

Generación de Películas Delgadas Mediante Ablación Láser

por **Carlos Iván Zandalazini**

Presentado ante la **Facultad de Matemática, Astronomía y Física** como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Marzo 2012

©FaMAF - UNC 2012

Director: **Dr. Juan Carlos Ferrero**

Co-director: **Dr. Marcos Iván Oliva**

Resumen

El presente trabajo puede dividirse esencialmente en dos partes, la primera consta del desarrollo del equipo de producción de láminas delgadas, y la segunda parte consta de la deposición y caracterización de las películas delgadas de óxidos de gran interés en la actualidad por sus aplicaciones tecnológicas.

El sistema de Deposición por Láser Pulsado (DLP) desarrollado posibilita crecer multicapas de hasta cinco materiales en atmósfera reactiva manteniendo el sustrato a temperaturas de hasta 750 °C. La cámara de reacciones posee un diseño sumamente versátil que permite modificar rápidamente la configuración del sistema (distancia blanco-sustrato, ángulo de incidencia del haz láser, y velocidades de rotación de blancos y sustrato). Además, posibilita la incorporación de accesorios para obtener un mayor control en la deposición, como por ejemplo el sistema de espectroscopia de emisión óptica, o la incorporación de diferentes gases para lograr la atmósfera de deposición conveniente según el material.

Con este equipo de DLP se realizaron depósitos de diferentes óxidos que fueron caracterizados mediante diversas técnicas; difracción de RX (DRX), transmitancia, espectroscopia Raman, microscopia de barrido de electrones (SEM). Las propiedades magnéticas fueron realizadas mediante magnetometría SQUID y magnetometría VSM.

Se presentan resultados de depósitos monofásicos de ZnO puro y dopado con Al y Mn para diferentes parámetros de deposición. Se obtuvieron las condiciones óptimas para lograr el crecimiento cristalográfico preferencial del ZnO puro sobre sustratos amorfos. Los estudios de transmitancia indicaron una transparencia de hasta el 95% en la región visible, con una fuerte dependencia de la fluencia del láser utilizada durante el crecimiento. Y los espectros Raman indicaron la presencia de frecuencias vibracionales superficiales típica en sistemas nanoestructurados. Las láminas ZnO dopadas Al presentaron comportamiento magnético a temperatura ambiente, en contraposición con lo encontrado en el material en bloque, y las dopadas con Mn presentaron un incremento en la magnetización con el aumento del porcentaje del dopaje.

Posteriormente se abordó el estudio de depósitos de materiales con potenciales propiedades magnetoeléctricas, depositando fases magnetostrictivas y piezoeléctricas ($BaFe_{12}O_{19}-BaTiO_3$). Se consideraron sistemas bifásicos conformados en bicapas, y en capas con diferentes porcentajes de ferrita. En los sistemas bicapas, se observó una clara influencia de la fase no magnética ($BaTiO_3$) en las propiedades de la fase magnética $BaFe_{12}O_{19}$. Y en los sistemas conformados por capas bifásicas se observó una orientación preferencial en la fase mayoritaria, más de un 50% de $BaFe_{12}O_{19}$, provee una capa con orientación en los planos $\{00l\}$ de dicha fase, mientras que un porcentaje menor, favorece la orientación preferencia del titanato de bario.

Además, otro de los sistemas estudiado fue el de bicapas compuestas con materiales multiferroicos intrínsecos compuestos por bicapas de $o-YMnO_3$ (AF nominal) y $L(Sr, Ca)MnO_3$ (FM), estudiando principalmente el fenómeno denominado *exchange bias* (EB) o anisotropía de intercambio. Previamente, se realizaron estudios de cada fase individual, no sólo para encontrar los parámetros óptimos, sino también para conocer sus características físicas individuales y poder discernir entre características propias de cada fase y las correspondientes al sistema bicapa en sí. Se presentan resultados estructurales, topográficos, y de magnetometría SQUID, los cuales son de gran relevancia tanto como para la comprensión teórica del fenómeno en sí mismo, como para futuras aplicaciones tecnológicas.

Se encontró un corrimiento en magnetización significativamente grande, llegando a ser el equivalente al 100 % del valor de magnetización de la capa AF. Las mediciones por SQUID

II

(globales), así como las realizadas por XMCD sobre la capa FM solamente, indican que las propiedades de la capa FM contribuye significativamente al corrimiento vertical del ciclo de histéresis, y que éste no presenta una correlación simple con respecto al corrimiento en campo (H_E). Posteriormente, estos resultados fueron corroborados por mediciones de magnetotransporte.

Palabras claves: Deposición por láser pulsado, Magnetismo en Láminas delgadas, Anisotropía de intercambio, Magnetotransporte.

PACS (numbers): 81.15.Fg, 75.70.-i, 70.30.-m, 78.66.-w, 73.40.-c.

Abstract

This work is structured essentially into two parts. The first one referred to development and construction of the system for thin films production, In the second part are developed the deposition and characterization of thin films of oxides with technological applications of great current interest.

The Pulsed Laser Deposition system (PLD) developed allows growing multilayers of up to five different materials in a reactive atmosphere, maintaining the substrate temperature up to 750°C. The reactions chamber possesses an extremely versatile design that allows modifying the configuration of the system quickly (distances target-substrate, angle of laser incidence, and rotation speeds of targets and substrate). Besides, it facilitates the incorporation of accessories to obtain a bigger control of the deposition, such as the optic emission spectroscopy system, or the incorporation of different gases to achieve the convenient atmosphere deposition according to the material.

With this equipment we deposited different oxides, which were characterized by means of diverse technical: x ray diffraction, transmittance, Raman spectroscopy, and scanning electron microscope (SEM). The magnetic properties were studied by SQUID and VSM magnetometers.

Single phases films of ZnO (pure and doped with Al and Mn elements), were prepared with different laser parameter. The ZnO films grow up with a pronounced preferential orientation on glass substrate. The Raman spectra indicated the presence of superficial vibrational modes correspond to nanostructured ZnO system. The doped ZnO films show ferromagnetic behavior to room temperature, even the Al doped.

Later on, the study of deposits of materials with potential magnetoelectric properties was approached, considering magnetostrictive and piezoelectrics phases ($BaFe_{12}O_{19} - BaTiO_3$). It was considered two-phase systems conformed in bilayers, and in layers with different ferrite percentages. In bilayers samples, it was observed the influence of BTO phase on magnetic properties of BaM phase. And in the deposit of bi-phase layers samples, it was found a crystallographic preferential orientation depending on percentage of BaM phase.

Besides, another of the studied systems was that of bilayers made up with intrinsic multiferroic materials conformed in bilayers of $o - YMnO_3$ (nominal AF) and $L(Sr, Ca)MnO_3$ (FM), studying mainly the denominated exchange bias (EB) phenomenon. Previously, we carried out studies of each individual phase to know their individual physical characteristics and to be able to discern between characteristic of each phase and those corresponding to the system bilayers. Structural, topographical and SQUID magnetometer results are presented, which are of great relevance as much as for the theoretical understanding of the phenomenon in itself, like for future technological applications. A significantly big shift in magnetization axis was found, being the equivalent one at the 100% of the value of magnetization of the antiferromagnetic (AF) layer .

*A Victoria,
quien hizo posible el desarrollo
y la conclusión de este trabajo.*

Agradecimientos

Quiero agradecer enormemente a los Doctores Juan C. Ferrero y Marcos Oliva por su confianza e incondicional apoyo, no sólo en lo que respecta al desarrollo de esta tesis en sí, sino también por su apoyo en los momentos de dificultades personales.

Además, agradecer a todo el Grupo de Ciencia de Materiales, y al Centro Láser de Ciencias Moleculares de la Facultad de Ciencias Químicas porque directa o indirectamente han contribuido al desarrollo de esta tesis.

Al personal del taller de mecánica de precisión de la Facultad, en especial a Daniel Vicente y Raúl Zalazar, y a Walter Zaninetti del Grupo de Electrónica también de ésta la Facultad, por sus contribuciones en el desarrollo y construcción del equipo de DPL.

A todo el Grupo de Superconductividad y Magnetismo de la Universidad de Leipzig, en especial a los Doctores Pablo Esquinazi, German Bridoux y José Barzola-Quiquia, por su contribución en mi formación académica.

A Victoria, por su compañía desde el comienzo de este proyecto, y por todo su esfuerzo en los momentos difíciles.

A Julia, mi madre, y mis hermanas Edith y Analia, por su confianza y constante optimismo.

Objetivos y motivación

En las últimas décadas el campo de la ciencia de materiales ha emergido como estudio estratégico para el desarrollo en todas las áreas de la ingeniería y la ciencia aplicada. Los materiales conformados en películas delgadas ocupan un lugar primordial en los avances de la tecnología de materiales, como es en el área de la magneto-electrónica, magneto-óptica, y ciencia de la salud [1]. La técnica de deposición por láser pulsado (comúnmente denominada PLD por sus siglas en inglés) es una de las más populares técnicas de síntesis de materiales en películas delgadas [2] por su capacidad de reproducción estequiométrica de materiales complejos. Esta técnica puede ser usada para reproducir en láminas casi cualquier tipo de material, metales, polímeros, y óxidos complejos entre otros, lo que le proporciona una versatilidad y flexibilidad que la destaca de las demás técnicas de crecimiento.

La motivación principal del presente trabajo fue la producción y el estudio de materiales laminados de alto impacto tecnológico, principalmente óxidos, focalizando el estudio sobre nuevos materiales con potenciales propiedades magnetoeléctricas, que actualmente tiene un gran interés no sólo por sus ya conocidas amplias aplicaciones tecnológicas sino también porque su estudio provee herramientas para la comprensión de los principios físicos en los que se originan estas propiedades. Ésto llevó por consiguiente al desarrollo e implementación del sistema de deposición por excelencia para estos materiales. Existen en la Argentina sólo unos pocos sistemas de PLD, y dada la disponibilidad de los láseres y la experiencia del Centro Láser de Ciencias Moleculares en el uso de éstos y en el desarrollo de cámaras de reacciones, y del grupo de Ciencia de Materiales en el estudio de los materiales de interés, se consideró promisorio implementar esta técnica sin precedentes en Córdoba.

Los sistemas multicapas a estudiar fueron elegidos considerando no sólo su alto potencial en aplicaciones en diversas áreas tecnológicas, sino también porque eran muy poco estudiados como sistemas bifásicos en sí.

Contenido

Resumen	I
Abstract	III
Dedicatoria	IV
Agradecimientos	V
Objetivos y motivación	VI
Índice de Tablas	XI
Índice de Figuras	XIII
I Diseño y construcción del sistema de Deposición por Láser Pulsado	1
1 Introducción	3
1.1 Láminas delgadas	3
1.1.1 Técnicas de producción	5
1.1.2 Modelos de crecimiento	6
1.2 Deposición por Láser Pulsado (DLP)	8
1.2.1 Principios Básicos de DLP	8
1.2.2 Física en el proceso de DLP	9
1.2.3 Consideraciones experimentales más relevantes	12
1.2.4 Equipamiento de los sistemas de DLP	15
2 Diseño y Construcción del Sistema DLP	17
2.1 Desarrollo del Sistema de Deposición	17
2.1.1 Cámara de Reacciones	17
2.1.2 Sistema multi-blancos	19
2.1.3 Porta-sustrato y calentador	20
2.1.4 Módulo controlador y motores	22
2.1.5 Sistema de Control de Atmósfera de Crecimiento	23
2.2 Láseres, Sistema de Vacío y de Adquisición de Espectros de Emisión	23
2.3 En Resumen	24
II Crecimiento de películas delgadas	27
3 Electricidad y magnetismo en láminas delgadas	29
3.1 Magnetismo en la Materia	29
3.1.1 Magnetismo débil	29
3.1.2 Ferromagnetismo	30
3.1.3 Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo	31

3.1.4	Magnetismo en óxidos	32
3.1.5	Dominios y consideraciones energéticas	33
3.1.6	Magnetismo en sistemas magneto-diluidos	37
3.1.7	Magnetismo en láminas delgadas	38
3.1.8	Fenómeno de anisotropía de intercambio (<i>Exchange Bias</i>)	39
3.2	Transporte eléctrico en óxidos magnéticos.	42
3.3	Multiferroicos Intrínsecos y Artificiales	45
4	Propiedades básicas de los materiales de interés	49
4.1	Ferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$)	49
4.2	Titanato de bario ($BaTiO_3$)	50
4.3	Oxido de zinc (ZnO)	52
4.4	Manganita de itrio ($YMnO_3$)	53
4.5	Manganitas de ($La(Ca, Sr)MnO_3$)	55
4.6	Cobalto	57
5	Técnicas experimentales	59
5.1	Producción de láminas	59
5.2	Técnicas de caracterización utilizadas	60
5.2.1	Difracción por Rayos X	60
5.2.2	Espectroscopia Raman	63
5.2.3	Espectroscopia de Emisión Óptica	63
5.2.4	Microscopia de Barrido de Electrones	65
5.2.5	Magnetometria	65
6	Láminas delgadas de ZnO puro y dopado con $Al - Mn$	69
6.1	Depósitos de ZnO puro	69
6.1.1	Detalles experimentales	69
6.1.2	Resultados y discusión	70
6.2	Depósitos de ZnO dopados con Al y Mn	75
6.2.1	Detalles experimentales	76
6.2.2	Resultados y discusión	76
6.3	Conclusiones	82
7	Laminados compuestos por $BaM - BTO$	85
7.1	Estudio espectroscópico de la pluma de ablación	85
7.2	BaM sobre Si y Al_2O_3	88
7.2.1	BaM sobre Si , influencia de la presión de oxígeno y de recocidos ex-situ	88
7.2.2	BaM sobre Al_2O_3 ; influencia de los recocidos ex-situ.	98
7.3	BTO sobre $LaAlO_3$	101
7.4	Bicapas $BTO - BaM$	103
7.5	Monocapas bifásicas $BaM - BTO$	116
7.6	Conclusiones	120
8	Laminados compuestos por $La(Sr, Ca)MnO_3 - YMnO_3$ y $Co - YMnO_3$	121
8.1	Preparación y Caracterización de las láminas monofases	121
8.1.1	$YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$	121
8.1.2	$La(Sr, Ca)MnO_3$ sobre $SrTiO_3$	124
8.2	Estudio del <i>Exchange Bias</i> mediante mediciones de SQUID	128
8.2.1	Bicapas $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$	129

<i>CONTENIDO</i>	IX
8.2.2 Bicapas $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$	139
8.2.3 Bicapa $Co/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$	140
8.3 Estudio del <i>exchange bias</i> mediante magnetoresistencia y efecto Hall planar. . . .	144
8.4 Conclusiones	148
9 Discusión general y conclusiones	149
10 Aportes realizados y perspectivas	153
Apéndice	155
A Conversión de unidades	155
Bibliografía	157

Índice de Tablas

2.1	Velocidad de rotación para sustrato y blancos	20
6.1	Frecuencias de modos de activación de blancos y depósitos ZnO	72
7.1	Tamaño de dominio cristalino y cociente Ba/Fe en la emisión del plasma	91
7.2	Resultados del análisis por EDS para la muestra $A45$	92
7.3	Resultados del análisis por EDS para la muestra $A100$	93
7.4	Frecuencias de modos de activación de las muestras $B1$ y $B2$	109
7.5	Campo coercitivo (H_C), polarización (J_S) y cuadratura de histéresis (S_q) para las bicapas $B1$ y $B2$	109
7.6	Campo coercitivo (H_C) y cuadratura de histéresis (S_q) para las muestras $SFwa$, SF y $B2wa$	114

Índice de Figuras

1.1	Ilustración esquemática del crecimiento epitaxial en láminas delgadas. (a) homoepitaxial, (b) y (c) heteroepitaxiales compresivo y expansivo respectivamente.	4
1.2	Imágen STEM de la interfaz de multicapas de $KTaO_3/KNbO_3$ crecidas por DLP [2].	5
1.3	Modos de crecimiento de láminas delgadas	7
1.4	Esquema de la técnica de deposición por láser pulsado.	9
1.5	Ilustración esquemática del proceso de DLP	10
1.6	Influencia de la longitud de onda del láser y la densidad de energía sobre la estructura superficial del blanco y el depósito resultante.	13
2.1	Esquema de la cámara PLD desarrollada.	18
2.2	Esquema del sistema multi-blancos	19
2.3	Sistema de control de posiciones de blancos	19
2.4	Esquema del porta-sustrato calentador	21
2.5	Curvas de calentamiento (izq.) y de enfriamiento del sustrato (der.).	22
2.6	Esquema del sistema de ingreso del gas a la cámara	23
2.7	Fotografía del equipo de DLP desarrollado	24
3.1	Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado en materiales magnéticos débiles.	30
3.2	Diagrama esquemático del comportamiento típico de un FM frente a un campo magnético externo. Se indica además los estados de dominios magnéticos según la etapa de magnetización	31
3.3	Orden esquemático que alcanzan los materiales ferromagnéticos (FM), antiferromagnéticos (AF), y los denominados ferrimagnéticos (FerriM), debajo de sus respectivas temperaturas críticas.	32
3.4	Representación esquemática de los orbitales p y d en una interacción superintercambio.	33
3.5	Comparación de la formación de paredes de dominios en láminas. Pared de Bloch (izquierda), y pared de Neel (derecha).	35
3.6	Energía por unidad de área para la formación de paredes de dominio según el espesor de la lámina.	35
3.7	Ilustración esquemática de la aproximación bidimensional para el factor desmagnetizante.	36
3.8	Representación esquemática de un semiconductor magnético (A) y uno magnéticamente diluido (B) [39]	37
3.9	Temperaturas de Curie predichas en función del ancho de banda. Valores calculados para varios semiconductores tipo p conteniendo 5% de Mn y 3.5×10^{20} huecos/cm ³ [39,41]	38
3.10	Modelo fenomenológico para el fenómeno de EB en sistemas AF/F	40

3.11	Ilustración esquemática del modelo de estados de dominio con una capa FM y tres capas AF diluido.	41
3.12	Diagrama de fases esquemático para un DAFF. AF fase antiferromagnética, DS fase de estado domino, y PM fase paramagnética [54].	41
3.13	Ciclos de histéresis simulados utilizando el modelo de estados de dominio.	42
3.14	Variación de MR, resistividad (ρ) y magnetización (M) para láminas $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ [35].	43
3.15	Descripción clásica del mecanismo de magnetoresistencia para la justificación de la regla de Kohler [35].	44
3.16	(a) Geometría de la muestra para el estudio del efecto Hall, el campo Hall E_H , la corriente J y el campo magnético aplicado (H); (b,c) mecanismos para obtener efecto Hall positivo (huecos) y negativo respectivamente (e^-).	44
3.17	Esquema de la disposición geométrica para el estudio del fenómeno del efecto Hall en el plano.	45
3.18	Acople magnetoelectrico en función del campo magnético aplicado para un sistema $BTO-BaM$	47
4.1	Estructura cristalina de la ferrita de bario [35].	49
4.2	Estructura cristalina del titanato de bario	50
4.3	Estructura cristalina del titanato de bario según la temperatura.	51
4.4	Parámetros de red, polarización (P_S) y permitividad (ϵ_r) según la temperatura para la fase BTO [76].	51
4.5	Estructura cristalina del titanato de bario según la temperatura para diferentes tamaños de grano [77].	52
4.6	Estructura cristalina del óxido de cinc	53
4.7	(Izq.) Orientaciones de crecimiento del $o-YMO$ según la orientación del sustrato obtenidos por mediciones ϕ -scan. (Der.) Celdas unidades del $o-YMO$ crecido sobre las diferentes orientaciones del sustrato [97]	54
4.8	Estructura magnética en la fase $o-YMO$ según los planos cristalográficos [94].	54
4.9	Modelo de estructura perovskita común a óxidos metal-pesado/metal de transición.	55
4.10	Diagramas de fases magnéticas para $LSMO$	56
4.11	Diagramas de fases magnéticas para $LCMO$	57
4.12	Estructura hexagonal compacta del Co , se indica además la dirección del eje de fácil magnetización.	57
5.1	Diagrama esquemático del equipo para depósitos por evaporación térmica.	60
5.2	Difracción de los RX desde diferentes planos	61
5.3	Esquema de la configuración Bragg-Brentano.	62
5.4	Esquema de la configuración a bajo ángulo.	62
5.5	Diagrama esquemático del proceso de adquisición espectros de dispersión Raman.	63
5.6	Espectrómetro utilizado en el análisis de la pluma de ablación.	64
5.7	Diagrama esquemático del proceso de adquisición de imágenes mediante SEM y los procesos físicos involucrados.	65
5.8	Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (o VSM).	66
5.9	(A) Esquema del SQUID, y (B) de las bobinas captoras en relación a la posición de la muestra [38].	67
6.1	Difractograma del blanco de ZnO y la correspondiente ficha $PCPDF$	70
6.2	Difractogramas de ZnO según la fluencia del láser	71

6.3	Espectros Raman de blancos, sustrato y láminas de ZnO depositado según la fluencia del láser.	73
6.4	Imágenes SEM de los depósitos utilizando $3.2 J/cm^2$ (izq.) y $2.1 J/cm^2$ (der.) de fluencia del láser.	74
6.5	Imágenes SEM de los depósitos utilizando $1.5 J/cm^2$ (izq.) y $1.0 J/cm^2$ (der.) de fluencia del láser.	74
6.6	Imágenes SEM del sustrato (izq.) y lámina (der.) correspondientes al depósito por $3.2 J/cm^2$	74
6.7	Espectros de transmisión de ZnO según la fluencia del láser.	75
6.8	(izq.) Difractogramas correspondientes a los blancos $BM1$ y $BM4$ donde se indican las fases presentes. (der). Difractogramas correspondientes a las láminas utilizando la configuración a bajo ángulo.	77
6.9	Difractogramas correspondientes a las muestras $M1$ y $M2$	78
6.10	Difractogramas correspondientes a las muestras $M3$ y $M4$	78
6.11	Ciclos de histéresis para la muestra $M1$ ($ZnO + 3\%Al$) tomados a distintas temperaturas.	79
6.12	Ciclos de histéresis para la muestra $M2$ ($ZnO + 2\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.	80
6.13	Ciclos de histéresis para $M3$ ($ZnO + 3\%Al + 2\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.	80
6.14	Ciclos de histéresis para $M4$ ($ZnO + 3\%Al + 5\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.	81
6.15	Comparación de los ciclos de histéresis para cada lámina de ZnO dopado.	81
6.16	Comparación de las curvas ZFC-FC para cada lámina ($FC = 0.025 T$).	82
6.17	Coercitividad, momento de saturación y remanencia para cada una de los depósitos.	82
7.1	Esquema de la configuración experimental para tomar los espectros de la pluma de ablación	86
7.2	Difractogramas de los blancos $T1$, $T2$ y $T3$	87
7.3	Espectros de la pluma de ablación para los blancos $T1$, $T2$ y $T3$	87
7.4	Intensidad total normalizada según la fluencia para cada blanco. Los valores indicados en la parte superior del gráfico corresponden a las fluencias utilizadas (J/cm^2).	88
7.5	Espectro de emisión de la pluma para diferentes presiones normalizados a la intensidad $Fe(I)$ indicada.	89
7.6	Difractogramas según la etapa de recocido de los depósitos (a: 2TT, b:4TT) y sus respectivos planos de difracción.	90
7.7	Imágenes SEM para BaM crecido a 45 mTorr en la 2da y 4ta etapa del recocido	91
7.8	Imágenes SEM para BaM crecido a 100 mTorr en la 2da (izq.) y 4ta (der.) etapa del recocido.	92
7.9	Imágenes SEM para BaM crecido a 45 mTorr y 100 mTorr en la 2da etapa del recocido.	93
7.10	Distribución de tamaños de partículas para los depósitos de 45 y 100 mTorr en la etapa del 2do tratamiento térmico.	94
7.11	Ciclos de histéresis obtenidos luego del primer recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.	94
7.12	Ciclos de histéresis obtenidos luego del segundo recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.	95

7.13 Ciclos de histéresis obtenidos luego del tercer recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina. . . .	95
7.14 Ciclos de histéresis obtenidos luego del cuarto recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina. . . .	96
7.15 Dependencia del campo coercitivo y momento/área con la presión de crecimiento y el tiempo de recocido.	96
7.16 Campo coercitivo y momento/área vs. tiempo de recocido. Se incluyen también los resultados reportados por Morisako <i>et al.</i> [144], los cuales presentan la misma tendencia de los datos correspondientes a la muestra <i>A100</i> . (Símbolos huecos indican campo aplicado en el plano, y símbolos llenos campo aplicado perpendicular a la lámina.)	97
7.17 Difractogramas del depósito <i>BaM</i> y del correspondiente blanco utilizado	99
7.18 Imágenes SEM del depósito de <i>BaM</i> sobre zafiro	100
7.19 Imágenes SEM del depósito <i>BaM</i> sin recocido ex-situ. (Izq.) electrones secundarios, (der.) electrones retrodispersados.	101
7.20 Difractogramas del depósito <i>BTO</i> y del correspondiente blanco utilizado	102
7.21 Imágenes SEM del depósito de <i>BTO</i> sobre <i>LaAlO₃</i>	103
7.22 Representación esquemática de las configuraciones elegidas para las muestras <i>B1</i> y <i>B2</i>	104
7.23 Rampa de temperatura durante la deposición de las bicapas.	104
7.24 Difractograma correspondiente a la bicapa <i>BaM-BTO</i>	105
7.25 Difractograma correspondiente a la bicapa <i>BTO-BaM</i>	105
7.26 Imágenes SEM de <i>B1</i> (izq.) y <i>B2</i> (der.) a baja magnificación.	106
7.27 Imágenes SEM de <i>B1</i> (izq.) y <i>B2</i> (der.) a alta magnificación.	106
7.28 Distribución de tamaño de grano de los depósitos <i>B1</i> y <i>B2</i>	106
7.29 Espectros Raman correspondientes a las muestras <i>B1</i> , <i>B2</i> , y a los blancos <i>BaM</i> y <i>BTO</i>	107
7.30 Espectros Raman correspondientes a la muestra <i>B1</i> con sus respectivos ajustes.	107
7.31 Espectros Raman correspondientes a la muestra <i>B2</i> con sus respectivos ajustes.	108
7.32 Ciclos de histéresis de la bicapa <i>B1</i> (<i>BaM/BTO</i>), y campo aplicado (300K-E indica H_{\perp}).	110
7.33 Ciclos de histéresis de la bicapa <i>B2</i> (<i>BTO/BaM</i>) para diferentes temperaturas.	110
7.34 Curvas de ZFC-FC de los depósitos <i>B1</i> y <i>B2</i>	111
7.35 Anisotropía magnética vs T para las muestras <i>B1</i> y <i>B2</i>	112
7.36 Ciclos de histéresis seleccionados de la <i>BaM/Al₂O₃</i> antes y después del tratamiento térmico. Símbolo lleno, <i>SFwa</i> , y símbolo hueco, <i>SF</i>	113
7.37 Ciclos de histéresis seleccionados de la bicapa <i>B2wa</i> para diferentes temperaturas.	113
7.38 Ciclos de histéresis, medidos a 5 K, correspondientes a la ferrita de <i>Ba</i> sometida a diferentes tratamientos térmicos y a la influencia de la capa de <i>BTO</i>	114
7.39 Curvas de ZFC-FC para las muestras <i>SF</i> y <i>B2</i> antes y después del recocido.	115
7.40 Correlación entre campo coercitivo y anisotropía de campo en función de la temperatura. (Las flechas indican un incremento en T.)	116
7.41 Representación esquemática del depósito bifásico <i>BaM-BTO</i>	117
7.42 Difractogramas correspondientes a los blancos bifásicos con diferentes porcentajes de <i>BaM</i>	117
7.43 Difractogramas correspondientes a los depósitos bifásicos con diferentes porcentajes de <i>BaM</i>	118
7.44 (Izq.) Ciclos de histéresis seleccionados de <i>BaM-BTO</i> según % <i>BaM</i> , (der.) Susceptibilidad irreversible obtenida de los respectivos ciclos de hestéresis.	119

7.45	Comportamiento de S_q y H_C respecto de la temperatura para los diferentes % de ferrita de Ba.	119
8.1	(Izq.) Difractogramas de las capas de <i>YMO</i> crecidas a baja fluencia (<i>YMO-L</i>) y alta fluencia (<i>YMO-H</i>). (Der.) ampliación de éstos para una mejor visualización de la influencia de la energía del láser sobre los parámetros de red de la lámina. .	122
8.2	Curvas ZFC-FC para <i>YMO-L</i> y <i>YMO-H</i>	123
8.3	Histeresis para <i>YMO</i> según la energía del láser	124
8.4	Difractogramas de <i>LSMO</i> sobre <i>STO</i> depositadas a diferentes temperaturas. A la derecha se encuentra una ampliación de la zona de picos para observar más claramente la influencia de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. .	125
8.5	Ciclos de histéresis del <i>LSMO</i> crecidos a 800°C (izq.) y 650°C (der.)	125
8.6	Curvas de remanencia correspondientes a las muestras <i>LSMO</i> crecido 800°C y <i>LSMO</i> crecido 650°C.	126
8.7	Campo coercitivo y remanencia para ambas muestras.	126
8.8	Ciclos de histéresis correspondientes al <i>LCMO</i> sobre <i>LSAT</i>	127
8.9	Curvas de ZFC-FC correspondientes al <i>LCMO</i> sobre <i>LSAT</i>	128
8.10	Difractogramas de la bicapa <i>B</i> y los correspondientes a las monofases usadas . .	130
8.11	Influencia de la presión de oxígeno durante el crecimiento del <i>LSMO</i>	130
8.12	Imágenes SEM de bicapas de <i>LSMO</i> (225nm)/ <i>YMO</i> (375nm) crecidas en idénticas condiciones, pero en distintos sustratos.	131
8.13	Curvas de remanencia (REM) para las muestras <i>A</i> , <i>B</i> , y curva <i>Field Cooling</i> (FC) para la muestra <i>C</i>	133
8.14	Ciclos de histéresis para diferentes temperatura de la muestra <i>A</i>	134
8.15	<i>Exchange bias</i> (EB) y corrimiento vertical (m_{shift}) según la temperatura para las muestras <i>A</i> , <i>B</i> y <i>C</i> . Los campos de enfriado utilizados fueron 0.4 T para la muestra <i>A</i> , 0.3 T para la <i>B</i> y 0.2 para la <i>C</i>	135
8.16	(a) Ciclos de histéresis medidos a 5 K para la muestra <i>A</i> , se observa el marcado corrimiento vertical y la apertura del ciclo para campos positivos. (b) Ciclos correspondientes a la muestra <i>B</i> , <i>zero field cooled</i> (ZFC) y <i>field cooled</i> (FC), mostrando la influencia del campo en la simetría en magnetización. Las flechas indican la dirección de barrido del campo.	136
8.17	Coercitividad vs. campo de enfriado para las tres bicapas. Se observa que no hay una dependencia significativa del H_C con el campo de enfriado si se consideran campos mayores a 0.3T en las tres muestras.	136
8.18	Dependencia del m_{shift} (a) y H_E (b) con el campo de enfriado para las tres bicapas.137	
8.19	Dependencia del corrimiento vertical con el EB en las tres bicapas	138
8.20	Ciclos de histéresis para la muestra <i>B</i> tomados a ZFC y FC de 0.3 T	138
8.21	Ciclo de histéresis para la muestra <i>A</i> tomado a 15 K luego de un FC +0.5 T usando XMCD	139
8.22	Curva REM para 0.5 T de FC para la muestra <i>A'</i>	139
8.23	Ciclos de histéresis correspondientes la muestra <i>A'</i> para 2.0 y + 1.0 T de FC. . .	140
8.24	Corrimiento vertical, EB, y campo coercitivo según el campo de enfriado para la muestra <i>A'</i>	141
8.25	Difractograma de la muestra <i>Co/o-YMO</i>	142
8.26	Ciclos de histéresis de <i>Co/YMO</i> para diferentes campos de enfriado tomadas a 5 K.	142
8.27	Ciclos de histéresis de <i>Co/YMO</i> para diferentes campos de enfriado (ampliación figura 8.26).	143

8.28	Ciclos de histéresis de Co/YMO para diferentes temperaturas.	144
8.29	Dependencia del H_E y m_{shift} con la temperatura utilizando un campo de enfriado de 0.3 T.	144
8.30	Esquema ilustrativo del arreglo experimental para las mediciones de MR y PHE. La flecha indica la dirección del campo magnético aplicado durante las mediciones.	145
8.31	Magnetoresistencia y resistencia Hall medidas a 5 y 20 K respectivamente, usando un campo de enfriado positivo y otro negativo.	146
8.32	(a) Magnetoresistencia y (b) resistencia Hall para distintas temperaturas.	147
8.33	(a) EB obtenido a partir de mediciones MR y resistencia Hall. (b) Corrimiento en resistencia (equivalente al m_{shift}) según la temperatura.	148

Abreviaturas¹

AF	Antiferromagnético
AFM	Microscopio de fuerza atómica
BaM	Hexaferrita de bario
BE	Electrones retrodispersados
BTO	Titanato de bario
DLP	Deposición por láser pulsado
DRX	Difracción por RX
DS	Estado de dominio
EB	Exchange bias
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva
ET	Evaporación térmica
FC	Campo de enfriado
FM	Ferromagnético
LCMO	Manganita de La-Ca
LSMO	Manganita de La-Sr
MR	Magnetoresistencia
PHE	Efecto Hall planar
RT	Temperatura ambiente
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía por barrido de electrones
SQUID	Superconducting Quantum Interference Devices
STO	Titanato de estroncio
TT	Tratamiento térmico
VS	Corrimiento vertical del ciclo de histéresis
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
XMCD	Dicroísmo circular magnético de rayos X
YMO	Manganita de itrio
ZFC	Enfriado a campo nulo

¹Cabe aclarar que en determinados casos se optó por las siglas en inglés por considerarlas más representativas.

Parte I

Diseño y construcción del sistema de Deposición por Láser Pulsado

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, las películas delgadas son ampliamente usadas en una gran variedad de sistemas de ingeniería, desde recubrimientos para conseguir aislar térmica-eléctricamente o proteger del desgaste a determinadas piezas, hasta dispositivos nano-electromecánicos. Si bien el interés por estos sistemas laminares surgió a principios del siglo 20, no fue sino hasta hace algunas décadas, cuando los avances tecnológicos permitieron producir láminas delgadas de alta calidad, aportando así no sólo nuevas áreas de interés tecnológico, sino que también permitió la comprensión de fenómenos físicos propios de estos sistemas de espesores reducidos.

En éste capítulo se presentan características típicas los materiales configurados en láminas delgadas, modelos de crecimiento, y las diferentes técnicas de producción, profundizando en la descripción de la técnica correspondiente a la deposición por láser pulsado.

1.1 Láminas delgadas

Comúnmente, la denominación de *láminas delgadas* se le da a materiales de espesores nanométricos (desde decenas hasta algunas centenas de nm), y pueden considerarse en muchos casos como materiales cuasi-bidimensionales. Esto provoca fuertes cambios en las propiedades físicas de los materiales respecto a su configuración en bloque/volumen (comúnmente denominado “bulk”)¹, por lo cual no sólo pueden encontrarse novedosas características en materiales ya bien estudiados, sino que esta configuración favorece además la producción de nuevos sistemas de gran interés tecnológico, como son sensores, dispositivos opto-electrónicos, magneto-ópticos, etc. [1].

Existen una gran variedad de técnicas de producción de láminas delgadas que permiten la preparación del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa. En los sistemas configurados en láminas delgadas puede encontrarse diferentes defectos estructurales, en relación a la configuración en bulk, propios de efectos de interfaz o de deformación por influencia del sustrato, lo que conlleva por ejemplo a estabilizar fases que son metaestables en bulk [3], aportando así nuevos recursos para el estudio del comportamiento de la materia a escalas nanométricas.

Para determinados sistemas lámina-sustrato, pueden conseguirse láminas que presentan un ordenamiento cristalográfico inducido por el sustrato como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfaz. Estos depósitos se denominan *epitaxiales*, y pueden conseguirse mediante la elección adecuada del sustrato monocristal y el material a depositar, para conseguir así minimizar la energía de la interfaz aumentando la densidad de enlaces a lo largo de ésta. De este modo, el crecimiento epitaxial será energéticamente favorable siempre y

¹En lo que sigue se mantendrá esta terminología por considerarla más representativa

cuando el grado de desajuste entre lámina-sustrato no sea demasiado grande, y que no tengan fuerte influencia la diferencias entre coeficientes de dilatación térmica, o reacciones químicas entre los materiales sustrato-depósito.

Se define al desajuste (o *mismatch*) como $\delta = 100 \times \frac{a_s - a_c}{a_c}$, siendo a_c y a_s los parámetros de red en el plano de la interfaz de la lámina y sustrato respectivamente, con lo cual si $\delta < 0$ se considera desajuste compresivo (*compressive stresses*), es decir, la celda es estirada en la dirección de crecimiento y comprimida en el plano. Y para el caso $\delta > 0$ una deformación expansiva (*tensile strains*), la celda es estirada en el plano de la lámina y comprimida en la dirección perpendicular a ésta [4, 5]. En el caso de que los coeficientes de dilatación térmica fuesen muy distintos, se tiene una dependencia con la temperatura en el factor δ , como es el caso del crecimiento de algunos óxidos sobre semiconductores [6]. En general para obtener un crecimiento epitaxial se requiere que $\delta < 10 \%$, para valores mayores se tienen pocos enlaces interfaciales y el depósito no crece epitaxial.

En la figura 1.1 se presenta una ilustración esquemática de los distintos modos de crecimiento epitaxial. Para depósitos tales que no haya desajuste entre lámina y sustrato, el crecimiento se denomina homoepitaxial, mientras que para distintos materiales se denomina heteroepitaxial. Si el desajuste es pequeño, la capa depositada puede deformarse elásticamente para adaptarse a la estructura del sustrato, y mantenerse así a lo largo de varias capas atómicas. Pero si el desajuste es mayor, la estructura de la lámina no puede mantener la distorsión y relaja, liberando energía en la creación de defectos, comúnmente dislocaciones, diferentes orientaciones de dominios, segregación, variaciones composicionales, o defectos morfológicos. Por lo general, ocurren situaciones intermedias, se mantiene la deformación elástica en las primeras capas y posteriormente aparecen las deformaciones, y con esto, grandes tensiones que producen cambios en las propiedades físicas de los materiales [5].

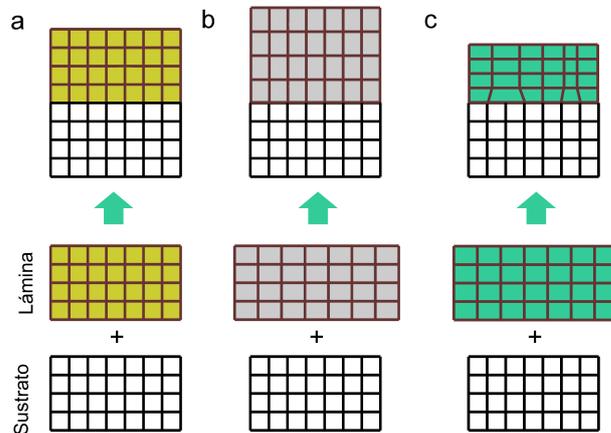


Figura 1.1: Ilustración esquemática del crecimiento epitaxial en láminas delgadas. (a) homoepitaxial, (b) y (c) heteroepitaxiales compresivo y expansivo respectivamente.

A modo de ejemplo, en la figura 1.2 se muestra una imagen obtenida por STEM (*scanning transmission electron microscope*) de unas multicapas de $KTaO_3/KNbO_3$ crecidas por DLP, indicando un excelente crecimiento epitaxial, ubicando a la técnica de DLP al nivel de las más utilizadas para crecimiento epitaxial, como son MOCVD y MBE que se mencionan más adelante [2].

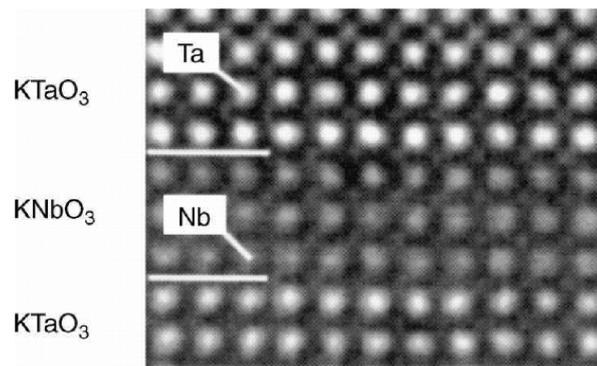


Figura 1.2: Imagen STEM de la interfaz de multicapas de $KTaO_3/KNbO_3$ crecidas por DLP [2].

1.1.1 Técnicas de producción

Las técnicas de crecimiento de láminas delgadas pueden clasificarse a grandes rasgos en *deposición por solución* y *deposición fase vapor*, esta última a su vez se subdivide en *físicas* y *químicas*. En las técnicas físicas (PVD de sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*), se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. Entre éstas puede considerarse las de DLP, y las de sputtering [2, 7].

Mientras que en las técnicas químicas (CVD de sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*), se parte directamente de los gases (a veces en forma líquida que pasan a estado vapor) los cuales, mediante reacción, dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. En el caso de las técnicas de preparación por solución, se distinguen la denominada por *sol-gel* y las electroquímicas [4].

El criterio de elección de uno u otra técnica depende de muchos factores, si bien dependen principalmente de los materiales a laminar y sus objetivos de producción, un detalle no menor es el costo del equipamiento y de la producción del laminado. Por ejemplo, si el interés es estudiar láminas ultra delgadas de alta calidad, la técnica por excelencia es *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) [4], pero es también una de las más costosas. Para el caso de óxidos complejos, las más comunes son DLP y sputtering, con un costo bastante inferior (órdenes de magnitud) al de MBE y CVD.

Comparación entre las técnicas de crecimiento más usadas:

Proc. de fabricación	Calidad del deposito	Tasa de deposición (nm/s)	E. cinética (eV)
MBE	monocristalino monofase c. epitaxial	< 0.3	0.1
CVD	mono/policristalino mono/multifase c. epitaxial	~ 0.25	–
DLP	policristalino mono/multifase c. semi-epitaxial	0.01-1.0	10-500
Sputtering	policristalino mono/multifase c. semi-epitaxial	0.1-1.0	5-10
Evaporación térmica	policristalino/amorfo	0.01-0.1	< 1

La tabla de arriba muestra las principales características de las técnicas más usadas, la calidad del depósito hace referencia principalmente a su estructura cristalográfica, y los datos referentes a la energía cinética corresponden a las especies que arriban al sustrato. Es notable la magnitud de la energía que alcanzan las especies producto de la ablación láser, este es uno de los factores por lo cual ésta técnica permite depositar materiales a menor temperatura que en otras técnicas [8].

1.1.2 Modelos de crecimiento

En la mayoría de las aplicaciones de las láminas delgadas se requiere que éstas posean una superficie suave, sobre todo para sistemas multicapas. Por esto es esencial poder controlar la morfología de los depósitos durante el crecimiento. La nucleación y crecimiento de islotes son dos procesos independientes que juegan un importante rol durante el crecimiento epitaxial de las láminas, involucrando además fenómenos de adsorción, difusión superficial, enlaces químicos y demás procesos atómicos superficiales [9].

En sistemas termodinamicamente estables, las fluctuaciones locales desde el equilibrio conducen a la nucleación, la cual da lugar a una transición de fase, por ejemplo gas-sólido. Un prerequisite para la nucleación es tener la fase gaseosa en estado supersaturado, mientras que la probabilidad de formación es dada por la energía de activación [2, 9].

Estas consideraciones termodinámicas fueron usadas para determinar los modos de crecimiento de láminas delgadas en estados próximos al equilibrio a partir de la fase vapor. El balance entre la energía libre de la superficie del depósito (γ_F), de la superficie del sustrato (γ_S), y de la interfaz entre el depósito y el sustrato (γ_I) es usado para determinar la morfología de la lámina. Se han propuesto tres modelos para representar como los átomos o grupos de átomos que llegan al sustrato empiezan a adherirse a éste e interactuar entre ellos hasta cubrir toda la superficie. En la figura 1.3 se encuentran esquematizados los modos de crecimiento denominados; crecimiento por monocapas (o modelo de Frank - Van Der Merwe), crecimiento por islas (o modelo de Volmer - Weber) y crecimiento por islas sobre monocapas (o modelo de Stranski -

Krastanov) [4]. En el caso que el crecimiento predominante sea el de capa por capa, figura 1.3a, la energía superficial total del sustrato en contacto con el depósito ($\gamma_F + \gamma_I$) es menor que la correspondiente a la del sustrato desnudo (γ_S), el fuerte enlace entre el sustrato y el depósito reducen γ_I .

Sin embargo, cuando no existe este fuerte enlace entre el depósito y sustrato, el crecimiento se realiza por islotes, figura 1.3b, en estos sistemas un crecimiento capa por capa provocaría un incremento en la energía superficial total, por lo cual es característico entre aquellos materiales que tienen un enlace más fuerte entre sus propias partículas que con el sustrato, de tal forma que los átomos se difunden por la superficie hasta que encuentran otro átomo o grupo de átomos y se adhieren. Y para el caso de crecimientos heteroepitaxiales, es común encontrar el modo de crecimiento de islas sobre capas, figura 1.3c. En éste modo el crecimiento comienza capa por capa (sólo algunas monocapas) y posteriormente predomina el crecimiento por islotes. El desajuste entre la red del sustrato y depósito da lugar a una deformación biaxial ya mencionada, provocando un incremento en la energía elástica a medida que aumentan las capas depositadas. Si se excede cierto espesor crítico (h_c), es muy probable que aparezcan dislocaciones en proximidades a la interfaz del sustrato-lámina. A éste espesor, la energía elástica comienza a ser comparable con la energía interfacial, por lo cual, la formación de dislocaciones es termodinámicamente favorable ya que ayuda a relajar el sistema y alcanzar un equilibrio en los defectos.

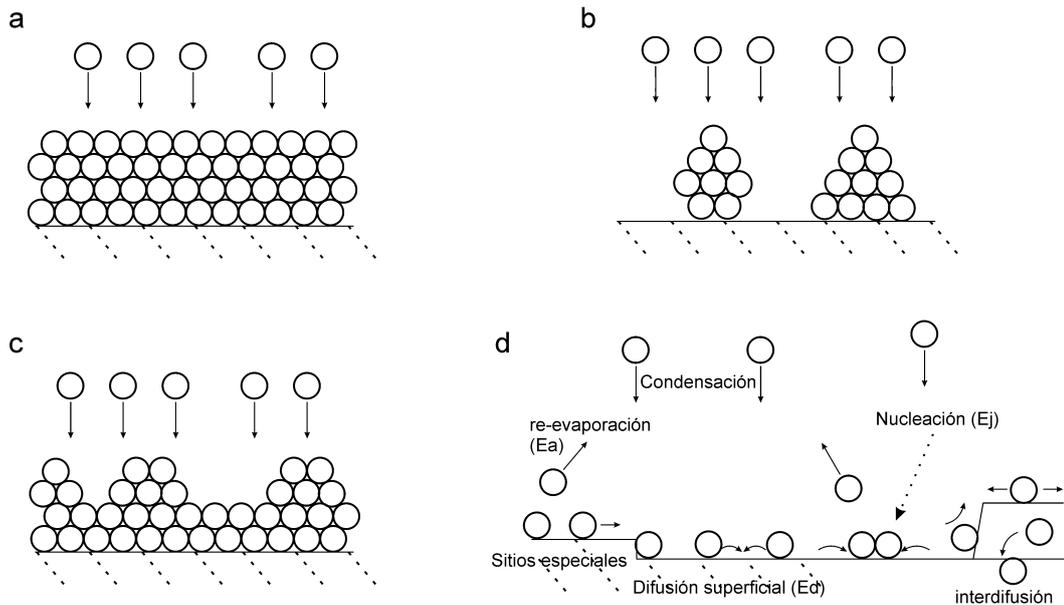


Figura 1.3: Modos de crecimiento de láminas delgadas. (a) modelo Frank-Van Der Merwe, (b) Volver-Weber, (c) Stranski-Krastanov. En (d) se representan procesos de re-evaporación, difusión superficial y efectos de la topografía del sustrato que ocurren en cada depósito.

Los procesos atómicos individuales que involucra la nucleación y crecimiento están representados en la figura 1.3d, donde se indica la existencia de procesos de re-evaporación, nucleación de clusters 2D y 3D, captura de clusters, disolución en el sustrato, y anclaje debido a defectos superficiales del sustrato. Cada uno de estos procesos son activados térmicamente y están gobernados por tiempos característicos que dependen de la concentración de átomos y estado de cobertura superficial. Por ejemplo, la re-evaporación con baja cobertura del sustrato puede car-

acterizarse por un tiempo τ_a , el cual puede definirse como $\nu^{-1} \exp(\beta E_a)$ con $\beta = (kT_s)^{-1}$, siendo T_s la temperatura del sustrato y ν la frecuencia de vibración superficial característica. Además, la figura 1.3d muestra procesos de difusión (E_d), y anclajes de pequeños clusters (E_j) [9].

Cabe mencionar que con estos modelos “clásicos” no se puede abarcar la totalidad de los modos de crecimiento [10], pero son ampliamente considerados en la mayoría de las técnicas de deposición por fase vapor.

1.2 Deposición por Láser Pulsado (DLP)

Si bien el uso del láser pulsado como fuente de energía para conseguir la evaporación y posterior deposición de un determinado material fue considerado desde el propio descubrimiento del láser (~ 1960), tuvieron que pasar más de 20 años para que la técnica presentara resultados convincentes en la producción de láminas delgadas de calidad [2].

Los primeros reportes de depósitos datan de 1965, donde se lograron depósitos de dieléctricos y semiconductores utilizando láseres de rubí [11]. Posteriormente se realizaron también depósitos a partir de polvos de $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$, y superconductores de baja temperatura $ReBe_{22}$. Pero no fue sino hasta mediados de la década del 80 donde la técnica de DLP mostró su verdadero potencial, cuando en la compañía *Bell Communications Research* Dijkkamp *et al.* [12] lograron depositar con éxito superconductores de alta temperatura.

Desde ese momento, la producción de láminas mediante DLP ha sido ampliamente utilizada no sólo para superconductores sino también para una gran variedad de óxidos complejos, incluidos materiales que no pueden obtenerse en un proceso de equilibrio termodinámico.

1.2.1 Principios Básicos de DLP

Conceptualmente el proceso de DLP es extremadamente simple como se ilustra en la figura 1.4. Consiste básicamente en focalizar un haz láser pulsado en un material (denominado *blanco*) para conseguir su evaporación-ablación. El material es eyectado en dirección perpendicular a la superficie del blanco interactuando a su vez con el pulso láser, formando así un plasma (comúnmente denominado *pluma*). De esta manera, pulso a pulso, el material es depositado en el sustrato convenientemente elegido, consiguiendo así el crecimiento de la lámina [2, 13, 16].

Es también una de las más versátiles y poderosas técnicas para el crecimiento de películas delgadas. Las principales características son:

Ventajas

- Alta reproducción estequiométrica de materiales complejos en películas delgadas.
- Las especies evaporadas obtienen una importante energía cinética (100 eV a 500 eV), contribuyendo a la movilidad superficial de éstas en el sustrato, con lo cual se consiguen depósitos a menor temperatura que con otras técnicas.
- Posibilita el crecimiento de materiales que no pueden obtenerse mediante procesos de equilibrio termodinámicos.
- El material del blanco no requiere un pre-procesado especial.
- Permite el crecimiento de casi cualquier material, incluso de aquellos que posean una alta temperatura de fusión, y sobre cualquier sustrato.

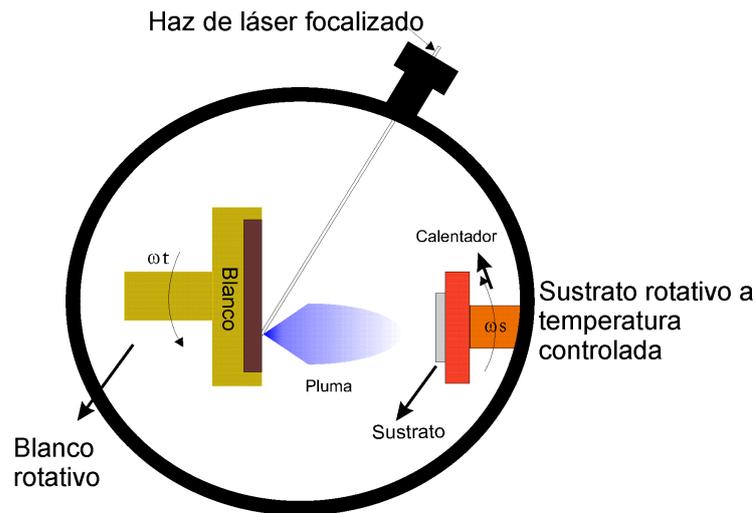


Figura 1.4: Esquema de la técnica de deposición por láser pulsado.

- Los depósitos son obtenidos con una alta tasa de deposición ($\sim 0.1 \text{ \AA}/\text{pulso}$) que puede además ser controlada fácilmente, con lo cual permite controlar el espesor.
- Puede combinarse con otras técnicas para obtener configuraciones híbridas.
- Alta reproducibilidad

Desventajas

- Depósitos de pequeñas áreas (limitado por la uniformidad).
- Exceso de particulados en láminas para determinados materiales.
- Defectos cristalográficos en las láminas debido al impacto de las especies producto de la ablación.
- Posibles contaminaciones del blanco son directamente transferidas al depósito.
- Mecanismo y dependencia de los parámetros de deposición no son bien conocidos para todos los materiales.

1.2.2 Física en el proceso de DLP

En contraste con su simplicidad conceptual, está la complejidad de los fenómenos físicos que intervienen en la producción de láminas vía DLP, de ahí la dificultad para encontrar un único modelo que describa el proceso. Pueden diferenciarse tres etapas, (i) interacción del láser con el blanco y formación del plasma, (ii) expansión de la pluma de ablación, e (iii) interacción de las especies eyectadas con el sustrato, y crecimiento laminar. Estos se ilustran en la figura 1.5.

(i) *Interacción con el blanco y formación del plasma.*

Actualmente no existe un consenso sobre los fenómenos reales que dan origen al proceso de ablación, uno de los más aceptado es el siguiente [8, 13]: el mecanismo de interacción de la

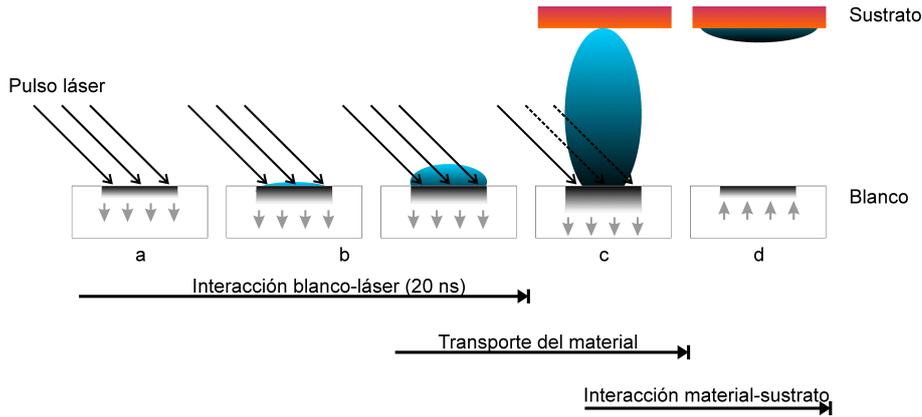


Figura 1.5: Ilustración esquemática del proceso de DLP. (a) absorción inicial de la radiación láser y fundición del blanco (las flechas indican el movimiento de la interfaz sólido-líquido), (b) propagación de la interfaz sólido-líquido y formación del plasma, (c) absorción de la energía láser por parte del plasma que es totalmente ionizado y comienzo de la deposición, (d) solidificación del blanco e interacción depósito-sustrato.

radiación láser con la materia depende de las características del haz láser y de las propiedades físicas y químicas del material. Los parámetros del láser son longitud de onda (λ), intensidad, coherencia temporal y espacial, polarización, ángulo de incidencia, y tiempo de interacción (τ). El material es caracterizado por su composición química y microestructura (arreglo de átomos o moléculas dentro del sólido) lo cual determina el tipo de excitaciones e interacciones entre ellos.

En la superficie del material (blanco) se absorbe la energía electromagnética del pulso láser provocando la excitación de los estados electrónicos que es rápidamente (~ 1 ps) convertida en plasmones, electrones libres, y excitones para el caso de blancos no conductores. En esta rápida conversión tiene lugar el calentamiento del sólido, que para materiales malos conductores ocurre dentro de la profundidad de penetración óptica del material, es decir, si la intensidad absorbida por el material viene dada por $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, donde α es el coeficiente de absorción óptica, I_0 y x son la intensidad incidente y la profundidad respectivamente, entonces $1/\alpha$ es la profundidad de penetración óptica. Con ésto se deposita una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño y durante un tiempo muy corto (6-12 ns), elevando la temperatura superficial del blanco, con lo cual aparece una interfaz sólido-líquido que se mueve hacia el interior de éste. La interfaz entre el material ya fundido y el sólido continúa avanzando mientras el material se vaporiza en forma de pluma.

La profundidad de difusión térmica esta definida como $l_T = 2\sqrt{D\tau}$, donde D es la constante de difusión térmica y τ es la duración del pulso láser. Si l_T es menor que $1/\alpha$, el volumen se calentará hasta la profundidad de penetración óptica independientemente de la duración del pulso. Esta es una condición necesaria para la evaporación congruente² de blancos multielementos [8].

La absorción fotónica por parte del material producto de la ablación da origen a la formación de un plasma, el cual esta constituido por iones, átomos neutros, particulados, e incluso pequeñas gotas que han sido eyectadas, todo en dirección perpendicular a la superficie del blanco. Para pulsos del orden de los nanosegundos, el grado de ionización del plasma (próximo a la unidad), puede ser comprendido si se considera que el proceso de absorción de la energía del láser ocurre mediante lo denominado *bremstrahlung* inverso (BI).

Considerando un gas en equilibrio térmico (local) la densidad de iones cargados n_i en cm^{-3}

²Es decir, que todas las especies sean evaporadas indistintamente

esta dada por la ecuación Saha [8]:

$$n_i = \sqrt{2.4 \times 10^{15} T^{3/2} n_n e^{-U_i/kT}} \quad (1.1)$$

donde T es la temperatura del gas en Kelvin, n_n es la densidad de especies neutras en cm^{-3} , y U_i es el potencial de ionización de los átomos del gas en cuestión en eV. Después de algunos nanosegundos de que el pulso láser incidió sobre el blanco, el alto grado de ionización del plasma puede explicarse si se considera la absorptividad debida al *bremstrahlung* inverso (α_{BI}), descrita por:

$$\alpha_{BI} = 3.7 \times 10^8 \frac{Z^3 n_i^2}{T^{1/2} \nu^3} (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad (1.2)$$

donde ν es la frecuencia de radiación, $Z=1$ carga elemental del ion, y α_{BI} esta en cm^{-1} , lo cual explica el alto grado de ionización alcanzado.

En esta etapa también se producen los particulados macroscópicos que son quizá el mayor obstáculo del uso comercial de DLP. Éstos son el resultado de tres fenómenos, ebullición, re-eyección del material fundido, y exfoliación. Los dos primeros son los denominados fenómenos de expulsión de partículas sólidas o *salpicaduras*, y en primera aproximación son independientes de la morfología del blanco. Mientras que la exfoliación se incrementa con la rugosidad del blanco.

(ii) *Expansión de la pluma*

Próximo a la superficie del blanco las partículas en el plasma a alta presión colisionan entre sí termalizándose parcialmente, a lo que se denomina la capa Knudsen y tiene un espesor aproximado de $50 \mu m$. A partir de ésta distancia, la pluma comienza a expandirse a velocidades supersónicas en dirección perpendicular a la superficie del blanco y puede describirse mediante la estadística de Maxwell-Boltzmann. Típicamente, según el modelo más aceptado, se espera que su forma tenga una dependencia con $\cos^n(\theta)$, donde θ es el ángulo de dispersión y n es un parámetro que varía entre 1-10 dependiendo del material y de los parámetros del láser, del tamaño y forma del spot [14]. Para valores de n próximos a la unidad, se considera que el proceso dominante es el de evaporación y no el de ablación.

Las especies emitidas consisten en iones, átomos neutros, clusters, particulados macroscópicos arrancados del blanco o como resultado de la condensación/aglomeración en vuelo de las partículas en el vapor supersaturado. Estas especies se expanden rápidamente llevando diferentes energías cinéticas, y debido a interacciones con otras partículas, producen un cambio en la distribución de sus energías. Por ejemplo, la interacción coulombiana entre iones y electrones provoca una desaceleración de éstos con respecto a las partículas neutras. Los iones por lo contrario son acelerados en el plasma a velocidades mayores que las especies neutras en el plasma. Valores típicos de energías en el plasma en expansión son 0.1-0.5 eV para electrones, 1-100 eV para iones, y algunos pocos eV para especies neutras [14, 15].

La expansión de la pluma es diferente en vacío o en presencia de gas ambiente. En vacío, la pluma puede considerarse como una expansión adiabática. Por otro lado, las moléculas del gas atmosférico dispersan, atenúan, y finalmente termalizan la pluma. Además, la dispersión en atmósfera reactiva puede producir clusters y/o moléculas que son esenciales para mantener la estequiometría durante el crecimiento. Cuando la presión de la atmósfera de crecimiento se incrementa, la fluorescencia comienza a ser más importante.

La fluencia del láser tiene un efecto significativo en el tamaño, forma, y visibilidad de la pluma.

Al incrementarse la fluencia, la parte visible de la pluma comienza a ser más importante pero no hay un cambio significativo en su forma. También a fluencias muy altas, se observa una inclinación de la posición perpendicular al blanco, posiblemente debido a que provoca mayor deterioro de la superficie del blanco, modificando así lo que se tenía por “dirección perpendicular” a la superficie. Similar inclinación es observada cuando el haz del láser no tiene una distribución uniforme o cuando el tamaño del spot es demasiado chico.

(iii) *Condensación y crecimiento*

Finalmente, cuando cesa el pulso del láser, la superficie del blanco se resolidifica, cambiando su morfología y en algunos casos incluso en composición. Las especies que pulso a pulso arriban al sustrato van creciendo acorde a lo comentado en la sección anterior 1.1.2. En esta etapa tiene también efecto sobre el material depositado las condiciones a las que se expone luego de finalizado el depósito, como por ejemplo la presión y velocidad de enfriado, o recocidos in-situ en algunos casos.

1.2.3 Consideraciones experimentales más relevantes

Como es de esperar, las propiedades físicas de los depósitos crecidos de este modo son dependientes, no solo del material del blanco, sino también del sustrato y de los parámetros propios del láser; como fluencia, longitud de onda, duración del pulso, tasa de repetición, tamaño y forma del spot del láser y su polarización. Y los correspondientes a la cámara de reacciones, presión, atmósfera (reactiva/inerte), temperatura del sustrato, distancia blanco-sustrato, velocidad de rotación, etc..

Longitud de onda del láser

La longitud de onda λ del láser juega un papel principal en la eficacia de la absorción de la potencia del láser en el blanco. Para el caso de metales, el coeficiente de absorción α decrece con λ . Para otros materiales, la variación de $\alpha(\lambda)$ es mucho más complicada ya que existen varios mecanismos de absorción, tales como vibración de red, absorción por portadores libres, centros de impurezas, transición entre bandas. En algunos óxidos superconductores se ha observado que la profundidad de penetración es mayor para λ próximas al infrarrojo (IR) que al ultravioleta (UV), al revés del comportamiento en metales [16]. Se han reportado estudios en depósitos de óxidos que indican que a menor longitud de onda, se obtienen láminas no sólo con menor densidad de particulados, sino también que éstos presentan un menor tamaño. Lo cual esta totalmente de acuerdo con el hecho que a menor λ los óxidos presentan una mayor absorción. Además, esto también provoca que los particulados eyectados del blanco sean fragmentados durante su viaje hacia el sustrato por la fuerte absorción [16]. Estudios realizados en *YBCO* indican que la profundidad de penetración que se tiene para λ_{IR} es dos ordenes de magnitud mayor que la que se obtiene para λ_{UV} .

Fluencia del láser

La fluencia del láser ($\psi(J/cm^2)$) afecta considerablemente la calidad de los depósitos. Anteriormente se indico que es necesario superar cierto límite de para alcanzar la ablación (y evitar así la evaporación convencional que diferencia entre elementos que componen el blanco), pero si dicha fluencia es demasiado alta, provoca la eyección de particulados que se ven reflejados en una degradación en la calidad del depósito. Un incremento de la fluencia conduce a un incremento en la absorción por *bremstrahlung* inverso mencionado anteriormente, lo cual conlleva

a un incremento notable de la temperatura del plasma en la frontera del spot de focalización del láser, produciendo así la eyección de gotas que posteriormente solidifican en su viaje hacia el sustrato [17]. Además un incremento en la fluencia se ve reflejado en un incremento en la tasa de deposición y en la energía cinética de las especies que arriban al sustrato. Esta última consideración es importante al momento de obtener las condiciones óptimas de deposición para un determinado material, ya que por ejemplo, un aumento de energía cinética en las especies de deposición se traduce en energía térmica durante la colisión con el sustrato, por lo que la temperatura óptima de crecimiento de un material determinado dependerá también de la fluencia del láser. Para el caso iones con energías de varios cientos de eV, se observa además procesos de sputtering e implantación, degradando la calidad del depósito.

En la figura 1.6 se presenta un cuadro donde se pone de manifiesto la influencia de la longitud de onda del láser y su densidad de potencia sobre las características superficiales del blanco y el depósito resultante [16].

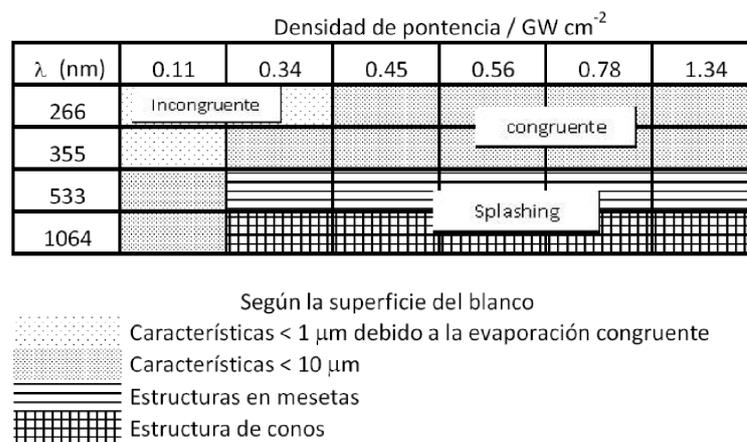


Figura 1.6: Influencia de la longitud de onda del láser y la densidad de energía sobre la estructura superficial del blanco y el depósito resultante.

A baja densidad de potencia y longitudes de onda cortas se produce una ablación incongruente, es decir, las especies no son removidas por igual, perdiendo así la estequiometría en blancos complejos. La deposición congruente se puede lograr usando cortas longitudes de onda y alta densidad de potencia, o bien largas longitudes de onda a baja densidad de potencia en el láser. Si con longitudes de onda largas, se incrementa la potencia del láser, entonces se produce lo denominado *splashing*, es decir, la remoción de material desde la periferia del spot de ablación, lo cual produce grandes particulados fundidos que solidifican al arribar al sustrato.

