición que separa dos dominios adyacentes, magnetizados en direcciones diferentes, la variación completa de espín no sucede de manera inmediata en un solo plano atómico, sino de forma gradual en un gran número de planos atómicos. Como se observa en la figura A.2.2.

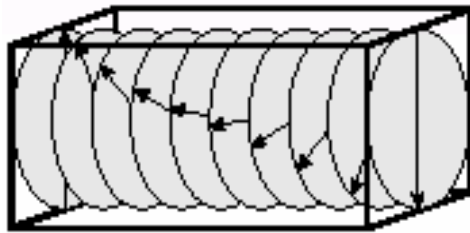


Figura A.2.2. Rotación de la magnetización en una pared de dominio.

Entonces para describir la energía de esta pared se tiene una distancia interatómica a , y el número de pares por unidad de volumen se da por $1/a^2$, (a es la distancia interatómica o parámetro de red), dado que entre los momentos se forma un ángulo de 180° , estos poseen una energía de intercambio descrita por la siguiente relación, $-2JS_iS_j=2JS^2$. Por lo tanto para un número N de planos atómicos, Fig. A.2.2, la energía de intercambio por unidad de área sería [33, 32]:

$$E_{\text{intercambio}} = N (JS^2/a^2) \cdot (\pi/N)^2 = (2JS^2/a^2) \cdot (\pi^2/2N) \quad (\text{A.2.2})$$

Donde (JS^2/a^2) es la energía resultante por unidad de área y (π/N) el ángulo de giro gradual de cada plano, normalmente el vector de magnetización gira en el plano paralelo al de la

pared del dominio, este tipo de paredes se denominan *Paredes de Bloch*, comunes en películas delgadas, hay otro tipo de paredes que se denominan *paredes de Néel*, [33] estas se favorecen en películas muy delgadas, y la magnetización en este rota en un plano perpendicular a la pared del dominio, en el plano de la superficie, impidiendo así la pérdida de campo Fig.A.2.3.

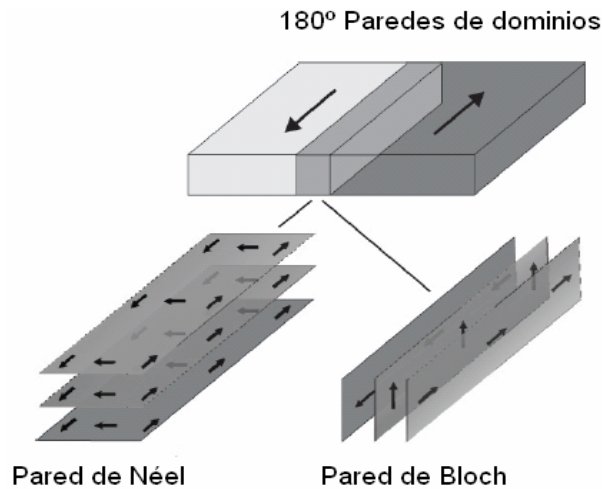


Figura A.2.3. Tipos de paredes de dominios a 180°

El aumento en el número de planos N , contribuye a la disminución de la energía de interacción entre los momentos magnetitos (o sea cuando aumenta el espesor de la frontera), pero la energía de anisotropía aumenta al aumentar el número de planos N , puesto que aumenta el número de átomos cuyos momentos magnéticos se orientan fuera de las direcciones fáciles [74] de saturación.

Como se sabe K es la constante de anisotropía del material, entonces la energía de anisotropía por unidad de área sería, $E_{\text{anis}} = KNa$, y por lo tanto la energía total de la pared es, utilizando la ecuación A.2.2.

$$E_{\text{pared}} = E_{\text{intercambio}} + E_{\text{anis}} = (JS \pi^2/a^2 N) + kNa \quad (\text{A.2.3})$$

Al minimizar la energía de la pared con respecto a N en la ecuación anterior, se obtiene:

$$N = \pi(JS^2/ka^3)^{1/2} \quad (\text{A.2.4})$$

Que corresponde a un espesor de frontera [74].

