

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



“MÚLTICAPAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS CON DIVERSAS
APLICACIONES A LA ESPINTRÓNICA”

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

KAREN LIZETH SALCEDO RODRÍGUEZ

COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
(ÁREA FÍSICA)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



“MÚLTICAPAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS CON DIVERSAS
APLICACIONES A LA ESPINTRÓNICA”

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

KAREN LIZETH SALCEDO RODRÍGUEZ

COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
(ÁREA FÍSICA)

JURADO CALIFICADOR

DRA. SILVIA PÉREZ HELUANI

DR. JOAQUÍN SACANELL

DR. JOSÉ RAMALLO LÓPEZ

Marzo de 2017

Tesis Doctoral sustentada por

Karen Lizeth Salcedo Rodríguez

como requisito parcial para obtener el título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física) .

Aceptada por el Departamento de Física

Dra. Silvia Pérez Heluani
Jurado

Dra. Claudia E. Rodríguez Torres
Directora

Dr. José Ramallo López
Jurado

Dr. Joaquín Sacanell
Jurado

Resumen

El avance tecnológico cada vez más acelerado y con mayores demandas, centra la atención en el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con los requerimientos en las áreas de aplicación de interés. Es en este contexto, donde la ciencia de nuevos materiales se convierte en una herramienta de gran apoyo para el desarrollo de nueva tecnología, por medio de la investigación de nuevos compuestos y el análisis de sus propiedades según el método de síntesis.

En la búsqueda de nuevos materiales funcionales, los óxidos de metales de transición han sido el foco en los últimos 30 años. Sus propiedades provienen de la interacción entre los iones metales de transición y los iones oxígeno y su sensibilidad a los ángulos de ligadura. Es así, que se pueden obtener materiales con muy diversas propiedades partiendo de una misma familia. Las perovskitas (MBO_3) son los sistemas más populares. Compuestos con la misma estructura cristalina pueden resultar superconductores de alta temperatura, ferroelectricos, ferromagnetos semimetálicos, etc. La compatibilidad estructural entre materiales con distintas propiedades hace posible combinar capas de éstos para diseñar heteroestructuras epitaxiales multifuncionales. Además, la extrema sensibilidad de las propiedades físicas a las modificaciones estructurales hace que aparezcan comportamientos inesperados en películas contraídas o expandidas por la interacción entre dos capas adyacentes o por la carga acumulada en dichas regiones debida a la diferencia en la ionicidad de los componentes.

Además de las perovskitas, los óxidos con estructura espinela (MB_2O_4) son también muy atractivos. Pueden ser semimetales ferrimagnéticos (como la magnetita, Fe_3O_4), aislantes ferrimagnéticos (la mayoría de las ferritas lo son), conductores transparentes (cómo $ZnCo_2O_4$), superconductores ($LiTi_2O_4$), fermiones pesados (LiV_2O_4) ó multiple-ferroicos ($CoCr_2O_4$). La estructura espinela, es una estructura compleja con muchos grados de libertad (tipos y distribución de cationes, ángulos de enlace con los aniones, etc) que pueden variarse para obtener diferentes funcionalidades. Por esto, el estudio de películas delgadas de estos sistemas es tan intensivo y resta mucho por aprender sobre sus propiedades cuando forman arreglos de bajas dimensiones y su combinación en heteroestructuras.

En esta línea, este trabajo de Tesis se enfocó en el estudio de películas delgadas de sistemas basados en ferritas (MFe_2O_4 , M: Zn, Ti, Mg) con el objetivos de:

- Estudiar la física relacionada a efectos de superficie e intercara en monocapas y multicapas de óxidos complejos por medio de diferentes técnicas de caracterización tanto estructurales como magneto-electrónicas.
- Estudiar la relación entre los defectos inducidos en el crecimiento de los sistemas y las propiedades magnéticas de los mismos.
- Obtener materiales semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente o ferromagnéticos y semimetálicos que puedan integrarse a dispositivos magneto-eléctricos tales como junturas tunel y filtros de espín, a partir de combinaciones de óxidos complejos sintetizados por diferentes mecanismos de síntesis como pulverización catódica DC, ablación láser.

La estructura de este trabajo es la siguiente:

En el Capítulo 1 se describen generalidades sobre los sistemas estudiados, los diferentes tipos de magnetismo presentes en las ferritas y la relación entre defectos y magnetismo. En el Capítulo 2, se presentan detalles sobre la fabricación de las muestras y técnicas de caracterización utilizadas. En el Capítulo 3, resultados obtenidos para películas de ferrita de zinc (ZnFe_2O_4 , ZFO), en el 4 los correspondientes a polvos de ZFO, en el Capítulo 5 a la ferrita de magnesio (MgFe_2O_4 , MgFO), en el 6, ferrita de titanio (TiFe_2O_4 , TFO) y en el Capítulo 7 se presenta resultados en multicapas de ZFO y TFO. Finalmente, en el capítulo 8 se dan las conclusiones generales y perspectivas de trabajo futuro.

Índice general

1. Marco Teórico	1
1.1. Generalidades de los sistemas MFe_2O_4 (M: Zn, Mg y Ti)	1
1.1.1. $ZnFe_2O_4$	3
1.1.2. $MgFe_2O_4$	5
1.1.3. $TiFe_2O_4$	6
1.1.4. Multicapas de ferritas	7
1.2. Defectos Estructurales en Ferritas	9
1.3. Comportamientos Magnéticos en Sistemas Basados en Ferritas	11
1.3.1. Interacciones de Intercambio	11
1.3.2. Estructuras Magnéticas	16
Bibliografía	25
2. Detalles Experimentales	33
2.1. Procesos de Síntesis de Polvos y Películas delgadas de Ferritas	33
2.1.1. Pulverización Catódica	34
2.1.2. Síntesis por Ablación por Láser Pulsado	39
2.1.3. Síntesis por Método Cerámico	41
2.2. Técnicas de Caracterización	41

2.2.1. Caracterización Estructural	41
2.2.2. Propiedades Magnéticas	44
2.2.3. Medidas de Transporte	46
2.2.4. Técnicas basadas en uso de luz sincrotrón	48
Bibliografía	61
3. Películas delgadas de ZnFe_2O_4	63
3.1. Proceso de Síntesis	63
3.2. Resultados y Discusión	66
3.2.1. Películas crecidas por Pulverización Catódica	66
3.2.2. Películas crecidas por PLD	95
3.3. Conclusiones	102
Bibliografía	107
4. Polvos de ZnFe_2O_4	111
4.1. Muestras Estudiadas	111
4.2. Resultados y Discusión	113
4.2.1. Caracterización Estructural	113
4.2.2. Caracterización Magnética	120
4.3. Conclusiones	130
Bibliografía	133
5. Películas Delgadas de MgFe_2O_4	135
5.1. Proceso de Síntesis	135
5.2. Resultados y Discusión	136
5.2.1. Caracterización Estructural	136

5.2.2. Caracterización Magnética y Transporte Eléctrico	140
5.3. Conclusiones	149
Bibliografía	151
6. Películas Delgadas de TiFe_2O_4	153
6.1. Polvos TiFe_2O_4	154
6.2. Películas Delgadas	161
6.2.1. Proceso de Síntesis	161
6.2.2. Resultados y Discusión	164
6.3. Conclusiones	180
Bibliografía	183
7. Multicapas $\text{TiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	187
7.1. Proceso de Síntesis	188
7.1.1. Ablación por Láser Pulsado	188
7.2. Resultados y Discusión	189
7.2.1. Caracterización Estructural	189
7.2.2. Caracterización Magnética	192
7.3. Conclusiones	193
Bibliografía	195
8. Conclusiones Generales	197
A. Apendice	207
A.0.1. Estructuras Magnéticas	207
Bibliografía	215

B. Apendice	217
B.1. Diodo Sputtering	217
B.2. Ablación por Láser Pulsado	219
B.3. Difracción de Rayos X	220
Bibliografía	231

Índice de figuras

1.1. (a)Estructura cristalina tipo espinela característica del compuesto MgAl_2O_4 , se identifican los sitios tetraédricos (b) y octaédricos(c) de los átomos Mg y Al en la estructura [3]	2
1.2. Formación de fases a partir de diferentes óxidos de hierro: Würsita (Fe^{2+}), Hematita (Fe^{3+}) y Rutilo (Ti^{4+}) [27]	7
1.3. Representación de un estado no-frustrado y frustrado en una red triangular de iones magnéticos, con espines hacia arriba (<i>up</i>) y espines hacia abajo (<i>down</i>), respectivamente. Cuando el parámetro de intercambio \mathbf{J} entre todos los momentos es positivo (a) la condición que todos los momentos son paralelos a sus vecinos puede satisfacerse, no estando frustrado el sistema. Sin embargo, si \mathbf{J} es siempre negativa, ó positiva o negativa (b) no hay un arreglo que satisfaga todas las condiciones microscópicas, generándose un estado frustrado en el sistema. Imágen tomada y modificada de [50]	14

- 1.4. Interacción de super intercambio en un óxido magnético. Distribución de los espines de los cuatro electrones respecto al átomo del metal de transición M, y el átomo de oxígeno en un acoplamiento (a) antiferromagnético (b) ferromagnético.(c) Estructura cristalina del MnO. Las interacciones entre los átomos de Mn^{2+} con mediadas por los iones de oxígeno, O^{2-} . 15
- 1.5. (a) Nanopartícula con un eje fácil de magnetización. (b) Densidad de energía asociada a una partícula magnética, la cual es mínima cuando $\theta = 0$ o π (c) M vs H para nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas por dispersión acuosa [51]. 17
- 1.6. (a) Curvas ZFC (curva negra) y FC (curva roja) para nanopartículas de $Mn_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ tomadas a diferentes campos magnéticos, en las cuales se observa la variación de las temperaturas de bloqueo (T_B y T_{irr}), la cual es característica para sistemas con comportamiento de vidrio de espín y [52]. (b) Curvas TMR e ITR vs H para la aleación de AuFe (0.5 %) con comportamiento vidrio de espín [53]. 18
- 1.7. (a) Esquema ilustrativo para el antiferromagnetismo diluído propuesto por Imry-Ma (Imagen tomada de [55]). (b) Curvas TMR e IRM vs H para la aleación de $Fe_{0.48}Zn_{0.52}Fe$, sistema con comportamiento DAFF [53]. 20
- 1.8. Características del comportamiento magnético de sistemas *Cluster Glass* [50]. 22
- 1.9. Curvas de termoremanencia (TRM) e Isotermoremanencia (IRM) vs H para (a) aleaciones de AuFe con comportamiento de vidrio de espín (SG). (b) $Fe_{0.48}Zn_{0.52}Fe$, caracterizando un antiferromagneto diluído (DAFF). (c) Partículas superparamagnéticas de Fe, con diametro promedio de 3 nm en una matriz de alumina y (d) nanhilos de Co_3O_4 (Tomado de la Ref. [54]) 23

2.1. Esquema del proceso de deposición mediante <i>sputtering</i> . Imágen tomadas y modificada de [1]	34
2.2. (a) Esquema del proceso de crecimiento de películas delgadas mediante pulverización catódica con magnetrón y (b) <i>sputtering</i> confocal. Imágenes tomadas y modificadas de [1]	35
2.3. Blanco de hierro, utilizado en pulverización catódica con magnetrón [2].	36
2.4. Equipo de <i>sputtering</i> Instituto de Física de La Plata	37
2.5. Esquema del proceso de crecimiento por multicapas de ferritas por pulverización catódica DC.	38
2.6. Esquema general de la ablación por láser pulsado	40
2.7. (a) Diagrama general de funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica. (b) Potencial de interacción punta-muestra respecto al modo de operación [?]. (c) Imagen AFM-3D de películas delgadas de ferritas de cobalto depositadas por ablación de láser pulsado sobre un sustrato de silicio [7]	44
2.8. (a) Medición de la absorción de rayos x por el cambio de la intensidad incidente (I_0) y transmitida (I), al irradiar una muestra de espesor t , con una luz monocromática con longitud de onda, λ , en un rango entre 25 \AA a 0.25 \AA . (b) Efecto fotoeléctrico: los rayos x son absorbidos y un electrón del núcleo es promovido del nivel de energía electrónico base.	49
2.9. Espectro de absorción de rayos x para FeO, donde se indican las dos regiones del espectro de absorción. El eje y esta estrechamente relacionado con la absorpción de los rayos x por la muestra, en función de la variación de energía de los rayos x incidentes. Tomado de [10]	50

- 2.10. Ondulador elíptico APPLE II. Produce tres tipos de polarización: (a) vertical, (b) circular y (c) horizontal. La distancia entre los dos bloques superior e inferior se denomina gap. El desplazamiento longitudinal de un bloque, superior o inferior, con respecto a otro fijo se denomina fase. 53
- 2.11. Esquema de la configuración instrumental de la línea U11-PGM del LNLS [11]. 54
- 2.12. Espectros de absorción de rayos x en los borde $L_{2,3}$ -Fe para la magnetita (arriba). Los espectros del borde L fueron colectados en un campo magnético reversible de 0.6 T, la señal XMCD a partir de la diferencia de los espectros se muestra en la parte inferior. 55
- 2.13. Cálculos de la absorción isotrópica y la señal XMCD para Fe_A^{3+} y Fe_B^{2+} , comparados con medidas experimentales de partículas de maguemitita [12]. 57
- 2.14. Intensidad de fluorescencia en función del ángulo de incidencia para un *wafler* de silicio implantado con Co [13]. 58
- 2.15. Espectros XANES para la ferrita de Zn en los Bordes (a) K-Zn y (b) K-Fe medidos con 2 ángulos de incidencia diferentes [14] 60
- 3.1. Esquema representativo del proceso de crecimiento por medio de multicapas de Fe-O y ZnO por DC magnetron sputtering, en un caso en el cual no se presentan procesos de interdifusión entre las capas. Las franjas oscuras representan capas de Fe-O y las grises Zn-O. 64

<p>3.2. (a) Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZFO5, ZFO10, ZFO20 y el sustrato MgO. Region entre $42 < 2\theta < 44$ grados (escala logarítmica) (b) Comparación de los patrones de difracción de las muestras ZFO10 y ZFO10aTT, en la región entre $42 < 2\theta < 44$ grados (escala logarítmica), esta última fue tratada termicamente a 500 °C por 4 h en argón.</p>	<p>67</p>
<p>3.3. Imágenes de AFM 2D, 3D y el perfil transversal correspondiente a la línea roja indicada en la Figura 2D, para las películas delgadas (a) ZFO5 (b) ZFO10 (c) ZFO10 TT y (d) ZFO20 en un área de barrido de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.</p>	<p>68</p>
<p>3.4. Imágenes 2D de AFM y SEM a baja escala ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ para la muestra ZFO5 y, $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para las demás muestras), para las muestras ZFO5 (a) y (f), ZFO10 (b) y (g), ZFO10a TT (c) y (h), ZFO20 (d) y (i), respectivamente. A la derecha se observan los perfiles transversales tomado de la línea que se indica en la imagen AFM.</p>	<p>70</p>
<p>3.5. (a), (b) y (c) Imagen TEM, sección transversal de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. (d), (e) y (f) Imagen HRSTEM de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. En las imágenes insertas en el extremo inferior derecho se muestra una ampliación donde se pueden distinguir los átomos de la estructura formando la estructura espinela. Como guía se identifican los átomos de Zn (esferas verdes), Fe (azul) y O (rojo) dentro de la estructura.</p>	<p>71</p>
<p>3.6. Perfiles de composición atómica obtenidos por medio de espectroscopía de energía dispersiva, para las muestras (a) ZFO5, (b) ZFO10 y (c) ZFO20.</p>	<p>72</p>

3.7. Curvas M vs T (ZFC-FC), medidas con un campo aplicado de 500 Oe, correspondientes a las muestras (a) ZFO5, (b) ZFO10, (c) ZFO20 y (d) ZFO-P.	75
3.8. Curvas M vs T (ZFC-FC) correspondientes a las muestras ZFO10 y ZFO10aTT, medidas con un campo aplicado de 500 Oe.	76
3.9. Magnetización (M) vs Campo aplicado (H) para (a) la ferrita de zinc en polvo a 10 K, 100 K y 300 K y, las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, realizadas a (b) 300 K (c) 100 K (d) 10 K	77
3.10. Curvas de Magnetización (M) vs Campo aplicado(H), para las muestras ZFO10 y ZFO10a (TT) a diferentes temperaturas (a) 300K, (b) 100K y (c) 10K	79
3.11. Curvas de Termoremanencia e Isotermoremanencia para las muestras (a)ZFO5 y (b)ZFO20	79
3.12. Resumen de las característica magnéticas de las películas delgadas de $ZnFe_2O_4$	80
3.13. Intensidad normalizada de las líneas K del Fe y el Zn, en función del ángulo incidente de las medidas a ángulo rasante de la fluorescencia de rayos X (GI-XRF) para las muestras (a) ZFO5 (5 bicapas) (b) ZFO10 (10 bicapas), (c) ZFO10a-TT (10 bicapas, tratada térmicamente después de síntesis), (d) ZFO20 (20 bicapas). Las intensidades fueron normalizadas por su máximo valor.	81
3.14. Espectros XANES en el borde K del Zn y el Fe para las muestras ZFO5 (a) y (b), ZFO10 (c) y (d), ZFO10a-TT (e) y (f), ZFO20 (g) y (h), respectivamente.	83
3.15. Transformadas de Fourier de las oscilaciones EXAFS de las muestras en el borde K-Zn y K-Fe, comparadas con la muestra de referencia.	84

3.16. Simulaciones teóricas de los espectros XANES en el borde K-Zn, considerando diferentes porcentajes de co-existencia de (a) ZnO y (b) Zn en sitios A y sitios B en la ferrita de zinc.	86
3.17. Comparación experimental y teórica en el borde-K del Zn. La línea continua, corresponde a los espectros XANES experimentales de la muestra de referencia, la película delgada recocida a 800 °C después del proceso de crecimiento y, la película sin recocido (de arriba hacia abajo). Las simulaciones de los espectros xanes con zinc en los sitios tetraédrales (Sitios A) y en sitios octaédrales (Sitios B) se identifican con las líneas en color. Se observa un cambio notorio al presentarse átomos de zinc en los sitios B, respecto al espectro referencia para la ferrita de zinc normal [10]. . .	88
3.18. Simulaciones de la TF de ferrita de zinc (a) para diferentes porcentajes de co-existencia de ZnFe ₂ O ₄ y ZnO y (b) diferentes porcentajes de átomos de Zn en sitios B.	89
3.19. Comparación de los espectros XANES tomados con ángulos de incidencia de -0.4° (superficie) y 60° (toda la muestra), en los borde K-Zn y K-Fe de las muestras (a) y (b) ZFO5 , (c) y (d) ZFO10, (e) y (f) ZFO10a-TT, y (g) y (h) ZFO20.	92
3.20. Imágenes 2D y 3D en un área de barrido de 100 μm ² , para las muestras (a) I-ZFO1 y (b) I-ZFO2.	96
3.21. Imágenes 2D (área de barrido de 9 μm ²), para las muestras (a)ZFO20 y (b) I-ZFO2.	97
3.22. Espectros XANES en los borde K-Zn y K-Fe, para las muestras (a) y (b) I-ZFO1, (c) y (d) I-ZFO2 y (e) y (f) G-ZFO. En los recuadros en el borde K-Fe, se presentan la zona del pre-pico.	97

3.23. Ciclos M vs H y M vs T (ZFC-FC) para (a) y (b) I-ZFO1 con un campo aplicado de 0.01 T y (c) y (d) I-ZFO2 con un campo aplicado de 5×10^{-3} T, respectivamente.	99
3.24. Ciclos (a) M vs H a 300 – 100 – 50 y 10 K y (b) curvas M vs T (ZFC-FC) para la muestra G-ZFO1. Las curvas ZFC-FC fueron tomadas aplicando un campo de 0.01 T. No fue descontada la contribución del sustrato.	101
3.25. (a) Espectros XANES en el borde $L_{2,3}$ -Fe y (b) señal XMCD para las muestras I-ZFO1 e I-ZFO2 y maguemitita.	102
4.1. Esquema del sistema experimental utilizado para el tratamiento térmico de los polvos de ferrita de $ZnFe_2O_4$. En la fotografía ubicada en la parte inferior izquierda, se muestra la coloración de las muestras luego del tratamiento, en función de la temperatura de tratamiento, siendo la más rojiza la muestra de partida y la más oscura, la del tratamiento a mayor temperatura.	112
4.2. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la serie I, en un rango entre $20^\circ - 80^\circ$	113
4.3. Espectros XANES en el borde K-Zn (a) y el K-Fe (b). El recuadro superior en (a) indica la variación de la intensidad del pico D en función de T_T y, el inferior la relación de las intensidades de los picos B y A respecto a T_T . En el Borde del Fe (b) el recuadro superior e inferior, presentan en más detalle las variaciones de la intensidad en la línea blanca y la zona del pre-pico, respectivamente.	114
4.4. Espectros Mössbauer para las muestras ZFO-P (arriba) y ZFO-619 (abajo). La línea roja corresponde al ajuste realizado.	116

4.5. Corrimiento Isómerico (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS), obtenidos a partir de los ajustes de los espectros Mössbauer en función de la temperatura de tratamiento. Los puntos negros corresponden a la Serie I, los cuadrados vacíos corresponden a la Serie II. La línea punteada indica los valores de referencia para el sistema $ZnFe_2O_4$ pristino [3]. La región sombreada indica el rango de temperatura donde se da un cambio en el grado de inversión de las muestras. 117

4.6. Estructura y ordenamiento magnético (a) $ZnFe_2O_4$ normal. O^{Vac} indica la ubicación de la vacancia de oxígeno, y I, II, III indican los átomos de Fe primeros vecinos de la vacancia. (b) $ZnFe_2O_4$ invertida (grado de inversión :1/16). Fe^A y Zn^B , indican la ubicación en sitio A y B (tetraédral y octaédrico), para los átomos de Zn y Fe, respectivamente en la estructura. En ambos casos, los átomos de Fe, Zn y O son representados por esferas azules, gris oscuro y rojas, respectivamente. 117

4.7. Ciclos M vs H tomados a temperatura ambiente de las serie I y II, (a) con la contribución paramagnética y (b) una vez descontada la misma. (c) Variación de la susceptibilidad paramagnética y (d) de la magnetización de saturación (M_S) en función de la temperatura de tratamiento. . . . 119

4.8. Ciclos M vs H tomados a 300 – 100 – 10 y 5 K de algunas muestras representativas de la serie II. En los recuadros inferiores se muestra una vista ampliada de la parte central. 121

4.9. (a) Curvas ZFC-FC de algunas muestras representativas de la serie II, medidas con un campo aplicado de 50 Oe. (b) Diferencia entre las curvas FC-ZFC (ΔM_{FC-ZFC}) (c) Derivada de las curvas ΔM_{FC-ZFC} , para la identificación de procesos de irreversibilidad a bajas temperaturas en las muestras. 122

4.10. Medidas de absorción de rayos x en el borde $L_{2,3}$ del Fe. (a) Espectros XANES y señal de dicroísmo para la muestra ZFO-619. (b) Señales de dicroísmo circular magnético para las muestras ZFO-P, ZFO-368 y ZFO-619.	124
4.11. Componente χ' , de la susceptibilidad AC para algunas muestras representativas medidas a una frecuencia de 825 kHz	127
4.12. Componentes χ' y χ'' , de la susceptibilidad AC para las muestra de referencia ZFO-P y ZFO-619, a diferentes frecuencias.	127
4.13. Susceptibilidad AC para la muestra ZFO-540, la línea sólida indica el ajuste realizado para la determinación de las dos contribuciones magnéticas presentes en la muestra.	128
4.14. (a) Temperatura del máximo de la componente χ' de la susceptibilidad AC (extrapolada a 1 Hz) en función de la temperatura de tratamiento. (b) Clasificación del comportamiento magnético de las muestras a partir de la determinación del parámetro p	129
5.1. Patrones de difracción de Rayos-X para (a) MgFO-STO en un rango entre $20 < 2\theta < 100$ grados, los picos correspondientes a la $MgFe_2O_4$ aparecen a bajos y altos ángulos. Se observan también los picos correspondientes al sustrato de STO. (b) MgFO-MgO en un rango entre $42.5 < 2\theta < 44$ grados. La identificación de la formación de $MgFe_2O_4$ no es tan directa, debido a la similitud respecto al parámetro de red con el sustrato de MgO.	137
5.2. Imágenes AFM 2D y 3D de de las películas delgadas de $MgFe_2O_4$ crecidas en sustratos de (a) STO y (b) MgO.	138

5.3. Espectros experimentales XANES en el borde K-Fe para (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO, comparados con los espectros para MgFe ₂ O ₄ y Fe ₃ O ₄ . En los recuadros se presenta la región del pre-pico para ambas muestras.	139
5.4. Curvas M vs H de las películas delgadas MgFO-STO y MgFO-MgO. Las medidas de magnetización fueron tomadas a 5 – 10 – 100 y 300 K con un campo máximo aplicado de 0.35 Tesla.	140
5.5. Ciclos de histéresis para las muestras (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO medidos a temperatura ambiente con un campo máximo aplicado de 1.9 T, en dirección al plano de las muestras (curvas negras) y perpendicular a las mismas (curvas rojas).	142
5.6. Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura, curvas ZFC-FC, para las muestras (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO con un campo aplicado $H_{App} = 50$ Oe.	143
5.7. (a) Espectros de absorción en el borde L _{2,3} – Fe de la muestra MgFO-STO, tomados a un campo de ±0.6 T y (b) Medidas de dicroísmo circular magnético de la muestra MgFO-STO y γ-Fe ₂ O ₃ , obtenidas a partir de la diferencia de los espectros de absorción en el borde L _{2,3} – Fe, con un campo aplicado de ±0.6 T.	144
5.8. Resistencia de las muestras MgFO-MgO y MgFO-STO en función de la temperatura en un rango entre 50300 K.	145
5.9. Variación de $\ln(\rho/\rho_0)$ en función de (a) $1/T$ (b) $1/T^{1/4}$ (c) $1/T^{1/3}$ y (d) $1/T^{1/2}$, para las muestras MgFO-STOy MgFO-MgO.	146
5.10. Ajuste lineal de $\ln(\rho/\rho_0)$ en funcion de $1/T$ para altas temperaturas de las muestras MgFO-STOy MgFO-MgO.	147

5.11. Fotoconductancia como una función de la energía de la luz incidente para la muestra MgFO-STO a temperatura ambiente. Recuadro: Derivada del espectro de fotoconductividad.	148
6.1. Patrón de difracción para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. La línea roja indica el ajuste realizado por Método Rietveld. Los picos de Al corresponden al portamuestra utilizado para la medida DRX.	155
6.2. Espectros XANES en el borde (a) K-Fe y (b) K-Ti (c) L-Fe, los cuales fueron tomados en presencia de un campo magnético reversible de 0.6 T y (d) L-Ti, para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. Los recuadros presentan en mayor detalle la región del pre-pico en (a) y (b).	156
6.3. Espectros Mössbauer para $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. La línea roja corresponde al ajuste realizado (a) proponiendo 2 dobletes (b) proponiendo 4 dobletes.	157
6.4. Medidas magnéticas para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. (a) Curvas ZFC-FC en un rango de temperatura de 5 – 300 K y $H = 50$ Oe. (b) Ciclos de histéresis a 8 – 50 – 100 y 300 K, con un campo magnético máximo $H_{max} = 1$ T. En el recuadro se presenta la medida realizada a 300 K por VSM, a un $H_{max} = 1.89$ T	158
6.5. Componente χ' de la susceptibilidad AC para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$, a diferentes frecuencias, y en un rango de temperaturas de 30 – 300 K. (b) Curva ZFC para $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$ con un campo aplicado de 0.005 T	160
6.6. Señal XMCD para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$	161