Frecuencia de pulsos láser

Un incremento en la frecuencia de operación del láser conlleva, como en el caso del incremento de la fluencia, un aumento en la tasa de deposición, con la salvedad de que en éste caso no hay cambios drásticos en la energía de las especies³.

Otro aspecto a destacar es que a mayor tasa de repetición de pulsos, los átomos/moléculas que arriba al sustrato cuentan con un tiempo menor para encontrar los sitios de menor energía libre, modificando así las características del depósito debido a cambios en los procesos de relajamiento en el depósito. En casos extremos, crecimientos policristalinos pueden transformarse en amorfos

³Si bien la energía del pulso láser no cambia, altas tasas de repetición pueden provocar un incremento en la ionización del plasma, ya que se incrementa el tiempo de interacción entre pluma-pulso.

[17]. Pero también en determinados materiales la tasa de repetición puede estar ligada a la estequiometría de la lámina, en dependencia con otros parámetros (temperatura del sustrato, fluencia (ψ) y longitud de onda (λ) del pulso láser, etc.) el incremento de temperatura superficial del sustrato debido al sucesivo arribo de las especies puede ser tal que provoque la reevaporación sólo de determinados elementos (ver 1.3d).

Además, la tasa de repetición óptima para determinado material de blanco esta estrechamente ligada a la velocidad de rotación del blanco. Un número elevado de pulsos en una misma zona del blanco genera un deterioro mucho más rápido que si se lo deja relajar (ver sección 1.2.4).

Temperatura del sustrato

La temperatura del sustrato (T_S) es crucial para obtener depósitos de calidad de ciertos materiales. Se asume generalmente que la capa depositada se ve sustancialmente influenciada por procesos de difusión si T_S es del orden de 30-40% de la temperatura de fusión (T_F) del material a depositar. Sobre un sustrato a temperatura constante, el impacto de la difusión es influenciado por la tasa de deposición del material. La cual, como ya se mencionó, depende de la fluencia, de la frecuencia de operación del láser, y de la energía cinética de las especies de la pluma (o sea de λ) [17]. La elección apropiada de λ permite, para ciertos materiales, reducir hasta un 50 % la temperatura del sustrato en comparación con otras técnicas [8].

Atmósfera de crecimiento

La atmósfera de crecimiento puede caracterizarse como reactiva o inerte. El uso de atmósfera inerte tiene como objetivo principal el de controlar la energía media de las especies producto de la ablación, o la formación de particulados, por ejemplo, a presiones del orden de 1 mTorr, el camino libre medio es aproximadamente 5 cm, mientras que para presiones mayores a 100 mTorr, éste es del orden 0.05 cm. Un incremento en la presión de la atmósfera de crecimiento provoca además un aumento en el particulado en el depósito, ya que la disminución del camino libre medio a altas presiones favorece la nucleación y crecimiento de especies en el viaje hacia el sustrato.

Cuando el proceso es realizado en vacío, las especies eyectadas no presentan prácticamente colisión alguna en su camino hacia el sustrato. Sin embargo, el uso de atmósfera reactiva, es de gran interés para determinados materiales, como por ejemplo en el depósito de óxidos complejos, que presentan una pérdida de oxígeno durante el proceso de ablación [16].

Distancia blanco-sustrato

Cuando la lámina es depositada en vacío, el efecto de la distancia blanco-sustrato se ve reflejado principalmente en a la distribución angular de la pluma. En general, las trayectorias de las partículas son más divergentes cuando se utiliza un haz láser poco focalizado. Sin embargo, cuando se realizan crecimientos a presiones mayores, o subsecuentemente a grandes distancia blanco-sustrato en la que puede tomar lugar la coalescencia de las partículas, se observan marcadas diferencias dependiendo de la posición del sustrato.

Los efectos sobre la calidad del depósito de la distancia blanco-sustrato y la presión ambiente están íntimamente relacionados. Mayor presión ambiente reduce considerablemente las dimensiones de la pluma. Estudios realizados indican que la longitud de la pluma puede aproximarse por $L \propto (E/P_0)^{1/3\gamma}$, donde E y P_0 es la energía del pulso láser y la presión ambiente respectivamente, y γ es el cociente de calores específicos de los elementos de la pluma [16]. Para una presión de 35 mTorr y una fluencia de 4 J/cm^2 , $L \sim 5.5 \text{ cm}$. Si la distancia blanco-sustrato es mucho

menor a L , no hay una marcada diferencia entre tamaño de particulado y la densidad. Mientras que si la distancia se incrementa, la proporción de particulados menores decrece, y aparecen sólo unos pocos particulados grandes, indicando que fueron originados durante el vuelo. Y si la distancia blanco-sustrato es mucho mayor que L , la adhesión del material producto de la ablación por parte del sustrato es pobre.

Otros parámetros

La densidad y rugosidad del blanco puede afectar la producción de particulados. Si bien no es del todo significativo, estudios presentados indican que con blancos con superficie bien pulidas se obtienen depósitos más suaves, pero dado el alto grado de deterioro que el pulso láser genera en la superficie del blanco, esto está también fuertemente ligado al tiempo de deposición y mecanismo de renovación del área a ablacinar. Respecto a la densidad, el parámetro que mayor influencia recibe es el de la conductividad térmica, en sólidos con poros dispersos, las zonas porosas tendrán una conductividad mucho menor en relación a las zonas sólidas (a bajas temperaturas).

El tamaño y forma del spot tiene consecuencias directas sobre las dimensiones de la pluma, y con esto en el depósito [18]. Si lo que se busca es la disminución de particulados, es aconsejable realizar la reducción de la fluencia aumentando el tamaño del spot, y no la energía del láser. Cuanto mayor es el spot, más homogeneidad se conseguirá en el depósito. Los particulados micrométricos irregulares son frecuentemente originados en la superficie del blanco manteniéndose en estado sólido hasta el arribo al sustrato, mientras que los que presentan formas esféricas, suelen ser producto del *splashing* antes mencionado y se solidifican recién en el sustrato.

1.2.4 Equipamiento de los sistemas de DLP

En esta sección se presenta el equipamiento básico para el desarrollo de la técnica PLD, láseres, cámara de reacciones, sistema de vacío, etc.

El Láser

En general, el rango útil de longitudes de onda para crecimiento de películas delgadas por DLP esta entre 200 nm y 400 nm. La mayoría de los materiales usados para laminar mediante DLP presentan una fuerte absorción en este rango espectral. Esta es una situación favorable porque permite remover material del blanco desde profundidades mayores a 200 nm. Además, una fuerte absorción tiene como resultado la reducción de la fluencia umbral de ablación. Pero además, dentro de este rango espectral, es necesario tener altas fluencias ($> 1 J/cm^2$) en áreas relativamente grandes ($\sim 10 mm^2$).

La mayoría de los trabajos realizados utilizan láseres de excímeros y de Nd^{+3} : YAG. Éstos últimos son láseres de estado sólido, los iones de neodimio sirven como medio activo y están presentes como impurezas en el núcleo YAG (yttrium aluminio garnet). Los iones Nd^{+3} son bombeados ópticamente a estados superiores por medio de una lámpara pulsada. Con la utilización de dos núcleos de YAG en la configuración oscilador/amplificador, operando en modo *Q-switching* (atenuador variable dentro de la cavidad resonante), se consigue energías de hasta 2 J/pulso con un límite de 30 Hz como tasa de repetición. La emisión fundamental del Nd^{+3} : YAG ocurre a 1064 nm. Usando cristales no lineales (o dobladores), los 1064 nm de salida pueden ser doblados con una eficacia de conversión del 50% produciendo una salida a 532 nm. Para la producción de luz UV, los pulsos de 532 nm pueden mezclarse con el remanente de 1064 nm, resultando pulsos de 355 nm o 266 nm con eficiencias de $\sim 20\%$ y $\sim 15\%$ respectivamente relativos al fundamental [16, 19].

Mientras que los láseres de excímeros emiten directamente en el rango UV, y pueden alcanzar tasas de repetición de hasta varios cientos de Hz manteniendo energías de 500 mJ/pulso. Entre los más usados están los que utilizan las mezclas gaseosas de F_2 ($\lambda = 157nm$), KrF ($\lambda = 248nm$), y XeF ($\lambda = 351nm$).

Cámara de reacciones, sistema de vacío y variantes en la técnica DLP

Las cámaras de reacciones a utilizar son fuertemente dependiente de los materiales que se desea laminar, por ejemplo, si es o no necesario mantener atmósfera reactiva, o si va a ser empleada para estudio de materiales muy sensibles a la contaminación magnética. En este caso, la elección de los materiales es fundamental, sobre todo en el desarrollo del porta-sustrato. El sistema de vacío es crucial en la mayoría de los materiales a depositar, suelen emplearse sistemas con bombas mecánicas incorporadas a una difusora de aceite, o mecánicas incorporadas a turbomoleculares, siendo estas últimas las más adecuadas para depósitos en los que se busca una excelencia en la pureza del material depositado, ya que se han reportados estudios indicando contaminación debida al aceite en sistemas que utilizan difusoras de aceite.

Dependiendo de los materiales a depositar, suelen incorporarse distintos dispositivos para mejorar la calidad del depósito, como es la incorporación de campos eléctricos (RF o DC) durante el crecimiento (RF o DC - Reactive PLD) [20, 21], o para depósitos de materiales magnéticos, la incorporación de campos magnéticos durante el crecimiento que produce una notable mejora sus propiedades magnéticas [23].

Otra variante es el uso de un segundo láser pero esta vez incidiendo sobre el depósito en sí, a fin de incrementar la energía superficial de las especies y reducir así la temperatura de crecimiento óptima del sustrato [24].

En relación a estudios del plasma producto de la ablación, se suelen incorporar dispositivos de monitoreo de la pluma como cámaras CCD, o para dispositivos para el estudio espectral por técnicas como *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) [25, 26] o *laser-induced fluorescence* (LIF) [27], entre otras. Además, puede controlarse con más detalle la influencia de la presión y de la energía de las especies en el crecimiento de determinado material, con el uso de una válvula pulsada en el ingreso del gas a usar como atmósfera de crecimiento, sincronizando así pulsos del láser y entrada de gas por ejemplo [8].

Otros de los dispositivos frecuentemente incorporados es la técnica para obtener información estructural de la superficie a partir de patrones de difracción con electrones de alta energía, *Reflection high-energy electron diffraction* (RHEED), haciendo incidir de manera rasante los electrones durante el crecimiento, por lo que se obtiene información muy detallada de la estructura a medida que se produce el crecimiento [28].

También es el posible realizar depósitos en distintas configuraciones pluma-sustrato, aparte de la descrita anteriormente, está configuración denominada *off-axis*, es decir, donde el sustrato y el blanco no se encuentran enfrentados. Tiene como objeto reducir el número de particulados grandes, pero es actualmente poco usada gracias a la optimización conseguida en los otros parámetros de deposición [16]. R. Jordan *et al.* [29] reportaron una fuerte reducción de la presencia de particulados en el depósito gracias a la incorporación de un filtro magnético curvado, que consiste en una serie de bobinas en forma de “tubo en L” que conecta el blanco con el sustrato, con lo cual se consigue transportar el plasma producto de la ablación hacia el sustrato discriminando las especies según su masa.

Capítulo 2

Diseño y Construcción del Sistema de Deposición por Láser Pulsado

Las características de diseño de un sistema DLP dependerán de los materiales a depositar, por ejemplo, para ciertos depósitos no es necesario trabajar en atmósfera controlada, ya que necesitan ser realizados en vacío, y esto simplifica la elección de materiales para construir el porta-sustrato calentador. Otro factor importante es la temperatura que necesitará alcanzar el sustrato, que pueden ir desde 100 a 1100 °C dependiendo del material de interés. Dado que el interés principal de éste trabajo es la producción de óxidos magnéticos, en el diseño se consideró la capacidad de mantener atmósfera reactiva, y temperaturas de sustrato elevadas. En este capítulo se presenta el desarrollo y construcción de un sistema de DLP completo.

2.1 Desarrollo del Sistema de Deposición

2.1.1 Cámara de Reacciones

Las dimensiones de la cámara de reacciones exigen una relación de compromiso entre dimensiones y prestaciones. Por ejemplo, una cámara de dimensiones reducidas no requiere grandes esfuerzos para alcanzar un alto vacío y mantenerlo, pero imposibilita la incorporación de accesorios para obtener un mayor control en los parámetros de crecimiento. Por esto, en nuestro sistema se eligió la forma cilíndrica con diámetro de 40 cm y 23 cm de alto. En la figura (2.1) se observa un esquema de la cámara con sus principales componentes.

En la elección de los materiales utilizados se contemplaron tanto los costos como sus beneficios. Se usó hierro y aluminio, éste último utilizado en soporte de componentes interiores y exteriores. Como se indica en la figura 2.1, posee un acceso por la parte superior, mediante una ventana de acrílico desmontable, y 8 accesos laterales. Éstos son ocupados con (1) entrada del haz láser, (2) sensor de presión, (3) entrada de gas, (4) refrigeración, (5) fibra óptica, (6) sistema de vacío. Quedando libre dos, para posibles accesorios, como por ejemplo para realizar depósitos en presencia de campo eléctrico [21]. Y (7) la ventana superior de acrílico permite mantener un control visual del operador durante la deposición. En (8) se indican las posiciones de los motores para el control de movimiento de blancos y sustrato.

Gracias a su disposición, no sólo puede cambiarse la distancia blanco-sustrato (de 2,5 a 8,0 cm.), sino que la orientación de estos puede cambiarse fácilmente también, posibilitando realizar depósitos con la pluma perpendicular (denominado comúnmente on-axis) o paralela a la superficie del sustrato (off-axis). Los porta-blancos son indicados en (9) y el porta-sustrato calentador en (10). En (11) se indica el acceso para la corriente eléctrica que será utilizada por el calentador. El hecho de que todos los dispositivos estén fijados en la plataforma desmontable, permite

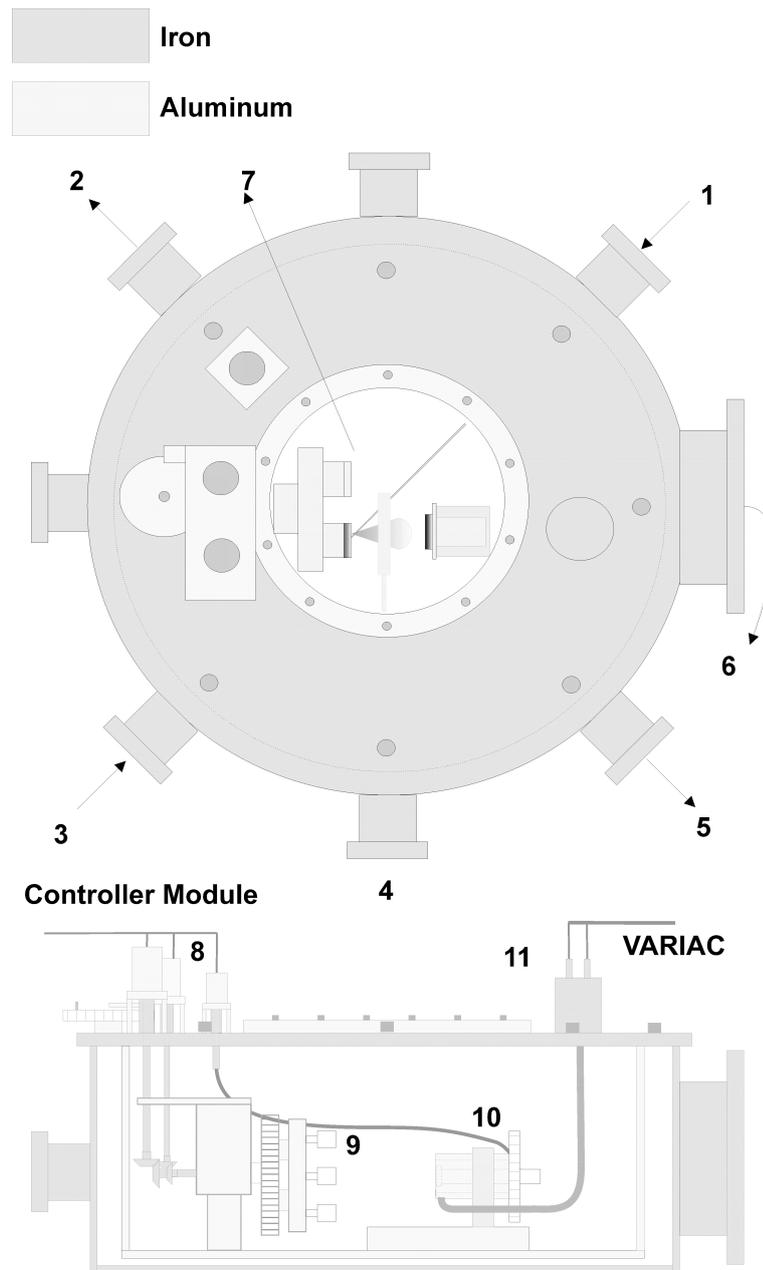


Figura 2.1: Esquema de la cámara PLD desarrollada.

mediante simple rotación de ésta, cambiar el ángulo de incidencia del haz láser. Además, todos estos accesorios son fácilmente desmontables, lo que provee al sistema una notable flexibilidad.

Para los depósitos a alta temperatura, es necesario mantener un sistema de enfriamiento durante la deposición para evitar el mal funcionamiento de los engranajes. En nuestro caso, se diseñó un sistema de circulación de agua que atraviesa el bloque de aluminio que mantiene fijos los porta-blancos, se usó un caño de bronce de 5 mm de diámetro distribuido uniformemente en dicho bloque.

2.1.2 Sistema multi-blancos

El carrusel porta-blancos y el sistema de manipulación fue construido contemplando las necesidades de realizar depósitos de alta calidad, ya sean monofásicos o multicapas, surge así una relación de compromiso entre el número de blancos y su tamaño con una cámara de dimensiones reducidas para conseguir mantener un buen vacío.

Se consideraron cinco porta-blancos, construidos en bronce, con la posibilidad de alojar blancos de 1-1.5 cm de diámetro. En la figura 2.2 se presenta un diagrama esquemático del sistema multi-blancos, la plataforma y el soporte fue construido en aluminio y los ejes de transmisión y engranajes construidos en bronce y acero respectivamente. Todos los porta-blancos son desmontables para facilitar el cambio de blanco por medio de la ventana superior de la cámara. El movimiento axial de cada porta-blanco es provisto por un sistema de seis engranajes (uno central y cinco como satélites) localizados en el disco que soporta los porta-blancos (ver figura 2.2), y dos más para la comunicación con el motor.

Mediante el módulo controlador (sección 22, pueden programarse para cada uno de los blancos 16 velocidades de rotación.

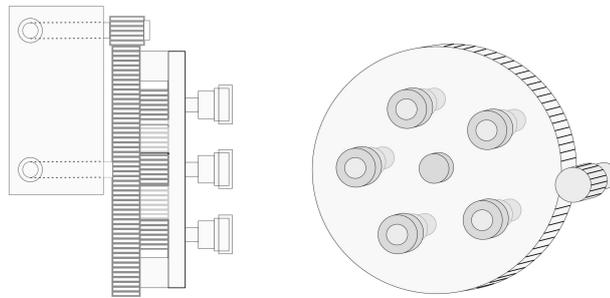


Figura 2.2: Esquema del sistema multi-blancos

Las posiciones de los blancos son controladas por medio de tres pares de engranajes, uno externo y dos en el interior de la cámara. El par de engranajes externo está esquematizado en la figura (2.3). El motor (*c* en la figura 2.3) es el responsable de ubicar del blanco seleccionado justo enfrente del sustrato por medio del disco (*a* en la figura 2.3).

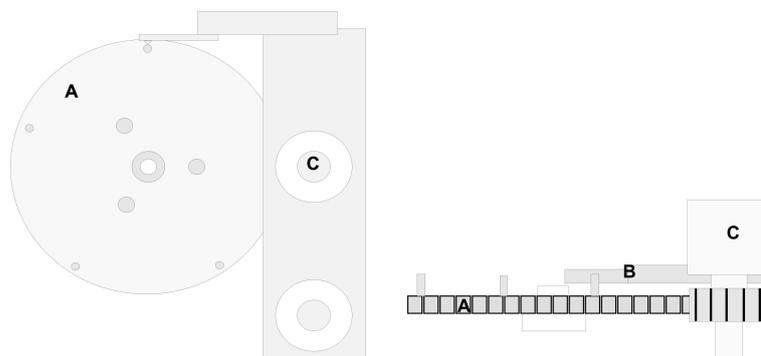


Figura 2.3: Sistema de control de posiciones de blancos

El posicionamiento es controlado por un interruptor (*b* en la figura 2.3) que frena el motor cuando la posición programada es alcanzada. La comunicación de este con los blancos es brindada por dos ejes “en L”.

Tabla 2.1: Velocidad de rotación para sustrato y blancos

	RPM - blancos	RPM - sustrato		RPM - blancos	RPM - sustrato
0	23.64	2.08	8	12.66	1.11
1	22.74	1.99	9	12.30	1.10
2	22.08	1.91	10	11.94	1.07
3	21.3	1.85	11	11.70	1.04
4	19.14	1.66	12	10.74	0.98
5	18.54	1.61	13	10.44	0.94
6	17.70	1.54	14	10.14	0.91
7	17.28	1.51	15	10.02	0.89

Las velocidades de rotación de los blancos se presentan en la tabla 2.1, cada uno de los blancos puede programarse con velocidades entre 10 a 24 RPM en ambos sentidos de giro [22].

2.1.3 Porta-sustrato y calentador

El porta-sustrato tiene fuerte influencia en la calidad del depósito, uno de los factores más relevantes es la temperatura que proporciona al sustrato al momento de realizar el depósito, que además de influir directamente en la fase del material film, tiene consecuencias en su morfología. Otro factor que contribuye a la hora obtener depósitos más homogéneos es la rotación del sustrato durante la deposición, sobre todo en los sistemas de DLP que posean láseres de baja fluencia por pulso, lo que implica la necesidad utilizar el spot del láser con un tamaño reducido, y como consecuencia se tiene la pérdida de homogeneidad del film. Por estos motivos, al porta-sustrato se le incorporó un calentador que permite alcanzar temperatura de hasta 650 °C, y un sistema que permite programar 16 velocidades de rotación del sustrato.

El porta-sustrato calentador esta compuesto por un núcleo cilíndrico de cobre, en el cual en uno de sus extremos está la cavidad que aloja al sustrato y en el otro el engranaje que proporciona su movimiento axial (ver figura 2.4). En el núcleo a su vez se encuentra enrollado un alambre resistivo, y todo esto cubierto por un capuchón cilindro de material refractario para mejorar la eficiencia del calentamiento.

El motor correspondiente comunica su movimiento al sustrato mediante un cable de acero flexible, y dado que el dispositivo completo se encuentra fijo a un sistema de rieles, es posible modificar fácilmente la distancia blanco-sustrato entre 2.5 y 8.0 cm.

Como se mencionó anteriormente, es de gran importancia mantener una temperatura elevada del sustrato durante la deposición por DLP, principalmente en la producción de óxidos, por lo que en los últimos años se han desarrollado diferentes modos de calentamiento, como son calentamiento por lámparas halógenas [30], calentamiento por láser [31], y por calentadores resistivos [32]. El calentador resistivo es uno de los más utilizados en la actualidad por proporcionar mayor durabilidad y menor costo.

En presente trabajo se utilizó como alambre resistivo un “twin-core wire Watlow 62H24A6X” de 61 cm de longitud y 0.157 cm de diámetro, envainado en Inconel® para evitar su deterioro en operación en atmósferas reactivas, proporcionado una resistencia de 63 ohm. Este alambre es enrollado sobre la superficie del núcleo de *Cu*, quedando así entre el núcleo y el cilindro refractario para disminuir la disipación del calor por radiación (ver figura 2.4). El núcleo es de 70 mm de largo, 22 mm de diámetro en el extremo donde se aloja el sustrato y 18 mm

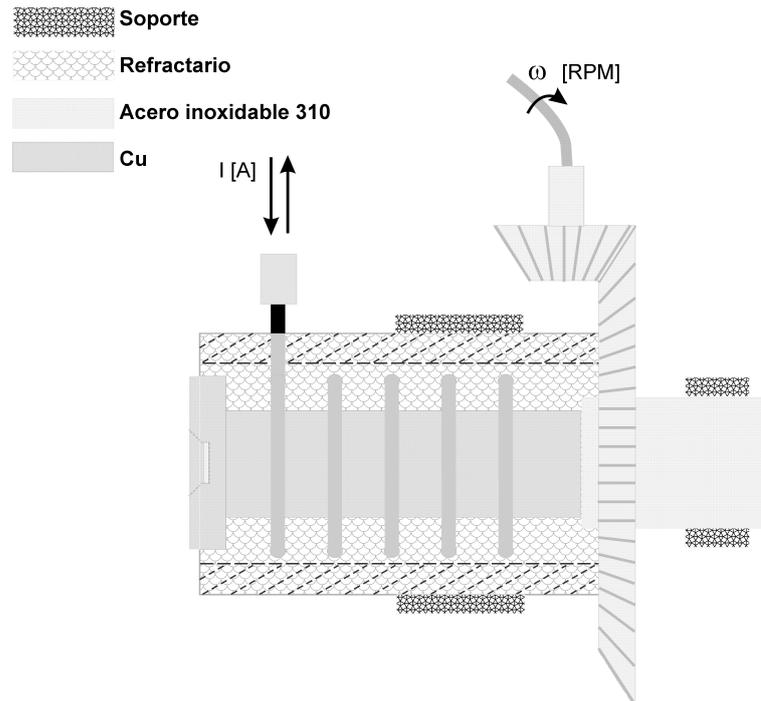


Figura 2.4: Esquema del porta-sustrato calentador

de diámetro donde se enrosca el alambre resistivo, esta conformado de una sola pieza para optimizar la conducción calorífica. Y las dimensiones del cilindro refractario son 42 mm y 28 mm de diámetro externo e interno respectivamente.

El sustrato fijado en la cavidad correspondiente mediante un anillo que cubre sus vértices, dejando el área libre para depositar, sin necesidad de utilizar ningún tipo de pinturas adherentes, con todo lo que eso implica. Esto tiene dos principales ventajas, por un lado, el hecho de evitar el uso de pinturas posibilita realizar mediciones de la masa del film y acelerar los procesos previos a la deposición (tiempo de secado, recocidos previos para evitar burbujeo en la pintura, posterior limpieza, etc.) y por el otro lado, el uso del anillo contenedor proporciona el escalón depósito-sustrato que es esencial para la medición de espesores por AFM por ejemplo. Con esta metodología es posible realizar depósitos de en sustratos de $5 \times 5 \text{mm}^2$ a $10 \times 10 \text{mm}^2$.

Usualmente es común encontrar inconvenientes en el movimiento del porta-sustrato calentador debido a las altas temperaturas alcanzadas y las dilataciones de los engranajes correspondientes, esta dificultad fue subsanada utilizando engranajes de dimensiones superiores a las convencionales, disminuyendo así efectos de calentamiento como son bloqueos y/o roturas.

La homogeneidad en el calentamiento del sustrato esta garantizada por la alta conductividad térmica del Cu y por considerar el núcleo con diámetro mayor a las dimensiones del sustrato, esto entrega al sustrato un gradiente térmico menor del 1 % a lo largo de su superficie.

La medición de temperatura se realiza durante toda la deposición y es registrada y almacenada mediante una PC con una termocupla tipo K previamente calibrada.

Temperatura del Sustrato

En la figura de la izquierda de 2.5 se presentan los resultados de la temperatura del sustrato en función del tiempo, luego de haber aplicado un voltaje, mediante un VARIAC, de 105 V. Inserto en el mismo gráfico se presenta la variación de la presión durante el calentamiento (aún habiendo sido evacuada previamente), típico incremento causado por la paulatina evaporación

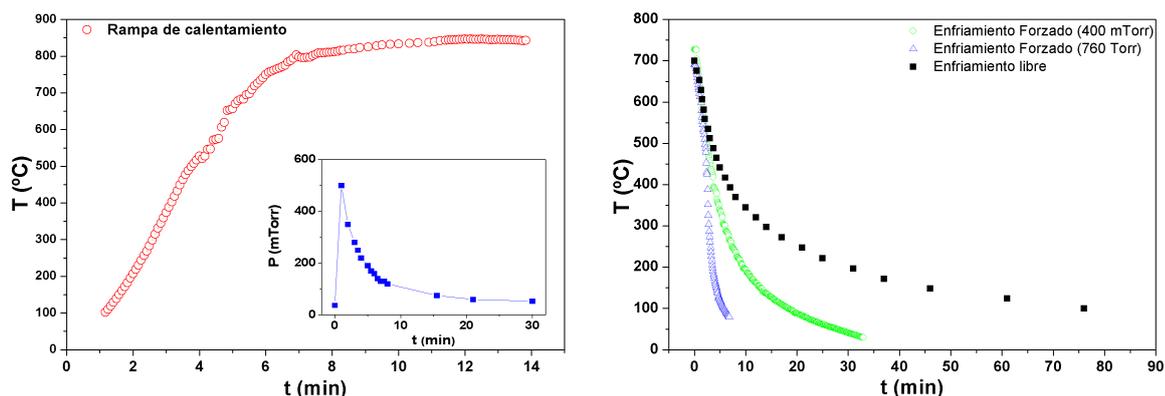


Figura 2.5: Curvas de calentamiento (izq.) y de enfriamiento del sustrato (der.). Se incluye además el incremento de la presión dentro de la cámara luego de comenzar el calentamiento.

de especies adheridas en el interior de la cámara.

El proceso de enfriado, que como es sabido tiene fuerte influencia en las propiedades físicas finales del material, puede ser controlado vía la “nariz gaseadora” que se presenta en la sección 2.1.5. A la derecha de la figura 2.5 se muestran las diferentes rampas de enfriado que se consiguen.

Para un enfriamiento lento, el calentador es apagado y el sustrato alcanza la temperatura ambiente en aproximadamente 90 minutos, mientras que para un enfriado forzado, una vez apagado el calentador, se incrementa el flujo de gas sobre la superficie del sustrato, consiguiendo así su enfriado rápido. Cabe destacar que para el caso de depósitos en atmósfera reactiva, un incremento en la presión modificaría las propiedades de las láminas, por lo que en este puede utilizarse un gas inerte y conseguir así el enfriado forzado sin modificar el material producido.

Las tasas de enfriado conseguidas son de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y $65^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para enfriamiento libre, forzado por 400 mTorr, y 760 Torr

2.1.4 Módulo controlador y motores

Módulo Controlador

Como ya se mencionó, cada blanco puede ser posicionado exactamente enfrente del sustrato, y tanto estos como el sustrato pueden rotar sobre sus ejes a distintas velocidades. Para esto se diseñó un módulo controlador comunicado con una PC usando puerto serie RS232C configurado a 4800 baudios, 8 bits de datos, 1 bit de stop, sin paridad y el protocolo ECHO. Los parámetros de operación del módulo pueden ser programados previos a la deposición, posicionamiento del blanco, giro del porta-sustrato (tiempo de operación, velocidad, dirección de rotación), movimiento del blanco (programación idéntica a la del sustrato). Todos los parámetros pueden ser modificados durante la deposición si fuera necesario, y además la programación puede a su vez ser almacenada en una memoria no volátil, para su posterior uso.

Motores

Los motores encargados de impartir el movimiento a blancos y sustrato fueron de corriente continua marca Ignis MR 82-6 0704 operando a 6 RPM, y para el cambio de posición de los blancos se utilizó un Ignis MR82-17 0705 con 17 RPM. Todos operados a 12 V y 0.4 A.

2.1.5 Sistema de Control de Atmósfera de Crecimiento

En la figura 2.6 se encuentra esquematizado la configuración experimental de la “nariz gaseadora”, por la cual ingresa el gas a usar como atmósfera de crecimiento direccionado al sustrato. Esta se encuentra entre el blanco y el sustrato, permitiendo que la pluma producto de la ablación pase por su interior. El anillo se encuentra fijo al porta-sustrato, manteniendo siempre la distancia óptima incluso en las diferentes configuraciones de distancia blanco-sustrato utilizadas. Sus dimensiones son; 3.6 cm y 0.6 cm de diámetro interno y externo respectivamente, y su espesor es de 1.1 cm.

Además, el flujo de gas que ingresa a la cámara es controlado por un caudalímetro calibrado para trabajar con oxígeno entre 0-10 sccm.

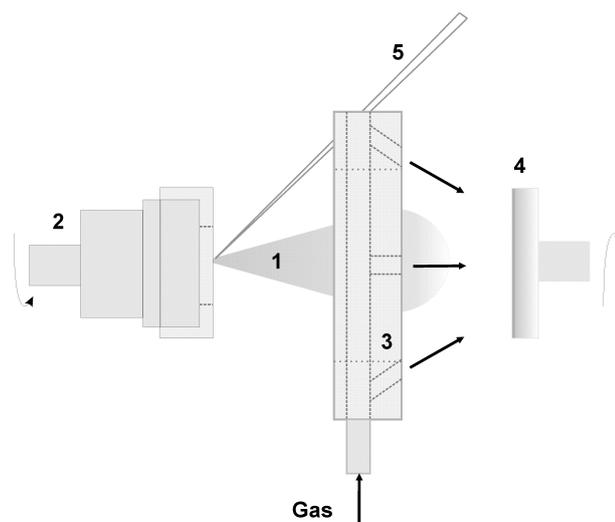


Figura 2.6: Esquema del sistema de ingreso del gas a la cámara, (b) (1) pluma, (2) blanco, (3) anillo gaseador, (4) sustrato, y (5) haz láser

El sistema así configurado permite mantener un control local de la atmósfera próxima a la superficie del sustrato, además de permitir un control en el tiempo de enfriado de las láminas una vez depositadas como se mostró en la figura 2.5. Por ejemplo, para el caso de crecimiento de óxidos, el uso de gas reactivo tal como O_2 es indispensable para poder replicar la estequiometría del blanco en el depósito, o en el caso de depósitos en atmósfera inerte, el uso de un gas no reactivo podría ser necesario para la reducción de la energía de las especies producto de la ablación. Estudios previos [33] mostraron que si el ingreso del gas correspondiente se realiza en dirección al sustrato, se consiguen mejores resultados que direccionándolo hacia el blanco.

2.2 Láseres, Sistema de Vacío y de Adquisición de Espectros de Emisión

En el laboratorio se dispone de láseres de Nd-YAG, de excímeros, y de CO_2 . En el presente trabajo se utilizaron láseres de Nd-YAG (Big Sky Laser Quantel CFR - Spectra-Physics Quanta Ray INDI-HG), que permiten operar con 1064 nm y sus armónicos (532 nm, 355 nm y 266 nm) con distintas tasas de repetición (1-25 Hz). La duración o ancho de pulso es de 6 ns - 10 ns.

El sistema de vacío CINDELVAC Model ISOLAB-700-2 esta conformado por una bomba mecánica incorporada a una difusora de aceite con trampa criogénica capaz de reducir la

presión de la cámara hasta 10^{-7} Torr. El sistema en conjunto tiene incorporado dos sensores de presión Varian EyeSys IMG-100.

Para el estudio de la pluma de emisión se dispone de dos espectrómetros OCEAN-OPTICS con redes para trabajar en el rango de 200-400 nm y 400-600 nm respectivamente. Ambos espectrómetros fueron utilizados con una rendija de entrada de $25 \mu\text{m}$ lo que les permite trabajar con una resolución de 0.1 nm (ver apéndice 5.2.3).

2.3 En Resumen

Fue desarrollado un equipo completo de deposición por láser pulsado capaz de producir multi-láminas de materiales complejos en atmósfera reactiva, que posibilita además controlar la temperatura del sustrato en un rango de 100-750 °C. A juzgar por la calidad los depósitos obtenidos con este equipo (ver capítulos siguientes), puede afirmarse que no es esencial la utilización de costosos materiales en la construcción para obtener láminas de óxidos complejos de buena calidad.

Es importante remarcar que el desarrollo del porta-sustrato calentador capaz de alcanzar 750 °C y mantener su rotación axial, implica una reducción de los costos de construcción de hasta dos órdenes de magnitud de diferencia con dispositivos comerciales de similares características.

La siguiente imagen corresponde a una fotografía del equipo de DLP desarrollado y presentado en este capítulo.



Figura 2.7: Fotografía del equipo de DLP desarrollado

La producción de láminas delgadas con este equipo requiere:

- Ubicar los blancos y sustrato, y fijar la distancia entre ellos.
- Fijar el tamaño deseado del spot¹ sobre el blanco y realizar la limpieza superficial por medio del pulsado láser (> 200 p), previo haber cubierto el sustrato momentáneamente.
- Habilitar la circulación del refrigerante, iniciar el proceso de vaciado, y programar la temperatura del sustrato acorde al material a depositar.
- Habilitar el ingreso de oxígeno, y estabilizar la presión de crecimiento deseada.
- Programar las velocidades de blanco y sustrato, y comenzar el pulsado del láser.
- Concluido el depósito, aplicar la rampa de enfriado a la presión de conveniencia.

¹El spot fue determinado de la manera convencional en los sistemas de DLP, ubicando un papel fotosensible justo frente a la superficie del blanco, consiguiendo así marcar el papel con el pulso láser focalizado, digitalizando la imagen del spot y mediante software adecuado se obtienen sus dimensiones.

Parte II

Crecimiento de películas delgadas

Capítulo 3

Fundamentos de Electricidad y Magnetismo en láminas delgadas

3.1 Magnetismo en la Materia

Todas las sustancias o medios susceptibles de imanarse en presencia de un campo magnético son denominados cuerpos magnéticos. Y estos pueden clasificarse según las propiedades magnéticas en tres grupos fundamentales; *diamagnéticos* (DM), *paramagnéticos* (PM) y *ferromagnéticos* (FM). Los DM y PM son considerados magnéticamente débiles, mientras que los FM (o de baja temperatura) son considerados de magnetismo fuerte. Hay dos posibles orígenes atómicos para el magnetismo; el momento orbital de los electrones entorno al núcleo, y el momento de espín de los electrones. El diamagnetismo se origina debido a variaciones del momento orbital de los electrones por causa de un campo magnético externo, mientras el paramagnetismo y ferromagnetismo tienen como origen el espín de los electrones.

Para caracterizar un material magnético se define el vector de imanación o simplemente *magnetización*, que es la suma de los momentos magnéticos (m_i) de los átomos (o moléculas) que se hallan en la unidad de volumen:

$$M = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_i m_i \quad (3.1)$$

3.1.1 Magnetismo débil

Para el caso de los materiales magnéticos débiles (DM y PM), la magnetización presenta una relación lineal con el campo aplicado (H), esto es, $M = \chi_M H$, donde χ_M se denomina susceptibilidad magnética y representa cuan magnetizable es el material. En la figura 3.1 se ilustra esquemáticamente la dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado y la configuración de los momentos magnéticos [35].

Diamagnetismo

El diamagnetismo es la inducción de un momento magnético complementario en las capas electrónicas de los átomos bajo la acción de un campo magnético exterior. La magnetización inducida en el material exhibe una dirección opuesta a la del campo aplicado. En consecuencia la susceptibilidad es negativa y pequeña, del orden de -10^{-5} (adimensional en el sistema SI), y no presenta prácticamente variación con la temperatura en la mayoría de los materiales. Es propio de todas las sustancias, pero se observa en los casos en que los átomos, iones o moléculas

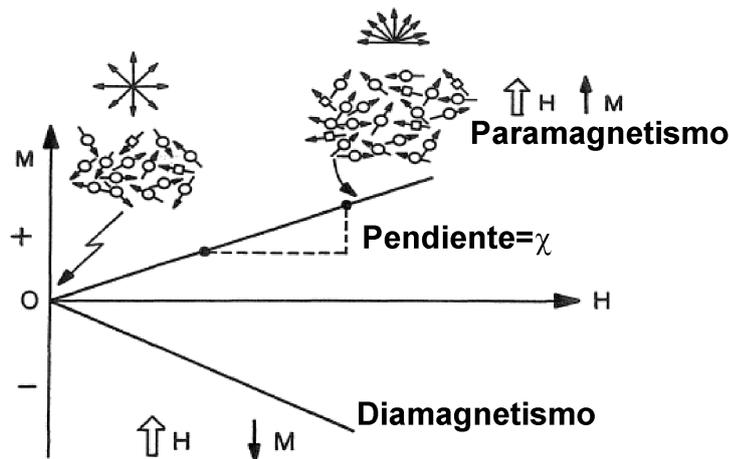


Figura 3.1: Dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado en materiales magnéticos débiles. Se ilustra la disposición de los momentos dipolares magnéticos en cada etapa.

no poseen un momento magnético resultante M , es decir, en las sustancias FM o PM, el diamagnetismo está completamente enmascarado.

Paramagnetismo

El paramagnetismo es el conjunto de propiedades magnéticas de ciertas sustancias, cuyos átomos (iones) poseen un momento magnético m (del orden de 10^{-20}erg/G) constante, independientemente del campo magnético exterior pero que a temperaturas altas los espines experimentan agitación térmica adoptando direcciones aleatorias, y por consiguiente, una magnetización neta nula. Al aplicarse un campo, la orientación media de los espines cambia ligeramente produciendo un débil magnetismo en la misma dirección que el campo aplicado. La susceptibilidad presenta una variación inversamente proporcional a la temperatura, y suele estar entre 10^{-5} - 10^{-6} .

3.1.2 Ferromagnetismo

Los cuerpos magnéticos cuyo campo magnético interno es centenares o miles de veces mayor que el campo magnético externo que lo origina, se denominan ferromagnéticos. Es un fenómeno intrínsecamente cuántico debido a propiedades de simetría de la función de onda, que se traducen en variaciones de la energía electrostática del sistema de electrones en función de la orientación de sus espines. La alta magnitud de imanación de los cuerpos ferromagnéticos se debe a la existencia de cierto campo magnético molecular, producto de las interacciones mecanocuánticas de los momentos magnéticos de espín no compensados de los electrones de los átomos que conforman el material. Como resultado de esta *interacción de intercambio*, sin aplicar un campo externo aparece una magnetización espontánea que desaparece cuando la temperatura del material llega a la temperatura de transición, denominada temperatura de Curie (T_C), por encima de la cual el material se comporta como paramagnético. Pero aunque el material ferromagnético presenta espontáneamente una magnetización no nula, un bloque de este material generalmente no está magnetizado. Esto es debido al proceso de minimización de la energía magnetostática. El

interior del bloque se divide en los denominados dominios magnéticos, cada uno de los cuales está espontáneamente magnetizado en una dirección arbitraria, con lo que la contribución de todos los dominios resulta en una magnetización nula.

Si se aplica un campo externo la magnetización aparente del bloque desmagnetizado recorre una curva típica que se denomina ciclo de histéresis y esta representado esquemáticamente en la figura 3.2 [34–36].

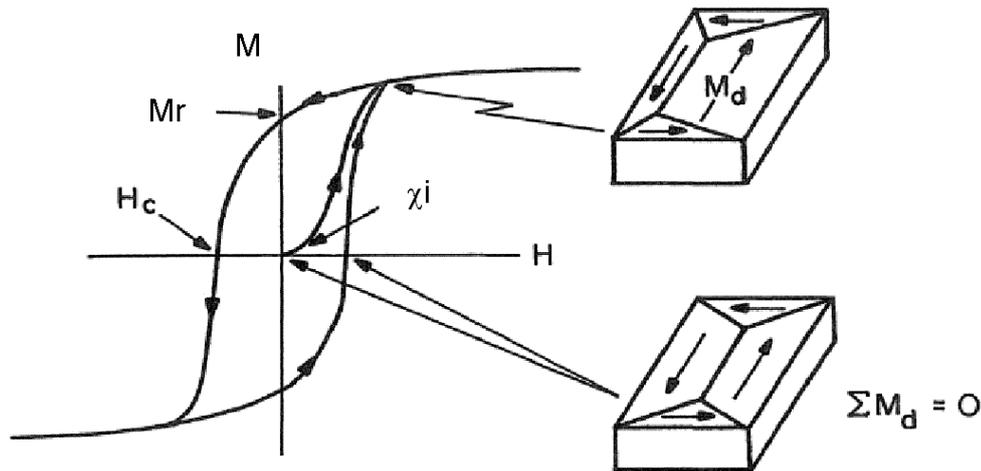


Figura 3.2: Diagrama esquemático del comportamiento típico de un FM frente a un campo magnético externo. Se indica además los estados de dominios magnéticos según la etapa de magnetización

De esta figura se observa que al incrementar el campo externo se alcanza una magnetización máxima, denominada de saturación, que es la correspondiente a la magnetización espontánea mencionada anteriormente, luego al reducir el campo, la magnetización toma valores diferentes a los que tomo durante el incremento, fenómeno por el cual se lo denomina ciclo de histéresis.

3.1.3 Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo

En algunos de los materiales que presentan momentos magnéticos atómicos con un alto orden de correlación entre sus direcciones (es decir, materiales magneticamente ordenados), el acople entre sus momentos no es paralelo como en el caso de los FM, sino que es antiparalelo, con lo cual su magnetización neta es nula. Estos materiales son llamados *antiferromagnéticos* (AF), siendo la simetría de la red y estructura cristalina la que dictamina como serán ordenados estos espines antiparalelos.

De igual manera que los materiales FM pierden su magnetización espontánea al superar cierta temperatura, los materiales AF pierden también su orden magnético luego de superar una temperatura crítica, denominada en este caso temperatura de Néel (T_N).

Cuando se aplica un campo, por debajo de la temperatura de Néel los espines se alinean de forma antiparalela, de forma que la tendencia a magnetizarse con el campo exterior de los espines orientados en el sentido del campo aplicado experimenta la oposición de los espines orientados en sentido contrario. Por encima de la temperatura de Néel el comportamiento es el de un material paramagnético típico.

Los sistemas *ferrimagnéticos* (FerriM) pueden considerarse como un caso particular de los sistemas AF, poseen un orden de correlación entre las direcciones de sus momentos magnéticos,

pero el sistema estabiliza manteniendo una magnetización neta no nula. Lo cual puede explicarse considerando al sistema compuesto por subsistemas en los cuales la red de iones magnéticos, si bien están ordenados, no están compensados en lo que respecta a su magnetización. De igual manera que en el AF, este orden se pierde para temperaturas mayores a la de Neel del sistema.

Estos sistemas de alto orden de correlación son esquemáticamente ilustrados en la figura 3.3. El ordenamiento de momentos en materiales AF no produce magnetización neta, mientras que para los FerriM se observa una magnetización distinta de cero [34–36].

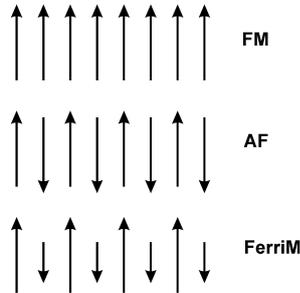


Figura 3.3: Orden esquemático que alcanzan los materiales ferromagnéticos (FM), antiferromagnéticos (AF), y los denominados ferrimagnéticos (FerriM), debajo de sus respectivas temperaturas críticas.

3.1.4 Magnetismo en óxidos

Dado que los electrones en óxidos pueden ser descritos como los correspondientes a los átomos aislados, es apropiado considerar el ferromagnetismo en óxidos desde el punto de vista atómico. La descripción convencional de la interacción de intercambio (vía el hamiltoniano de Heisenberg, [35]) no puede aplicarse en los óxidos magnéticos, ya que los átomos de oxígeno están siempre entre los elementos de transición que componen el material, y por consiguiente, las distancias son demasiado grandes entre éstos. Una manera de interpretar la interacción es considerando un “mediador” entre estos [35].

Superintercambio

La figura 3.4 describe el superintercambio en óxidos. Dos iones metálicos de transición son separados por un ion p . El orbital p puede intercambiar un electrón con cada orbital $3d$ adyacente ($d_{x^2-y^2}$ MO en la figura). Así la ligadura es principalmente iónica, T^{+2} y O^{-2} , pero es permitido cierto salto. La parte de la fase positiva y negativa de la función de onda para cada orbital está representada por la línea sólida y de trazo respectivamente. El doblemente ocupado orbital p_x tiene dos electrones de espín opuestos. Y para alcanzar el estado de mínima energía, los orbitales $3d$ y p intercambian electrones, es decir, algunos de los estados excitados del sistema deben ocuparse parcialmente.

En la parte inferior de la figura citada se ilustran los estados electrónicos. Cuando un electrón p_x es excitado hacia un estado vacío d forma una ligadura $(p-d)\sigma$ o σ^* , provocando el apartamiento del otro electrón con un espín opuesto, el cual puede ser intercambiado con los estados d del otro ion T. Si dos iones d tienen la misma configuración electrónica en el estado fundamental, el efecto neto es un acople antiferromagnético efectivo entre los dos iones T. La interacción de superintercambio es una consecuencia de las diferentes simetrías de los estados p y d .

El modelo del superintercambio no solo se aplica a monóxidos de metales de transición,

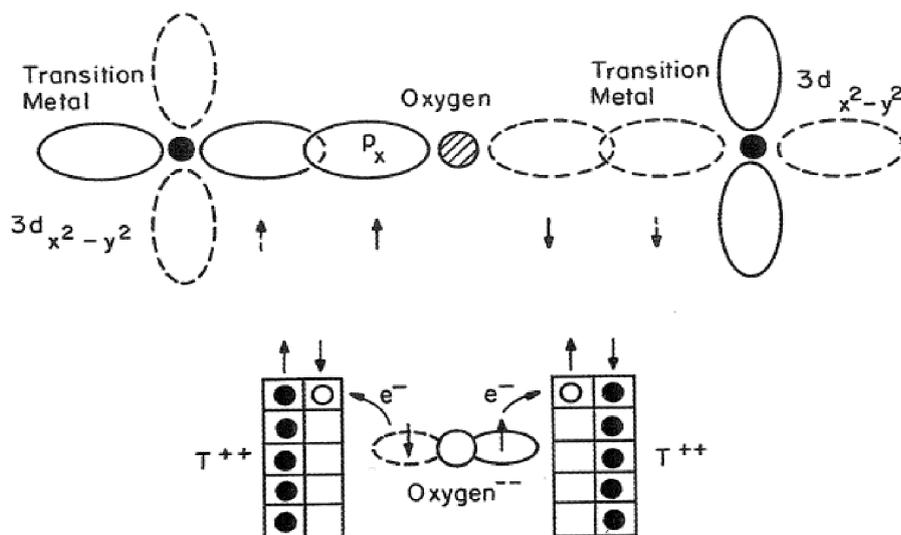


Figura 3.4: Representación esquemática de los orbitales p y d en una interacción superintercambio.

sino que también es usado en óxidos mucho más complejos como óxidos espinelas, garnet, y perovskitas [35].

3.1.5 Dominios y consideraciones energéticas

Fue mencionado anteriormente que es común encontrarse con materiales FM en bloques que no presentan una magnetización espontánea. Este estado de *desmagnetización* en estos materiales tiene su origen en el balance de energía, lo cual promueve la formación de dominios magnéticos, es decir, regiones donde los momentos magnéticos del material se mantienen ordenados.

En el balance energético, entran en juego las siguientes densidades de energía [34–36]:

Energía de intercambio: es la que tiende a mantener los momentos magnéticos paralelos entre sí, es decir, expresa el costo energético para cambiar su orientación relativa, y controla que un conjunto de iones momentos magnéticos se alineen paralela (interacción ferromagnética) o antiparalelamente (interacción antiferro- o ferrimagnética). Y viene dada por:

$$f_{ex} = A \sum_{i=1}^3 \frac{\nabla M_i^2}{M_S^2} \quad (3.2)$$

con M_S la magnetización de saturación de la muestra, y A la constante de intercambio (*stiffness*) que representa la intensidad de la energía de intercambio entre momentos magnéticos separados por una cierta distancia. En la mayoría de los materiales FM, A toma valores entre $1-2 \times 10^{-11} \text{ J/m}$. De esta definición se desprende la denominada *longitud característica de intercambio* $l_{ex} = \sqrt{A/2\pi M_S^2}$, que es un parámetro que da una idea del alcance de las interacciones de intercambio en un sistema.

Energía magnetostática: surge principalmente de una discontinuidad en la componente normal de magnetización al atravesar una interfaz, directamente relacionada con la forma de la muestra, viene dada por f_{ms} :

$$f_{ms} = -\mu_0 M_s \cdot H_i = \frac{\mu_0}{2} M_s^2 \cos^2(\theta) \quad (3.3)$$

Donde M_s es la magnetización de saturación y H_i el campo magnético en el interior de la muestra, θ el ángulo entre éstos, y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ la permeabilidad del vacío.

Energía de anisotropía magnetocristalina: describe la preferencia de la magnetización a ser orientada sobre determinada dirección cristalográfica. Para sistemas uniaxiales viene dada por:

$$f_a = K_2 \sin^2(\theta) + K_4 \sin^4(\theta) + \dots \quad (3.4)$$

Siendo K_j la constante de anisotropía al orden j , y θ el ángulo entre la magnetización y el eje cristalográfico.

Energía magnetoelástica: es la parte de la anisotropía magnetocristalina que es proporcional a la deformación, que para una simetría cúbica y sometido a una tensión σ , viene dada por:

$$f_{me}^{iso} \approx \frac{3}{2} \lambda_S \sigma \cos^2(\theta) \quad (3.5)$$

donde λ_S es la constante de magnetostricción de saturación, y θ el ángulo entre la magnetización y la dirección de deformación.

Energía Zeeman: es la energía que tiene que ver con la energía potencial de un momento magnético en presencia de un campo ($F_m = -\mu_m \cdot B$), que por unidad de volumen viene dada por:

$$f_{Zeeman} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad (3.6)$$

siendo μ_0 la permeabilidad del vacío, \mathbf{M} y \mathbf{H} magnetización y campo externo respectivamente.

Paredes de domino

Los dominios y paredes de dominios magnéticos son creados para reducir la energía magnetostática de una muestra magnetizada uniformemente. En estos dominios, la magnetización corresponde a la magnetización espontánea del material, pero la dirección de la magnetización varía de dominio en dominio. Por lo que en las mediciones de la magnetización en una muestra, lo que se obtiene es un promedio sobre estos dominios.

La reducción de la energía magnetostática por la creación de dominios, trae consigo un incremento en la energía de intercambio del material en las regiones de transición entre uno y otro dominio, llamadas *paredes de dominios*, ya que se produce un desalineamiento de los momentos magnéticos. En este proceso de minimización energética, el balance de energía conduce a definir el ancho de la pared de dominio (δ_{dw}) y la densidad superficial de energía (σ_{dw}).

Estas magnitudes dependen fuertemente de las dimensiones del material. Para sistemas en bloque, la minimización de la energía magnetostática ocurre cuando las magnetizaciones entre dos dominios forman un ángulo de 180° , formándose una pared conteniendo espines que pueden rotar 180° , la cual es conocida como *pared de Bloch*. Mientras que para láminas delgadas, la minimización se consigue cuando los espines rotan en el plano de la superficie de la lámina, es así aceptada una pequeña energía magnetostática en las caras de la pared para lograr reducir

la alta energía magnetostática en la superficie de la lámina. Estas paredes son comúnmente denominadas *paredes de Neel*. En la figura 3.5 se pueden visualizar estos estados, donde se observa que al reducir el espesor del material, es energéticamente favorable que la rotación de momentos en la pared de dominios quede restringida a la superficie, a fin de reducir la gran energía magnetostática que se produce si la rotación fuera la de Bloch [35].

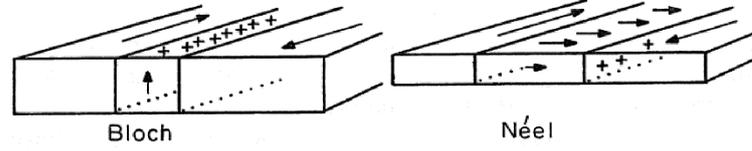


Figura 3.5: Comparación de la formación de paredes de dominios en láminas. Pared de Bloch (izquierda), y pared de Neel (derecha).

Con lo cual se tiene que para materiales en bloque, el ancho de pared y la densidad de energía viene dada por:

$$\delta_{dw} = \pi\sqrt{A/K_u} \quad \sigma_{dw} = 4\sqrt{A.K_u} \quad (3.7)$$

Siendo A , y K_u la constante de intercambio y la de anisotropía uniaxial respectivamente.

Y para paredes de Neel, considerando t el espesor de la lámina, se tiene:

$$\sigma_N \approx \pi t M_S^2 \quad \delta_N = \pi\sqrt{2A.K} \quad (t \ll \delta_N) \quad (3.8)$$

Se han observado paredes de Neel en películas delgadas de diferentes materiales magnéticos para espesores de hasta 60 nm.

El costo energético para la formación de paredes de Bloch y de Neel según el espesor del material se muestra en la figura 3.6.

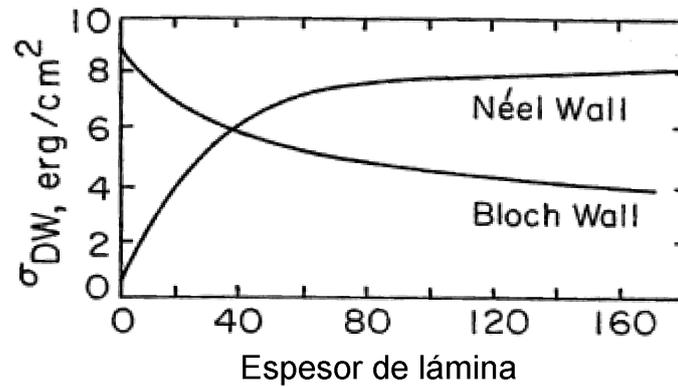


Figura 3.6: Energía por unidad de área para la formación de paredes de dominio según el espesor de la lámina. Se uso $A=10^{-11} J/m$, $B_S=1 T$, y $K=100 J/m^3$ [35].

Con lo cual, mientras la energía de las paredes de Bloch está determinada principalmente por el producto entre la constante de anisotropía y el parámetro de intercambio, la energía de paredes de Neel está determinada por la energía magnetostática y el espesor de la lámina.

Campo desmagnetizante

El campo magnético interno (H_i) de un material expuesto a campo externo viene dado por:

$$H_i = H_{ex} + H_d \quad (3.9)$$

Siendo H_{ex} y H_d el campo magnético externo aplicado y el campo desmagnetizante respectivamente. Este último viene dado por $H_d = -NM$, con N factor desmagnetizante (en general, este es un tensor para cuerpos no uniformes). Debido a la complejidad del cálculo de N , en la práctica, se utilizan una serie de aproximaciones considerando las simetrías de la muestra, con lo cual se tienen diferentes valores según la dirección del campo aplicado en relación a dichas simetrías.

Para sistemas laminares, considerando las condiciones de contorno para la densidad de flujo magnético \mathbf{B} y la excitación magnética \mathbf{H} sobre una superficie plana donde el espesor es despreciable respecto a las demás dimensiones, pueden obtenerse los siguientes factores desmagnetizantes según las direcciones [35].

$$N_w \approx \frac{2t}{\pi h} \quad N_h \approx \frac{2t}{\pi w} \quad (3.10)$$

Donde los factores N_w y N_h corresponden a las direcciones z e y indicadas en la figura 3.7.

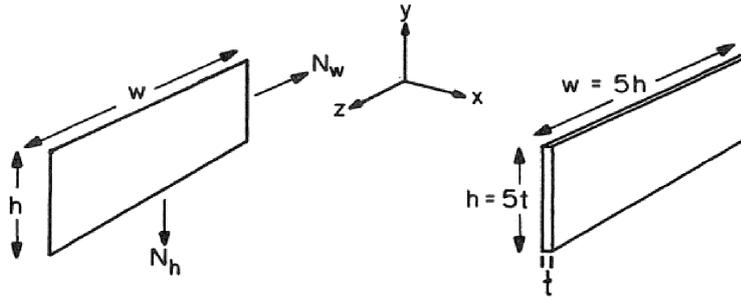


Figura 3.7: Ilustración esquemática de la aproximación bidimensional para el factor desmagnetizante.

Si el espesor comienza a ser significativo, es necesario corregir las anteriores aproximaciones por los factores:

$$N_w \approx \sqrt{\frac{2h}{w}} \frac{2t}{\pi h} \quad N_h \approx \sqrt{\frac{2w}{h}} \frac{2t}{\pi w} \quad (3.11)$$

Con lo cual, la dimensión mayor será la que tenga el factor desmagnetizante más próximo a 0 (en el SI, $N_x + N_y + N_z = 1$).

En las películas delgadas policristalinas, la orientación preferencial vendrá dada por la anisotropía de forma. El campo de anisotropía de forma es proporcional a la diferencia de los campos desmagnetizantes en dos direcciones ortogonales;

$$H_{forma} = M(N_w - N_h) = M\Delta N \quad (3.12)$$

Por lo general, para láminas delgadas (nanométricas) suele aproximarse directamente $N_{\perp} \approx 1$ cuando el campo es aplicado perpendicular a la superficie de la lámina, y $N_{\parallel} \approx 0$ cuando el campo se aplica paralelo a la superficie. Es decir, no es necesario corregir los valores de campo interno en mediciones realizadas con el campo aplicado en la dirección paralela al plano.

3.1.6 Magnetismo en sistemas magneto-diluidos

Los materiales denominados semiconductores magneto diluidos (DMS) son semiconductores en los cuales una fracción de cationes pueden ser sustitucionalmente reemplazados por iones metálicos o tierras raras como se observa esquemáticamente en la figura 3.8 (B), mientras que a la izquierda se muestra un semiconductor magnético convencional. Los estados $3d$ o $4f$ parcialmente llenos contienen electrones desapareados que son responsables de los momentos magnéticos localizados.

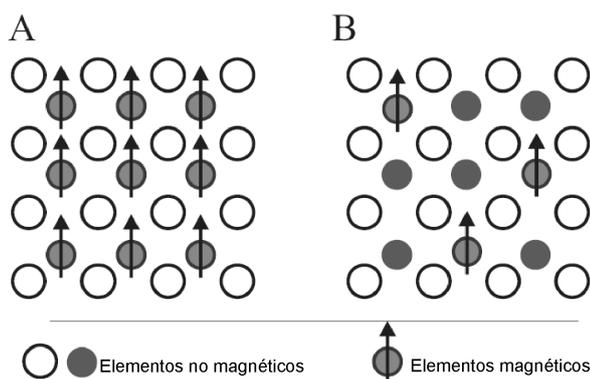


Figura 3.8: Representación esquemática de un semiconductor magnético (A) y uno magnéticamente diluido (B) [39]

Los primeros estudios sobre materiales DMS se realizaron con compuestos dopados con metales de transición, tales como $Cd_{1-x}Mn_xSe$, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ [40]. Como la interacción magnética en los DMS II-VI es dominada por la interacción antiferromagnética entre los momentos de los metales de transición, se encuentran sólo fases paramagnéticas, antiferromagnéticas, comportamiento de vidrio de espín, o ferromagnetismo a temperaturas muy bajas ($T_C < 2K$). Estos sistemas perdieron interés dada la dificultad de obtener mayores T_C .

A fin de obtener materiales DMS con mayor T_C , se propusieron modelos para explicar el ferromagnetismo en estos materiales. Uno de los más citados es el propuesto por Dietl *et al.* [41], el cual explica la temperatura de transición observada en p-(Ga,Mn)As y (Zn,Mn)Te empleando el modelo de Zener y la interacción Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). Uno de los aspectos importantes de este modelo es que considera la anisotropía de la interacción de intercambio mediada por portadores asociada con el acople espín-órbita en el material base. Lo cual revela un efecto importante entre el acople espín-órbita en la banda de valencia, determinando la magnitud de la T_C y la dirección del eje "fácil" en los semiconductores tipo p ferromagnéticos. La temperatura de Curie es proporcional a la concentración de iones Mn y la densidad de huecos. Este modelo sugiere que dopando el ZnO y el GaN con Mn se pueden obtener T_C mayores a 300 K debido al pequeño acople espín-órbita, con tal de que pueda alcanzarse una alta densidad de huecos ($\sim 10^{20} cm^{-3}$) como se ilustra en la figura 3.9. El modelo también predice la dificultad de alcanzar estados ferromagnéticos en semiconductores tipo n debido a la generalmente baja intensidad en el acople $s-d$.

En contraste, el modelo propuesto por Sato *et al.* [42] que emplea el método de funciones de Green Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) basado en la teoría funcional de la densidad para calcular las propiedades de ZnO tipo n dopado con 25% de inones $3d$ de metales de transición (TM). Prediciendo estados ferromagnéticos favorables para V, Cr, Fe, Co, y Ni, pero en el dopaje de ZnO con Mn es favorable un estado antiferromagnético.

Otro modelo fue reportado por Coey *et al.* [43], basado en modelos de bandas impurezas

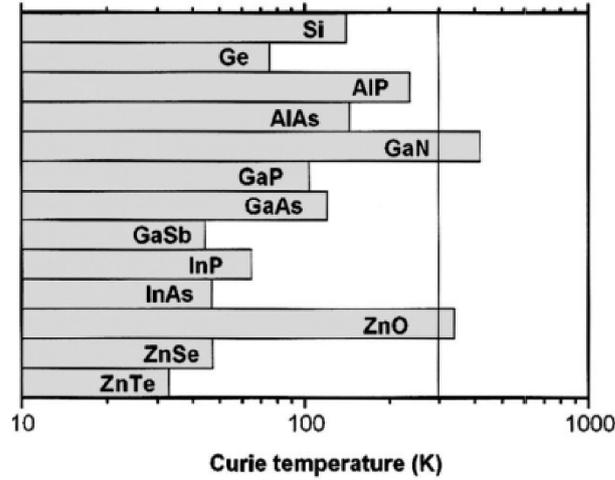


Figura 3.9: Temperaturas de Curie predichas en función del ancho de banda. Valores calculados para varios semiconductores tipo p conteniendo 5% de Mn y 3.5×10^{20} huecos/cm³ [39,41]

para explicar la variación sistemática observada en los momentos magnéticos de la series ZnO dopado con TM. Altas T_C son observadas siempre que los estados $3d$ desocupados solapen la banda impureza. Con lo cual probablemente el origen de la banda impureza donante en láminas de ZnO este en los defectos en la red, como por ejemplo vacancias de oxígeno.

3.1.7 Magnetismo en láminas delgadas

Habitualmente se considera que una lámina es magnéticamente delgada si su espesor es del orden del rango de interacciones, es decir del orden de la longitud de correlación o espesor de las paredes de dominios.

Cómo se mencionó anteriormente, el proceso de estabilización magnética de un determinado material ocurre según el balance energético, y que en éste, las dimensiones del material juega un papel primordial en determinados casos. Esto ocurre en las láminas delgadas, donde el espesor influye sobre la preponderancia o no de la energía magnetostática. Por ejemplo, para láminas ultra delgadas (unas pocas monocapas atómicas), puede resultar energéticamente favorable mantener la magnetización perpendicular al plano, a fin de reducir la energía magnetoelástica o energía de anisotropía superficial. En estos casos, la magnetización en los dominios magnéticos es perpendicular al plano de la lámina, mientras que dentro de las paredes de dominio, ésta yace en el plano. Actualmente no esta completamente entendido los factores que gobiernan la formación de dominios magnéticos en estas láminas ultradelgadas.