Energía magnetostrictiva

Cuando un material es magnetizado, ocurre un pequeño cambio en las dimensiones, esta se manifiesta por la aparición de deformaciones elásticas, expandiéndose o contrayéndose, estas deformaciones suelen ser de dos tipos: una es la deformación de volumen y la otra deformación de cizalladura o magnetostricción lineal. [32]

La deformación de volumen se origina en el cambio de la densidad de estados magnéticos con el volumen de una celda unitaria, y las distancias interatómicas [8], ya que los dipolos pueden atraerse o repelerse, dando lugar a la contracción (magnetostricción negativa) o expansión (magnetostricción positiva) durante la magnetización, y resultando en la reorganización de los dominios en tamaños más reducidos, disminuyendo este tipo de energía [74].

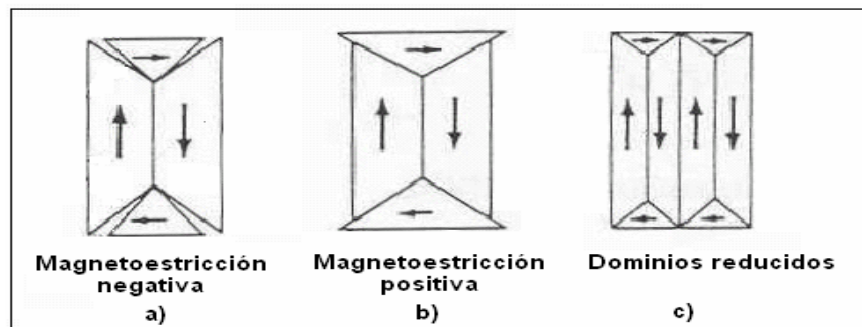


Figura A.2.4. Magnetostricción en materiales magnéticos.

Energía Magnetoestática

Para una muestra que se magnetiza espontáneamente, en todo su volumen, disminuye la energía de intercambio, y si esta se magnetiza en el eje de fácil magnetización, su energía de anisotropía magnetocristalina también disminuye, pero puede contener una elevada cantidad de energía magnetoestática asociada al campo magnético que produce dentro y fuera de ella, ya que esta para una magnetización fija, es proporcional al volumen de la muestra. [74,33], este tipo de energía no se atribuye a las orientaciones cristalográficas, sino a la forma del material, la energía libre magnética del material F_m , se describe por la integral extendida solamente en el volumen ocupado por la materia magnetizada[74]

$$F_m = \frac{1}{2} \int \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_m dr \quad (\text{A.2.5})$$

Donde M es la magnetización supuesta uniforme en todo el volumen y H_m es el campo magnético que producen los polos superficiales en el interior del dominio, luego introduciendo el factor desimanador N_{des} en la dirección de la M , el cual es utilizado para estimar el orden de la anisotropía de forma y V que es el volumen del material. [74]

Entonces la energía magnetoestatica se puede calcular de la siguiente manera para un solo dominio.

$$E_m(1) = 1/2 \mu_0 N_{des} M_s^2 V \tag{A.2.6}$$

Cuando la formación de paredes de dominio aparece, la energía magnetoestática varía respecto a la inicial, en un factor de $1/v$, y resultando la siguiente relación para la formación de varios dominios.

$$E_{ms}(v) = 1/2 \mu_0 N_{des} M_s^2 V/v \tag{A.2.7}$$

La disminución de la energía magnetoestática, por la formación de multidominios (figura A.2.4), implica un aumento en la energía de intercambio y de anisotropía en el espesor de la pared que antes no existía, [75] entonces la energía total teniendo en cuenta la energía de las paredes y la energía magnetoestatica es.

$$E_{tot}(v) = v S E_{pared} + (1/2) \mu_0 N_{des} M_s^2 V/v \tag{A.2.8}$$

en donde S es el área de la pared de Bloch y v el número de paredes.