6.7. Patrones de difracción de rayos X para las muestras (a) TFO1 ($42 < 2\theta < 44$ grados), (b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4 y (e) TFO5 ($20 < 2\theta < 100$ grados) en escala logarítmica. Los patrones de difracción fueron comparados con los difractogramas de la ferrita de Ti y los sustratos correspondientes.	164
6.8. Difractograma para la muestra I-TFO2 ($42 < 2\theta < 44$ grados), en escala logarítmica, comparado con el difractograma del sustrato MgO.	165
6.9. (Imágenes de AFM 2D y 3D, para las películas delgadas (a)TFO1,(b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4, (e) TFO5 y (e) I-TFO2 en un área de barrido de $10 \mu m \times 10 \mu m$	167
6.10. Espectros XANES en el borde K-Fe para las muestras (a) TFO1, (b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4, (e) TFO5, (f) I-TFO1, (g) I-TFO2 y (h) G-TFO1.	168
6.11. Espectros XANES en el borde K-Fe para todas las muestras (a) TFO1, (b) TFO3, (c) I-TFO1 y (d) G-TFO2.	169
6.12. (a) Comparación de la intensidad normalizada vs la posición del pre-pico entre las películas de Ti y los datos reportados por Farges <i>et. al.</i> [7]. (b) Espectros XANES en los bordes $L_{2,3}$ -Ti para las diferentes muestras.	170
6.13. (a) Espectros XANES en el borde $L_{2,3}$ para las diferentes muestras, se identifican los 4 picos característicos (a, b, c y d). (b) Ampliación de la variación del espectro XANES en el borde L_2 y (c) L_3 -Fe para las diferentes muestras.	172
6.14. (a) Espectros XANES en el Borde $L_{2,3}$ para las diferentes muestras, se identifican los 4 picos característicos (a, b, c y d). (b) Ampliación de la variación del espectro XANES en el borde L_2 y (c) L_3 -Fe para las diferentes muestras.	173

- 6.15. Ciclos de histéresis para las películas delgadas de TiFe_2O_4 , tomadas a temperatura ambiente y un campo máximo aplicado de 2 T. La componente paramagnética fue descontadas por medio de ajuste lineal a todas las muestras. 175
- 6.16. Magnetización (M) vs Campo aplicado (H) para las muestras (a) TFO1 y (c) TFO3, con un campo máximo aplicado de 0.35 T a diferentes temperaturas. Curvas Magnetización (M) vs Temperatura para (b) TFO1 y (d) TFO3, con un campo aplicado de 0.01 T y 5×10^{-3} T, respectivamente. 175
- 6.17. Ciclos de histéresis para las muestras (a)I-TFO1 y (b) I-TFO2. Curvas ZFC-FC en un rango de 5 a 300 K para las muestras (c) I-TFO1 y (d) I-TFO2. 176
- 6.18. Señal XMCD para la muestra TFO1 y $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$ 177
- 6.19. Resistencia vs Temperatura de la muestra TFO2 en un rango entre 300 a 40 K. 178
- 6.20. Dependencia de $\ln(\rho/\rho_0)$ con (a) $1/T$, (b) $1/T^2$, (c) $1/T^3$ y (d) $1/T^4$, para la muestra TFO2. 179
- 6.21. Ajuste lineal tipo Arrhenius a altas temperaturas para la muestra TFO2. 180
- 7.1. Espectros XANES en el borde K-Zn y K-Fe para las muestras (a) y (b) G-ZFO, (c) y (d) G-2M, (e) y (f) G-4M y (g) y (h) G-8M, respectivamente. En el borde K-Fe, los recuadros presentan en más detalle los cambios la zona del pre-pico. 190
- 7.2. Variación de los espectros XANES en el borde K-Fe para diferentes porcentajes de mezcla de ferrita de Zn (línea verde) y ferrita de Ti (línea roja). En el recuadro se presentan en más detalle los cambios la zona del pre-pico. 191

7.3. Curvas M vs H para las muestras del Grupo No. 1, tomadas a temperatura ambiente y un campo máximo aplicado de 2 T.	193
A.1. (a) Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético, en el cual el material presenta una magnetización neta aún en ausencia de un campo externo. (b) Ciclos de histéresis para películas epitaxiales de $Zn_{0.09}Co_{0.91}O / \alpha-Al_2O_3$ (012) antes y después de la difusión de Zn, realizada a 300 K [1], en la cual se evidencia el tipo de curva M Vs H característico para un ferromagneto. (c) Dependencia de la magnetización de saturación σ_s (para temperaturas inferiores a la de Curie T_C), de la inversa de la susceptibilidad (para temperaturas mayores a T_C) y de σ_s vs campo aplicado (para $T < T_C$), para el ferromagnetismo ideal [2].	208
A.2. Solución gráfica de las ecuaciones A.2 y A.3 para $B = 0$	209
A.3. Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético. Este tipo de comportamiento esta muy asociado a las ferritas, al estar compuestas por dos tipos de átomos con diferentes contribuciones magnéticas.	210
A.4. (a) Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético, (b) Antiferromagnético imperfecto o ferromagnético débil y, (c) Curvas M vs H para muestras de $\alpha-Fe_2O_3$ (1) Polvo comercial a 300 K (2) Muestra tratada a 300 K (3) Muestra comercial tratada a 2 K (4) Muestra tratada a 2 K El recuadro muestra mas detalladamente la región entre ± 1000 Oe [4]. (d) Antiferromagnetismo ideal	212

B.1. Los átomos del gas neutro (esferas rojas), son ionizados (esferas magenta) por los electrones libres (esferas azules) [1].	218
B.2. Eyección de átomos de la superficie del blanco a causa de las colisiones sucesivas por los átomos ionizados [1].	218
B.3. Emisión de fotones causada por la des-ionización de los átomos del gas [1].	219
B.4. (a) Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. [5] (b) Ciclos de histéresis de películas delgadas de ferrita de magnesio preparadas a 40 mTorr, medidos por medio de un magnetómetro de muestra vibrante [6].	222
B.5. (a) Ciclos de histéresis a 4 K y 300 K y, (b) curvas de magnetización en función de la temperatura en nanopartículas de FeAl_2O_4 [7].	223
B.6. Espectro EXAFS $\chi(k)$ del borde K del Fe para el óxido de hierro (FeO) (a) [10], Espectro XAFS ponderado en función del factor k (b) [10], Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde K-Fe, para ferritas de NiZn con diferentes concentraciones de Zn (c) [9].	226
B.7. Comparación experimental y teórica en el borde-K del Zn. La línea continua, corresponde a los espectros XANES experimentales de la muestra de referencia, la película delgada recocida a 800 °C después del proceso de crecimiento y, la película sin recocido (de arriba hacia abajo). Las simulaciones de los espectros xanes con zinc en los sitios tetraédrales (Sitios A) y en sitios octaédrales (Sitios B) se identifican con las líneas en color. Se observa un cambio notorio al presentarse átomos de zinc en los sitios B, respecto al espectro referencia para la ferrita de zinc normal [11]. . .	228

B.8. (a) ón del corrimiento isómero *delta* y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (ΔE_Q)[12]. (b) Identificación del corrimiento isómero *delta* y la interacción dipolar magnética, ΔE_m . [12] (c) Espectros Mössbauer tomados a 4.2 K para nanoferrita de zinc (2ZF) y la muestra después de ser sometida a 10 horas a molienda mecánica (ZF_{10H}), ajustadas por medio de curvas Lorentzianas asumiendo dos sextetes [13]. 229

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Generalidades de los sistemas MFe_2O_4 (M: Zn, Mg y Ti)

Usualmente el término ferritas es usado para referirse a todos los óxidos que contienen hierro como principal componente magnético. Este tipo de materiales poseen estructura espinela, tomando su nombre del mineral $MgAl_2O_4$ [1, 2], el cual cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C). La fórmula química de estos compuestos es MFe_2O_4 , donde M representa un ión metálico, en el caso de las espinelas simples, M puede ser un elemento metálico de transición, como : Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} u otros elementos como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{4+} . La mayoría de compuestos tipo espinela pertenecen al grupo espacial Fd-3m. A nivel estructural estos sistemas se caracterizan por el arreglo atómico, en el cual los átomos M tienen posiciones tetraédricas (sitios A) rodeados por 4 oxígenos, y los átomos de Fe ocupan posiciones octaédricas (sitios B) rodeados por 6 oxígenos, como muestra la Figura 1.1. Este tipo de ordenamiento corresponde a una espinela normal, cuya celda unidad esta

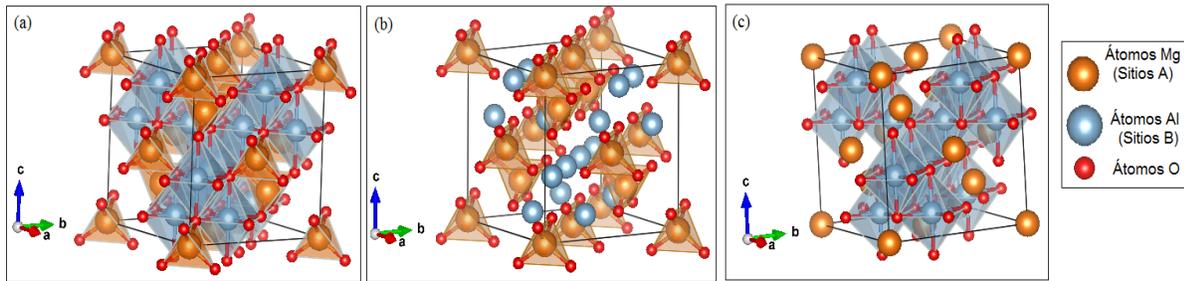


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina tipo espinela característica del compuesto MgAl_2O_4 , se identifican los sitios tetraédricos (b) y octaédricos (c) de los átomos Mg y Al en la estructura [3]

constituída por 56 átomos, 8 corresponden al ión M y 16 al Fe.

La naturaleza de una espinela se describe por medio de un parámetro δ , que es la fracción de átomos de B (Fe en el caso de las ferritas) en sitios tetraédricos, también llamado grado de inversión, el cual para una espinela normal tiene valor 0. En el caso de espinelas invertidas ($\delta \neq 0$), los valores de δ se pueden determinar por diferentes técnicas, tales como: difracción de rayos X (DRX), por difracción de neutrones, absorción de rayos x (XANES Y EXAFS), por medidas de magnetización de saturación y, también por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

El grado de inversión está influenciado por la preferencia en la distribución de los iones metálicos respecto a los sitios A y B, la cual depende de algunos factores. Entre ellos los más destacados son:

- **Radio Iónico:** Usualmente los iones trivalentes son más pequeños que los iones divalentes, lo cual favorece que los iones trivalentes ocupen los sitios tetraédricos, facilitando la formación de la estructura espinela invertida.
- **Configuración electrónica:** Preferencia de algunos iones por cierto entorno electrónico. Por ejemplo el Zn^{2+} prefiere ocupar sitios tetraédricos.

- **Energía Electrostatica:** también denominada *Energía Madelung*, la cual es la energía que permite a los iones la estabilidad en la estructura. En general, los iones con menor carga positiva están rodeados por 4 iones de oxígeno y los de mayor carga, por 6, porque es electrostáticamente más favorable.

Estos factores generan preferencias en el ión M: octaédrales para Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} y Fe^{2+} ; tetraédricos para el caso del ión Zn^{2+} [4].

1.1.1.1. $ZnFe_2O_4$

La ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$, ZFO), ha despertado la atención de los investigadores debido a que sus propiedades magnéticas pueden modificarse vía la incorporación de defectos, lo cual amplía las posibilidades de su aplicación, cómo un dispositivo semiconductor magnético transparente [5].

En el caso de la un sistema pristino, esta espinela presenta estructura normal. Los iones de zinc (Zn^{2+}) ocupan los sitios tetraédricos (sitios A) y, los iones de hierro (Fe^{3+}) ocupan los sitios octaédricos (sitios B). Debido a este arreglo atómico, en el cual los Fe en sitios B están coordinados via oxígeno ($J_{BB} < 0$), éste sistema presenta un comportamiento antiferromagnético, con una temperatura de Néel del orden de $T_N = 10.5$ K [6]. Por esta razón se espera que el sistema presente comportamiento paramagnético a temperatura ambiente. Sin embargo, se ha observado que ligeros cambios en el arreglo atómico y las dimensiones del sistema, generan cambios en las propiedades magnéticas observadas a una escala macroscópica. Es el caso de sistemas nanométricos como películas delgadas o nanopartículas, los cuales presentan un ordenamiento ferrimagnético a

temperatura ambiente [7, 8]. En general, este comportamiento ferrimagnético fue atribuido inicialmente a la inversión catiónica [9]- [10]. Se supone que, el hecho que haya Fe ocupando sitios A y B, promueve nuevas interacciones de intercambio ($|J_{AB}| > |J_{BB}|$) lo que induce a un acoplamiento ferromagnético entre Fe en sitios B. Por otra parte, la presencia de ferrimagnetismo a temperatura ambiente fue atribuída también a la presencia de vacancias de oxígeno [11, 12] o efectos de tamaño [13, 10, 14, 5, 15]. Los cambios estructurales que inducen cambio en la respuesta magnética de la ZFO, dependen fuertemente de las condiciones de síntesis de las muestras.

Stewart y colaboradores [16], estudiaron nano partículas de ZFO (6 nm y de 13 nm), sintetizadas por métodos hidrotérmicos y sometidas a tratamiento mecánico. Comprobaron la inversión de cationes mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, bordes K- Zn y Fe). Mostraron que XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*) es una técnica muy efectiva para detectar la inversión catiónica. Mediante estas caracterizaciones, complementadas con medidas de discoísmo circular magnético (XMCD), y Espectroscopía por Efecto Mössbauer (EM) concluyeron, que la inversión de cationes modifica el orden magnético de largo alcance. Además, que es principalmente la inversión de cationes y no necesariamente los efectos de tamaño lo que incrementa el momento magnético del sistema.

Para encontrar la relación entre los cambios estructurales y la influencia en las propiedades eléctricas y magnéticas se han utilizado herramientas de cálculo teórico basadas en métodos *ab-initio*. Nakashima *et. al.* [17] analizan los efectos de la inversión catiónica en los espectros de absorción en el borde K del zinc y del hierro. Compararon los espectros obtenidos por medio de cálculos de primeros principios con los obtenidos experimentalmente en películas delgadas depositadas por pulverización catódica con radiofrecuencia. Corroboraron la presencia de iones de zinc en sitios B, e infirieron la presencia de Fe^{3+} en sitios A. Con sucesivos tratamientos térmicos (temperaturas

entre 350 y 800°C) observaron que la inversión decrece. Las propiedades magnéticas cambiaron conforme la inversión disminuye pasando de un comportamiento tipo vidrio de espín a uno antiferromagnético (cómo el de la ferrita normal). Asociaron el efecto de la inversión catiónica en las interacciones de superintercambio, la cual determina, según sea el grado de inversión de los cationes, cuál de las diferentes interacciones magnéticas - J_{BB} , J_{AB} ó J_{AA} -, dominan el sistema.

Por otra parte, Rodríguez Torres *et. al.* [12] probaron la relevancia de las vacancias de oxígeno en el acoplamiento ferromagnético local en éste sistema. En este trabajo, los autores realizaron un análisis de las propiedades magnéticas de nanopartículas y películas delgadas de ZFO con diferentes distribuciones catiónicas y grados de concentración de vacancias de oxígeno. A partir de resultados de XMCD (bordes $L_{2,3}$ del Fe), mediciones de magnetización y cálculos por métodos ab-initio realizados usando la Teoría del Funcional de la Densidad, confirmaron la relevancia de las vacancias de oxígeno en el orden ferrimagnético observado en películas delgadas crecidas a baja presión de oxígeno.

1.1.2. $MgFe_2O_4$

La ferrita de magnesio ($MgFe_2O_4$, MFO) es un semiconductor tipo n. Presenta una estructura parcialmente invertida, en la cual la sub red A, contiene la mitad de los iones Fe^{3+} en sitios tetraédricos, y la sub red B, la otra mitad de los iones Fe^{3+} además de los iones Mg^{2+} , los cuales se ubican preferencialmente en los sitios octaédricos. Las interacciones de intercambio antiferromagnéticas (J_{AB}) entre los iones de hierro en sitios A y B, inducen un comportamiento ferrimagnético blando. Debido a que átomos de Mg se puede ubicar en sitios A, la magnetización en la $MgFe_2O_4$ depende de la cantidad de iones Mg^{2+} en éstos sitios (sitios tetraédricos), lo cual modifica el tipo

de interacciones entre los átomos de Fe. Teniendo en cuenta su estructura espinela, la interacción magnética entre los Fe en los sitios A y B es dominante y acoplada de manera antiparalela, por tanto a mayor número de iones Mg^{2+} en sitios tetraédricos, mayor es la magnetización esperada para la muestra [18]. Su alta temperatura de Curie (710 K), convierten a este sistema en uno de gran interés para aplicaciones en espintrónica. Otras de sus características son su alta sensibilidad a la humedad, buena estabilidad química y un *band gap* de ~ 2.0 eV, propiedades de gran interés para un amplio rango de aplicaciones: catálisis heterogénea [19], adsorción, sensores de contaminantes orgánicos [20], baterías de iones de litio [21], hipertermia [22] y disociación del agua por método fotoelectroquímico [23, 24].

1.1.3. TiFe_2O_4

La TiFe_2O_4 , también llamada ulvöspinel, a temperatura ambiente, presenta estructura cúbica (Fd-3m) con parámetro de red $a = 8.5469$ Å y $u = 0.3861$ [25]. Tiene la estructura de la espinela invertida por tanto el Fe^{+2} ocupa sitios A y, el sitio B está igualmente poblado por Fe^{2+} y Ti^{4+} . A 163 K sufre una transformación a una estructura tetragonal (I41/amd). Los parámetros de red de esta estructura son: $a = 6.0129$ Å y $b = 8.5237$ Å a 123 K. Estudios de difracción de neutrones indican que es un antiferromagneto con un débil momento magnético, debido a un canteo de los espines. La temperatura de Néel es de 130 K y el eje de fácil magnetización está a lo largo del eje c [26]. La difícil obtención de este compuesto en su estado puro, ha impulsado diferentes estudios que han permitido identificar las fases cristalográficas asociadas al proceso de formación de la TiFe_2O_4 . Estos compuestos han sido clasificados en tres tipos de series: titanomagnetitas ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$), titanohematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$) y pseudobrookita- "ferropseudobrookita" ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-FeTi}_2\text{O}_5$), generadas por la variación

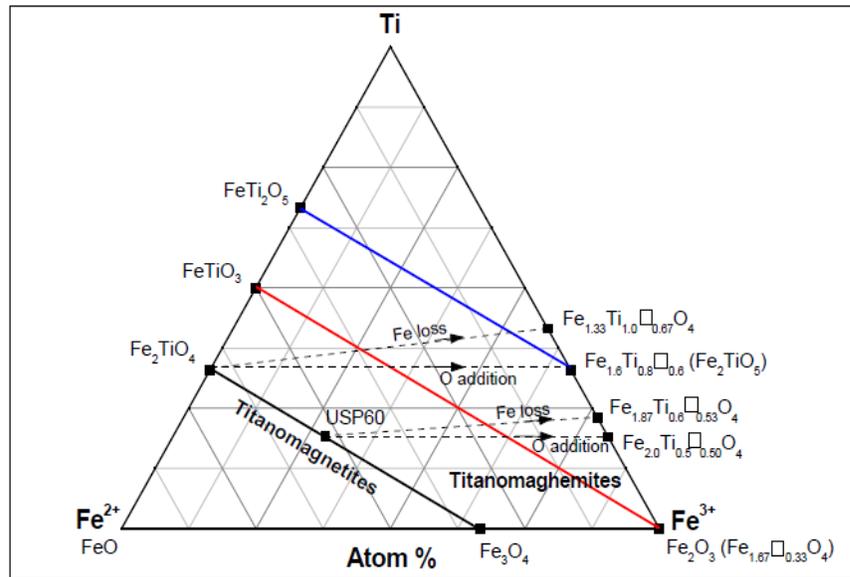


Figura 1.2: Formación de fases a partir de diferentes óxidos de hierro: Würsita (Fe^{2+}), Hematita (Fe^{3+}) y Rutilo (Ti^{4+}) [27]

en los reactivos utilizados y las condiciones de síntesis [27, 28, 29, 30]. En la Figura 1.2, se presenta un diagrama de fase ternario a partir de FeO - TiO_3 - Fe_2O_3 , en el cual se indican las diferentes formaciones cristalográficas a partir de estos reactivos. Por lo anterior, son pocos los trabajos que reportan la obtención y las propiedades de la ferrita de titanio ($TiFe_2O_4$, TFO), en un estado pristino [31].

1.1.4. Multicapas de ferritas

La importancia en los avances en las técnicas de síntesis, como la ablación por láser pulsado y sputtering, entre otras, han permitido el desarrollo de nuevos materiales, al controlar diferentes variables asociadas al proceso de síntesis, mejorando aspectos como el crecimiento epitaxial, estequiometría en las muestras y la posibilidad del crecimiento de sistemas multicapas, también denominadas heteroestructuras, que al combinar sistemas con diferentes propiedades, aumentan sus áreas de aplicación permitiendo a

los investigadores crear nuevos estados de la materia en tales hetero-intercaras [32, 33]. Por ejemplo, uno de los aspectos más interesantes de los crecimientos epitaxiales, es la habilidad de distorsionar y cambiar eventualmente el estado base del sistema por medio de tensiones epitaxiales, convirtiéndose en una forma potencial de crear nuevos estados de la materia en las intercaras como consecuencia de las interacciones entre los espines, sus orbitales y grados de libertad de la red. Por esto, el crecimiento por multicapas se convierte en una opción de control de las propiedades magnéticas de estas heteroestructuras, al igual que la modificación de la estequiometría y los defectos estructurales asociados. Un ejemplo es el trabajo de Suzuki y colaboradores [34], en el cual estudiaron los fenómenos asociados al crecimiento de multicapas de $(\text{Mn}_{0.46}\text{Zn}_{0.54})\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CoFe_2O_4 , observando acoplamiento vía interacciones de intercambio entre las capas, predichas por la teoría micromagnética, con temperaturas de Curie considerablemente por encima de la temperatura ambiente, haciendo viable su aplicación tecnológica.

Liu et. al [35] estudiaron el acoplamiento magnetoeléctrico de heteroestructuras de ferrita/ferroeléctrico, multiferroicas derivadas por deposición mediante spin-spray a bajas temperaturas. Sintetizaron un compuesto multiferroico de $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4/\text{PMN-PT}$, demostrando interacciones magneto-eléctricas en frecuencias microondas y estáticas, presentando una resonancia ferromagnética a campos de 140 Oe, mucho mayores a los reportados hasta el momento, convirtiéndolo a éste sistema en un fuerte candidato para aplicaciones en dispositivos de microondas multiferroicos electrostáticamente modulables.

Fritsch et. al.[36], realizaron un análisis del efecto de tensiones epitaxiales en la distribución catiónica de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 , CFO) y de níquel (NiFe_2O_4 , NFO), usando cálculo de primeros principios. En su trabajo, usando el método GGA +U, obtuvieron estados electrónicos aislantes para el sistema en estado fundamental, para todos los grados de inversión y los diferentes arreglos catiónicos, como para todas

las tensiones epitaxiales consideradas. Encontraron una preferencia de inversión en la NFO, en el caso de CFO un tipo de tendencia a una baja inversión catiónica, consistente con los resultados experimentales reportados.

1.2. Defectos Estructurales en Ferritas

En los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para entender el rol de los defectos estructurales, en las propiedades eléctricas, magnéticas, transporte y ópticas de diferentes sistemas, entre ellos, los óxidos metálicos no magnéticos como el TiO_2 [37] y el ZnO [38], que al ser dopados con Co presentan ferromagnetismo. Además, las propiedades básicas de defectos en las estructuras cristalinas en materiales semiconductores (las fallas de apilamiento, los límites de grano y precipitaciones, entre otros), la habilidad en el control de defectos y su efecto en las propiedades eléctricas son un aspecto importante que ha generado gran interés y discusión en el desarrollo de nuevas aplicaciones en dispositivos electrónicos [39, 40, 41]. Elfimov *et al.* [42], demostró, por ejemplo, cómo al diluir cationes divalentes en CaO se generaba un estado base ferromagnético. Ohnishi *et al.*, estudiaron cómo la variación en las condiciones de crecimiento de películas de SrTiO_3 dopado con Nb, generan errores en la estequiometría catiónica, lo cual afectaba la resistividad del sistema [43].

En el caso especial de ferritas con estructura espinela, los defectos más usuales en su estructura son: las vacancias y los antisitios. La primera es generada cuando un átomo X deja la estructura, denotada por V_X) y, la segunda es un tipo especial de defecto sustitucional en el cual un átomo Y ocupa el lugar del átomo X en la estructura. En general, este tipo de defectos son denominados intrínsecos o nativos ya que no involucran átomos ajenos a la estructura del material, como es el caso del dopaje. Por otra parte, como se ha hecho mención anteriormente, los defectos pueden ser eléctricamente

activos. Aquellos que contribuyen con electrones libres en la estructura son llamados *defectos donores*, en cambio, aquellos que incrementan los huecos (remueven los electrones libres), son denominados *defectos aceptores*. M. A. Ahmed [44], estudiaron el cambio en las propiedades de transporte a causa de defectos estructurales causados por radiación láser en muestras de la ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$), evidenciando cambios en la conductividad eléctrica y en la constante dieléctrica en un rango de frecuencias de 10 a 4000 Hz. Por otra parte, G. Aravind *et. al.* [45], estudiaron los cambios en las propiedades de la ferrita de litio, al ser dopada con níquel ($\text{Li}_{0.5-0.5x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$, $0.0 \leq x \leq 1.0$), identificando que al incrementar la concentración de Ni se genera un aumento en el parámetro de red y la longitud de salto entre los sitios A y B, observando también, una disminución en la temperatura de Curie. Respecto a la influencia de los defectos en las propiedades magnéticas en las ferritas, como ya se mencionó en la Sección 1.1.1. Stewart *et. al.* y Figueroa *et. al.* [16, 46], analizaron los efectos de inversión catiónica en la ZnFe_2O_4 , estructural y magnéticamente. Por otra parte, Rodríguez Torres *et. al.* [47], estudiaron como las condiciones de crecimiento, como la variación de la presión de oxígeno, en películas delgadas de ZnFe_2O_4 , modifican la respuesta magnética, relacionando este cambio a la presencia de defectos (vacancias de oxígeno). En un trabajo posterior, probaron la relevancia de las vacancias de oxígeno en la formación de acoplamiento ferromagnético local entre los iones en posiciones octaédricos en la ferrita de zinc [48].

1.3. Comportamientos Magnéticos en Sistemas Basados en Ferritas

Estos sistemas pueden presentar a nanoescala diferentes tipos de comportamiento magnético según sean los cambios en sus estructuras cristalinas, los cuales son generados a partir del proceso de síntesis. Se iniciará presentando algunos conceptos generales, y a continuación, los comportamientos magnéticos más usuales observados en las ferritas tipo espinela, objeto de este estudio.

1.3.1. Interacciones de Intercambio

En general, se pueden distinguir dos tipos de magnetismo en sólidos: el de tipo no cooperativo en el cual los momentos magnéticos se comportan de forma independiente entre sí y, el de tipo cooperativo en el cual se presentan interacciones entre los momentos magnéticos de los átomos. Estos tipos de interacciones entre los momentos magnéticos determinan el tipo de ordenamiento magnético del material. Por lo anterior, las interacciones de intercambio son la base de los fenómenos magnéticos. Estas interacciones básicamente consisten en interacciones electrostáticas entre electrones desacoplados, ya sea entre átomos iguales o diferentes, debidas al costo energético de cargas del mismo signo, que aumenta al ser menor la distancia entre ellas y disminuye a mayor distancia. Este fenómeno encuentra su explicación en la mecánica cuántica al reflejar el solapamiento de las funciones de ondas de los electrones involucrados, relativamente próximos entre sí. Dado que el solapamiento en la función de onda, está relacionado con la proximidad de los electrones, ésta a su vez dependerá de la simetría de los orbitales y la distribución espacial. La función de onda general debe ser antisimétrica de tal forma que la contribución del espín en la función de onda deba ser o bien un estado single-

te X_S antisimétrico ($S=0$) para un estado espacial simétrico, o un estado triplete X_T simétrico ($S=1$) para un estado espacial antisimétrico, de tal forma que la función de onda contemple la información espacial y del espín. De esta forma la energía para los dos estados posibles dependerá de la simetría de los orbitales, la distribución espacial, la orientación relativa de los espines y los momentos angulares de los mismos [49].

Estas interacciones pueden ser directas o indirectas. Las interacciones directas ocurren entre los momentos magnéticos de los iones que están lo suficientemente cerca entre ellos para que se genere un solapamiento significativo entre sus funciones de onda; sin embargo es de corto alcance, disminuyendo rápidamente a medida que la separación aumenta entre ellos. Las interacciones indirectas, por lo contrario, ocurren entre el acoplamiento de momentos magnéticos que se encuentran a distancias relativamente grandes, por medio de un intermediario que en los metales pueden ser electrones libres y en materiales aislantes pueden ser iones no magnéticos en la red. Por lo anterior, los acoplamientos pueden generarse por efectos RKKY (en metales) o de superintercambio (en aislantes).