Definiendo K^s como la anisotropía propia (localizada) de la superficie, la densidad de energía anisotrópica efectiva para una lámina de espesor d puede expresares como [35]:

$$K^{ef} = \frac{1}{d} \int_0^d (K^v + K^s \delta(z)) dz \quad (3.13)$$

donde K^v es la densidad de energía anisotrópica para el material en bulk, y K^s es la correspondiente a la superficie ($z=0$). Lo cual se traduce en

$$K^{ef} = K^v + \frac{K^s}{d} \quad (3.14)$$

Dado que K^v comprende la energía magnetocristalina y la magnetoelásticas antes mencionadas, puede deducirse a primer orden que cuando $K^{ef} > 0$ la magnetización perpendicular

es favorable, mientras que si $K^{ef} < 0$, la magnetización en el plano es la favorable. Siendo el valor de d que hace a $K^{ef} = 0$ el límite para el comportamiento como lámina ultradelgada ($d \approx 1nm$ para láminas de $Fe/Ag(001)$). Incluyendo ordenes mayores en la deducción anterior, se llega a que la magnetización puede también estabilizar en estados denominados *canted* ($0 < \theta < \pi/2$) [35].

3.1.8 Fenómeno de anisotropía de intercambio (*Exchange Bias*)

El fenómeno de *Exchange Bias* o anisotropía de intercambio (EB) es un fenómeno asociado con la anisotropía de intercambio creada en interfaces de materiales ferromagnético/antiferromagnético (FM/AF) cuando estos son enfriados, en presencia de un campo magnético, por debajo de la temperatura de Neel del AF (T_N), y desde una temperatura inferior a la de Curie del FM (T_C) [44, 45]. Este fenómeno es ampliamente estudiado desde su descubrimiento, hace más de 50 años, y aun hoy su origen no está totalmente comprendido. En el presente, un gran número de publicaciones referidas al tema indican su interés actual, por un lado se tiene el interés tecnológico, dado su gran variedad de aplicaciones, como son sensores válvulas de espin, actuadores, y medios de alta densidad de registro [46]. Y por el otro, es el de comprender el origen de este efecto, que en la actualidad es materia de discusión.

Bajo estas condiciones, surge también otro fenómeno asociado que es el corrimiento en el eje de magnetización del lazo, es decir, lo denominado *Vertical Shift* (VS), menos estudiado probablemente debido a su pequeño valor relativo [47, 48] o a que su dependencia con el campo de enfriado (H_{FC}) hace difícil su caracterización [49, 50]. Esencialmente, este efecto se debe al anclaje de momentos magnéticos de la capa FM, por parte del AF, producto del campo de aplicado y la reducción de la temperatura. Este es otro efecto asociado a sistemas con interfaces AF/FM, al igual que el EB propiamente dicho, presenta gran dependencia con los materiales en cuestión, por lo que no hay un modelo que generalice el comportamiento de todos los materiales.

Fenomenología del EB

En la figura 3.10 se ilustra esquemáticamente el proceso por el cual se da el corrimiento horizontal en los ciclos de los sistemas mencionados. Satisfaciéndose la relación entre temperaturas críticas $T_C > T_N$, cuando el sistema se enfría desde una temperatura T tal que $T_C > T > T_N$ en presencia de un campo aplicado (H_{FC}), los espines de la capa F se alinean con el campo aplicado, mientras que los espines de la capa AF se mantienen aleatoriamente desordenados (fase PM), y no perturban los correspondientes a la capa FM. Continuando con el proceso de enfriado (manteniendo siempre H_{FC} constante), hasta una temperatura inferior a T_N , los espines de la capa AF se ordenan, y los de la primera capa se acoplan ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente con los de la capa F. Las demás monocapas en el AF siguen el orden impartido por la primera capa. Asumiendo que tanto el AF como el F son monodominios, y permanecen así durante el proceso de reversión, cuando el campo externo aplicado es revertido, los espines del F rotan con el campo pero con un costo energético mayor, debido al acople en la interfaz con el AF. Considerando al AF con una fuerte interacción de intercambio (AF magnéticamente duro), los espines del F requieren de un campo mayor para lograr revertirlos totalmente. Posteriormente, cuando nuevamente el campo aplicado es revertido y toma valores positivos, estos espines que están siendo "atraídos" por la interacción con la capa AF necesitan una menor excitación magnética para revertirse, con lo cual se produce el "corrimiento" del ciclo.

De lo cual se deduce que si del enfriado con un $H_{FC} > 0$ resulta un el desplazamiento

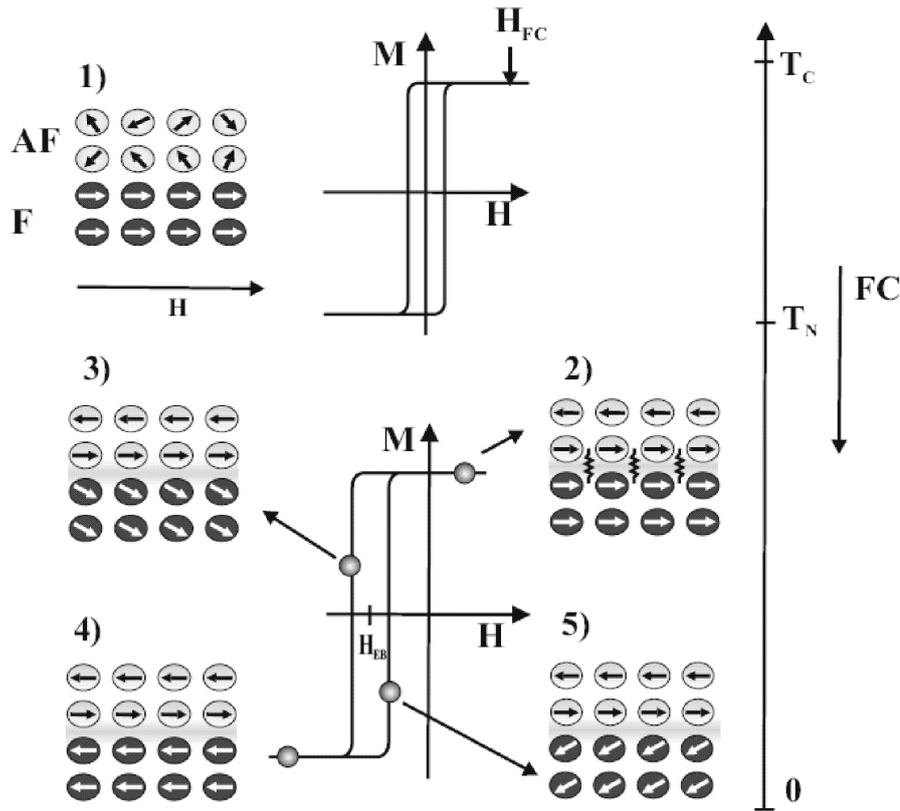


Figura 3.10: Modelo fenomenológico para el fenómeno de EB en sistemas AF/F. Ver descripción en el texto.

negativo, el sistema presenta un acople directo (o FM) en la interfaz¹, mientras que si bajo estas condiciones se observa un corrimiento positivo, se denomina por lo general EB positivo, e indica un acople AF en la interfaz.

Existen gran variedad de modelos para describir esta fenomenología, los cuales son aplicables a diferentes materiales según las consideraciones sobre las cuales se basan [51].

Modelo DS

Entre los modelos para la descripción del EB, el que más se ajusta a los resultados que se presentaron en el capítulo 8 es el denominado de estado de dominio (DS), propuesto por Nowak *et al.* [47, 52–54]. Es un modelo microscópico en el cual el desorden es introducido mediante la dilución magnética no sólo en la interfaz sino también en el bulk de la fase AF, como se ilustra en la figura 3.11. Donde la estabilización en estado de dominio no es debida a efectos de rugosidad, sino que es intrínseca a la dilución del AF.

La esencia del modelo DS es la consideración de que la capa AF tiene un comportamiento típico al de un antiferromagneto diluido en presencia de campo externo (DAFF, de sus siglas en inglés) [55, 56]. El cual tiene la característica de presentar, por debajo de T_N , la formación dominios magnéticos, lo que conduce a una magnetización neta en estos materiales. La presencia de esta magnetización es la causa y controla el fenómeno de interacción en la interfaz AF/FM.

En la figura 3.12 se presenta esquemáticamente un diagrama de fases típico de un DAFF [54]. Cuando el material es enfriado a campo nulo, hay una transición desde la fase desordenada (PM)

¹Cabe mencionar que si bien esto ocurre para la mayoría de los sistemas, algunos sistemas pueden presentar EB negativo siendo el acople AF.

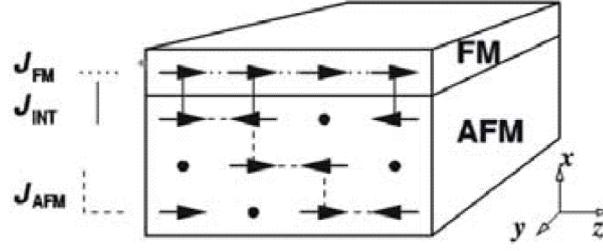


Figura 3.11: Ilustración esquemática del modelo de estados de dominio con una capa FM y tres capas AF diluido. Los círculos indican defectos.

hasta la fase de orden de largo alcance (AF) luego de alcanzar temperaturas inferiores a la de Neel (que es dependiente de la dilución). A bajas temperaturas, para pequeños campos el sistema AF se mantiene estable, pero cuando se incrementa el campo, el sistema desarrolla una fase con dominios magnéticos con un comportamiento típico de un vidrio de espín. Esto ocurre debido a un desequilibrio estadístico provocado por las impurezas magnéticas o defectos que proporciona la dilución. En la formación de paredes de dominios entra en juego el bajo costo energético que tiene el proceso de que estas paredes puedan atravesar los sitios de defectos no magnéticos.

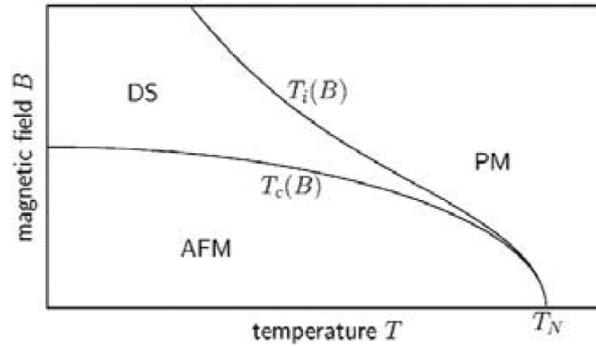


Figura 3.12: Diagrama de fases esquemático para un DAFF. AF fase antiferromagnética, DS fase de estado domino, y PM fase paramagnética [54].

Además, en el proceso de enfriado en presencia de campo externo y de la interacción en la interfaz con los espines de la capa FM, el AF diluido desarrolla estados de dominios que son anclados y que generan una magnetización excedente, que a su vez controla luego el fenómeno de EB. Este excedente en la magnetización originados en los dominios anclados, produce lo denominado *vertical shift* (VS) o corrimiento vertical del ciclo.

La capa FM es descrita por el modelo clásico de Heisenberg con una constante de intercambio J_F en los primeros vecinos. El AF es modelado considerando un sistema Ising diluido magnéticamente con el eje fácil paralelo a F. Lo cual da un Hamiltoniano de:

$$\begin{aligned}
 H = & -J_F \sum_{\langle i,j \rangle \in F} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_{i \in F} (d_z S_{iz}^2 + d_x S_{ix}^2 + \mu \mathbf{B} \mathbf{S}_i) \\
 & - J_{AF} \sum_{\langle i,j \rangle \in AF} \epsilon_i \epsilon_j \sigma_i \sigma_j - \sum_{i \in AF} \mu B_z \epsilon_i \sigma_i \\
 & - J_{INT} \sum_{\langle i \in AF, j \in F \rangle} \epsilon_i \sigma_i S_{jz}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

donde \mathbf{S}_i y σ_i son los vectores de espín clásicos en un sitio i -ésimo de FM y AF respectivamente. La primera línea contempla la distribución de energía en la capa F, la segunda la correspondiente a la capa AF, y en la tercera contempla la interacción de intercambio en la interfaz del AF/F, donde se asume que los espines de Ising en el AF interactúan con la componente z de los espines de Heisenberg.

En la figura 3.13 se muestran los ciclos de histéresis obtenidos utilizando simulación Monte Carlo para las fases F y el AF (DAFF) en la interfaz. El campo coercitivo si bien depende de la anisotropía de la capa F, también se ve influenciado por la anisotropía y el espesor de la capa AF. Se observa claramente el corrimiento en dirección vertical (VS) que predice la teoría debido al DAFF.

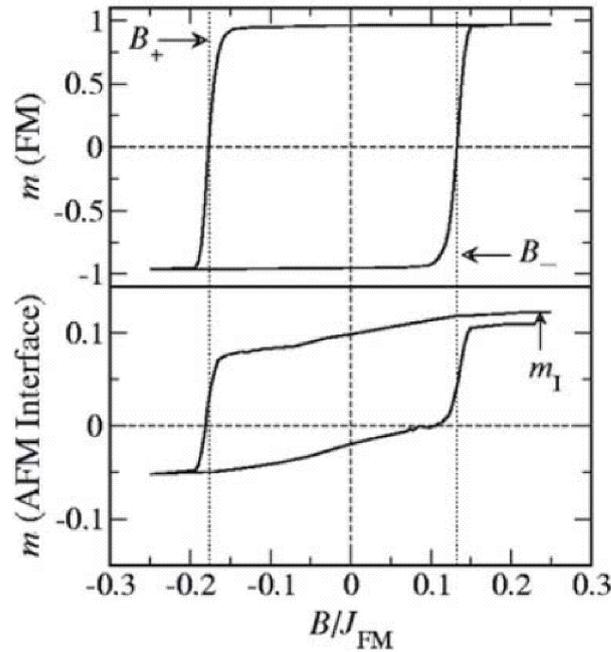


Figura 3.13: Ciclos de histéresis simulados utilizando el modelo de estados de dominio. El ciclo de arriba corresponde a la capa FM, mientras que el de abajo corresponde a una monocapa interfacial del AF.

3.2 Transporte eléctrico en óxidos magnéticos.

Las propiedades de transporte eléctrico reflejan el carácter de los estados de valencia en un material. Los electrones que suplen la conducción en metales consisten básicamente en estados s o p , mientras que los estados f participan muy poco en la conducción debido a que están altamente localizados. Sin embargo, los estado d están en una posición intermedia entre estos. Mientras los óxidos son generalmente no metálicos, su propiedades de transporte eléctrico están gobernadas por electrones activados térmicamente desde estados $s-d$ o $p-d$.

En los metales de transición, los estados d conectan sus propiedades eléctricas y magnéticas. El transporte eléctrico en metales puede ser afectado por el magnetismo si la hibridación de estados s y d produce un grado de momento angular orbital al proceso de conducción. Los estados d vacíos pueden ser ocupados temporalmente por los electrones de conducción, proveyendo un proceso de dispersión dependiente del espín y del momento angular.

En metales tierras raras y aleaciones, el proceso de conducción es originado por los electrones

5d y 6s, mientras que el magnetismo reside principalmente en los estados 4f. Sin embargo, los electrones de conducción están significativamente polarizados por el intercambio con los estados f, y de esta manera, el magnetismo afecta el transporte en estos metales.

En óxidos, el proceso de conducción es generalmente activado térmicamente y el espín de los estados de valencia, así como el gap de energía para la activación térmica, están conectados íntimamente con el magnetismo por el intercambio y las interacciones de campo cristalino [35].

Dependencia de la resistividad con la temperatura en óxidos

En aislantes, el transporte eléctrico es activado térmicamente, generalmente la conductividad se incrementa exponencialmente con el incremento de la temperatura:

$$\sigma \propto \sigma_0 e^{\frac{-2E_g}{k_B T}} \quad (3.16)$$

donde E_g es el gap de energía entre los estados de valencia ocupados y los estados de conducción (a 0 K).

En películas delgadas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ se observaron cambios significativos de la resistividad eléctrica con el campo aplicado (figura 3.14). Donde se observa que el pico en la resistividad (a la temperatura de transición metal-semiconductor) se ve desplazado a temperaturas menores (~ 25 K menos) debido a la presencia del campo magnético. Es decir, éste induce un cambio en la resistencia ($\Delta R/R_H$) que es ordenes de magnitud mayor al encontrado en metales magnéticos.

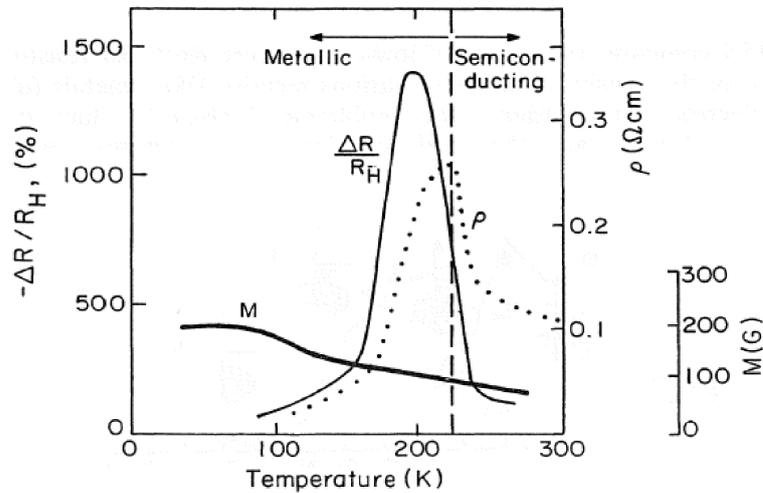


Figura 3.14: Variación de MR, resistividad (ρ) y magnetización (M) para láminas $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ [35].

Magneto-resistencia

La presencia de un campo externo causa cambios en la resistencia de un material debido al efecto Hall que defleca las cargas portadoras de su dirección habitual. Las cargas comienzan a "orbitar" entorno al campo magnético y no contribuyen a la densidad de corriente. Kohler [35] describió este hecho analíticamente expresando $\nabla/\rho = f(H/\rho)$. Considerando que la dispersión en cualquier dirección incrementa ρ , el cambio en la resistencia debería ser una potencia par de H , con lo cual, el cociente de magneto-resistencia obedece:

$$\frac{\nabla\rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 \tag{3.17}$$

Lo cual se denomina regla de Kohler. Una simple derivación de esta regla puede ser hecha considerando que en ausencia de campo magnético, la resistencia viene dada por $\rho(0) = mv/ne^2\lambda(0)$, siendo $\lambda(0)$ el camino libre medio en ausencia de campo magnético externo. Mientras que en presencia de campo magnético, la trayectoria de los electrones, previo a la dispersión, pueden aproximarse por una trayectoria circular (ver 3.15 (der.)). El radio de la órbita viene dado por $r = mv/eB$, y $\lambda(0) = r\theta$. Pero este camino tiene una proyección en la dirección del campo, que en aproximación de campo débil, viene dado por $\lambda(H) \approx \lambda(0)(1 - a(H/\rho(0))^2)$, donde $a = \mu_0^2/(6n^2e^2)$. Con lo cual

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = a \left(\frac{H}{\rho(0)}\right)^2 \tag{3.18}$$

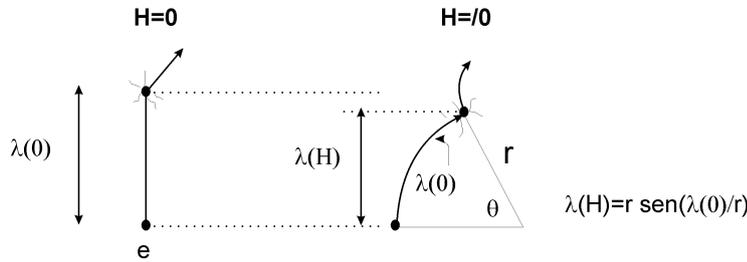


Figura 3.15: Descripción clásica del mecanismo de magnetoresistencia para la justificación de la regla de Kohler [35]. El camino libre medio es representado sin campo magnético (izq.) y con campo magnético (der.).

Efecto Hall

El efecto Hall es un fenómeno que relaciona la aparición de un campo eléctrico en el interior de una muestra por el hecho de haber sido expuesta a un campo magnético. Se observa además que la relación entre el campo eléctrico producido y el campo magnético externo cumple:

$$\mathbf{E}_H = R_H(\mathbf{J} \times \mu_0\mathbf{H}) \tag{3.19}$$

Es decir, el campo E_H y el H son perpendiculares entre si. En la figura 3.16 se ilustra esquemáticamente lo comentado.

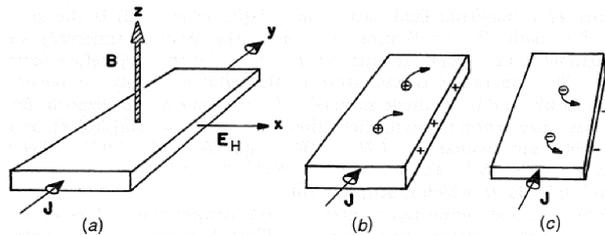


Figura 3.16: (a) Geometría de la muestra para el estudio del efecto Hall, el campo Hall E_H , la corriente J y el campo magnético aplicado (H); (b,c) mecanismos para obtener efecto Hall positivo (huecos) y negativo respectivamente (e^-).

Este efecto tiene su origen en la fuerza de Lorentz ($F = \mu_0 \cdot q(\mathbf{v} \times \mathbf{H})$) que actúa sobre la carga. Y el coeficiente Hall, que indica la importancia de esta interacción, viene dado por $R_H = (ne)^{-1}$.

Puede también ser descrito por la resistencia Hall, $\rho_H = E_H/J_x = R_H \mu_0 H$, y es más notable en semiconductores donde la movilidad de carga es alta pero poseen una baja conductividad.

Efecto Hall en el plano (PHE)

El efecto denominado *Planar Hall Effect* (PHE), representado esquemáticamente en la figura 3.17, tiene origen en la dispersión anisotrópica de electrones de conducción en materiales ferromagnéticos magnetizados. Esta anisotropía en la dispersión de los electrones es debida al momento magnético de los átomos que conforman la red cristalina del material. Mientras que el efecto Hall ordinario descrito anteriormente es debido a la interacción de las cargas eléctricas con un campo magnético externo. La conexión del PHE con el efecto Hall ordinario es puramente geométrica.

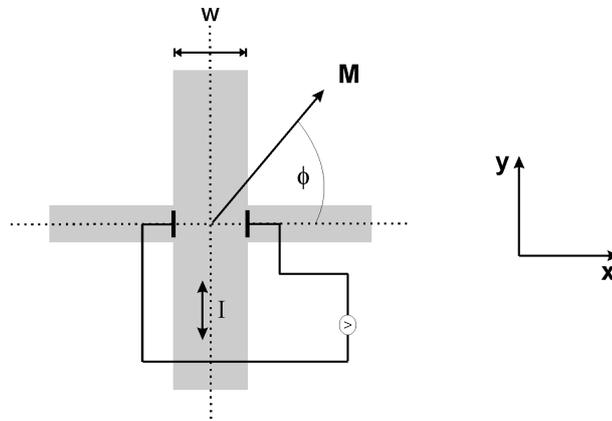


Figura 3.17: Esquema de la disposición geométrica para el estudio del fenómeno del efecto Hall en el plano. Se ilustra la dirección de la magnetización (\mathbf{M}) en relación a la dirección de la corriente (I), que circula por la banda de ancho W y espesor t .

La relación entre el campo eléctrico (\mathbf{E}) y la densidad de corriente (\mathbf{J}) en el material viene dada por $\mathbf{E} = \check{\rho} \mathbf{J}$ (ley de Ohm), donde $\check{\rho}$ es el tensor resistividad. Acorde a lo presentado en la figura 3.17, puede expresarse \mathbf{J} en función de la dirección de \mathbf{M} como J_{\parallel} y J_{\perp} , denominando $\mathbf{J} = J_y \hat{y}$, y $J_y = I/wt$, se llega a que el campo eléctrico en la dirección x viene dado por:

$$E_x = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) J_y \sin(\phi) \cos(\phi) \quad (3.20)$$

que en términos del voltaje Hall en el plano ($V = E_x \cdot w$), y la corriente total ($I = J_y \cdot wt$), se tiene:

$$V = \frac{I(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \sin(2\phi)}{2t} \quad (3.21)$$

Directamente relacionado al fenómeno de magnetoresistencia anisotrópica.

3.3 Multiferroicos Intrínsecos y Artificiales

Los materiales denominados *multiferroicos* son aquellos en los que coexisten dos o más ordenes férricos (ferroeléctrico, ferromagnético, o ferroelástico), siendo de gran interés actual

gracias a sus potenciales aplicaciones tecnológicas en diferentes dispositivos multifuncionales. Cuando en estos materiales existe un acople entre la respuesta magnética y la eléctrica, se los denomina *multiferróicos magnetoeléctricos* (ME), lo que proporciona una herramienta eficaz para la conversión entre energía magnética y eléctrica [57].

En estos materiales ME, es posible controlar la polarización eléctrica mediante un campo magnético, y a su vez, puede controlarse la magnetización con la aplicación de un campo eléctrico. La aparición de una polarización eléctrica en estos materiales por causa de un campo magnético se la denomina comúnmente efecto ME directo (ME_H), y se representa como $P = \alpha H$, mientras que la aparición de la magnetización por parte de un campo eléctrico se denomina efecto inverso (ME_E) y se lo representa como $M = \alpha E$.

A baja temperatura, la magnetoelectricidad ha sido observada como un efecto intrínseco en algunos sistemas materiales naturales, que actualmente están bajo un intensivo estudio [58–60], motivado por las potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información, espintrónica, y memorias de estado múltiple. Si bien estos materiales ME intrínsecos están siendo actualmente estudiados, no presentan un alto grado de acople a temperaturas elevadas, por lo que limita sus aplicaciones tecnológicas actuales.

Además de propiedades ME en materiales monofásicos, es posible construir materiales ME utilizando por ejemplo fases magnetostrictivas (MT) y piezoeléctricas (PE), denominándolos comúnmente materiales ME artificiales o ME compuestos [61]. En la producción de estos materiales, la combinación de las fases MT y PE da una gran flexibilidad al sistema y sus diferentes modos de preparación. Recientemente, numerosos estudios realizados indican la presencia de la magnetoelectricidad en sistemas compuestos a temperatura ambiente, generando además un gran acople ME (varios ordenes de magnitud mayor a los producidos por los ME intrínsecos) [62]. Lo que provee potenciales aplicaciones en dispositivos multifuncionales como son transductores magnetoeléctricos, actuadores, sensores, etc.

El efecto ME en materiales compuestos es propio de las diferentes interacciones entre las fases que lo componen, ya que ni la fase MT ni la PE tienen un comportamiento ME, sino que éste es producto de la región de interfaz entre fases. Así, el efecto ME es el resultado del producto del efecto MT (efecto magneto-mecánico) en la fase magnética, y el efecto PE (efecto electro-mecánico) en la fase piezoeléctrica.

$$\text{efecto } ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{eléctrico}} \quad (3.22)$$

$$\text{efecto } ME_E = \frac{\text{eléctrico}}{\text{mecánico}} \times \frac{\text{mecánico}}{\text{magnético}} \quad (3.23)$$

Lo cual indica que el efecto ME artificial tiene su origen en las interacciones elásticas de las fases MT y PE. Esto es, la deformación de la estructura producida por un campo magnético externo en la fase MT, induce una deformación en la fase PE que genera la aparición de la polarización eléctrica, y viceversa con la aplicación de un campo eléctrico en la fase PE.

Las propiedades de los materiales ME artificiales tienen una fuerte dependencia de la microestructura de las fases, así como del acople interfacial entre estas.

Diferentes sistemas han sido estudiados en los últimos años; compuestos en bulk de dos o más fases de cerámicos PE y ferritas [63–67], y compuestos nanoestructurados de óxidos ferroeléctricos y magnéticos [68–71].

Como ejemplo de una medición en sistemas bulk de materiales ME artificial, en la figura 3.18 se presentan los resultados reportados recientemente por A. Srinivas *et al.* [72], donde se estudio el acople ME entre fases granulares de titanato de bario (BTO) y ferrita de bario (BaM) con diferentes porcentajes, $B=75\%BTO-25\%BaM$, $C=50\%BTO-50\%BaM$, y $D=25\%BTO-75\%BaM$.

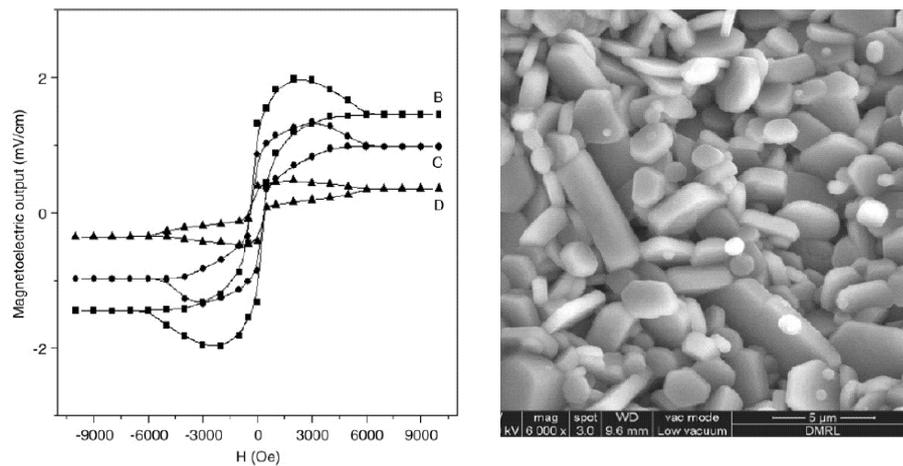


Figura 3.18: (Izq.) Acople magnetoeléctrico en función del campo magnético aplicado para un sistema $BTO-BaM$, $B=75\%BTO-25\%BaM$, $C=50\%BTO-50\%BaM$, y $D=25\%BTO-75\%BaM$. (Der.) imagen SEM obtenida de la muestra B que mayor acople presenta.

Cuando la muestra es ubicada frente a un campo magnético uniforme, los dipolos magnéticos comienzan a orientarse en la dirección del campo, transfiriéndoles la deformación producida a los granos del BTO , con lo cual se induce en éste una diferencia de potencial producto de la aparición de la polarización.

Capítulo 4

Revisión de las propiedades básicas de los materiales de interés

4.1 Ferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$)

Las ferritas son materiales cerámicos compuestos por óxidos de Fe^{+3} (Fe_2O_3) como principal componente, y tienen un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas. Particularmente la hexaferrita de bario $BaFe_{12}O_{19}$ (denotada como BaM por Braun [73]) es una de las ferritas más utilizadas en una gran variedad de dispositivos de almacenamiento magnético, de microondas e imanes permanentes. Pertenecen a la clase denominada magnetoplumbita hexagonal tipo M. Su estructura cristalina, aunque esta relacionada con las espinelas, es mucho más compleja. Posee una gran celda unidad ($c=23.2\text{\AA}$; $a=5.88\text{\AA}$, grupo espacial $P6_3/mmc$) conteniendo un total de 64 iones. Los iones de Ba^{2+} y O^{2-} juntos forman una estructura compacta con algunas capas en simetría cúbica y otras hexagonales compactas. Y los iones de Fe^{+3} están distribuidos de tres maneras en sitios octaédricos, un sitio tetraédrico y un sitio bipiramidal (figura 4.1).

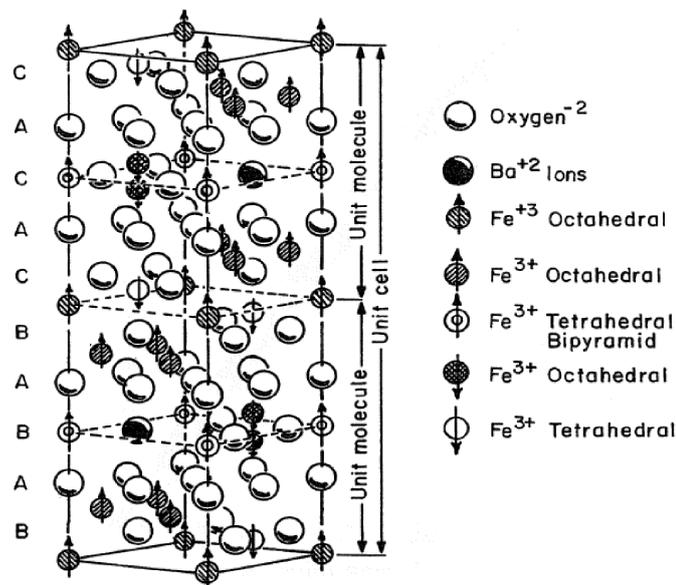


Figura 4.1: Estructura cristalina de la ferrita de bario [35].

La estructura es usualmente descrita en términos de dos estructura de bloques, bloque es-

pinela S ($Fe_{11}O_{16}$)⁺, separado por capas ($BaFeO_3$)⁻ bloque R [74].

De su caracterización magnética se desprende que tiene comportamiento FerriM, y una temperatura de transición de 723 K. La magnetización de saturación es de 0.48 T y el campo de saturación es de 1.7 T a temperatura ambiente. La dirección de fácil magnetización es a lo largo de eje cristalográfico c , con una constante de anisotropía de $2.5 \times 10^5 Jm^{-3}$ [34]. Sus valores de permitividad y permeabilidad la posicionan como excelente candidato para aplicaciones de dispositivos utilizados como guías de microondas.

4.2 Titanato de bario ($BaTiO_3$)

El titanato de Bario (BTO) es una perovskita con propiedades ferroeléctricas con alta constante dieléctrica, ampliamente utilizada en componentes electrónicos, transductores piezoeléctricos, y una variedad de dispositivos optoelectrónicos. Fue una de las primeras perovskitas (ABX_3) estudiadas en la cual se descubrió el origen de la ferroelectricidad como desplazamientos de los cationes en sitios B. Es un material ferroeléctrico (FE) con temperatura crítica de 123 °C y una polarización espontánea (P_S) de $26.0 \mu C/cm^2$ a temperatura ambiente. La transición esta asociada al desplazamiento entre subredes de iones de distinto tipo. Estos desplazamientos son del orden de 0.15 Å para el ion Ti^{4+} , y de 0.09 Å para Ba^{2+} .

En la figura 4.2 se presenta la estructura perovskita correspondiente a la fase BTO para temperaturas mayores que la crítica (izq.) y para temperatura menor (der.). En esta última se indica además la dirección de la polarización producto del desplazamiento entre subredes.

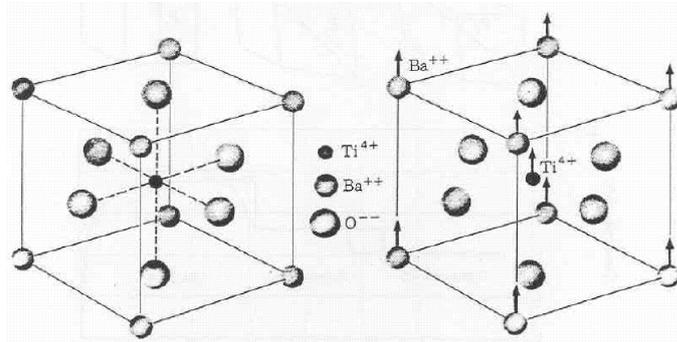


Figura 4.2: Estructura del titanato de bario para temperaturas por encima de T_C (fase cubica) y por debajo (fase tetragonal). Se indica además las direcciones de la polarización en la fase tetragonal.

La fase BTO sufre una serie de variaciones en su estructura cristalográfica como se ilustra en la figura 4.3. Donde se observa que posee tres fases ferroeléctricas (tetraédrica, ortorómbica, y romboédrica) y una paraeléctrica (cubica). Esta última transforma en hexagonal a temperaturas mayores de 1460 °C [75].

Y en la figura 4.4 se muestra la dependencia de los parámetros de red, la polarización, y la permitividad con la temperatura.

El BTO es muy utilizado industrialmente debido, entre otras cosas, a su alta permitividad ($\epsilon_r \sim 4000$ a temperatura ambiente). Estos valores de permitividad, además de depender de la temperatura, dependen también del tamaño de grano en el material. Hay un incremento en la permitividad relativa a medida que se reduce el tamaño de grano, pero una vez que éste pasa a ser de dimensiones submicrométricas, la permitividad cae nuevamente. En la figura 4.5

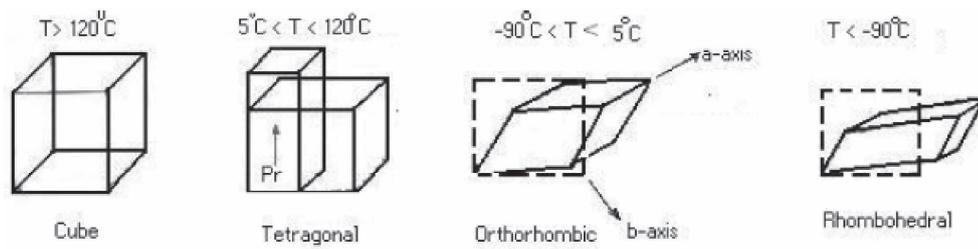


Figura 4.3: Estructura cristalina del titanato de bario según la temperatura.

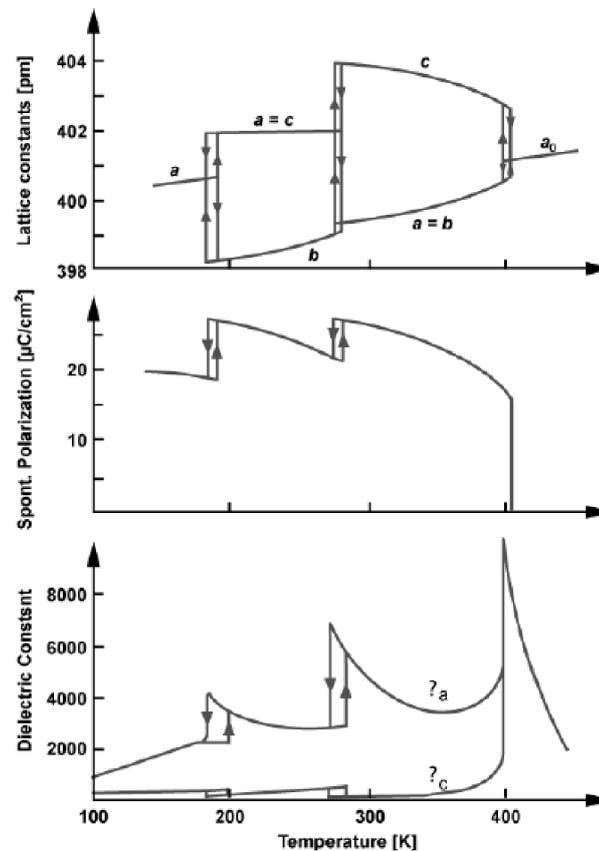


Figura 4.4: Parámetros de red, polarización (P_S) y permitividad (ϵ_r) según la temperatura para la fase BTO [76].

se observa la dependencia de la estructura cristalográfica en función del tamaño de grano y la temperatura.

Además de la ferroelectricidad, el titanato de bario presenta propiedades piezolétricas (descritas en el capítulo anterior) y piroeléctricas (aparición de una diferencia de potencial debido al calentamiento/enfriamiento). Es usado en óptica no lineal, y puede ser operado en el rango visible e infrarrojo cercano.

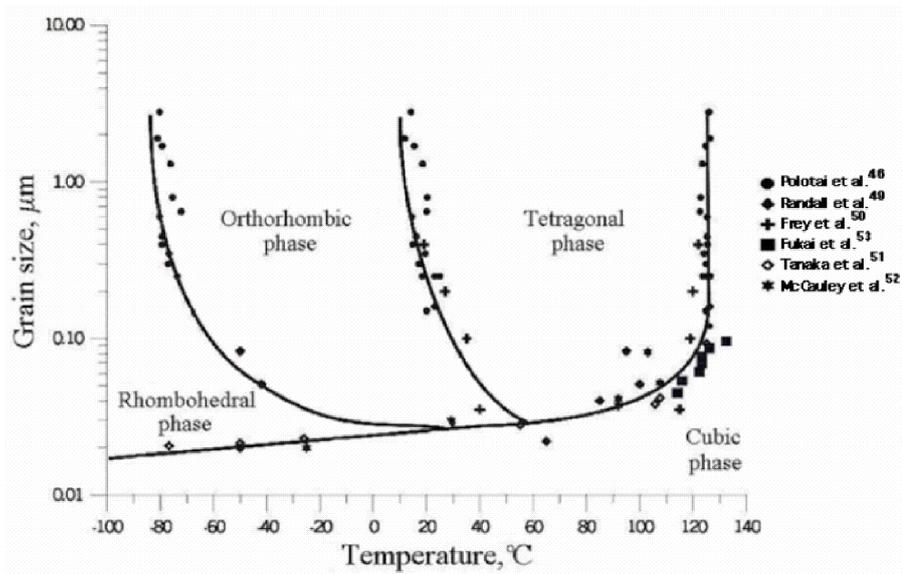


Figura 4.5: Estructura cristalina del titanato de bario según la temperatura para diferentes tamaños de grano [77].

4.3 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material que exhibe múltiples propiedades como semiconductor, piezoeléctrico, y piroeléctrico. Es ampliamente estudiado por sus propiedades ópticas, entre las que se encuentra su energía de brecha prohibida (gap, entre 3.1-3.4 eV a temperatura ambiente) [78–80]. Cristaliza en estructura hexagonal (wurzita) perteneciente al grupo de simetría C_{3v} y está clasificado como un óxido semiconductor II-VI. Su estructura (figura 4.6) está compuesta por planos monoatómicos de O^{2-} o Zn^{2+} coordinados tetraédricamente que se alternan a lo largo del eje de simetría hexagonal. Estos planos son los que originan las superficies polares, momento dipolar y polarización espontánea a lo largo del eje c . Las superficies polares son estables y planas, y normalmente conforman facetas de baja energía en cristalitas de ZnO e inducen al crecimiento anisotrópico, como en hilos, pilares y cintas de dimensiones transversales nanométricas.

Los valores de los parámetros de red a temperatura ambiente son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [81]. Es uno de los compuestos “más iónicos” de dicha familia debido a la diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno que produce un alto grado de ionicidad en su enlace.

Una de las propiedades físicas más importantes del ZnO es la de poseer el gap directo de 3.35 eV a temperatura ambiente mencionado anteriormente, que lo convierten en un excelente candidato para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, sensores de gas [82, 83], electrodos transparentes [84], transductores acústicos [85, 86], varistores [87], ventanas ópticas en paneles solares [88], dispositivos emisores de campo [89], conductores transparentes [84, 90], espintrónica, y en aplicaciones médicas. De estas aplicaciones es de especial atención su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas. Con propiedades eléctricas y ópticas únicas, tales como baja constante dieléctrica, alta estabilidad química, buen comportamiento fotoeléctrico y piezoeléctrico, y una estabilidad extrema de excitones debido a su alta energía de enlace ($\sim 60 \text{ meV}$). Esto último lo posiciona como excelente candidato para la realización de láseres de excitones a temperatura ambiente [91, 92].

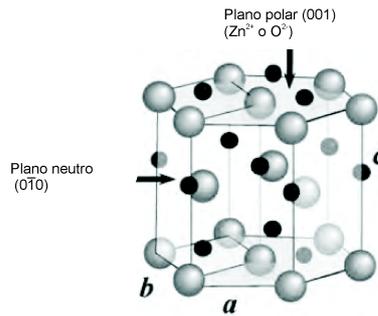


Figura 4.6: Celda unidad del óxido de zinc indicando un plano polar y uno no polar. Los cationes ZnO^{2+} están representados por esferas negras, mientras que los aniones O^{2-} están representados por las esferas grises.

Posee además una gran versatilidad en la preparación, ya sea en “bulk” o conformado en nanoestructuras. Generalmente, en láminas delgadas, el ZnO presenta conducción tipo n debido a deficiencias de oxígeno y a los iones intersticiales de Zn que actúan como donores en la red ZnO .

Además, trabajos recientes han reportado ferromagnetismo a temperatura ambiente en láminas de ZnO . Si bien no hay actualmente una interpretación acabada del fenómeno, se considera que defectos intrínsecos y extrínsecos juegan un papel muy importante en las propiedades físicas del ZnO [93].

4.4 Manganita de itrio ($YMnO_3$)

La manganita de Itrio $YMnO_3$ (YMO) pertenece a la familia de perovskitas $RMnO_3$ (R =tierras raras) que actualmente son el foco de numerosos estudios [94]. La fase YMO estabiliza en estructura hexagonal a temperatura ambiente, pero también puede obtenerse, en condiciones especiales (alta presión y alta temperatura), la fase metaestable ortorrómbica. Es bien conocido que las condiciones para obtener fases metaestables pueden conseguirse también en crecimientos de estos materiales sobre los sustratos adecuados [35].

Para la fase YMO ortorrómbica (o - YMO) se observa un comportamiento antiferromagnético (AF) a temperatura inferior a ~ 40 K, además presenta un comportamiento ferroeléctrico por debajo de ~ 30 K [95], siendo los parámetros de red $a=5.26$ Å, $b=5.85$ Å, $c=7.36$ Å (Pbnm). Mientras que para la fase hexagonal (h - YMO), con parámetros de red $a=b=3.61$ Å, $c=11.39$ Å, la temperatura de Neel (T_N , transición AF-PM) es de ~ 80 K, y la correspondiente a la transición paraeléctrico-ferroeléctrico es de ~ 900 K [96].

Recientemente, X. Marti *et al.* [97] presentaron un estudio de depósitos en sustratos de titanato de estroncio ($SrTiO_3$) con diferentes orientaciones consiguiendo así obtener la fase o - YMO diferentes texturas en la lámina. En la figura 4.7 se muestran sus resultados de depositar YMO sobre $(001)STO$, $(111)STO$, y $(110)STO$ consiguiendo así obtener $(001)o$ - YMO , $(101)o$ - YMO , y $(100)o$ - YMO respectivamente.

Se observa que acorde a la orientación del sustrato, se obtienen depósitos con monodominios cristalinos cuando el o - YMO es depositado sobre $(110)STO$, mientras que sobre $(001)STO$ y $(111)STO$ se obtienen dos y tres dominios estructurales respectivamente. Posibilitando así controlar la textura de la fase YMO ortorrómbica según el sustrato elegido.

En la figura 4.8 se ilustra las orientaciones que reciben los espines en la red cristalina de la fase o - YMO , reportada por Muñoz *et al.* [94].

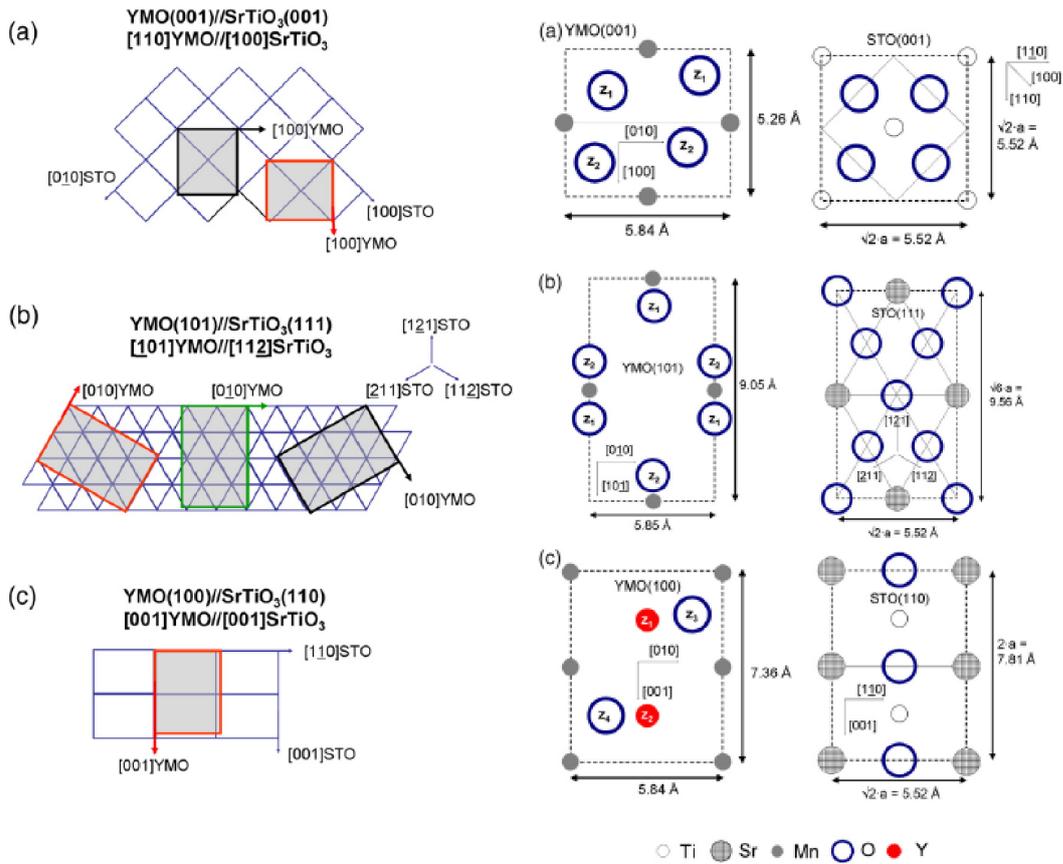


Figura 4.7: (Izq.) Orientaciones de crecimiento del *o*-YMO según la orientación del sustrato obtenidos por mediciones ϕ -scan. (Der.) Celdas unidades del *o*-YMO crecido sobre las diferentes orientaciones del sustrato [97]

Como se verá más adelante, esto indica que en la configuración del *o*-YMO elegida para el estudio de las bicapas del capítulo 8, los espines yacen en la interfaz YMO-LSMO, y además presentan un estado de bidominios cristalográficos por haber sido depositados sobre $(001)STO$.

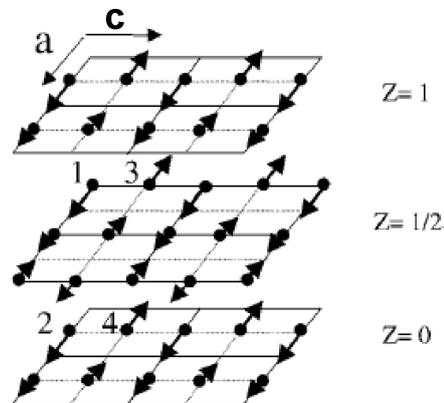


Figura 4.8: Estructura magnética en la fase *o*-YMO según los planos cristalográficos [94].

Hay actualmente una gran controversia respecto a ciertas propiedades físicas del *YMO* ortorrómbico en configuración como láminas delgadas. Por ejemplo, hay reportes que indican un comportamiento FM en determinadas condiciones de crecimiento [98], otros que es mas bien un comportamiento típico de vidrio de espín o WeakFM [99, 100]. Y además reportes que manifiestan que no hay un comportamiento ferroeléctrico en la fase ortorrómbica. Pero además, el estudio detallado del *YMO* no sólo posibilita comprender las propiedades fundamentales del comportamiento en sí del *YMO*, sino que dado que pertenece a la familia de manganitas perovskitas $RMnO_3$, pueden cambiarse drásticamente las propiedades magnéticas y eléctricas sin cambios significantes en la estructura cristalográfica del sistema.

4.5 Manganitas de (La(Ca, Sr)MnO₃)

Las manganitas de valencias mixtas con estructuras perovskita, de formula general $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ ¹, han sido extensamente estudiadas en los últimos 50 años por su interesante y complejo diagrama de fase [101]. Cambiando la concentración dopante (x) se obtienen la formación de diversas fases, pasando de un antiferromangético aislante a un ferromagnético metálico. La variedad de comportamientos físicos logrados vía esta sustitución química (tierras raras por cationes alcalino) hace de estos compuestos un interesante objeto de estudio debido a la posibilidad de “sintonizar” las propiedades físicas por la variación controlada de sólo un parámetro (x). Los principales efectos de la sustitución (AE), definida cuantitativamente por x , son la variación del número de electrones en la capa $3d$, el cambio de las distancias interatómicas y de los ángulos de enlace entre $Mn-O-Mn$ [102–104].

La manganita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), FM metálico con una temperatura de Curie (T_C) de ~ 350 K y magnetización espontanea de $M_S \sim 550$ emu/cm³, es un potencial candidato para compuestos magnetoeléctricos debido a su alta magnetostricción y su carácter de conductor eléctrico elimina la necesidad de utilizar electrodos externos.

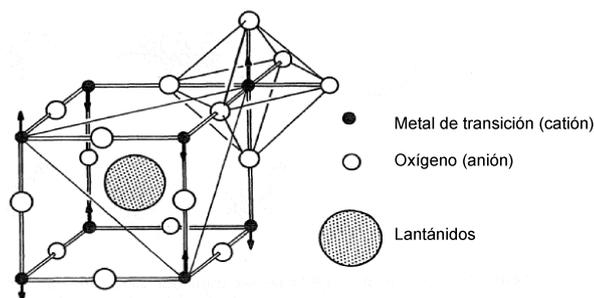


Figura 4.9: Modelo de estructura perovskita común a óxidos metal-pesado/metal de transición.

En la figura 4.10 se presenta el diagrama de fase magnético para distintas concentraciones de *La-Sr* [105]. Se incluye además el comportamiento eléctrico de cada fase y su estructura cristalográfica.

La otra manganita estudiada en el presente trabajo es la $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$ (LCMO), un FM semimetálico que posee una temperatura de Curie (T_C) de ~ 270 K y magnetización espontanea de $M_S \sim 400$ emu/cm³. En la figura 4.11 el correspondiente diagrama de fases a la distintas concentraciones de *La-Ca* [106].

Es evidente la fuerte dependencia de las propiedades físicas con respecto a la concentración

¹tierras raras (RE), catión trivalente que puede ser sustituido por un catión divalente alcalino (AE)

de $La-Sr$, lo que proporciona un alto grado de flexibilidad al momento de seleccionar las características del material.

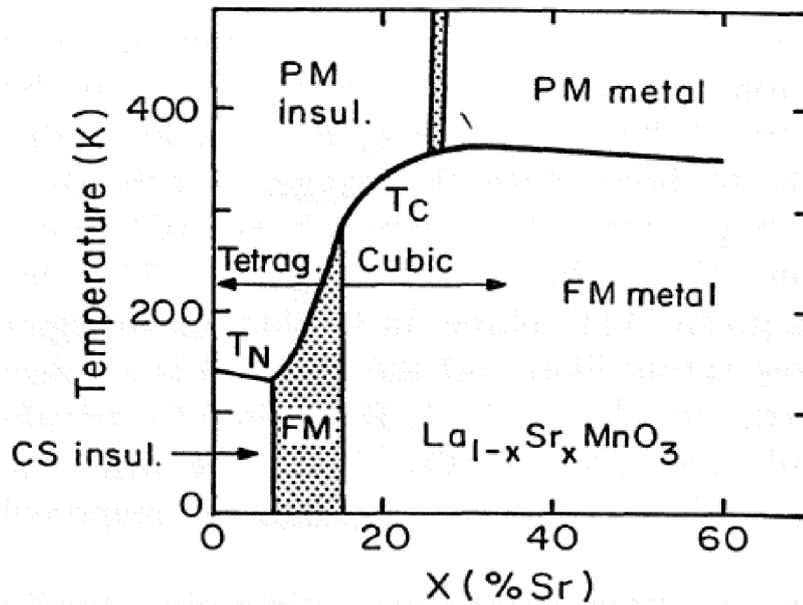


Figura 4.10: Diagrama de fases magnético producto de un estudio en monocristales de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [105]. PM y FM indican fases paramagnéticas y ferromagnéticas respectivamente, CS “cantado spin”. Se incluye además el comportamiento eléctrico de cada fase, y su estructura cristalográfica.

Estos estudios de fases fueron realizados sobre monocristales, por lo que es de esperar que surjan variaciones en el caso de deposiciones en películas delgadas o particulados nanoestructurados.

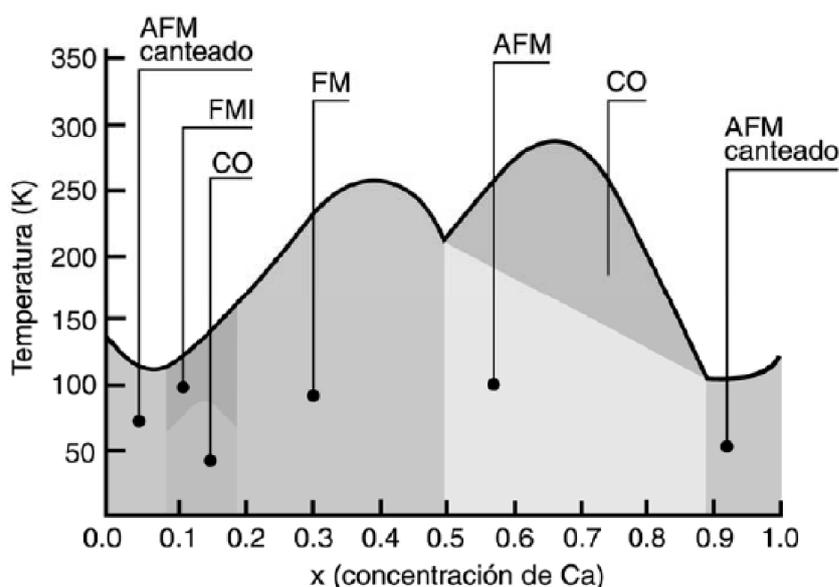


Figura 4.11: Diagrama de fases del sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ antiferromagnético cantedo (AFM cantedo), ferromagnético aislante (FMI), orden de carga (CO), antiferromagnético (FM) [106].

4.6 Cobalto

El cobalto es un metal de transición con comportamiento magnético que cristaliza en estructura hexagonal ($a=2.51\text{\AA}$, $c=4.07\text{\AA}$). La magnetización espontánea y temperatura de Curie son 1.82 T y 1398 K respectivamente.

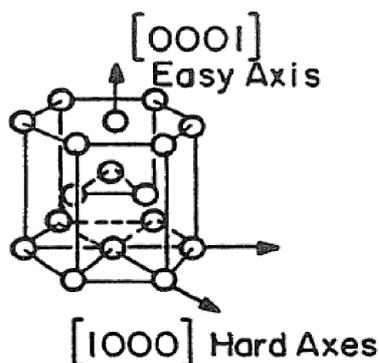


Figura 4.12: Estructura hexagonal compacta del Co , se indica además la dirección del eje de fácil magnetización.

Si bien su estructura en condiciones normales es hexagonal, es sabido también que ésta depende del tamaño de grano y la temperatura. E. Owen *et al.* [107] reportaron que para tamaños de grano chicos, entre temperatura ambiente y 723 K, el Co cristaliza en estructura cúbica centrada en las caras. Esto es una característica a tener en cuenta en la producción de láminas delgadas, ya que como se mencionó anteriormente, se han encontrado fases metaestables (en bulk) cuando su configuración pasa a ser en láminas.

Capítulo 5

Técnicas experimentales

5.1 Producción de láminas

Las láminas preparadas y caracterizadas que son presentadas en los capítulos 6 y 7 fueron realizadas utilizando el equipo de producción desarrollado y presentado en el capítulo 2. Mientras que las láminas presentadas en el capítulo 8 fueron preparadas por un equipo comercial perteneciente al Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo de la Universidad de Leipzig (Alemania) en colaboración con el Dr. Pablo Esquinazi.

El proceso de producción consta básicamente de los pasos descritos al final del capítulo 2. En la preparación del sustrato, el proceso de limpieza de todos los sustratos utilizado en el presente trabajo consistió en mantenerlos durante 15 minutos en acetona y ultrasonido, y luego de retirarlos, se limpia la acetona mediante etanol y flujo de aire. Posteriormente se expone el sustrato a un flujo de nitrógeno durante varios minutos para terminar con el secado. En este proceso es importante tener la precaución de que en cada etapa no se utilicen elementos metálicos en la manipulación ¹, ya que la simple manipulación con pinzas metálicas provoca una contaminación importante en muestras de baja señal magnética.

Para obtener una mayor precisión en la focalización del haz láser, se utilizó una lente con una gran distancia focal (40 cm), dispuesta sobre una guía numerada que permite modificar el área de focalización (*spot*) acorde a la fluencia necesaria para cada material. Con esto se consigue un spot circular, que puede calibrarse usando un papel fotosensible ubicado justo en la posición del blanco, contemplando siempre que la energía utilizada sea la que se empleará en el depósito.

La energía del pulso láser fue determinada con un sistema de detección calorimétrico *Control Vector H410 Astral Calorimeters de Scientech*, y el sistema óptico utilizado para llevar el haz láser hacia la superficie del blanco produce una reducción de sólo el 5 % en la intensidad de salida. En todos los casos, la energía informada en los capítulos siguientes se refiere a la energía medida sobre la ventana de ingreso del haz a la cámara de reacciones, donde se tuvo especial cuidado en que el láser haya alcanzado su estabilidad en el pulso.

Los blancos fueron previamente pulidos, y luego de ubicarlos en el portablanco, se procedió a la limpieza superficial de éste por medio de una serie de pulsos a la energía que se utilizó en la deposición subsiguiente, manteniendo también la velocidad de rotación que se usó en cada caso.

Una vez ubicado el blanco y el sustrato a la distancia deseada, se procedió a la evacuación de la cámara, utilizando un sistema de vacío CINDELVAC descrito en el capítulo 2. Posteriormente se inició el calentamiento del sustrato hasta la temperatura de deposición, aplicando el voltaje correspondiente al alambre resistivo, hasta alcanzar la temperatura deseada medida por

¹Estudios realizados por PIXE (Particle-induced X-ray emission) en sustratos sometidos a este procedimiento de limpieza indicaron que se provoca una contaminación de *Fe* menor a $2\mu\text{g/g}$ de muestra, con este bajo nivel de contaminación se consigue tener una precisión del orden de 10^7 emu en un magnetómetro SQUID.

una termocupla tipo K. Dejando estabilizar bien el sistema presión-temperatura, se preparó la atmósfera de crecimiento a la presión requerida según el caso, programando los valores de flujo correspondientes para mantenerla estable.

Concluido el depósito, se definió el tratamiento in-situ recibido posdeposición, y se comienza el enfriado.

Para el caso de la deposición utilizando el equipo industrial comentado anteriormente, el procedimiento es esencialmente el mismo, salvo que este sistema permite modificar también la forma del spot mediante rendijas ubicadas en la salida del haz láser, por lo cual se usaron spot rectangulares de $5 \times 15 \text{mm}^2$.

Evaporación térmica

Los depósitos de Co presentados en el capítulo 8 fueron realizados mediante la técnica denominada (ET) de evaporación térmica. En la figura 5.1 se ilustra esquemáticamente el equipo de ET.

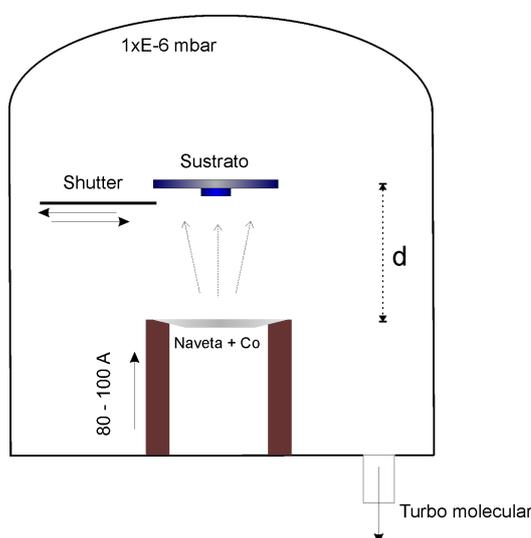


Figura 5.1: Diagrama esquemático del equipo para depósitos por evaporación térmica.

Una vez ubicada la muestra/sustrato a cubrir con *Co*, se ubica la naveta de tungsteno con el material a evaporar granulado, convenientemente en trozos bien pequeños para evitar la deformación de la naveta al calentarse. Una vez elegida la distancia naveta-sustrato (d en la figura mencionada), se realiza vacío hasta alcanzar 1.0×10^{-6} mbar, se cubre con el *shutter* el sustrato, y se procede a calentar la muestra elevando la corriente hasta alcanzar 100 A, rápidamente se abre el shutter durante un cierto tiempo según el espesor deseado ($\sim 10 \text{nm/s}$).

5.2 Técnicas de caracterización utilizadas

5.2.1 Difracción por Rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia y en la interferencia constructiva de

las ondas que están en fase como resultado de dicha interacción. Este fenómeno de difracción puede describirse mediante la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (5.1)$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre los planos (hkl), λ la longitud de onda de los rayos X utilizados, y θ el ángulo comprendido entre los planos y el haz incidente. Esto se ilustra en la figura 5.2, donde está representado un material cristalino ideal, siendo $2x=ML+NL$ la diferencia de camino óptico, con lo cual se producirá interferencia constructiva si se cumple que $2x = n\lambda$, del gráfico se desprende que $\sin(\theta) = x/d$, llegando así a la ecuación de la ley de Bragg.

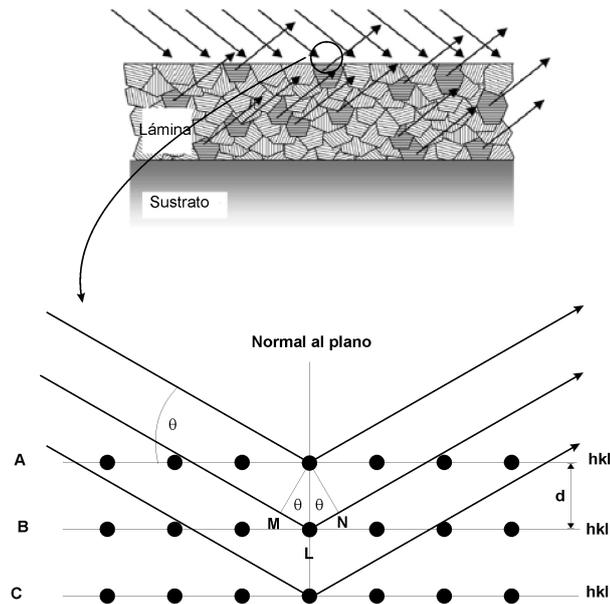


Figura 5.2: Difracción de los RX desde diferentes planos. Representación esquemática (arriba) del proceso de difracción en una muestra policristalina sus granos orientados aleatoriamente. Abajo, se ilustra la ley de Bragg con los planos de difracción hkl

Es claro entonces la dependencia del ángulo θ con la estructura del material, y la intensidad del pico depende del factor de dispersión atómico de cada átomo que compone la muestra. En general, cada uno de los átomos del material dispersan con amplitud proporcional al valor de su factor de dispersión y con una fase que depende de la posición del átomo.

Por lo tanto, la condición fundamental es que se trate de materiales cristalinos, ya que sin esto no habrá contribución significativa en la interferencia de las ondas salientes en el material, por lo que no lograría observarse ningún pico de difracción. Además la longitud de onda del haz incidente tiene que ser del orden de las dimensiones de la estructura cristalina, y la intensidad de dicho haz debe ser suficiente para lograr una interferencia constructiva significativa.

Configuración Bragg-Brentano (o de polvos)

En esta configuración, comúnmente empleada en polvos, la muestra rota junto al detector manteniendo fijo el haz incidente, con lo cual el detector recorre un ángulo $\theta/2\theta$ respecto al haz incidente (ver figura 5.3).