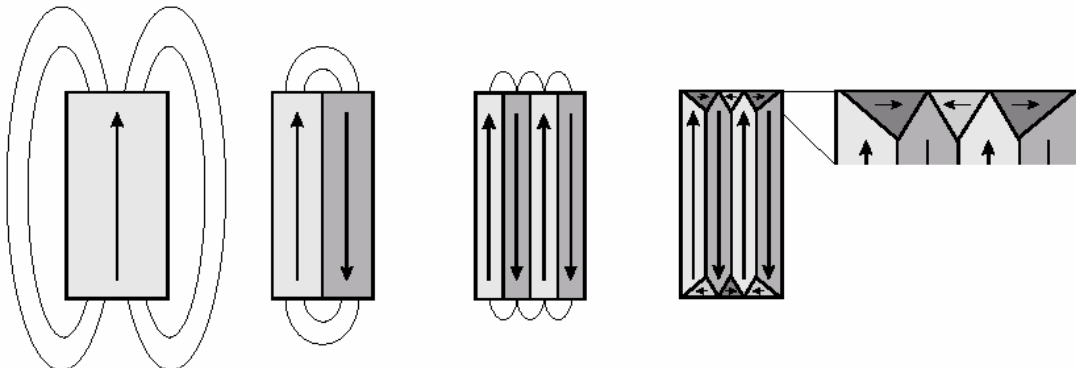


Figura A.2.5. Formación de paredes de dominios y dominios cerrados que disminuyen la energía magnetoestática.

REFERENCIAS

- 1 C. Mendoza, L.A. Bahena, M.A. Meléndez, C. Velasquillo. Rev. Mex. de Fís. E **52** (2006.) 244
- 2 P. C. Dorsey, B. J. Rappoli, K. S. Grabowiski, P. Lubltz, D. B. Chrisey, J. S. Horwis, J. Appl. Phys. **81** (1997) 6884.
- 3 X.W. Xia,b, Y.J. Chena,*, X.Y. Zhanga Vacuum **75** (2004) 161
- 4 M.K. Roy, H.C. Verma Journal of Magnetism and Magnetic Materials **306** (2006) 98.
- 5 P.Thomas, A.Niesen, R.Mark De Guire, Solid State Iónics **151** (2002) 61
- 6 A. Takayama, M. Okuya, S. Kaneko, Solid State Iónics **172** (2004) 257.
- 7 Z. Qian, G. Wang, J.M. Sivertsen, J.H. Judy, IEEE Trans. Magn. **33** (1997) 3748
8. Michael W. Barsoum, *Fundamentals ceramics*, M W Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia 2003.
9. C. Kittel, *Introducción to Solid State Physics*. 6th ed., Wiley. New York. 1996.
10. Richard J.D.Tilley, crystals and crystals structures, John Wiley and Sons.LTD. 2006.
11. N.w Grimes, Physics in Technology January, B47ET (1975)22-27.
12. R.F. Louh, T.G. Reynolds III and R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, 3rd edición, edited by R.C. Buchanan, Marcel Dekker Inc. (2004).
13. Jiqing Hu, A DISSERTACIÓN, Oregon State University, thesis Doctoral for Doctor of Philosophy (2005)
14. A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 208 (2000) 13-19
15. L. L Hench and J. K. West. *Principles of Electronic Ceramics*, Wiley, New York, 1990, p. 321.
16. N. Spaldin, Magnetic material: fundamentals and device applications, Cambridge University Press (2003)
17. R.M. Lambert, J. Phys. D. Appl. Phys., **4** 139-46 (1971).