Como se mencionó anteriormente las interacciones efectivas electrostáticas entre los electrones, presentan una dependencia de la orientación relativa de sus momentos magnéticos o espines. Esta dependencia se asume isotrópica y a su vez determinada por la distancia entre los iones interactuantes. Por lo anterior, si se considera los iones i y j , separados por una distancia \mathbf{r}_{ij} , con espines S_i y S_j respectivamente, la energía de intercambio \mathbf{H}_E se puede expresar como:

$$\mathbf{H}_E = - \sum_{ij} \mathbf{J}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1.1)$$

donde \mathbf{J}_{ij} es el parámetro de intercambio. En casos donde el intercambio directo es intra-atómico (entre dos electrones en el mismo átomo), \mathbf{J} es positivo; para interacciones

directas inter-atómicas, \mathbf{J} puede ser positivo o negativo dependiendo del balance entre la energía de Coulomb y la energía cinética. En intercambio indirecto, \mathbf{J} puede ser positivo o negativo, como en las interacciones de superintercambio entre iones magnéticos en un aislante, o oscilatorio como en las interacciones RKKY.

En éste último caso, las interacciones RKKY (denominadas así en honor a sus principales investigadores Ruderman y Kittel, Kasuya y Yosida), el parámetro de intercambio \mathbf{J} oscila de positivo a negativo en función de la separación entre los iones interactuantes. Este fenómeno se limita a los materiales que contienen electrones libres, que son los intermediarios en el acoplamiento. Un ion magnético induce una polarización de espín oscilatoria en los electrones de conducción vecinos. La oscilación de esta polarización es debida a que los electrones de conducción tratan de apantallar el momento magnético del ión por medio de sus espines (al igual que por medio de su carga), pero sus funciones de onda tienen un rango limitado de longitudes de onda (o números de onda). La fuerza de ésta polarización, disminuye al aumentar la distancia desde el ión. Este efecto es relativamente de largo alcance. A su vez, esta polarización de espín modulada en los electrones libres, afectan a los momentos magnéticos de otros iones dentro de su rango de interacción, conduciendo a un acoplamiento indirecto oscilatorio. Por lo anterior, la existencia del acoplamiento RKKY, significa que en un sistema metálico desordenado, donde la separación entre los iones magnéticos es aleatoria, se puede encontrar un acoplamiento de momentos magnéticos positivos o negativos según el parámetro de intercambio \mathbf{J} . Esto conduce a conflictos en el sistema a una escala microscópica, debido a que los momentos magnéticos tratan de responder a dos contribuciones de intercambio antagónicas. Esta situación se puede observar en la Figura 1.3. Esta situación representa lo que se denomina un estado *frustrado* del sistema, el cual al no ser capaz de alcanzar un estado que satisfaga totalmente las condiciones microscópicas, posee una multiplicidad de estados igualmente insatisfechos. Como resultado de este

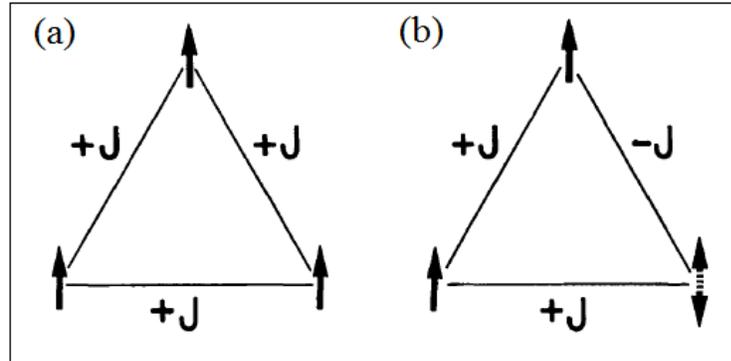


Figura 1.3: Representación de un estado no-frustrado y frustrado en una red triangular de iones magnéticos, con espines hacia arriba (*up*) y espines hacia abajo (*down*), respectivamente. Cuando el parámetro de intercambio \mathbf{J} entre todos los momentos es positivo (a) la condición que todos los momentos son paralelos a sus vecinos puede satisfacerse, no estando frustrado el sistema. Sin embargo, si \mathbf{J} es siempre negativa, ó positiva o negativa (b) no hay un arreglo que satisfaga todas las condiciones microscópicas, generándose un estado frustrado en el sistema. Imágen tomada y modificada de [50]

estado frustrado el sistema puede presentar meta-estabilidad, con efectos de histéresis magnética, tiempos de relajación respecto a un estado de equilibrio, o una dependencia de los historiales térmicos o magnéticos de la muestra.

Por otra parte las **Interacciones de super-intercambio**, son un tipo de interacción de intercambio indirecta. Este tipo de interacciones, se dan entre iones magnéticos que están mediados por un ion no magnético. La Figura 1.4(a), muestra como en el acoplamiento antiferromagnético el sistema requiere menos energía cinética respecto al acoplamiento ferromagnético. Si los momentos de los metales de transición (M) están acoplados antiferromagnéticamente, el estado base puede ser la mezcla de los estados excitados que se muestran en la Figura 1.4(a). Entonces los electrones están deslocalizados en el enlace M-O-M, disminuyendo su energía cinética. Si los momentos de los M están acoplados ferromagnéticamente (Figura 1.4(b)), el estado base no puede ser mezcla de los estados excitados puesto que estas configuraciones están impedidas por el principio de exclusión de Pauli. El óxido de manganeso (II), es uno de los sólidos iónicos que es antiferromagnético, en los cuales la interacción entre los átomos de Mn^{2+}

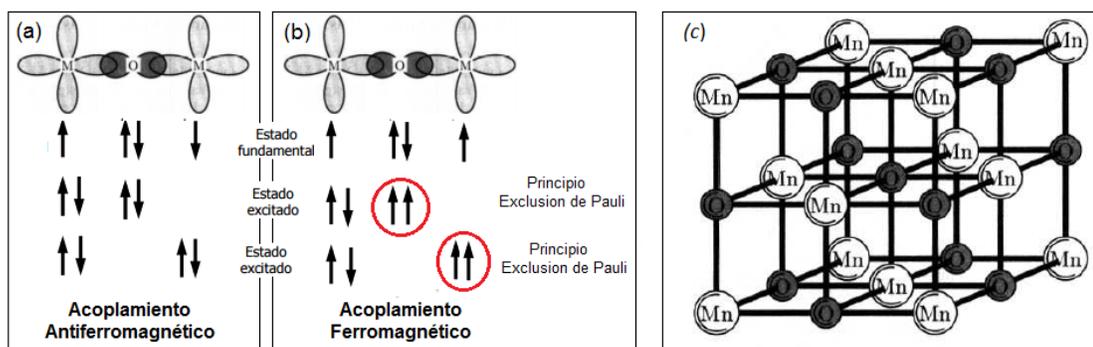


Figura 1.4: Interacción de super intercambio en un óxido magnético. Distribución de los espines de los cuatro electrones respecto al átomo del metal de transición M, y el átomo de oxígeno en un acoplamiento (a) antiferromagnético (b) ferromagnético.(c) Estructura cristalina del MnO. Las interacciones entre los átomos de Mn^{2+} con mediadas por los iones de oxígeno, O^{2-}

se encuentra mediada por los átomos de oxígeno, como se muestra en la Figura 1.4(c).

La fuerza de la interacción de superintercambio depende fuertemente del ángulo de enlace entre M-O-M. Es intensa e induce antiferromagnetismo si el ángulo es próximo a 180° y es débil o incluso puede ser ferromagnética cuando vale 90° . En el caso de las ferritas, es la interacción responsable del orden magnético de largo alcance en la mayoría de los sistemas. Como se describió previamente, el metal de transición puede ocupar sitios A (tetraédricos) o sitios B (octaédricos). Mientras, la interacción de superintercambio entre dos iones con momento magnético intrínseco en sitios A y B (A-O-B, ángulo de enlace próximo a 180°) es grande y negativa, entre iones en sitio A (A-O-A) ó entre sitios B (B-O-M) es muy pequeña.

En el caso de algunos óxidos, es posible una mezcla en los estados de valencia de los iones magnéticos, lo cual puede ocasionar que se presente más de un estado de oxidación, dando lugar a un ferromagnetismo debido a interacciones de intercambio. En los sistemas espinela, un ejemplo de éste tipo de interacción se presenta en la magnetita (Fe_3O_4), en la cual los átomos de hierro en los sitios B pueden presentar dos estados de oxidación Fe^{2+} y Fe^{3+} en igual proporción, con el mismo número de átomos Fe^{3+} en

sitios A. Una interacción de doble intercambio ferromagnético alinea los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios B. Los iones Fe^{3+} en los sitios A no participan en esta interacción al estar acoplados a los iones Fe^{3+} en los sitios A por una interacción de superintercambio antiferromagnética. Por lo anterior los dos conjuntos de iones Fe^{3+} se cancelan entre sí, de tal forma que el momento magnético es debido solamente a los iones Fe^{2+} .

1.3.2. Estructuras Magnéticas

Se pueden distinguir cinco tipos básicos de comportamientos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Una breve descripción de las características de los mismos se incluye en el Apéndice A. En esta sección se hará una descripción de tipos de orden que no aparecen en estructuras cristalinas regulares y que aparecen con frecuencia en sistemas basados en óxidos: superparamagnetismo, vidrios de espín, vidrios de mono-dominios magnéticos y antiferromagnetismo diluido.

Superparamagnetismo

Para entender el superparamagnetismo, se puede considerar pequeñas partículas ferromagnéticas monodominio en una matriz no magnética, no interactuantes entre ellas.

La magnetización en una partícula pequeña ferromagnética monodominio está generalmente condicionada a estar en paralelo o antiparalelo a una dirección en particular, debido a la anisotropía magnetocristalina o, anisotropía de forma, entre otras razones.

Suponiendo una nanopartícula con una anisotropía uniaxial, su anisotropía magnética estará determinada por el volumen de la nanopartícula y el ángulo θ que forma el momento magnético de la nanopartícula y el eje de anisotropía (Figura 1.5(a)), la cuál

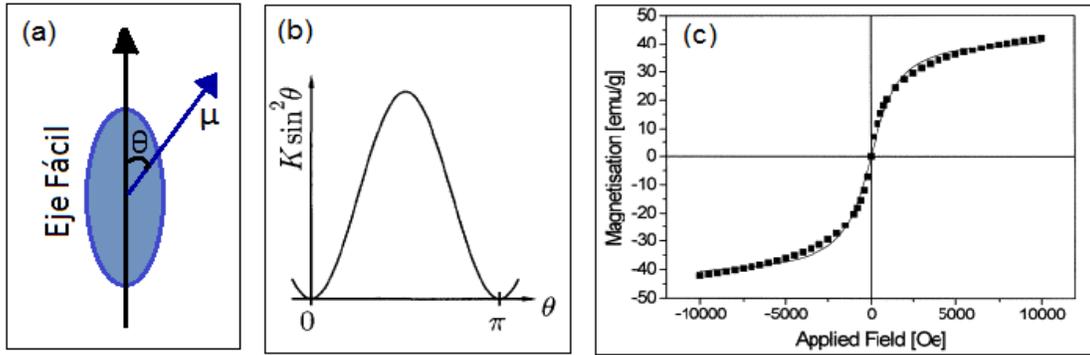


Figura 1.5: (a) Nanopartícula con un eje fácil de magnetización. (b) Densidad de energía asociada a una partícula magnética, la cual es mínima cuando $\theta = 0$ o π (c) M vs H para nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas por dispersión acuosa [51].

es mínima para valores de $\theta = 0, \pi$. Para partículas muy pequeñas, la competencia entre la energía magnética y la térmica, genera que en estos materiales la magnetización remanente no sea estable, siendo la variación del momento magnético de los espines tan rápida, que no exhiban un ciclo de histéresis al estar bajo la acción de un campo aplicado. Sin embargo, tienden a una alineación magnética general, una magnetización aparente. Este tipo de interacción es más fuerte que las interacciones paramagnéticas, del cual se diferencia debido a que el momento efectivo de la partícula es la suma de sus constituyentes iónicos, los cuales pueden ser varios miles de momentos en una partícula ferromagnética lo suficientemente pequeña como para presentar superparamagnetismo. Además, es fuertemente dependiente de la temperatura, de tal forma que puede ser destruido a bajas temperaturas. Ésta dependencia se ve reflejada en el tiempo de relajación para el momento magnético de una partícula, el cual está determinado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

Donde, τ_0 es del orden de 10^{-9} s, K es la constante que cuantifica la densidad de energía asociada con la anisotropía magnética y, V es el volumen de las partículas.

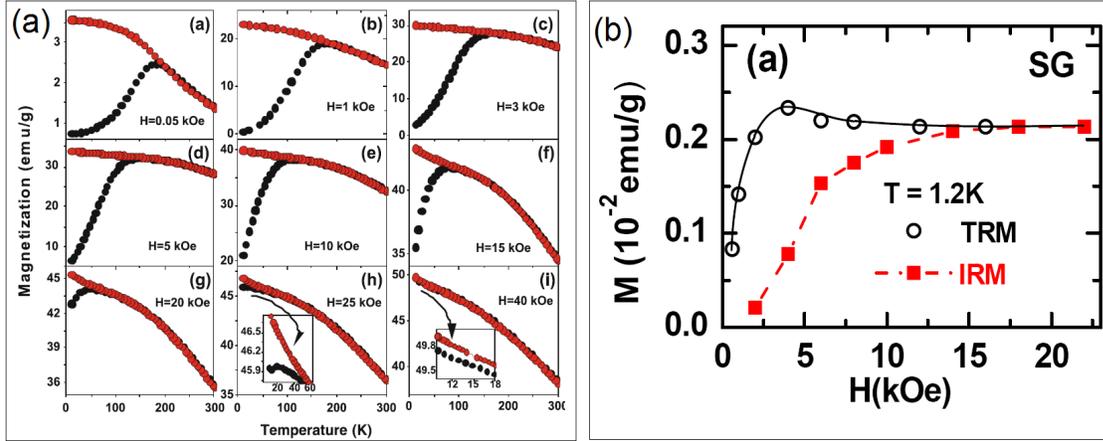


Figura 1.6: (a) Curvas ZFC (curva negra) y FC (curva roja) para nanopartículas de $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tomadas a diferentes campos magnéticos, en las cuales se observa la variación de las temperaturas de bloqueo (T_B y T_{irr}), la cual es característica para sistemas con comportamiento de vidrio de espín y [52]. (b) Curvas TMR e ITR vs H para la aleación de AuFe (0.5 %) con comportamiento vidrio de espín [53].

La dependencia exponencial con la temperatura, permite las variaciones bruscas de los momentos magnéticos en la partícula a un estado estable a medida que disminuye la temperatura. La temperatura a la que el sistema alcanza la estabilidad magnética, se denomina temperatura de bloqueo y depende linealmente del volumen de la muestra y de la anisotropía. Debido a los tiempos de relajación tan corto para sistemas superparamagnéticos no se observa remanencia o coercitividad, siendo las características principales de este comportamiento magnético, presentando ciclos de histéresis como el que se muestra en la Figura 1.5(c).

Vidrio de Espín.

Un vidrio de espín (SG, por su nombre en inglés: *spin glass*) es un sistema magnético en el que el acoplamiento entre los momentos magnéticos de los distintos átomos es al azar. Esto resulta de una distribución aleatoria del valor y el signo del acoplamiento magnético entre momentos magnéticos vecinos. Puede originarse por varios factores, o bien porque haya competencias entre interacciones ferro y antiferromagnéticas, por

distribución al azar de iones magnéticos y constantes de acoplamiento dependientes de la distancia ó por frustración geométrica. Por ejemplo, en una red triangular de espines que se acoplan antiferromagnéticamente, no hay forma que este tipo de acoplamiento se satisfaga para todos los pares de espines interactuantes (ver Figura 1.3). En todos los casos, no hay configuraciones de espines que puedan satisfacer simultáneamente todos los acoplamientos (frustración). La frustración se refiere a la imposibilidad del sistema a tener un único estado de mínima energía (estado residual). El vidrio de espín posee muchos estados metaestables separados por una barrera de energía kT_f (T_f = temperatura de frizado o congelamiento). Por encima de T_f , el sistema se comporta como un paramagneto y por debajo de T_f se tiene un estado metaestable congelado con inusual orden de largo alcance. Si se aplica un campo magnético externo (por encima de T_f) y se enfría con el campo aplicado (magnetización con campo aplicado), la magnetización aumenta siguiendo la ley de Curie hasta que alcanza la T_f y se obtienen pocos cambios en la magnetización. Si el campo se remueve, la magnetización cae lentamente a un valor pequeño, conocido como magnetización remanente. Este decaimiento lento, es una característica de los vidrios de espín. Los vidrios de espín difieren de los ferromagnetos en el hecho que en estos últimos, cuando se remueve el campo aplicado, la magnetización permanece sin cambios en un valor remanente relativamente alto y de los paramagnetos en el hecho que una vez sacado el campo, la magnetización se hace cero rápidamente. Si un vidrio de espín se enfría sin campo aplicado por debajo de T_c (magnetización del sistema enfriado sin campo aplicado) y luego se aplica el campo magnético, la magnetización aumenta hasta que a una cierta temperatura (T_{irr}) alcanza el valor que tenía cuando fue enfriada en campo. En las ferritas, es común observar este tipo de comportamiento debido a la competencia entre las interacciones de intercambio, J_{AB} y J_{BB} . Dentro de los métodos para identificar éste comportamiento magnético en materiales se pueden contar con las curvas de dependencia de la magnetización respecto a la tempe-

ratura (curvas ZFC-FC), y las curvas Termoremanencia (TMR) e Isotermoremanencia (ITR) [53, 54]. En las primeras, la identificación de éste comportamiento magnético se puede determinar a partir del cambio de las temperaturas de bloqueo al realizar las curvas *zero-field cooled* y *field cooled*, ZFC y FC (por sus siglas en inglés), a diferentes campos, como se presenta en la Figura 1.6 (ver Ref [52], para mayor información). La Figura 1.6(b) presenta las curvas TMR e ITR de este tipo de sistemas, las cuales se presentarán con más detalle más adelante.

Antiferromagnetismo Diluido

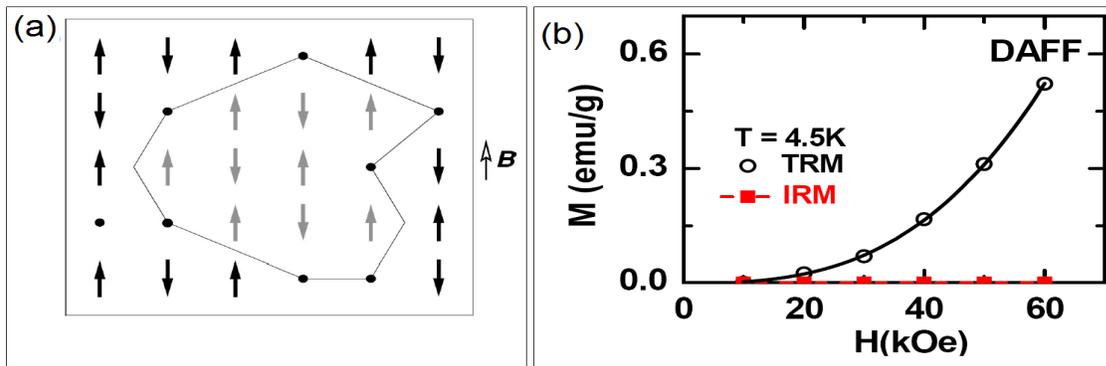


Figura 1.7: (a) Esquema ilustrativo para el antiferromagnetismo diluido propuesto por Imry-Ma (Imagen tomada de [55]). (b) Curvas TMR e IRM vs H para la aleación de $\text{Fe}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}$, sistema con comportamiento DAFF [53].

El antiferromagnetismo diluido en un campo (DAFF, *Diluted Ising Antiferromagnets in a uniform external magnetic field*, por su nombre en inglés), corresponde a un modelo utilizado para describir, de forma aproximada, sistemas antiferromagnéticos con defectos generados en las estructuras. Pueden ser distorsiones, vacancias o impurezas que perturban localmente las interacciones magnéticas en la red [56, 57, 55, 58].

Este tipo de comportamiento es similar a los sistemas que presentan SG. Presentan un momento magnético muy pequeño y una separación entre las curvas de magnetiza-

ción enfriando sin campo y con campo (ZFC y FC) con bajos campos aplicados. Sin embargo, aplicando campos altos, se logra identificar una diferencia, debido que en el caso de los sistemas con comportamiento SG esta separación en las curvas ZFC-FC, desaparecen, y en los sistemas con comportamiento DAFF aún persisten. En ausencia de campo aplicado, el sistema sufre una transición de fase desde un sistema desordenado (paramagneto) a uno con orden de largo alcance antiferromagnético a la temperatura de Neel (T_N), si es que la dilución de defectos es lo suficientemente pequeña para estar por debajo del límite de percolación. A temperaturas por debajo de la T_N , para campos pequeños ($B < J_{AFM}$) el orden de largo alcance (AFM) permanece estable. Para altos campos, forman dominios magnéticos y sigue un comportamiento tipo vidrio de espín. Esto lleva a una magnetización neta en esa región que se acopla al campo externo. Un esquema bidimensional de la configuración de espines se muestra en la Figura 1.7. Los puntos negros denotan defectos (iones no magnéticos o vacancias) y la línea llena bordea un dominio cuya magnetización neta es distinta de cero, contrariamente a lo que ocurre fuera del dominio. Si se enfría el sistema DAFF con un pequeño campo aplicado por debajo de una cierta temperatura (T_{bif}) el sistema desarrolla dominios metaestables. Si se retira el campo queda una magnetización remanente que decae extremadamente lento. En la Figura 1.7(b), se presentan las curvas TRM e ITR para el sistema $Fe_{0.48}Zn_{0.52}Fe$, con este comportamiento magnético.

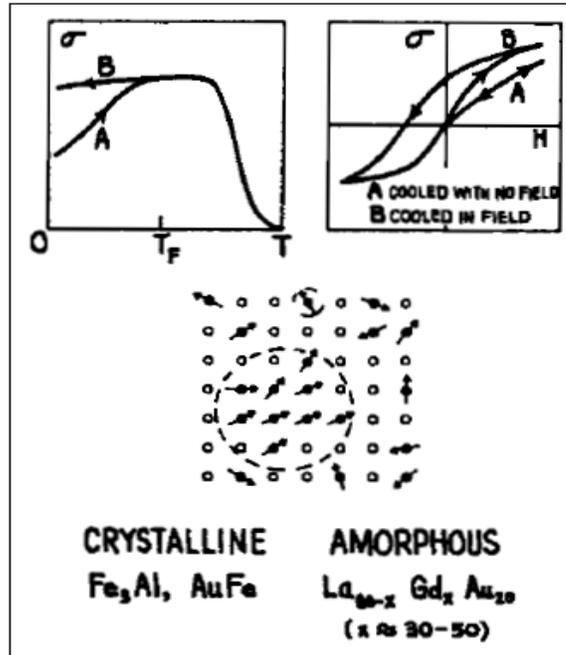
Vidrio de Monodominios Magnéticos (*Cluster Glass*)

Figura 1.8: Características del comportamiento magnético de sistemas *Cluster Glass* [50].

El comportamiento de los dominios interactuantes, más conocido por su nombre en inglés *Cluster Glass* (CG), es similar al vidrio de espín ideal, diferenciándose de éste debido a la presencia de correlaciones locales de los iones magnéticos (en pares o en grupos), las cuales son dominantes debido a que la concentración del soluto magnético es lo suficientemente mayor en el solvente. Pequeños grupos de iones están acoplados por intercambio directo ó indirecto, el cual es característico del sistema en particular y co-existen como entidades magnéticas incrustadas en una matriz de vidrio de espín. Esta situación se presenta en el esquema inferior de la Figura 1.8. El acoplamiento entre los momentos magnéticos de estos dominios interactuantes se da por medio de interacciones de tipo RKKY, los cuales llegan cooperativamente a un estado estable a una temperatura de congelamiento (*Freezing Temperature*, T_F). Este estado estable se

debe al bloqueo térmico de los demás momentos superparamagnéticos de estos conglomerados o dominios. Debido a los cambios en los tamaños de estos conglomerados, la transición de estado determinado por la T_F es menos pronunciada que en un sistema donde sus dominios magnéticos tienen tamaños más uniformes.

Isotermoremanencia y Termoremanencia

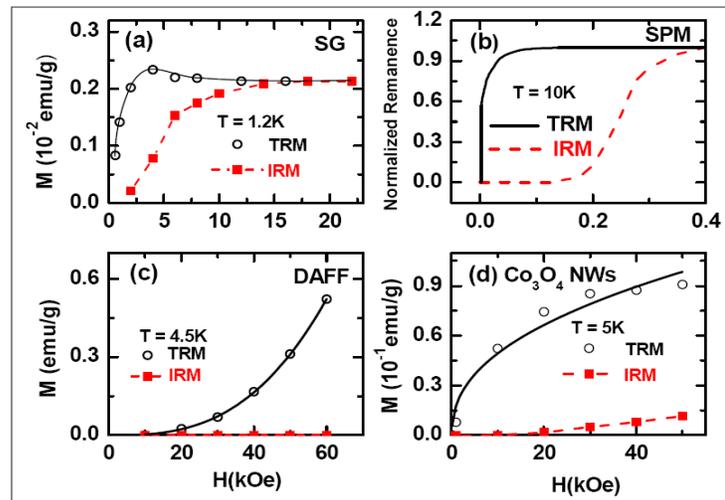


Figura 1.9: Curvas de termoremanencia (TRM) e Isotermoremanencia (IRM) vs H para (a) aleaciones de AuFe con comportamiento de vidrio de espín (SG). (b) $\text{Fe}_{0.48}\text{Zn}_{0.52}\text{Fe}$, caracterizando un antiferromagneto diluido (DAFF). (c) Partículas superparamagnéticas de Fe, con diámetro promedio de 3 nm en una matriz de alumina y (d) nanohilos de Co_3O_4 (Tomado de la Ref. [54])

Las curvas de termoremanencia (TRM) e Isotermoremanencia (IRM) vs el campo (H), sirven como método de identificación de las contribuciones irreversibles en la magnetización, presentes a menudo en sistemas a nanoescala. Este método se basa en la medida de la remanencia (la magnetización remanente después de reducir a cero el campo aplicado). Las curvas TRM e IRM se obtiene aplicando un campo magnético DC.

Para medir la curva TRM, el sistema es enfriado en un campo específico, desde una temperatura máxima (T_{max}) a la temperatura de medida (T_{Med}), el campo se retira y seguidamente la magnetización en la muestra es medida. En el caso de la curva IRM la muestra es enfriada sin campo desde una T_{max} hasta T_{Med} , se aplica un campo momentáneamente, luego de ser retirado se mide la magnetización remanente. En la Figura 1.9 se presentan las curvas TRM-IRM utilizadas para la clasificación del orden magnético en diferentes muestras [54].

Bibliografía

- [1] W. H. Bragg. *Nature*, page 561, 1915.
- [2] S. Nishikawa. *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, pages 199–209, 1915.
- [3] F. Izumi K.Momma. *J. Appl. Crystallogr.*, 44:1272–1276, 2011.
- [4] Richard A. D. Pattrick, Gerrit Van Der Laan, C. Michael B. Henderson, Pieter Kuiper, Esther Dudzik, and David J. Vaughan title =.
- [5] D. Spoddig Y. F. Chen and M. Ziese. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41:205004, 2008.
- [6] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schafer, G. Will, M. Hillberg, and R. Wäppling. Magnetic properties of the znfe2o4 spinel. *Physical Review B*, 53(14):9143–9152, 1996.
- [7] C.B.R. Jesus, E.C. Mendonça, L.S. Silva, W.S.D. Folly, C.T. Meneses, and J.G.S. Duque. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe₂O₄ compound. 350:47, 2014.
- [8] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, and Kazuyuki Hirao. (1):137.

- [9] J. Depeyrot J. Mestnik-Filho G. J. da Silva F. A. Tourinho y R. Perzynski J. A. Gomes, G. M. Azevedo. Znfe₂o₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined xanes and xrd study.
- [10] J. M. Ramallo López S. G. Marchetti J. F. Bengoa R. J. Prado y F. G. Requejo S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa. Cationic exchange in nanosized znfe₂o₄ spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Phys. Rev. B*, 75:073408, 2007.
- [11] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani. 84(6):064404, 2011.
- [12] C. E. Rodríguez Torres, G. A.. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. 89(10):104411, 2014.
- [13] J. H. Park S. J. Han Y. H. Jeong J. H. Shim, S. Lee and Y. W. Cho.
- [14] C. Upadhyay A. Kundu and H. C. Verma. *Phys. Lett. A*, 311:410–415, 2003.
- [15] C. Venkateswaran J. Philip Ayyappan, S. Philip Raja and B. Raj. *Appl. Phys. Lett*, 96:143106, 2010.
- [16] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. *Physica B*, 75(389):155–158, 2007.
- [17] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka. *Physical Review B*, 75:174443, 2007.