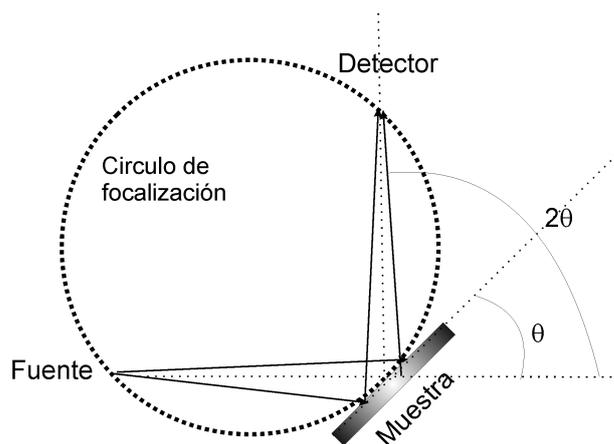


Figura 5.3: Esquema de la configuración Bragg-Brentano.

Salvo el estudio realizado sobre las muestras de ZnO dopado (ver sección 6.2), esta fue la configuración utilizada para la caracterización de los depósitos que se presentaran en los siguientes capítulos. Luego de un estudio detallado sobre las diferentes configuraciones experimentales, se pudo optimizar la adquisición de difractogramas. Se aumentó la colimación en la salida del tubo a fin de reducir la zona de irradiación por tratarse de muestras pequeñas, con lo que se consiguió reducir considerablemente la señal proveniente del entorno de la muestra (*background*). Y una apertura en las rendijas de entrada al detector para obtener una mayor cantidad de cuentas. Se usó 30 mA y 40 kV de intensidad de corriente y voltaje en el tubo respectivamente. Las muestras se ubicaron en un portamuestra especialmente diseñado para que los diferentes espesores del sustrato entre muestras no modifiquen la configuración óptima de mantener el depósito alineado horizontalmente con la guía del equipo.

Configuración a bajo ángulo

Con la configuración a bajo ángulo, se consigue evitar la difracción proveniente del sustrato, que en la mayoría de los casos posee una orientación preferencial, lo que provoca una fuerte intensidad debida a estos planos, dificultando el análisis del difractograma de la muestra en sí. Con la incidencia a bajo ángulo (figura 5.4), los rayos X recorren un camino más largo sobre la película y los picos del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino. Se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia fijo α (típicamente ente $1-5^\circ$) y 2θ variable.

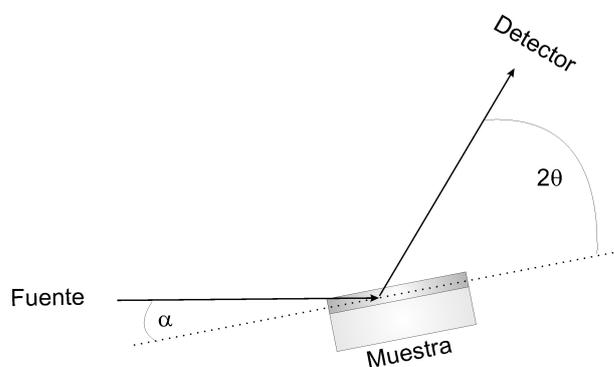


Figura 5.4: Esquema de la configuración a bajo ángulo.

Si se cumple que $\alpha \ll \theta$, la profundidad del análisis queda prácticamente fija durante el barrido. Además, realizando mediciones con distintos ángulos de incidencia y distintas longitudes de onda, es posible obtener información a distintas profundidades en la muestra, lo que se puede aprovechar para realizar perfiles de concentración de fases en función de la profundidad.

A diferencia de la difracción de polvos convencional con geometría $\theta/2\theta$, con la cual se observan planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, con la difracción de incidencia rasante se analizan planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

5.2.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de alta resolución que permite en pocos segundos dar información sobre la estructura y composición química de una casi cualquier material. Básicamente, el análisis consta en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra de interés, y luego recolectar la luz dispersada por ésta. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero producto de la interacción, una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia. Esta luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición de la muestra estudiada y es la que se conoce como dispersión Raman.

Los átomos que componen la materia están en constante movimientos vibracionales y rotacionales, siendo estos movimientos característicos del material en cuestión, por lo que al incidir el haz del láser sobre la muestra, gran parte de la energía la atraviesa, pero una parte muy pequeña es absorbida por el sistema (molécula o red cristalina), llevándolo así a un estado metaestable, que rápidamente decae emitiendo fotones.

Un diagrama ilustrativo del arreglo experimental para la adquisición de espectros es presentado en la figura 5.5, donde se observan los diferentes componentes para la adquisición de espectros.

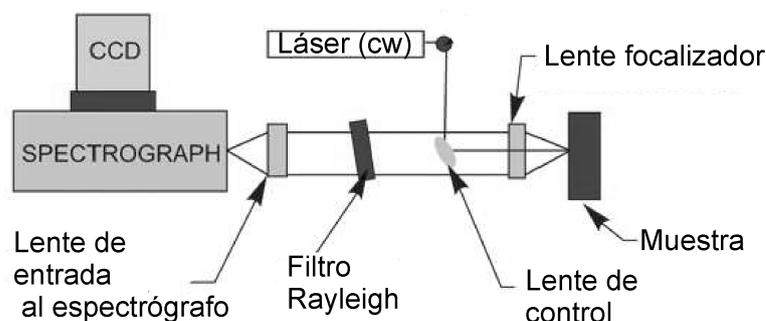


Figura 5.5: Diagrama esquemático del proceso de adquisición de espectros de dispersión Raman.

En los estudios Raman presentados en los siguientes capítulos se utilizó un equipo Raman LabRAM HR de HORIBA Jobin Yvon, con detector air Cooled CCD (1024×256 visible).

5.2.3 Espectroscopia de Emisión Óptica

Espectrómetro

En la figura 5.6 se muestra uno de los espectrómetros utilizados. La luz emitida por el plasma de ablación recolectada en la fibra óptica (la cual se conecta al espectrómetro a través de

un conector SMA (1)) ingresa al Slit (2) que es una apertura rectangular la cual esta montada directamente a continuación del conector SMA. El tamaño de la apertura regula la cantidad de luz que ingresa y controla la resolución espectral. A continuación del *Slit* se encuentra un filtro (3) el cual deja ingresar, al sistema óptico, la radiación de longitud de onda determinada para tal espectrómetro. El sistema óptico esta formado por un espejo colimador una red y un espejo focalizador. El espejo colimador (4) enfoca la luz entrante hacia la red la red del espectrómetro, la red (5) difracta la luz que llega del espejo colimador y esta es dirigida hacia el espejo focalizador (6) el cual focaliza la luz sobre el detector CCD (7) que convierte la señal óptica en una señal digital. Cada píxel del detector CCD responde a una determinada longitud de onda de la luz que golpea creando una respuesta digital

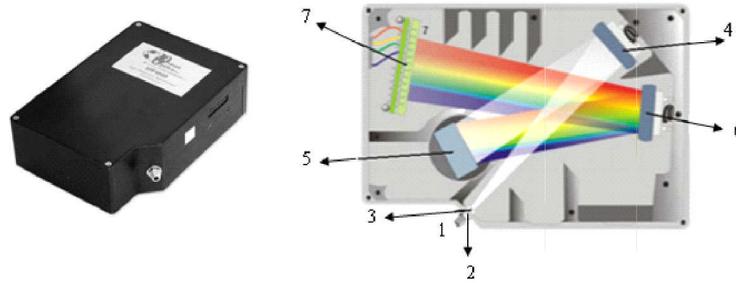


Figura 5.6: Espectrómetro utilizado en el análisis de la pluma de ablación.

Calibración del espectrómetro

Previo al análisis de los datos recolectados, se realizó la corrección por error curva respuesta del detector, siendo $\phi_0(\lambda)$ el espectro real, y $R(\lambda)$ la respuesta del detector, se tiene que el espectro detectado es $\phi_m(\lambda) = R(\lambda) * \phi_0(\lambda)$.

Para la calibración del espectrómetro HR-4000 (número de serie HR4C768 y rango de longitud de onda 200-420 nm) se tomo el espectro de una lámpara UV-visible, y se lo comparó con espectro verdadero de la lámpara, cuyos datos se obtuvieron de bibliografía. El cociente ($\phi_0(\lambda)/\phi_m(\lambda) = 1/R(\lambda)$) entre estos fue ajustado por:

$$y = y_0 + Ae^{\alpha x} \quad (5.2)$$

dando como resultado $y_0 = 0.22503$, $A = 2885843.3716$, $\alpha = -0.06287$

Y para calibración del espectrómetro HR-4000, (número de serie HR4C767 y rango de longitud de onda 400-620 nm), se tomo el espectro del sol y se lo comparó con espectro verdadero, cuyos datos se obtuvieron de bibliografía. En este caso el cociente entre estos fue ajustado mediante los polinomios:

$$y_1 = A + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4 \quad (400 - 480nm) \quad (5.3)$$

con $A = 18015.33588$, $B_1 = -158.28063$, $B_2 = 0.52086$, $B_3 = -7.60807 \times 10^{-4}$, $B_4 = 4.16197 \times 10^{-7}$.

$$y_2 = A + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 \quad (480 - 620nm) \quad (5.4)$$

con $A = 4.07505$, $C_1 = 0.02909$, $C_2 = -1.2985 \times 10^{-4}$, $C_3 = 1.2157 \times 10^{-7}$.

5.2.4 Microscopia de Barrido de Electrones

La técnica de adquisición de imágenes mediante el barrido de electrones (SEM por sus siglas en inglés), es usada para estudiar la superficie de los materiales. En la figura 5.2.4 se muestran esquemáticamente los procesos físicos involucrados en la adquisición. Los electrones emitidos por la fuente (electrones primarios) son acelerados y focalizados en la zona de interés, luego de su interacción con los átomos del material, ocurren una serie de fenómenos que son aprovechados para obtener imágenes e información de fase. La interacción con los átomos de la superficie produce la emisión de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BE), rayos X característicos, electrones Auger, entre otros. Por los SE se obtienen imágenes de muy alta resolución superficial de la muestra (de 1 a 5 nm), con la cual pueden obtenerse datos de topografía. Los retrodispersados permiten discriminar entre diferentes materiales, siempre que estos sean de número atómico relativamente diferentes para poder obtener un contraste.

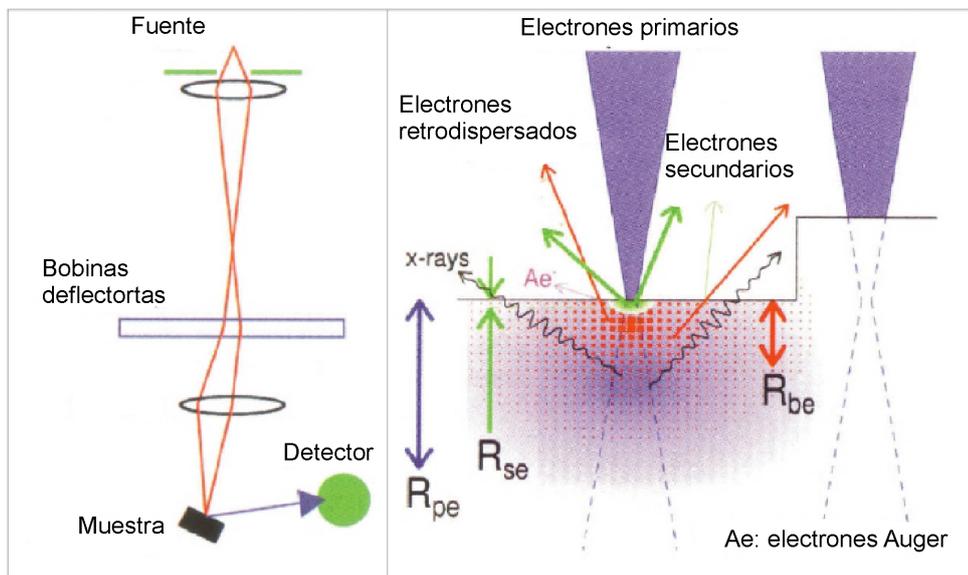


Figura 5.7: Diagrama esquemático del proceso de adquisición de imágenes mediante SEM y los procesos físicos involucrados. Se indican también las profundidades desde donde se obtiene información según el origen de los electrones.

5.2.5 Magnetometría

Magnetómetro por Muestra Vibrante

El magnetómetro de muestra vibrante fue desarrollado por S. Foner [36, 37], por lo que algunas veces es referido como magnetómetro de Foner. Se basa en el cambio de flujo en una bobina cuando una muestra magnetizada vibra a través de ésta (ver figura 5.2.5). La muestra, comúnmente un pequeño disco, es ubicada en el extremo de una varilla no magnética, y que en su otro extremo se fija a un vibrador mecánico. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una fuerza electromotriz (femi) en las bobinas captoras, la cual es proporcional a la magnetización de la muestra. Este arreglo de bobinas se observa esquematizado en la figura 5.2.5. El equipo es calibrado con una muestra conocida de similares características

a la muestra que se desea estudiar. Las frecuencias de vibraciones suelen estar por debajo de los 40 Hz y la amplitud de oscilaciones del orden de unos pocos milímetros.

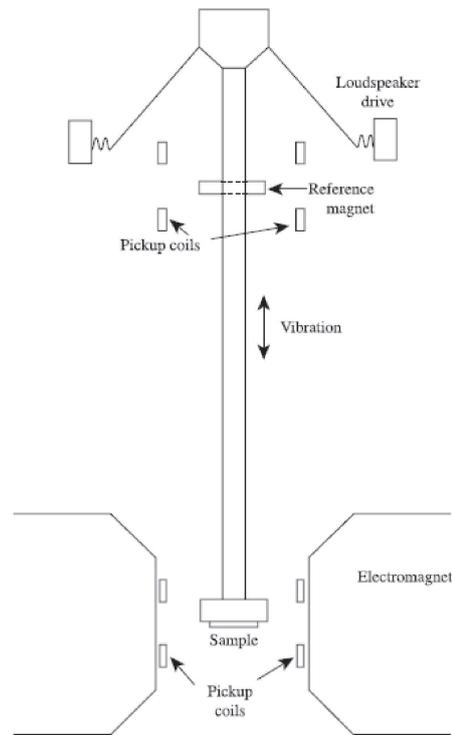


Figura 5.8: Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (o VSM).

Este magnetómetro es muy versátil y sensible, puede utilizarse para mediciones de muestras duras o blandas (magnéticamente hablando) y en los equipos comerciales se consigue una sensibilidad de hasta 10^{-5} emu (como dato, equivale a la saturación de $0.04 \mu\text{g}$ de Fe). También es posible adaptarse accesorios como por ejemplo controladores de temperatura, ya sea criostatos o calentadores.

SQUID

El SQUID (de sus siglas en inglés, Superconducting Quantum Interference Device) es el magnetómetro por excelencia en lo que refiere a la precisión o sensibilidad al momento de detectar la señal magnética. Un sensor SQUID consiste de dos superconductores separados por una lámina aislante delgada en la forma de dos junturas Josephson. En la figura 5.2.5 se presenta a modo ilustrativo el sensor SQUID con las junturas Josephson, y las bobinas captoras en presencia de la muestra.

La muestra es ubicada y centrada entre las bobinas captoras, luego con movimientos simétricos a lo largo, se provoca un cambio de flujo entre las bobinas que induce una corriente, la cual genera un cambio de flujo en el sensor SQUID que está conectado a las bobinas. Todo el sistema se encuentra en baño de helio líquido.

En este trabajo se utilizó un SQUID XL provisto por *Quantum Design* capaz de alcanzar campos de hasta 7.0 T en un rango de temperaturas de 2.0 - 380 K.

En la mayoría de los depósitos estudiados en el presente trabajo, la señal diamagnética del sustrato-portamuestra en las mediciones magnéticas era significativamente mayor en comparación con las de las propias muestras, por lo que se sustrajo esta señal restando la pendiente negativa

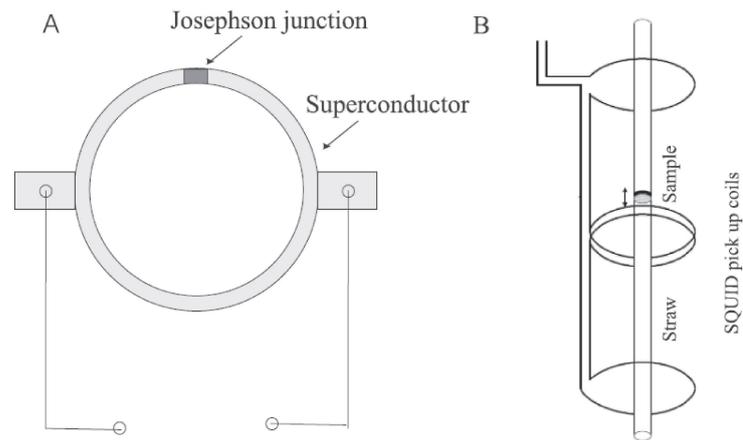


Figura 5.9: (A) Esquema del SQUID, y (B) de las bobinas captoras en relación a la posición de la muestra [38].

del DM, obteniendo como resultado sólo la señal correspondiente al comportamiento FM. Es decir, si $M_m(H)$ corresponde a los datos medidos, se obtiene la pendiente de los puntos a campos altos (zona de saturación), M_{DM} , y se obtienen los valores correspondientes al comportamiento FM mediante:

$$M_{FM}(H) = M_m(H) - M_{DM}(H) \times H \quad (5.5)$$

Cabe destacar que en este caso, también se sustrae la señal paramagnética si la hubiere, ya que, siendo la contribución $DM \gg PM$, puede estar esta última contemplada en el ajuste.

Capítulo 6

Láminas delgadas de ZnO puro y dopado con Al - Mn

En la sección 4.3, se mencionó sobre el amplio espectro de aplicaciones tecnológicas que presenta el ZnO . Además, es uno de los semiconductores que mayor interés a despertado como potencial sistema magneto-diluido (DMS de sus siglas e inglés). En éste capítulo se expondrán los resultados de la producción y caracterización de láminas de ZnO puras y con diferentes dopantes (Al y Mn).

6.1 Depósitos de ZnO puro

El estudio del crecimiento de ZnO puro estuvo focalizado en el efecto de la fluencia del láser sobre las propiedades físicas de los depósitos, caracterizandolos mediante las técnicas de DRX, SEM y Transmitancia.

6.1.1 Detalles experimentales

Se utilizó un láser de *Nd-YAG Big Sky Laser* en su segundo armónico ($\lambda = 532$ nm), con un ancho de pulso de $\tau = 6$ ns y tasa de repetición de 10 Hz, para el crecimiento de láminas de ZnO puro a cinco fluencias diferentes, 0.4, 1.0, 1.5, 2.1, y 3.2 J/cm^2 focalizando el haz en un spot de $0.015cm^2$. El depósito se realizó sobre vidrio, y la presión de oxígeno durante el crecimiento y la temperatura del sustrato fue de 100 mTorr y 350 °C respectivamente. El tiempo de deposición fue de 11 minutos en las cinco muestras, por lo que se espera espesores del orden de 60 nm ($\sim 0.08\text{\AA}/$ pulso). Concluido el depósito, se enfrió lentamente (ver sección 2.1.3) en una atmósfera de 50 Torr de oxígeno de alta pureza (99.96 %).

Los blancos de ZnO puro fueron preparados utilizando polvo comercial (99%), luego del prensado por 600 MPa, se obtuvieron pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro, que posteriormente recibieron un sinterizado a 1200 °C durante 5 hs. en atmósfera de aire.

El estudio estructural se realizó mediante la técnica DRX y espectrometría Raman. La morfología fue estudiada mediante imágenes SEM y se tomaron espectros de transmisión en el rango UV-visible-IR.

6.1.2 Resultados y discusión

Análisis morfológico y estructural.

Difractometría por RX.

En las figuras 6.1 y 6.2 se presentan los difractogramas de los blancos y depósitos respectivamente obtenidos utilizando radiación $Cu_{K\alpha}$ en la configuración convencional $\theta/2\theta$ (ver sección 5.2.1). Junto al difractograma de los blancos se incluyó la ficha *PCPDF*(790208) [108] correspondiente al ZnO , con lo cual se pone de manifiesto, no sólo la estructura cristalina de dichos blancos, sino que los blancos no presentan fases espurias.

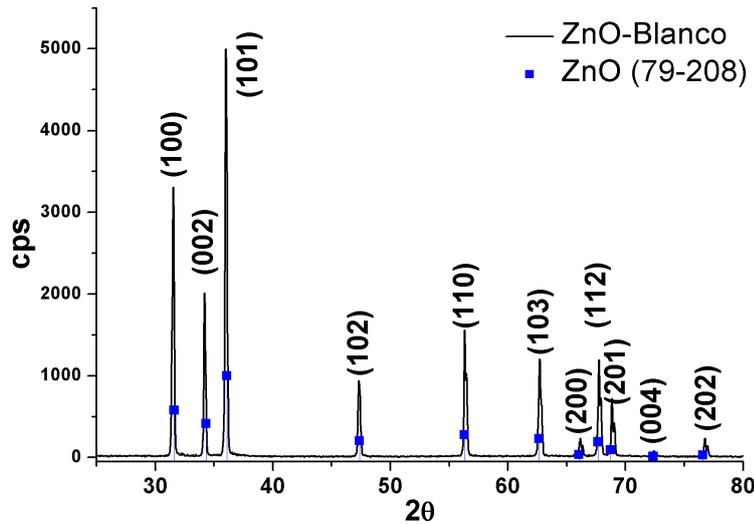


Figura 6.1: Difractograma del blanco de ZnO y la correspondiente ficha *PCPDF*.

De los difractogramas correspondientes a las láminas depositadas se observa que para la fluencia $0.4 J/cm^2$ no se obtuvo la fase esperada, mientras que para las demás fluencias hay un marcado crecimiento preferencial en los planos (002). Esto es un hecho notable ya que han sido depositadas sobre un sustrato amorfo, por lo tanto, las condiciones de deposición encontradas son suficientes para orientar el ZnO , sin necesidad de tener un sustrato orientado para que actúe como guía como ocurre en la mayoría de los casos.

Los tamaños de dominio coherentes para los rayos x (comúnmente denominados tamaño de cristalito) fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer [109, 110]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{ps}\cos(\theta)} \quad (6.1)$$

donde L_{hkl} es el espesor promedio de los cristalitos en la dirección normal a los planos reflectores (hkl), $K = 0.94$ es la constante de Scherrer¹, λ la longitud de onda de la radiación utilizada, B_{ps} es el ancho a la mitad de la altura del pico en 2θ corregido por el ensanchamiento debido al instrumental², es decir, $B_{ps} = ((FWHM)^2 - B_0^2)^{1/2}$, siendo el $FWHM$ el ancho a la altura mitad medido desde el pico considerado, y $B_0 = 0.002 rad$ el ensanchamiento debido al instrumental para nuestro equipo de RX. Con lo cual, es considerado al valor L_{hkl} como un

¹La cual depende de la forma y de la distribución de tamaños de los cristalitos, comúnmente se toma 0.94 para cristalitos esféricos y simetría cubica.

²Errores sistemáticos posibles debidos al ancho finito y altura de la rendijas colimadoras, distribución de longitudes de onda de los rayos X, penetración de la radiación bajo la superficie de la muestra, etc.

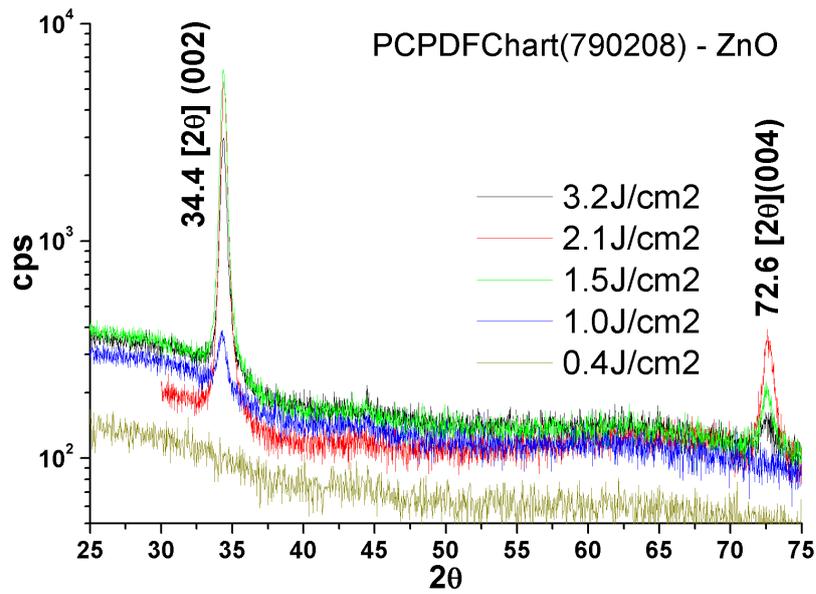


Figura 6.2: Diffractogramas de ZnO según la fluencia del láser

“diámetro” promedio de los cristalitas. Los resultados del ajuste indicaron que las diferentes fluencia del láser durante el crecimiento provocó cambios significantes en el tamaño de cristalito, siendo este de $(15 \pm 1)nm$ en todas las muestras, pero sí una marcada reducción frente a los cristalitas en configuración bulk, ya que en el blanco el tamaño promedio de éste fue de $(57 \pm 4)nm$.

Espectroscopia Raman.

Ya fue mencionado en la sección 4.3 que el del ZnO cristaliza en estructura wurzita hexagonal (grupo de simetría C_{6v}). La teoría de grupos predice los modos de vibración de los fonones correspondientes a las simetrías $2E_2$, $2E_1$, $2A_1$ y $2B_1$ [111,112]. Los dos modos B_1 son inactivos en Raman, mientras que los dos modos E_2 ($E_2(high)$, $E_2(low)$) son modos monoplares activos. El modo de baja frecuencia E_2 está asociado con las vibraciones de la subred del Zn , mientras que el modo E_2 de alta frecuencia involucra los átomos de oxígeno [113]. Los modos polares A_1 y E_1 se dividen en fonones ópticos transversal y longitudinal (comúnmente denominados TO y LO respectivamente), y son también activos. La vibración fonónica A_1 está polarizada paralela al eje c , mientras que la correspondiente a la vibración E_1 está polarizada perpendicular al eje c .

Mediante un láser de iones de Ar ($\lambda = 514.5$ nm) se obtuvieron los espectros Raman en la región de $70-650$ cm^{-1} de los blancos utilizados y de cada uno de los depósitos obtenidos. Para evitar el calentamiento en la muestra y la posible modificación de la fase estudiada, se utilizó baja potencia en el láser, filtrando al 10% el haz incidente durante 10 s, y con una resolución de $2cm^{-1}$ (sección 5.2.2). En todos los casos los espectros fueron tomados a temperatura ambiente y con incidencia normal a la superficie de la muestra.

Los espectros Raman de las láminas para 3.2 J/cm^2 , 1.5 J/cm^2 , 1.0 J/cm^2 y 0.4 J/cm^2 son presentados en la figura 6.3, donde se incluyen también los correspondientes al blanco y al sustrato (vidrio).

Al igual que lo obtenido por DRX, la muestra de baja fluencia no mostró evidencia de la presencia de la fase ZnO , sólo se observa el sustrato. Para las demás muestras se realizó un ajuste para determinar los corrimientos Raman mediante el software comercial *PeakFit*

4.0, luego de la sustracción de la línea de fondo, los espectros fueron deconvolucionados con funciones de picos *VoigAmp* de forma y anchos variables.

En la tabla 6.1 se exponen los resultados para las frecuencias de los modos de activación para el blanco y los diferentes depósitos. Además se incluyen resultados obtenidos por diferentes autores en láminas de *ZnO* producidas por la técnica Sol-gel [114] y nanorods [115], en este último se considero el depósito obtenido a 500 °C.

Tabla 6.1: Frecuencias de modos de activación de blancos y depósitos. Se incluyen además resultados presentados por S. Yahia *et al.* [114] y V. Gupta *et al.* [115], correspondientes a láminas de *ZnO* por sol-gel y a nanorods respectivamente.

	Blanco	3.2 J/cm^2	1.5 J/cm^2	1.0 J/cm^2	ZnO [114]	ZnO [115]
$E_2(low)$	101	83	80	81	—	98
$A_1(TO)$	383	389	376	385	380	—
$E_1(TO)$	410	—	—	—	414	—
$E_2(high)$	439	433	431	431	444	438
LM	—	473	471	472	—	475
UM	—	565	563	563	—	571
$E1(LO)$	586	596	596	596	583	—

Respecto al blanco, los dos picos más altos pueden ser asignados a las frecuencias E_2 , y los de menor intensidad a las vibraciones $A_1(TO)$, $E_1(TO)$ y $E1(LO)$ (ver tabla 6.1). La presencia de este último pico suele asociarse comúnmente a vacancias de oxígeno [116–118]. Además se observan picos debidos a procesos multifotónicos de segundo orden (indicados como *SO* en el gráfico) [118, 119]. Todas las frecuencias vibracionales están en total concordancia con lo reportado para el *ZnO* en bulk [120, 121].

Para los depósitos, dentro de la precisión del instrumento, no se observan cambios significativos entre las láminas crecidas a distintas fluencias, pero sí muestran un notable corrimiento respecto al material en volumen (blancos), lo cual puede estar indicando la presencia de deformaciones y/o pérdida estequiométrica. El corrimiento del modo $E_2(high)$ hacia frecuencias menores, desde 439 cm^{-1} a 433 cm^{-1} , puede estar indicando la presencia de una distorsión en la red [116, 122] como consecuencia de un efecto de interfaz entre sustrato y depósito³. Mientras que el ensanchamiento pronunciado del modo $E_2(low)$ podría estar indicando que la mayoría de los defectos intrínsecos presentes en las láminas se deben al *Zn* y no al oxígeno [123].

En las láminas, se observan también otros dos picos bien marcados, los correspondientes a las frecuencias $\sim 473\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 571\text{ cm}^{-1}$ (LM y UM en el gráfico y tabla), que pueden ser atribuidos a frecuencias vibracionales superficiales que son observables cuando el tamaño de cristalitos es mucho menor a la longitud de onda de la radiación [124]. V. Gupta *et al.* [115] reportaron la presencia de estos modos de vibración en nanorods de *ZnO*, depositados también por DLP, y mantenían también una alineación del eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato de *Si*. Los autores atribuyen esto al incremento proporcional del área que se obtiene debido a la configuración en nanorods, donde los efectos superficiales se hacen más preponderantes.

Cabe aclarar que si bien hay fuertes indicios para suponer que los picos LM y UM corresponden a frecuencias vibracionales superficiales, el presente estudio no es suficiente, y sería

³Si bien los sustrato son amorfos, presentan irregularidades en la superficie (ver imagen 6.6) que pueden provocar deformación en las primeras capas del depósito

necesario complementarlo con otras técnicas para poder aseverarlo.

Además, corroborando lo obtenido por DRX, la orientación preferencial de las láminas se ve también reflejada en la reducción/desaparición del pico correspondiente a $E_1(TO)$ (410 cm^{-1}), característica típica de sistemas orientados [115,123].

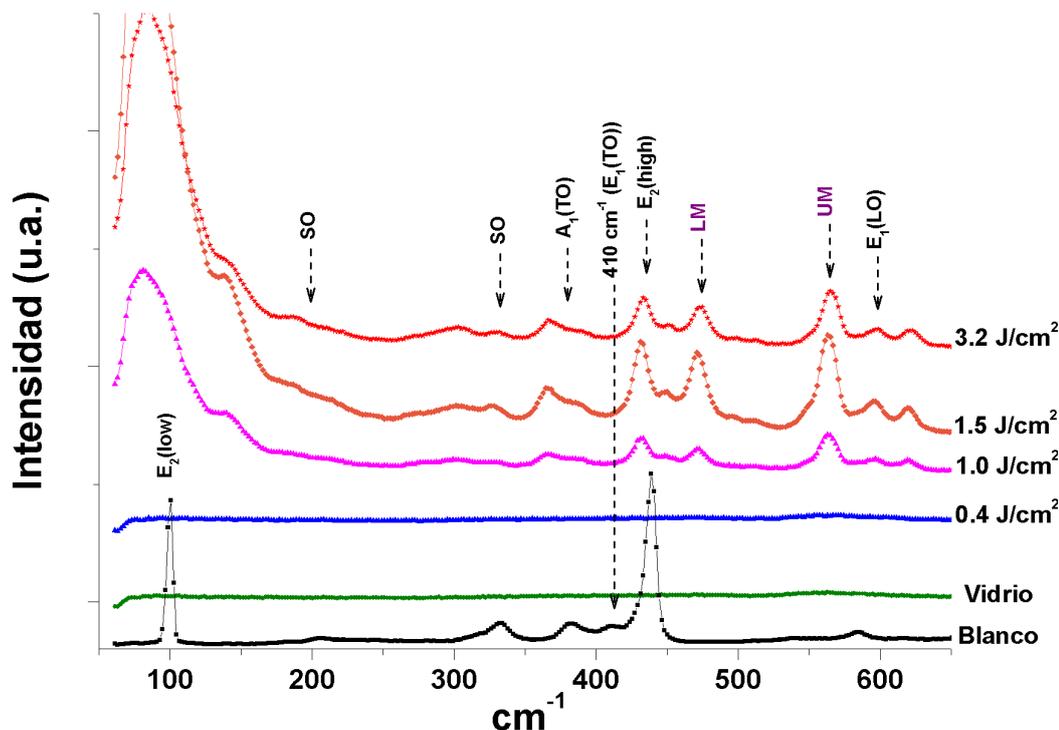


Figura 6.3: Espectros Raman de blancos, sustrato y láminas de ZnO depositado según la fluencia del láser.

Imágenes SEM.

Se obtuvieron micrografías de la superficie de cada muestra con el objetivo de analizar la influencia de la fluencia del láser en la morfología de las láminas. Las figuras 6.4 y 6.5 muestran los resultados obtenidos por SEM (sección 5.2.4) para las distintas fluencias del láser, en todos los casos se obtuvieron superficies suaves con escasos aglomerados no mayores a 200 nm. De las imágenes se puede conjeturar que un aumento de fluencia provoca un leve incremento en la rugosidad, siendo más notable el aumento del tamaño y número de huecos en la superficie, mientras que a fluencia menores se observa un empaquetamiento compacto. Lo cual estaría indicando que para $\lambda=532\text{ nm}$ y 3.2 J/cm^2 no se alcanza el régimen de *splashing* responsable de un mayor granulado en el depósito.

Para determinar las características morfológicas del sustrato (vidrio comercial), se tomaron imágenes de éste en la zona que se mantuvo cubierta por el anillo contenedor durante el crecimiento de la lámina. En las figuras 6.6 se muestra dicha imagen y su correspondiente depósito en la zona inmediatamente próxima. Esto pone en evidencia la morfología del vidrio, y además, que el crecimiento es altamente homogéneo también en zonas periféricas, comúnmente menos favorecidas por las características intrínsecas de la técnica de DLP.

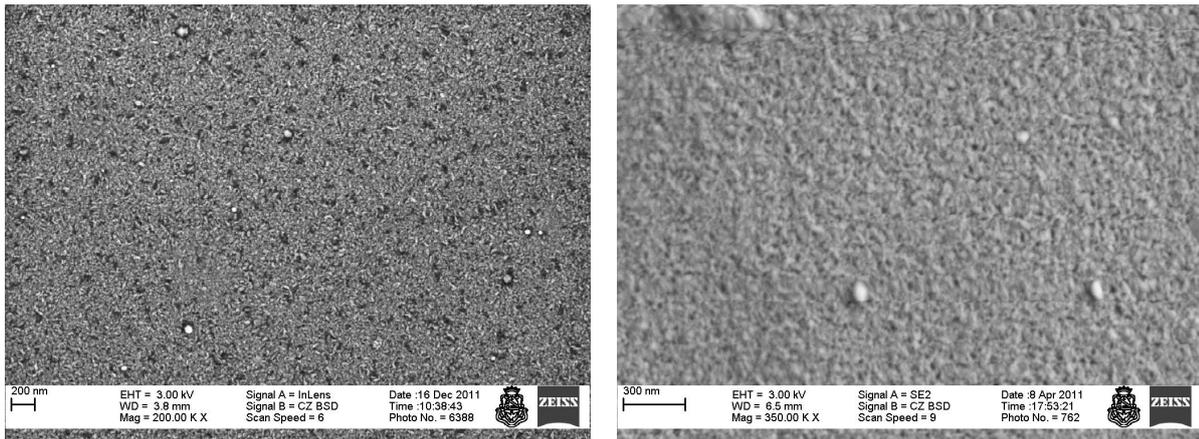


Figura 6.4: Imágenes SEM de los depósitos utilizando 3.2 J/cm^2 (izq.) y 2.1 J/cm^2 (der.) de fluencia del láser.

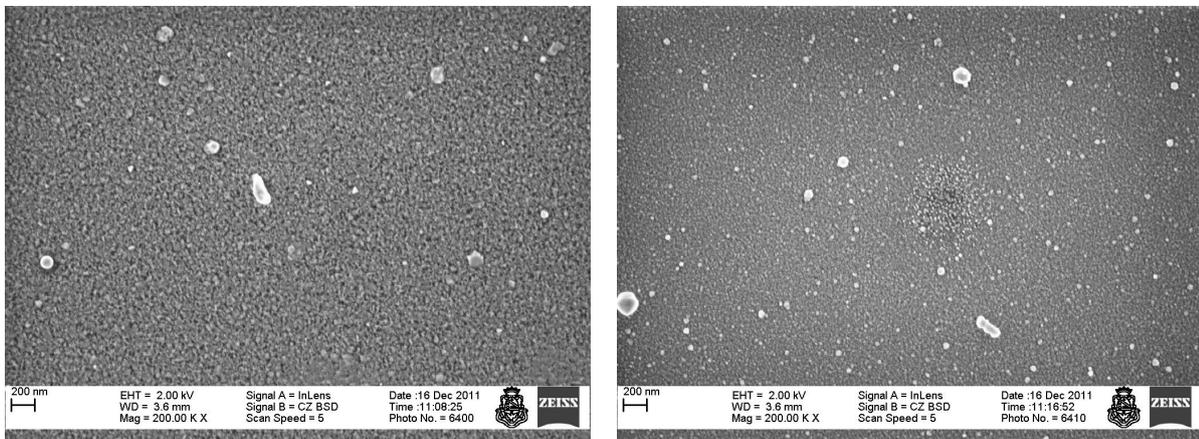


Figura 6.5: Imágenes SEM de los depósitos utilizando 1.5 J/cm^2 (izq.) y 1.0 J/cm^2 (der.) de fluencia del láser.

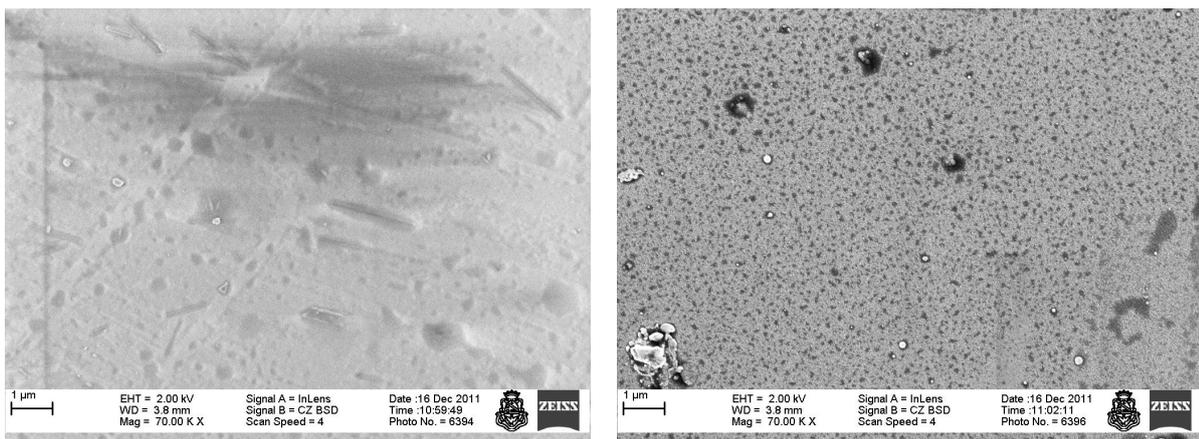


Figura 6.6: Imágenes SEM del sustrato (izq.) y lámina (der.) correspondientes al depósito por 3.2 J/cm^2 .

Transmisión en ZnO según la fluencia del láser

Las intensidades de transmisión se tomaron considerando incidencia normal mediante un espectrofotómetro UV-Infrarrojo cercano. En la 6.7 se presentan los respectivos espectros para

cada muestra. El aspecto ondulado de las curvas están relacionadas a múltiples reflexiones de la radiación entre los diferentes medios (vidrio, ZnO , aire), la diferencia de fases e interferencia. La diferencia de fase de las reflexiones dependen del espesor de la lámina, del índice de refracción, y de la longitud de onda. Inserto en el mismo gráfico se muestran graficados los valores mínimos, para 378 nm, en la transmitancia de las láminas según la fluencia del láser. Un ajuste de estos datos indicó un claro decaimiento exponencial, usando como función de ajuste $T(\psi) = T_0 + Ae^{-\psi/\tau_0}$, siendo ψ la fluencia del láser, se obtuvo como resultado los valores $T_0=27\pm 6 J/cm^2$, $A=97\pm 6 J/cm^2$, y $\tau_0=1.2\pm 0.2 cm^2/J$.

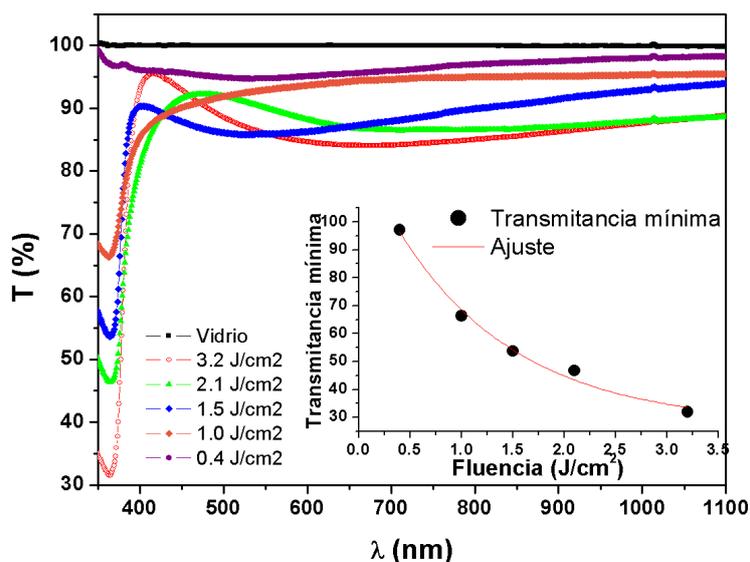


Figura 6.7: Espectros de transmisión de ZnO según la fluencia del láser. Inserto en el mismo gráfico se muestra el decaimiento exponencial de la transmitancia respecto a la fluencia del láser.

Si bien no se determinaron espesores en estas láminas, es ya conocido que un incremento en la fluencia provoca un incremento en la tasa de deposición (espesor $\propto S^2\psi$, siendo S el área del spot [16]). Esto se ve manifestado en un incremento en la absorción de la radiación incidente en las muestras depositadas a mayor fluencia del láser.

La muestra crecida a $0.4 J/cm^2$ prácticamente no presentó absorción, y en las restantes la mayor absorción se observó a los 378 nm. La transmisión promedio en todas las láminas está entre 95%-85% en el rango 400-1100 nm.

Las características de las curvas de transmitancia en estas muestras imposibilitan implementar el método conocido como de la *envolvente* desarrollado por R. Swanepoel [125], que permitiría entre otras cosas determinar espesores y constantes ópticas. Ya que requiere la presencia de al menos dos máximos (o mínimos) consecutivos en la transmisión, lo cual está fuera de los límites de medición del equipo utilizado.

6.2 Depósitos de ZnO dopados con Al y Mn

Otro de los sistemas estudiados fueron láminas de ZnO dopadas con Al y Mn . Como se mencionó anteriormente, estos óxidos semiconductores, conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (DMS) presentan propiedades únicas para gran cantidad de dispositivos y aplicaciones en magneto óptica.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones mediante DRX y magnetometría SQUID de depósitos de *ZnO* dopados.

6.2.1 Detalles experimentales

Las láminas fueron depositadas a partir de blancos producidos por el método cerámico convencional de los sistemas *Zn - Mn - O* y *Zn - Mn - Al - O* partiendo de óxidos precursores en polvo *ZnO*, *MnO₂* y *Al₂O₃*. Se mezclaron polvos de *ZnO* y óxido de aluminio (*Al₂O₃*) de tal manera de obtener un 3% de *Al* y se homogeneizó la mezcla en un molino de atrición con posterior secado y tamizado, obteniendo así el blanco denominado *BM1*. Con el mismo procedimiento, se sintetizaron blancos mezclando polvo de dióxido de manganeso (*MnO₂*) de manera de obtener un 2% y 5% atómico de manganeso, consiguiendo así los blancos *BM2*(*ZnO*+2%at.*Mn*), *BM3*(*ZnO*+2%at.*Mn*+3%wt.*Al*), y *BM4*(*ZnO*+5%at.*Mn*+3%wt.*Al*) respectivamente. Cada uno de éstos polvos fueron prensados mediante 600 MPa formando así pastillas de 10 mm de diámetro y de 2 mm de espesor aproximadamente, usando alcohol polivinilo al 3% como aglutinante. El proceso de sinterizado se llevó a cabo en aire a 500 °C durante 9 hs. (la velocidad de calentamiento fue 3 °C/min)), condiciones necesarias para evitar perder la fase magnética [126].

Para los depósitos se utilizaron las condiciones de crecimiento optimizadas en el *ZnO* puro, con un láser Nd:YAG *Big Sky Laser Quantel CFR*, (532 nm, 6 ns, 10 Hz, y fluencia 1.6 J/cm² por pulso). Para *M1*, correspondiente al blanco *BM1*, se utilizaron 410 °C, 150 mTorr de temperatura del sustrato y presión de oxígeno (99.96%), mientras que para las restantes se utilizó 440 °C, y 100 mTorr respectivamente. El tiempo de deposición fue de 40 minutos para *M1* y de 30 minutos para *M2*, *M3*, *M4* (correspondientes a los blancos *BM2*, *BM3*, *BM4*).

Los sustratos utilizados fueron de *SiN* de 0.25cm² de área, compuesto por *Si(100)* con una capa de 10 nm *SiO₂* (por oxidación térmica) y otra de 150 nm de nitruro de silicio (*Si₃N₄*). Concluido el depósito, se estabilizó la presión de oxígeno en 100 Torr y posteriormente fue enfriado inmediatamente.

Es importante destacar que durante el preparado y la manipulación para las caracterizaciones tanto de blancos como de las láminas, se mantuvo especial cuidado en evitar el contacto con elementos metálicos que pudieran provocar la contaminación magnéticas, dado la baja magnetización que se espera en estos materiales DMS.

El estudio cristalográfico se realizó mediante difracción de RX usando dos configuraciones diferentes, la convencional ($\theta/2\theta$) descrita anteriormente para las muestras de *ZnO* puro, y la denominada a bajo ángulo, aconsejada para el estudio de láminas delgadas (sección 5.2.1). El comportamiento magnético fue estudiado mediante un SQUID para distintas temperaturas y un campo máximo de 2.0 T.

6.2.2 Resultados y discusión

Estructura Cristalográfica

En la figura 6.8 se presentan los difractogramas correspondientes a los blancos más representativos, y los correspondientes a los depósitos utilizando la configuración a bajo ángulo (sección 5.2.1). En todos los blancos, como era de esperar, la fase predominante es la *ZnO*, en el caso del blanco *BM1*, se observa también la espinela *ZnAl₂O₄* (Gahnita) debido al dopaje de 3% atómico de *Al*. Para el caso de *BM2* (no presentado aquí), además del óxido de zinc, se encontraron los óxidos de manganeso *Mn₃O₄* y *MnO₂*. En los restantes (*BM3* y *BM4*)

aparecen estas cuatro fases juntas.

Si bien la técnica de bajo ángulo es la configuración óptima para películas delgadas, no se encontraron diferencias significativas con los obtenidos en la configuración convencional $\theta/2\theta$. Éstos resultados se muestran en las figuras 6.9 para los depósitos *M1* y *M2*, y en las figuras 6.10 los correspondientes a las muestras *M3* y *M4*. Esto manifiesta que, gracias al arreglo experimental, en el equipo de RX, desarrollado e implementado en el presente trabajo, es posible obtener resultados de gran precisión con equipos para polvos, sin necesidad de recurrir a equipos menos convencionales para bajo ángulo.

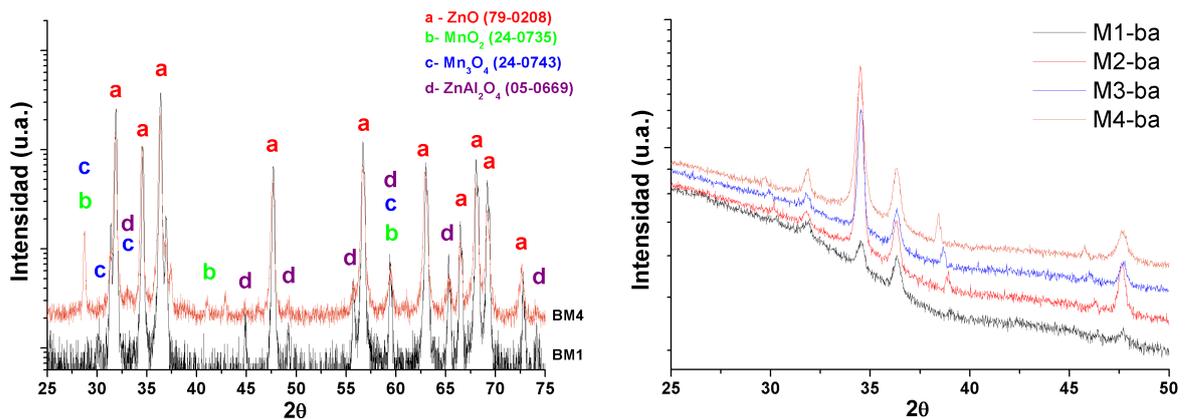


Figura 6.8: (izq.) Difractogramas correspondientes a los blancos *BM1* y *BM4* donde se indican las fases presentes. (der). Difractogramas correspondientes a las láminas utilizando la configuración a bajo ángulo.

Los difractogramas presentan una clara concordancia con la ficha ICSD94002 del *ZnO* [108], indicando un crecimiento policristalino. Se observan también los picos correspondientes a la difracción de la radiación K_β del ánodo por parte de la familia de planos $(00l)$ del sustrato, y a la K_α del tungsteno emisor de electrones⁴, que si bien son fuertemente filtradas, la gran orientación del sustrato utilizado da lugar a que sean en este caso considerables. El bajo porcentaje de dopado en los blancos imposibilita obtener información vía DRX, pero como se ve más adelante, la presencia de fases magnéticas es evidente.

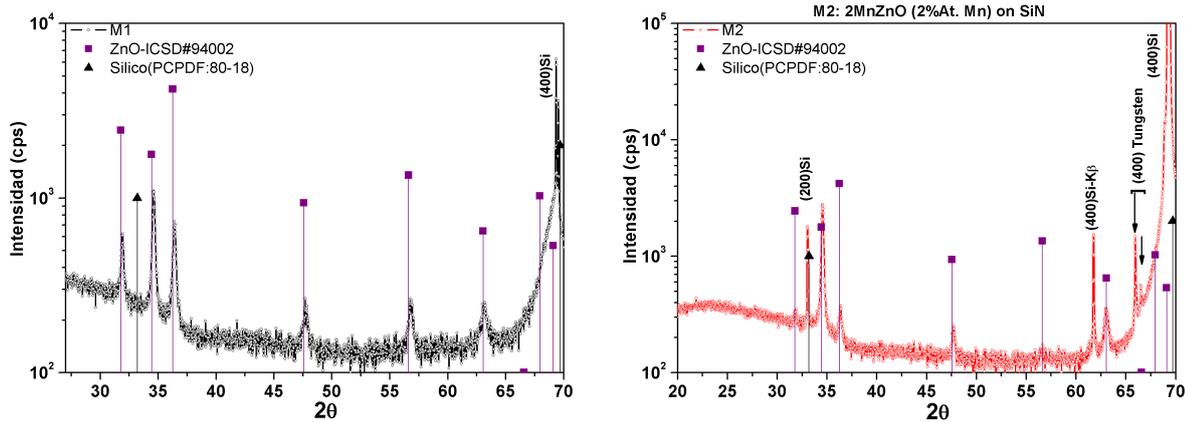
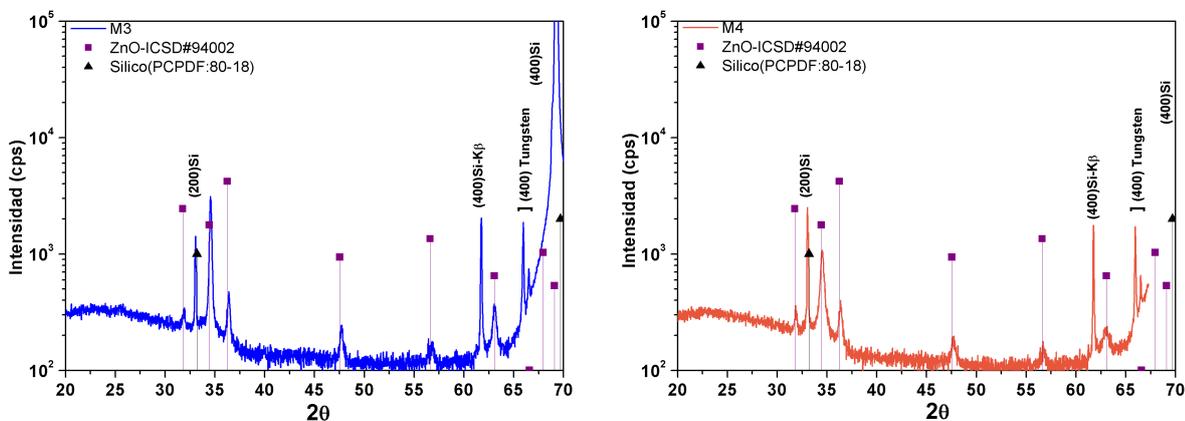
Comportamiento Magnético

Utilizando un magnetómetro SQUID se realizaron mediciones de magnetización para campos de hasta 2.0 T en un rango de temperatura entre 5 y 300 K. Los ciclos de histéresis son presentados en las figuras 6.11 y 6.12 para las muestras *M1* y *M2* respectivamente, y en las figuras 6.13 y 6.14 los correspondientes a las muestras *M3* y *M4* respectivamente. En todos los casos se sustrajo la señal diamagnética (y paramagnética si la hubiere (sección 5.2.5) proveniente del sustrato⁵. Las cuatro muestras presentaron un comportamiento ferromagnético en el rango de temperaturas entre 5 K y 300 K.

El caso más notable de estos resultados es el comportamiento FM típico que se observa en la muestra *M1*, *ZnO* dopado únicamente con elemento no magnético como el *Al*. El uso de *Al* como dopante para el estudio de semiconductores ferromagnéticos tiene esencialmente dos ventajas;

⁴Generalmente esta intensidad es más notable en tubos de RX con muchas horas de uso.

⁵Los valores de magnetización son estimados considerando una tasa de deposición de 0.08 Å por pulso, lo que da como resultado espesores de 200 nm para *M1* y de 150 nm para las restantes.

Figura 6.9: Difractogramas correspondientes a las muestras $M1$ y $M2$ Figura 6.10: Difractogramas correspondientes a las muestras $M3$ y $M4$

no posee momento magnético neto (en estado iónico o metálico), y su segregación no conduce a fases espurias con respuesta magnética. Actualmente hay una fuerte controversia respecto al origen del ferromagnetismo en el ZnO dopado con elementos no magnético. Los primeros reportes sobre ferromagnetismo a temperatura ambiente en el ZnO dopado con elementos no magnéticos fueron realizados por Coey *et al.* [43], indicando su origen en la formación de bandas impurezas interactuantes con los orbitales d localizados. Posteriormente Ma *et al.* [127] presentaron estudios realizados en nanocristales (NCs) de ZnO en una matriz amorfa $ZnO - AlO_3$, donde encontraron un incremento en la magnetización con el aumento del porcentaje de Al , además de una dependencia con el tamaño de los NCs y con el tiempo de recocido. Por lo cual ellos proponen que el origen del ferromagnetismo es debido a defectos superficiales de los NCs de ZnO en la matriz amorfa.

De igual manera, A. Sundaresan *et al* [128, 129], manifiestan que el origen del ferromagnetismo es debido a espines de electrones desapareados los cuales tienen origen por las vacancias de oxígeno en la superficie de los NCs de ZnO . Otros reportes sobre el efecto de recocido en vacío en láminas de ZnO cubiertas con láminas de Al [130], y sobre sistemas nanoestructurados [131], indicaron que el ferromagnetismo podría ser causado por alteraciones de la estructura electrónica del Zn y Al . Esto pone de manifiesto que los detalles de los mecanismos físicos de la transferencia de carga para explicar el ferromagnetismo a temperatura ambiente del ZnO dopado esta actualmente bajo discusión.

En el caso de la muestra $M1$, los resultados de DRX no mostraron la presencia de fase

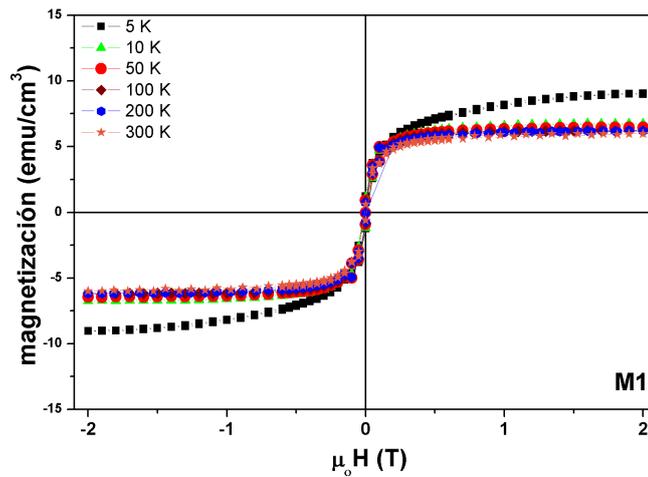


Figura 6.11: Ciclos de histéresis para la muestra *M1* ($ZnO + 3\%Al$) tomados a distintas temperaturas.

secundaria, y los valores de momento magnético (ver figura 6.16 der.) obtenidos están un orden de magnitud por encima de la precisión conseguida con el equipo SQUID y las condiciones experimentales implementadas⁶. Con lo cual es posible considerar que el ferromagnetismo en $ZnOAl$ no proviene de fases espurias ni de contaminación en la preparación, siendo además un comportamiento propio de la configuración en lámina delgada, ya que su correspondiente blanco no presentó comportamiento magnético alguno [126]. Estudios más específicos (por ejemplo, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)) son necesarios para poder dilucidar los mecanismos físicos que originan tal ferromagnetismo en estas muestras.

Respecto a las muestras dopadas con Mn , existe también una fuerte controversia en la interpretación de los resultados. Estudios teóricos realizados por T. Dielt, *et al.* [132] predijeron la existencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente en muestras de ZnO dopadas con Mn en un porcentaje pequeño. Posteriormente una gran cantidad de trabajos experimentales corroboraron sus predicciones en sistemas de $Zn_{1-x}Mn_xO$ preparados por diferentes técnicas [133–135]. Pero contrariamente a lo encontrado en sistemas laminares, numerosos autores han reportado que estos sistemas en bulk no presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente [136–138]. Estas controversias en las observaciones promueven la discusión acerca de la naturaleza intrínseca del ferromagnetismo en $ZnOMn$.

Con Mn como dopante, si bien los difractogramas no muestran fases secundarias, las posibles fases impureza que se pueden encontrar son, Mn metálico, óxidos binarios y ternarios, y Mn_3O_4 . Las dos primeras quedan descartadas porque su comportamiento es AF, y la fase Mn_3O_4 , si bien presenta comportamiento FM; su temperatura de Curie es de 46 K, por lo cual no puede ser la causante del ferromagnetismo a temperatura ambiente observado [139].

Recientemente, estudios presentados por M. Saleem *et al.* [140] en $Zn_{95-x}Mn_{0.05}Al_xO$ ($x=0,0.05,0.1$) mostraron un incremento significativo en la magnetización con el aumento de Al . La sustitución de Zn por iones de Mn podría ser la causa principal de la presencia de interacciones ferromagnéticas. Acorde a la teoría RKKY (Ruderman Kittel Kasuya Yoshida [35]), estas interacciones FM en materiales DMS surgen de interacciones de intercambio entre electrones espin-polarizados localizados (por ejemplo e^- de los iones Mn^{2+}) y espines de conducción [140]. Dado que los portadores libres (e^-) cumplen un rol primordial en la estabilización de la fase

⁶Recordando lo presentado en la sección 5.2.5 sobre las condiciones de preparación y manipulación, es posible obtener niveles de contaminación magnética menores a $2 \mu emu$.

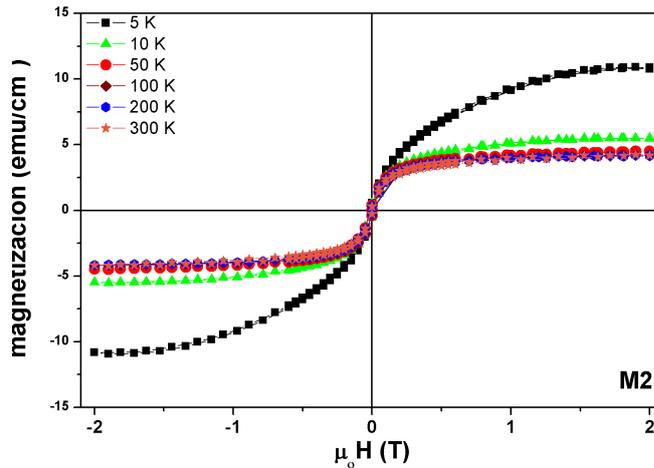


Figura 6.12: Ciclos de histéresis para la muestra $M2$ ($ZnO + 2\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.

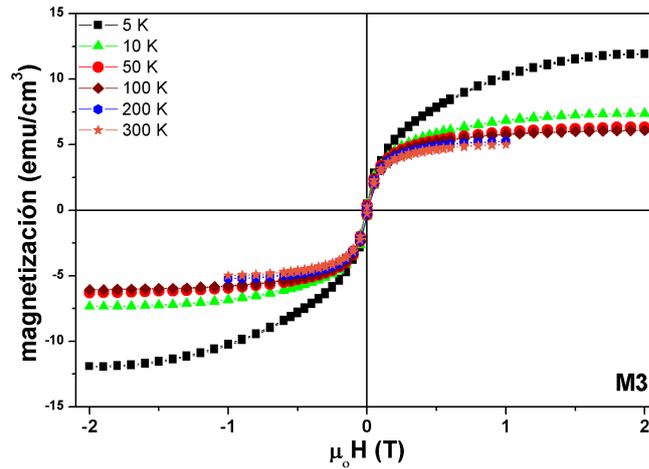


Figura 6.13: Ciclos de histéresis para $M3$ ($ZnO + 3\%Al + 2\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.

ferromagnética en el ZnO dopado, los autores antes mencionados, realizaron mediciones de propiedades eléctricas encontrando una disminución de la resistividad con el incremento en la sustitución de Al . Lo que indica que el dopaje con Al tiene un efecto directo en la concentración de portadores libres, corroborando que el incremento en la magnetización puede ser atribuido a la variación de portadores libres, y por consiguiente, evidencia directa de interacciones RKKY.

Los ciclos de histéresis de las cuatro láminas obtenidos a 5 K son presentados en la figura 6.15, es evidente la influencia que tiene el incremento del Mn sobre la magnetización de las láminas.

En la figura 6.16 se muestran las curvas de *zero field cooling - field cooling* (ZFC-FC)⁷ para las cuatro muestras, indicando una tendencia similar entre las muestras $M1$ y $M4$, y entre las muestras $M2$ y $M3$. Si bien es marcada la diferencia en la curva ZFC a baja temperatura,

⁷Esto es, se enfría la muestra hasta 5 K a campo nulo, luego se aplica un campo (H_{FC}) y comienza a calentarse hasta temperatura ambiente (RT). Para la curva FC el procedimiento es enfriar desde RT pero en presencia del H_{FC} .

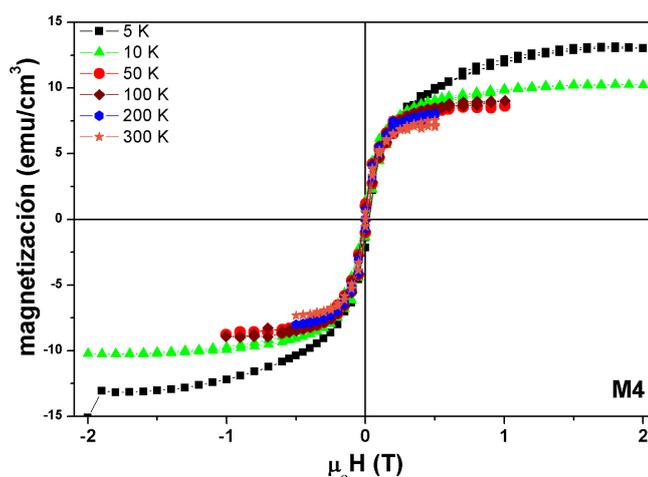


Figura 6.14: Ciclos de histéresis para M_4 ($ZnO + 3\%Al + 5\%Mn$) tomados a distintas temperaturas.

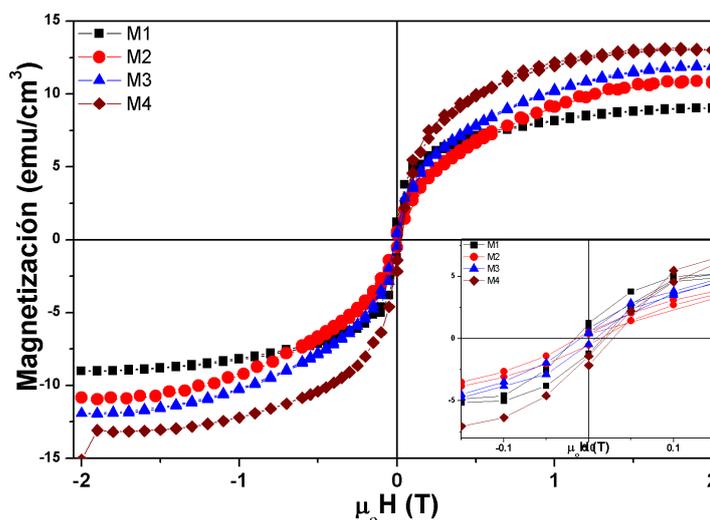


Figura 6.15: Comparación de los ciclos de histéresis para cada lámina tomados a 5 K. Inserto en el mismo gráfico se encuentra un ampliación de la zona a bajo campo, mostrando los valores de campo coercitivos.

la comparación entre muestras no es directa, el hecho de que la temperatura de Curie este por encima de la temperatura ambiente (de la cual se comenzó el enfriado) hace que en estas mediciones haya una fuerte dependencia con la historia magnética de la lámina.

En la figura 6.17 se muestran los valores correspondientes a coercitividad, momento de saturación, y remanencia para las cuatro muestras. El campo coercitivo presenta un comportamiento complejo, se observa una tendencia similar en $ZnOAl$ ($M1$) y $ZnMn$ ($M2$), mientras que el agregado de Al en la muestra $M3$ provoca una reducción en $H_C(T)$ pero mantiene la tendencia con la temperatura. Sin embargo, la muestra $M4$ modifica la tendencia con la temperatura, presentando un significativo cambio a bajas temperaturas.