-
18. Oscar Alonso Marín, “síntesis y evaluación de las propiedades magnéticas del sistema $MnxZn1-XFe2O4$, nanogranular variando la composición estequiometrica”, Trabajo de grado, programa de química, Universidad del Quindío 2007
19. Mona Mouallem-Bahout, Sarah Bertrand, Octavio Peña *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1080–1086.
20. Katsuhisa Tanaka, Seisuke Nakashima, Koji Fujita and Kazuyuki Hirao, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) L469–L474.
21. L.D. Tung, V. Kolesnichenko, G. Caruntu, D. Caruntu, Y. Remond, V.O. Golub, C.J. O’Connor, L. Spinu, *Physica B* 319 (2002) 116–121.
22. Roy W. Rice, *Ceramic Fabricación Technology*, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
23. Vuk Uskokovi, Miha Drogenik *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 266 (2005) 168–174.
24. Akio Takayama, Masayuki Okuya, Shoji Kaneko, *Solid State Ionics* 172 (2004) 257–260
25. Jianhua Gao, Yitao Cui, Zheng Yang. *Materials Science and Engineering B* 110 (2004) 111–114
26. K.H.J. Buschow and F.R. De Boer; *Physics of Magnetism and Magnetic Material*, Edit. kluwer Academic Publishers New York (2004)
27. Mrugesh Desai, Shiva Prasad, N. Venkattamani, Indradev Samajdar, A.K Nigam, N. Keller, R. Krishnan, E.M. Baggio-Saitovitch, B.R. Pujada, A. Rossi. *J. Appl. Phys.* 91, 10 (2002) 7592-7593
28. C. Calle, V.H. Calle, F. Cuéllar, A. Cortès, D. Arias, W. Lopera, P. Prieto, O. Guzmán, G.A. Mendoza, *Physica B* 384 (2006) 103–105
29. J. Prado, C. Calle, F. Cuéllar, J.M. Caicedo, A. Mendoza, M. E. Gómez, P. Prieto, *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, VOL. 38, No. 2. 2006
30. Soshin Chikazumi, Stanley H. Charap, *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons; New York (1964).
31. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics (materials, properties, applications)*, John Wiley & Sons, England (2003) second edición.
32. Dr. Mathias Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

-
33. J. Stöhr, H.C. Siegmann, *Magnetism (From Fundamentals to Nanoscale Dynamics)* Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
34. Giorgio Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academia Press, Inc (1998).
35. Kenneth A. Jackson, *Kinetic Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004).
36. Ichiro Sunagawa, *Crystals (Growth, Morphology and perfection)*, Cambridge University (2005).
37. D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li and R. Sinclair, A. E. Berkowitz, *Physical Review B*, Vol., 53, N. 14 (1996)
38. L. M. B. Alldredge, R. V. Chopdekar, B. B. Nelson-Cheesema, Y. Suzuki, *Journal Of Applied Physics* **99**, 08k303 (2006)
39. Sangeeta Kale, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, T. Scabarozzi, S. B. Ogale, A. Orozco, S. R. Shinde, and T. Venkatesan, B. Hannoyer, B. Mercey and W. Prellier, *Physical Review B*, Volume 64, 205413, (2001).
40. V.H. Calle, G.A. Álvarez, C. Calle, F. Cuéllar, E. Delgado, J. P. Echevery, M. E. Gómez, A. Mendoza, *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA*, VOL. 39, No. 1, 2007.
41. K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, Eric Li, I. Jin, Zi-wen Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, M. Johnson, *J. A.P.L.* Vol. 73, N.5(1998).
42. A. K. M. Akther Hossain, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata, *J. Applied physics*, Vol. 96, Num. 2,(2004)
43. Estudio de la propiedades morfológicas de películas epitaxiales de. YBa₂Cu₃O_{7-x}, M.SC Aminta Mendoza, Tesis Doctoral, Universidad Nacional De Colombia, (2001).
44. Donald M. Mattox, *Handbook Of Physical Vapor Deposition (Pvd)*, Noyes Publicatións, New Jersey, U.S.A.(1998).
45. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Makoto Kitabatake, *Thin Films Materials Technology*, William Andrew, Inc. Springer (2004)
46. Terry L. Alford, Leonard C. Feldman, James W. Mayer, *Fundamentals Of Nanoscale Films Analysis*. Springer Science, U.S.A. (2007).