- [18] Y. Ichiyanagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada, and T. Uehashi. Magnetic properties of mg-ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310:2378–2380, 2007.
- [19] Vincenzo Lorenzelli Marcella Trombetta y Stefan A. Rossini Guido Busca, Elisabetta Finocchio. *J. Chem. SOC., Faraday Trans*, 92:4687–4693, 1996.
- [20] Zahid Ali Imran Shakir Muhammad Farooq Warsi Riffat Parveen Muhammad Nadeem Muhammad Shahid, Liu Jingling. *Materials Chemistry and Physics*, 139:566–571, 2013.
- [21] Xiaopei Wei Congli Yuan Jinling Yin Dianxue Cao Guiling Wang. Yue Pan, Ying Zhang. *Electrochimica Acta* 109.
- [22] V.M. Khot, A.B. Salunkhe, N.D. Thorat, M.R. Phadataré, and S.H. Pawar. Induction heating studies of combustion synthesized mgfe₂o₄ nanoparticles for hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332:48 – 51, 2013.
- [23] Alex Dagg Yang Hou, Fan Zuo and Pingyun Feng. *Angew. Chem. Int.*, 52:1248–1252, 2013.
- [24] Yang Hou, Fan Zuo, Alex Dagg, and Pingyun Feng. A three-dimensional branched cobalt-doped α -fe₂o₃ nanorod/ mgfe₂o₄ heterojunction array as a flexible photoanode for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013,, 52:1248 1252, 2013.
- [25] T. Yamanaka, T. Mine, S. Asogawa, and Y. Nakamoto. Jahn-teller transition of fe₂tio₄ observed by maximum entropy method at high pressure and low temperature. *Phys. Rev. B*, 2009.

- [26] Y. Ishikawa, S. Sato, and Y. Syono. *Phys. Soc. Jpn*, 1971.
- [27] C. M. B. Henderson, E. Pearce, C. I.; Arenholz, G. van der Laan, D. J. Vaughan, J. M. Charnock, N. D. Telling, R. A.D. Patrick, V.S. Coker, and F. Tuna. Iron site occupancies in magnetite-ulvospinel solid solution, *a new approach using xmc*.
- [28] S. Arekat A. Jaffar y M. Bououdina A.M. Al-Saie, A. Al-Shater. *Ceramics International*, 39:38033808, 2013.
- [29] Amanda M. Velzquez David E. Laughlin Marina Daz-Michelena y Michael E. McHenry Adam Wise, Maryanna Saenko. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47:4124–4127, 2011.
- [30] P.G. Bercoff S. Conconi E.F. Aglietti P.M. Botta y J. M. Porto López A.A. Cristóbal, C.P. Ramos. *Materials Research Bulletin*, 45:1984–1989, 2010.
- [31] R.W. Readman. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 16:196–199, 1978.
- [32] Suzuki Y. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31:265–289, 2001.
- [33] R. Ramesh. *Current Science*, 105:25, 2013.
- [34] Y. Suzuki, R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, Julia M. Phillips, and R. J. Felder. *Physical Review B*, 53:14 016– 14 019, 1996.
- [35] M Liu, O Obi, J Liu, S Stoute, Z Cai, K Ziemer, and N X Sun. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:045007, 2009.
- [36] Daniel Fritsch and Claude Ederer. *Applied Physics Letters*, 99:081916, 2011.
- [37] Tomoji Shono Tetsuya Hasegawa Tomoteru Fukumura Masashi Kawasaki Parhat Ahmet Toyohiro Chikyow Shin-ya Koshihara Hideomi Koinuma Yuji Matsumoto, Makoto Murakami. *Science*, 291:854, 2001.

- [38] Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 79(7):988–990, August 2001. estudio del dopado de ZnO - defectos estructurales.
- [39] G.H. Schwuttke. In-process control of structural defects in semiconductor manufacturing. In *Reliability Physics Symposium*, pages 80–94, 1967.
- [40] J. L. Benton. *Journal of Electronic Materials*, 18:199–206, 1989.
- [41] Hans J. Queisser y Eugene E. Haller. *Science*, 14:945–950, 1998.
- [42] I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky. Possible path to a new class of ferromagnetic and half-metallic ferromagnetic materials. *Physical Review Letters*, 89(21):216403, November 2002. Dopaje CaO.
- [43] Tsuyoshi Ohnishi, Keisuke Shibuya, Takahisa Yamamoto, and Mikk Lippmaa. Defects and transport in complex oxide thin films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103:103703, 2008. efectos de los defectos en propiedades de transporte-óxidos complejos.
- [44] M. A. Ahmed, A. A. I. Khalil, and S. Solyman. Laser induced structural and transport properties change in CuZn ferrites. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103:103703, 2008. efectos de los defectos en propiedades de transporte-ferrita Cu-Zn.
- [45] G. Aravind, M. Raghasudha, and D. Ravinder. Electrical transport properties of nanocrystalline Li-Ni ferrites.
- [46] S. J. A. Figueroa and S.J. Stewart. First XANES evidence of a disorder order transition in a spinel ferrite compound: nanocrystalline ZnFe_2O_4 . *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(1):63–68, 2009.
- [47] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani. *Physical Review B*, 84(6):064404, 2011.

- [48] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, Mendoza P. Zélis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. *Physical Review B*, 89(10):104411–17(7pp), 2014.
- [49] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [50] C. M. Hurd. Varieties of magnetic order in solids.
- [51] W. Voit K.V. Rao M. Muhammed D. K. Kim, Y.Zhan. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226:30–36, 2001.
- [52] R. Topkaya, Ö . Akman, S. Kazan, B. Aktas, Z. Durmus, and A. Baykal. Surface spin disorder and spin-glass-like behaviour in manganese-substituted cobalt ferrite nanoparticles.
- [53] M. J. Benitez, O. Petravic, E. L. Salabas, F. Radu, H. Tüysüz, F. Schüth, and H. Zabel. Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanowires. 101(9):097206, aug 2008.
- [54] M. J. Benitez, O. Petravic, H. Tüysüz, F. Shüth, and H. Zabel. *Phys. Rev. B*, 83:134424, 2011.
- [55] J. Keller P Miltényi B. Beschoten G. Güntherodt U. Nowak, K. D. Usadel. *Physical Review B*, 66:014430, 2002.
- [56] Serge Galam. *Phys. Lett.A*, 121:459–460, 1987.
- [57] U. Nowak K. D. Usadel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107:179–180, 1992.

- [58] Alexander K. Hartmann Björn Ahrens, Jianping Xiao and Helmut G. Katzgraber. *Phys. Rev. B*, 88:174408, 2013.

Capítulo 2

Detalles Experimentales

A continuación se presentarán los métodos de síntesis utilizados en este trabajo, como también las técnicas relacionadas a su caracterización y posterior análisis. Se iniciará con la descripción de los métodos de crecimiento de las películas delgadas, posteriormente con el método de síntesis de las muestras en polvo. Se continuará con las técnicas de caracterización estructural y morfológica, finalmente con las técnicas de caracterización magnética y de propiedades de transporte.

2.1. Procesos de Síntesis de Polvos y Películas delgadas de Ferritas

Las películas delgadas objeto de estudio en este trabajo se crecieron por el método de pulverización catódica DC con magnetrón y también por ablación por láser pulsado (PLD, por su nombre en inglés *Pulser Laser Deposition*). Los sistemas en polvo se sintetizaron por métodos cerámicos. A continuación se describen las técnicas de síntesis utilizadas y detalles sobre la preparación de las muestras.

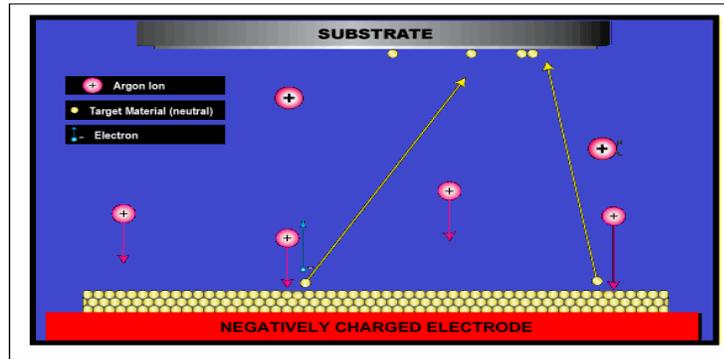


Figura 2.1: Esquema del proceso de deposición mediante *sputtering*. Imágen tomadas y modificada de [1]

2.1.1. Pulverización Catódica

La pulverización catódica (*sputtering*, su nombre en inglés), es una técnica usada para el depósito de un material (blanco) sobre una superficie denominada sustrato. El proceso inicia con la generación de un plasma gaseoso, mediante suministro de argón gaseoso sometido a altas tensiones eléctricas. El plasma está constituido por átomos de gas neutro, iones, electrones libres y fotones en estado de equilibrio termodinámico. Debido a una diferencia de potencial entre el blanco (cátodo) y el sustrato (ánodo), los iones positivos de Ar son acelerados hacia el blanco con carga negativa (cátodo). Allí colisionan con la superficie del cátodo con una elevada energía cinética (decenas a cientos de eV), generando la expulsión de los átomos del blanco como partículas neutras, debido a la transferencia de momento cinético. Los átomos liberados del cátodo se trasladan a través de la cámara de vacío hacia la superficie del sustrato (ver Figura 2.1). La configuración más sencilla (Diodo *Sputtering*) es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión al que se le aplica un alto potencial DC provocando una descarga eléctrica. Un detalle de los pasos involucrados en este sistema se da en el ANEXO B. Esta configuración tiene algunas desventajas, entre ellas una tasa de deposición lenta y posibles daños estructurales y sobre-calentamiento

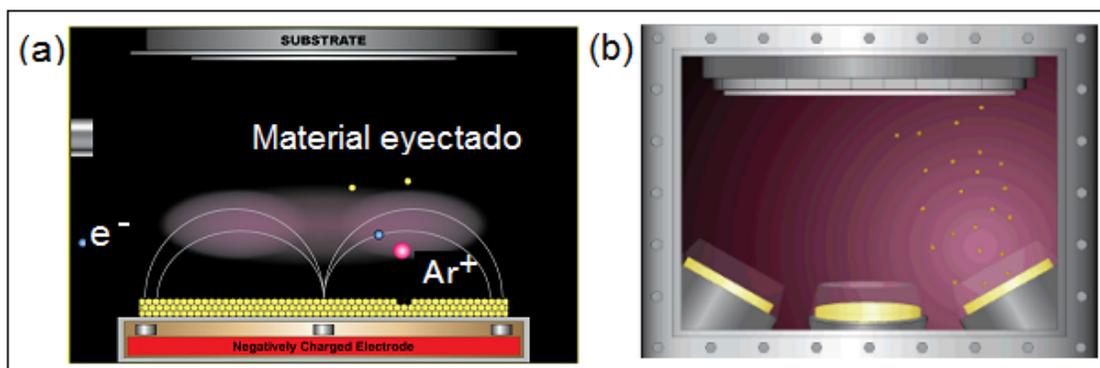


Figura 2.2: (a) Esquema del proceso de crecimiento de películas delgadas mediante pulverización catódica con magnetrón y (b) *sputtering* confocal. Imágenes tomadas y modificadas de [1]

en el sustrato debido a un bombardeo superficial electrónico extenso, por parte de los electrones libres.

Estos inconvenientes fueron solucionados al desarrollarse una configuración experimental denominada *Magnetron sputtering*. Bajo esta configuración dos imanes son ubicados detrás del cátodo (blanco), atrapando los electrones libres en un campo magnético sobre la superficie del blanco, de tal manera que elimina las desventajas presentadas por la configuración básica del *sputtering* directo. Por otra parte, al estar estos electrones atrapados por las líneas del campo magnético, aumentan la probabilidad de ionización de átomos y moléculas en el plasma, de tal manera que aumenta la tasa de erosión y posterior crecimiento del material sobre la superficie del sustrato. Un esquema de este proceso se puede ver en la Figura 2.2(a).

Otra configuración de esta técnica, es el *Sputtering confocal*, esta configuración consiste en múltiples fuentes de magnetron *sputtering* organizadas de tal forma que permiten que el material sea depositado en la dirección del sustrato ya sea para la síntesis de monocapas, multicapas o películas de aleaciones con diferentes estequiometría, posibilidades que en el desarrollo de nuevos materiales representan una de las ventajas más significativas de esta técnica (ver Figura 2.2(b)). Sin embargo, esta configuración



Figura 2.3: Blanco de hierro, utilizado en pulverización catódica con magnetrón [2].

también tiene una desventaja, dado que la erosión del blanco es guiada por las líneas de campo, generando un desgaste del blanco no uniforme, como se observa en la Figura 2.3, causando pérdidas del material utilizado.

Otro factor importante en esta técnica es la fuente de alimentación utilizada durante el proceso, que permite mantener el plasma generado durante la síntesis de las muestras. Las fuentes de alimentación pueden ser de corriente continua (DC), corriente alterna (RF) y fuentes pulsadas. La importancia del tipo de fuente de alimentación usada reside en el material que se desea utilizar, dado que uno de los inconvenientes que se presentan al trabajar solo con fuentes DC es la imposibilidad de trabajar con materiales aislantes, al presentarse una acumulación de carga como consecuencia del bombardeo del blanco. Esta limitación, es superada al trabajar con fuentes de corriente alterna, en las cuales al invertir la polaridad en cada semi-ciclo se elimina la carga positiva, permitiendo trabajar también con materiales semiconductores y aislantes.

Hasta ahora, estas variaciones han incluido aspectos instrumentales principalmente. Por otro lado, otra característica que distingue este sistema es el tipo de gas utilizado en el proceso de *sputtering*, clasificando el proceso en *sputtering* no reactivo y *sputtering* reactivo. En el caso en el cual se emplea sólo un gas inerte, sin que se presente una reacción química con el material de deposición, se conoce como ***sputtering no***

2.1. PROCESOS DE SÍNTESIS DE POLVOS Y PELÍCULAS DELGADAS DE FERRITAS³⁷

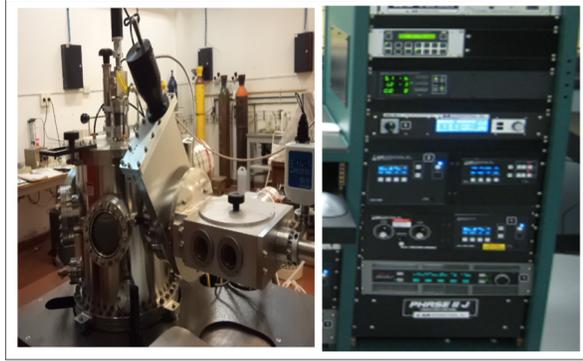


Figura 2.4: Equipo de *sputtering* Instituto de Física de La Plata

reactivo. En el caso del *sputtering reactivo*, además del gas inerte, se permite el flujo de un segundo gas que reacciona y modifica la composición inicial del blanco. El uso de gases reactivos en el proceso de pulverización es una herramienta útil además de ser un procedimiento alternativo al *sputtering* RF. En el caso de crecimiento de materiales de carácter aislante o poco conductor, dado que permite superar las dificultades relacionadas a la correcta estequiometría debida a la disminución de oxígeno en la muestra deseada, por parte de la configuración RF.

Por lo anterior, según sean las características del sistema de *sputtering*, el rendimiento aproximado del proceso estará determinado por:

$$Y = \frac{\text{No. de Partículas Eyectadas}}{\text{No. de partículas Incidentes}} \quad (2.1)$$

y a su vez dependerá de factores como: la energía y la masa de los iones incidentes y de los átomos del blanco, la energía de enlace de los átomos del blanco y el ángulo de incidencia de los iones.

Para el desarrollo de este trabajo, el proceso de síntesis de las muestras crecidas por DC *magnetron sputtering*, se realizó usando el equipo de las instalaciones del Instituto de Física de La Plata, un ATC-Orion 5 UHV (ver Figura 2.4). Este equipo cuenta con 3 cañones de pulverización, alimentados por fuentes de radiofrecuencia (RF), corriente

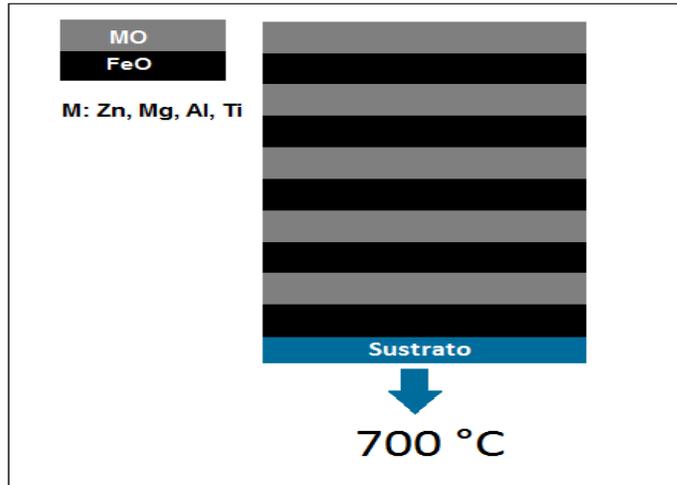


Figura 2.5: Esquema del proceso de crecimiento por multicapas de ferritas por pulverización catódica DC.

continua(DC) y pulsadas. Permite el crecimiento de monocapas ó multicapas, el calentamiento del sustrato hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ así como su rotación, con una presión base de 5×10^{-8} Torr, y la posibilidad de diferentes atmósferas de trabajo (argón, nitrógeno y oxígeno).

Las muestras crecidas por este método, a diferencia de los procesos convencionales que parten de los blancos del sistema, fueron crecidas utilizando un método alternativo. En lugar de utilizar como blanco una cerámica de la ferrita de interés (aislante), se partió de blancos metálicos de Fe y M (M: Zn, Ti y Mg), en una atmósfera de trabajo de oxígeno. Se realizó el depósito alterno de capas delgadas de óxido de hierro y óxido del otro metal, sobre el sustrato caliente para permitir la interdifusión de las capas y formar la ferrita. Un esquema ideal del crecimiento de las muestras se presenta en la Figura 2.5. La temperatura del sustrato en todos los casos fue de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El proceso se inició con la pulverización del blanco de hierro en una atmósfera de Ar y O_2 , posteriormente se cerró este cañon y después de un corto tiempo, se pulverizó el blanco del metal M correspondiente (M: Zn, Mg ó Ti). Esto se repitió sucesivamente

según el número de capas y las demás condiciones de crecimiento establecidas previamente para cada sistema. En el caso de la ferrita de Zn, se varió el número y espesor de las capas. El espesor de cada capa se eligió de manera tal que cada bicapa Fe-O/M-O mantuviera la estequiometría de la ferrita que se pretendía crecer. Los espesores de cada capa fueron estimados con base a pruebas previas de la velocidad de depósito para cada material, por medio del monitor de tasa de deposición/Espesor SQM-160, el cual, a partir de las condiciones de presión y potencia para cada material y un cristal de cuarzo, sensa estos parámetros con una frecuencia que puede estar entre 4 – 6 MHz. La frecuencia usualmente utilizada es de 5 MHz.

La ventaja de usar este método alternativo, en lugar de partir de blancos cerámicos, es que no se necesita el sistema de radio frecuencia. El RF, tiene la desventaja que posee muy baja velocidad de deposición. Además, en el sistema alternativo, se parte de blancos metálicos que son mucho más económicos que los cerámicos. Por último, variando el espesor de la capas, es posible alterar la distribución de los cationes manteniendo cierta homogeneidad en la estructura cristalina, lo cual es objeto también de este trabajo de Tesis.

2.1.2. Síntesis por Ablación por Láser Pulsado

El crecimiento de películas por ablación de láser pulsado (PLD, por su nombre en inglés *pulser laser deposition*) es un proceso de vapor físico, realizado en un sistemas de vacío, que comparte algunas características comunes con el proceso de sputtering. En este caso, un láser pulsado es focalizado en dirección al blanco del material a depositar. La absorción de la radiación láser es seguida por la ruptura de los enlaces químicos del material, ablacionando los átomos, iones, electrones, moléculas, las cuales conforman la pluma de plasma, que se expande en dirección al sustrato, en donde se genera el proceso

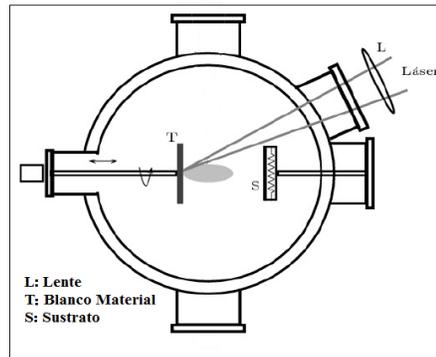


Figura 2.6: Esquema general de la ablación por láser pulsado

de condensación que da como resultado el crecimiento de la película delgada. La Figura 2.6, presenta el esquema general de la ablación por láser pulsado. Más detalles sobre los procesos involucrados en esta técnica se dan en el ANEXO B.

En este trabajo, se crecieron muestras utilizando dos equipos de ablación láser. Un conjunto de muestras se fabricó en colaboración del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (I.N.T.I.) (Dr. Federico Golmar). En este caso se utilizó un láser KrF con una longitud de onda de 248 nm y una tasa de repetición por pulso de 5 Hz. Se utilizó un blanco cerámico con la composición de la ferrita, fabricado en el IFLP, por métodos cerámicos convencionales (mezcla, pastillado y tratamiento térmico a 1000 °C durante 15 h). Las películas se depositaron manteniendo el sustrato a una temperatura que será indicada en las condiciones experimentales para cada sistema, en capítulos posteriores.

El otro conjunto de muestras fue crecido en colaboración del Grupo Plasma Láser y Aplicaciones (GPLA) (Dr. Henry Riascos Landazuri), adscrito a la Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda-Colombia. En este caso, se utilizó un láser Nd:YAG pulsado, de longitud de onda de 1064 nm, duración del pulso de 7 ns y una tasa de repetición de 10 Hz. El ángulo de incidencia del láser respecto al lente fue de 45°, el cual cuenta con una distancia focal de 20 cm. Se partió también de blancos cerámicos fabricados en el IFLP. Este conjunto de muestras fue crecido sobre el sustrato a

temperatura ambiente.

2.1.3. Síntesis por Método Cerámico

El método cerámico o también llamado síntesis en estado sólido, es una técnica que requiere altas temperaturas (> 1300 K), siendo la estabilidad termodinámica en los compuestos sinterizados una de sus principales características. Este método consiste en mezclar reactivos sólidos en un mortero o por medio de un molino de molienda mecánica y, posteriormente calentar la mezcla a una temperatura que permita los procesos de interdifusión y las reacciones de estado sólido [3].

Este método fue utilizado para la síntesis de los blancos de ZnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 y TiFe_2O_4 , usados para el análisis comparativo, los procesos de ablación láser y, los polvos de ferrita de zinc analizados en el marco de este trabajo.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Caracterización Estructural

Para la caracterización estructural y composicional de los sistemas se usaron técnicas como DRX (Difracción de Rayos X), SEM (Scanning electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) y TEM (Transmission Electron Microscopy). En el Anexo B se da una descripción de los principios de funcionamiento de estas técnicas.

La mayoría de las medidas DRX incluídas se hicieron en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI) del IFLP. También se realizaron algunas caracterizaciones en el INTI, en la Universidad de Leipzig, en el CETMIC y en la Línea XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campinas-Brasil. Las medidas fueron tomadas en una geometría $\theta - 2\theta$, utilizando radiación K-alfa del Cu (excepto las realizadas en

el LNLS). Para el refinamiento de los difractogramas de los polvos se utilizó el software MAUD [4], basado en el **Método Rietveld**.

Las mediciones de SEM y EDX se realizaron en el INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial), usando un Microscopio de doble haz FIB/SEM (FEI Helios Nanolab 650), el cual permite la modificación y visualización de una muestra mediante FIB (*Focused Ion Beam*), y microscopía de alta resolución por SEM (*Scanning Electron Microscopy*). La técnica de EDS se utilizó para verificar la composición de las muestras. Las mediciones TEM y EDS, realizadas en el Max Plack Institute of Microstructure Physics, en Colaboración con el Dr. Peter Werner, fueron realizadas por medio del TITAN 80/300 (FEI) con un voltaje de aceleración de 300 kV. Además el STEM se encuentra equipado con un espectrómetro EDX, el cual permite obtener un análisis de los elementos presentes en una muestra por medio de barridos de línea (tipo cartografía 2D). Estas medidas permitieron obtener información sobre espesores de las muestras, parámetros de red de la estructura, y perfiles a profundidad de los diferentes elementos presentes en las mismas.

Se utilizó la técnica espectroscopía Mössbauer (EM) para caracterizar los polvos de ferrita de Zn cuyo estudio se incluye en el Capítulo 4. Las medidas se realizaron en el IFLP, utilizando un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh. Los barridos se realizaron a temperatura ambiente en dos rangos de velocidades, entre -10 y 10 mm/s y entre -4 y 4 mm/s. Los ajustes de los espectros obtenidos se realizaron con un programa *ad.hoc* (desarrollado por los Dres G. Pasquevich y P. Mendoza Zéliz) proponiendo distribuciones gaussianas de interacciones de líneas Lorentzianas. Los valores de corrimiento isomérico (IS, por su nombre en inglés *isomer shift*) están referidos al del Fe metálico. Una descripción de la técnica podrá encontrarse en el APÉNDICE B.

Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por su nombre en inglés *Atomic Force Microscopy*), mide la fuerza de interacción superficial entre una muestra y la punta o sonda, esta última sujeta a un cantilever (o viga voladiza) con una constante elástica del orden de $0.1 - 1.0 \text{ N/m}$ (un orden de magnitud - aproximadamente- menor respecto a la constante elástica típica entre dos átomos) [5]. Esta técnica permite obtener imágenes de la superficie de una muestra, y posteriormente realizar un análisis cuantitativo de la rugosidad de la superficie de la misma (ver Figura 2.7). Debido a la interacción con la superficie de la muestra, el cantilever sufre deflexiones mecánicas, las cuales son detectadas por un sistema óptico, en nuestro caso por fotodiodos, que trasducen la deflexión en la altura de la superficie de la muestra, h . El movimiento de barrido de la medida esta controlado por tubos piezo-eléctricos.

Las deflexiones mecánicas en el cantilever pueden estar generadas por diferentes mecanismos, según sea el modo de operación entre la punta y la superficie de la muestra. La diferencia entre los mecanismos de deflexión del cantilever dependen de la distancia entre la punta y la superficie de la muestra. Por tanto, se reconocen tres modos de operación [6]:

- **Modo contacto:** en este modo de operación no hay separación entre la punta y la superficie de la muestra, siendo predominantes las fuerzas de repulsión elástica. Esta interacción es conocida bajo la aproximación del modelo de Hertz.
- **Modo no contacto y Contacto intermitente:** en este modo de operación, la punta y la muestra estan separadas en un rango de varias decimas de angstrom. En estas circunstancias, predominan las fuerzas denominadas Van der Waals, al presentarse mayoritariamente interacciones intermoleculares.

En la Figura 2.7 se pueden observar el diagrama representativo de las fuerzas inter-

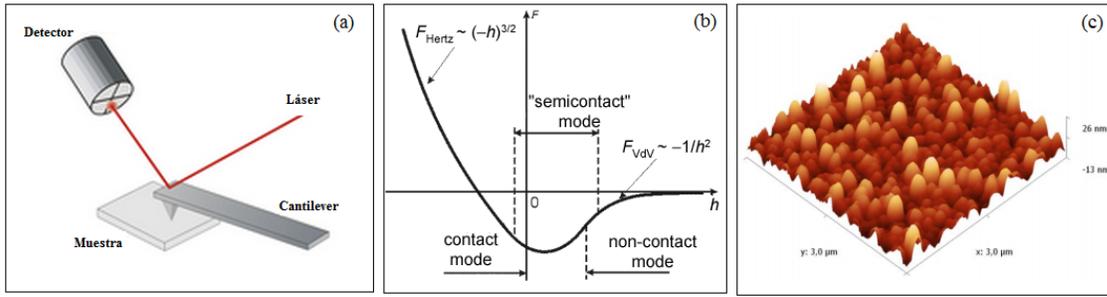


Figura 2.7: (a) Diagrama general de funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica. (b) Potencial de interacción punta-muestra respecto al modo de operación [?]. (c) Imagen AFM-3D de películas delgadas de ferritas de cobalto depositadas por ablación de láser pulsado sobre un sustrato de silicio [7]

actuantes en cada modo de operación. En este trabajo se utilizó el modo semicontacto para el análisis topográfico de las películas delgadas de los diferentes sistemas.