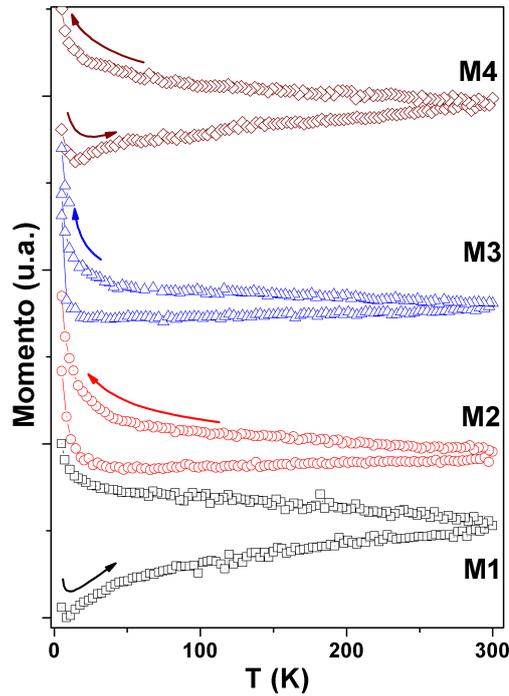


Figura 6.16: Comparación de las curvas ZFC-FC para cada lámina (FC = 0.025 T).

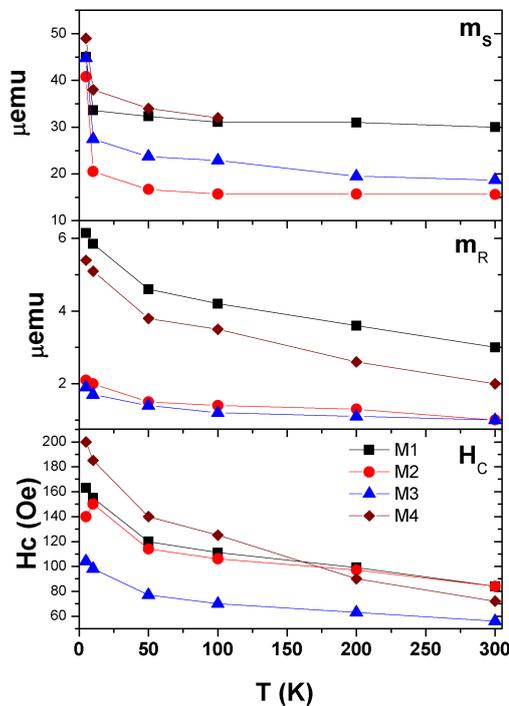


Figura 6.17: Coercitividad, momento de saturación y remanencia para cada una de los depósitos.

6.3 Conclusiones

Se obtuvieron exitosamente láminas de ZnO con una alta orientación preferencial en los planos (00l) aún habiendo utilizado sustratos amorfos. La influencia de la fluencia del pulso

láser sobre las características del depósito fue corroborada mediante diversas técnicas. Por DRX y Raman se determinó la fluencia mínima para obtener la fase, y la orientación preferencial conseguida. Y además, los espectros Raman mostraron picos que pueden asociarse a frecuencias superficiales, lo cual puede ser un indicativo de la presencia de estructuras nanométricas que ubican a los fenómenos superficiales como preponderantes.

En base a los estudios en láminas de ZnO puro se realizaron depósitos considerando dopantes de Al y Mn . Todas las muestras presentaron un comportamiento típico de un ferromagneto. Con el aumento del porcentaje de los dopantes se encontró un aumento en la magnetización, mientras que en lo que respecta a la coercitividad, se observó un comportamiento complejo en función al incremento del porcentaje de dopantes.

La optimización conseguida en el arreglo experimental del difractómetro mostró que es posible utilizar la metodología convencional implementada en el estudio de polvos sin necesidad de recurrir a equipos específicos para el desarrollo de la técnica de bajo ángulo.

Capítulo 7

Laminados compuestos por *BaM* – *BTO*

En la actualidad hay un gran interés por encontrar materiales multiferroicos magnetoeléctricos con alto grado de acoplamiento (capítulo 3). Los multiferroicos artificiales son los que están mejor posicionados para esto, y dadas las características magnetostrictiva y piezoeléctrica de la ferrita de bario y el titanato de bario respectivamente, se dispuso realizar el estudio preliminar con estos materiales, considerando su caracterización individual en la configuración de lámina delgada, y posteriormente el material compuesto en multicapas.

En este capítulo se presentan los resultados de depósitos bicapas de ferrita de bario y titanato de bario, para los cuales se realizaron estudios de optimización y caracterización de fases individuales.

7.1 Estudio espectroscópico de la pluma de ablación

Uno de los principales objetivos de las técnicas de crecimiento de láminas delgadas es poder replicar en la capa depositada la estequiometría del blanco utilizado (ver sección 1.2.1). En función de este objetivo resulta importante controlar las especies emitidas durante la ablación encontrando las condiciones que aseguren valores estables de las especies emitidas. La fluencia del haz del láser es uno de los parámetros más relevantes para controlar dicha estabilidad, y para determinar la fluencia óptima puede observarse la emisión del plasma (sección 5.2.3), que puede ser caracterizada basándose en el ancho e intensidad de las líneas de emisión medidas. Estas líneas de emisión son características del material eyectado durante la ablación permitiendo diferenciar las especies presentes. Además, estas líneas características presentan una dependencia en la emisión con la energía del pulso de láser utilizado que resulta de gran utilidad al estudiar la dinámica del proceso de ablación.

A fin de determinar los efectos del tiempo de sinterizado en los blancos respecto de las fluencias umbral y crítica de ablación, se realizaron diferentes tratamientos térmicos (TT) en blancos de ferritas de *Ba/Sr*, que posteriormente fueron analizados espectroscópicamente.

Se prepararon tres blancos de ferrita de *Ba/Sr* comercial con distintos tratamientos térmicos, una calcinada por 24 hs. a una temperatura de 1000 °C (*T2*), otra calcinada por 48 hs. a 1200 °C (*T3*), y la restante no tratada térmicamente (*T1*). El calcinado de cada muestra se realizó en una atmósfera de aire y fueron enfriadas con una rampa de 1 °C por minuto. La composición estructural de cada uno de los blancos fue determinada por difracción de RX en la configuración $\theta/2\theta$ utilizando un ánodo de *Cu*.

Para los estudios del plasma de ablación se utilizó un láser de *Nd:YAG Spectra-Physics Quanta Ray INDI-HG* con longitud de onda de 532 nm, el ancho de pulso y la tasa de repetición de 10 ns y 10 Hz respectivamente, considerando fluencias entre $0.1\text{-}3.1\text{ J/cm}^2$ por pulso, manteniendo un spot de área $0,0054\text{ cm}^2$.

Los espectros fueron tomados a presión atmosférica, utilizando para la recolección de la emisión del plasma dos espectrómetros *Ocean Optics HR400* (ver sección 5.2.3), con redes para trabajar en el rango de 200-400 nm y 400-600 nm respectivamente. Ambos espectrómetros fueron utilizados con una rendija de entrada de 25 mm lo que les permite trabajar con una resolución de 1 nm .

La cámara de ablación se dispuso de tal manera que entre el haz del láser y la lente colectora del espectrómetro haya un ángulo de 90° , es decir, el haz del láser incide con un ángulo de 45° respecto de las superficie del blanco, y la emisión del plasma es colectada con ese mismo ángulo, como se ilustra en la figura 7.1.

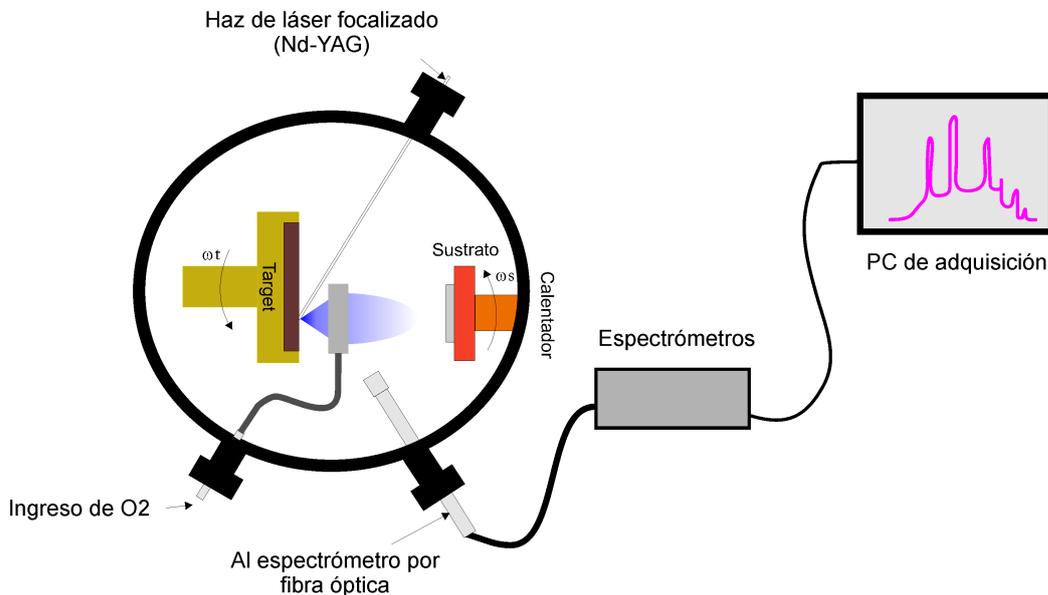


Figura 7.1: Esquema de la configuración experimental para tomar los espectros de la pluma de ablación

Los resultados de la difracción de RX de los blancos están en la figura 7.2, en los que se observó una leve disminución en los picos obtenidos y un leve ensanchamiento de los mismos como producto del crecimiento de grano provocado por tratamiento térmico. Mediante la formula de Scherrer (ec. 6.1), se determinaron los tamaños de dominio coherente de los granos para cada blanco, variando desde $59\pm 2\text{ nm}$ a $71\pm 2\text{ nm}$ con el incremento en el tiempo de recocido.

Para la caracterización espectral de la pluma, las emisiones fueron registradas y promediadas en el rango de 200-600 nm, utilizando 1 ms de tiempo de integración y 20 pulsos láser con el objetivo de tener una buena relación señal/ruido.

En la figura 7.3 se presentan los espectros de cada blanco según la fluencia. Se seleccionó una región acotada para poder visualizar mejor la dependencia de la emisión con el TT.

La fluencia umbral (ψ_0) es considerada la energía por unidad de área mínima que se necesita para producir la ablación del material, mientras que la fluencia crítica (ψ_C) es considerada como fluencia para la cual se consigue estabilizar el proceso de remoción en el blanco respecto

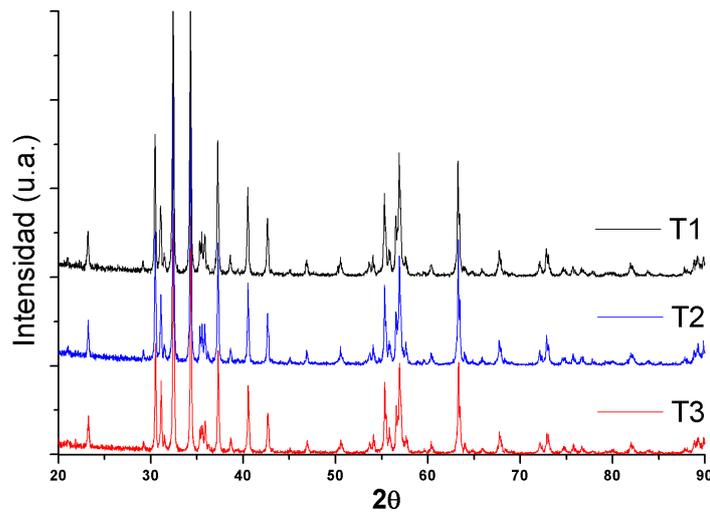


Figura 7.2: Difractogramas de los blancos $T1$, $T2$ y $T3$

a la energía del láser. Con lo cual se logra que no haya dependencia significativa entre material removido y fluencia del láser, reduciendo efectos de posibles variaciones de energía en la superficie del blanco durante el proceso de deposición.

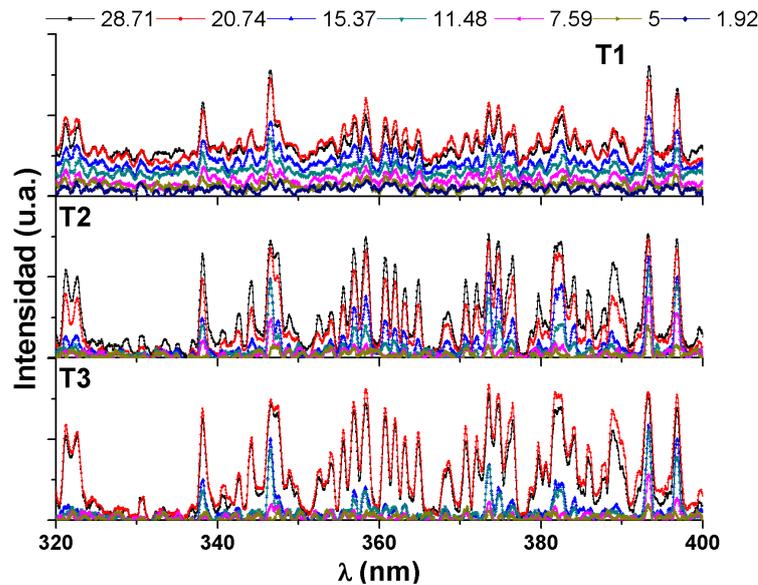


Figura 7.3: Espectros de la pluma de ablación para los blancos $T1$, $T2$ y $T3$

Con el fin de determinar ψ_0 y ψ_C para la cual se estabilizan las emisiones de las especies de la pluma, se consideró la intensidad total emitida para cada fluencia en cada uno de los blancos. Estos datos están representados en la figura 7.4.

Para el caso del blanco sin TT, es evidente que el umbral de ablación es mucho menor que los otros dos, lo cual explica también por que, en este blanco no se alcanza nunca (al menos no con $\psi < 3.1 J/cm^2$) la meseta que indica la zona estable en la emisión. Sin embargo, para los dos blancos con TT no hay diferencias significativas, alcanzando el umbral de ablación en ambos para una fluencia de por pulso de $0.5 J/cm^2$, y para fluencias mayores a $1.5 J/cm^2$, puede considerarse una emisión estable [25].

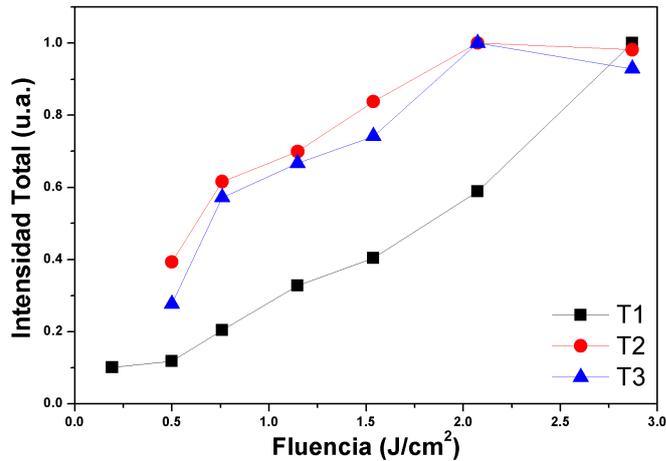


Figura 7.4: Intensidad total normalizada según la fluencia para cada blanco. Los valores indicados en la parte superior del gráfico corresponden a las fluencias utilizadas (J/cm^2).

7.2 BaM sobre Si y Al_2O_3

En esta sección se presentarán los resultados del crecimiento y caracterización de la fase BaM depositadas sobre (100)Si y (0001) Al_2O_3 para conseguir láminas policristalinas y con alta orientación preferencial respectivamente, considerando los resultados de la optimización de los parámetros de deposición obtenidos mediante el estudio de la pluma de ablación presentado en la sección anterior.

7.2.1 BaM sobre Si, influencia de la presión de oxígeno y de recocidos ex-situ

Es conocido que la composición de las láminas de BaM afecta fuertemente las propiedades magnéticas y estructurales [141]. Y que las propiedades magnéticas y eléctricas, la homogeneidad, forma y tamaño de cristalito tienen una gran dependencia con los métodos de preparación de láminas.

Uno de los parámetros más influyentes en las características físicas de las láminas delgadas obtenidas por DLP es la presión a la cual se realiza el crecimiento, sobre todo en láminas de óxidos. Por este motivo, se abordó el estudio de la influencia de la presión de la atmósfera de crecimiento, depositando la fase BaM bajo distintas presiones de oxígeno de alta pureza a temperatura ambiente. Posteriormente estos depósitos recibieron diferentes tratamientos térmicos, determinando así su influencia sobre las propiedades físicas de las láminas.

Detalles experimentales

Luego de evacuar la cámara hasta 6.0×10^{-7} Torr, se introdujo oxígeno de alta pureza (99.96%) hasta la presión de crecimiento. Se depositaron láminas con diferentes presiones de oxígeno durante el crecimiento, considerando presiones de 45, 100, 150, 300, y 850 mTorr, obteniendo así las muestras A45, A100, A150, A300 y A850 respectivamente. El resto de los parámetros de deposición se mantuvieron sin cambios entre muestras, se usó un láser de Nd-YAG (*Big Sky Laser Quantel CFR*) en su segundo armónico ($\lambda = 532$) nm, duración de pulso de $\tau = 6$ ns y 10 Hz de frecuencia de repetición, y la fluencia de $2.3 J/cm^2$ por pulso. El tiempo de deposición en todos los casos fue de 60 minutos. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de $SiO_2/(100)Si$ a temperatura ambiente, y posteriormente, las muestras recibieron una serie

de recocidos ex-situ a $900^\circ C$ (en aire), durante 2, 10, 60 y 180 minutos. En cada una de estas etapas, las muestras fueron analizadas según su comportamiento magnético vía un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con el campo aplicado perpendicular y paralelo a la superficie del depósito. La caracterización estructural se llevo a cabo mediante un difractor de RX usando radiación CuK_α en la configuración Bragg-Brentano convencional.

Además se realizaron estudios de topografía y composición química mediante un microscopio SEM el cual tenia incorporado un sistema de EDS (sección 5.2.4).

Resultados y discusión

La emisión del plasma durante cada deposición fue colectada con espectrómetro *Ocean Optics HR400* en el rango de 200-600 nm descrito anteriormente. En la 7.5 pueden observarse las intensidades de emisión normalizadas a la emisión del FeI (357.0097 nm, transición $a^5F - z^3G^O$ [142]) para la pluma durante el crecimiento.

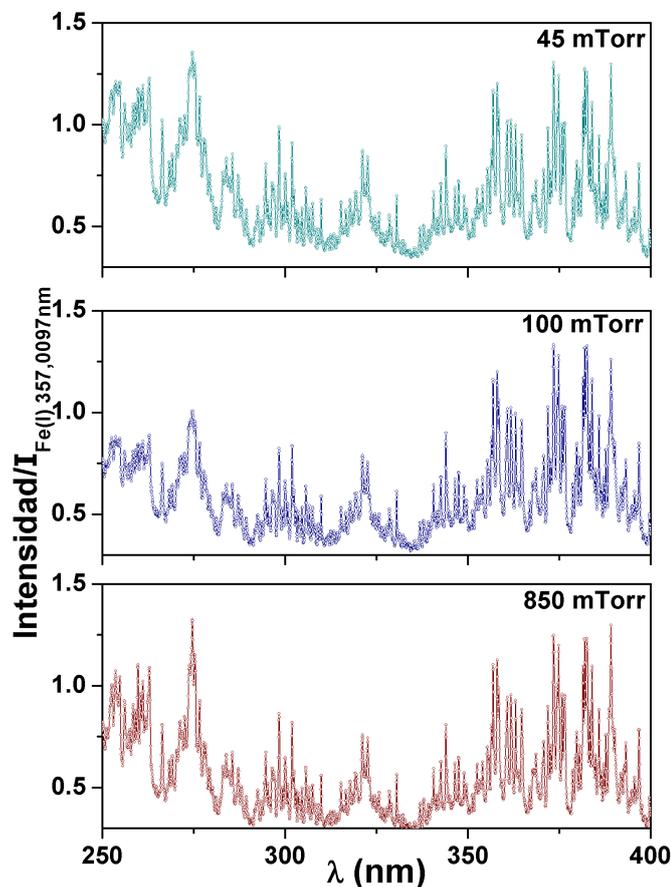


Figura 7.5: Espectro de emisión de la pluma para diferentes presiones normalizados a la intensidad $Fe(I)$ indicada.

En la tabla 7.1 (columna derecha) se encuentran los valores de intensidad del $BaII$ (389.1779 nm, transición $^2P^O - ^2D$) relativa al FeI . Donde se observa un incremento en el cociente Ba/Fe a medida que aumenta la presión. Si bien un incremento de dicho cociente puede venir dado por un incremento de Ba , es de esperar que el aumento de la presión provoque una reducción de algún elemento del blanco en la ablación antes de que favorezca un incremento, por lo que

ésto podría estar asociado a una disminución del *Fe* en las especies que arriban al sustrato, perdiendo de este modo la estequiometría del blanco en el depósito.

Estructura y morfología

La figura 7.6 muestra los resultados de los difractogramas para tres muestras, seleccionadas como representativas, en el segundo (a) y cuarto (b) proceso de recocido. La presencia de los picos más intensos de la fase BaM indica un crecimiento policristalino en los tres depósitos, sin embargo, para la muestra con mayor presión de crecimiento se observa un deterioro de la calidad cristalográfica, además de encontrarse la presencia de una fase impureza (señalada con ×), que podría ser $BaFe_2O_4$ en concordancia con lo reportado por Koleva *et al.* [143], pero luego de los sucesivos tratamientos térmicos, ésta desaparece. Y en la figura 7.5 se presentan los espectros de la pluma tomados en cada depósito.

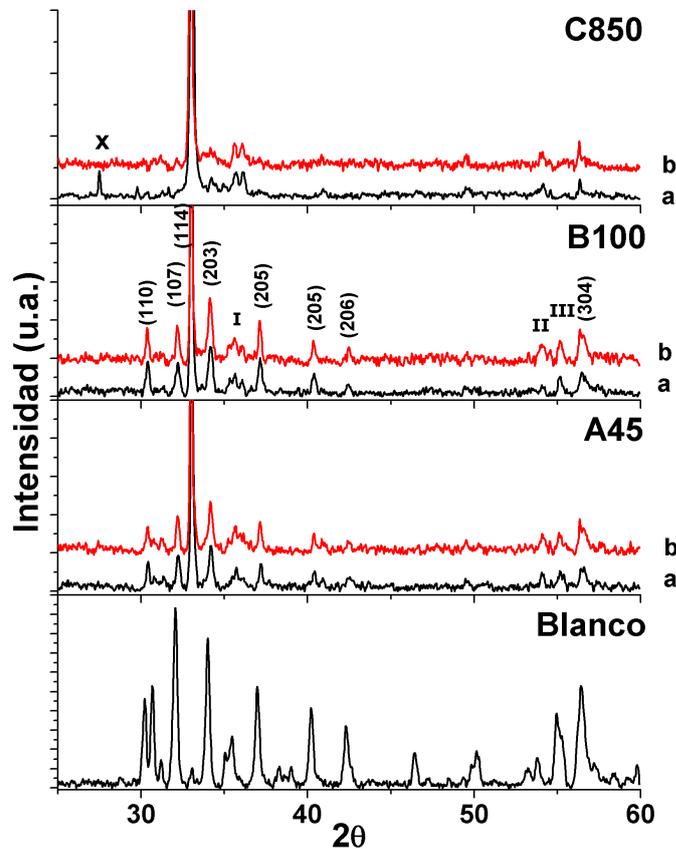


Figura 7.6: Difractogramas según la etapa de recocido de los depósitos y sus respectivos planos de difracción; × indica la fase secundaria, I representa los planos (201) (108) y (202), II los planos (202) (301) y III los planos (217) (303) y (0014) de las fase BaM.

Utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 6.1) se pudo estimar el diámetro del dominio cristalino. Los resultados en la segunda y última etapa de recocido se encuentran en la tabla 7.1. Se encontró un incremento de tamaño de cristalito con la disminución de la presión de crecimiento, y que con el aumento del tiempo de recocido se favoreció el crecimiento de los cristalitos. Un notable incremento del $\sim 90\%$ se observa en la muestra crecida a 100 mTorr. Sin embargo en las demás, este incremento fue significativamente menor ($< 40\%$), indicando que la

presión de oxígeno durante el crecimiento es un factor importante en el proceso de minimización de la energía durante los sucesivos recocidos ex-situ, posibilitando así una manera de controlar el tamaño de cristalito final de la lámina.

Tabla 7.1: Tamaño de dominio cristalino y cociente Ba/Fe en la emisión del plasma

	Tamaño de cristalito (nm)		
	2do annealing	4do annealing	$Ba(II)/Fe(I)$
<i>A45</i>	53 ± 3	75 ± 3	0.77
<i>A100</i>	29 ± 3	56 ± 3	0.81
<i>A150</i>	32 ± 3	39 ± 3	0.83
<i>A300</i>	30 ± 3	40 ± 3	0.83
<i>A850</i>	21 ± 3	25 ± 3	0.86

Respecto al estudio de la morfología y composición química, sobre las láminas *A45* y *A100* se tomaron imágenes por SEM y se analizó la composición de diferentes zonas de los depósitos vía EDS. Las imágenes correspondientes a *A45* luego del segundo y del cuarto tratamiento térmico se muestran en las figuras 7.7 izquierda y derecha respectivamente. Y las correspondientes a la muestra *A100* se muestran en las figuras 7.8. Una marcada influencia del tiempo de recocido se observó en la topografía. En las muestras crecidas a baja presión de oxígeno se identifican dos modos de crecimiento; uno mayoritario, por capas (o Frank-Van der Merwe), y otro en menor porcentaje, por islas (o Volmer-Weber). Esto puede verse más claramente en las figuras 7.9, las cuales son una ampliación tomada para cada muestra luego del segundo recocido. Un hecho notable es el deterioro luego del cuarto TT que recibe la lámina crecida a baja presión, con lo cual puede suponerse que los enlaces entre sustrato-depósito conseguidos a baja presión son significativamente más sensibles a tratamientos térmicos prolongados.

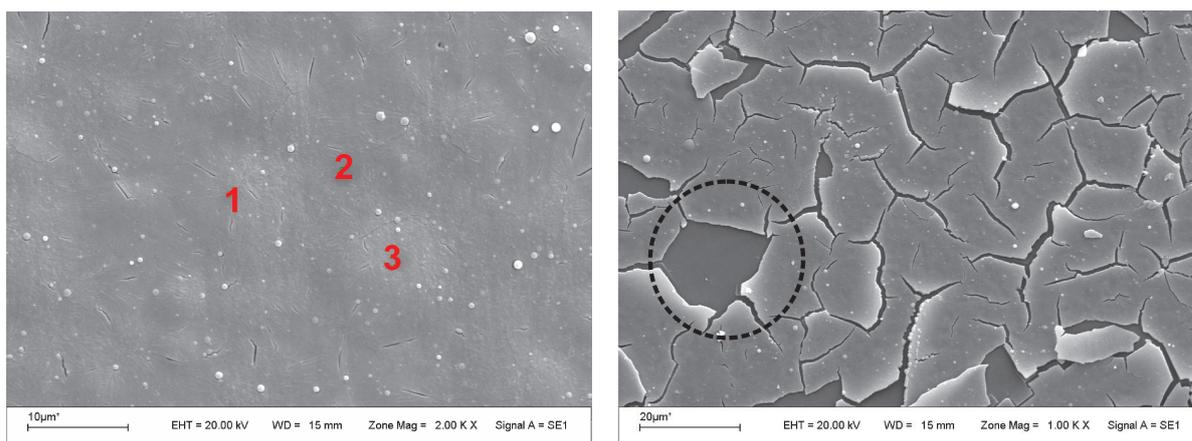


Figura 7.7: Imágenes SEM para *BaM* crecido a 45 mTorr en la 2da y 4ta etapa del recocido. Las zonas señaladas con los números y el círculo fueron las seleccionadas para el análisis EDS. (Ver descripción en el texto.)

Se utilizó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para determinar la composición química en distintas zonas del depósito. Se analizaron puntos específicos en la muestra

A45, indicados como puntos 1, 2 y 3 en la figura 7.7 y punto 4 en la figura de la izquierda de 7.9, además de tomarse mediciones globales en las demás. Las composiciones discriminadas por zonas en la muestra *A45* son presentadas en la tabla 7.2, y en la tabla 7.3 los valores de composición globales para la muestra *A100*. Los valores referidos como *%Dif* indican el valor porcentual de la desviación del cociente Fe/Ba nominal en la ferrita de bario.

Tabla 7.2: Resultados del análisis por EDS para la muestra *A45*. Los valores están dados en % atómico.

		45 mTorr					
		<i>O(K)</i>	<i>Ba(K)</i>	<i>Fe(K)</i>	<i>Si(K)</i>	<i>Fe/Ba</i>	<i>%Dif.</i>
<i>2^{do}</i> TT	Global	14.81	1.70	19.59	63.89	11.5	-4.0
	Pto. 1	13.18	1.40	14.99	70.43	10.7	-10.8
	Pto. 2	12.56	1.96	20.86	64.63	10.6	-11.3
	Pto. 3	10.82	1.85	20.79	66.53	11.2	-6.4
	Grano	24.15	1.98	37.38	36.50	18.9	57.3
<i>4^{to}</i> TT	Global	22.97	1.54	19.50	56.00	12.7	5.5

En los granos (punto 4) se encontró mayor contenido de *Fe*. Mientras que en la etapa del cuarto TT se produce un significativo deterioro de la lámina crecida a baja presión. Sólo *Si* es detectado en el área señalada de la imagen correspondiente al cuarto TT (izquierda de la figura 7.7), lo cual indicaría que el resquebrajamiento se produce hasta alcanzar el sustrato.

En las muestras crecidas a alta presión de O_2 , si bien presentan ambos modos de crecimiento, no prevalece el modo de capas como era el caso del depósito a 45 mTorr. Llamativamente, en el cuarto TT no tuvo influencia importante en lo que respecta a la topografía como se había observado en los depósitos crecidos a baja presión, pero sí en las propiedades físicas como se muestra más adelante.

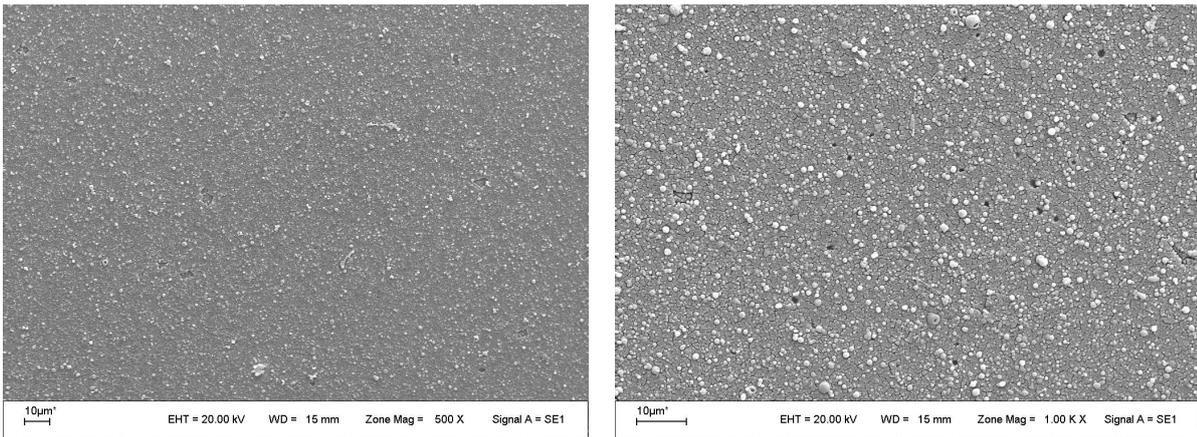


Figura 7.8: Imágenes SEM para *BaM* crecido a 100 mTorr en la 2da (izq.) y 4ta (der.) etapa del recocido.

Los resultados del análisis EDS obtenidos en promedio (globales) mostraron una diferencia menor al 10% en lo que respecta al cociente Fe/Ba . Sumado a lo encontrado por DRX, puede decirse que a pesar de las diferencias topográficas, en todos los casos se obtuvo la fase *BaM*, salvo

Tabla 7.3: Resultados del análisis por EDS para la muestra *A100*. Los valores están dados en % atómico.

		100 mTorr					
		<i>O(K)</i>	<i>Ba(K)</i>	<i>Fe(K)</i>	<i>Si(K)</i>	<i>Fe/Ba</i>	% <i>Dif.</i>
2 ^{do}	TT	20.18	1.20	15.94	62.67	13.3	10.7
4 ^{to}	TT	27.18	1.58	20.6	50.64	13.0	8.6

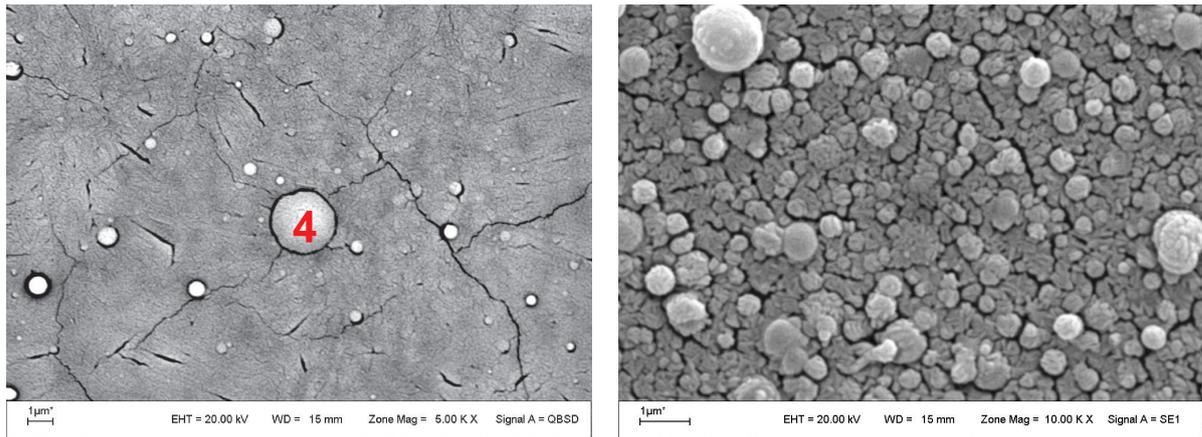


Figura 7.9: Imágenes SEM para *BaM* crecido a 45 mTorr (izq.) y 100 mTorr (der.) en la 2da etapa del recocido. Se observa claramente que a mayor presión el crecimiento predominante es el Volmer-Weber.

en los particulados micrométricos, que indicaron un porcentaje mucho mayor de contenido de *Fe*.

En base a estas imágenes, se determinaron las distribuciones de tamaño de partículas según la presión de crecimiento. En la figura 7.10 se presentan estas distribuciones de tamaño de partículas para los depósitos *A45* y *A100* en la segunda etapa de recocido.

Comportamiento magnético

El comportamiento magnético fue estudiado en cada etapa de recocido y para distintas orientaciones del campo en relación a la superficie del depósito.

En las figuras 7.11, 7.12, 7.13 y 7.14 se muestran los ciclos de histéresis seleccionados correspondientes a las muestras más representativas obtenidos a temperatura ambiente, previa sustracción de la contribución diamagnética del sustrato y portamuestra. Se observa que para los sucesivos TT las diferencias entre los resultados obtenidos mediante la aplicación del campo paralelo y perpendicular van desapareciendo, a excepción de la muestra *A100*, la cual presenta un significativo cambio luego del cuarto TT. Las magnitudes obtenidas de momento y coercitividad están en total concordancia con lo reportado para láminas de *BaM* [143].

En la figura 7.15 se muestra la dependencia de momento magnético y campo coercitivo con la presión de oxígeno de crecimiento. En concordancia con las propiedades estructurales obtenidas por DRX, las muestras crecidas a mayor presión presentan un pobre comportamiento magnético. Se observa también un fuerte decrecimiento del campo coercitivo para la muestra crecida a 850 mTorr, que con los sucesivos TT ésta diferencia disminuye apreciablemente.

No hay diferencias significativas respecto a la dirección del campo aplicado, salvo lo ya

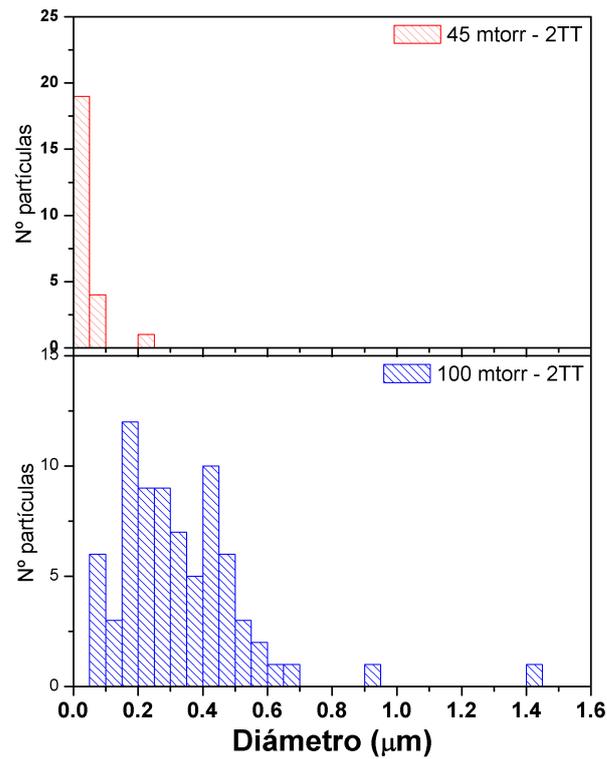


Figura 7.10: Distribución de tamaños de partículas para los depósitos de 45 y 100 mTorr en la etapa del 2do tratamiento térmico.

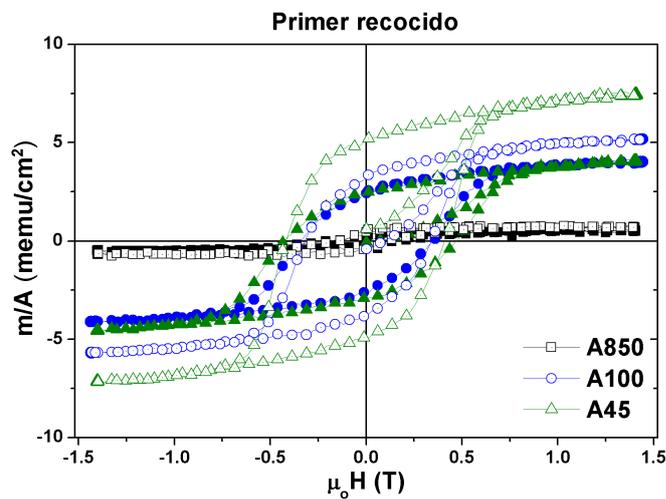


Figura 7.11: Ciclos de histéresis obtenidos luego del primer recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.

mencionado respecto a la muestra *A100* luego del cuarto TT, que exhibe una marcada reducción en H_C para el campo aplicado en dirección perpendicular a la superficie de la lámina¹. Sin

¹Se observa además un incremento del error en este caso, esto se debe a la incerteza en la determinación del campo desmagnetizante ($-N \cdot M_{B_{aM}}$ [34]), donde entran factores geométricos y el espesor de la lámina.

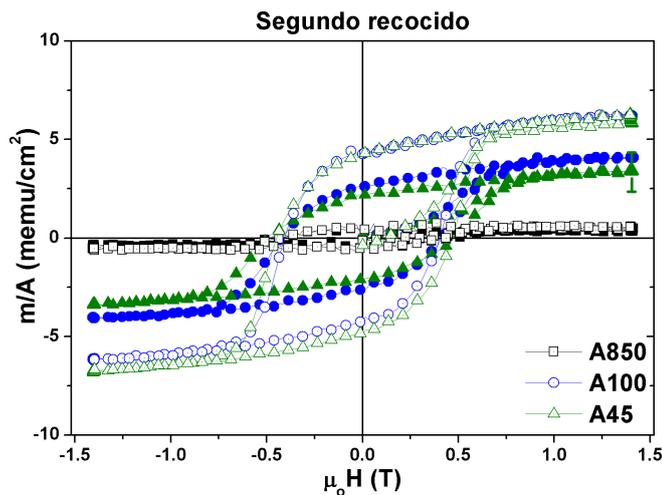


Figura 7.12: Ciclos de histéresis obtenidos luego del segundo recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.

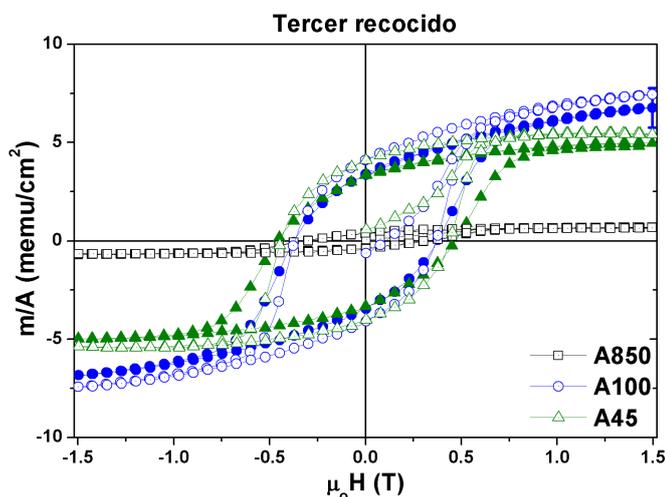


Figura 7.13: Ciclos de histéresis obtenidos luego del tercer recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.

embargo, esta “orientación preferencial” no es detectada mediante DRX.

En la figura 7.16 se presenta nuevamente los valores de H_C y m_S pero ahora en relación al tiempo de recocido recibido por cada muestra. Los efectos del TT son mayores para presiones mayores. Para el cuarto TT, la degradación magnética es tal que la muestra *A850* no presentó comportamiento magnético alguno (al menos no mayor a 0.1 memu que es el límite de detección del VSM utilizado). En esta figura se incluyen además datos publicados por Morisako *et al.* [144]. Ellos realizaron depósitos de *BaM* sobre *SiO₂/Si* mediante sputtering a temperatura ambiente y con sucesivos recocidos ex-situ rápidos también.

La muestra *A100* es la que presenta características similares a las encontradas en las muestras de Morisako *et al.* respecto a H_C y m/A (los datos de M de Morisako *et al.* están en unidades arbitrarias a fin de comparar la tendencia), sin embargo, las otras dos muestras son significativamente diferentes en su comportamiento, lo cual pone en evidencia la influencia de la presión durante el crecimiento.

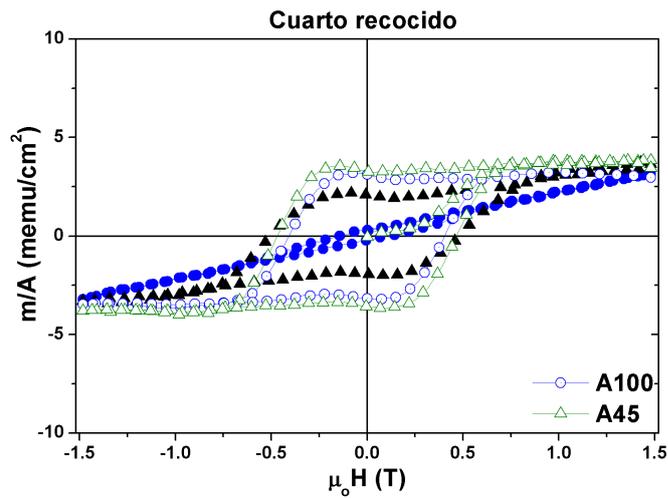


Figura 7.14: Ciclos de histéresis obtenidos luego del cuarto recocido con campo paralelo (símbolo hueco) y perpendicular (símbolo lleno) a la superficie de la lámina.

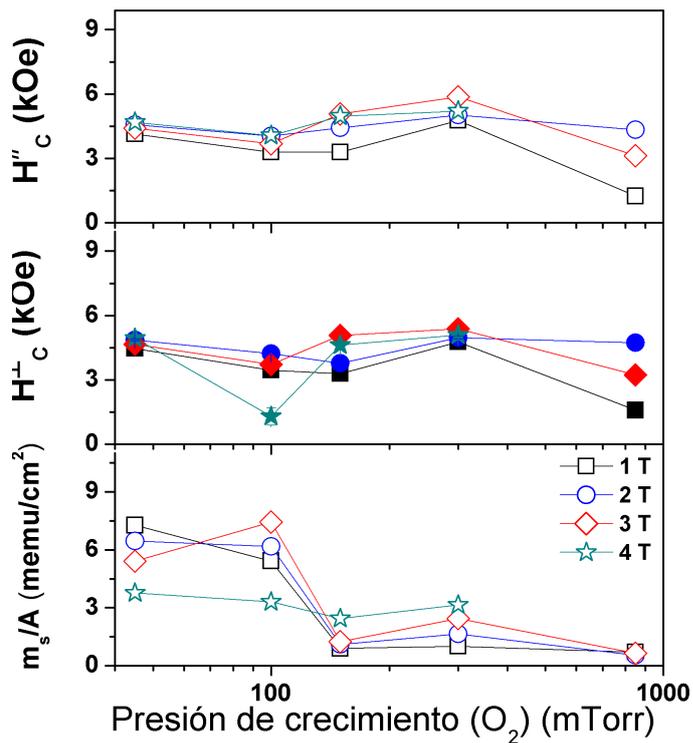


Figura 7.15: Dependencia del campo coercitivo y momento/área con la presión de crecimiento y el tiempo de recocido.

Si la deficiencia de oxígeno fuese la principal causa de las diferencias entre los comportamientos de las muestras, entonces se espera que recibiendo idénticos procesos de recocido en aire,

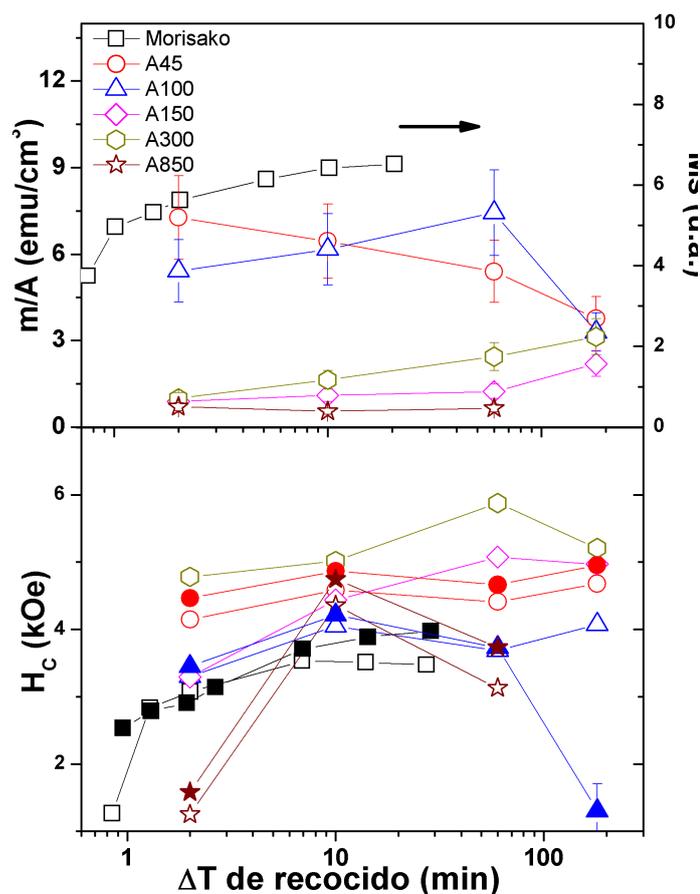


Figura 7.16: Campo coercitivo y momento/área vs. tiempo de recocido. Se incluyen también los resultados reportados por Morisako *et al.* [144], los cuales presentan la misma tendencia de los datos correspondientes a la muestra *A100*. (Símbolos huecos indican campo aplicado en el plano, y símbolos llenos campo aplicado perpendicular a la lámina.)

las que posean un déficit de oxígeno tomen a este de la atmósfera durante el recocido, proceso que se ve favorecido gracias a la configuración en lámina delgada. Pero como lo indican los resultados, las características estructurales y magnéticas de las muestras no se equiparan como consecuencia de los post-recocido, y dado que es bien conocida la influencia del contenido de *Ba* en las propiedades magnéticas de la *BaM* [145, 146], podría suponerse que las consecuencias de las diferentes presiones de crecimiento están relacionadas con pérdidas estequiométricas de los demás elementos, *Ba* o *Fe*.

Con lo cual, dos escenarios pueden estar presentes: a) la alta presión de oxígeno podría causar la pérdida de estequiometría en las especies que arriban al sustrato, en concordancia con el aumento del cociente *Ba/Fe* en la emisión del plasma con la presión (tabla 7.1). b) posible deficiencia de *Ba* debido a la interdifusión entre el depósito y el sustrato [147]. En esta última, para tiempos cortos de recocido, la pérdida de estequiometría por difusión del *Ba* no es muy relevante, y la mayor influencia podría venir por parte de la reducción del *Fe*, causando así la proliferación de fases impurezas encontradas a alta presión (ver figura 7.6). Mientras que para tiempos de recocido largos, la difusión del *Ba* en el sustrato comienza a dominar, por lo que se produce el deterioro encontrado en las propiedades magnéticas al modificar los enlaces entre

sustrato y primeras capas.

Se concluye que la influencia de la presión de oxígeno durante el crecimiento tiene fuertes efectos sobre la cristalografía, morfología y propiedades magnéticas de las láminas de *BaM*. La alta presión de crecimiento generó un reducido tamaño de dominio cristalino y éste sólo tuvo un aumento significativo al recibir los distintos recocidos en la muestra crecida a 100 mTorr. A baja presión se consigue un depósito más suave pero más sensible a los tratamientos térmicos prolongados. Para tiempos prolongados de recocido se encontró un deterioro general en las propiedades físicas de los depósitos (posiblemente debido a una migración del *Ba/Fe* hacia el sustrato) pero éste fue mayor en las muestras crecidas a baja presión de O_2 . Los resultados muestran que es posible “controlar” el tamaño de dominio cristalino mediante el tiempo de recocido y presión de crecimiento, lo que proporciona una importante herramienta para conseguir el control de las propiedades magnéticas.

7.2.2 *BaM* sobre Al_2O_3 ; influencia de los recocidos ex-situ.

Para el estudio de sistemas multicapas, es preciso conocer previamente las características físicas individuales de los depósitos monofases que van a conformar estos sistema multicapas. Con esto como objetivo, se realizaron estudios sobre monofases de *BaM* y *BTO* (próxima sección).

Detalles experimentales

Se prepararon láminas monofases de *BaM* sobre (0001) Al_2O_3 , (muestra *SFWa*), cubriendo un área de 0.25 cm^2 . Los depósitos se realizaron utilizando un láser de Nd-YAG (*Big Sky Laser Quantel CFR*) operado en su segundo armónico (532 nm de longitud de onda), una tasa de repetición de 10 Hz, y 6 ns de ancho de pulso. La fluencia del láser fue de 1.8 J/cm^2 (por pulso). Previo al crecimiento se evacuó la cámara de reacciones hasta alcanzar una presión de 10^{-7} Torr, posteriormente se introdujo oxígeno de alta pureza (al 99.96 %) hasta alcanzar una presión estable de 150 mTorr. La temperatura del sustrato se mantuvo a 650°C , y concluido el depósito de 15 minutos, se disminuyó la presión hasta 2.5 mTorr, manteniendo la temperatura de crecimiento durante 45 minutos², denominándola *SFWa*. Luego fue inmediatamente enfriado a una presión de 50 Torr de O_2 . Es de esperar que de este modo se tenga una mayor aproximación respecto a la morfología que tiene la ferrita cuando recibe el depósito del titanato.

Los blancos utilizados fueron preparados a partir de un imán comercial de ferrita de Ba, luego de desmagnetizarlo mediante un tratamiento térmico, se utilizó un molino de alta energía para lograr pulverizarlo (5 hs. de molienda utilizando 3 bolas). El polvo así obtenido fue caracterizado mediante DRX, indicando como única fase la correspondiente a $BaFe_{12}O_{19}$. Los blancos fueron realizados a partir del prensado por 600 MPa (utilizando como aglutinante alcohol polivinilo al 3%), formando discos de 10 mm de diámetro, que posteriormente fueron sinterizados a 1000°C durante 5 hs. en atmósfera de aire.

Además, para estudiar la influencia de la temperatura, se realizó un tratamiento térmico ex-situ, manteniendo la muestra *SFWa* a 900°C durante 20 minutos en atmósfera de aire, denominándola *SF* para lo que sigue.

Los estudios morfológicos se realizaron mediante microscopia SEM y por AFM.

²Como se verá más adelante, son las condiciones del recocido in-situ que recibe la fase *BaM* mientras se deposita la fase *BTO* en los sistemas bicapas estudiados

Resultados y discusión

La figura 7.17 muestra los correspondientes difractogramas para el blanco y el depósito obtenido. Se incluye además los principales planos cristalográficos presentes, y la ficha del PCPDF que se utilizó como referencia [108].

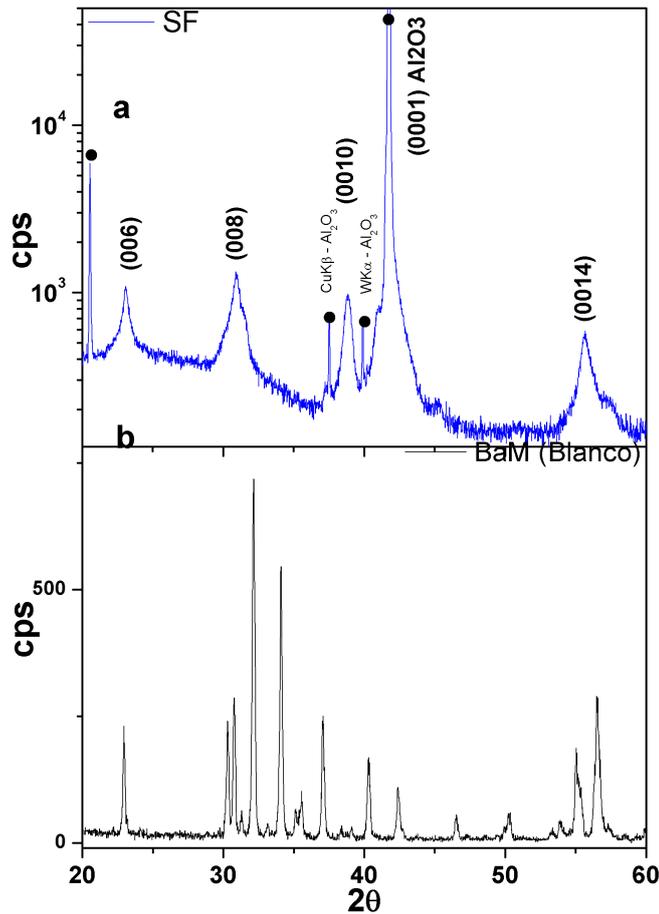


Figura 7.17: Difractogramas del depósito *BaM* (arriba) y del correspondiente blanco utilizado (abajo). Se incluyen además los planos de difracción correspondiente.

En las figuras 7.18 se observan dos modos de crecimiento; uno por medio de “terrazas” planas hexagonales (50 a 500 nm), y otro por granos con orientación aleatoria. Considerando que los resultados de DRX indican como predominante el primer modo de crecimiento antes mencionado, es de esperar que esta capa sea la mayoritaria respecto al segundo modo de crecimiento. Es decir, indica que la primer etapa está gobernada por un crecimiento capa por capa, esto es, los granos hexagonales van creciendo por una nucleación 2D, denominada comúnmente Frank-Van der Merwe (sec. 1.1.2). Si bien la alta energía de las especies de la pluma que arriban al sustrato favorece el crecimiento de estos islotes concéntricos [148], la principal causa de la orientación preferencial obtenida se debe al sustrato elegido (ver más adelante el análisis mediante DRX de la fase *BaM* en la bicapa *B1*). El (0001) Al_2O_3 induce a que las primeras capas de *BaM* depositadas vayan “copiando” su estructura, con lo cual, dicha influencia puede reducirse a medida que se incrementa el espesor del depósito, siendo energéticamente más favorable orientarse en el plano.

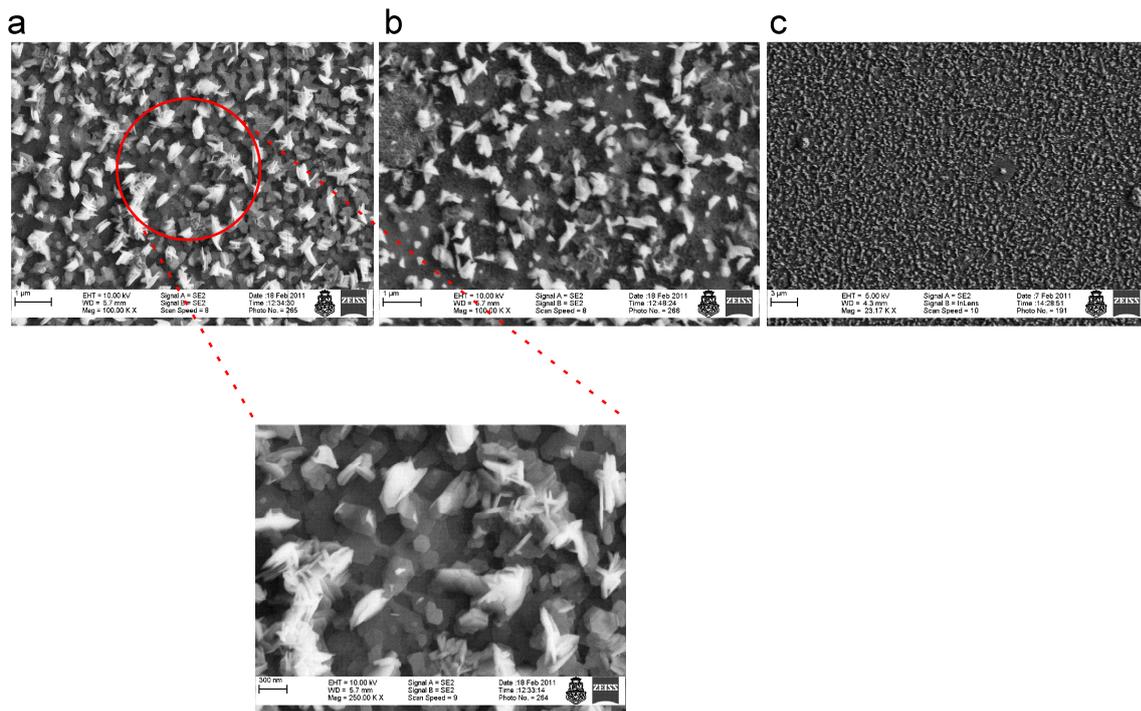


Figura 7.18: Imágenes SEM del depósito de *BaM* sobre Al_2O_3 . a) Recocido a $900^\circ C \times 20'$ (muestra *SF*), b) Recocido a $650^\circ C \times 45'$, c) Sin recocido ex-situ (muestra *SFwa*). Una imagen de mayor aumento es presentada para la muestra *SF*, donde se aprecian las “terrazas” hexagonales mencionadas en el texto.

Y en las figuras 7.19 se muestran imágenes del depósito previo al recocido ex-situ. La imagen de la izquierda corresponde a electrones secundarios (ES), mientras que la de la derecha a los electrones retrodispersados (BS). La primera impresión que da la imagen de ES es que no hay una buena cobertura del depósito, mostrando unos pocos granos sobre el sustrato, pero dado que la ausencia de contraste en las imágenes de electrones BS indican poca o nula diferencia de fase (en realidad de número atómico medio), se ve claramente que si bien hay granos grandes dispersos, el material donde se encuentran depositados es la misma fase. Además, se observa también que el resultado del recocido fue principalmente otorgar la energía suficiente para que estos granos orientados fuesen creciendo. Otro factor que apoya esta hipótesis, es el hecho de que luego del TT, la imagen ampliada en la figura 7.18 mostró un notable crecimiento de los granos orientados.

Puede resumirse entonces que se logró el crecimiento orientado en los planos (00 l) de la fase *BaM* sobre zafiro. Las imágenes SEM indicaron que inicialmente el crecimiento es el de capas por capas, manteniendo así la orientación preferencial, mientras que las últimas capas mostraron granos orientados aleatoriamente. Posiblemente esta pérdida de orientación se deba a la disminución de la influencia del sustrato orientado provocada por el incremento en el espesor. Las observaciones de la muestra *SFwa*, que como se verá más adelante contempla las condiciones de crecimiento del *BTO* en las bicapas, da una idea de la morfología donde crece la segunda capa. Mientras que la información obtenida de la muestra *SF* da información de los cambios que recibe la interfaz por parte de la ferrita luego del tratamiento térmico aplicado en las bicapas.

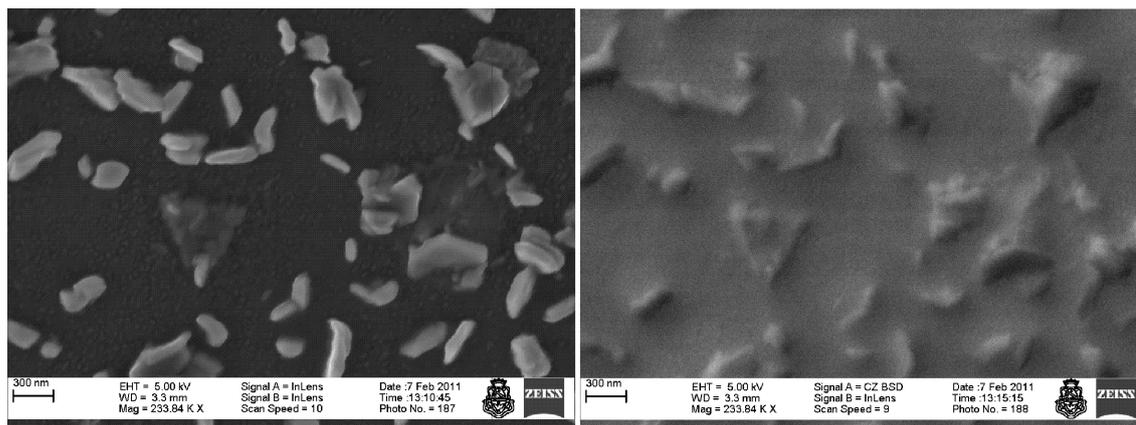


Figura 7.19: Imágenes SEM del depósito *BaM* sin recocido ex-situ. (Izq.) electrones secundarios, (der.) electrones retrodispersados. En estos últimos se observa también diferencias topográficas debido a que los e^- retrodispersados informan sobre el estado superficial cuando la muestra presenta una alta rugosidad.

7.3 BTO sobre $LaAlO_3$

El titanato de Ba es la otra fase que se utilizará para conformar los sistemas bifásicos de interés, por lo cual, se realizaron también una serie de caracterizaciones.

Detalles experimentales

Los blancos fueron preparados siguiendo el protocolo usado en los blancos de *BaM*; prensando (600 MPa) y sinterizando (5 hs. a 1000 °C en aire) polvo de titanato de bario comercial (99%).

Se prepararon láminas monofases de *BTO* sobre (100) $LaAlO_3$, (muestra *ST*). Empleando las mismas condiciones de deposición descritas para la *BaM* de la sección anterior, pero con un cambio en la fluencia por pulso fue de $1.0 J/cm^2$, y la presión de oxígeno durante el crecimiento que fue de 2.5 mTorr. Estos datos fueron encontrados luego de una búsqueda de parámetros óptimos, lo que indica la fuerte dependencia que tienen estos sobre el material en cuestión. Si bien hay una gran cantidad de reportes indicando las condiciones óptimas de crecimiento para el *BTO*, estos no sirven más que para una mera guía de ordenes de magnitud, ya que determinados parámetros, como la presión, tienen una importante dependencia del equipo utilizado, ubicación y distancia de los sensores de presión a la pluma por ejemplo no son frecuentemente reportados, lo que provoca cambios significativos en las condiciones óptimas de crecimiento en atmósfera reactiva, donde se mantiene un flujo del gas mientras se realiza el depósito.

Los difractogramas fueron obtenidos mediante la configuración Bragg-Brentano, con la radiación característica del ánodo de Cu, (CuK_α).

Las muestras fueron tratadas térmicamente a 900 °C durante 20 minutos, que es el TT que recibirá el *BTO* en las bicapas. Además, se realizó un segundo TT a mayor temperatura (1050 °C), a fin de detectar su influencia en la morfología.

Resultados y discusión

Se obtuvo satisfactoriamente la fase *BTO* como se ve en los difractogramas presentados en la figura 7.20. Es clara la influencia del sustrato en la orientación preferencial del depósito. Sobre *LAO*, el crecimiento preferencial es sobre los planos $\{100\}$, (o $\{00l\}$) ya que se tiene los

parámetros de red $a \sim c$)³, picos de menor intensidad correspondientes a los demás planos son también observados.

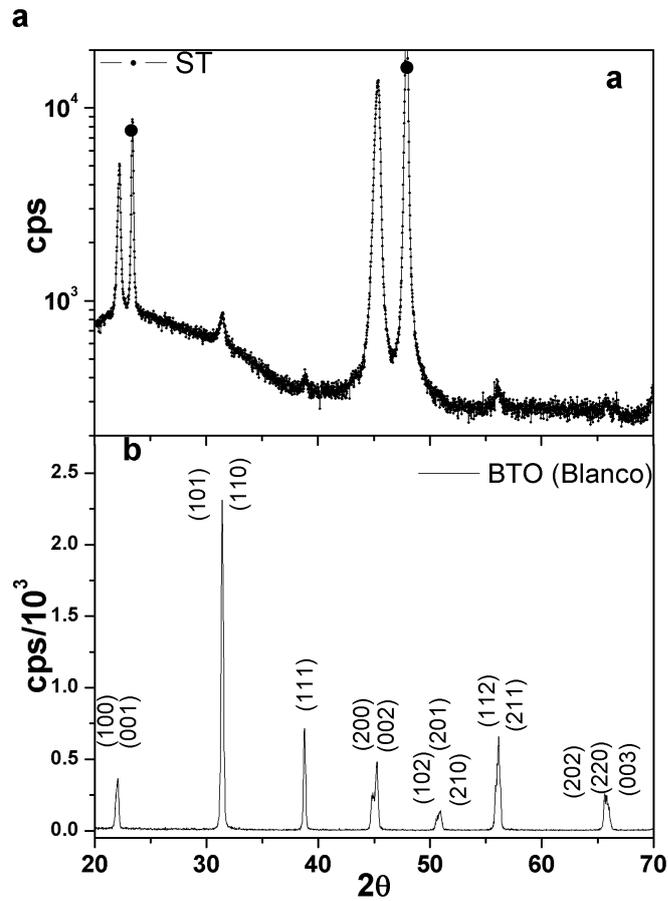


Figura 7.20: Difractogramas del depósito *BTO* (arriba) y del correspondiente blanco utilizado (abajo). Se incluyen además los planos de difracción correspondiente. • corresponde al sustrato.