-
47. Günter Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
48. Mario Birkholz, *Thin Films Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).
49. Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction And Structural Characterization of Materials*, Springer, USA, (2005).
50. Efectos de Interfases en Superredes de Óxidos Complejos, Javier Garcia Barriocanal, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.(2007).
51. Andre Guinier, Gerard Fournet, Christopher B. Walker, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, Inc., London .(1955).
52. Implementación de Horno y Controlador en un Sistema MOKE para la Evaluación de Películas Magnéticas, Daniel Salazar Jaramillo, trabajo de grado Ingeniería Electrónica, Universidad del Quindío (2007).
53. D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li and R. Sinclair, A. E. Berkowitz, *Physical Review B*, Vol., 53, N. 14 (1996).
54. Ulrike Lüders, Manuel Bibes, Jean-François Bobo, Matteo Cantoni, Riccardo Bertacco, Josep Fontcuberta, *Physical Review B* **71**, 134419 (2005).
55. Xu Zuo, Soack D. Yoon, Carmine Vittoria, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004), 1795–1797.
56. Munetoshi Seki, A. K. M. Akther Hossain, Tomoji Kawai, and Hitoshi Tabata, *Journal Of Applied Physics* 97, 083541 (2005)
- 57 S. B. Ogale, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Physical Review B* Volume 57, Number 13, (1998)
- 58 Shailja Tiwari, Ram Prakash, R J Choudhary, D M Phase, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 4943–4947
- 59 A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, P. Kishan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 208 (2000) 13-19
- 60 O. F. Caltun, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 7, No. 2, (2005)739 - 744

-
- 61 B. Sauble-Pumpin, G.A. Mendoza, P. Prieto, B. Dam. Supercond. Sci. Technol., 15(1992)296.
- 62 D.C. Jiles and D. L. Atherton, Journal of Applied Physics **55** No.16 (1984), pp. 2115-2120.
- 63 Calle, C., Cuellar, F., Guzmán, O. y Mendoza A., Revista Colombiana de Física, **38** (2006) pp. 541-544.
- 64 Desai, M., Prasad, S., Venkataramani, N., Samajdar, I., Nigam, A. K., Keller, N., Krishnan, R., Baggio-Saitovich, E. M., Pujada, B. R. y Rossi, A., Journal of Applied Physics, **91** (2002) pp. 7592.
- 65 Crecimiento De Peliculas Delgadas De $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ Por Medio de la técnica pulverización catódica “sputtering” Victor Hugo Calle Gil, Tesis De Maestria, Universidad Del Quindío (2007).
- 66 Mrugesh Desai, Shiva Prasad, N. Venkataramani, Indradev Samajdar, A.K. Nigam, N. Keller, R. Krishnan, E.M. Baggio-Saitovitch, B. R. Pujada, A. Rossi, Journal of Applied Physics, Vol. 91, Num. 10 (2002).
- 67 Zhenghong Qian, Geng Wang, John M. Sivertsen, Jack h. Judy, IEEE Transactions On Magnetics, vol. **33**, No. 5, (1997)
- 68 . B. Sauble-Pumpin, G.A. Mendoza, P. Prieto, B. Dam. Physica C, 356(2001)161-167.
- 69 M. Desai, J. Dash, I. Samajdar, M. Venkataramani, S. Prasad, P. Kishan, N. Kumar, J. Magn. Mater. 231 (2001) 108.
- 70 . M. Desai, S. Prasad, N. Venkataramani, L. Samajdar, A.K. Nigman, R. Krishnan, J. Appl. Phys. 91(2002)2220.
71. William D. Callister, Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, The University of Utah, John Wiley and Sons. Inc (2001).
- 72 Zhu-Pei Shi, J. Phys, Condens. Matter 4 (1992) L191-L193.
73. Carlos Andrés Calle Gil, “Influencia del espesor y de la morfología de películas ferritas en la respuesta magneto-óptica superficial a partir del efecto Kerr”, Universidad del Quindío, tesis de maestría (2006).
74. Antonio Hernando, Juan M. Rojo, *Física de los Materiales Magnéticos*, Editorial Síntesis, S.A, España (2001).

75. J. E. Prado Comportamiento histerético de películas delgadas de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en función de la temperatura de deposición, Trabajo de grado, programa de Física, Universidad del Valle (2007).