Las medidas AFM se realizaron en el Laboratorio de Fuerza Atómica y Magnética en el IFLP, mediante el equipo AFM-NT-MDT-SMENA solver pro/electroiman long. 0.35 T. El análisis de las medidas, fue realizado usando el software de análisis de imagen del fabricante del equipo: *NT-MDT Image Analysis*. Las muestras fueron barridas a diferentes escalas 100 – 50 – 20 – 10 – 5 – 3 y 1 μm y posteriormente analizadas. Por medio de este software, se restó el plano de inclinación correspondiente al portamuestras, y posteriormente fueron obtenidos los valores de la rugosidad correspondiente de la muestra, y extraídos los perfiles transversales de las mismas. Para mayor información sobre los métodos matemáticos usados por el software ver Ref [6].

2.2.2. Propiedades Magnéticas

Magnetometría DC

Se realizaron caracterizaciones M (momento magnético) vs H (campo aplicado) mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante modelo LakeShore 7404 (VSM, por su nombre en inglés *Vibrating Sample Magnetometer*), con un electroimán de 7 pulgadas,

que permite aplicar un campo máximo de hasta 2 T, y rotar manualmente la muestra para la medición de magnetización en distintas orientaciones de la muestra respecto al campo externo. Este equipo se encuentra localizado en el laboratorio de Magnetometría del IFLP. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y variando la dirección del campo respecto a la muestra en el caso de las películas, en dirección paralela y perpendicular. Los campos aplicados estaban en el rango de -2 a 2 T.

Las medidas a baja temperatura se realizaron en un magnetómetro del tipo SQUID MPMS XL7T (*superconducting quantum interference device*), que se encuentran en el Laboratorio de Bajas Temperaturas y que pertenece a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos (RN3M). En el APÉNDICE C se detalla el principio de funcionamiento de ambos magnetómetros. Se midió el momento magnético (M) en función de la temperatura (T) y del campo aplicado (H).

Se realizaron mediciones de M en función de T, siguiendo dos protocolos: *zero field cooling* (ZFC) y *field cooling* (FC). El primer protocolo consta de enfriar la muestra hasta una temperatura T sin aplicar H y luego de que se estabiliza T se aplica H y se vuelve a aumentar T. Durante esta rampa de subida de T se mide M de la muestra. En el protocolo FC, al contrario que en el caso anterior, se aplica un campo H a una cierta T y luego se realiza la rampa de enfriamiento, manteniendo el H constante. Mientras disminuye T se va midiendo M. El experimento termina cuando se llega a la T mínima deseada.

En las medidas de las películas, la contribución diamagnética del sustrato es importante. Para sustraer esta contribución se realizaron medidas sobre los sustratos vírgenes, siguiendo los mismos protocolos que para las películas delgadas.

Para obtener las curvas DE Isotermoremanencia (IRM) se enfrió la muestra desde una $T_{max} = 300$ K hasta $T_{Med} = 5$ K y un campo nulo ($H = 0$ T). Los campos aplicados para medir la magnetización remanente, una vez alcanzada T_{Med} , fueron $H = 0.02, 0.04,$

0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 5 y 6 T. El tiempo de estabilización para H y T_{Med} fue de 120 s.

El rango de campos aplicados en las curvas de TRM, fueron los mismos usados en las medidas IRM. En este caso las muestras fueron inicialmente enfriadas desde una $T_{max} = 300$ K hasta $T_{Med} = 5$ K, en presencia de estos campos y una vez alcanzada la temperatura, se retira el campo y se mide el momento remanente. Los tiempos de estabilización para el H y la T_{Med} fueron los mismos que para la medida IRM.

Suceptibilidad Magnética

La susceptibilidad AC (χ_{AC}), es complementaria a las medidas estáticas del campo magnético, convirtiéndose en una técnica indispensable en el análisis de transición de fases y relajación magnética. χ_{AC} , es definida como la respuesta de la magnetización (M) de un material a un campo magnético oscilante (H). La variación de la frecuencia varía desde 1 Hz (comparable con la susceptibilidad DC) hasta 10 kHz. Esta técnica es útil para la identificación de materiales con comportamiento vidrio de espín, dado que permite identificar la temperatura de congelamiento (T_F) de los momentos magnéticos en el material por medio de un pico característico en la curva de la parte real (χ') de la susceptibilidad AC. Las medidas de susceptibilidad AC fueron realizadas en el suceptometro AC Lakeshore 7130, perteneciente al IFLP, en un rango de frecuencias entre 13 – 9800 Hz a temperatura ambiente. El error asociado a las medidas resulta típicamente en $\pm 3\%$ del valor absoluto de la susceptibilidad.

2.2.3. Medidas de Transporte

Mediante las medidas de transporte eléctrico se estudian los efectos del campo eléctrico sobre las cargas libres del material. La resistencia eléctrica específica o la

resistividad ρ , permite clasificar a los materiales en metales, semiconductores o aislantes. Las ferritas son en general semiconductoras o aislantes. La resistividad puede variar desde $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ a valores mayores que $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Generalmente la baja resistividad aparece en sistemas donde hay coexistencia de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios cristalográficos equivalentes. Un ejemplo de eso es la magnetita (Fe_3O_4) que tiene una resistividad a temperatura ambiente de aproximadamente $7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

En general la resistividad eléctrica en semiconductores y su dependencia con la temperatura, es descrita por la expresión de Arrhenius: $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, donde ρ_0 , es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación y, k , es la constante de Boltzman. A altas temperaturas, la resistividad es proporcional a la activación térmica de los portadores de carga en la banda de conducción, de tal forma que la energía de activación $E_a \approx E_g/2$ (E_g , energía de la banda de conducción). Sin embargo, al bajar la temperatura los mecanismos de transporte cambian, siendo las impurezas los factores que predominan en la resistividad, dependiendo de su naturaleza donora o aceptora. Por lo anterior, a bajas temperaturas la energía de activación en este modo de transporte eléctrico está relacionada a la profundidad de los estados electrónicos de las impurezas respecto al borde de la banda: conductora para las impurezas donoras y la banda de valencia para las impurezas aceptoras. Si las temperaturas son más bajas, se activan los mecanismos de transporte de "salto" (*hopping*, en inglés). En este caso los portadores de carga no se mueven por medio de las bandas de conducción, lo hacen por medio del efecto túnel de las cargas portadoras entre los átomos de las impurezas. Para temperaturas extremadamente bajas, la conducción eléctrica se puede analizar por medio de la teoría de Salto de Rango Variable, más conocida por su nombre en inglés, *Variable-Range Hopping* (VRH). En un régimen de temperaturas extremadamente bajas, la ley de Arrhenius para $\rho(T)$ deja de ser válida. Por lo anterior, la relación de dependencia entre la resistividad y la temperatura se puede expresar como $\rho = \rho_0 \exp[(\Delta/kT)^\beta]$,

donde β esta determinada por la forma de dependencia de la distribución de energía de los átomos que constituyen las impurezas o la densidad de estados en el nivel de Fermi. Por lo anterior, las muestras serán analizadas teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de transporte eléctrico:

- $\beta = 1$, se presentan los mecanismos correspondientes a la ley de Arrhenius.
- $\beta = 1/2$ VRH cuando la densidad de estados en el nivel de Fermi tiene una dependencia cuadrática decreciente. Esto ocurre cuando se tienen en cuenta interacciones de Coulomb [8].
- $\beta = 1/4$, VRH cuando la densidad de estados es constante en el nivel de Fermi [9].

Las medidas de transporte en este trabajo fueron realizadas por medio del método estandar de dos puntas con una configuración lineal. Los contactos eléctricos fueron realizados por medio de alambres de oro, sujetos a la superficie de las muestras con pintura de plata. Las medidas se hicieron ubicando la muestra en un circuito cerrado de helio (en un rango de temperaturas de 10 a 340 K) con una ventana de cuarzo. Para las medidas de espectroscopía de fotoconductividad eléctrica (PCS) se iluminó la muestra con luz proveniente de una lámpara de xenón de 1000 W con un monocromador Oriel con un flujo estimado de 10 mW/cm^2 en el rango de UV.

2.2.4. Técnicas basadas en uso de luz sincrotrón

Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS)

En un experimento de espectroscopía de absorción de rayos x (XAS, por su nombre en inglés, *X Ray Absorption Spectroscopy*) la muestra se irradia con rayos X y se mide la absorción de los mismos en función de su energía. Cuando el fotón viaja a través de

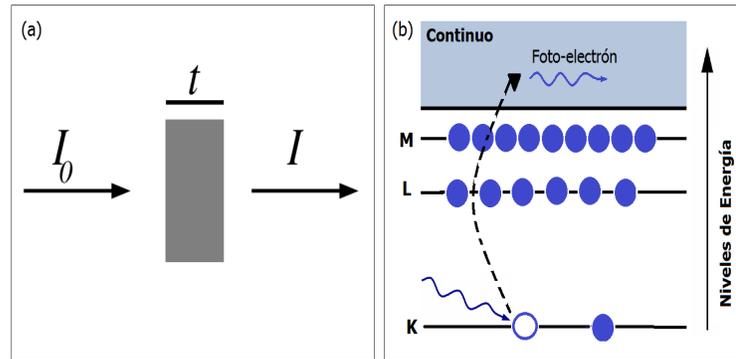


Figura 2.8: (a) Medición de la absorción de rayos x por el cambio de la intensidad incidente (I_0) y transmitida (I), al irradiar una muestra de espesor t , con una luz monocromática con longitud de onda, λ , en un rango entre 25 \AA a 0.25 \AA . (b) Efecto fotoeléctrico: los rayos x son absorbidos y un electrón del núcleo es promovido del nivel de energía electrónico base.

la materia, la intensidad incidente decrece en una cantidad relacionadas con la absorción característica del material. Esta absorción puede ser cuantificada comparando la intensidad del haz incidente con la de la transmitida, o bien midiendo la fluorescencia producida por la desexcitación atómica o midiendo los electrones eyectados (electrones Auger)(ver Figura 2.8(a)). Si la energía de enlace del nivel electrónico es mayor que la energía de los rayos x, el electrón en este nivel electrónico no será perturbado. Si la energía de enlace del electrón es menor que la de los rayos x, el electrón podrá ser removido de su nivel electrónico, como se muestra en la Figura 2.8 (b). En este caso, los rayos x son absorbidos y, cualquier energía en exceso de la energía de enlace electrónico será expulsada del átomo en forma de un foto-electrón. Este fenómeno de absorción se relaciona con la intensidad incidente y transmitida por Ley de Beer [10]:

$$I = I_0 \exp^{-\mu t} \quad (2.2)$$

donde, I_0 es la intensidad incidente de los rayos x en la muestra, t es el espesor de la muestra, I es la intensidad transmitida a través de la muestra y μ es el coeficiente de absorción, el cual determina la probabilidad de absorción de los rayos x.

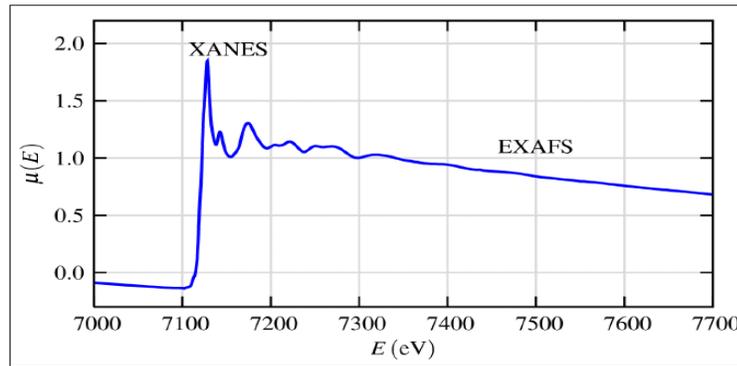


Figura 2.9: Espectro de absorción de rayos x para FeO, donde se indican las dos regiones del espectro de absorción. El eje y está estrechamente relacionado con la absorción de los rayos x por la muestra, en función de la variación de energía de los rayos x incidentes. Tomado de [10]

En general, para los rayos x, el coeficiente de absorción es función de la energía, con un valor que además depende de la densidad de la muestra ρ , el número atómico Z , la masa atómica A . Una de las características fundamentales de las propiedades de los rayos x es la fuerte dependencia de μ respecto a Z y E , siendo un factor clave para su aplicación en campos como la medicina y las técnicas de imágenes. Un espectro de absorción típico es el que se muestra en la Figura 2.9.

Los espectros XAS presentan las siguientes características:

- Una disminución casi lineal de la absorción cuando aumenta la energía incidente.
- Un aumento drástico en la absorción para alguna energía particular (borde de absorción).
- Tenues oscilaciones que modulan la absorción por encima del borde de absorción.

Por medio de los espectros de absorción de los rayos x se puede obtener información de como los rayos x son absorbidos por un átomo en energías cercanas y mayores a las energías de enlace del nivel electrónico de dicho átomo. Estos espectros, proveen además una forma práctica y relativamente simple de determinar los estados químicos y la estructura local para un átomo específico de la estructura del sistema en análisis,

además puede ser útil en el análisis de diferentes tipos de sistemas y en diferentes condiciones físicas.

Los picos, hombros y otras características cerca y por encima del borde de absorción se conocen como XANES (sigla por su nombre en inglés *X-ray absorption near-edge structure*). Las oscilaciones a más altas energías se conocen como EXAFS (sigla por su nombre en inglés *extended x-ray absorption fine structure*). La interpretación de ambos fenómenos se discute en el ANEXO B. Las medidas de XAS se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) en Campinas (Brasil). Se hicieron medidas en los bordes K (del Fe, Ti, y Zn) y L (del Fe y Ti). Las medidas en el borde K, se hicieron en la línea XAS2. En el caso de los polvos, se realizaron por transmisión. Se prepararon para tal fin membranas del espesor adecuado para tener una señal óptima. Para las películas se detectó la señal de fluorescencia utilizando para tal fin un detector de Ge de 15 detectores. En todos los casos los espectros se registraron a temperatura ambiente. Los espectros en el borde L se hicieron en la línea PGM (Planar Grating Monochromator). Esta línea es la primera del LNLS basada en un dispositivo de inserción tipo ondulator, por lo que merece incluir una información más detallada en esta sección.

Línea ^{11}U PGM del LNLS

La radiación sincrotrón es producida por una carga, en este caso electrones, moviéndose en una trayectoria aproximadamente circular a velocidad de magnitud constante y cercana a la de la luz, bajo condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ Torr). Los electrones siguen una trayectoria lineal hasta que la misma es desviada por un campo magnético. La carga en movimiento experimenta una fuerza que lo acelera hacia el centro del radio de curvatura produciendo radiación electromagnética que es emitida a lo largo de la tangente al punto de desviación. Esta radiación, tiene polarización lineal en

el plano de la órbita y elipsoidal fuera.

Existen dispositivos llamados "dispositivos de inserción" que consisten en arreglos periódicos de imanes que modifican la trayectoria de los electrones en las zonas rectas del anillo de almacenamiento. Estos dispositivos, se pueden clasificar en dos tipos, que consisten de al menos dos bloques de una serie de arreglos periódicos de imanes cada uno, de manera tal que cuando el electrón pasa a través de los mismos, se produce una desviación de su trayectoria rectilínea dando como resultado un movimiento oscilatorio. De acuerdo a la amplitud de este movimiento, el dispositivo puede denominarse *Wiggler* u Ondulador.

Los onduladores están formados por una hilera de imanes con los polos dispuestos alternadamente, creando un débil campo magnético oscilatorio periódico. Cuando el haz de electrones es periódicamente deflectado por el campo magnético, las partículas emiten radiación de manera tal que cada cono de luz producido por cada polo se superponen e interfieren constructivamente a una cierta longitud de onda.

En un *Wiggler* la radiación emitida no interfiere entre sí, sino que se suma dando como resultado un espectro de mayor intensidad al obtenido con un imán de flexión, pero menor que un ondulador.

Para diferenciar estos dispositivos de inserción es necesario dos parámetros, ellos son la desviación angular del electrón de su trayectoria recta, α , y el parámetro de energía relativista γ . γ^{-1} representa la divergencia o ángulo de apertura natural de la radiación sincrotrón emitida por los electrones en el plano perpendicular al anillo. En un *Wiggler*, α es mucho mayor que γ y la radiación producida en cada desviación del electrón no se superpone, sino que sus intensidades se suman dando como resultado un espectro similar al de un imán de flexión pero multiplicado por $2N$, ya que se producen dos conos de radiación por período, donde N es el número total de períodos del *Wiggler*.

En el caso de los onduladores, las desviaciones angulares son del orden de γ^{-1} y en

consecuencia los conos de radiación emitidos por los electrones se superponen e interfieren unos con otros dando un espectro resultante que consiste en una serie de bandas delgadas separadas periódicamente a esas longitudes de onda donde la interferencia es constructiva, es decir, la radiación emitida es concentrada a frecuencias cercanas a la frecuencia fundamental y sus armónicos superiores.

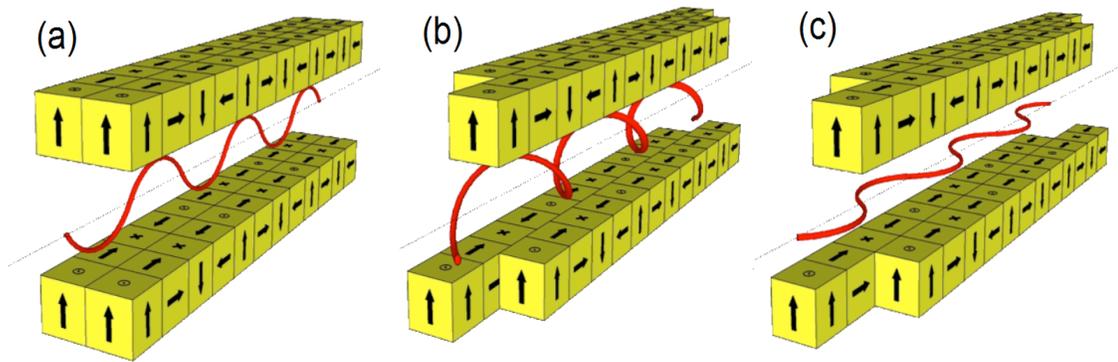


Figura 2.10: Ondulador elíptico APPLE II. Produce tres tipos de polarización: (a) vertical, (b) circular y (c) horizontal. La distancia entre los dos bloques superior e inferior se denomina *gap*. El desplazamiento longitudinal de un bloque, superior o inferior, con respecto a otro fijo se denomina fase.

En la línea U11-PGM del LNLS se encuentra el ondulator elíptico APPLE II (Figura 2.10), el mismo consiste en cuatro bloques compuesto cada uno de ellos por arreglos de imanes. De acuerdo a como estén acomodados espacialmente los mismos, el ondulator permite obtener radiación de distinta energía y con distinta polarización. El parámetro que determina la energía de la radiación es el *gap* (distancia entre los dos bloques superiores e inferiores). Cuanto mayor es éste, mayor es la energía de los fotones. La polarización circular se obtiene al desplazar uno de los bloques superior e inferior dejando fijos los restantes (Figura 2.10(b)), es decir, variando la fase.

Los parámetros del ondulator se presentan en la Tabla 2.1

En todas las medidas realizadas en la línea PGM se utilizó el modo de detección de rendimiento de electrones (TEY, *Total electron Yield*). Este método utiliza un proceso secundario, la emisión de electrones Auger. El proceso consiste en la absorción de un

Polarización [T]	Rango $E_{Fotones}$	H_{Max}	K_{Max}	[eV]
Lineal Horizontal	103 – 1500	0.3	1.4	
Lineal Vertical:	127 – 1500	0.5	2.3	
Circular	192 – 1500	0.27	1.3	

Tabla 2.1: Parámetros de funcionamiento para cada una de las polarizaciones obtenidas por el ondulador APPLE II

fotón por un átomo en su estado fundamental, a continuación un electrón es promovido a un estado energético superior. Luego éste relaja a su estado de menor energía liberando un fotón que es absorbido por otro electrón que ha sido excitado previamente dando como resultado la expulsión de éste del átomo, generando así un hueco que es llenado por los electrones que circulan a través de un amperímetro desde la tierra hacia la muestra. Por lo tanto, este método da una medida de la velocidad de producción de electrones Auger.

Este método permite emplear muestras de cualquier espesor y una gran variedad de sustratos ya que los fotoelectrones que dan la señal son emitidos de la superficie de la muestra. La sensibilidad está limitada por la profundidad de escape de los electrones de la superficie (para Fe, Co y Ni en los bordes $L_{2,3}$ es de alrededor de $25 - 50 \text{ \AA}$).

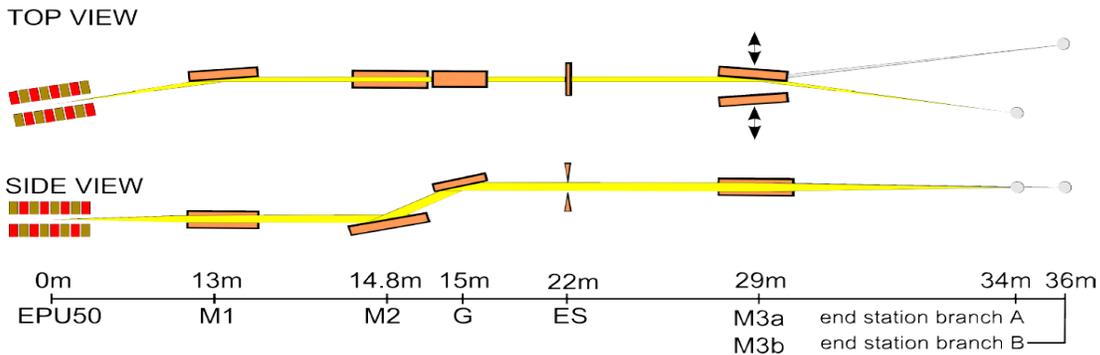


Figura 2.11: Esquema de la configuración instrumental de la línea U11-PGM del LNL5 [11].

El diseño empleado para llevar a cabo las mediciones se muestra en la Figura 2.11.

Consiste en una cámara en alto vacío ($\sim 10^{-7}$ Torr) que contiene una sección para colocar la muestra entre imanes superconductores para producir su magnetización. La muestra está conectada a un medidor de corriente que registra el valor de I . El haz de rayos X atraviesa primero una rejilla de oro también conectada a un amperímetro que registra el valor de I_0 .

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

El dicroísmo circular magnético de rayos x (XMCD, por su nombre en inglés *X ray magnetic circular dichroism*) es una técnica que permite obtener información selectiva sobre las contribuciones magnéticas de elementos en sitios atómicos no equivalentes. El espectro XMCD se define como la diferencia entre dos espectros XAS, uno medido con luz polarizada circularmente paralela al campo magnético aplicado y otro antiparalelo al campo aplicado. También se puede obtener manteniendo la polarización (derecha izquierda) e invirtiendo el campo aplicado. La Figura 2.12 presenta, como ejemplo, los espectros de absorción para la magnetita y la señal XMCD obtenida a partir de su diferencia.

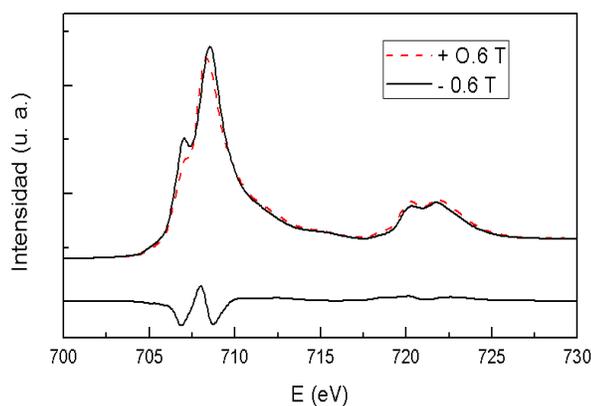


Figura 2.12: Espectros de absorción de rayos x en los borde L_{2,3}-Fe para la magnetita (arriba). Los espectros del borde L fueron colectados en un campo magnético reversible de 0.6 T, la señal XMCD a partir de la diferencia de los espectros se muestra en la parte inferior.

En el caso de los metales de transición, la señal XMCD es proporcional a la diferencia en la densidad de estados d desocupados con espín *up* y *down* del átomo que absorbe. Por lo tanto da información sobre las características magnéticas del átomo absorbente. En algunos casos es posible distinguir entre contribuciones magnéticas de iones con diferente carga o que ocupan distintos sitios cristalinos.

La intensidad de la señal XMCD es proporcional a la proyección en la dirección del rayo X incidente del momento magnético medio y su signo revela la dirección del momento respecto a la dirección del campo aplicado. Para momentos atómicos paralelos al campo, la señal XMCD es negativa en el borde L_3 y positiva en el borde L_2 .

En el caso de las ferritas, es posible distinguir contribuciones a las señales XMCD provenientes de hierros ocupando sitios octaédricos y tetraédricos con valencia +2 o +3. Por ejemplo, en la Figura 2.13 se muestran los espectros XAS y XMCD (bordes $L_{2,3}$ -Fe) de la maguemita. En este caso, el Fe^{3+} ocupa sitios octaédricos (B) y tetraédricos (A). Cuando se aplica un campo magnético, los hierros en sitios A se orientan antiparalelos al campo y los B paralelos. En la misma figura, se muestran los espectros simulados para Fe en sitios A y Fe en sitio B y las respectivas señales XMCD. Se puede ver que mientras el XMCD del sitio A toma valores positivos en L_3 y negativos en L_2 , con la correspondiente a los B pasa lo opuesto. La señal XMCD resultante, suma de las señales individuales, resulta en dos picos negativos, cuya mayor contribución proviene del sitio B y un aporte positivo del sitio A.

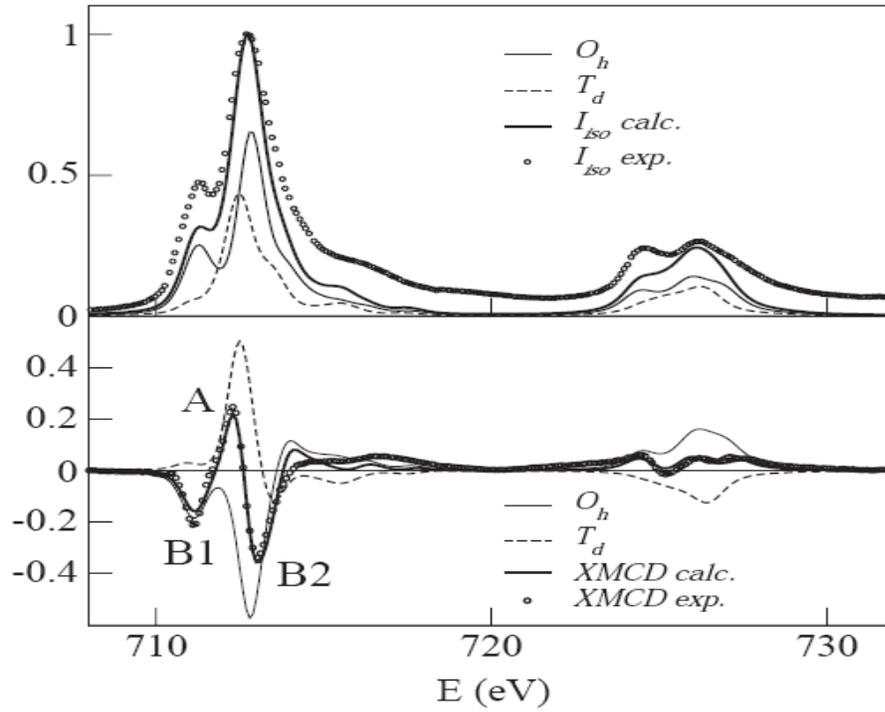


Figura 2.13: Cálculos de la absorción isotrópica y la señal XMCD para Fe_A^{3+} y Fe_B^{2+} , comparados con medidas experimentales de partículas de maguemita [12].