Las imágenes SEM correspondientes al depósito de la fase *BTO* se presentan en las figuras 7.21. Se observa un mayor particulado en relación al depósito de *BaM*, esta conformación sugiere dos escenarios posibles: la temperatura de crecimiento del sustrato fue inferior a la requerida, indicando falta de energía superficial para la movilidad de las especies que llegan al sustrato, o estos particulados fueron generados directamente durante el proceso de ablación del blanco (capítulo 1), expulsados en fase líquida que posteriormente condensa en el sustrato. Para descartar la posibilidad de que el particulado esté relacionado con las características del blanco, se realizó otro depósito, en idénticas condiciones, pero con un blanco sinterizado durante 5 hs. en aire a 1200 °C. Se tomaron nuevas imágenes SEM y se observaron idénticas distribuciones de tamaño, por lo cual fue descartada la posibilidad de que el sinterizado sea el responsable del granulado de los depósitos.

Cualquiera sea el origen del particulado, es de destacar que, a juzgar por los resultados de DRX, y por su carácter mayoritario (ver análisis de distribución de tamaño y fig. 7.28), el crecimiento preferencial inducido por el sustrato alcanzó incluso a estos particulados.

³A temperatura ambiente la fase *BTO* es tetragonal, $a=3.9956 \text{ \AA}$, $c=4.0354 \text{ \AA}$, (PCPDF chart 81-2205)

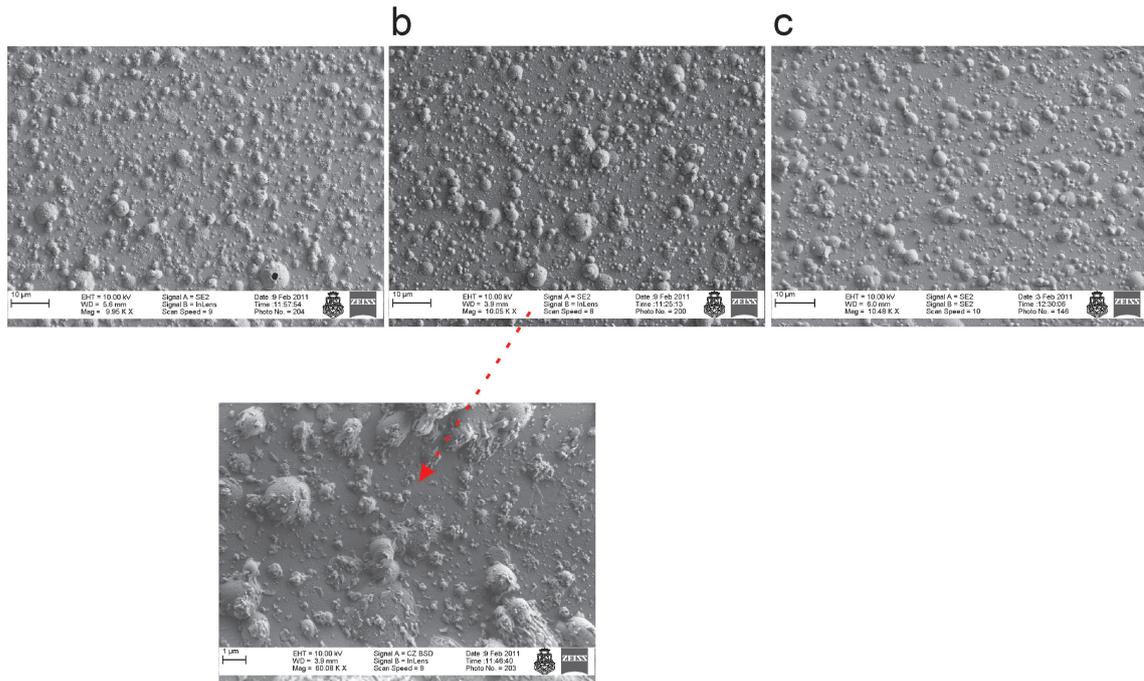


Figura 7.21: Imágenes SEM del depósito de BTO sobre $LaAlO_3$. a) Recocido a $1050^\circ C$, b) Recocido a $900^\circ C$, c) sin recocido ex-situ. La imagen ampliada corresponde a la morfología del titanato que compondrá los sistemas bicapas.

7.4 Bicapas BTO – BaM

Efecto del BTO sobre las propiedades magnéticas y estructurales de la fase BaM

En esta sección se presentan los resultados de los depósitos bicapas, los cuales fueron realizados en base a las condiciones óptimas encontradas para las monofases. Se realizó un estudio detallado de las propiedades magnéticas, morfológicas, y estructurales de depósitos bicapas de la fase BTO y BaM , además del uso de espectrometría Raman para el estudio de los espectros vibracionales, tanto de los blancos utilizados como de los respectivas láminas.

Detalles experimentales

Para la preparación de las bicapas, se consideraron dos configuraciones, BaM/BTO sobre $(100)LaAlO_3$ (muestra $B1$), y BTO/BaM sobre $(0001)Al_2O_3$ (muestra $B2$), manteniendo las condiciones de crecimiento para cada fase indicadas en las secciones 7.2.2 y 7.3. Dicha configuración se ilustra en la figura 7.22, y la rampa de temperatura recibida por ambas fases se presenta en la figura 7.23.

Luego del depósito, las muestras $B1$ y $B2$ recibieron un tratamiento térmico ex-situ en aire a $900^\circ C$ durante 20 minutos. La caracterización estructural fue realizada mediante la técnica de DRX. Y las mediciones magnéticas se realizaron mediante dos magnetómetros, un SQUID de *Quantum Design* para el estudio a distintas temperaturas (5 - 300 K), y un VSM *LackShore 736* para el estudio respecto a la dirección del campo aplicado. Con un SEM *Carl Zeiss FE SIGMA* se analizó la superficie de cada depósito, y se utilizó también la técnica de espectrometría Raman excitando con un láser de Ar^+ con longitud de onda de

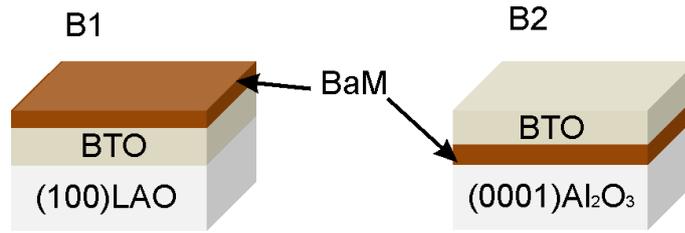


Figura 7.22: Representación esquemática de las configuraciones elegidas para las muestras *B1* y *B2*.

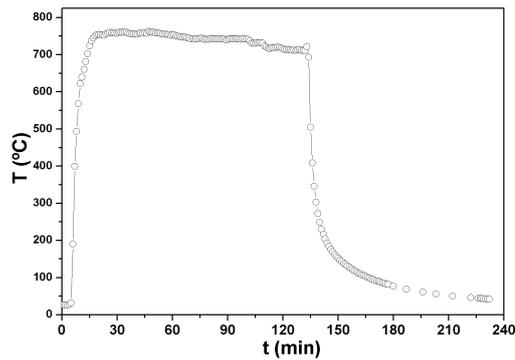


Figura 7.23: Rampa de temperatura durante la deposición de las bicapas.

514.5 nm en las mismas condiciones del estudio en las láminas de *ZnO* presentado anteriormente.

Resultados y discusión

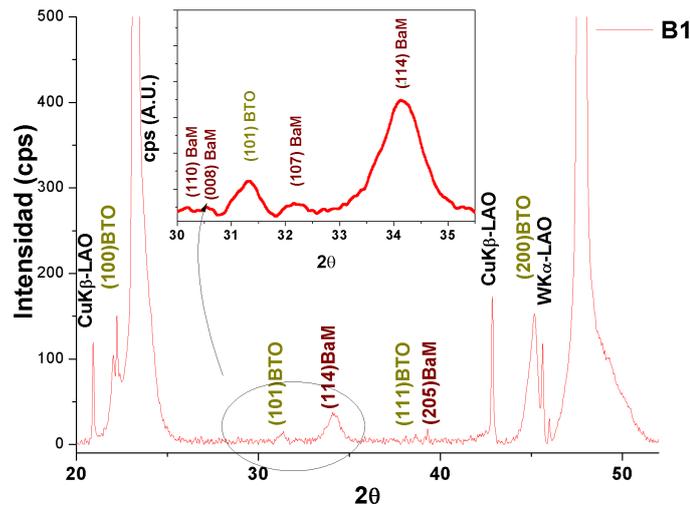
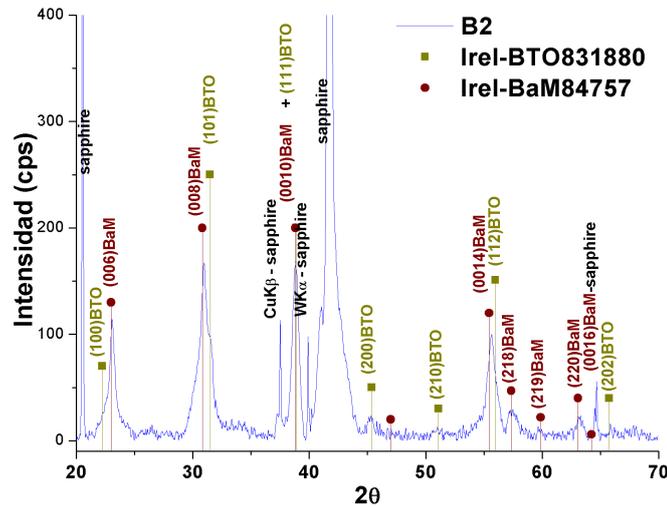
Estudios cristalográficos y morfológicos

En la figura 7.24 se presenta el difractograma correspondiente a la bicapa *B1* y en la figura 7.25 el correspondiente a la bicapa *B2*, previa sustracción de la línea de fondo (*background*). En concordancia con lo encontrado en los difractogramas de las muestras monofásicas, la fase *BTO* en la muestra *B1* presenta el mismo crecimiento preferencial que el encontrado en la muestra *ST* (sección 7.3), mientras que para la fase *BaM* en *B1*, el crecimiento es policristalino, ya que los picos observados en el difractograma correspondiente pertenecen a las máximas intensidades de una muestra *BaM* policristalina (PCPDF chart 84-0757 [108]).

Para la muestra *B2* se observa un crecimiento preferencial de la fase *BaM*, acorde también a lo encontrado en el depósito de la fase *BaM* monofase, y un crecimiento policristalino para la fase *BTO* (PCPDF chart 83-1880 [108]). Con esto queda corroborado el papel que juega el sustrato en la orientación de estos materiales, a diferencia del *ZnO* presentado en el capítulo anterior.

Las imágenes SEM correspondientes a ambas muestras se presentan en la figura 7.26 y 7.27. A baja magnificación, en ambas muestras se observa una topografía similar a la encontrada en la muestra *ST* (sección 7.2.2), lo que sugiere que el principal responsable del particulado en estas bicapas es el depósito *BTO*. Se observa además, en las imágenes a alta magnificación, que la ferrita de Ba cubre de manera muy homogénea la superficie de *BTO*, incluso los islotes de *BTO* (figura 7.27 (izq.)).

En base a estas imágenes se determinaron los tamaños de granos, los cuales son debido principalmente a la fase *BTO*. La figura 7.28 muestra los histogramas correspondientes a la

Figura 7.24: Difractograma correspondiente a la bicapa *BaM-BTO*Figura 7.25: Difractograma correspondiente a la bicapa *BTO-BaM*

determinación del tamaño de partículas de *BTO* encontrado en ambas bicapas.

Un ajuste utilizando una distribución *LogNormal*⁴ dio como resultado que la desviación estándar (σ) en la muestra *B1* es aproximadamente el doble que el estimado en la muestra *B2*, siendo 0.54 y 0.27 respectivamente. Mientras que la media (μ), relacionada directamente con el tamaño medio de partícula, es aproximadamente igual (0.49 y 0.47). Esta pequeña diferencia indica que la naturaleza del sustrato, en este caso, no es un factor determinante para el tamaño medio del aglomerado, pero si para el ancho de la distribución

Caracterización Raman

En la figura 7.29 se muestran los espectros vibracionales Raman correspondientes los blancos y a las bicapas correspondientes.

⁴ $f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\ln(x/\mu)^2/2\sigma^2}$, donde μ y σ son la media y desviación estándar del logaritmo variable respectivamente [149].

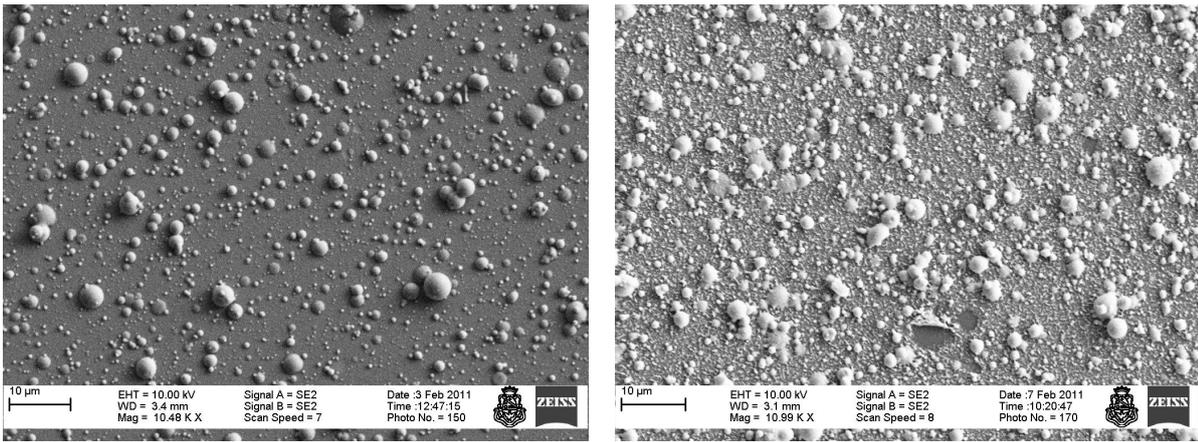


Figura 7.26: Imágenes SEM de *B1* (izq.) y *B2* (der.) a baja magnificación.

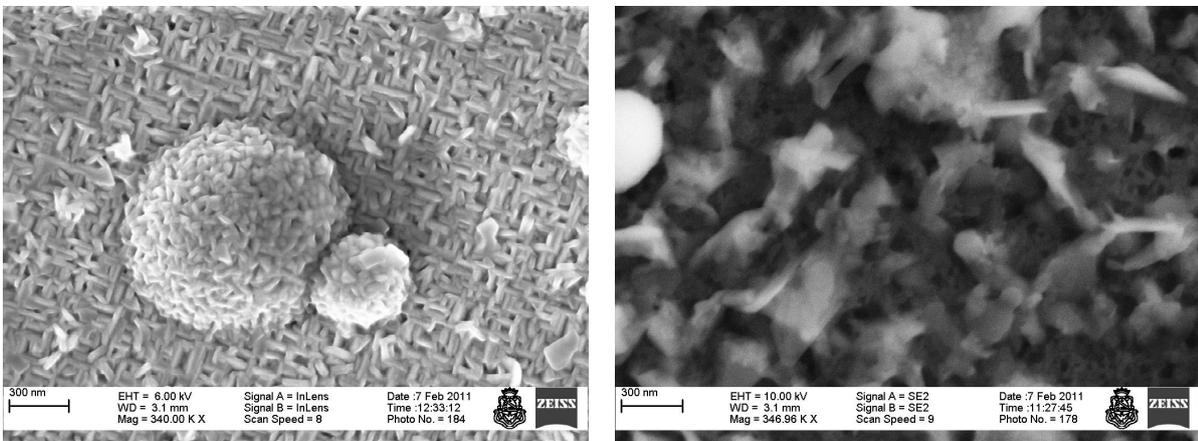


Figura 7.27: Imágenes SEM de *B1* (izq.) y *B2* (der.) a alta magnificación.

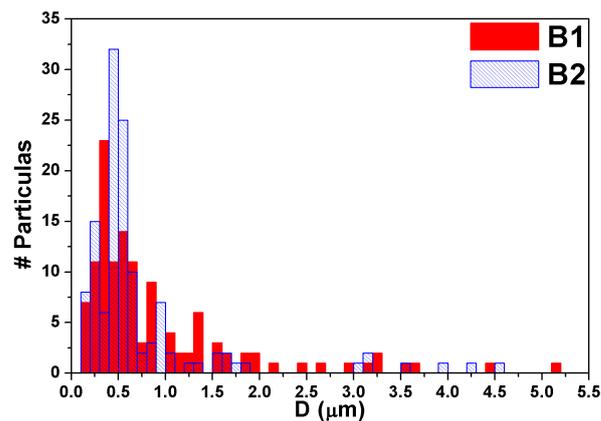


Figura 7.28: Distribución de tamaño de grano de los depósitos *B1* y *B2*. La distribución correspondiente a *B1* contempla además el espesor de la fase *BaM* que envuelve los particulados de *BTO*.

En las figuras 7.30 y 7.31 se presentan estos últimos con sus respectivos análisis. Para el análisis de los espectros se sustrajo la línea de base, y los espectros fueron deconvolucionados

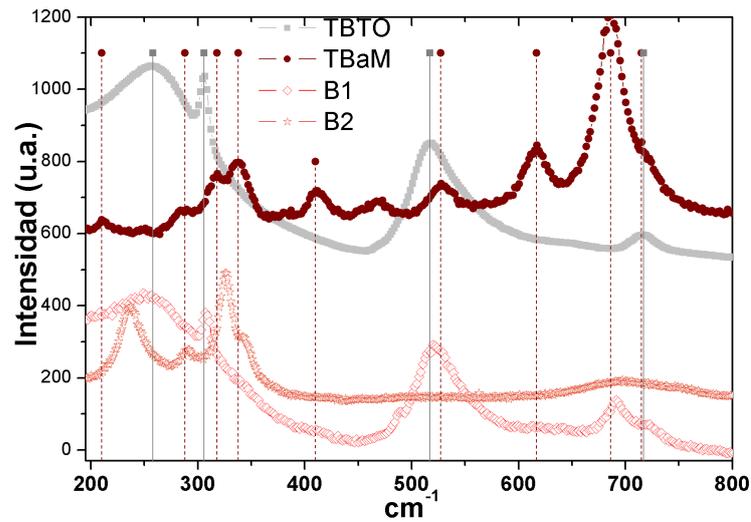


Figura 7.29: Espectros Raman correspondientes a las muestras *B1*, *B2*, y a los blancos *BaM* y *BTO*, indicando además la correspondencia de cada pico. Es evidente la presencia de ambas fases en las bicapas, resultando preponderante la superficial en cada configuración.

con funciones de picos $Gauss+Lor(Amplitude)^5$ de forma y anchos variables.

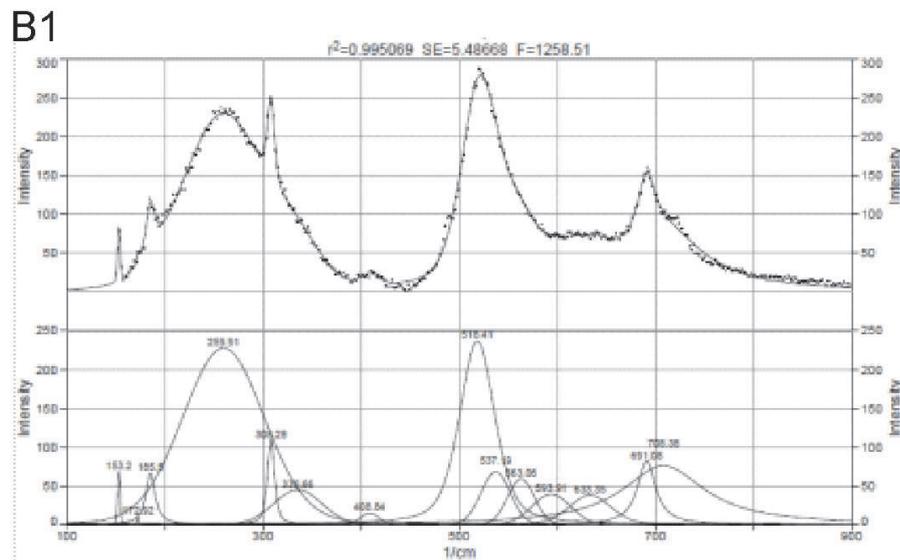


Figura 7.30: Espectros Raman correspondientes a la muestra *B1* con sus respectivos ajustes.

En la tabla 7.4 se presentan las frecuencias características de cada una de las muestras, donde se observa que, en ambos depósitos, las fases de *BTO* y *BaM* no presentaron cambios apreciables ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) en relación a dichas fases en bulk, y están en total concordancia con la literatura [74, 150].

Cabe mencionar que estos espectros fueron tomados sobre las partículas de mayores dimensiones (ver fig. 7.27), los correspondientes a las zonas más suaves, si bien presentaban

⁵Función provista por el software *PeakFit* que consta de una combinación de una función Gaussiana y una Lorentziana [149]

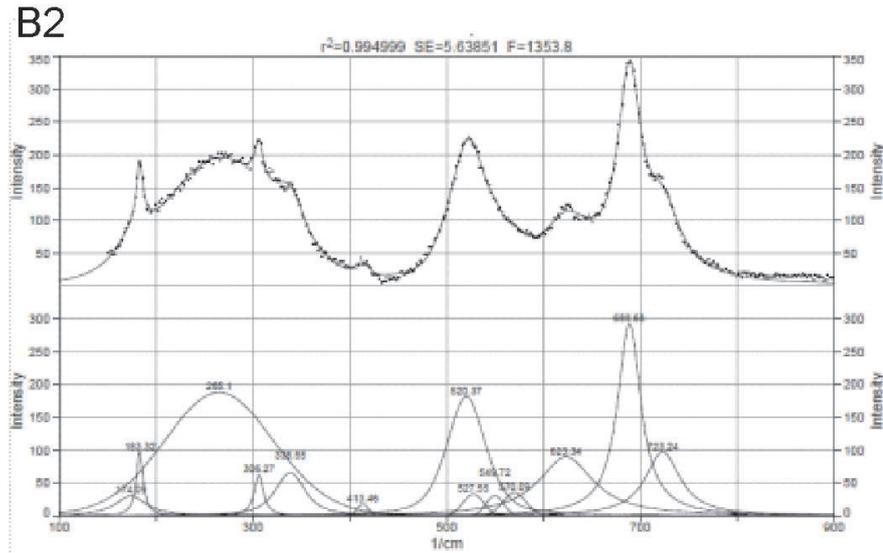


Figura 7.31: Espectros Raman correspondientes a la muestra *B2* con sus respectivos ajustes.

ambas fases también, la señal del *BTO* era significativamente más baja. Además, dada la característica magnetostrictiva de la ferrita de Ba, se tomaron espectros Raman de estas muestras pero en presencia de diferentes intensidades de campo magnético, a la espera de poder detectar corrimientos en los picos debido a la deformación inducida por el imán, e incluso corrimientos en los picos de la fase *BTO*, lo que indicaría la presencia de un acople magnetoelástico entre *BTO-BaM* [71]. Pero no se observaron cambios significativos, por lo cual, si el efecto está presente, el corrimiento está debajo de los límites de detección del equipo utilizado. Otra posibilidad es que la intensidad de los imanes es baja (se usaron dos imanes de 350 y 750 mT) con respecto a la necesaria para que la fase *BaM* presente cambios detectables por Raman.

Caracterización Magnética

Las mediciones de los ciclos de histéresis para temperatura entre 10 y 300 K son presentados en las figuras 7.32 y 7.33. El campo magnético fue aplicado en la dirección paralela a la superficie de la lámina y la contribución diamagnética del sustrato-portamuestra fue cuidadosamente sustraída con el objetivo de considerar sólo la contribución ferrimagnética. Además, para la muestra *B1*, se presenta un ciclo a 300 K obtenido manteniendo el campo en una dirección perpendicular a la superficie de la lámina. (símbolo \star en fig. 7.32). No se encuentran diferencias apreciables con la orientación del campo aplicado⁶, como es de esperar en una muestra policristalina, en total concordancia con lo determinado por XRD.

A temperatura ambiente (RT), la magnetización de saturación (M_S) es 0.38 T, en concordancia con la literatura referente a películas delgadas de *BaM* [151] (en bulk es 0.48 T [34]), y para 10 K se observó un incremento del 45% (tabla 7.5). Este incremento también se encuentra entre los valores esperados, recientemente Shepherd *et al.* [151] presentaron resultados indicando un incremento del 45.7% respecto de la magnetización a RT, mientras que la predicción teórica indica un incremento del orden del 40% [36].

Los ciclos de histéresis correspondientes a las muestras *B1* y *B2* son presentados en las figuras 7.32 y 7.33 respectivamente. La bicapa *B2* presenta un menor campo coercitivo y una

⁶Los ciclos de histéresis tomados a 300 K con campo $H \perp$ y $H \parallel$ presentan igual comportamiento si se los gráfica en función del campo interno, es decir, corrigiendo por campo demagnetizante (Capítulo 3)

Tabla 7.4: Frecuencias de modos de activación de las muestras $B1$ y $B2$. Además se incluyen los de los blancos utilizados y de reportes sobre BaM y BTO .

$B1$	$B2$	TBTO	BTO [150]	Simetría	TBaM	BaM [74]	Simetría
260	265	261	270	$A_1(\text{TO})$	249	250	E_{1g}
-	-				287	285	E_{1g}
308	306	306	305	$E(\text{TO}+\text{LO})$ y B_1			
-					316	317-319-317	$A_{1g} - E_{2g} - E_{1g}$
336	339				339	335-340-340	$E_{2g} - A_{1g} - E_{1g}$ (*)
-	-				380	385	E_{2g}
409	413				412	409-417-420	$A_{1g} - E_{1g} - E_{2g}$
-	-	-	463	$E(\text{LO})$	467	467	A_{1g}
518	520	517	518-520	$E(\text{TO})$	-	512	A_{1g}
537	528	-	-		528	527-529	$E_{1g} - E_{2g}$
594	570	-	-		568	566	E_{2g}
-	-	-	-		612	611-612	$E_{1g} - E_{2g}$ (*)
633	623	-	-		618	614	A_{1g}
691	689	-	-		686	684	A_{1g}
708	723	717	715-720	$E(\text{LO})-A_1(\text{LO})$	721	713	A_{1g}

* Octahedra (mixed)

Tabla 7.5: Campo coercitivo (H_C), polarización (J_S) y cuadratura de histéresis (S_q) para las bicapas $B1$ y $B2$

$T(\text{K})$	H_C (Oe)		J_S (T)		S_q (u.a.)	
	$B1$	$B2$	$B1$	$B2$	$B1$	$B2$
10	3502	1344	0.55	0.36	0.65	0.29
50	3386	1183	0.55	0.36	0.64	0.27
150	3347	1111	0.50	0.31	0.62	0.26
200	3326	1122	0.47	0.29	0.60	0.25
250	3319	1161	0.43	0.25	0.59	0.26
300	3610	1084	0.38	0.23	0.59	0.22

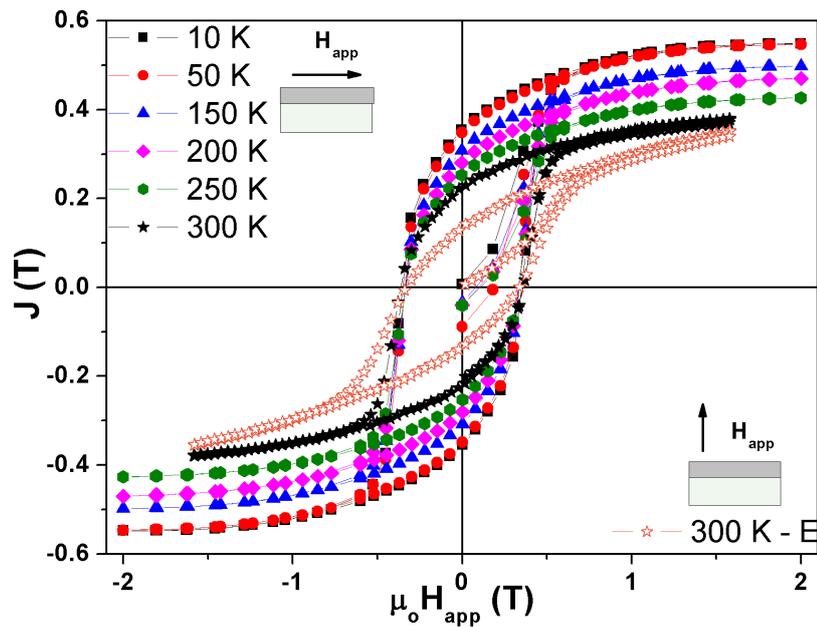


Figura 7.32: Ciclos de histéresis de la bicapa *B1* (*BaM/BTO*), y campo aplicado (300K-E indica H_{\perp}).

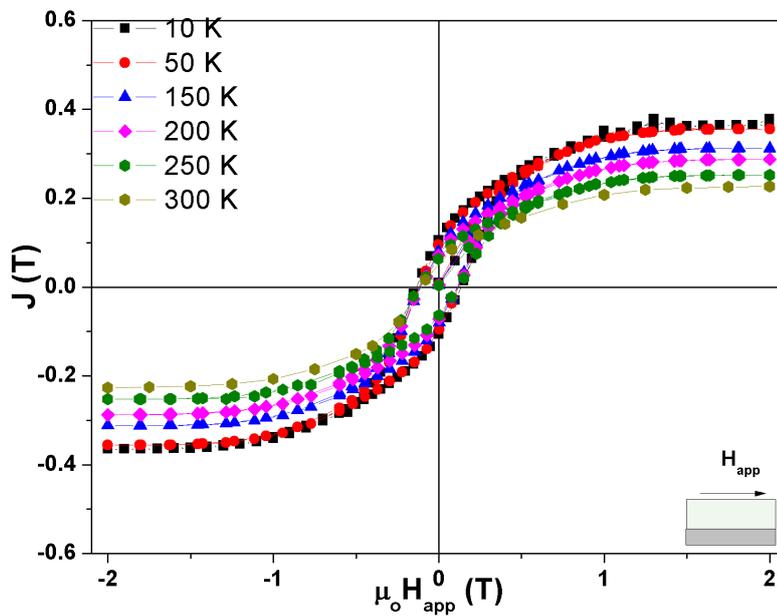


Figura 7.33: Ciclos de histéresis de la bicapa *B2* (*BTO/BaM*) para diferentes temperaturas.

menor magnetización de saturación que la muestra *B1*, manifestando el efecto del “sustrato” sobre el cual crece la fase *BaM*. De esta manera, el crecimiento preferencial de la fase *BaM* sobre el zafiro, observado por DRX, se manifiesta también en el comportamiento magnético.

En la tabla 7.5 se presentan los valores de campos coercitivos (H_C), polarización (J_S) y cuadratura de histéresis *hysteresis squareness*, definido como ($Sq = M_R/M_S$), para diferentes temperaturas obtenidos de las mediciones presentadas en las figuras 7.32 y 7.33.

Si bien en ambas muestras se observa una misma tendencia respecto a la variación de estas cantidades con la temperatura, sus magnitudes presentan una notable diferencia. La orientación de la capa *BaM* provoca una reducción del 50% aproximadamente en H_C , J_S y Sq . Es importante destacar que en ambas muestras el Sq no presenta una dependencia apreciable con la temperatura.

Las curvas de *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC) para ambas bicapas son presentadas en la figura 7.34, fueron obtenidas utilizando un campo aplicado de 0.025 T en la dirección paralela al sustrato (in-plane). Si bien para las curvas FC se observa un comportamiento similar, para el caso de las ZFC, se observa una marcada diferencia entre ambas muestras, poniendo nuevamente en evidencia la influencia en el comportamiento magnético del al sustrato donde crece la fase *BaM*. La orientación de los momentos luego de aplicar 0.025 T a 5 K en la muestra *B1* se mantiene aproximadamente constante (dentro del 2%) hasta los 100 K. Mientras que para la muestra *B2* se observa un cambio significativo del número de momentos magnéticos que se alinean con el campo aplicado a medida que se aumenta la temperatura.

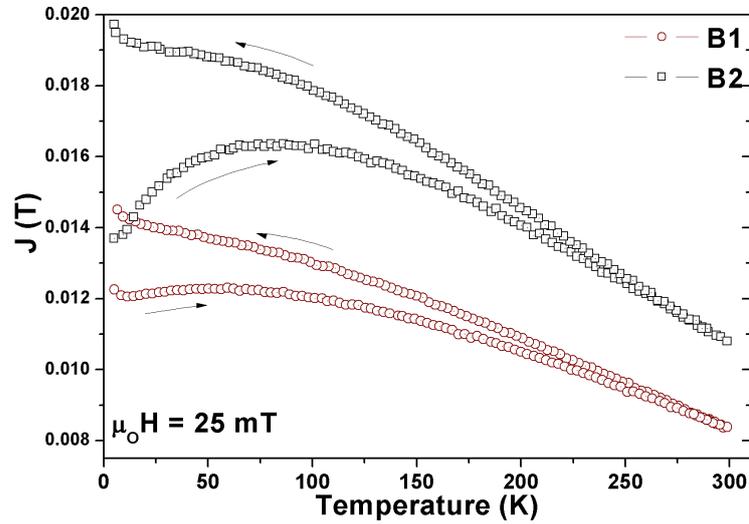


Figura 7.34: Curvas de ZFC-FC de los depósitos *B1* y *B2*.

Un segundo reordenamiento se observa cerca de 10 K en ambas muestras, siendo más acentuado en *B1*, lo cual podría estar indicando la presencia de fases paramagnéticas en la interface de las capas debido a defectos inducidos durante el crecimiento o una posible difusión de Ba/Ti sobre la capa *BaM*. Otra magnitud significativa es la denominada temperatura de irreversibilidad (temperatura a la cual se separan las curvas ZFC-FC), para la cual se obtuvo un valor de 285 K y 265 K para *B1* y *B2*, respectivamente.

La anisotropía magnetocristalina K puede ser estimada mediante la anisotropía de campo (H_A), siendo $K = H_A M_S / 2$, y si en la inversión de momentos se ven involucrados sólo procesos de rotación, la anisotropía magnética puede estimarse mediante la susceptibilidad inicial (χ_{in}), siendo $K = (1/2) M_S^2 / \chi_{in}$, donde $\chi_{in} = M/H$. Con lo cual, es de esperar que si con ambos métodos de cálculo se determinan valores próximos de K , el proceso dominante en la inversión de momentos es el de rotación pura [152, 153]. En la figura 7.35 son presentados estos valores en función de la temperatura, donde K_H y K_X representan las anisotropías magnetocristalinas calculadas mediante H_A y χ_{in} respectivamente. Comparando con los valores de K para la fase *BaM* en bulk (2.5×10^6 J/m³ [34]), puede inferirse que en nuestro sistema no predomina la inversión por rotación pura dentro de los dominios.

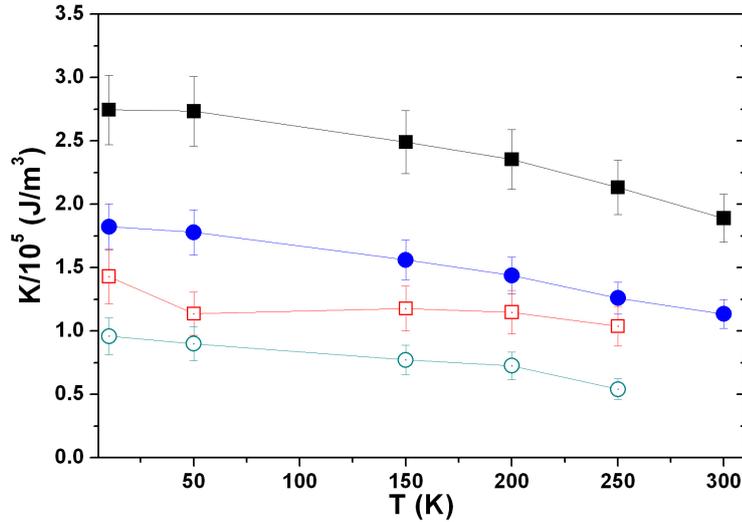


Figura 7.35: Anisotropía magnética vs T para las muestras *B1* (cuadrados) y *B2* (círculos). K_H (símbolo lleno), y K_X (símbolo hueco) fueron calculados por H_A y χ_{in} respectivamente.

Influencia del tratamiento térmico sobre la fase *BaM*

Se estudió también la influencia del recocido ex-situ en la fase *BaM* depositada sobre zafiro. Las muestras *SF* (sección 7.2.2) y *B2* presentadas anteriormente corresponden a *BaM* y *BTO/BaM* sobre Al_2O_3 luego de recibir el tratamiento térmico ex-situ. En lo que sigue, se presentan los resultados obtenidos sobre las propiedades magnéticas de estas mismas muestras pero previo a recibir dicho recocido, denominándolas *SFwa* y *B2wa* respectivamente.

Se realizaron mediciones de los ciclos de histéresis en idénticas condiciones que los presentados anteriormente. La figura 7.36 muestra los ciclos de histéresis seleccionados para la ferrita de Ba monofase acompañados de sus respectivos ciclos luego del recocido (*SFwa* y *SF*). Se observa que el recocido recibido generó una notable reducción de la coercitividad, y un fuerte incremento en la polarización ($\sim 35\%$). Acorde a las imágenes SEM correspondientes, tomadas antes y después del tratamiento térmico (ver figuras 7.18), este incremento en la magnetización estaría indicando que el proceso de recocido provoca, además de un crecimiento de grano, una reorientación en la dirección preferencial de la fase *BaM*. La reducción del campo de saturación (H_S) para el campo externo aplicado en dirección paralela a la superficie del depósito indicaría un alejamiento de un sistema con eje fácil en la dirección perpendicular a la superficie de la lámina.

Y en la figura 7.37 se muestran los correspondientes ciclos de histéresis para *B2wa* con campo aplicado en el plano (10 K, 150 K, 250 K y 300 K), y con campo aplicado en dirección perpendicular al film (300 K - E).

La dependencia de los ciclos de histéresis de la muestra *B2wa* con la dirección del campo aplicado, a diferencia de los correspondientes para la muestra con *BaM* policristalina en la bicapa *B1*, manifiestan una fuerte asimetría en el comportamiento magnético. Este carácter asimétrico es atribuido a la orientación preferencial obtenida en la fase *BaM*, en concordancia con los resultados de DRX.

En la figura 7.38 se presentan los ciclos de histéresis medidos a 5 K para las muestras *SFwa*, *SF* y *B2wa* y *B2*, en donde se observan diferentes procesos de inversión de momentos para las muestras *BaM* y *BTO/BaM*. El TT influyo fuertemente en los campos coercitivos de la ferrita,

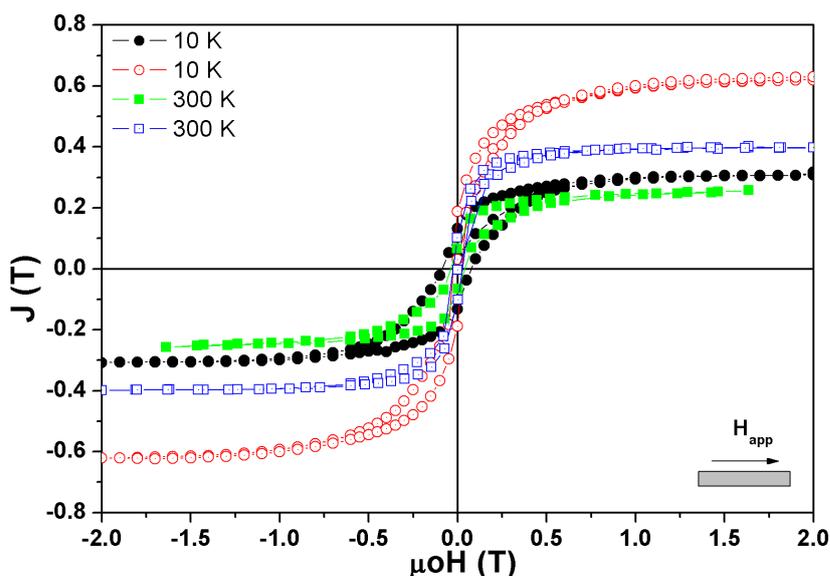


Figura 7.36: Ciclos de histéresis seleccionados de la BaM/Al_2O_3 antes y después del tratamiento térmico. Símbolo lleno, SF_{wa} , y símbolo hueco, SF .

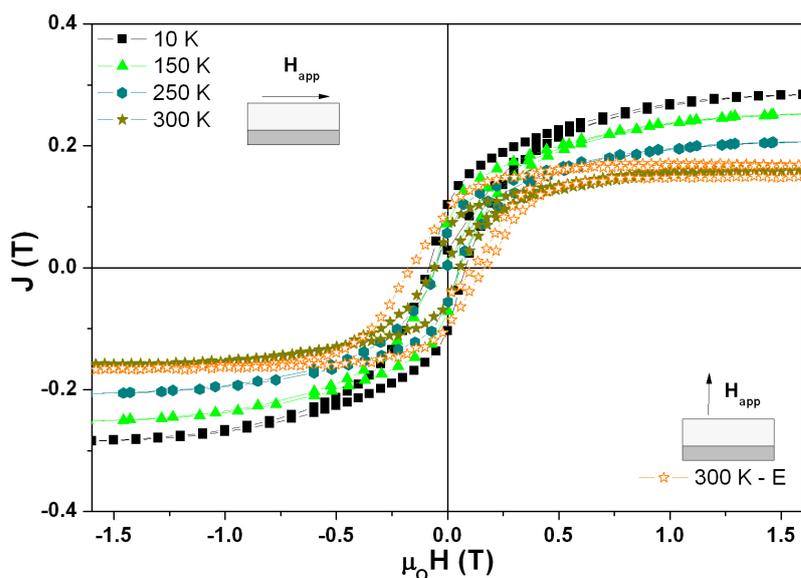


Figura 7.37: Ciclos de histéresis seleccionados de la bicapa $B2_{wa}$ para diferentes temperaturas.

como se ve en la tabla 7.6 (los correspondientes a la muestra $B2$ están en la tabla 7.5), pero no así en los fenómenos de magnetización (rotación o movimiento de paredes, etc.)

En $B2_{wa}$ se observa un retraso en la reversión de la magnetización respecto a la correspondiente monofase, SF_{wa} , mientras que sus campos coercitivos son similares, lo cual podría estar indicando el efecto de la fase BTO sobre BaM . Luego del recocido, estas muestras mantienen el comportamiento de inversión de momentos pero sus campos coercitivos cambian drásticamente, se obtiene una reducción del 50% en SF , mientras que en $B2$, H_C sufre un incremento del mismo orden (ver tablas 7.5, y 7.6)

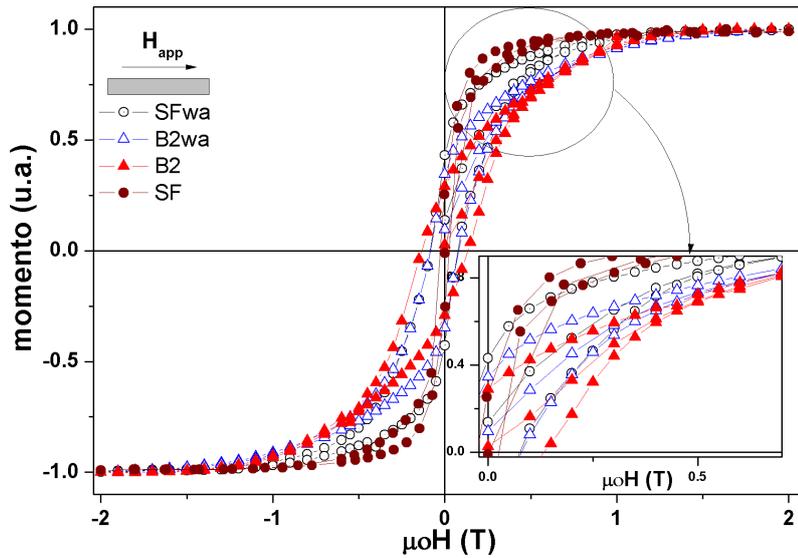


Figura 7.38: Ciclos de histéresis, medidos a 5 K, correspondientes a la ferrita de *Ba* sometida a diferentes tratamientos térmicos y a la influencia de la capa de *BTO*.

De la comparación se observa que la muestra *SFwa* alcanza el estado de saturación para $H_S^{SFwa} \sim 1.0$ T (a este campo la magnetización es del orden de 0.3% de J_S), y luego del recocido el campo H_S^{SF} es del orden de la mitad del H_S^{SFwa} . Contrariamente a lo esperado, el proceso de recocido en la ferrita monofase no favoreció a mejorar la orientación (001), sin embargo, la muestra cubierta con *BTO* presenta características típicas de una mejora en la reorientación. Esto podría indicar que, o bien la interacción con la capa *BTO* impide a la fase *BaM* relajarse hacia estados que, de estar sola, resultarían energéticamente más favorables, o que se deba una difusión de *Ba/Ti* hacia la capa *BaM*, cambiando así el sistema.

Tabla 7.6: Campo coercitivo (H_C) y cuadratura de histéresis (S_q) para las muestras *SFwa*, *SF* y *B2wa*

T (K)	H_C (Oe)			S_q (u.a.)		
	<i>SFwa</i>	<i>SF</i>	<i>B2wa</i>	<i>SFwa</i>	<i>SF</i>	<i>B2wa</i>
10	810	253	827	0.43	0.30	0.36
50	650	340	671	0.39	0.29	0.32
150	554	315	581	0.33	0.28	0.28
200	516	300	549	0.32	0.27	0.27
250	485	275	529	0.31	0.27	0.27
300	394	261	577	0.28	0.27	0.34

El comportamiento de la magnetización con la temperatura muestra también una influencia significativa de *BTO* sobre *BaM*. Recordando que la fase *BaM* de las muestras *SFwa* y *B2wa* fue crecida en idénticas condiciones⁷, en la figura 7.39 se observa un debilitamiento en el proceso de inversión de momentos de la ferrita cubierta por titanato en relación a la ferrita sola, posiblemente provocado en la interfaz de las capas *BTO-BaM*. También se ve que el proceso de

⁷Cabe recordar que fue considerado en el crecimiento de la monofase (*SFwa*) el tiempo de recocido y el cambio de la presión de oxígeno como consecuencia del crecimiento de la segunda capa en *B2*, Sec.7.2.2

recocido, al menos en lo concerniente a $m(T)$, es más influyente en la bicapa que en la monofase.

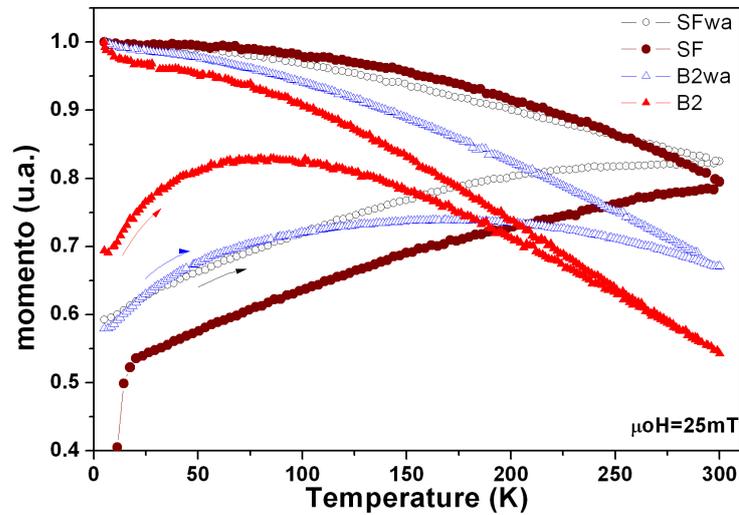


Figura 7.39: Curvas de ZFC-FC para las muestras *SF* y *B2* antes y después del recocido.

Y en la figura 7.40 se presentan los resultados la relación entre H_C y H_A ($= 2K_{BaM}/M_S$) con respecto a la temperatura, donde se consideró la constante de anisotropía para la fase *BaM* en bulk para el cálculo de H_A . Es notable la fuerte correlación que se obtiene para altas temperaturas.

Para las muestras sin tratamiento térmico posterior al depósito se observa idéntica tendencia y magnitudes similares, manifestando el alto grado de reproducibilidad en la fase *BaM* sola o en bicapa. Pero luego del recocido, si bien ambas muestras presentan similar dependencia entre H_A y H_C , sus magnitudes son bien diferentes, lo cual indica nuevamente la influencia de la capa de *BTO* sobre las propiedades magnéticas de la fase *BaM*. Con lo cual, el análisis del comportamiento entre H_A y H_C representa un método eficaz para determinar la influencia de una fase sobre otra en multicapas.

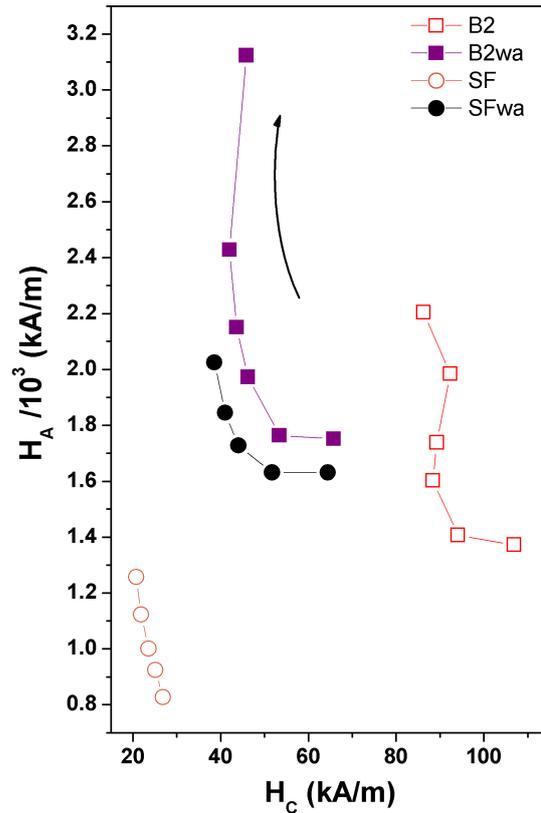


Figura 7.40: Correlación entre campo coercitivo y anisotropía de campo en función de la temperatura. (Las flechas indican un incremento en T .)

7.5 Comportamiento magnético de la fase *BaM* según el porcentaje de *BTO*

Las propiedades magnéticas de los materiales multifásicos están gobernadas por el comportamiento magnético individual de las fases que lo constituyen y por las interacciones entre ellas. Los factores microestructurales, las fracciones relativas de cada una de las fases presentes son aspectos que inciden de manera determinante sobre las propiedades magnetoeléctricas. Por esto es que se prepararon además láminas bifásicas de *BTO-BaM* pero a diferencia de lo presentado anteriormente, en este caso el laminado se produjo a partir de blancos bifásicos, variando el porcentaje de *BaM* en el compuesto *BaM-BTO*, a fin de determinar las influencias propias de una interfaz bien definida y la correspondiente a sistemas granulares interactuantes.

Detalles experimentales

Los blancos fueron preparados siguiendo los métodos descritos anteriormente, la ferrita de bario obtenida a partir de un imán comercial, y el titanato de bario, con una pureza de 99%, también polvo comercial. Luego de mezclar el *BTO* con 85%, 75%, 50%, y 25% de *BaM*, se utilizó un molino de bolas para homogeneizar la mezcla de las fases, moliendo durante una hora a 150 RPM. El prensado de los blancos se realizó a 600 MPa y el sinterizado a 1100 °C durante 270 minutos en aire.

Las láminas se depositaron sobre (001) Al_2O_3 en idénticas condiciones que las usadas para

el depósito de *BaM* en las muestras SFwa y B2wa de la sección anterior (ver figura 7.41). Posteriormente recibieron un recocido ex-situ a 900 °C durante 5 minutos en aire.

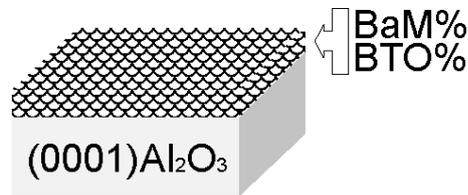


Figura 7.41: Representación esquemática del depósito bifásico *BaM*-*BTO*.

Las caracterizaciones estructurales se realizaron mediante un tubo de rayos X con ánodo de *Cu*, y un magnetómetro SQUID para campos ± 2.0 T, y temperaturas entre 5-300 K.

Resultados y discusión

Caracterización estructural

Los difractogramas correspondientes a los blancos se presentan en la figura 7.42. Si bien se observa la presencia de ambas fases para los distintos porcentajes de *BaM*, es también notable la presencia de fases espurias, producto posiblemente del sinterizado realizado para endurecer los blancos.

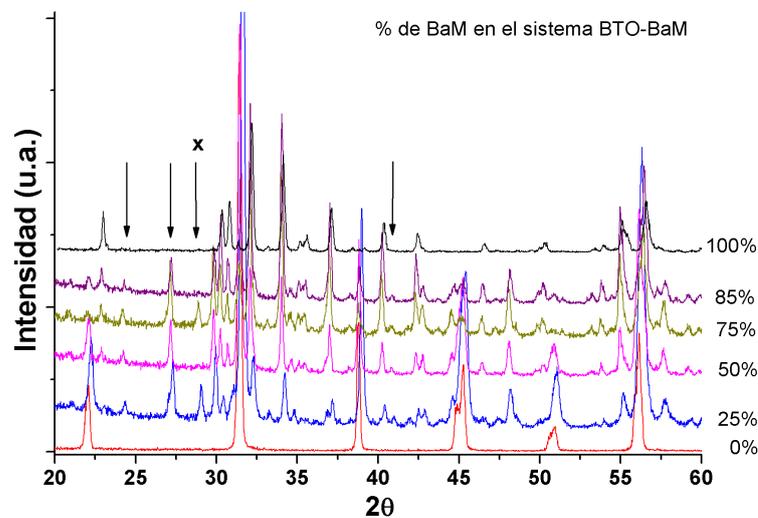


Figura 7.42: Difractogramas correspondientes a los blancos bifásicos con diferentes porcentajes de *BaM*. Las flechas indican las fases impurezas que no aparecen en los depósitos. Curiosamente, el pico indicado por (x) sólo aparece en la composición 25-75 y 75-25.

Y en la figura 7.43 se muestran los resultados de los difractogramas obtenidos para los depósitos correspondientes, indicando la presencia de ambas fases. Un hecho notable es que las fases espurias presentes en los blancos no son transmitidas en las láminas. Y además, se observa un claro crecimiento preferencial para las fases *BTO* y *BaM* según sus porcentajes, es decir, con un 25% de ferrita el sistema favorece el crecimiento del *BTO* en los planos $\{111\}$, mientras que la ferrita crece policristalina, pero a medida que se incrementa su porcentaje, esta comienza a orientarse preferencialmente en los planos $\{00l\}$, y el titanato si bien mantiene su

orientación preferencial, se observa una significativa disminución.

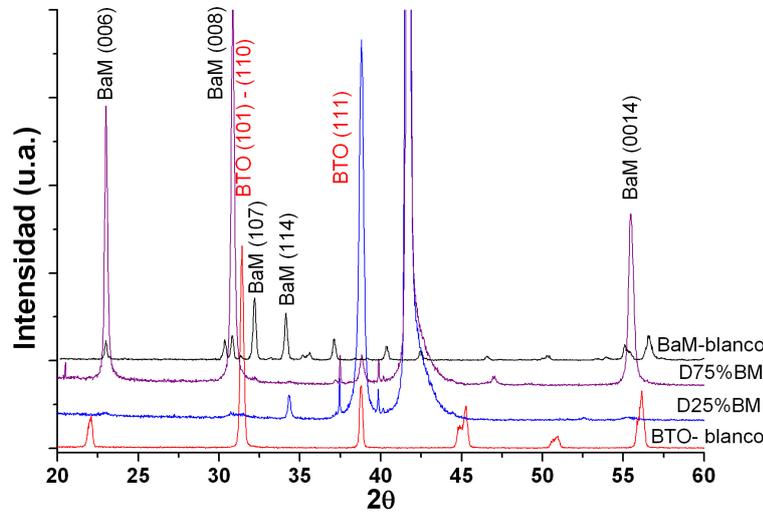


Figura 7.43: Difractogramas correspondientes a los depósitos bifásicos con diferentes porcentajes de *BaM*. Para una rápida comparación se incluyen además los difractogramas correspondientes a los blancos puros de *BaM* y *BTO*.

Comportamiento magnético

Los resultados de SQUID se muestran en las figuras 7.44, los ciclos de histéresis seleccionados para 10 K y 300 K indican que hay un incremento en la coercitividad a medida que se incrementa el porcentaje de *BTO*, en total concordancia con lo reportado recientemente por A. Srinivas *et al.* [72], para estudios realizados en polvos *BaM-BTO* a diferentes porcentajes también. Ellos atribuyen este incremento en H_C por parte de la inclusión de un material no magnético como el *BTO*, a la formación de interacciones en la red en la forma $\rightarrow Fe^{3+} - O^2 - Ti^{4+}$.

A la derecha de la figura 7.44 se muestran los resultados de la susceptibilidad irreversible para los distintos porcentajes de ferrita en las láminas. Los cuales muestran claramente la existencia de dos conjuntos de granos magnéticos que invierten su magnetización por separado, con un distinto grado de acoplamiento. Se observa que para la ferrita pura, este doble mecanismo es casi imperceptible, cuando se incrementa el porcentaje de *BTO*, este doble comportamiento comienza a ser más notorio, pero curiosamente, una vez que alcanza un 25% de *BaM*, aparece un cambio abrupto que indica un comportamiento típico de la ferrita pura.

Desde estos ciclos de histéresis se obtuvieron los valores de campo coercitivo y cuadratura de histéresis que son presentados en la figura 7.45. No se observa un comportamiento simple, ya que en vista al S_q , las muestras con mayor diferencia relativa (25% y 100% de *BaM*) presentan magnitudes similares, y más de tres veces mayor que las otras dos muestras.

Y para el caso de comportamiento de la coercitividad, se ve claramente que si bien todos presentan la misma tendencia, la muestra con más titanato es la que provee un mayor campo coercitivo.

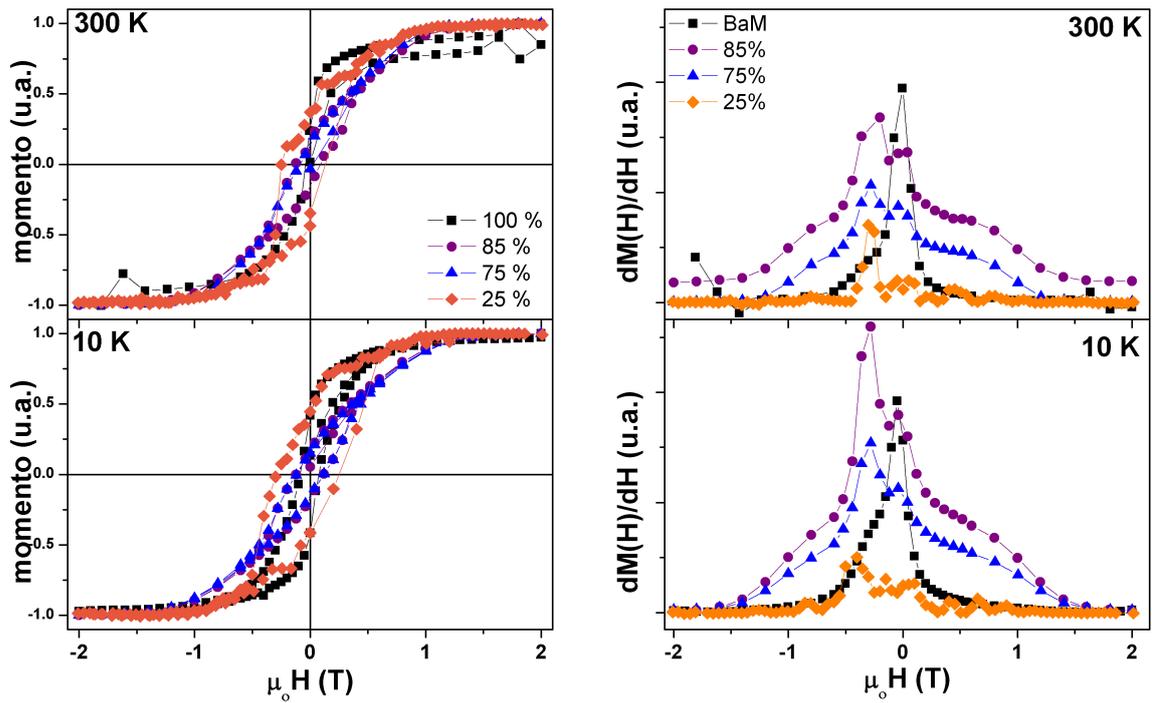


Figura 7.44: (Izq.) Ciclos de histéresis seleccionados de *BaM-BTO* según %*BaM*, (der.) Susceptibilidad irreversible obtenida de los respectivos ciclos de hestéresis.

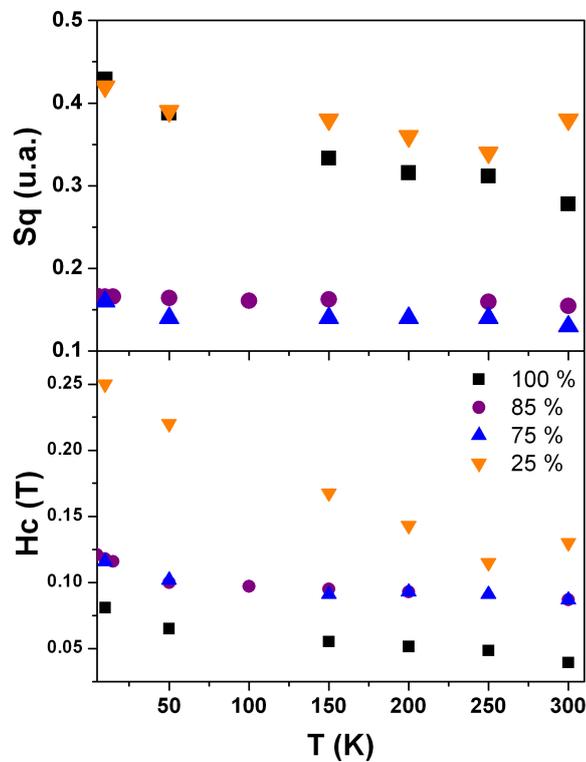


Figura 7.45: Comportamiento de Sq y H_c respecto de la temperatura para los diferentes % de ferrita de Ba.

7.6 Conclusiones

Se depositaron exitosamente bicapas de fases magnetostrictivas y piezoeléctricas en diferentes configuraciones. Para lo cual se realizó un estudio previo sobre el efecto del sinterizado de los blancos en los valores de fluencia umbral y crítica. Posteriormente, se estudiaron individualmente las fases a laminar como multicapas, a fin de conocer cuáles de las propiedades encontradas en las bicapas son exclusivas de la conformación como tal, y cuales son propias de la fase individual.

La presión de oxígeno durante el crecimiento tiene efectos directos sobre las propiedades físicas de la fase *BaM* que no pueden ser subsanadas posteriormente con tratamientos térmicos ex-situ. Los resultados indican que es posible controlar (“tunear”) tamaño de cristalito eligiendo convenientemente la presión de crecimiento y el tiempo de recocido [154].

En relación al sustrato elegido, se encontraron diferencias significativas en las propiedades magnéticas de las bicapas, así como la influencia en el tratamiento térmico recibido. El tratamiento térmico mostró además una diferencia importante entre la bicapa y la monofase *BaM*, si bien es necesario un análisis más detallado sobre una posible difusión de *Ba/Ti*, estos datos podrían indicar una influencia directa del *BTO* sobre las propiedades magnéticas de la fase *BaM*.

Respecto a las capas bifásicas (*BaM-BTO*), se encontró una fuerte influencia en la orientación de cada fase según el porcentaje presente en la muestra. Con porcentajes menores al 50% de *BaM*, se orienta el titanato de bario sobre el zafiro, mientras que para porcentajes mayores, lo que se orienta es la fase *BaM*.

Los resultados presentados en este trabajo proporcionan una base indispensable para abordar un posterior estudio de propiedades magnetoeléctricas en multicapas de *BTO-BaM*.

Capítulo 8

Laminados compuestos por $La(Sr, Ca)MnO_3 - YMnO_3$ y $Co - YMnO_3$

A diferencia de los depósitos anteriores crecidos utilizando un láser de *Nd-YAG*, las multicapas de manganitas fueron crecidas por un sistema de DLP provisto de un láser de exímeros de KrF de *Lambda Physik* perteneciente al Laboratorio de Superconductividad y Magnetismo de la Universidad de Leipzig (Alemania) en colaboración con el Dr. Pablo Esquinazi.

En este capítulo se presentan los resultados referentes a estudios realizados sobre los sistemas compuestos por las fases $La(Sr, Ca)MnO_3 - YMnO_3$ y $Co - YMnO_3$. Estos materiales fueron elegidos por considerarlos de gran interés tecnológico y además porque hasta la fecha no habían sido reportados como sistemas multicapas. El estudio estuvo focalizado en el fenómeno de anisotropía de intercambio, comúnmente denominado *exchange bias*. Se prepararon inicialmente las correspondientes monofases con el objetivo de caracterizarlas individualmente, y obtener así las condiciones óptimas para el crecimiento del sistema multicapa.

8.1 Preparación y Caracterización de las láminas monofases

Al abordar estudios de multicapas, es importante tener caracterizados las láminas monofases crecidas acorde a las condiciones que se utilizaran en los depósitos multicapas. De este modo, es posible detectar los fenómenos que son propios de la conformación en capas y los que son propios a los materiales en láminas individuales. En lo que sigue, se presentan las propiedades estructurales y magnéticas de las fases $YMnO_3$, y $La(Sr, Ca)MnO_3$.

8.1.1 $YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$

La manganita de itrio (sección 4.4) es nominalmente AF y su estructura cristalina estabiliza en la fase hexagonal, pero bajo determinadas condiciones de preparación, puede obtenerse la fase ortorrómbica metaestable. En la configuración de lámina delgada, esta fase puede obtenerse con la ayuda de un sustrato adecuado y mediante los parámetros de crecimiento óptimos para tal fin.

Detalles experimentales

Se depositaron láminas a partir de blancos comerciales de $YMnO_3$ de alta pureza mediante un láser de exímeros de KrF ($\lambda=248$ nm, $\tau=25$ ns) *Lambda Physics*.

Luego de evacuar la cámara hasta una presión de 10^{-6} mbar, se estabilizó la atmósfera de crecimiento utilizando oxígeno de alta pureza a una presión de 0.1 mbar. Los depósitos

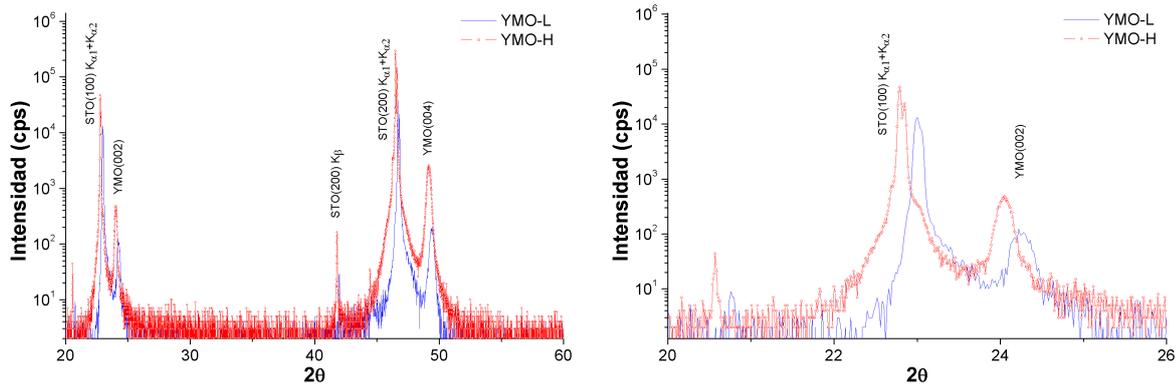


Figura 8.1: (Izq.) Difractogramas de las capas de YMO crecidas a baja fluencia ($YMO-L$) y alta fluencia ($YMO-H$). (Der.) ampliación de éstos para una mejor visualización de la influencia de la energía del láser sobre los parámetros de red de la lámina.

se realizaron sobre dos sustratos, (100) $SrTiO_3$ (STO) y de nitruro de silicio¹ (SiN). Ambos fueron fijados mediante pintura de grafito sobre el portasustrato, permitiendo así el depósito en simultáneo en ambos sustratos, a una temperatura de 800 °C. Para determinar la influencia de la energía del láser en la calidad del depósito se utilizaron dos fluencias, 1.0 y 1.6 J/cm^2 (400 y 600 mJ energía p/pulso respectivamente), y una tasa de repetición de 5 Hz durante 20000 pulsos (~ 67 minutos). Concluido el depósito, la presión es llevada a 10^3 mbar de oxígeno de alta pureza y se enfría rápidamente (1200 °C/h aproximadamente). Con esto se obtuvieron para cada fluencia dos depósitos en los cuales la única variación fue el sustrato.

Resultados y discusión

Estudios de DRX mostraron que en el sustrato de SiN no se consiguió la fase de YMO (o tiene tamaño de dominio coherente menor a 10 nm que es el límite de detección por difracción con tubos de RX), sin embargo sobre el STO la fase sí cristalizó con estructura ortorrómbica, y su orientación es bien definida como se observa en las figuras 8.1 para los depósitos a baja fluencia ($YMO-Lo$) y alta fluencia ($YMO-Hi$).

En la estructura cristalográfica ortorrómbica los parámetros de red están relacionados con la distancia interplanar mediante $1/d^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2$, siendo hkl los índices de Miller [155], con lo cual mediante los picos (00 l) puede obtenerse fácilmente el parámetro c . Los resultados arrojaron valores de $7.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y $7.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ para $YMO-Lo$ y $YMO-Hi$ respectivamente. Y los reportes para el α - YMO indican $a=5.26 \text{ \AA}$, $b=5.85 \text{ \AA}$, y $c=7.36 \text{ \AA}$ [108]. Utilizando los valores correspondientes al YMO en bulk y los correspondientes a los obtenidos por los difractogramas, se calculó el factor de desajuste (o *mismatch* δ), definido en la sección 1.1, para baja y alta fluencia que dieron como resultado -0.27 % y -0.67 % respectivamente, indicando un incremento del doble en la deformación (compresiva, $\delta < 0$) obtenida en la muestra $YMO-Hi$. Esto puede estar relacionado a la energía cinética de las especies que llegan al sustrato, o a una variación de espesor del depósito. Tomando en términos de energía cinética de las especies de la pluma, estos resultados podrían indicar que a mayor energía de las especies, mayor será el estiramiento del parámetro de red c .

Si bien hay otros factores que podrían estar influyendo, esto puede relacionarse con lo reportado por Marti *et al.* [98], quienes encontraron una progresiva relajación de los parámetros de

¹Si(100) con una capa de 10 nm SiO_2 (por oxidación térmica) y otra de 150 nm de nitruro de silicio (Si_3N_4)

red en el *o*-YMO a medida que incrementaban la presión de crecimiento, es decir, provocaban una reducción en la energía cinética de las especies.

Las mediciones de SQUID también indicaron la presencia de la fase ortorrómbica del YMO, dado que la temperatura de transición de fases AF/PM, es de 40 a 42 K [98]. En la figura 8.2 se presentan los resultados de las curvas ZFC-FC para las muestras YMO-*L* (izq.) y YMO-*H* (der.), donde se aprecia una transición bien marcada para los distintos campos de enfriado utilizados.

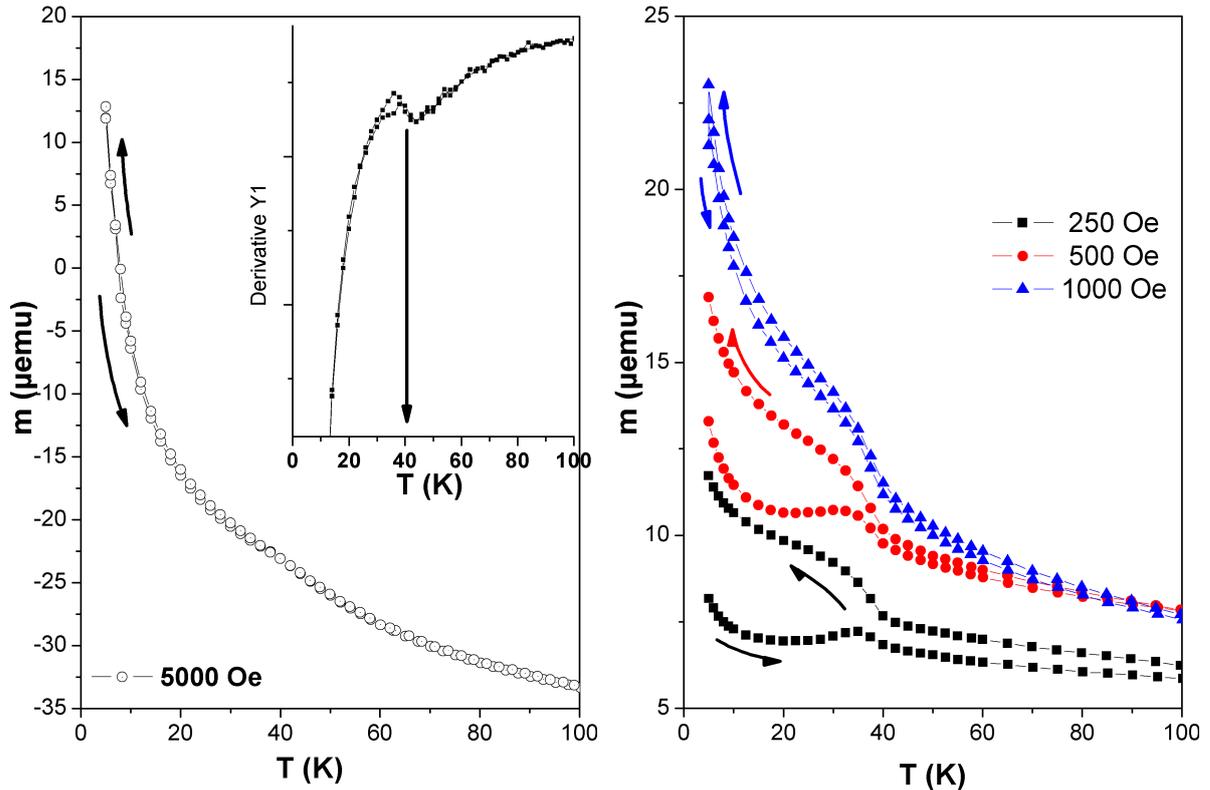


Figura 8.2: (Izq.) Curva ZFC-FC para la muestra YMO-*L* usando un FC de 5 kOe, inserto se presenta la derivada de $m(T)$ indicando la temperatura de transición. (Der.) Curvas ZFC-FC para la muestra YMO-*H* utilizando diferentes campos de enfriado.

Los ciclos de histéresis a 5 K para ambas deposiciones son presentados en la figura 8.3 (izq.). La superposición de ambos ciclos muestra un comportamiento similar, siendo más débil el correspondiente a la muestra de baja energía. A la derecha de la misma figura se muestran los correspondientes ciclos de la muestra YMO-*Hi* de alta energía tomados 5 y 40 K. Los valores de magnetización están en total concordancia con los obtenidos por otros autores [156], siendo de 1.8 emu/cm^3 para una temperatura de 5K en la muestra de alta energía.

En ambos depósitos se observa un fuerte incremento de M a baja temperatura, contrariamente a lo que se espera en un AF nominal, a temperaturas menores a T_N (40 K), la magnetización del *o*-YMO bulk decae. Esta diferencia entre AF laminado y AF nominal respecto al comportamiento a baja temperatura fue reportado recientemente por otros autores [157] en láminas de *o*-YMO, y es característico de fases AF conformadas en láminas delgadas.

Si bien las curvas de ZFC-FC no son suficientes para comprender por completo éste efecto, es posible que este inusual incremento en la magnetización a temperaturas inferiores a 40 K se deba a el *strain* inducido por el sustrato en el depósito, modificando ángulos y distancias entre los átomos de *Mn*, con lo cual se modificaría las interacciones magnéticas [100]. Otra posibilidad

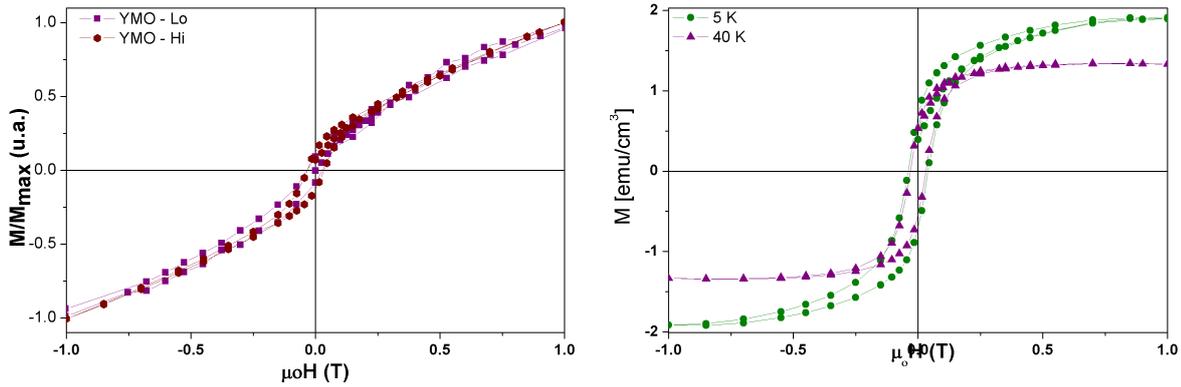


Figura 8.3: (Izq.) Comparación entre los ciclos de histéresis para ambas muestras a 5 K, se observa que no presentan diferencia en lo que respecta al comportamiento de inversión de momentos según el campo aplicado. (Der.) Ciclos de YMO para 5 y 40 K correspondientes a la muestra $YMO-H$.

es que haya defectos relacionados con la estequiometría, lo que generaría un comportamiento típico de lo que se denomina ferromagnetismo débil (WeakFM) [156].

En lo que respecta a la deposición de los sistemas bicapas, se optó por utilizar las condiciones del depósito con alta fluencia por poseer una mayor deformación en los cristalitas, que como se verá más adelante, uno de los objetivos fue el de estudiar fases YMO con defectos o distorsiones en la red.

8.1.2 $La(Sr, Ca)MnO_3$ sobre $SrTiO_3$

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sobre (100) $SrTiO_3$

La manganita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ($LSMO$, sección 4.5), ferromagnético metálico con una temperatura de Curie (T_C) de 350 K, es un potencial candidato para compuestos magnetoelectricos debido a su alta magnetostricción y su carácter de conductor eléctrico que elimina la necesidad de utilizar electrodos externos [158, 159]. Se realizaron deposiciones considerando diferentes temperaturas del sustrato, que posteriormente fueron caracterizadas por DRX y SQUID.

Detalles experimentales

Repetiendo el protocolo descrito en la sección anterior, sobre (100) STO , se crecieron láminas de $LSMO$ manteniendo el sustrato a distintas temperaturas durante el crecimiento, uno a 800 °C y el otro a 650 °C. La fluencia por pulso del láser fue $1.7 J/cm^2$ (600 mJ p/pulso) y la tasa de repetición de 10 Hz. La presión de oxígeno fue de 0.36 mbar y se usaron 12000 pulsos (20 minutos) para el depósito, los demás parámetros del láser fueron los descritos anteriormente para el YMO .

Las caracterizaciones se realizaron mediante DRX y magnetometría SQUID para diferentes temperaturas y campos máximos.

Resultados y discusión

Las figuras 8.4 muestran los difractogramas correspondientes a los depósitos de $LSMO$ para 800 °C y 650 °C. En ambos se observa un claro crecimiento preferencial en los planos $\{100\}$ del $LSMO$ inducido por la orientación del sustrato.

Además se ve una notable mejora cristalográfica en el caso del depósito a alta temperatura,

lo que indicaría que manteniendo fijas las demás condiciones de deposición, la temperatura de deposición óptima es de 800 °C.

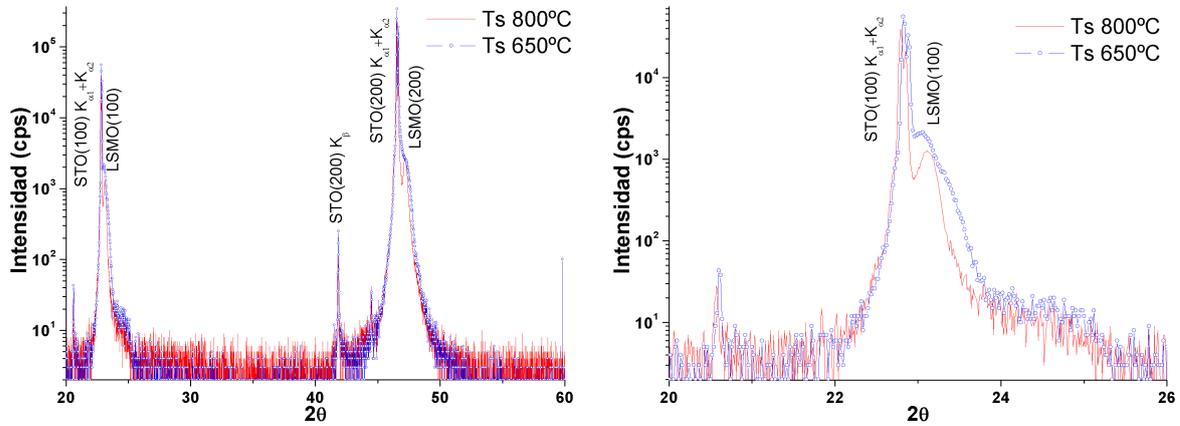


Figura 8.4: Difractogramas de *LSMO* sobre *STO* depositadas a diferentes temperaturas. A la derecha se encuentra una ampliación de la zona de picos para observar más claramente la influencia de la temperatura del sustrato durante el crecimiento.

Respecto a la caracterización magnética, se obtuvieron los ciclos de histéresis para temperaturas entre 5 K a 325 K en ambas muestras con el campo aplicado en el plano de la lámina. Estos datos se muestran en las curvas de la izquierda (800 °C) y derecha (650 °C) de la figura 8.5. Para el *LSMO* a 800 °C se observa una reducción en la magnetización y campo coercitivo para las temperaturas de 300 y 325 K indicando la transición al comportamiento PM. Para bajas temperaturas se observa una magnetización que duplica a la correspondiente al *LSMO* crecido 650 °C.

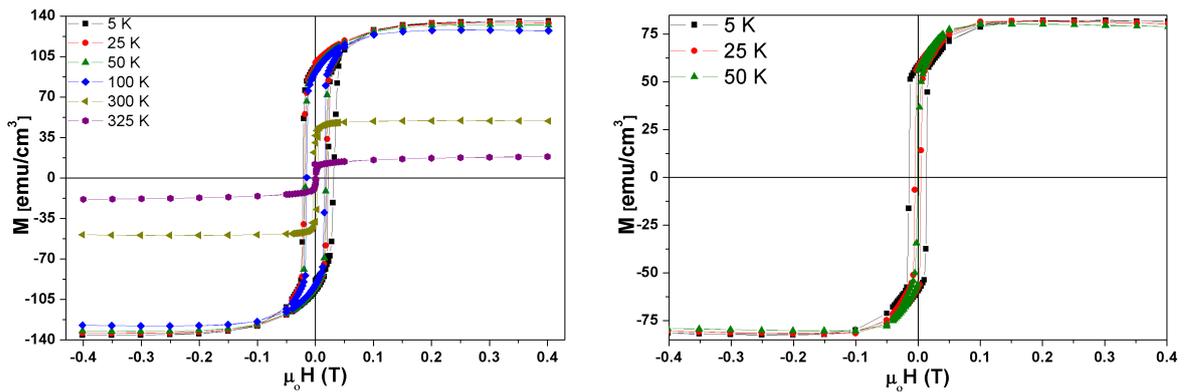


Figura 8.5: Ciclos de histéresis del *LSMO* crecidos a 800°C (izq.) y 650°C (der.)

Las curvas de remanencia vs. temperatura fueron medidas enfriando las muestras desde temperatura ambiente hasta 5 K en presencia de un campo de 0.05 T, luego se quita el campo magnético externo y se comienza a calentar, midiendo así la pérdida de remanencia debido al efecto térmico. Estos datos se muestran en la figura 8.6, y en el extremo superior derecho se encuentran las curvas de la derivada de $m_R(T)$ donde se observan las temperaturas de transición del estado FM al PM (T_C) 260 K y 315 K para baja y alta T_S respectivamente.

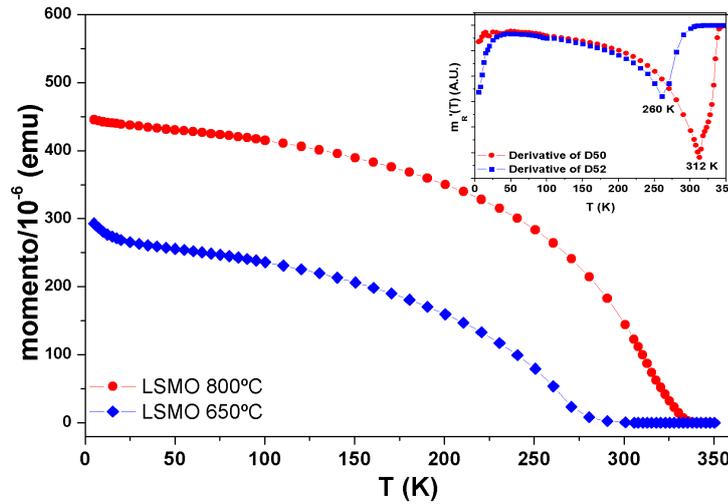


Figura 8.6: Curvas de remanencia correspondientes a las muestras *LSMO* crecido 800°C y *LSMO* crecido 650°C .

Es evidente la influencia de la temperatura del sustrato durante el crecimiento en el comportamiento de los campos coercitivos con la temperatura. En la figura 8.7 se observa que para una baja temperatura del sustrato durante el crecimiento, el campo coercitivo no solo es menor en magnitud que el correspondiente a alta T_S , sino también que su disminución es mucho más abrupta que este último.

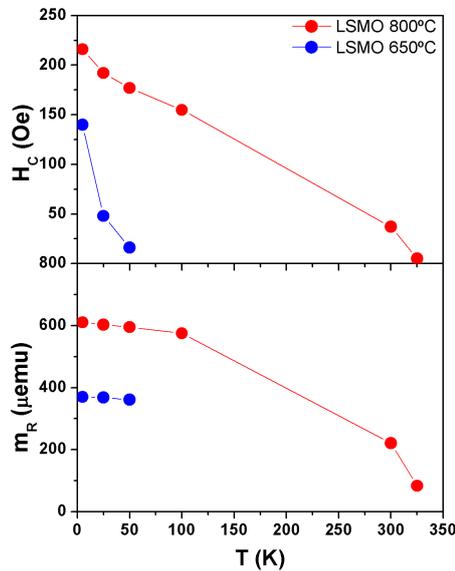


Figura 8.7: Campo coercitivo y remanencia para ambas muestras.

Es de esperar que para depósitos sobre sustratos a baja temperatura, la energía superficial disponible necesaria para la cristalización, y consecuente formación de fases, es significativamente menor que la correspondiente a un depósito con T_S alta, esto indicaría que a menor energía superficial, se consiguen tamaños de grano más reducidos (menor tamaño de dominios magnéticos), con lo que se favorece la rotación de momentos, disminuyendo H_C .

$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ sobre (100)LSAT

Otro de los materiales de interés para las bicapas fue el $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (*LCMO*, sección 4.5), que presenta comportamiento FM semimetálico con T_C de 270 K y $M_S=400$ emu/cm³ en bulk [160]. Esta manganita también fue estudiada por separado para obtener los parámetros óptimos de deposición, dado que presenta características similares al *LSMO*, se consideró solamente un incremento en la presión de crecimiento, manteniendo las condiciones de deposición de éste último.

Detalles Experimentales

Utilizando 2000 pulsos láser, se realizaron depósitos sobre (100)*LSAT* (*LSAT* = $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2AlTaO_6)_{0.7}$) de 6×6 mm² a 0.55 mBar de presión de oxígeno manteniendo el resto de los parámetros idénticos a los usados en el *LSMO* de alta temperatura (T_S de 800 °C, 1.7 J/cm² y 10 Hz de fluencia y tasa de repetición respectivamente). Las caracterizaciones nuevamente fueron realizadas mediante SQUID.

Resultados y discusión

Los ciclos de histéresis para diferentes temperaturas, manteniendo el campo en el plano de la lámina, son presentados en la figura 8.8, se observa que la magnetización es significativamente menor a la encontrada en el *LCMO* bulk, y que para temperaturas mayores a 150 K, la disminución de M_S con el incremento de la temperatura se hace más notable. Los campos coercitivos se reducen desde 0.03 a 0.003 T con la disminución de la temperatura.

Y en la figura 8.9 se encuentran las curvas ZFC-FC correspondientes a un campo de enfriado de 0.05 T, de la cual se obtuvo la temperatura de transición de ≈ 225 K por el método de la derivada.

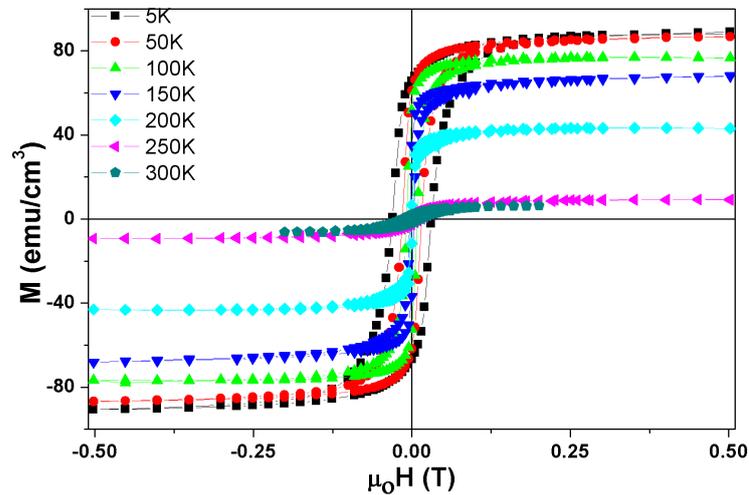


Figura 8.8: Ciclos de histéresis correspondientes al *LCMO* sobre *LSAT*.

Los datos obtenidos por SQUID indican que los parámetros de deposición, si bien pueden ser optimizados, proveen un *LCMO* óptimo (magnéticamente diluido) para el estudio que se pretende, como se verá más adelante.

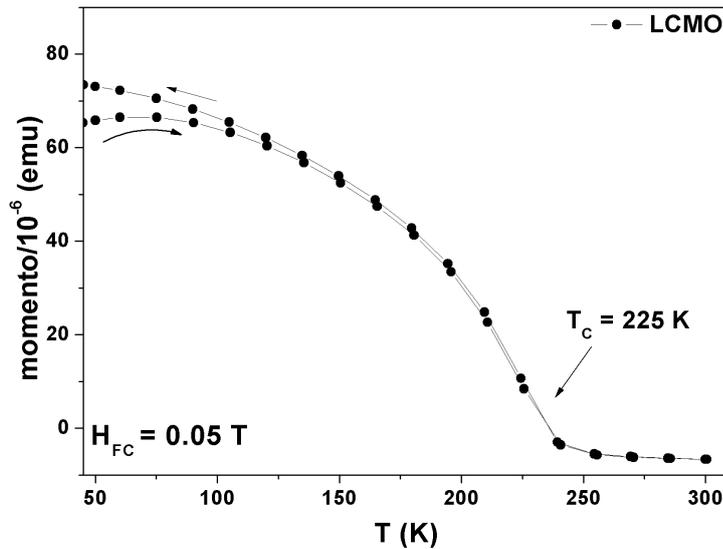


Figura 8.9: Curvas de ZFC-FC correspondientes al *LCMO* sobre *LSAT*.

8.2 Estudio del *Exchange Bias* mediante mediciones de SQUID

En materiales con interfaces FM/AF que son enfriados en presencia de campo, desde una temperatura mayor a la T_C del FM hasta una temperatura inferior a la temperatura de Neel (T_N) del AF, se induce una anisotropía en el material FM o “Exchange Bias” (EB) (ver capítulo 3). Este es un fenómeno asociado con la anisotropía de intercambio creada en dicha interfaz, y es intensamente estudiado en la actualidad debido a su gran variedad de aplicaciones, como sensores válvulas de espín, actuadores, entre otras.

Menos estudiado es el corrimiento en el eje de magnetización del ciclo de histéresis, es decir, lo denominado “vertical shift” (VS) probablemente debido a su pequeño valor relativo [47] o a su dependencia con el campo de enfriamiento (H_{FC}) [49,50]. Si bien actualmente no hay un consenso pleno, esencialmente este efecto se debe al anclaje de momentos magnéticos descompensados de la capa AF, por parte del FM, producto del campo aplicado y de la reducción de la temperatura. Este es otro efecto asociado a sistemas con interfaces FM/AF, al igual que el EB propiamente dicho, presenta gran dependencia con los materiales en cuestión, por lo que no hay un modelo que generalice el comportamiento de todos los materiales.

Con estas consideraciones, se abordó el estudio de dichos efectos en bicapas conformadas por materiales FM ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, y Co) y una capa AF de $YMnO_3$ (YMO). En el depósito de Co se utilizó la evaporación térmica (TE) como técnica de crecimiento, mientras que para los demás materiales se utilizó la técnica de DLP con un láser de excímeros de KrF con las condiciones de crecimientos optimizadas que fueron presentadas en la sección anterior.

Cabe remarcar que si bien el interés principal es el estudio de materiales magnéticamente diluidos, como se verá mas adelante, se eligió para el *LSMO* la temperatura de crecimiento de $800^\circ C$ porque es justamente la correspondiente al *YMO*. Como en todos los casos de deposición de multilaminas, en las condiciones de crecimiento hay una relación de compromiso entre los parámetros óptimos para una y otra fase a laminar. Por ejemplo, para disminuir el riesgo a contaminación en la interfaz de las bicapas se requiere disminuir el tiempo transcurrido hasta que comienza el depósito de la segunda capa, es decir, tiempo transcurrido entre capa y capa. Con lo cual, la utilización de temperaturas diferentes en ambas capas, no solo influiría en las

propiedades de la primera capa depositada, sino que generaría una mayor demora entre depósitos. Puede resumirse entonces que para la deposición de multilaminas, lo más conveniente es lograr optimizar los parámetros del láser de tal manera de mantener el resto (T_S , presión de O_2 , etc.) sin cambios entre una y otra lámina, lo cual obviamente no siempre es posible.

8.2.1 Bicapas $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$

Se prepararon tres bicapas de $LSMO/YMO$ sobre sustratos de $(100)STO$ con el objetivo de estudiar el efecto de la dilución magnética de la capa FM ($LSMO$) sobre el EB y el VS.

Detalles Experimentales

Se mantuvieron los parámetros de deposición óptimos para el YMO en las tres bicapas sin cambio alguno ($1.6 J/cm^2$, 5 Hz, y 0.10 mbar), mientras que para la capa FM, se varió la presión de oxígeno durante el crecimiento para controlar su dilución magnética, y el número de pulsos del láser para obtener distintos espesores. Las muestras A , B y C corresponden a presiones de 0.35 mbar, 0.38 mbar y 0.1 mbar respectivamente, y el área del sustrato en las muestras A y B fue de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y de $6 \times 6 \text{ mm}^2$ para la C . El número de pulsos usado en los depósitos de YMO fue de 25000 pulsos, mientras que para $LSMO$ de la muestra A fue de 500, para la B 2000, y 15000 para la C . Al depositar la muestra C , se incluyó además del sustrato de STO , un sustrato de SiN , consiguiendo así otra bicapa donde el único cambio fue el sustrato.

Se realizaron estudios cristalográficos y morfológicos mediante DRX y SEM respectivamente, y las mediciones magnéticas fueron realizadas mediante un magnetómetro SQUID. Además se realizaron mediciones por la técnica de dicroísmo circular magnético de rayos X (*X-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) montando la muestra entre los polos de un electromagneto donde el haz de RX incidente mantenía un ángulo de 30° en dirección paralela al campo magnético aplicado. El ciclo de histéresis fue adquirido por un barrido de campo externo mientras era monitoreado la producción de electrones de resonancia de absorción de $Mn L_3$ y L_2 ($\sim 640\text{eV}$)². Con esta aproximación se obtiene una sensibilidad superficial y en general produce información de una profundidad no mayor a 6 nm [161].

Todas las muestras fueron estudiadas sin ningún tipo de tratamiento térmico ex situ.

Caracterización Estructural

Los resultados de DRX indican un crecimiento epitaxial en las tres muestras. En la figura 8.10 se encuentran los difractogramas correspondientes a los depósitos de YMO y $LSMO$ monofases y el correspondiente a la muestra B en representación de las tres. En este último se observa claramente un crecimiento preferencial en los planos $(00l)$ para la fase ortorrómbica del YMO , y entre los picos del STO y del YMO se observa el hombro correspondiente los planos $(l00)$ del $LSMO$.

Imágenes por SEM

La morfología de los depósitos bicapas mostró la influencia de la variación de presión durante el crecimiento con respecto al sustrato utilizado. Esto puede verse en las figuras 8.11, a baja presión (imagen derecha, muestra C) la rugosidad es notablemente mayor. Una de las causas podría ser que la alta energía de los particulados, debida a la atmósfera de reducida presión, que al arribar al sustrato provocan la desorción de las especies en la lámina ya crecida, convirtiendo así la superficie suave en una superficie rugosa por el impacto. Otra posibilidad es que las especies de la pluma, a menor presión de crecido, le resulte energéticamente favorable el crecimiento en forma de islotes (Volmer-Weber), predominando más la interacción entre ellas que entre

²Para más detalle de esta técnica puede verse el reporte de Ohldag *et al.* [161,162]

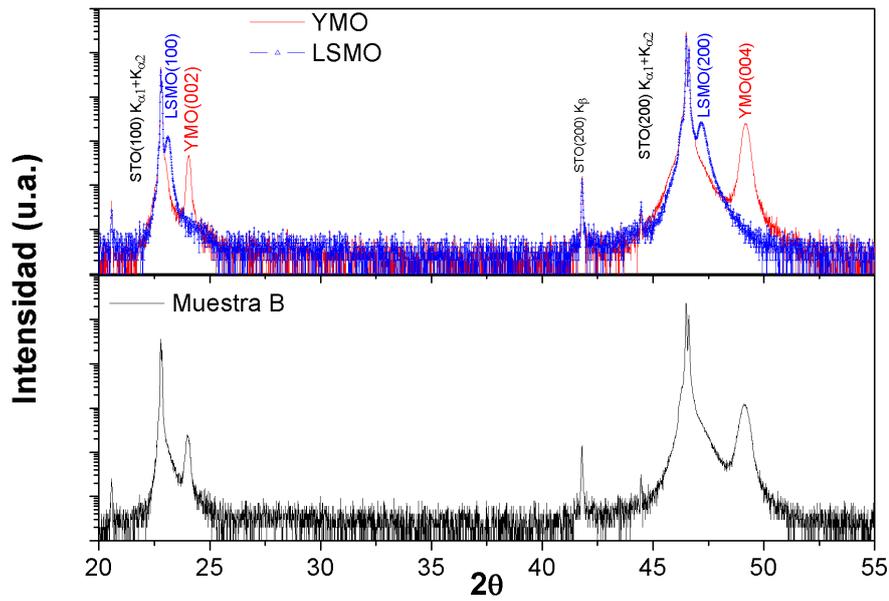


Figura 8.10: Difractogramas de la bicapa *B* y los correspondientes a las monofases usadas

el material de deposición y el sustrato. Es importante mencionar que en estas láminas no se realizaron mediciones de espesores, pero es altamente probable que la diferencia de presión durante el crecimiento haya influido en el espesor final del depósito.

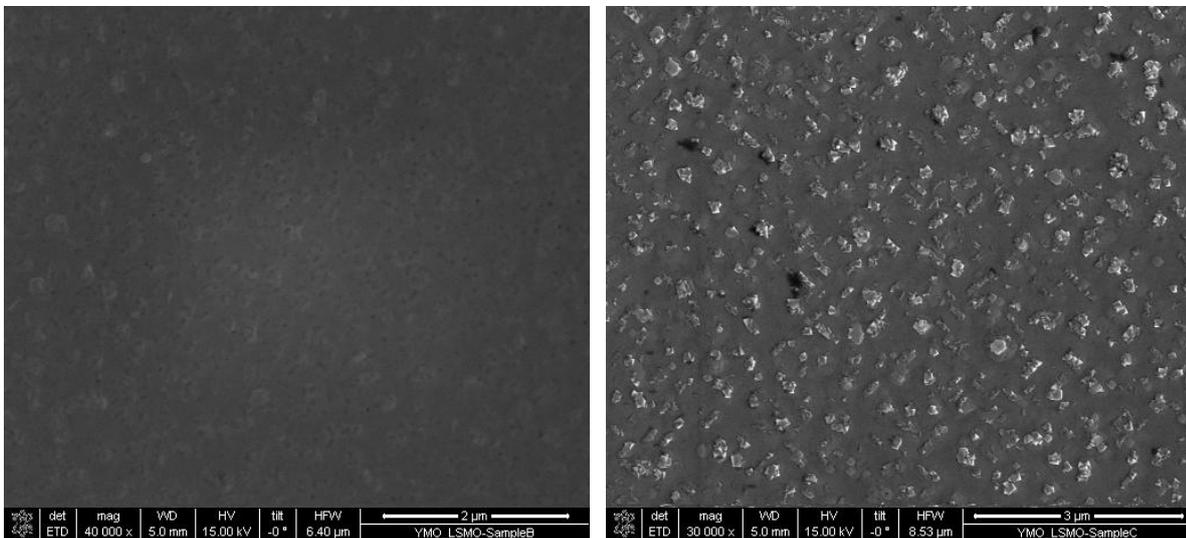


Figura 8.11: Influencia de la presión de oxígeno durante el crecimiento del *LSMO*. (Izq.) *LSMO* crecido a 0.38 mBar, (der.) crecido a 0.10 mBar, ambos sobre *YMO/STO*.

En las figuras 8.12 se ve la influencia del sustrato en la topografía del depósito. También es importante destacar que no se encontró por DRX (tampoco por SQUID) la presencia de la fase *o-YMO* ni la de *LSMO* en la bicapa *C* utilizando el sustrato de *SiN*. Indicando nuevamente que el *STO* no solo ayuda en la orientación de la capa *o-YMO*, sino que para los parámetros de crecimiento utilizados, es dicho sustrato es crucial para la formación de la fase en sí.

Por medio de un haz de iones focalizados (FIB), se realizaron cortes en las bicapas que

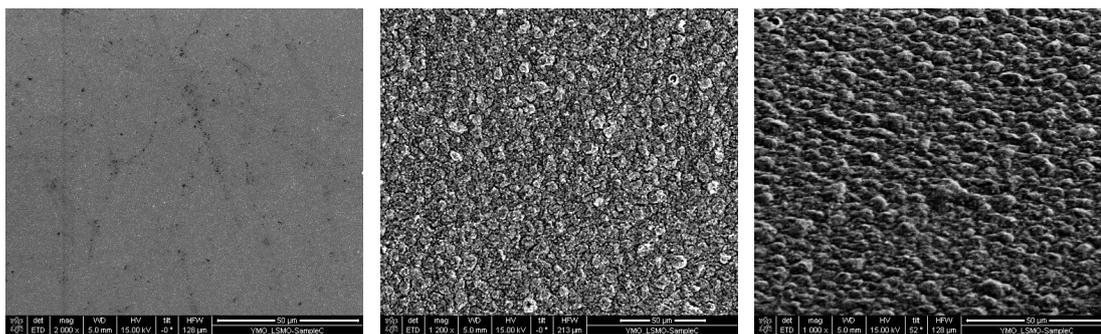


Figura 8.12: Imágenes SEM de bicapas de LSMO(225nm)/YMO(375nm) crecidas en idénticas condiciones (en simultáneo), pero en distintos sustratos; izquierda sobre *STO*, centro y derecha, sobre *SiN*. Esta última se toma con un ángulo de 52 grados. La presión de crecimiento fue de 0.1 mbar

permitieron obtener los espesores de cada capa. Resultando espesores en el *LSMO* de 8, 30 y 225 nm para muestras *A*, *B* y *C* respectivamente, y 375 nm para el *YMO*. Esto indica que en ambas fases la tasa de deposición puede aproximarse por $\sim 0.15 \text{ \AA}/\text{pulso}$, bajo estos parámetros de deposición.

Propiedades magnéticas

Si bien en bulk el *o-YMO* es AF, es bien conocido que por efectos de *strain* o de dilución magnética, se observa una magnetización espontánea en el *o-YMO* configurado en lámina delgada. En la actualidad no hay un consenso sobre el carácter de su comportamiento magnético [100, 156]. Recientemente, en un reporte presentado por X. Marti *et al.*, se especula que el comportamiento es típico de un FM para depósitos con espesores inferiores a 120 nm debido a efectos de *strain*, provocando un orden magnético no-colinear. Sin embargo, histéresis magnética en materiales AF también puede indicar la presencia de una fase diluida magnéticamente, como es el caso de materiales antiferromagnéticos diluido en presencia de campo externo [55, 167] (DAFF por sus siglas en inglés). En estos materiales se desarrollan estados de dominio cuando son enfriados debajo de la temperatura de transición (T_N), lo que produce una magnetización neta que se acopla al campo externo (ver sección 3.1.8).

Las mediciones magnéticas del *o-YMO* monofase presentado en la sección 8.1.1 indican una magnetización de $1.8 \text{ emu}/\text{cm}^3$ a 5 K en presencia de un campo mayor a 0.5 T, en total concordancia con la literatura [156]. El comportamiento de la magnetización con la temperatura mostró también características típicas de un DAFF, similar a un vidrio de espín en lo que respecta a la dependencia de $m(T)$, por su rápido incremento al disminuir T. Como se verá más adelante, las características magnéticas del *o-YMO* obtenido son fundamentales para comprender el comportamiento magnético inusual encontrado en las bicapas LSMO/YMO.

Un factor importante a tener en cuenta en el estudio del EB, y sobre todo en los estudios de corrimientos en magnetización (m_{shift}), es el de no confundir dicho efecto con un efecto de *minor loop*, es decir, corrimientos en el loop de histéresis debidos a barridos en campos chicos, sin conseguir saturar la muestra, por consiguiente se obtiene un ciclo de histéresis “desplazado”, algo que puede provocar análisis errados en el estudio de estos fenómenos [164].

Para despejar toda duda, se realizaron primero mediciones para distintos campos de enfriado, y se consideraron solo las obtenidas con campos superiores al campo crítico de “saturación”, definido como el campo para el cual los ciclos de histéresis entregaban una coercitividad ($H_C = \text{abs}(H_{C1} + H_{C2})/2$) aproximadamente constante con el H_{FC} . Esto puede considerarse un criterio adecuado para desechar resultados de *minor loop*.

En la figura 8.13 se muestran las curvas de magnetización remanente para *A* y *B*, obtenidas durante el incremento de la temperatura a campo cero, luego de haberlas enfriado hasta 5 K en presencia de 0.1 T en la dirección paralela al plano, es decir, direcciones cristalográficas a o b (ver sección 4.4). Dos grandes cambios son observados en la pendiente de estas curvas a bajas temperaturas, el correspondiente a la transición de Neel ($T_N \sim 50$ K) y una transición anómala a ~ 20 K, que ha sido reportada como un segundo reordenamiento magnético [100]. La diferencia de ~ 8 K en la T_N característica del *o*-YMO podría estar relacionada a efectos propios del EB [166] y/o de *strain* [165]. Respecto a la transición de Curie, para *B* se observa un claro cambio de pendiente en 300 K (*LSMO* $T_C \sim 315$ K para muestra crecida a 800°C), sin embargo, debido al pequeño espesor del *LSMO* en *A* (~ 8 nm), este cambio no es tan pronunciado. Para la muestra *C*, se incluye en la misma figura la curva de enfriado en presencia de campo (*field cooled*, FC) a 0.1 T, la ausencia de una marcada transición y el suave decrecimiento del momento magnético con la temperatura demuestra una fuerte dilución magnética como se esperaba, dado que en ésta se uso baja presión de oxígeno en el crecimiento. Las mediciones de histéresis en esta muestra determinaron una $T_C \sim 300$ K. La curva de FC se obtuvo enfriando la muestra desde $T > T_C$ hasta 100 K a campo cero, luego se prosiguió el proceso de enfriado pero bajo la acción de un campo de 0.1 T aplicado paralelo al plano del depósito.

En la figura 8.14 se muestran los ciclos de histéresis de la bicapa *A* para distintas temperaturas obtenidos luego de haber enfriado la muestra desde 100 K en presencia de un H_{FC} 0.4 T. Se ve claro el gran corrimiento vertical de los ciclos (m_{shift}), el cual se reduce a medida que la temperatura se aproxima a T_N (~ 50 K), done el AF se desordena (Ver también 8.15).

Para cuantificar estos corrimientos, se define el campo de interacción de intercambio (EB), como:

$$H_E = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad (8.1)$$

donde H_{C1} y H_{C2} representa el campo coercitivo intrínseco de la rama superior e inferior del ciclo respectivamente³. Y el corrimiento en magnetización, o “vertical shift”, como

$$m_{shift} = \frac{m_s^+ + m_s^-}{2} \quad (8.2)$$

siendo m_s^+ y m_s^- la saturación para campos positivos y negativos respectivamente (ver esquema inserto en figura 8.14). Estas magnitudes representan los momentos que se mantienen anclados durante el barrido de campos, si m_s^+ y m_s^- son los momentos magnéticos de saturación para campo máximo positivo y mínimo respectivamente, se espera que en un acople FM, un campo de enfriado positivo ($H_{FC} > 0$) provoque un anclaje dado por $m_s^+ + m_s^- = m_s^{na} + m_s^a + (-m_s^{na} + m_s^a)$, con lo cual se tiene que $m_s^a = \frac{m_s^+ + m_s^-}{2} = m_{shift}$, donde se consideró a m_s^a y m_s^{na} como momentos anclados y no anclados respectivamente.

La figura 8.15 muestra un comportamiento similar de las magnitudes de m_{shift} y H_E para las tres muestras según la temperatura. El campo de enfriado en el estudio de la influencia de la energía térmica sobre el EB fue elegido con el criterio expresado anteriormente (tal de no caer en el régimen de ciclos menores) y que a su vez presente mayor magnitud de EB⁴. Considerando esto, se uso 0.4 T para la muestra *A*, 0.3 T para la *B* y 0.2 para la *C*.

El corrimiento vertical del ciclo de histéresis fue normalizado (m_{YMO} magnetización de saturación de la capa *o*-YMO) para conseguir una estimación del porcentaje de la capa AF que

³Los campos coercitivos fueron determinados luego de haber centrado los ciclos (en magnetización), para evitar los efectos de la curvatura de las ramas superior e inferior. A modo de ejemplo, sin el centrado previo, la muestra *A* presenta un $H_E \sim 0.06$ T, mientras que luego del centrado se obtiene un $H_E \sim 0.015$ T

⁴Es decir, campo mínimo para el cual se mantiene constante H_C vs. H_{FC} y que a su vez genere un máximo corrimiento vertical del loops (ver figuras 8.17 y 8.18)

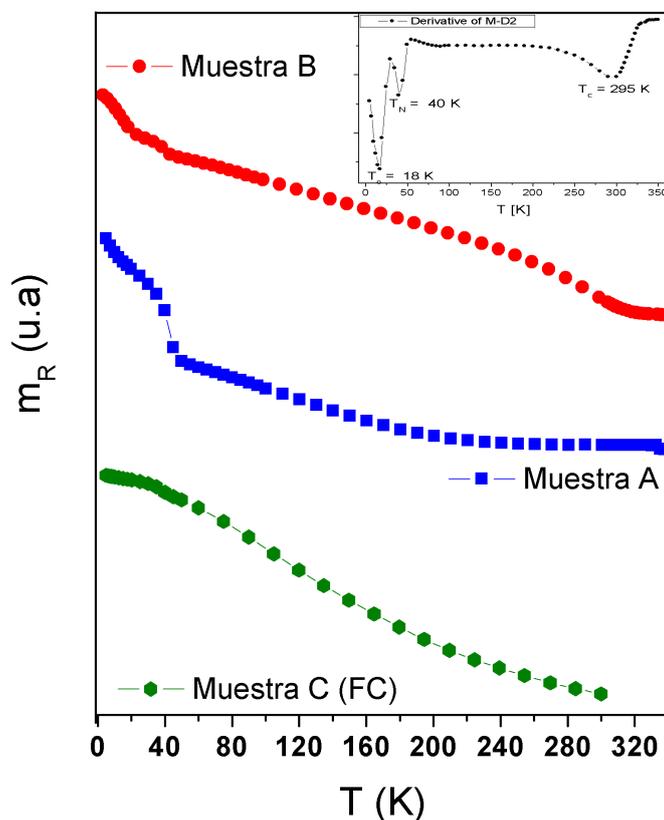


Figura 8.13: Curvas de remanencia (REM) para las muestras A , B y curva *Field Cooling* (FC) para la muestra C . En la parte superior del gráfico se incluye la derivada de m_R vs T correspondiente a la muestra B , donde se observa claramente los cambios de pendientes, temperatura de curie del $LSMO$ ($T_C \approx 300K$), temperatura de Neel del $o-YMO$, y una transición en torno a 20 K indicando un segundo reordenamiento (T_{SR}).

permanece anclada una vez que se invierte el campo. Se ve que el mayor porcentaje proviene de la muestra C , la de mayor dilución en el $LSMO$, le sigue la B y por último la A . En contraste, para el EB, la A es la que proporciona mayor magnitud, siguiéndole la C y la B . Esto es un primer indicio de que m_{shift} y H_E no están relacionados de manera simple como se encuentra en otros materiales. La influencia en la dilución del $LSMO$ se ve también en la pérdida de relación del H_E con el espesor de la capa FM ($H_E \sim 1/t_F$ [44]), cumpliéndose para las muestras A y B (crecidas a similares P_{O_2}) pero no para la muestra C , por tratarse de un $LSMO$ con diferente P_{O_2} de crecimiento.

Otro efecto relevante es el cambio de signo en el H_E en cercanías de la T_N , lo cual indica que cuando se acerca a la temperatura de desorden de la capa AF, el acople en la interfaz FM/AF cambia de indirecto (o AF, $J_{interfaz} < 0$) a directo (o FM, $J_{interfaz} > 0$). Este cambio de signo en el H_E fue observado ya otros sistemas, como por ejemplo bicapas de CoO/Co [51].

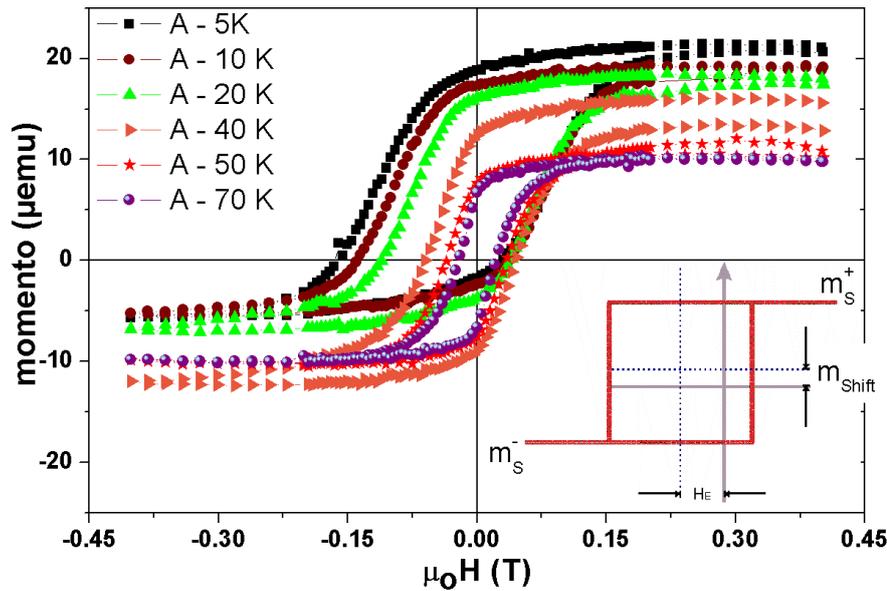


Figura 8.14: Ciclos de histéresis para diferentes temperaturas de la muestra *A*. Inserto en el mismo se muestra esquemáticamente las determinaciones del corrimiento vertical y en campo (EB).

La transición de segundo reordenamiento magnético a ~ 20 K también puede verse, con mayor grado en *A*.

En la figura 8.16 se observan los ciclos de histéresis para mediciones de ZFC y FC a 5 K para las muestras *A* (a) y *B* (b). Es notable el corrimiento vertical en la muestra *A*, del orden del momento magnético de saturación m_S , cuando el campo aplicado es de $\mu_0 H_{FC} = 0.5$ T. Para la muestra *B*, el m_{shift} es también importante pero de menor magnitud en relación a m_S . En esta misma figura, se incluye además un ciclo medido a alto campo de enfriado (2.0 T), en cual se observa una dependencia del m_S respecto al campo de enfriado. Esto se debe a la capa de *LSMO* y su interacción en la interfaz con el *YMO*, e indica que el número de dominios alineados con el campo puede cambiar según la intensidad de éste, recuperando así la simetría en magnetización (ver figuras 8.16 (b) y 8.18). Esta dependencia del m_S con el campo de enfriado está directamente relacionada con la influencia del FM en el m_{shift} , como en el caso del AF diluido [163, 167], la formación y la cantidad de dominios que forman parte en la interacción de intercambio con el AF puede ser incrementada conduciendo a un incremento en el m_{shift} . Se puede observar además que la simetría en magnetización ($m_{shift} = 0$) se consigue o para campos muy intensos, o bien para los casos en que se enfría sin campo externo.

Otro efecto observado es la apertura de los ciclos de histéresis, es decir, al terminar el ciclo el momento magnético de saturación inicial es mayor que el correspondiente al del final, esto estaría indicando que parte de los momentos anclados durante el FC, al invertir el campo rotan y se mantienen anclados ahora en la dirección opuesta a la de enfriado, manifestando cierta viscosidad magnética. Este fenómeno fue observado en las tres bicapas, aperturas de $1-2 \mu$ emu, es decir es varias veces menor que el m_{shift} , en concordancia con lo esperado en sistemas DS [51, 163].

Para descartar que el corrimiento vertical se deba a un efecto de ciclos menores, se estudió el comportamiento del campo coercitivo ($H_C = abs(H_{C1} + H_{C2})/2$) para diferentes campos de enfriado. En la figura 8.17 se observa que la tendencia es prácticamente constante en las tres

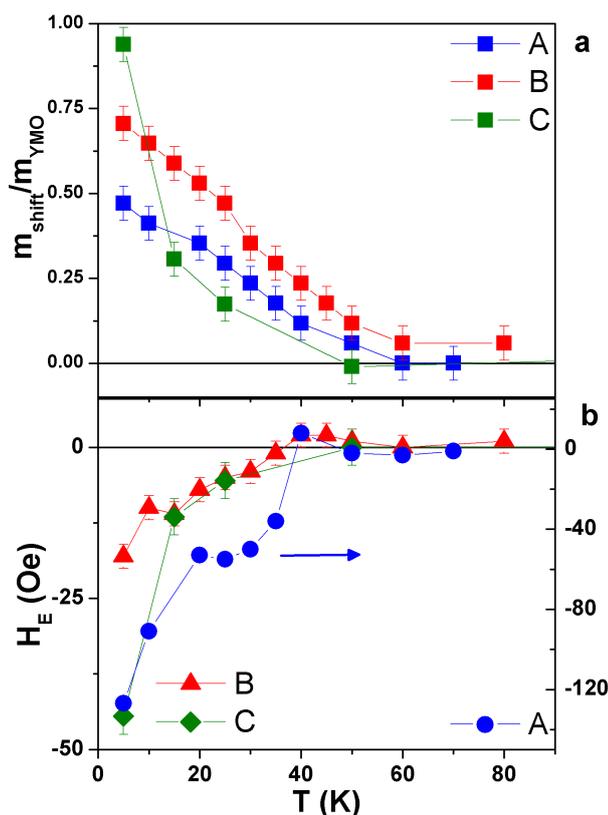


Figura 8.15: *Exchange bias* (EB) y corrimiento vertical (m_{shift}) según la temperatura para las muestras *A*, *B* y *C*. Los campos de enfriado utilizados fueron 0.4 T para la muestra *A*, 0.3 T para la *B* y 0.2 para la *C*.

muestras, indicando que posible efectos de ciclos menores no son importantes para los campos considerados.

En la figura 8.18 se presentan los valores representativos (m_{shift} , H_E) de los ciclos para diferentes campos de enfriado. Este estudio de la dependencia con el campo de enfriado arroja resultados contundentes con respecto al papel que juega la capa FM en el corrimiento vertical. La figura 8.18(a) indica que para la bicapa *C* se requiere casi un 100% de la capa AF para que se produzca el corrimiento vertical, lo que indicaría que la capa FM debe estar contribuyendo significativamente a dicho m_{shift} . De acuerdo a los valores de magnetización del *LSMO* obtenidos en los estudios monofásicos, se necesitaría menos de 1.3 nm de capa de *LSMO* en la muestra *B*, y menos de 10 nm en la muestra *C*, para producir el corrimiento vertical observado con un H_{FC} de 0.5 T.

En la figura 8.19 se muestra la relación entre corrimiento vertical y el EB para las distintas temperaturas en las tres muestras. Inserto en el mismo gráfico se encuentran los valores correspondientes para distintos FC. Esto manifiesta la pérdida de linealidad entre ambos efectos en estos sistemas, y además, no presentan una relación simple como la encontrada en *Fe_xNi_{1-x}F₂/Co* [168], y *Co/Co_{1-y}* [50], indicando que en el sistema *YMO-LSMO* el comportamiento es más complejo.

Como análisis complementario del efecto del AF en las características magnéticas de las bicapas, se presentan en la figura 8.20 los ciclos de histéresis para la muestra *B*, ahora incluyendo el correspondiente al proceso ZFC, donde se puede apreciar el campo coercitivo para el ciclo

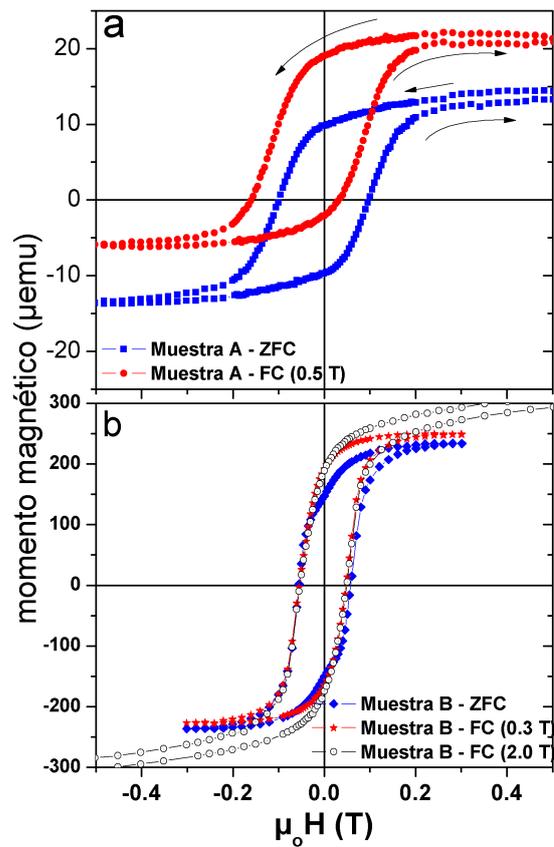


Figura 8.16: (a) Ciclos de histéresis medidos a 5 K para la muestra *A*, se observa el marcado corrimiento vertical y la apertura del ciclo para campos positivos. (b) Ciclos correspondientes a la muestra *B*, *zero field cooled* (ZFC) y *field cooled* (FC), mostrando la influencia del campo en la simetría en magnetización. Las flechas indican la dirección de barrido del campo.

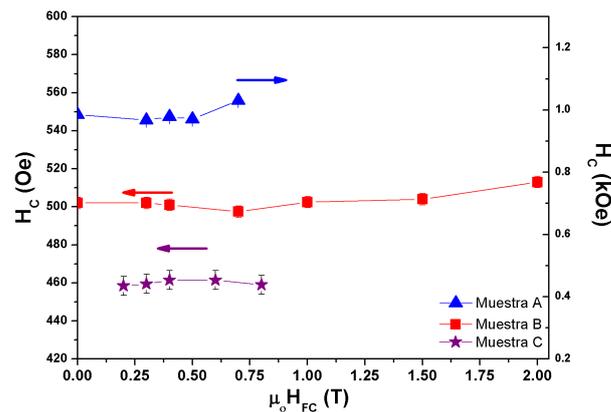


Figura 8.17: Coercitividad vs. campo de enfriado para las tres bicapas. Se observa que no hay una dependencia significativa del H_C con el campo de enfriado si se consideran campos mayores a 0.3T en las tres muestras.

obtenido vía ZFC en comparación al FC de 5 K y el de 60 K. Este efecto está en concordancia con lo esperado en sistemas FM/AF [44], y puede explicarse considerando que a temperaturas

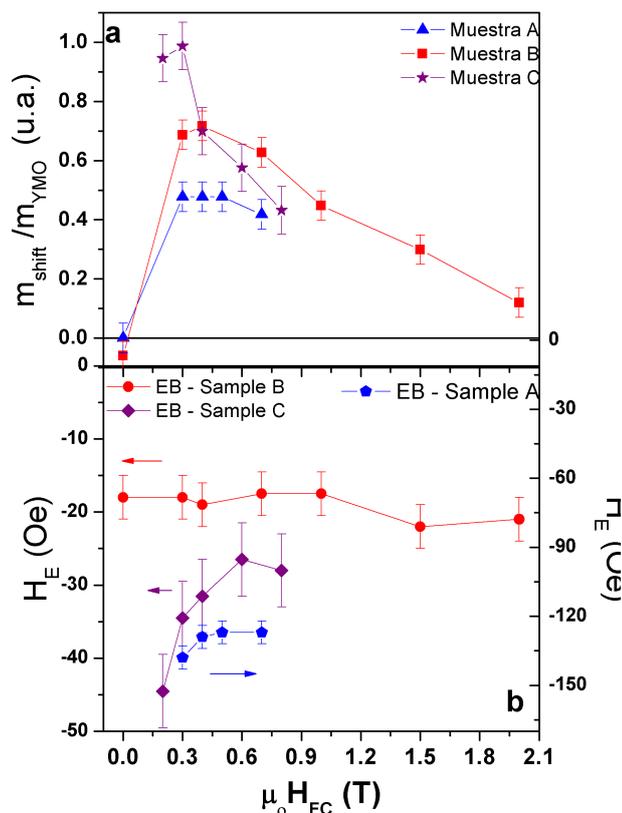


Figura 8.18: Dependencia del m_{shift} (a) y H_E (b) con el campo de enfriado para las tres bicapas para 5 K. Se observa un fuerte corrimiento vertical en todas las muestras, dependiente sólo del estado de dilución de la capa FM, ya que la capa AFM fue crecida en idénticas condiciones en las tres muestras. Los valores de m_{shift} se normalizaron respecto a la magnetización de la capa YMO (1.8 emu/cm^3) obtenida del estudio monofase.

menores que T_N , la interacción en la interfaz FM/AF provoca un incremento energético por el arrastre de los espines del FM en su intento de seguir el campo externo aplicado, generando así un incremento en H_C . Además, es claro también que el “exceso” en magnetización encontrado a 5 K con un FC de 0.3 T es propio de la influencia del YMO sobre el LSMO, ya que con este mismo campo de enfriado, a 60 K, se obtiene igual magnetización que la obtenida a 5 K enfriando sin campo externo.

Para corroborar las conclusiones sobre la influencia de la capa FM en el corrimiento vertical del ciclo debido a interacciones con el AF en la región de interfaz, se consideró un estudio en profundidad utilizando la técnica de dicróismo circular magnético (XMCD) en la muestra A. La figura 8.21 muestra un corrimiento vertical de $\approx 5\%$ utilizando una técnica de sensibilidad superficial, es decir, es sensible sólo a los iones superficiales de Mn, con lo cual se estaría obteniendo información sólo de la capa FM. Esto manifiesta que el m_{shift} observado no está confinado al volumen de la capa YMO. El 95% de los electrones secundarios detectados en la medición de XMCD es originado en una profundidad no mayor a 6 nm [161, 162], sólo 2 nm antes de la interfaz F/AF (el espesor del LSMO en A es 8 nm). Lo que indica que la región de interfaz contribuye significativamente al m_{shift} en relación al resto del FM. Estos resultados están en total concordancia con los obtenidos por SQUID, donde se encontró que con sólo menos de 2

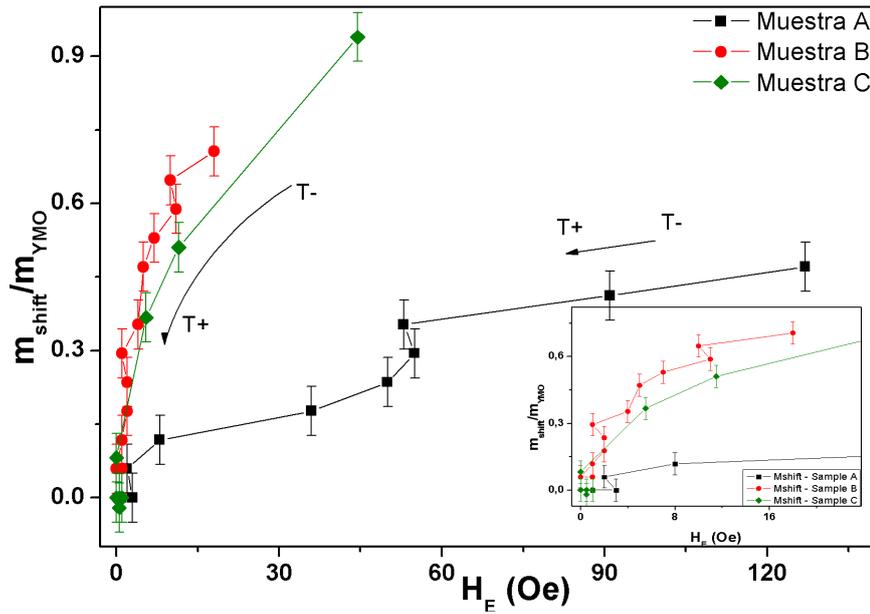


Figura 8.19: Dependencia del corrimiento vertical con el EB para distintas temperaturas en las tres bicapas. Inserto en el gráfico se encuentran los mismos valores pero en relación al campo de enfriado para 5 K.

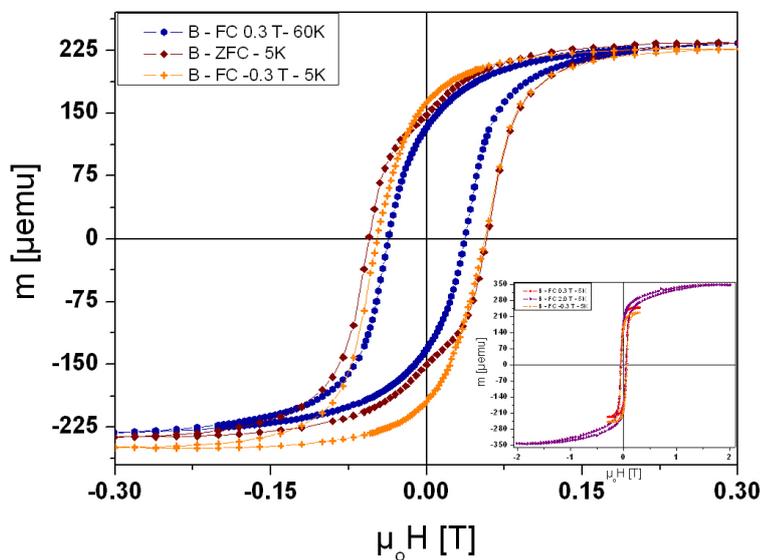


Figura 8.20: Ciclos de histéresis para la muestra B tomados a ZFC y FC de 0.3 T a una temperatura de 5 K, y el correspondiente FC de 0.3 T tomado a 60 K. Inserto se encuentra el ciclo correspondiente a un FC de 2.0 T indicando la saturación y la simetría recobrada.

nm de *LSMO* se puede observar tal corrimiento.

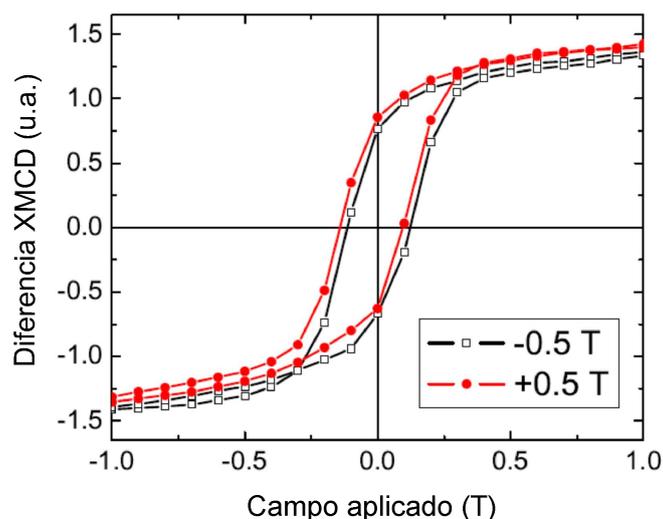


Figura 8.21: Ciclo de histéresis para la muestra *A* tomado a 15 K luego de un FC +0.5 T usando XMCD. Estos resultados son obtenidos directamente de la capa FM, con lo cual se corrobora lo encontrado por SQUID de la influencia de la capa FM en el corrimiento vertical.

8.2.2 Bicapas $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$

Para chequear la reproducibilidad en sistemas similares, se depositaron nuevas bicapas considerando ahora el *LCMO* como capa FM, manteniendo los mismos parámetros de crecimiento para el *YMO*. Se usó $(100)LSAT$ como sustrato, dada la similitud en la estructura cristalográfica de éste con el $(100)STO$, no se espera que tenga influencia en las propiedades del *YMO*. El *LCMO* fue crecido de acuerdo a los parámetros óptimos obtenidos en el depósito monofase descrito anteriormente en la sección 8.1.2. Para una comparación directa, se depositó una bicapa equivalente a la muestra *A* (*A'*), es decir, 8 nm de *LCMO* sobre los 375 nm del *YMO*.

La figura 8.22 muestra el momento magnético remanente de la bicapa luego de haber sido enfriada en presencia de un campo de 1.0 T. Se observa claramente la transición AF - PM (~ 48 K) de la capa *o*-*YMO*, observándose también una segunda transición a ~ 20 K como en el caso de las bicapas anteriores.