Los espectros de absorción en los bordes $L_{2,3}$ del Fe fueron tomados a temperatura ambiente usando luz polarizada circularmente. La sección transversal de la absorción de los rayos x polarizados circularmente se define: σ^{ab} , donde a indicará la polarización de los fotones ($a = \uparrow$, polarización a la derecha, $a = \downarrow$ polarización a la izquierda) y b indicará la dirección del campo magnético respecto al vector de propagación \mathbf{k} ($b = \uparrow$ en dirección paralela y $b = \downarrow$ dirección antiparalela a \mathbf{k}). Las medidas de absorción en el borde del Fe, se realizaron con el siguiente protocolo:

$$\sigma^{\uparrow\downarrow}, \sigma^{\downarrow\downarrow}, \sigma^{\downarrow\uparrow}, \sigma^{\uparrow\uparrow}, \sigma^{\downarrow\downarrow}, \sigma^{\uparrow\uparrow} \text{ y } \sigma^{\uparrow\uparrow}.$$

Teniendo en cuenta la aproximación del dipolo eléctrico, invertir el campo magnético

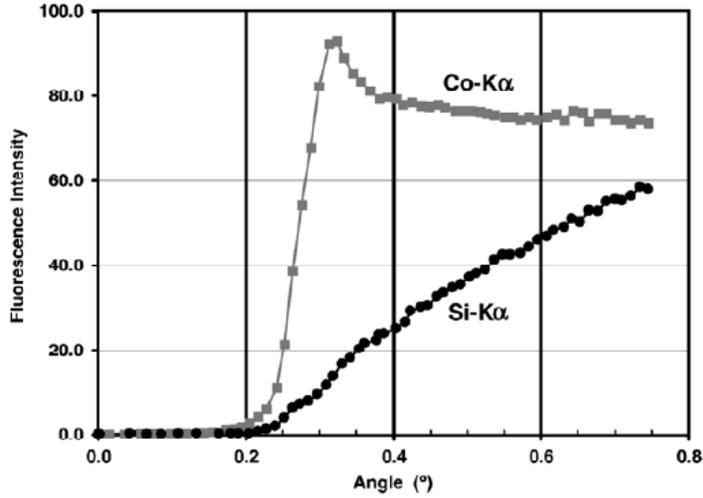


Figura 2.14: Intensidad de fluorescencia en función del ángulo de incidencia para un *wafer* de silicio implantado con Co [13].

es equivalente a cambiar la helicidad del haz, por lo tanto, $\sigma^{\uparrow\uparrow} = \sigma^{\uparrow\uparrow}$ y $\sigma^{\uparrow\downarrow} = \sigma^{\downarrow\uparrow}$. La obtención de la señal XMCD para las muestras fue a partir de la diferencia $\sigma^{\uparrow\uparrow} - \sigma^{\uparrow\downarrow}$. Para compensar las incertidumbres sistemáticas asociadas al proceso de medida, la señal XMCD fue obtenida como: $\mu_{XMCD} = (\sigma^{\uparrow\uparrow} + \sigma^{\downarrow\downarrow} - \sigma^{\uparrow\downarrow} - \sigma^{\downarrow\uparrow}) / 2$

Reflexión Total de la Fluorescencia de Rayos X (TXRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF, *X-Ray Fluorescence* por su nombre en inglés), es una técnica no destructiva, usada para el análisis elemental de materiales. Una fuente de rayos X es usada para irradiar la muestra y causar la emisión característica del elemento. Con un sistema detector se mide la posición en energía de los picos de fluorescencia y se identifican los elementos presentes. Midiendo las intensidades de los mismos es posible determinar la composición. En el modo de reflexión total (TXRF), lo que se hace es ubicar la muestra sobre un plano y hacer incidir el haz de rayos X sobre la muestra con incidencia rasante. Por debajo del ángulo crítico para la reflexión total, el haz es reflejado por completo y se incrementa en varios órdenes la potencia de detección. Por

eso esta técnica es útil para la detección de contaminantes en muy bajas concentraciones. En los *films* delgados, se puede usar esta técnica para determinar el perfil en profundidad de los componentes. Para esto, se hace incidir luz monocromática (con energía superior a la energía de ligadura de los elementos componentes) y se varía el ángulo de incidencia desde cero hasta dos o tres veces en ángulo de reflexión total. Se mide la intensidad de fluorescencia de los picos correspondientes a los distintos elementos presentes como función del ángulo de incidencia. Este método se llama XRF con incidencia rasante (GI-XRF, por su nombre en inglés). En la Figura 2.14, se muestra como ejemplo, una medida realizada sobre un *wafler* de silicio implantado con Co.

También es posible mantener el ángulo de incidencia fijo, variar la energía del haz incidente (alrededor de algún borde de absorción de los elementos constituyentes) y registrar la intensidad de la fluorescencia en función de la energía incidente. Esto es similar a lo que se hace cuando se registra un experimento XAS convencional, con la salvedad que se puede hacer incidir el haz con ángulos menores o ligeramente mayores que el de reflexión total por lo que se obtiene información de la superficie de la película. Esta técnica es la que se conoce como GI-XANES. Por ejemplo, en la Figura 2.2.4 se muestran los espectros (borde K-Fe y K-Zn) de una ferrita de Zn tomados con diferentes ángulos de incidencia.

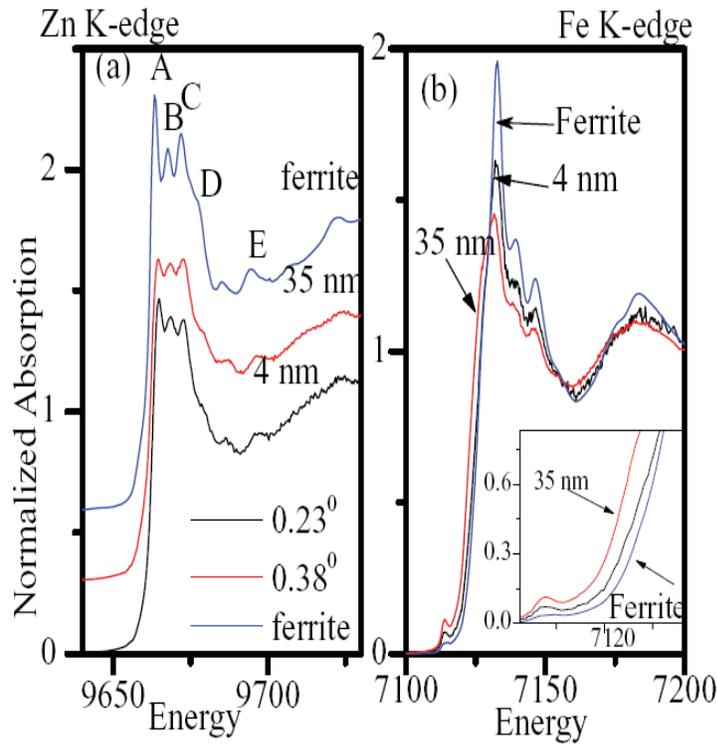


Figura 2.15: Espectros XANES para la ferrita de Zn en los Bordes (a) K-Zn y (b) K-Fe medidos con 2 ángulos de incidencia diferentes [14]

En esta Tesis se presentan medidas por ambas técnicas (GI-XRF y GI-XANES), realizadas en la línea XRF del LNLS, usando luz monocromática de 9.7 keV. El dispositivo experimental incluye rendijas de 150 μm de altura y 4 mm de ancho para limitar el haz incidente. La muestra se ubicó sobre un goniómetro de alta precisión. Los barridos angulares se hicieron alrededor del ángulo crítico para la reflexión total (entre 0 y 1°). Los espectros registrados por GI-XANES fueron medidos usando un detector de Ge de 15 elementos. La intensidad del haz incidente y la calibración en energía fueron monitoreadas usando una cámara de ionización y una lámina del metal de referencia.

Bibliografía

- [1] <http://www.ajaint.com>.
- [2] http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/aja/manual-web//target_change_and_common_err.html.
- [3] James A. Schwarz, Cristian Contescu, and Adriana Contescu. *Chem. Rev.*, 95:477–510, 1995.
- [4] L. Lutterotti. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction.
- [5] C. Richard Brundle, Charles A. Evans Jr., and Sahun Wilson. *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Manning Publications Co., 1992.
- [6] <http://www.ntmdt-si.com/page/resources>.
- [7] Georgiana Dascalu, Ilarion Mihaila, Ovidiu Florin Caltun, and Gheorghe Popa. *Journal of Advanced Research in Physics*, 1:011002, 2010.
- [8] B.I. Shklovskii and A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag, 1984.

- [9] N. F. Mott. Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline solids*, 1968.
- [10] Matthew Newville. *Fundamentals of XAFS*, 2004.
- [11] J C Cezar, P T Fonseca, G L M P Rodrigues, A R B de Castro, R T Neuenschwander, F Rodrigues, B C Meyer, L F S Ribeiro, A F A G Moreira, J R Piton, M A Raulik, M P Donadio, R M Seraphim, M A Barbosa, A de Siervo, R Landers, , and A Naves de Brito. *Journal of Physics: Conference Series*, 425:1–4, 2013.
- [12] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, J.-P. Jolivet C. Chanéac, and Ph. Saintavit. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 288:354–365, 2005.
- [13] R. Klockenkämper. *Spectrochimica Acta Part B*, 61:1082–1090, 2006.
- [14] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani. 84(6):064404, 2011.

Capítulo 3

Películas delgadas de ZnFe_2O_4

En este capítulo se presenta el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas de zinc crecidas por pulverización catódica con el método de multicapas que se describió en el Capítulo 2, y las muestras crecidas por ablación lser. Se iniciará con la descripción de las condiciones de síntesis particulares para estas muestras, posteriormente se presentarán las caracterizaciones estructurales y magnéticas de las mismas. En la mayoría de los casos se incluyen resultados obtenidos en polvos micrométricos de ferrita de Zn, los cuales se tomarán como ejemplo de un sistema cristalino ordenado, con baja densidad de defectos. Se finaliza el capítulo con conclusiones parciales relacionadas al sistema de estudio.

3.1. Proceso de Síntesis

Pulverización Catódica DC

Se depositaron 3 conjuntos de películas de ZFO, cada conjunto consistió en dos muestras depositadas simultáneamente. Las películas se crecieron por pulverización catódica DC reactiva, sobre un sustrato monocristalino de MgO (001) usando un proceso

de multicapas, el cual se describió en el Capítulo 2.

En todos los casos se inició con el crecimiento de la capa de Fe-O y posteriormente con la de Zn-O. El espesor de cada capa y el total de la película delgada, se estimó a partir de la velocidad de depósito promedio media, obtenida a partir de pruebas de depósito previas al crecimiento de las películas. En la Tabla 3.1, se presenta los espesores estimados, el número de capas y la velocidad de deposición de las mismas.

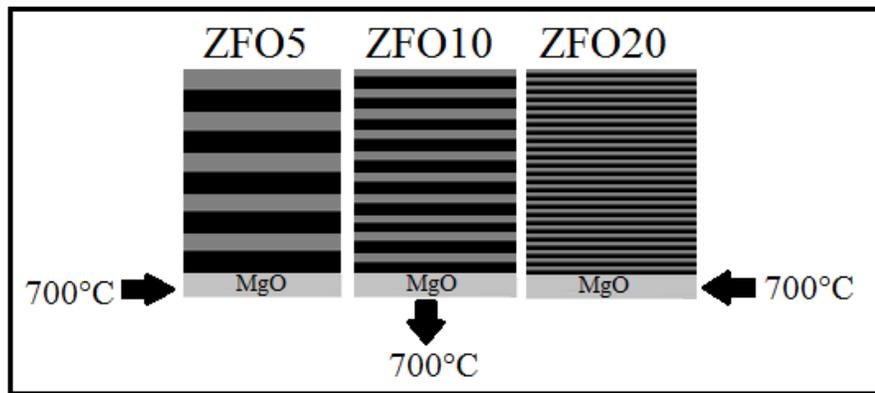


Figura 3.1: Esquema representativo del proceso de crecimiento por medio de multicapas de Fe-O y ZnO por DC magnetron sputtering, en un caso en el cual no se presentan procesos de interdifusión entre las capas. Las franjas oscuras representan capas de Fe-O y las grises Zn-O.

Las muestras fueron crecidas bajo una presión base de 2×10^{-7} Torr y una presión de trabajo de 2×10^{-2} Torr bajo atmósferas de Ar y O_2 , con un flujo de 22 y 3 ml/min respectivamente. La potencia en la fuente DC fue de 200 W. El sustrato de MgO se mantuvo a $700^\circ C$ durante todo el proceso, buscando favorecer los procesos de interdifusión entre las capas de Fe-O y Zn-O.

El espesor de las capas se eligió de manera tal que cada bicapa (ZnO-FeO) tuviera la relación $Fe/Zn=2$ y el número de capas tal, que todas las películas tuvieran el mismo espesor total.

Muestra	Esp. Fe [nm]	Esp. Zn [nm]	No. Capas Fe-O/ZnO [unid.]	V_{dep} Fe/Zn [Å/s]
ZFO5-ZFO5a	6	4	5/5	0.1/0.74
ZFO10-ZFO10a (TT)	4	2	10/10	0.1/0.74
ZFO20-ZFO20a	2	1	20/20	0.1/0.74

Tabla 3.1: Espesor por cada capa, número de capas y velocidad de depósito de los blancos metálicos de Fe y Zn según las condiciones de crecimiento deseadas, para las películas de $ZnFe_2O_4$

Ablación por Láser Pulsado -PLD

Las muestras crecidas por medio de ablación láser se fabricaron en colaboración de dos grupos de investigación como se indicó en el Capítulo 2. Las muestras que fueron crecidas en el en el I. N. T. I. (Argentina) y el GPLA (Colombia), consisten en tres monocapas de ferrita de zinc. Las características de cada muestra se presentan en la Tabla 3.2. Las muestras I-ZFO1 e I-ZFO2 fueron crecidas con una temperatura en el sustrato de 450 °C. La muestra G-ZFO, se creció a temperatura ambiente y posteriormente fue sometida a tratamiento térmico en atmósfera de argón a 450 °C durante 1 h.

Material	$t_{Crec/capa}$ [min]	Presión [mbarr]	Fluencia [mJ]	T_{sust} °C	Sustrato	Atmósfera	λ_{Laser} [nm]
I-ZFO1	10	2×10^{-7}	-	450	MgO	Vacío	266
I-ZFO2	10	0,13	2	450	MgO	Oxígeno	266
G-ZFO1	60	1×10^{-5}	-	Temp. amb.	STO	Oxígeno	1064

Tabla 3.2: Condiciones de crecimiento de las muestras crecidas por Ablación de Láser Pulsado.

3.2. Resultados y Discusión

3.2.1. Películas crecidas por Pulverización Catódica

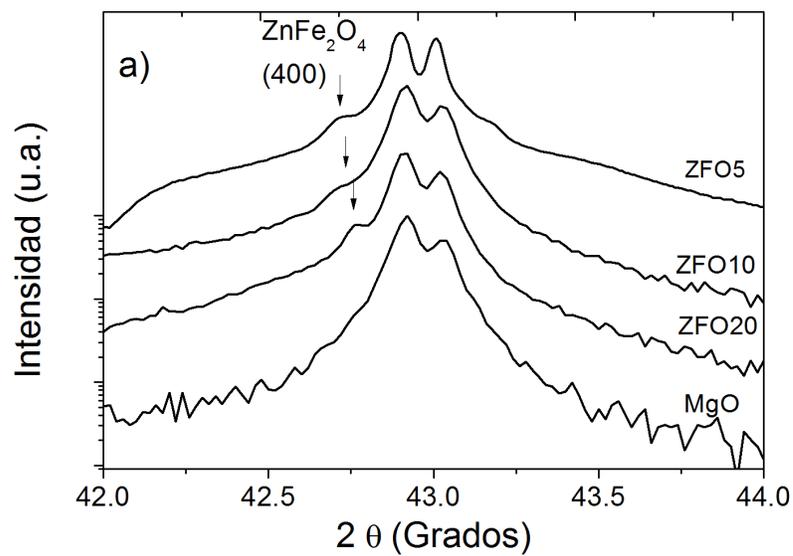
Todas las muestras crecidas simultáneamente presentaron características estructurales y magnéticas similares por lo tanto se presentan a continuación solo los resultados correspondientes a una de las muestras.

Difracción de Rayos X (DRX)

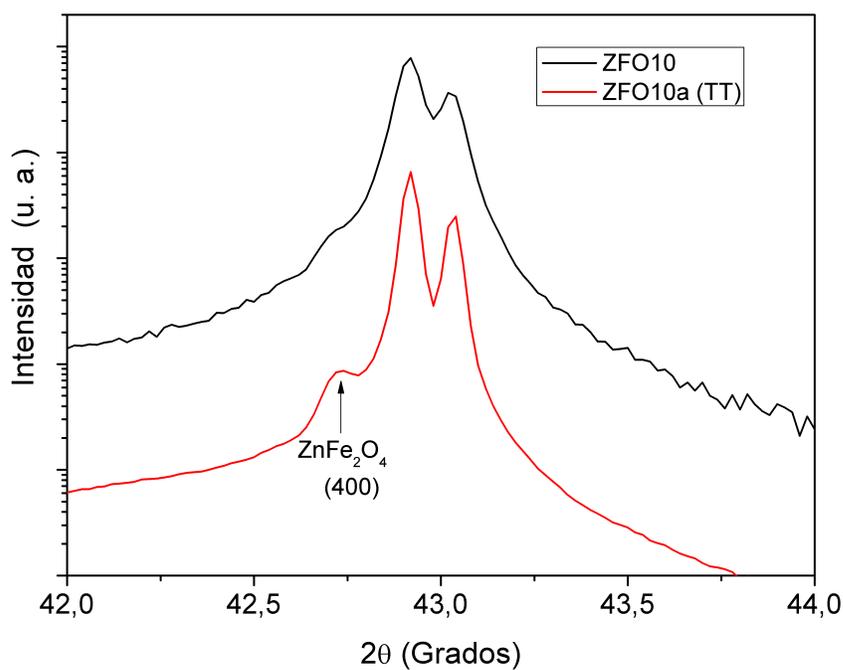
La Figura 3.2(a) presenta los patrones de difracción para las muestras ZFO5, ZFO10, ZFO20 y el sustrato de MgO, en escala logarítmica. En todas las muestras se observó la presencia de la reflexión (400) de la ferrita de zinc, ubicada próxima a la reflexión (200) del sustrato. Estos patrones de difracción indican el crecimiento epitaxial de la película en la dirección (100) sobre el sustrato de MgO (100), como también la completa interdifusión entre las capas de Fe-O/Zn-O. En la Figura 3.2(b), se observa la comparación de los patrones de DRX para las muestras crecidas simultáneamente con un número de 10 bicapas Fe-O/Zn-O, una tal cual se obtuvo (ZFO10) y otra luego del tratamiento a 500°C en argón (ZFO10aTT). Se observa cómo en la muestra ZFO10aTT se resuelve mejor el pico correspondiente a la ferrita. La disminución en el ancho del pico de difracción (400) refleja un aumento en la cristalinidad de la muestra a causa del tratamiento térmico realizado.

Microscopías

En la Figura 3.3 se presentan imágenes tomadas con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en un área de barrido de $10 \mu m \times 10 \mu m$. A la izquierda se observan las imágenes 2D, en el centro la correspondiente imagen 3D y a la derecha el perfil transversal tomados en la línea roja que se indica en la Figura 2D. En todas las muestras se



(a)



(b)

Figura 3.2: (a) Patrones de difracción de rayos x de las muestras ZFO5, ZFO10, ZFO20 y el sustrato MgO. Región entre $42 < 2\theta < 44$ grados (escala logarítmica) (b) Comparación de los patrones de difracción de las muestras ZFO10 y ZFO10aTT, en la región entre $42 < 2\theta < 44$ grados (escala logarítmica), esta última fue tratada térmicamente a 500 °C por 4 h en argón.

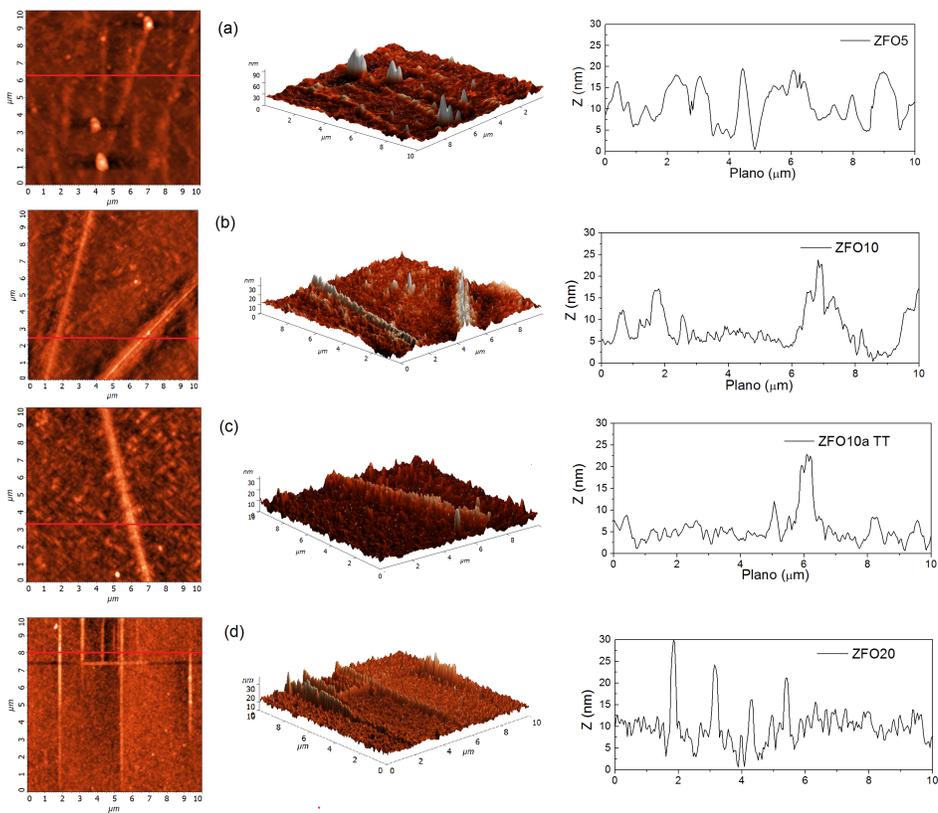


Figura 3.3: Imágenes de AFM 2D, 3D y el perfil transversal correspondiente a la línea roja indicada en la Figura 2D, para las películas delgadas (a) ZFO5 (b) ZFO10 (c) ZFO10 TT y (d) ZFO20 en un área de barrido de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

identifican formaciones de preferencia columnar, formando líneas extendidas ("cordilleras"), de aproximadamente 20 nm de altura. Se observa que la frecuencia de aparición de las "cordilleras" aumenta con el número de capas precursoras y la disminución del espesor de las mismas. El tratamiento térmico no modifica la topografía de la película. La rugosidad promedio de las muestras, RMS, es 6.37, 3.45, 3.29 y 4.86 nm, para las muestras ZFO5, ZFO10, ZFO10a TT y ZFO20, respectivamente.

En las medidas AFM realizadas en un rango menor ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) (ver Figura 3.4 (a)-(d)) se puede observar un arreglo de granos alargados que forman líneas que se entrelazan. Lo mismo puede observarse en las medidas SEM (ver Figura 3.4(e)-(h)). Respecto a los perfiles, no se observaron mayores cambios en las alturas de los granos formados. Este tipo de crecimiento de grano podría favorecer la formación de los crecimientos columnares observados en todas las muestras.

En la Figura 3.5(a), (b) y (c) se muestran imágenes TEM de una sección transversal de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. A partir de estas medidas se determinó el espesor de las películas y su parámetro de red. Los espesores obtenidos fueron de 100, 81 y 98 ± 4 nm para las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. Son del orden del valor estimado según las condiciones de crecimiento (94 nm). En la Figura 3.5(d), (e) y (f) se pueden observar las imágenes HRTEM correspondientes a ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. En todas las muestras se confirma la formación de una fase con estructura espinela con parámetro de red aproximado de 0.84 nm. Esto confirma la interdifusión de las capas formando el compuesto ZnFe_2O_4 . No se detecta presencia de fases de otra estructura.

La interdifusión de las capas se confirma también a partir de los perfiles de composición (lateral) medidos por EDS, a partir de STEM (ver Figura 3.6). Se determinó la relación Fe/Zn promedio, los valores obtenidos se reportan en la Tabla 3.3 (se adjuntan también los obtenidos por FIB). Se puede observar que la muestra crecida a partir de

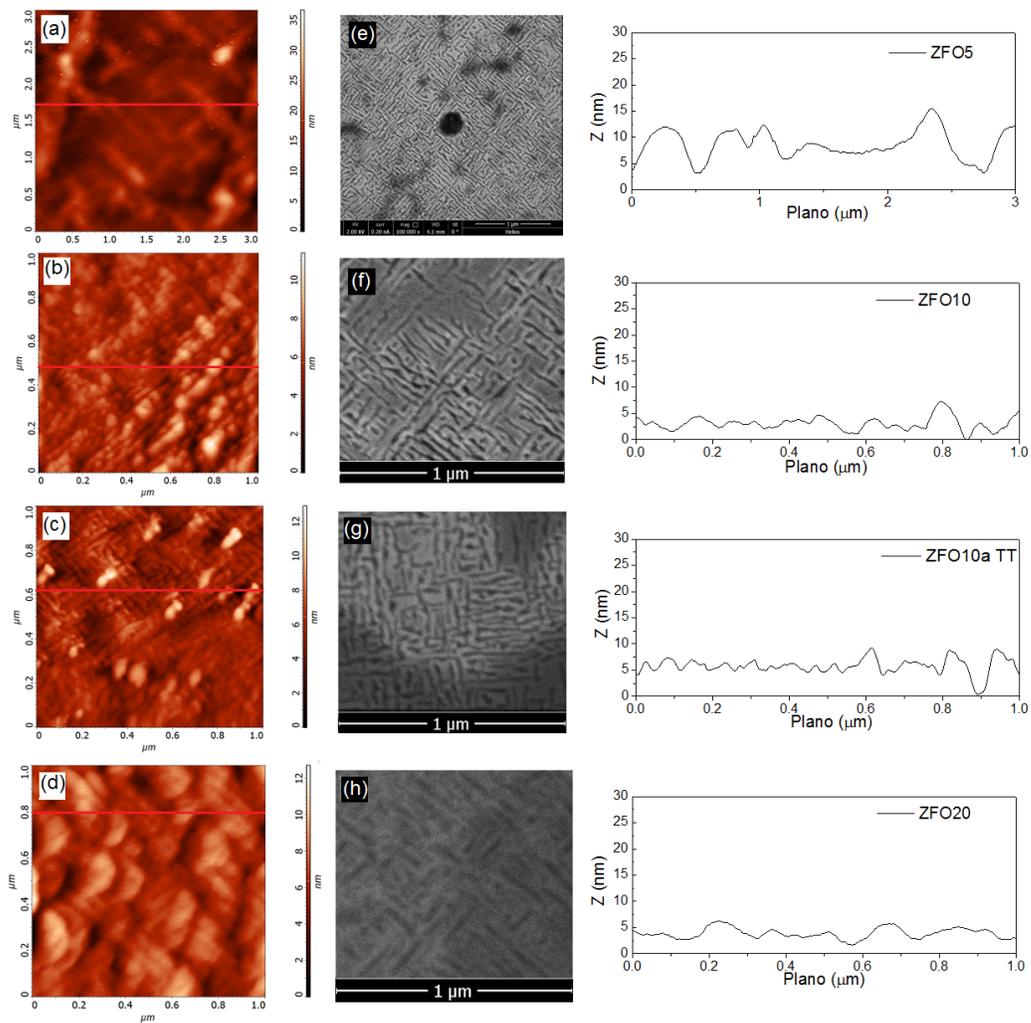


Figura 3.4: Imágenes 2D de AFM y SEM a baja escala ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ para la muestra ZFO5 y $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para las demás muestras), para las muestras ZFO5 (a) y (f), ZFO10 (b) y (g), ZFO10a TT (c) y (h), ZFO20 (d) y (i), respectivamente. A la derecha se observan los perfiles transversales tomado de la línea que se indica en la imagen AFM.