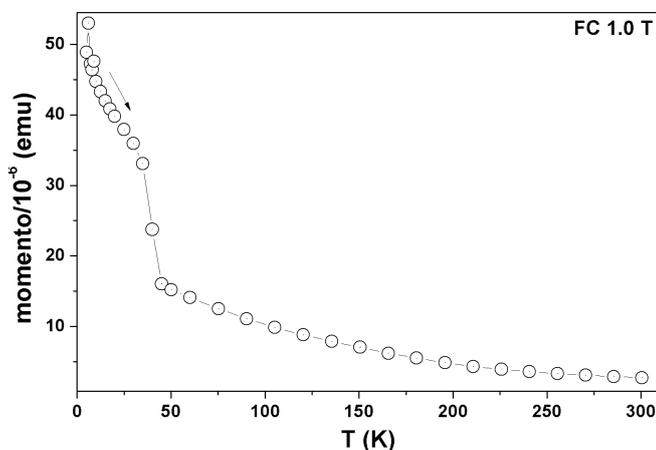


Figura 8.22: Curva REM para 0.5 T de FC para la muestra *A'*

En la figura 8.23 se presentan los ciclos de histéresis obtenidos a 5 K para distintos campos de enfriado, H_{FC} de ± 1.0 T, y 2.0 T. Se ve que, al igual que en las bicapas con $LSMO$, que el acople interfacial entre láminas inducido por el campo de enfriado es directo, es decir, la dependencia con el sentido del H_{FC} manifiesta una interacción FM ($H_E < 0$ si $H_{FC} > 0$), y que esta asimetría de los ciclos se desvanece también para campos de 2.0 T.

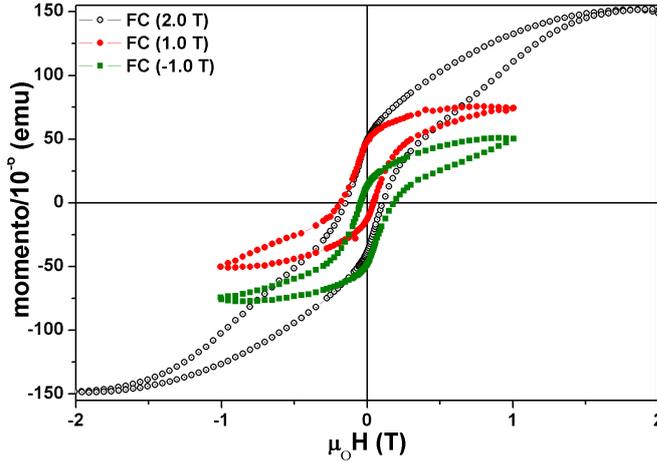


Figura 8.23: Ciclos de histéresis correspondientes la muestra A' para 2.0 y + 1.0 T de FC.

Y en la figura 8.24 se muestra la dependencia con el campo de enfriado de los parámetros característicos (H_C , m_{shift} , y H_E). El m_{shift} observado a $H_{FC} < 1.0$ T es tan grande como el momento magnético para una capa de 375 nm de o - YMO solo, con lo cual, se pone nuevamente de manifiesto la contribución de la capa FM a esta asimetría vertical⁵, incluso haciéndose más evidente que usando el $LSMO$ como capa FM, ya que para 0.3 T de FC el corrimiento vertical supera la magnetización de saturación del YMO .

Aunque no se observa la misma correlación entre H_C y m_{shift} encontrada en las bicapas con $LSMO$ (ver figura 8.18), podría esperarse que para sistemas con una capa FM muy delgada (y además diluida), se obtenga mayor cantidad de momentos anclados próximos a la interfaz AF/FM, reduciendo considerablemente la cantidad de momentos que se mantienen “libres”. Esto provocaría una reducción del espesor efectivo de la capa FM, lo cual podría reducir H_C .

8.2.3 Bicapa $Co/YMnO_3$ sobre $SrTiO_3$

Además de las manganitas de $La(Sr, Ca)$ sobre el YMO , como complemento en el estudio del EB se consideró el cobalto para la capa FM sobre el o - YMO . Para esto, se depositó mediante la técnica de evaporación térmica una capa de Co de alta pureza (99.95%) de 36 nm de espesor⁶. Sobre una naveta de tungsteno, se ubicó cobalto granulado y se hizo circular durante 3 segundos una corriente de 100 A en vacío ($\simeq 10^{-6}$ mbar), evaporando así el cobalto que fue posteriormente depositado sobre la muestra de YMO ubicada a 10 cm de distancia (ver sección 5.1).

⁵Los valores de m_{shift} fueron normalizados respecto de m_{YMO} 1.8 emu/cm^3 , suponiendo que m_{YMO} en el $LSAT$ se mantiene igual al YMO crecido sobre STO , ya que fue crecido en las mismas condiciones del depositado sobre STO , teniendo éste un parámetro de red de 3.905 Å y el del $LSAT$ (pseudocúbico) es 3.868 Å, se espera que para un espesor 375 nm los efectos de *strain* sean despreciables.

⁶Estimado mediante los datos de saturación de la muestra, y de la magnetización nominal del Co ($M_{Co}=1448$ emu/cm^3 en bulk [34]), no se consideró la contribución del YMO por ser del orden del 1% de la saturación total (24.5×10^{-6} emu)

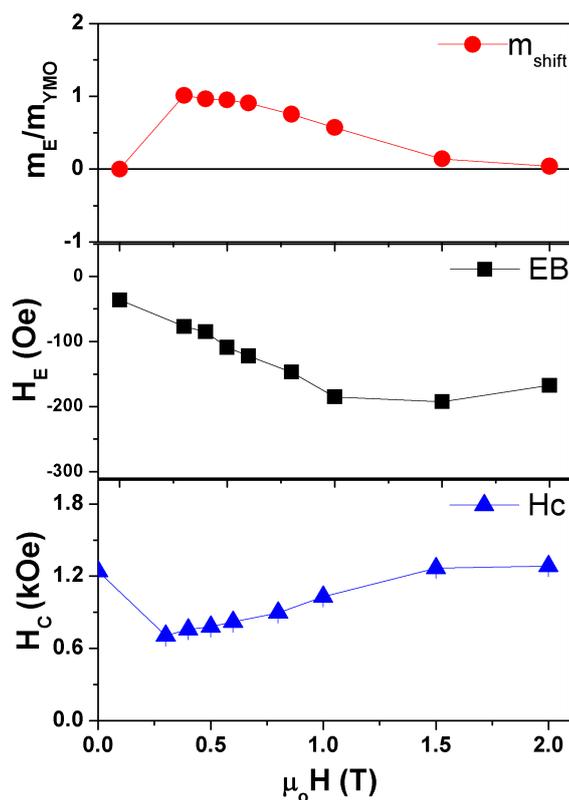


Figura 8.24: Corrimiento vertical, EB, y campo coercitivo según el campo de enfriado para la muestra A'

Caracterización Estructural

En el difractograma de la figura 8.25, se muestran los planos típicos correspondientes a la fase *o*-YMO orientada.

Comportamiento Magnético

Utilizando la misma metodología descrita en la sección anterior respecto del estudio del EB, se realizaron mediciones de ciclos de histéresis en la bicapas *Co*/*YMO* para distintos campos de enfriado y distintas temperaturas. Enfriando desde 300 K a 100 K en ausencia de campo, y desde 100 K hasta 5 K con campos entre -0.3 a 3 T, obteniendo así los ciclos de histéresis para cada FC. Para los ciclos a distintas temperaturas se consideró un FC de 0.3T, considerado como el campo mínimo para lograr “saturar” la capa FM a fin de evitar efectos de *minor loop*.

La dependencia de la simetría en los ciclos de histéresis según el campo de enfriado es presentada en la figura 8.26. Una selección ampliada de estos datos se muestra en la figura 8.27, donde se observan los ciclos para campos de enfriado de ± 0.3 T y ZFC. Se observa una notable asimetría entre las ramas superior e inferior de los respectivos ciclos.

Cuando el campo es barrido en dirección opuesta a la de enfriado, la magnetización se mantiene constante hasta el campo coercitivo, donde cae abruptamente (posiciones (1) y (1') en la figura 8.27). Después de alcanzar la saturación y revertir nuevamente el campo, la magnetización se mantiene aproximadamente constante hasta el campo coercitivo más próximo, a partir del cual la magnetización comienza a decrecer (en módulo) mostrando una curvatura mucho mayor (posiciones (2) y (2')).

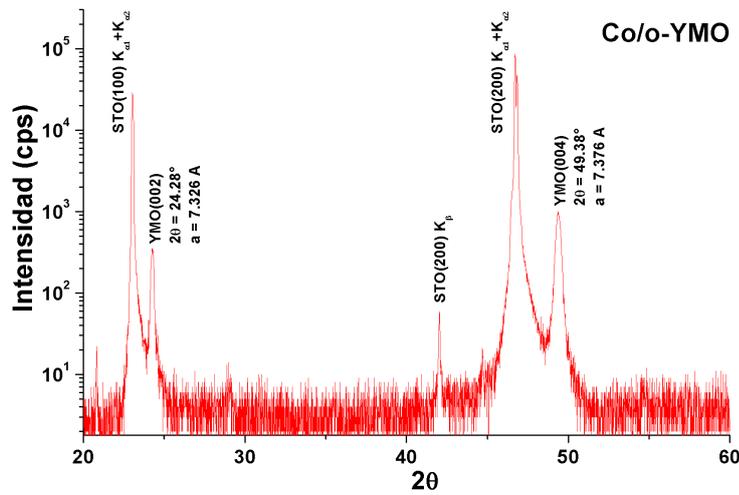


Figura 8.25: Difractograma de la muestra $Co/o-YMO$

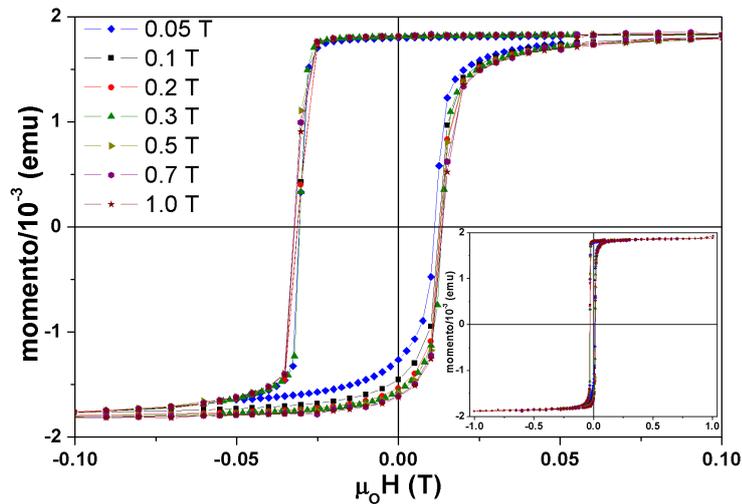


Figura 8.26: Ciclos de histéresis de Co/YMO para diferentes campos de enfriado tomadas a 5 K. Inserto se encuentra los correspondientes ciclos a campo máximo.

Este comportamiento asimétrico en las ramas inferior-superior está directamente relacionado con un cambio en el proceso del mecanismo de reversión en los momentos [169]. En la primer parte del ciclo, el FC prepara al sistema para una nucleación de paredes de dominio, y con la variación del campo aplicado, se produce su propagación (camino (1) y (1')), estos dos procesos provocan el súbito cambio en la magnetización. Mientras que en la región redondeada (camino (2) y (2')) el proceso de reversión es el denominado rotación de momentos [170].

Se muestra además en la misma figura el ciclo a ZFC, donde se observa claramente que éste recobra la simetría “redondeada”, pero mantiene un cierto valor de H_E . El efecto del EB distinto de cero en el caso de ZFC es debido a la alta T_C del Co (~ 1398 K), por lo que al momento de comenzar el experimento, es natural que la capa de Co tenga cierta magnetización. Esto dice entonces que el proceso no es estrictamente ZFC, ya que el YMO está en presencia de la magnetización del Co al pasar por T_N en el proceso de enfriado.

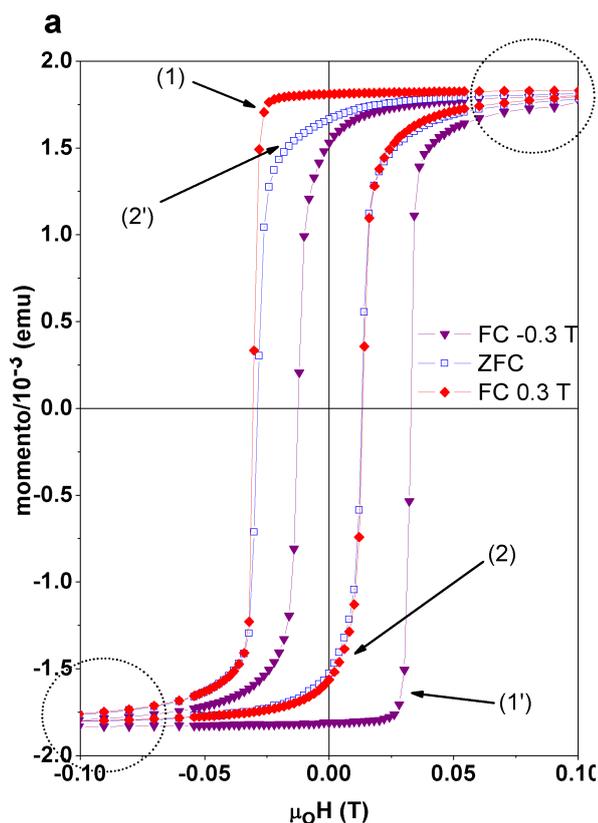


Figura 8.27: Ciclos de histéresis de Co/YMO para diferentes campos de enfriado (ampliación figura 8.26).

La figura 8.28 muestra los ciclos de histéresis para distintas temperaturas. Se enfrió la muestra desde 100 K en presencia de 0.3 T hasta el valor correspondiente de la medición (5-60 K). Se observa también que los ciclos recobran su simetría una vez superada la temperatura de Neel T_N .

Y en la figura 8.29 se presentan los resultados obtenidos de los respectivos ciclos de histéresis del comportamiento de m_{shift} y H_E con la temperatura, indicando una temperatura de transición de 45 y 60 K respecto al comportamiento de H_E y m_{shift} respectivamente. Manifestando que no es simple la relación entre los corrimientos del ciclo, como lo indica además el cambio de pendiente observado en $m_{shift}(T)$ para temperaturas cercanas a 30 K.

Para $T < 30$ K, el EB posee el siguiente comportamiento, $H_E \propto (1 - T/T_N^*)$, donde $T_N^* \simeq 32$ K, considerada como un tipo de temperatura de bloqueo generalmente inferior a la T_N [171]. Esta dependencia lineal con la temperatura ha sido observada también en sistemas bicapas de FeO/Fe , CoO/Co , y NiO/Ni [171], y fue teóricamente predicho en sistemas con anisotropía cúbica en el AF [172].

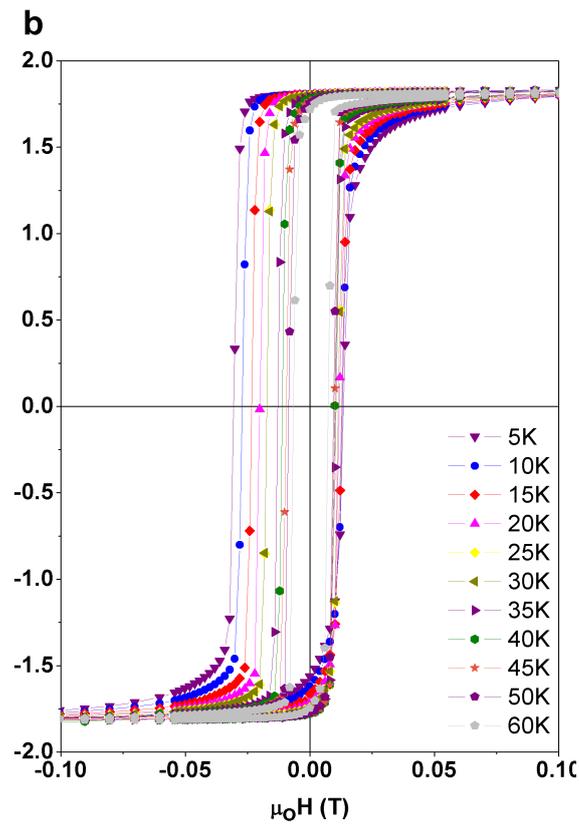


Figura 8.28: Ciclos de histéresis de Co/YMO para diferentes temperaturas.

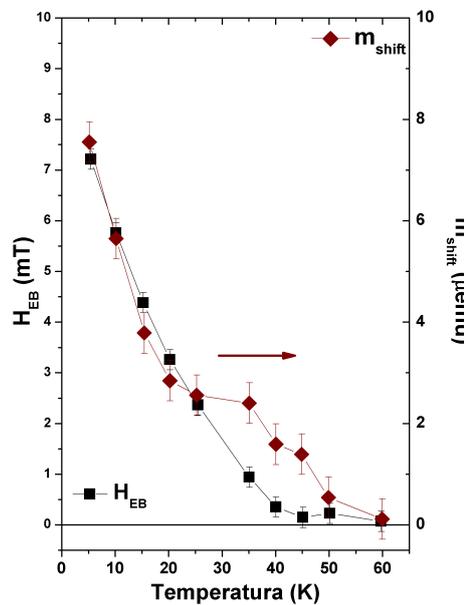


Figura 8.29: Dependencia del H_E y m_{shift} con la temperatura utilizando un campo de enfriado de 0.3 T.

8.3 Estudio del *exchange bias* mediante magnetoresistencia y efecto Hall planar.

A fin de corroborar el anclaje de espines del FM y de su influencia en el corrimiento vertical, se realizaron medidas de magnetoresistencia y efecto hall en el plano (también llamado resistencia

8.3. ESTUDIO DEL EXCHANGE BIAS MEDIANTE MAGNETORESISTENCIA Y EFECTO HALL PLANO

Hall) en la muestra *Co-YMO* considerada en la sección anterior.

La capa de *YMO* depositada sobre *STO* representa un sustrato dieléctrico adecuado para estudiar las propiedades de magnetotransporte únicamente de la capa de *Co* estructurado. Para descartar que sea despreciable la contribución de la capa *YMO* sobre las medidas de resistencias realizadas en el *Co*, se caracterizó una lámina de *YMO* crecida en idénticas condiciones mediante un electrómetro (*Keithley 6517 A*) capaz de determinar resistencias de hasta $10^{+10}\Omega$. Se encontró que la resistencia de la capa *YMO* fue de $70\text{ M}\Omega$ (a 290 K) mientras que para el *Co*, con similar espesor y área, fue de $200\ \Omega$. La resistencia del *Co* presentó un comportamiento típico al *Co* metálico policristalino.

En la figura 8.30 se muestra la configuración utilizada para las mediciones de magnetoresistencia y resistencia Hall, obtenida utilizando una máscara (Kapton) durante la deposición por evaporación térmica mencionada en la sección 5.1. El campo magnético fue aplicado en la dirección del eje mayor, paralelo a la corriente de los electrodos *I1* y *I2*. La diferencia de voltaje usada para calcular la magnetoresistencia (MR) fue medida entre *R1* y *R2*, y la diferencia de voltaje entre *H1* y *H2* fue utilizada para mediciones de efecto Hall en el plano (PHE).

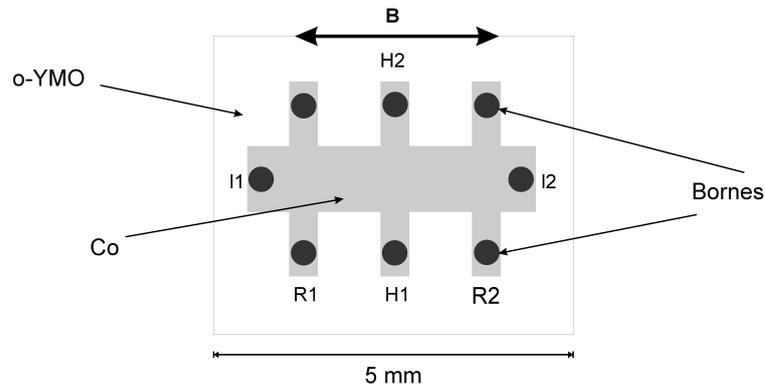


Figura 8.30: Esquema ilustrativo del arreglo experimental para las mediciones de MR y PHE. La flecha indica la dirección del campo magnético aplicado durante las mediciones.

La principal ventaja de las mediciones de magnetotransporte en este sistema es que da información directa del comportamiento magnético de la capa FM y su influencia en el EB. La figura 8.31 muestra los resultados de las medidas de MR y PHE a dos diferentes temperaturas y campo de enfriado $+1.0\text{ T}$. Luego del primer proceso de inversión ((1) y (1')) en la figura 8.31) la MR muestra un cambio pronunciado, mientras que en la segunda inversión ((2) y (2')), este cambio es más redondeado y la amplitud es considerablemente mayor que en el primer caso. Esto indica que durante el primer proceso de inversión de magnetización, hay menos momentos contribuyendo en la rotación que los correspondientes en la segunda inversión [173].

Estas asimetrías encontradas en las mediciones de MR y PHE están en total concordancia con lo observado por SQUID (figura 8.27), indicando nucleación de paredes de dominio y propagación (cambios abruptos) en el primer proceso inversión, y rotación de momentos con cierta cantidad de paredes de dominio ancladas (cambios redondeados) en el segundo proceso de inversión de magnetización.

En ambas mediciones (MR y PHE) se observan diferentes valores para campos $+0.5\text{ T}$ y -0.5 T , es decir, los datos de MR y PHE presentan una clara irreversibilidad al completar el ciclo, siendo ésta más pronunciada en los datos de resistencia Hall, lo cual indica que los momentos magnéticos o dominios en la capa FM próxima a la interfaz con el *YMO* modifican su estado

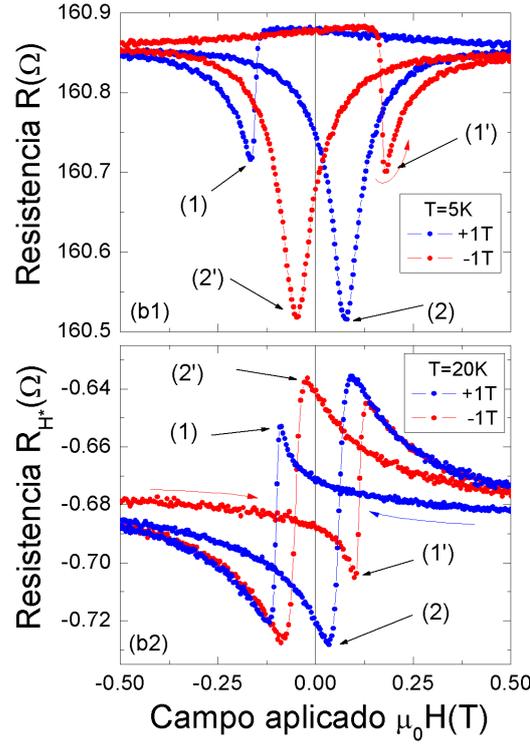


Figura 8.31: Magnetoresistencia y efecto Hall del plano medidos a 5 y 20 K respectivamente, usando un campo de enfriado positivo y otro negativo. Los números entre paréntesis indican características similares a las descritas en la figura 8.27.

inicial establecido por el proceso de enfriado en presencia de campo magnético [170,173].

En las figuras 8.32 (izq.) y (der.) se muestran los resultados obtenidos para MR y PHE en función del campo aplicado, con un FC de + 1.0 T, mantenidas a diferentes temperaturas. El efecto de EB es manifestado en las asimetrías encontradas en campos y saturaciones en los cambios de dirección.

Es notable como estas asimetrías se reducen a medida que se incrementa la temperatura, llegando a ser imperceptibles a temperaturas superiores a la de Néel. Asumiendo que los dos mínimos observables en las curvas de MR y PHE definen los campos coercitivos, se puede aplicar la definición de H_E antes mencionada (ec. 8.1) y definir así H_{E-MR} y H_{E-PHE} . La dependencia de estas magnitudes respecto a la temperatura son presentadas en la figura 8.33, en total concordancia con lo encontrado por SQUID⁷, donde se incluye además los datos del corrimiento en resistencia, que se define más abajo.

Como en el caso del estudio por magnetometría, es necesario definir la manera en que se considerará la cuantificación de la irreversibilidad encontrada, ahora en las mediciones magnetoelectricas. Se define entonces, en el caso de medidas del corrimiento PHE:

$$R_{H-shift} = R_H(-0.4T \uparrow) - R_H(-0.4T \downarrow) \quad (8.3)$$

⁷El incremento en los valores absolutos de H_E obtenidos por magnetotransporte en relación a los correspondientes de SQUID puede explicarse por el hecho de que las mediciones de magnetotransporte fueron hechas a un campo de enfriado mayor.

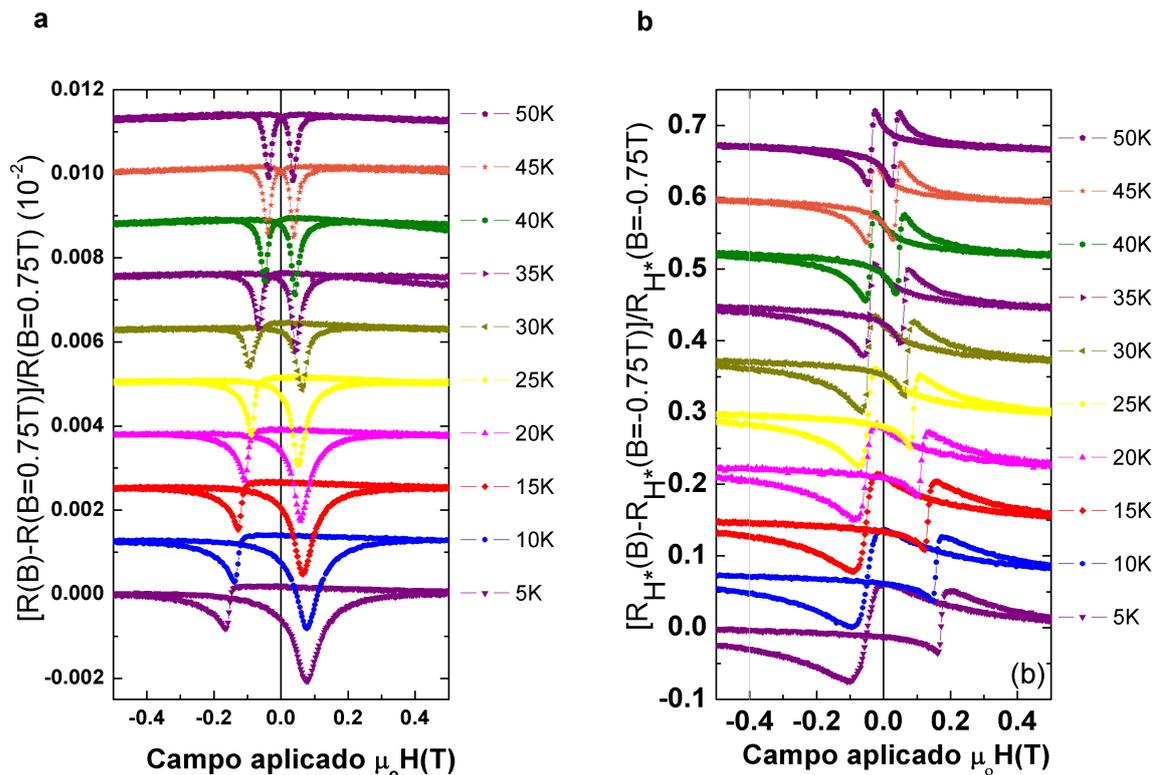


Figura 8.32: (a) Magnetoresistancia y (b) resistencia Hall para distintas temperaturas.

donde $R_H(-0.4T \uparrow)$ significa resistencia Hall a -0.4 T incrementando el campo desde -1.0 T, mientras que $R_H(-0.4T \downarrow)$ significa el mismo valor obtenido pero disminuyendo el campo desde valores positivos.

En la figura 8.33b se muestra la dependencia del $R_{H-shift}$ con la temperatura. Con lo cual es razonable considerar que el $R_{H-shift}$ y el m_{shift} tienen los mismos orígenes, y que podría estar directamente correlacionado con el anclaje de dominios magnéticos en capas de *Co* próximas a la interfaz.

En el comportamiento de $R_{H-shift}(T)$, puede también observarse los cambios de pendientes en temperaturas cercanas a 20-30 K, lo cual estaría manifestando la transición ferroeléctrica del *o-YMO*.

A modo de resumen, se presentó un estudio sistemático del fenómeno de exchange bias y vertical shift mediante magnetometría SQUID y propiedades de magneto-transporte. Se encontró una disminución aproximadamente lineal respecto a la temperatura del H_E con ambas metodologías. Y además, el VS fue observado en todas las mediciones, indicando la presencia de dominios magnéticos de la capa *Co* anclados en la interfaz con el *YMO*. Ambos corrimientos desaparecen a temperaturas superiores a la de Néel. De los valores de magnetización de las capas *YMO* y *Co* se concluye que hay una contribución directa de la capa ferromagnética en el corrimiento m_{shift} . Y las mediciones de magnetotransporte refuerzan la idea de tal contribución, acorde a lo encontrado en bicapas de *LSMO/YMO* presentadas en la sección precedente y en [174].

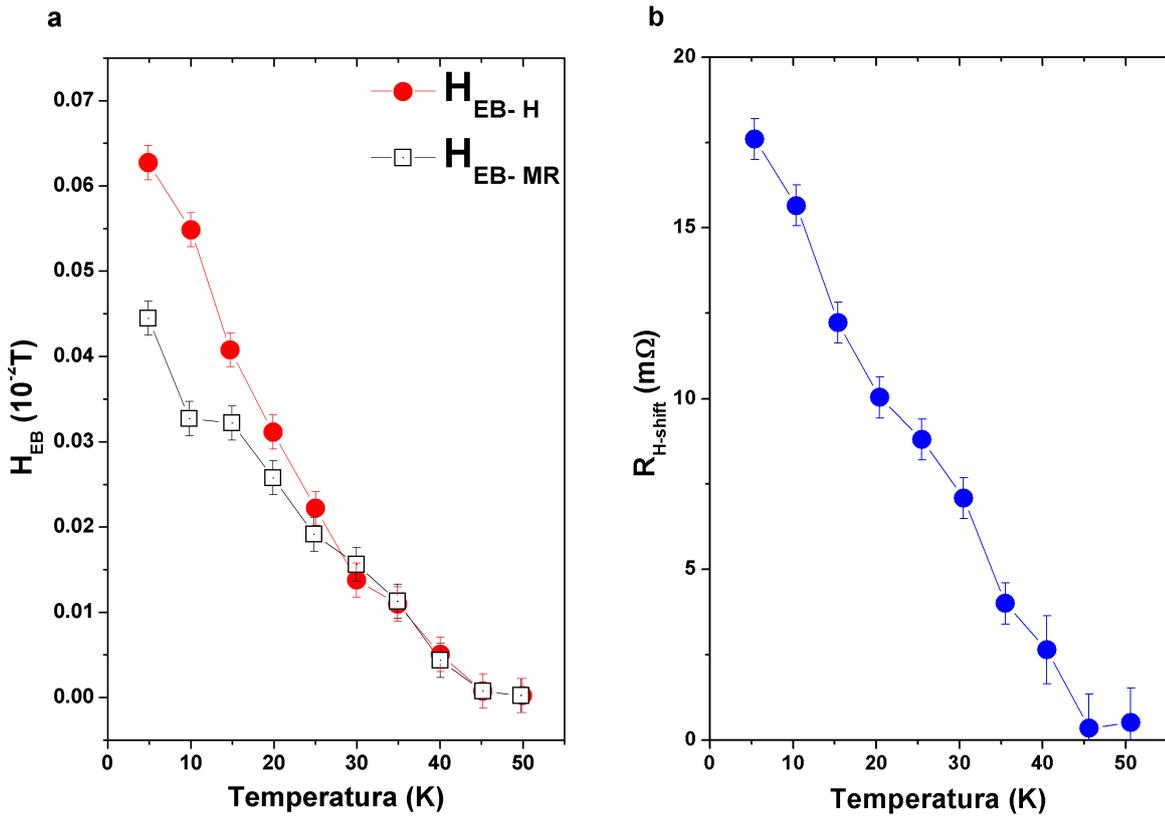


Figura 8.33: (a) EB obtenido a partir de mediciones MR y resistencia Hall. (b) Corrimiento en resistencia (equivalente al m_{shift}) según la temperatura.

8.4 Conclusiones

Se consiguieron crecer bicapas de $o-YMO/L(Sr, Ca)MO$ sin precedentes en la literatura. Este estudio arrojó como principal resultado, un gran corrimiento vertical en magnetización, asociado a los momentos no compensados durante el proceso de barrido de campo, el cual está correlacionado fuertemente a la dirección del FC. Ambos efectos, m_{shift} y H_E , desaparecen cuando es superada la T_N de la capa YMO . Los grandes valores del m_{shift} indican que la capa AF no puede ser la única responsable, por lo que cierta fracción de la capa FM en la interfaz está contribuyendo. Esto fue corroborado por mediciones en profundidad (XMCD) desde las primeras capas del $LSMO$ desde la interfaz $LSMO-YMO$ [174]. Y por las mediciones de magnetotransporte, donde se observa sólo la capa conductora, es decir, el FM.

Esto sugiere que creciendo bicapas con capa FM de distintos espesores y dilución magnética, podría obtenerse un m_{shift} gigante, lo cual sería de gran importancia en aplicaciones tecnológicas con materiales de $T_N > 300$ K.

Otro resultado de destacar es el hecho de que, a partir de los diferentes comportamientos del m_{shift} y H_E con la temperatura, campo de enfriado y espesores, no haya una simple correlación entre H_E y m_{shift} como lo encontrado en otros materiales.

Capítulo 9

Discusión general y conclusiones

Fue construido exitosamente un equipo completo de deposición por láser pulsado, con la capacidad de crecer láminas de hasta 5 capas sin necesidad de modificar las condiciones de vacío. El portasustrato-calentador permite mantener la temperatura del sustrato entre 100 y 750 °C. Fue diseñado para depósitos en atmósfera reactiva, con la capacidad de rotar el sustrato durante la deposición para lograr láminas más homogéneas. El sistema de control de movimientos permite programar las velocidades y sentido de rotación de blancos y sustratos. La distancia entre éstos es fácilmente modificable mediante una guía milimetrada, posibilitando configurar distancias entre 25-80 mm. Para depósitos en atmósfera reactiva, el ingreso del gas es controlado por caudalímetros (rango de operación 0-10 sccm), y la disposición del “anillo gaseador” posibilita además configurar el tiempo de enfriado para tasas entre de 8 °/min y 65 °/min. A fin de disponer de mayor control en la reproducción estequiométrica del blanco se incorporó un sistema fibra óptica - detector para estudios espectroscópicos de la pluma de ablación.

La cámara de reacciones fue construida pensando en aportarle mayor versatilidad a la técnicas de DLP, por lo cual se consideró en su diseño la posibilidad de incorporar nuevos accesorios de control, como es por ejemplo, dispositivo para aplicar campos eléctricos durante la deposición. La efectividad del equipo de DPL desarrollado se ve reflejada en la calidad de los depósitos presentados en los capítulos 6 y 7.

Respecto a los depósitos de *ZnO* puro, previa optimización de los parámetros de deposición, se consiguió crecer láminas de *ZnO* con alta homogeneidad y completamente orientadas sobre sustratos amorfos, a una temperatura relativamente inferior a lo convencional para estos materiales. Los estudios Raman indicaron la presencia de frecuencias vibracionales superficiales, lo cual sugiere un crecimiento nanométrico granular o en barras. La conformación en nanoestructuras puede explicar el hecho de que los fenómenos superficiales cobren gran importancia respecto a los propios de la fase en volumen. Se observó además un fuerte correlación entre la transmitancia y la fluencia del láser utilizada para el crecimiento. Por DRX se determinó 1.0 J/cm^2 como fluencia mínima, lo que fue posteriormente corroborado con Raman y mediciones de transmitancia.

En el estudio sobre sistemas magnetoeléctricos artificiales, se consiguió crecer exitosamente sistemas de *BaM-BTO* bicapas y de capas bifásicas a distintos porcentajes de *BaM* en la composición. Los estudios de cada fase individual indicaron un crecimiento granular en el *BTO*, y una alta dependencia de las propiedades físicas de la fase *BaM* con la presión de oxígeno utilizada durante el crecimiento, influenciando incluso el tamaño de cristalito, lo que permitiría controlar el tamaño de este último mediante P_{O_2} . También se determinaron los efectos de sucesivos tratamientos térmicos, con lo cual se observó que sólo 2 minutos de recocido son suficientes para cristalizar la fase *BaM*, y que tiempos prolongados de recocido provocan un significativo

deterioro del depósito. No así para el caso de la fase *BTO*, donde no se observaron cambios significativos entre tratamientos ex-situ de 900°C y 1050°C.

Los depósitos de bicapas mostraron la fuerte influencia del sustrato sobre las características físicas de las ambas fases, orientación cristalográfica, y magnitudes magnéticas características. En *BaM/BTO* se consigue un crecimiento policristalino de la fase *BaM*, mientras que *BTO/BaM* se observó una marcada textura en la familia de planos $\{001\}$. Respecto a las propiedades magnéticas, la ferrita policristalina duplica prácticamente los valores de H_C y J_S , y en ambas muestras no se observó dependencia de S_q con la temperatura. Se observó además indicios de influencia de la capa no magnética sobre las propiedades de la fase *BaM*. El análisis mediante H_A vs H_C (figura 7.40) mostró una gran sensibilidad a la influencia de los tratamientos térmicos en las bicapas, lo cual podría indicar la presencia de difusión de *Ba/Fe* en la interfaz *BaM-BTO*.

Estos resultados obtenidos son de gran importancia para el estudio de magnetoeléctricos artificiales con *BaM-BTO*, si bien recientemente se han reportado estudios considerando estas fases en bulk, no hay precedentes sobre laminados de *BTO-BaM*.

En los sistemas FM/AF preparados a fin de estudiar el fenómeno de *exchange bias*, se determinó que la capa FM tiene una fuerte influencia en el comportamiento del corrimiento vertical del ciclo de histéresis.

Los resultados de SQUID sobre las muestras *L(S,C)MO/YMO* mostraron una fuerte asimetría vertical en los loops, llegando incluso a valores superiores a la magnetización correspondiente a la capa AF (*o-YMO*). Dado que es muy poco probable anclar toda la capa *o-YMO*, se puede concluir que el exceso de magnetización es producido predominantemente en la capa FM, próxima a la región de interfaz entre ésta y la correspondiente AF, durante el proceso de enfriado en presencia de campo magnético, debido a la interacción interfacial entre el AF y el FM, como recientemente ha sido reportado en *Co/FeF₂* [162].

Considerando similares argumentos sobre la importancia de la dilución magnética de la capa AFM [163, 167], se puede suponer que en el sistema *L(S,C)MO/YMO* la dilución en la capa FM juega un rol principal en el alto m_{shift} observado. Es decir, un robusto AF influencia el comportamiento magnético de la capa FM, dentro de un cierto espesor desde la interfaz entre estos. Además, una comparación entre el comportamiento obtenido para m_{shift} y H_E indica que no hay una correlación simple entre ambos efectos de intercambio. H_E decrece fuertemente en las muestras A y B, mientras que m_{shift} se incrementa. Aunque las mediciones en profundidad de XMCD ayudan a determinar que el FM produce parte del corrimiento, los resultados de SQUID (globales) son contundentes al indicar que la capa *YMO* sola no puede ser la única responsable del gran corrimiento vertical.

Estos resultados fueron a su vez corroborados por mediciones de magnetotransporte utilizando *Co* como capa FM, encontrando las asimetrías correspondientes asociadas al m_{shift} , siendo la capa *YMO* aislante frente a la *Co*, se tienen nuevamente evidencias de la contribución en dicha asimetría de la capa FM.

En conclusión, los sistemas *LSMO/YMO*, *LCMO/YMO*, y *Co/YMO* mostraron una fuerte asimetría vertical en los ciclos de histéresis, presentando además una correlación directa con la dirección del campo de enfriado. Ambos efectos, m_{shift} y H_E se desvanecen luego de superada la temperatura de Neel de la capa *YMO*. Los altos valores de m_{shift} indican que la capa AF no puede ser la única responsable de este corrimiento, por lo que parte de la capa FM está contribuyendo. Este comportamiento puede ser comprendido considerando argumentos similares a lo reportado para sistemas con la capa AF magnéticamente diluida [163, 167] referido como modelo de estado de dominio. Los diferentes comportamientos del m_{shift} y H_E con la temperatura, campo de enfriado y espesores indican que no hay una correlación simple entre ellos.

Modificando los espesores y la dilución, se puede entonces controlar los valores de m_{shift} , un

efecto de gran importancia para sistemas con $T_N > 300\text{K}$, por sus potenciales aplicaciones.

Capítulo 10

Aportes realizados y perspectivas

- Desarrollo e implementación de un equipo completo capaz de producir multicapas de excelente calidad, incluso sobre sustratos a alta temperatura, a un costo significativamente inferior a los equipos comerciales.
- Optimización de parámetros de deposición para la producción de láminas de óxido de cinc con gran homogeneidad morfológica y totalmente orientadas sobre sustratos amorfos.
- Ferromagnetismo a temperatura ambiente en láminas producidas a partir de materiales no magnéticos. Producción de semiconductores magneto-diluidos con diferentes porcentajes de dopaje con *Mn*.
- Optimización de parámetros y conformando sistemas *BaM-BTO* en bicapas y en monocapas con distintos porcentajes de *BaM*. Influencia de la fase piezoeléctrica sobre las propiedades magnéticas del sistema. Estudios preliminares para el desarrollo de materiales magnetoeléctricos artificiales con fases magnetostrictivas y piezoeléctricas.
- Preparación de sistemas AF/FM para el estudio del fenómeno de exchange bias. Influencia de la capa FM en el corrimiento vertical del ciclo de histéresis a partir de mediciones globales (SQUID) y locales (XMCD), resultados que fueron posteriormente corroborados por medio de mediciones de magneto-transporte sobre la capa FM.

Publicaciones producto del trabajo de tesis.

1. *Exchange-bias field in Co/YMnO₃ bilayer: SQUID and magneto transport measurements* J. Barzola-Quiquia, A. Lessig, C. Zandalazini, G. Bridoux, P. Esquinazi. *Phys. Rev. B*(**enviado**).
2. *Synthesis, characterization and magnetic behavior of Mg-Fe-Al mixed oxides based on layered double hydroxide* A. Heredia; M. Oliva, C. Zandalazini, S. Marchetti, E. Herrero, M. Crivello, *Mat. Chem. Phys.*(**enviado**).
3. *Magnetic behavior of Mg-Al-Zn-Fe mixed oxides from precursors layered double hydroxide* Oliva, M.I., Heredia, A., Zandalazini, C.I., Crivello, M., Corchero, E. (**en prensa**) *Physica B*.

4. *Influence of the oxygen pressure and annealing time in the magnetic and structural properties of Barium Ferrite thin films.* C. I. Zandalazini, M. I. Oliva, J. C. Ferrero. *Mexican Journal of Physics* (**en prensa**).
5. *Angular dependence of the magnetoelectric effect in orthorhombic $HoMnO_3$ films.* M. Ziese, A. Setzer, R. Wunderlich, C. Zandalazini, P. Esquinazi. *Phys. Rev. B* **19** (2011) 214424.
6. *Uncompensated magnetization and exchange-bias field in $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/YMnO_3$ bilayers: The influence of the ferromagnetic layer.* C. Zandalazini, P. Esquinazi, G. Bridoux, and J. Barzola-Quiquia, H. Ohldag, E. Arenholz. *J. Mag. Mag. Mat.* **323**, 2892 (2011).
7. *Synthesis, characterization and catalytic behavior of Mg-Al-Zn-Fe mixed oxides from precursors layered double hydroxide.* Heredia A., Oliva M., Zandalazini C., Agú U., Eimer G., Casuscelli S., Herrero E., Pérez C., Crivello M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, p6695-6703.
8. *Comportamiento catalítico de Óxidos mixtos de Mg-Al-Fe-Zn en la deshidrogenación de etilbenceno.* A. Heredia, M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, M. S. Nazzarro, E. Herrero, M. Crivello. *Anales 15º Congreso Brasileiro de Catálisis/ 5º Congreso de Catálisis del Mercosur* (2009), ISSN: 1980-9263 FC **26**. Universidad Federal Fluminense e INT Instituto Nacional de Tecnología.
9. *Diseño y Construcción de Porta-blancos Múltiple para un Sistema de Deposición por Láser Pulsado.* M. I. Oliva, C.I. Zandalazini, C. A. Rinaldi y J. C. Ferrero. *Anales AFA*, **20**, p200-204 (2008). ISSN(en línea) 1850-1158.
10. *Estudio de las Propiedades de Materiales tipo Hidrotalcitas con Distintos Contenido de Fe.* A. Heredia, C. Pérez, G. Eimer, S. Casuscelli, E. Herrero, J. Fernández, Marcelo Nazzarro, M. I. Oliva, C. I. Zandalazini y M. Crivello. *Memorias SAM-Conamet* (2007) ISBN978-950-42-0094-9.
11. *Estudio Espectroscópico de Ablación Láser Pulsada sobre Ferritas Ba/Sr.* M. I. Oliva, F. A. Soria, C.I. Zandalazini, C. A. Rinaldi y J. C. Ferrero. *Anales AFA*, **19**, p79-82 (2007). ISSN(en línea) 1850-1158.

En redacción:

Design, construction and performance of a pulsed laser deposition system for thin films multilayer growth. M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, J. C. Ferrero.

Pulsed Laser Ablation Deposition of Ba/Sr Ferrites controlled by Optical Emission Spectroscopy M. I. Oliva, F. A. Soria, C. A. Rinaldi, C. I. Zandalazini y J. C. Ferrero.

Growth of Ba-titanate and Ba-hexaferrite bilayers: effect of BTO layer in magnetic properties of BaM phase. Zandalazini, C. I., Oliva, M. I., Ferrero, J. C.

Perspectivas

Estudiar posible acople magnetoeléctrico en los depósitos *BaM-BTO* (conformados en bicapas y como capa bifásica) presentados en este trabajo, utilizando al *ZnO* como electrodos.

Estudiar los efectos de nanoestructurar los sistemas *La(Sr,Ca)MnO₃/YMnO₃* sobre las asimetrías de los ciclos de histéresis.

Apéndice A

Conversión de unidades

Magnitud	Símbolo	Conversión
Campo magnético	H	$\frac{Oe}{A.m^{-1}} = \frac{10^3}{4\pi}$
Inducción magnética	B	$\frac{G}{T} = 10^{-4}$
Momento magnético	m	$\frac{emu}{A.m^2} = 10^{-3}$
Magnetización (volumétrica)	M	$\frac{emu.cm^{-3}}{A.m^{-1}} = 10^3$
Polarización magnética	J	$\frac{emu.cm^{-3}}{T} = 10^3 \mu_0$
Susceptibilidad	χ	$\frac{G}{Oe} = \frac{1}{4\pi}$
Anisotropía	K	$\frac{erg.cm^{-3}}{J.m^{-3}} = 10$
Factor desmagnetizante	N	$\frac{N_{cgs}}{N_{SI}} = 4\pi$
Permeabilidad	$\mu = \frac{B}{H}$	μ_0

G = gauss, T = tesla, A = amper, J = joule. $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$

Bibliografía

- [1] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Films Materials*, (2003).
- [2] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (John Wiley & Sons, Inc.), (2007).
- [3] E. Ohshima, Y. Saya, M. Nantoh, M. Kawai, *Solid State Comm.* **116** (2000) 73-76.
- [4] M. Ohring, *Materials Science of Thin Film*, 2th Ed. Academic Press, USA (2002).
- [5] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, *Mat. Sci. Eng. R* **68** (2010) 89-133.
- [6] D.L. Smith, *Thin Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw Hill, San Francisco, 1995.
- [7] A. Anders (Ed.) *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, Wiley-Interscience (2000).
- [8] P. R. Willmott, J. R. Huber, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 315-327.
- [9] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films, Rep. Prog. Phys.* **47**, (1984), pp 399-459.
- [10] A. Gorbunoff, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., (2007), capítulo 6.
- [11] Smith, H.M. and Turner, A.F., *Appl. Opt.*, **4** (1965) 147.
- [12] D. Dijkkamp, Venkatesan, T., Wu, X.D., Shaheen, S.A., Jisrawi, N., Min-Lee, Y.H., McLean, W.L., Croft, M., 1987, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 619.
- [13] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4th Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).
- [14] K. L. Saenger, *Angular distribution of ablated material en Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, D. B. Chrisey, G. K. Hubler (eds.), (Wiley, New York, 1994).
- [15] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 23-31.
- [16] D. B. Chrisey and G. Hubler, *Pulser Laser Deposition of Thin Films*, J. Wiley and Sons, (1994).
- [17] W. Mróz, en *Functional Properties of Nanostructured Materials* R. Kassing (eds.), Springer (2006) Netherlands.
- [18] A. Mele, A. Giardini Guidoni, R. Kelly, A. Miotello, S. Orlando, R. Teghil, C. Flamini, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **116** (1996) 257-261.

- [19] D. L. Andrews, *Lasers in Chemistry*, 3 Ed. Springer UK. (1997).
- [20] R. K. Singh, L. Ganapathi, P. Tiwari, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2351.
- [21] A. Husmann, M. Mertin, T. Klotzbücher, E. W. Kreutz, *Appl. Surf. Sci.* **109** (1997) 293-298.
- [22] M. I. Oliva, C.I. Zandalazini, C. A. Rinaldi y J. C. Ferrero. *Anales AFA*, **20** (2008) p200-204. ISSN(en línea) 1850-1158.
- [23] M.S. Rafique, M. Khaleeq-ur-Rahman, Saif-ur-Rehman, Safia Anjum, M. Shahbaz Anwar, K.A. Bhatti, Saba Saeed, M.S. Awan, *Vacuum* **82** (2008) 1233-1237.
- [24] J. Gottmann, B. Vosseler, E. W. Kreutz, *Appl. Surf. Sci.* **197** (2002) 831-838.
- [25] M. I. Oliva, F. A. Soria, C.I. Zandalazini, C. A. Rinaldi y J. C. Ferrero. *Anales AFA*, **19**, (2007) p79-82. ISSN(en línea) 1850-1158.
- [26] C. A. Rinaldi, J. C. Ferrero *Spectrochimica Acta Part B* **56** (2001) 1419-1429.
- [27] Y. Nakata, G. Soumagne, T. Okada, M. Maeda, *Appl. Surf. Sci.* **127** (1998) 650-654.
- [28] M. Orita, H. Ohta, H. Hiramatsu, M. Hirano, S. Den, M. Sasaki, T. Katagiri, H. Mimura, H. Hosono, *Rev. Sci. Instr.* **72** (2001) 3340.
- [29] R. Jordan D. Cole, J. G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* **109-110** (1997) 403-407.
- [30] P. Vase, Y. Q. Shen, T. Holst, M. Hagensen, T. Freltoft, *Physica C* 235-240, **641** (1994).
- [31] K. H. Wu, C. L. Lee, J. Y. Juang, T. M. Uen, Y. S. Gou, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1089 (1991).
- [32] J. C. Clark, J. P. Maria, K. J. Hubbard, D. G. Schlom, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2538 (1997).
- [33] K. H. Wu, J. Y. Juang, C. L. Lee, T. C. Lai, T. M. Uen, Y. S. Gou, S. L. Tu, S. J. Yang, S. E. Hsu, *Physica C*, **195** 241-257, (1992).
- [34] G. Bertotti *Hysteresis in magnetism*, Academic Press (1998) USA.
- [35] R. C. OHandley, *Modern Magnetic Materials*, J. Wiley and Sons, (2000).
- [36] D. B. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetism Materials*, 2Ed (Wiley & Sons) 2009.
- [37] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.*, **30** (1959) 548-557.
- [38] J.W. Rohl. *Modern Physics from a to Z*. Wiley, (1994).
- [39] Tesis Doctoral de Shengqiang Zhou *Transition metal implanted ZnO: a correlation between structure and magnetism*, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2008.
- [40] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) R29-R64.
- [41] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287** (2000) 1019-1022.
- [42] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. *Physica E*, **10** (2001) 251-255.

- [43] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4** (2005) 173.
- [44] J. Nogués, I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203-232.
- [45] W. Meiklejohn, C. Bean, *Phys. Rev.* **105** (1957) 904.
- [46] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature*(London) **423** (2003) 850.
- [47] P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak, K. D. Usadel, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4224.
- [48] J.I. Hong, T. Leo, D. J. Smith, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 117204.
- [49] J. Nogués, C. Leighton, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1315-1317.
- [50] J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak, K. D. Usadel, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 014431.
- [51] F. Radu, H. Zabel, *Magnetic Heterostructures* **227** STMP, Springer Berlin, Heidelberg (2008).
- [52] U. Nowak, A. Misra, K. D. Usadel, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 7269.
- [53] A. Misra, U. Nowak, K. D. Usadel, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 6593.
- [54] G. Scholten, K. D. Usadel, U. Nowak, *Phys. Rev. B.* **71** (2005) 064413.
- [55] U. Nowak, K. D. Usadel *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7426.
- [56] V. Kleemann: *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 2469.
- [57] C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dond, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 31101.
- [58] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [59] S. W. Cheong, M. Mostovoy, *Nat. Mater.* **6** (2007) 13.
- [60] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig *Nature* (London) **430** (2004) 541.
- [61] J. van Suchtelen, *Philips Res. Rep.* **27** (1972) 28.
- [62] C. W. Nan, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 6082.
- [63] A. M. J. G. Run, D. R. Terrell, J. H. Scholing, *J. Mater. Sci.* **9** (1974) 1710.
- [64] R. S. Devan, S. B. Deshpande, B. K. Chougule, *J. Phys. D* **40** (2007) 1864.
- [65] S. S. Chougule, B. K. Chougule, *Smart Mater. Struct.* **16** (2007) 493.
- [66] Z. Shi, J. Ma, Y. H. Lin, C. W. Nan, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 043902.
- [67] J. Ryu, S. Priya, A. V. Carazo, K. Uchino, H. E. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (2001) 2905.
- [68] H. Zheng, J. Wang, S. E. Loffland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.

- [69] R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science* **303** (2004) 661.
- [70] Y. G. Ma, W. N. Cheng, M. Ning, C. K. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 152911.
- [71] Z. Li, Y. Wang, Y. Lin, C. Nan. *Phys. Rev. B* **78** (2009) 180406(R).
- [72] A. Srinivas, , R. Gopalan, V. Chandrasekharan *Solid State Comm.* **149** (2009) 367-370.
- [73] P. B. Braun, *Philips Res. Rep.* **12** (1957) 491.
- [74] J. Kreisel, G. Lucazeau, H. Vincent, *J. Solid State Chem.* **137** (1998) 127-137.
- [75] Y. Shiozaki, E. Nakamura, T. Mitsui, Landolt-Boernstein, vol. 36A1 Group III Condensed Matter, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer Verlag (2002).
- [76] S. Trolrier-McKinstry, *Ferroelectrics*, in R. Waser (Ed.), *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH, Berlin (2005).
- [77] C.A. Randall, R.E. Newnham, L.E. Cross *History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃*, *Mat. Res. Inst.*. The Pennsylvania State University University Park, PA 16802 USA.
- [78] C. V. Hernandez, F. N. Jimenez G., V. H. Granada, *Scientia et Technica Año XIII*, **37**, Universidad Tecnológica de Pereira (2007).
- [79] J. A. P. Taborda, J. L. Gallego, W. S. Roman, H. R. Landázuri, *Scientia et Technica Año XIV*, **39** Universidad Tecnológica de Pereira (2008).
- [80] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22** (2004) 932.
- [81] O. Madelung, *Semiconductors-Basic Data*, Springer (1996).
- [82] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
- [83] K.S. Weissenrieder, J. Muller, *Thin Solid Films* **300** (1997) 30.
- [84] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, N. Ogawa, *Thin Solid Films* **246** (1994) 86.
- [85] G.S. Kino, R.S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1480.
- [86] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 2595.
- [87] M.S. Ramachalam, A. Rohatgi, W.B. Carter, J.P. Shaffer, T.K. Gupta, *J. Electron. Mater.* **24** (1995) 413.
- [88] L. Stolt, J. Hedström, M.Ruc, J. Kessler, K.O. Velthaus, H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 597.
- [89] T. Makino et al., *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1632.
- [90] J. Webb, D. Williams, and M. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.* **39** (1981) 640.

- [91] R.K. Thareja, S. Shukla, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8889-8895.
- [92] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2854.
- [93] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, A. Ernst, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 035331.
- [94] A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez-Lope, J. L. Martinez, M. T. Fernandez-Díaz, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 3285-3294.
- [95] J. Kim, S. Jung, M. S. Park, Sung-Ik Lee, H. D. Drew, H. Cheong, K. H. Kim, E. J. Choi, *Phys. Rev B* **74** (2006) 052406.
- [96] B. B. van Aken, A. Meetsma, T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **C57** (2001) 230-232.
- [97] X. Martí, F. Sánchez, V. Skumryev, V. Laukhin, C. Ferrater, M.V. García-Cuenca, M. Varela, J. Fontcuberta, *Thin Solid Films* **516** (2008) 4899-4907.
- [98] X. Martí, V. Skumryev, A. Cattoni, R. Bertacco, V. Laukhin, C. Ferrater, M.V. García-Cuenca, M. Varela, F. Sánchez, J. Fontcuberta, *J. Magn. Magn. Mat.* **321** (2009) 1719-1722.
- [99] S. Z. Li, Z. B. Yan, T. Wei, S. J. Luo, B. Liu, K.F. Wang, J.-M. Liu, *Appl Phys A* **94** (2009) 975-980.
- [100] C. C. Hsieh, T. H. Lin, H. C. Shih, C.-H. Hsu, C. W. Luo, J.-Y. Lin, K. H. Wu, T. M. Uen, J. Y. Juang, *J. Apply. Phys.* **104** (2008) 103912.
- [101] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3336.
- [102] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Advances in physics* **48** N.2 (1999) 167.
- [103] A.P. Ramirez *J. Phys.: Cond. Matt.* **9** (1997) 8171-8199.
- [104] Tesis: G. Carbone *Structural and magnetic studies of strained thin films of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$* Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart (2004).
- [105] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 14103.
- [106] Tesis: Ana Gabriela Leyva *Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición*, CNEA (2007).
- [107] E. A. Owen, D. Madoc Jones, *Proc. Phys. Soc. B* **67** (1954) 456.
- [108] JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data), <http://www.icdd.com/>.
- [109] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26** (1918) pp 98-100.
- [110] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **56** (1939) 978-982.
- [111] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 071101.

- [112] D. C. Agarwal, R. S. Chauhan, Amit Kumar, D. Kabiraj, F. Singh, S. A. Khan, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, M. Kumar, J. Ghatak, and P. V. Satyam, *J Appl. Phys.* **99** (2006) 123105.
- [113] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- [114] S. B. Yahia, L. Znaidi, A. Kanaev, J. P. Petitet, *Spectr. Acta Part A* **71** (2008) 1234-1238.
- [115] V. Gupta et al. *J. Cryst. Growth* **287** (2006) 39-43.
- [116] R. Menon, V. Gupta, H. H. Tan, K. Sreenivas, C. Jagadish, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 064905.
- [117] Y. Zhao, Y. Jiang, Y. Fang, *J. Cryst. Growth* **307** (2007) 278-282.
- [118] T. D. Canh, N. V. Tuyen, N. N. Long, *VNU J. Science, Mathematics - Physics* **25** (2009) 71-76.
- [119] M. Tzolova, U. N. Tzenova, D. Dimova-Malinovskaa, M. Kalitzovab, C. Pizzutoc, G. Vitalic, G. Zolloc, I. Ivanovd *Thin Solid Films* **379** (2000) 28-36.
- [120] K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, D. Milkie, J. Menéndez, A. M. RAO, *J. Nanosci. Nanotech.* **2** (2002) 5.
- [121] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, (1974) 666.
- [122] S. K. Sharma and G. J Exarhos, *Solid State Phenom.* **55**, 32 (1997).
- [123] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. R. Porto. *Phys. Rev. B.* **181** (1969) 1351-1363.
- [124] R. Ruppin, *J. Phys. C* **8** (1975) 1969.
- [125] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 1214.
- [126] M. Furlani, *Anales AFA* **19** (2007) 214.
- [127] Y. W. Ma, J. Ding, D. C. Qi, J. B. Yi, H. M. Fan, H. Gong, A. T. S. Wee, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 072501.
- [128] A. Sundaresan, R. Bharagavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. Rao, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 161306(R).
- [129] A. Sundaresan, C. N. Rao, *NanoToday* **4** (2009) 96.
- [130] Y. W. Ma, J. Ding, J. B. Yi, H. T. Zhang, C. M. Ng *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 07C503.
- [131] S. J. Chen, K. Suzuki, J. S. Garitaonandia *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 172507.
- [132] T. Dielt, H. Ohno, F. Matsukra, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 12019.
- [133] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. OsorioGuillen, B. Johansson, G. Gehring, *Nat. Mater.* **2** (2003) 673.
- [134] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 239.

- [135] S.W. Jung, S.J. An, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4561.
- [136] N. Brihi, A. Bouaine, A. Berbadj, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia *Thin Solid Films* **518** (2010) 4549-4552.
- [137] (a) J. Luo, J.K. Liang, Q.L. Liu, F.S. Liu, Y. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 086106.
- [138] J. Alaria, P. Turek, M. Bernard, M. Bouloudenine, A. Berbadj, N. Brihi, G. Schmerber, S. Colis, A. Dinia, *Chem. Phys. Lett.* **415** (2005) 337. (c) G.S. Chang, E.Z. Kurmaev, D.W. Boukhvalov, L.D. Finkelstein, S. Colis, T.M. Pedersen, A. Moewes, A. Dinia, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195215.
- [139] State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XXXIX and Nitride and Wide Bandgap Semiconductors for Sensors, Photonics and Electronics IV proceedings of the international symposia Electrochemical Society. Meeting R. F. Kopf, Electrochemical Society. Sensor Division.
- [140] M. Saleema, S. A. Siddiqia, S. Atiqah, M. Sabieh Anwarb, I. Hussainb, S. Alamc, *Mater. Charact.* **62** (2011) 1102-1107.
- [141] X. Liu, J. Bai, F. Wei, Z. Yang, A. Morisako, M. Matsumoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **212** (2000) 273.
- [142] National Institute of Standards and Technology (NIST) Atomic Spectra Database Lines Form, <http://www.nist.gov>.
- [143] M. Koleva, P. Atanasov, R. Tomov, O. Vakov, C. Matin, C. Ristoscu, I. Mihailescu, D. Iorgov, S. Angelova, Ch. Ghelev, N. Mihailov, *Appl. Surf. Sci.* **154** (2000) p485.
- [144] Morisako, X. Liu, F. Wada, S. Takei, M. Matsumoto, M. Naoe, *Le Journal De Physique* IV 07, C1-741-C1-742 (1997).
- [145] A. Mali, A. Ataie, *J. Alloys Comp.* **399** (2005) p245.
- [146] L. Wang, Q. Zhang, *J. Alloys Comp.* **469** (2009) p251.
- [147] Z. Zhuang, M. H. Kryder, R. M. White, D. E. Laughlin, *Mat. Res. Soc. Symp.* **577** (1999) p605.
- [148] X. Y. Zhang, C. K. Ong, S. Y. Xu, H. C. Fang, *Appl. Surf. Sci.* **143** (1999) 323-327.
- [149] M. R. Spiegel *Manual de Formulas y Tablas Matemáticas* McGRAW-HILL (1998) México.
- [150] U. Venkateswaran, V. Naik, R. Naik, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 14256-14260.
- [151] P. Shepherd, K. K. Mallick, R. J. Green, *J. Magn. Magn. Mat.* **311** (2007) 683-692.
- [152] R. Gerber, R. Atkinson, Z. Simsa, *J. Magn. Magn. Mat.* **175** (1997) 79-89.
- [153] R. Gerber, R. Reid, R. Atkinson, R. Papakonstantinou, P. Simsova, I. Cernansky, M. Gemperle, R. Jurek, K. Studnicka, *J. Magn. Magn. Mat.* **158** (1996) 295-296.
- [154] C. I. Zandalazini, M. I. Oliva, J. C. Ferrero. *Mexican Journal of Physics* (en prensa).
- [155] D. Schwarzenbach *Crystallography*, John Wiley & Sons Ltd (1996).

- [156] S. Z. Li, Z. B. Yan, T. Wei, S. J. Luo, K. F. Wang, J. Liu, *Appl. Phys. A* **94** (2009) 975-980.
- [157] X. Martí, V. Skumryev, V. Laukhin, F. Sánchez, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, J. Fontcuberta, *J. Mater. Res.* **22**, (2007) 8.
- [158] Ivan K. Schuller, *J. Mag. Mag. Mat.* **192**, (1999).
- [159] T Kageyama, T Hasegawa, T Koida, M Ohtani, T Fukumura, M Kawasaki, H Koinuma, *Science And Technology* **276**, (2001) 273-276.
- [160] Umit Ozgür, Yahya Alivov, Hadis Morkoç, *J. Mat.* **3** (2009).
- [161] J. Ohldag, H. Scholl, A. Nolting, Arenholz, Maat, S. Young, A. T., Carey, M., Stohr, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 017203.
- [162] H. Ohldag, H. Shi, E. Arenholz, J. Stöhr, D. Lederman *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 027203.
- [163] U. Nowak, K.D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 014430.
- [164] L. Pi, S. Zhang, S. Tah, Y. Zhang *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), p. 102502. Ver también comentario de L. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 036101, y la errata por los autores en *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 039902.
- [165] J. A. Shi, H. Lederman, D. O'Donovan, K. V., Broches, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 214416.
- [166] B. W. Van Lierop, J., Lin, K.-W, Guo, J.-Y, Ouyang, H. Southern, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 134409.
- [167] U. Nowak, *J. Magn. Magn. Mat.* **240** (2002) 243-247.
- [168] M. Cheon, Z. Liu, D. Lederman, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 09E503.
- [169] M. Gierlings, M. J. Prandolini, H. Fritzsche, M. Gruyters, and D. Riegel, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 092407.
- [170] F. Radu, M. Etzkorn, R. Siebrecht, T. Schmitte, K. Westerholt, and H. Zabel, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 134409.
- [171] M. Gruyters, D. Rigel, *Phys. Rev. B* **63** (2000) 052401.
- [172] A. P. Malozemoff, *J. Apply. Phys.* **63** (1988) 3874.
- [173] S. Brems, D. Buntinx, K. Temst, C. V. Haesendonck, *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005) 157202.
- [174] C. Zandalazini, P. Esquinazi, G. Bridoux, and J. Barzola-Quiquia, H. Ohldag, E. Arenholz, *J. Mag. Mag. Mat.* **323**, 2892 (2011).
- [175] M.S: Yuan, H.L. Glass, L.R. Adkins, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 340.
- [176] T. Yang, Y. Li, Zhu MY, Li YB, J. Huang, Jin HM, *Mater. Sci. Eng. B* **170** (2010) 129-32.
- [177] X. Li, R. Gong, Z. Feng, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) p1450.