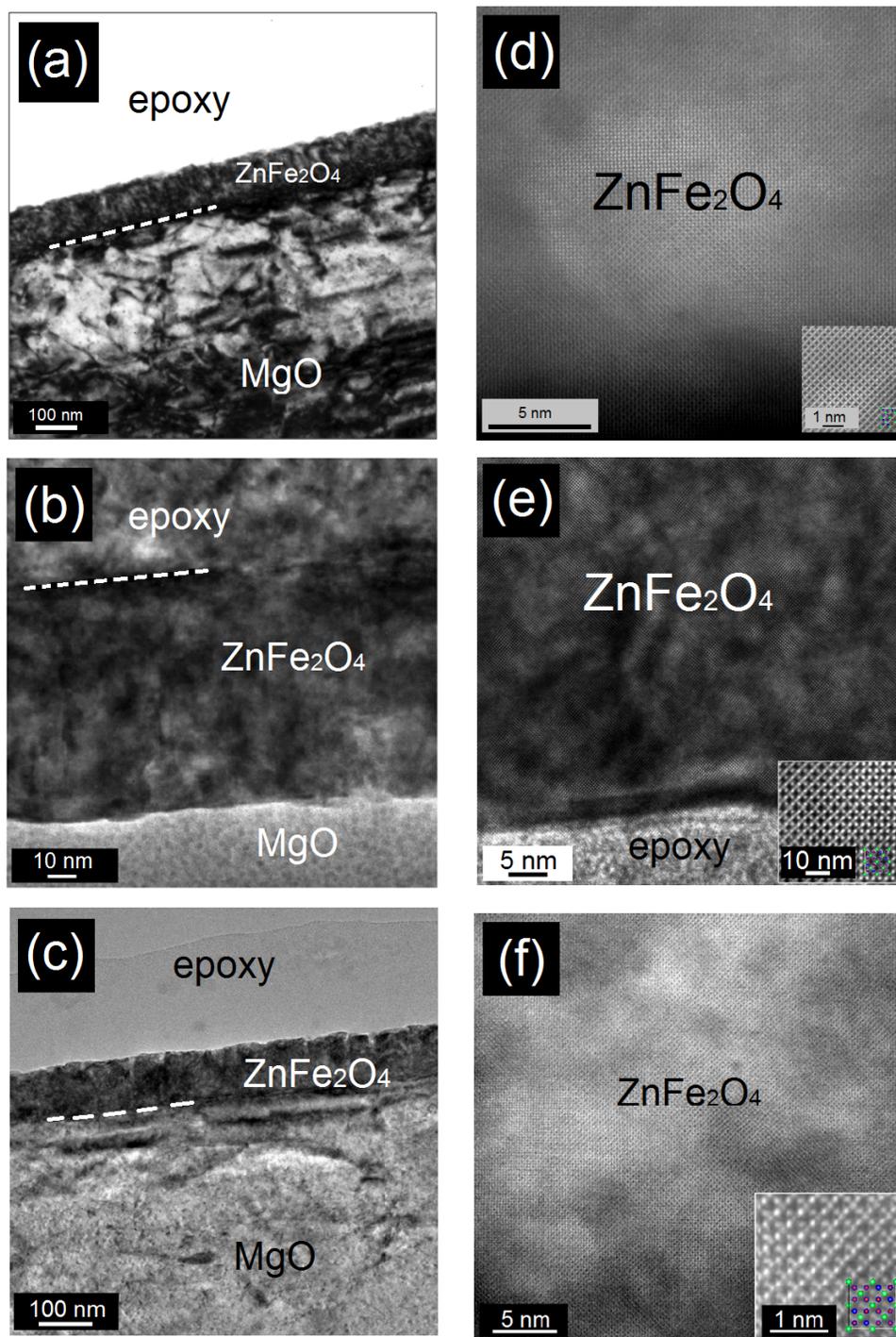


Figura 3.5: (a), (b) y (c) Imagen TEM, sección transversal de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. (d), (e) y (f) Imagen HRSTEM de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. En las imágenes insertas en el extremo inferior derecho se muestra una ampliación donde se pueden distinguir los átomos de la estructura formando la estructura espinela. Como guía se identifican los átomos de Zn (esferas verdes), Fe (azul) y O (rojo) dentro de la estructura.

capas más anchas (ZFO5) presenta una relación Fe/Zn mayor que las otras dos.

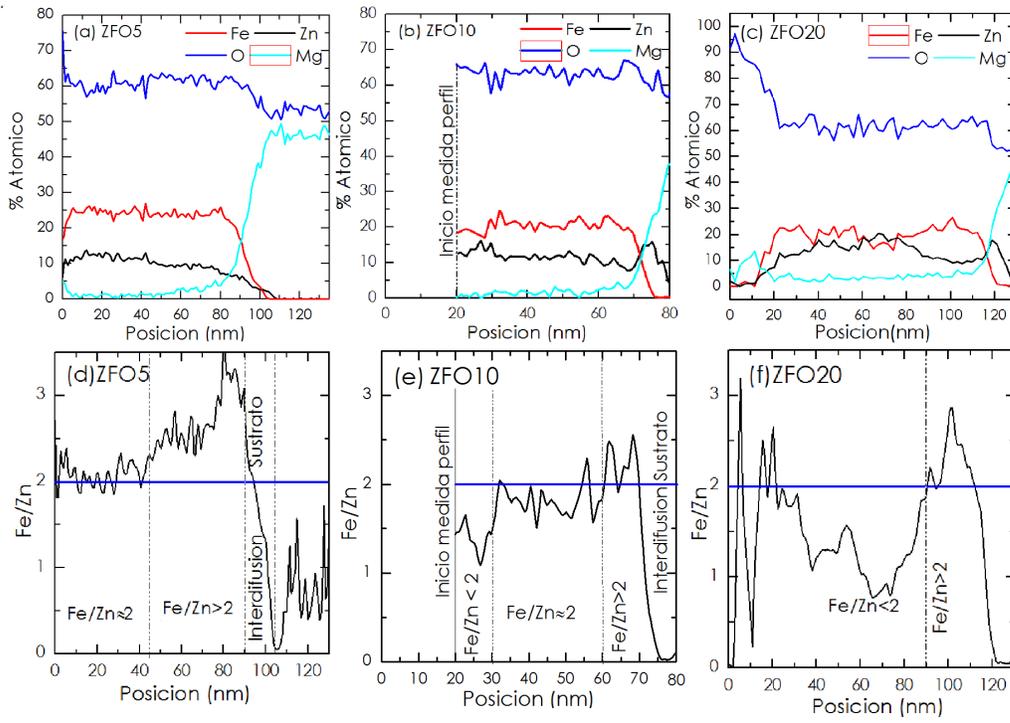


Figura 3.6: Perfiles de composición atómica obtenidos por medio de espectroscopía de energía dispersiva, para las muestras (a) ZFO5, (b) ZFO10 y (c) ZFO20.

De la observación de los perfiles se puede inferir la distribución de los elementos en profundidad. En la Figura 3.6(d), (e) y (f) se grafica la relación Fe/Zn obtenida a partir de las curvas que se muestran en la misma Figura incisos (a),(b) y (c). Se debe tener en cuenta que, la incertidumbre relativa de las concentraciones es del orden del 2%, por lo que la incertidumbre del cociente Fe/Zn es de aproximadamente ± 0.5 en todos los casos. Para la muestra ZFO5, se observa que en la parte superior de la película (aprox. 45 nm) la relación es la estequiométrica (Fe/Zn= 2) y que en la región próxima al sustrato (aproximadamente 45 nm) la película está enriquecida en Fe, lo que explica que la composición promedio dé una relación mayor que 2 (ver Tabla 3.3).

En el caso de la muestra ZFO10 la relación $Fe/Zn = 1.4 \pm 0.5 (< 2)$. Del análisis

de la variación Fe/Zn en profundidad, se identificaron 3 zonas. Se observa inicialmente una zona en la cual la relación $\text{Fe/Zn} < 2$ (aprox. 10 nm), en la región intermedia de la muestra (del orden de 40 nm), cuya composición es la estequiométrica y por último la zona próxima a la intercara con el sustrato que está ligeramente enriquecida en Fe. En esta muestra es más evidente la difusión de Zn en el sustrato (ver pico en la concentración de Zn entre 70 y 80 nm de profundidad 3.6(b)). Cabe señalar que en esta muestra el perfil transversal de composición, no fue tomado desde la superficie de la muestra, sino a partir de alrededor de 20 nm de la misma.

Para la muestra ZFO10a TT, se obtuvo una relación $\text{Fe/Zn} = 1.9 \pm 0.5$ muy similar a la estequiometría esperada para la ZFO. Para esta muestra no se realizó medidas del perfil transversal de composición.

En el caso de la muestra ZFO20 se obtuvo la relación promedio $\text{Fe/Zn} = 1.7 \pm 0.5$. Se identificaron solo dos zonas. En la primer zona, del orden de los 90 nm se observó una relación $\text{Fe/Zn} < 2$, seguida de una zona del orden de 10 nm que presentó mayor concentración de Fe ($\text{Fe/Zn} > 2$). Nuevamente se observó, en la intercara película/sustrato una migración de átomos de Zn hacia el sustrato (aprox. 12 nm).

La migración de los átomos de Zn hacia el sustrato observada en la muestras, indica una posible sustitución de átomos de Mg por átomos de zinc en el mismo. Esta migración de los átomos de zinc puede estar inducida por diferentes aspectos como: la temperatura a la que es sometido el sustrato durante el proceso de crecimiento de las películas delgadas de ZnFe_2O_4 , la similitud de los radios atómicos de los átomos de Mg y Zn (145 pm y 142 pm, respectivamente), y el mismo estado de oxidación para los dos átomos. La interdifusión de Zn en el sustrato origina que la parte de la película en contacto con el MgO tenga una concentración de Fe ligeramente superior al resto de la película.

Muestra	Fe/Zn FIB	Fe/Zn TEM
ZFO5	2.2 ± 0.5	2.3 ± 0.5
ZFO10	1.4 ± 0.5	1.5 ± 0.5
ZFO10a TT	1.9 ± 0.5	-
ZFO20	1.7 ± 0.5	1.5 ± 0.5

Tabla 3.3: Relación atómica Fe/Zn estimada a partir de los espectros de EDS, para todas las películas delgadas de ZnFe_2O_4 , a partir de FIB y los perfiles de composición obtenidos a partir de STEM.

Caracterización Magnética

En la Figura 3.7(a, b y c) se presentan las curvas M vs T (ZFC y FC) medidas con un campo aplicado de 500 Oe correspondientes a las películas. En la Figura 3.7 (d) se muestran las curvas para la ferrita volumétrica. Para un antiferromagneto regular se espera que por encima de la temperatura de Néel, el sistema se comporte como un paramagneto, siguiendo la ley tipo Curie-Weiss. Por debajo de T_N , cuando el campo es aplicado es la dirección de anisotropía, las subredes con magnetización opuesta se compensa y por lo tanto se espera que la magnetización decaiga a cero resultando en un pico de ambas curvas (ZFC-FC). El punto de inflexión en la región de bajas temperaturas en la curva ZFC, se indica cómo la temperatura crítica, T_N [1]. Sin embargo, a menudo en la literatura esta temperatura es indicada como el punto máximo de la curva ZFC [2, 3].

Cómo puede observarse en la Figura 3.7 (d), las curvas correspondientes al polvo ZFO presentan las características esperadas para un antiferromagneto regular, excepto por el hecho que en la zona de temperaturas superiores a la T_N , la curva no sigue exactamente la forma Curie-Weiss (C-W). Esto se debe a que la muestra presenta un cierto grado de inversión superficial. Este punto se discutirá en detalle en el Capítulo 4. La T_N estimada como el punto de inflexión de la muestra en polvo es 11 K en coincidencia con lo reportado para este compuesto ($T_N = 10.5$ K).

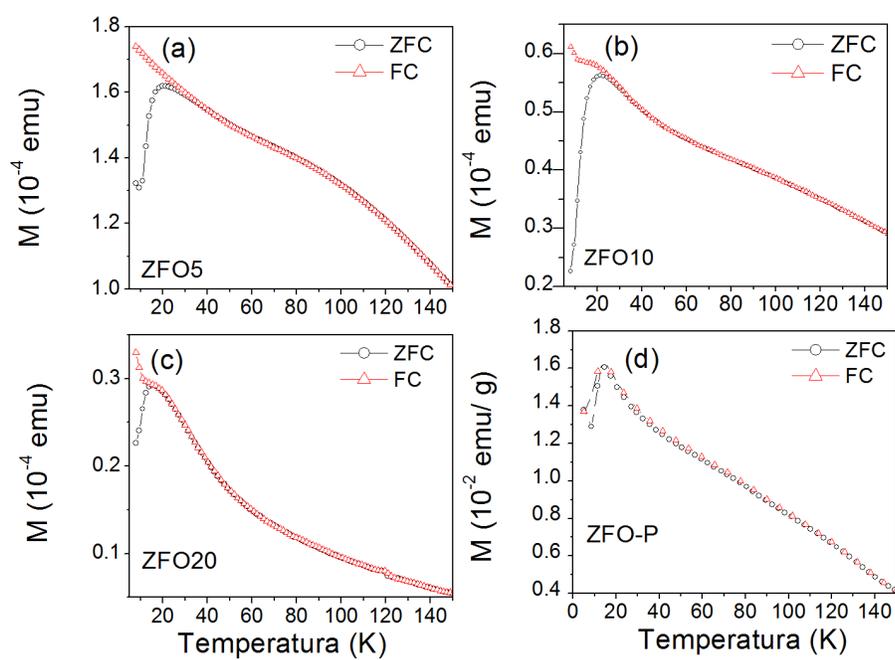


Figura 3.7: Curvas M vs T (ZFC-FC), medidas con un campo aplicado de 500 Oe, correspondientes a las muestras (a) ZFO5, (b) ZFO10, (c) ZFO20 y (d) ZFO-P.

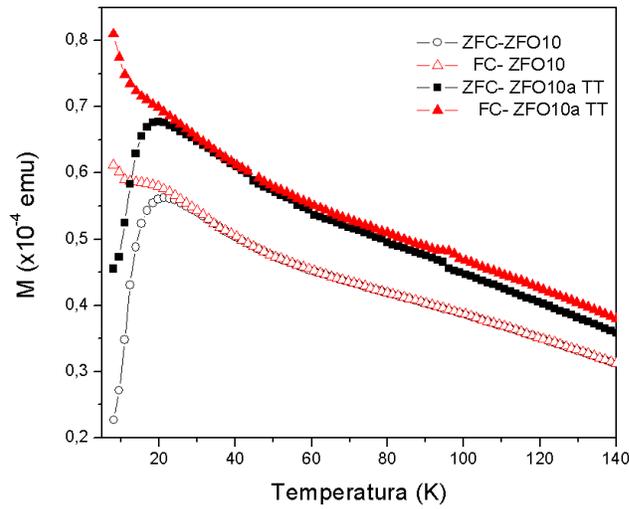


Figura 3.8: Curvas M vs T (ZFC-FC) correspondientes a las muestras ZFO10 y ZFO10aTT, medidas con un campo aplicado de 500 Oe.

En el caso de las películas, puede observarse que si bien las curvas ZFC tienen similares características a la del polvo, por debajo de una cierta temperatura (T_{bif}) las curvas ZFC-FC se separan. Esta bifurcación, cómo se discutió en el Capítulo 1, es característica de materiales vidrio de espín (SG), superparamagnéticos (SPM) o antiferromagnéticos diluídos en presencia de campo (DAFF). La T_{bif} es del orden de 30 K para las muestras ZFO5 y ZFO10 y 15 K para ZFO20.

Se puede observar que las curvas correspondientes a la muestra ZFO20 son las que presentan el comportamiento que se asemeja más al del polvo y al del antiferromagneto regular. Incluso en la zona de temperatura mayores que T_N su dependencia es más del tipo C-W que la de la muestra de referencia. En las muestras obtenidas a partir de capas más gruesas, la desviación de C-W se hace más evidente, siendo mayor en ZFO5.

La Figura 3.8, presenta las curvas ZFC-FC para las muestras ZFO10 y ZFO10a (TT), se observa un aumento de la magnetización de la muestra ZFO10a (TT), sin que se presente un cambio significativo en la dependencia con T de las curvas.

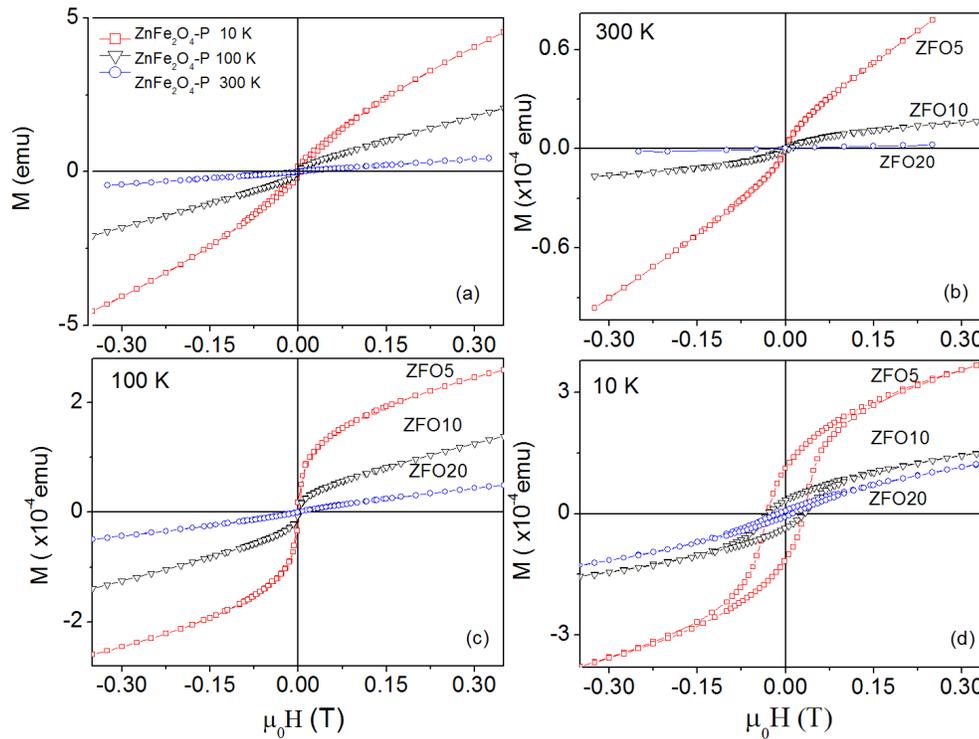


Figura 3.9: Magnetización (M) vs Campo aplicado (H) para (a) la ferrita de zinc en polvo a 10 K, 100 K y 300 K y, las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO20, realizadas a (b) 300 K (c) 100 K (d) 10 K

En la Figura 3.9 se presentan las medidas de momento magnético en función del campo aplicado (M vs $\mu_0 H$) obtenidas a diferentes temperaturas. En todas se ha descontado la contribución diamagnética del sustrato de MgO. En la Figura 3.9(a) se incluyen las curvas de magnetización correspondientes a polvos micrométricos de ZnFe₂O₄ obtenidos por sinterizado. A temperatura ambiente (Figura 3.9(b)), la muestra ZFO20 presenta solo una componente paramagnética con una muy baja susceptibilidad, similar a lo observado en el caso de los polvos de ZnFe₂O₄. Al disminuir el número de bicapas (y a su vez, aumentar el espesor de las mismas), la susceptibilidad paramagnética aumenta a campos altos y, aparece una componente con forma de S (coercitividad y remanencia nulas), sugiriendo la presencia de interacciones ferrimagnéticas de corto alcance. Resulta

tados similares se obtienen en las medidas a 100 K (Figura 3.9(c)). Por debajo de la T_N , aparecen componentes magnéticas con coercitividad y remanencia apreciables, en particular en ZFO5. Esto evidencia que las interacciones ferrimagnéticas en este caso son de largo alcance. Las coercitividades obtenidas son: 0.032₅, 0.034₇, 0.018₄ T para ZFO5, ZFO10 y ZFO20, respectivamente. La componente de largo alcance es más importante a medida que aumenta el ancho de las bicapas originales.

El objetivo del tratamiento térmico en la muestra de ZFO10aTT fue verificar si mediante el mismo, se lograba eliminar la componente ferrimagnética y obtener una muestra con el comportamiento de la ferrita prístina (paramagnética a temperatura ambiente y con una temperatura de Néel de 11 K). Sin embargo, cómo se muestra en la Figura 3.10, luego del tratamiento, se observa sólo un aumento en la componente paramagnética, sin cambios en la componente tipo ferrimagnética.

Para determinar la estructura magnética que daba lugar a la irreversibilidad observada en las curvas ZFC-FC, se realizaron medidas de la magnetización termoremanente (TMR) e isotermoremanente (IRM). En el caso de TMR, la magnetización de la muestra se mide después de ser enfriada desde temperatura ambiente en presencia de un campo específico, una vez que se retira dicho campo. Por su parte en IRM, la muestra es enfriada sin campo desde temperatura ambiente, un campo es aplicado momentáneamente y una vez éste es retirado se mide la magnetización remanente. Por medio de estas curvas se puede identificar si los sistemas estudiados presentan comportamiento SPM, SP o DAFF [4, 5, 6]. Para un sistema antiferromagnético perfecto, las curvas TRM e IRM son nulas a todos los campos y temperaturas aplicados. Para los sistemas con un comportamiento DAFF, se espera que la curva IRM sea nula y una TRM que incrementa con el valor del campo aplicado. En el caso de los sistemas SPM, la curva IRM se incrementa relativamente rápido con el incremento de campo aplicado encontrándose con la curva TRM a valores moderados de campo, donde las dos curvas

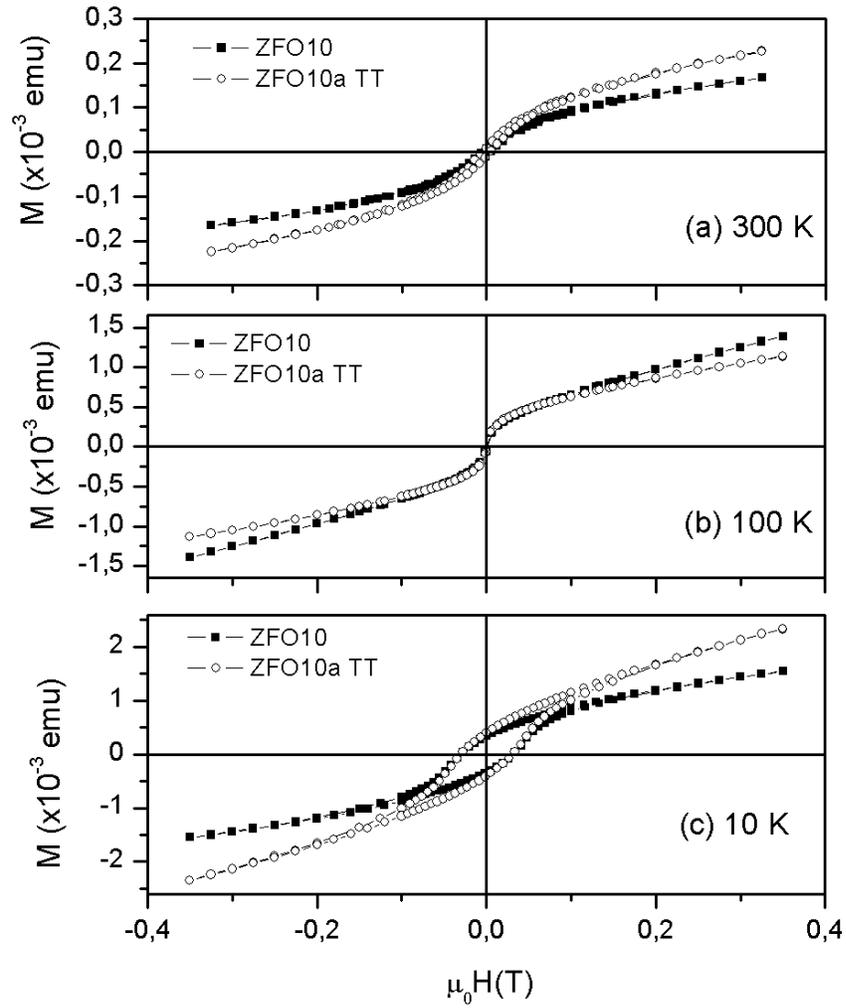


Figura 3.10: Curvas de Magnetización (M) vs Campo aplicado(H), para las muestras ZFO10 y ZFO10a (TT) a diferentes temperaturas (a) 300K, (b) 100K y (c) 10K

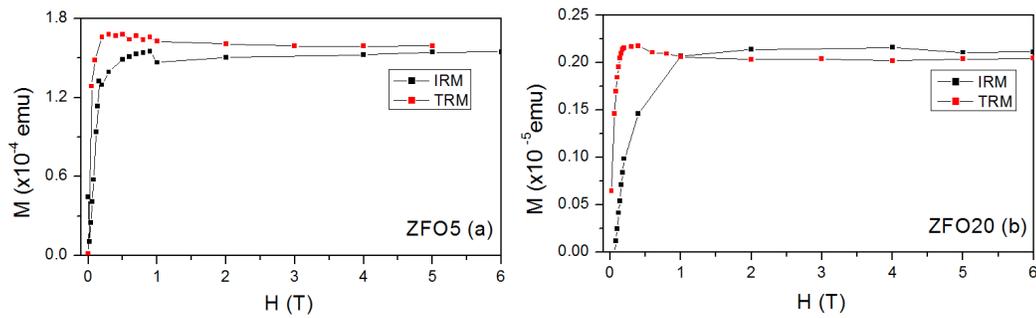


Figura 3.11: Curvas de Termoremanencia e Isotermoremanencia para las muestras (a)ZFO5 y (b)ZFO20

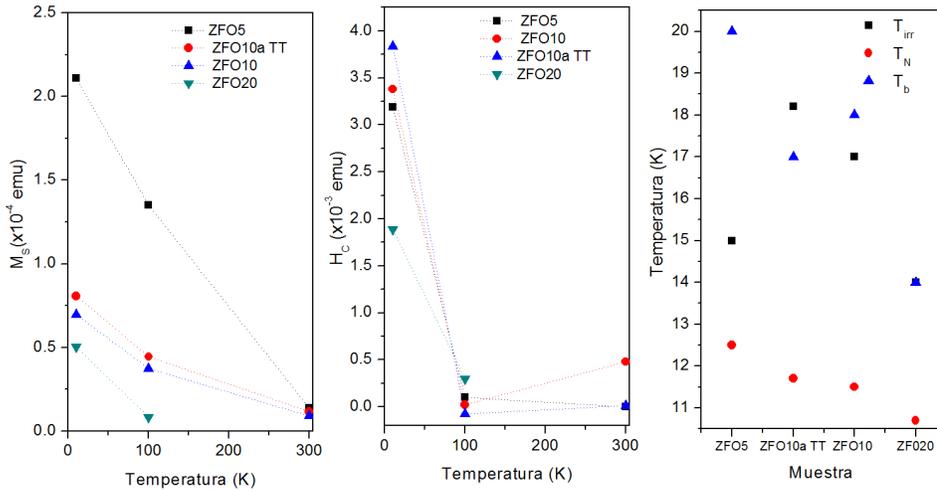


Figura 3.12: Resumen de las características magnéticas de las películas delgadas de ZnFe_2O_4

saturan. Para un sistema SP, se observa un comportamiento similar al presentado por los sistemas SPM, sin embargo, en la curva TRM se incrementa considerablemente con el campo presentando un pico característico en los campos intermedios. En la Figura 3.11, se presentan las curvas TRM e IRM correspondientes a las muestras ZFO5 y ZFO20. Como puede observarse, las muestras presentan un comportamiento tipo SG, lo cual es de esperar en los sistemas de ferrita espinela debido al desorden magnético a causa de los diferentes escenarios estructurales que pueden presentar y modificar las interacciones de intercambio de los mismos.

En la Figura 3.12 se grafican los parámetros magnéticos característicos correspondientes a todas las películas.

En resumen, la muestra ZFO20, es la que presenta un comportamiento magnético más similar al del polvo micrométrico de ZnFe_2O_4 . Las muestras ZFO10, ZFO10a y ZFO5 tienen una componente ferrimagnética con un ordenamiento magnético tipo SG con temperaturas de irreversibilidad por debajo de los 20 K.

Fluorescencia de Rayos X

Se realizaron perfiles de composición por medio de fluorescencia de rayos X (XRF, por su nombre en inglés *X ray Fluorescence*) registrando la fluorescencia de las líneas K-Fe y K-Zn cómo función del ángulo de incidencia (GI-XRF).

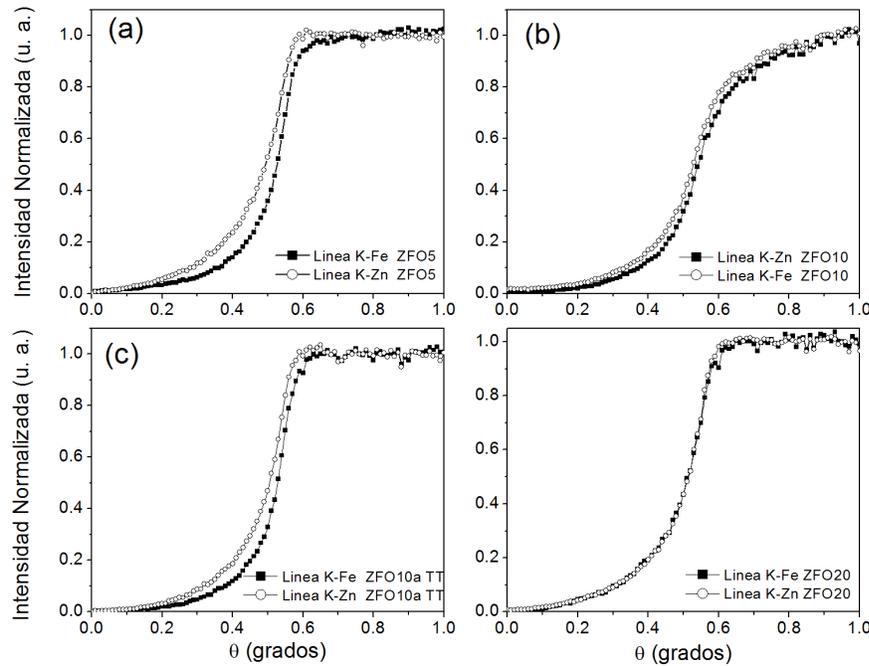


Figura 3.13: Intensidad normalizada de las líneas K del Fe y el Zn, en función del ángulo incidente de las medidas a ángulo rasante de la fluorescencia de rayos X (GI-XRF) para las muestras (a) ZFO5 (5 bicapas) (b) ZFO10 (10 bicapas), (c) ZFO10a-TT (10 bicapas, tratada térmicamente después de síntesis), (d) ZFO20 (20 bicapas). Las intensidades fueron normalizadas por su máximo valor.

En la Figura 3.13 se presentan los perfiles de composición obtenidos por GI-XRF, para las muestras: (a) ZFO5, (b) ZFO10, (c) ZFO10a TT y (d) ZFO20, normalizados por su valor máximo. El ángulo para el cual hay un cambio abrupto en la intensidad de fluorescencia es lo que se conoce cómo ángulo crítico para la reflexión total. Para ángulos menores al ángulo crítico la radiación incidente se refleja totalmente (alrededor de 0.5° en este caso). La ausencia de oscilaciones indica que las capas originales de

FeO/ZnO, se interdifundieron en todos los casos, en acuerdo con lo observado por TEM. Para la muestra ZFO5 (la cual corresponde a menor número de capas de Fe-O/MgO y un espesor mayor), se observa que la intensidad de la línea K-Zn comienza a aumentar para ángulos menores, lo que indica un enriquecimiento de Zn en la superficie. Lo mismo ocurre en menor medida para ZFO10. En la muestra tratada (ZFO10a TT) se observa un incremento de Zn en superficie lo que indica que el tratamiento térmico promueve la segregación de Zn. En la muestra ZFO20, se observa una distribución homogénea en profundidad de Fe y Zn.

Absorción de Rayos X

Con el objetivo de identificar cambios en el ordenamiento atómico local y relacionar estos cambios con las respuestas magnéticas de las muestras, se realizaron medidas XAS (XANES y EXAFS), en los bordes K-Zn y K-Fe. En el caso de los XANES se hicieron medidas con un ángulo de incidencia de 60° (XANES convencional) y medidas con incidencia rasante (menos de 1° , GI-XANES). En las primeras se obtiene información global de la película, con las últimas, información de la superficie.

En la Figura 3.14 se muestran los espectros XANES convencional (K-Fe y K-Zn) y, en la Figura 3.15 las transformadas de Fourier de las oscilaciones extraídas de los EXAFS. Se incluye también, las medidas realizadas en la muestra en polvo. En los XANES se observa que mientras los espectros del borde K-Fe son similares a los de la muestra de referencia (con excepción de pequeñas diferencias en el pre-pico en ZFO5 y ZFO10), los espectros del borde K-Zn presentan diferencias en la altura de los tres primeros picos (A, B y C) y el hombro en 9,675 keV (Pico D). Los cambios más notorios se observan las muestras ZFO10, ZFO10aTT y ZFO20 (Figura 3.14 (c), (e) y (g)).

En el caso de la muestra ZFO5, se observa una leve disminución en el pico A, los picos B y C no presentan cambios, siendo el hombro D el que difiere considerablemente

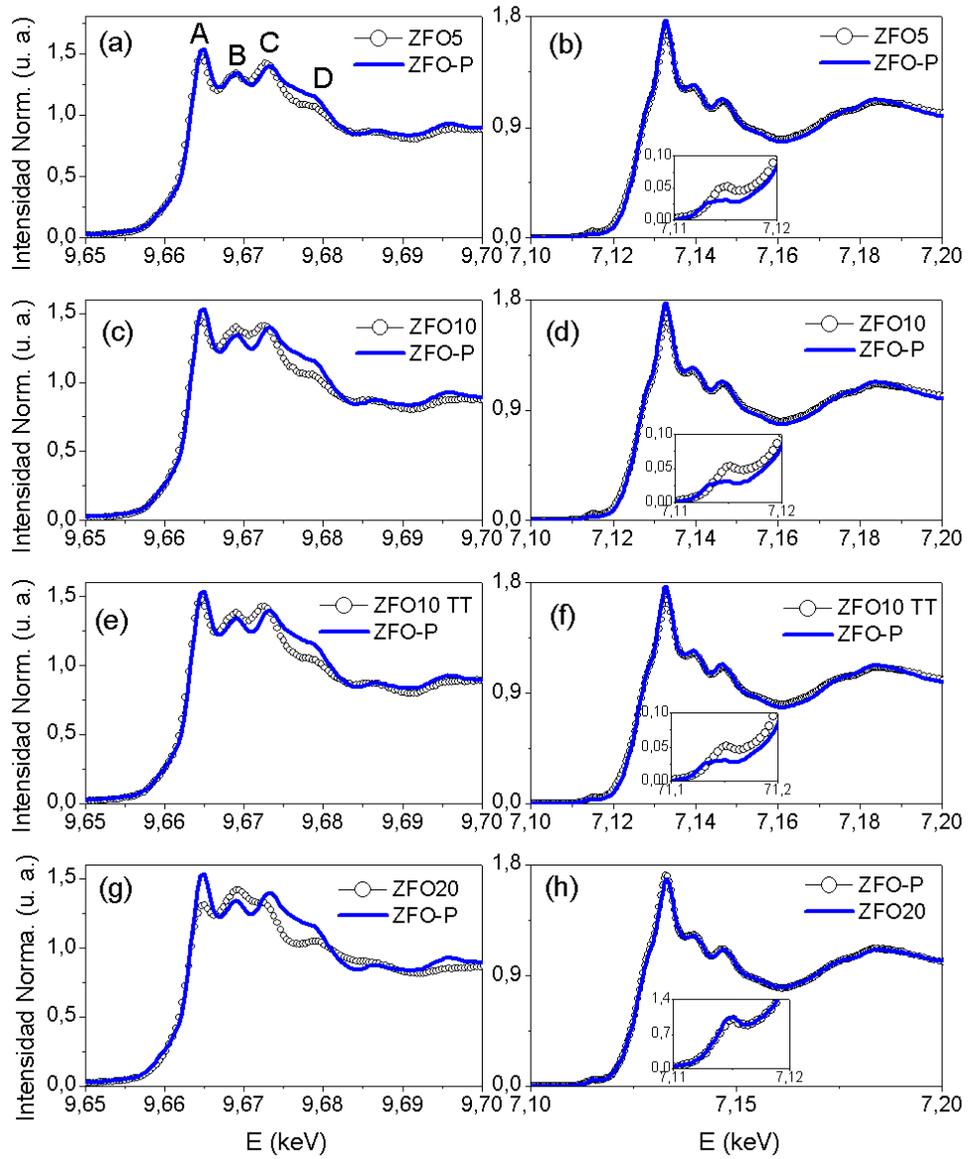


Figura 3.14: Espectros XANES en el borde K del Zn y el Fe para las muestras ZFO5 (a) y (b), ZFO10 (c) y (d), ZFO10a-TT (e) y (f), ZFO20 (g) y (h), respectivamente.

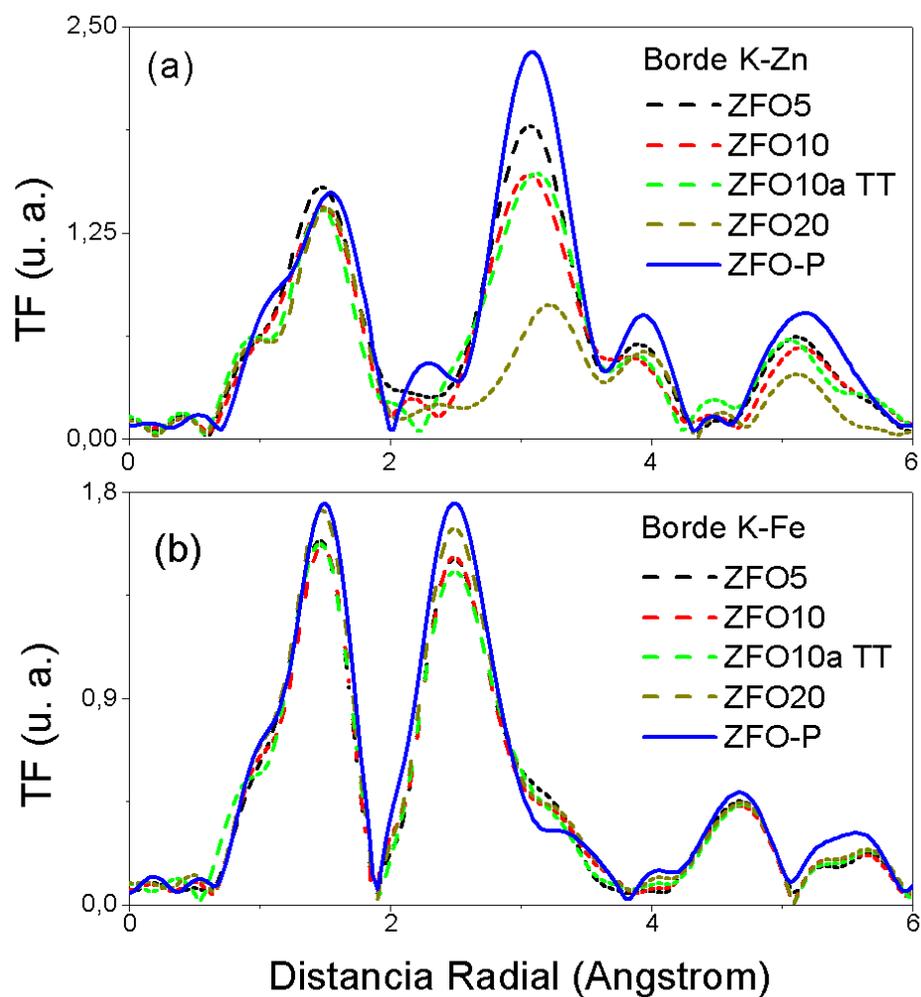


Figura 3.15: Transformadas de Fourier de las oscilaciones EXAFS de las muestras en el borde K-Zn y K-Fe, comparadas con la muestra de referencia.

en su altura respecto a la muestra ZFO-P. También presenta un pequeño corrimiento del borde de absorción hacia bajas energías. En el borde K-Fe (Figura 3.14(b)), se observa un pequeño incremento en la línea blanca, especialmente en el primer pico (7132 eV) y un aumento en el pre-pico.

En el caso de la muestra ZFO10 (Figura 3.14(c)) y ZFO10a-TT (Figura 3.14(e)), se observan los mismos cambios pero más acentuados. El espectro en el borde K-Zn de la muestra ZFO20 (Figura 3.14 (g)) es la que presenta más diferencia con el espectro de la ferrita normal. Se observa un decremento de las intensidades del primer y tercer pico (denominados A y C, respectivamente) y un incremento en la intensidad del segundo pico (B). Cambios similares se han observado en ferritas que presentan inversión catiónica [7, 8]. En los casos de ZFO5, ZFO10 y ZFO10a TT, los cambios en el XANES borde Fe (intensidad del prepico), acompaña la hipótesis de que los cambios se deban a un pequeño porcentaje de la muestra con inversión catiónica. Sin embargo, en el caso de ZFO20, el espectro en el borde K del Fe (Figura 3.14 (h)), es similar al de la muestra de referencia ZFO-P, lo que indica que el entorno de los átomos de hierro, corresponde al de la ferrita normal (Fe en sitios B), eliminando la posibilidad de que estos cambios puedan deberse a inversión catiónica en la muestra.

En la Figura 3.15 se grafican las Transformadas de Fourier (TF) de las oscilaciones EXAFS, correspondientes a los borde K-Zn (a) y K-Fe (b). Se puede observar que las diferencias con la ferrita normal (ZFO-P) son más notorias en el borde Zn que en el borde Fe. En particular se observa una importante disminución de la intensidad del segundo pico, especialmente en la muestra ZFO20.

Para el análisis de estos espectros se consideraron varios escenarios teniendo en cuenta la presencia de defectos, tales como inversión catiónica, como así también la variación composicional de la muestra (alta concentración de átomos de Zn en la intercara, relación no estequiometrica en ZFO20, etc.). En los casos en que la estequiometría

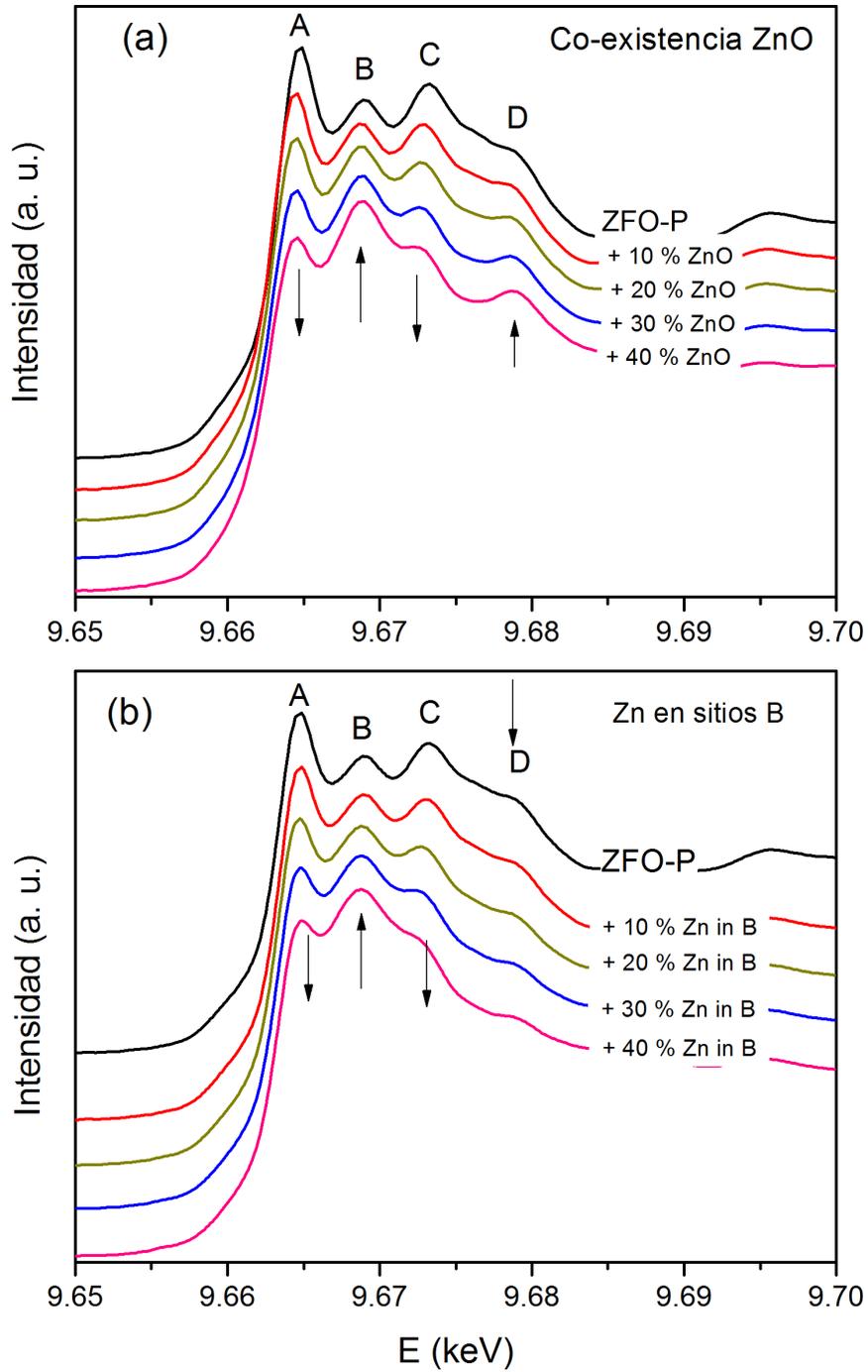


Figura 3.16: Simulaciones teóricas de los espectros XANES en el borde K-Zn, considerando diferentes porcentajes de co-existencia de (a) ZnO y (b) Zn en sitios A y sitios B en la ferrita de zinc.

indica exceso de Zn ($\text{Fe}/\text{Zn} < 2$), los átomos adicionales de Zn podrían ocupar sitios B o segregarse en ZnO. Por tanto, se realizaron simulaciones de los espectros XANES y las TF de las oscilaciones de los espectros EXAFS, ambos en el borde K-Zn, proponiendo dos posibilidades. En el primer caso (i) se propuso una mezcla de ferrita de zinc y ZnO (estructura wurtzita), en el segundo caso (ii) una mezcla de iones de Zn en sitios A y B en $\text{Zn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, donde el exceso de Zn con respecto a 1 indica átomos de Zn ocupando sitios B. Los XANES (borde K-Zn) simulados se presentan en la Figura 3.16. En el caso (i), el espectro se obtuvo por medio de una combinación lineal del espectro experimental de la ZnFe_2O_4 normal (espectro de muestra de referencia) con el espectro experimental de referencia del ZnO variando el porcentaje de esta última entre un 10 % a un 40 %. En el caso (ii), el espectro experimental XANES de la ZnFe_2O_4 , también fue usado como referencia de Zn en sitios A. La simulación de los espectros XANES variando la cantidad de iones de Zn en sitios B se realizó mediante el código FDMNES [9]. Posteriormente se realizaron combinaciones lineales entre el espectro experimental y los espectros obtenidos considerando diferentes porcentajes de átomos de Zn en B. Se observa que en ambos casos hay un aumento de la intensidad relativa del pico B con respecto a la de los picos A y C. La diferencia más notoria entre los dos modelos propuestos se puede identificar a partir del cambio presentado en el hombro D. En el caso de segregación de ZnO, este es un pico bien definido mientras que en el caso de Zn en sitios A y B, decrece su intensidad.

En la Figura 3.17 se presentan las comparaciones entre los datos experimentales de ZnFe_2O_4 y los obtenidos por cálculos de primeros principios presentados por S. Nakashima *et. al.* en [10]. Por medio de los espectros calculados se pueden identificar las variaciones más notorias entre átomos de Zn en sitios A y en sitios B, en buen acuerdo con los cambios obtenidos en el segundo caso propuesto. Para la muestra ZFO20, se puede observar que las características del pico D se asemejan más al escenario de

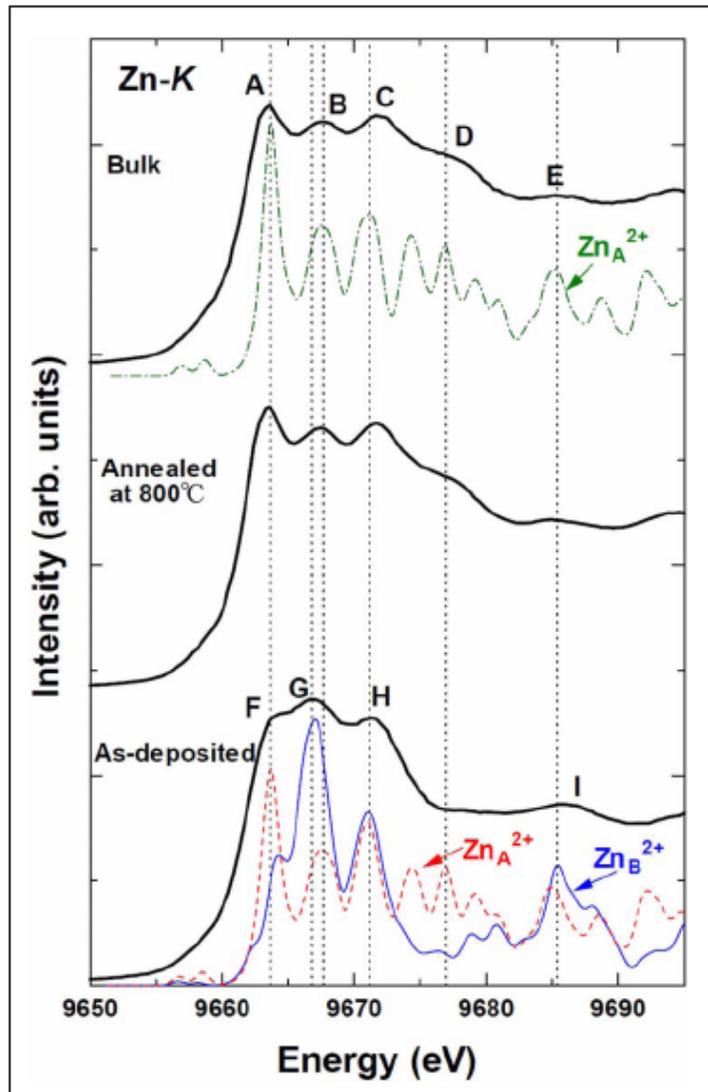


Figura 3.17: Comparación experimental y teórica en el borde-K del Zn. La línea continua, corresponde a los espectros XANES experimentales de la muestra de referencia, la película delgada recocida a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ después del proceso de crecimiento y, la película sin recocido (de arriba hacia abajo). Las simulaciones de los espectros xanes con zinc en los sitios tetraédrales (Sitios A) y en sitios octaédrales (Sitios B) se identifican con las líneas en color. Se observa un cambio notorio al presentarse átomos de zinc en los sitios B, respecto al espectro referencia para la ferrita de zinc normal [10].

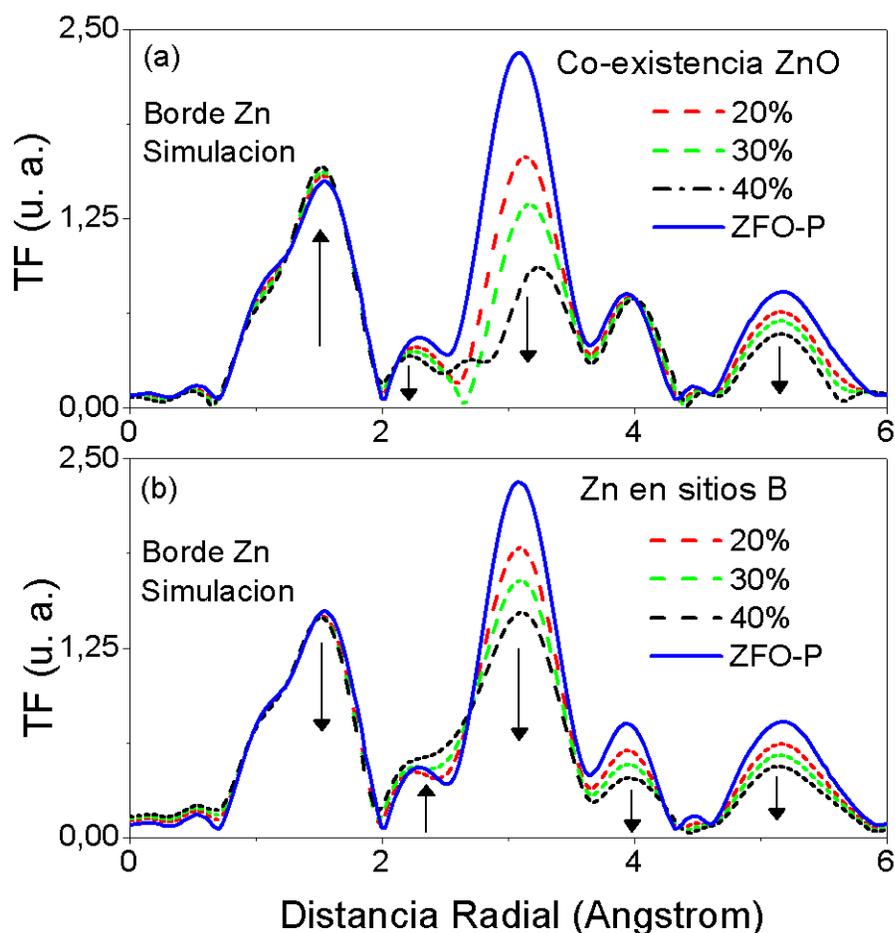


Figura 3.18: Simulaciones de la TF de ferrita de zinc (a) para diferentes porcentajes de co-existencia de ZnFe_2O_4 y ZnO y (b) diferentes porcentajes de átomos de Zn en sitios B.

presencia de ZnO aunque podría haber también una pequeña fracción de Zn en sitios B. Para las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO10a TT, los cambios en los picos del borde K-Zn, se explican mejor suponiendo una pequeña fracción de inversión en la muestra, teniendo en cuenta que en el borde K-Fe los cambios acompañan esta hipótesis.

En la Figura 3.18 se muestran las simulaciones de las TF de las oscilaciones EXAFS (borde K-Zn), para los dos escenarios previamente mencionados. En el caso de co-existencia de ZnO y ZnFe_2O_4 se hizo una combinación lineal de los espectros experi-

mentales de ambas componentes. Para la situación de Zn en sitios B se calculó el EXAFS teórico correspondiente a átomos de Zn en sitios B mediante el código Artemis [11] y luego se realizó la mezcla entre las oscilaciones obtenidas y las correspondientes a la ZFO normal (muestra de referencia).

Se observa que en ambos modelos disminuyen la intensidad del segundo pico. Lo cual se observó en la TF de todas las películas (ver Figura 3.15(a)). Diferencias entre los dos modelos se ponen en evidencia en el tercer pico, el cual decrece para el caso de Zn en sitios B y permanece sin mayores cambios en el caso de co-existencia con ZnO. Cómo puede observarse en la Figura 3.15(a), en las TF de todas las películas se observa la disminución de la intensidad del tercer pico prácticamente en la misma proporción. Esto permite inferir que la concentración de Zn en sitios B es similar en todas las películas y lo que diferencia a la película ZFO20 es que además hay segregación de ZnO que acentúa la disminución del segundo pico de la TF. Se debe mencionar que no se tuvieron en cuenta los efectos de desorden estructural para las TF obtenidas.

Resumiendo, en los casos de las muestras ZFO5, ZFO10 y ZFO10a-TT, una pequeña fracción de Zn ocupa los sitios B, probablemente debido a inversión catiónica. De las TF en el borde del Fe se puede observar una disminución de la intensidad del primer pico (correspondiente a la coordinación de oxígeno), lo que indica que los Fe ocupan también sitios tetraédrales. Esto refuerza lo observado en los XANES borde K-Fe, donde se veía un aumento del prepico en estas muestras. En el caso de la muestra ZFO20, sin embargo, en el borde K-Zn, hay una pequeña fracción de Zn en sitios B (puede ser por exceso de Zn en la estequiometría) y además se segregó ZnO. Los cambios, casi despreciables en la TF del borde K-Fe, confirman que no se presentan efectos asociados a la inversión, por lo cual los átomos del Fe se encuentran en un entorno normal de ZnFe_2O_4 .

Sin embargo, ni por HRSTEM ni por DRX se detectó ZnO en ninguna de las mues-

tras estudiadas. Esto nos lleva a pensar que el ZnO segregado en la muestra ZFO20 puede tener muy baja cristalinidad y estar concentrado principalmente en la intercara con el sustrato (que es además el lugar donde hay un incremento de la concentración de Zn).

Por otra parte, la ocupación de sitios A y B por los iones de zinc no causaría cambios en las contribuciones magnéticas [12]. Anteriormente, se ha reportado contribuciones magnéticas causadas por inversión catiónica en la superficie, no detectable en la totalidad de la película. Este fenómeno se ha observado en el caso de MgAl_2O_4 donde la inversión catiónica en la superficie es el estado estable del sistema [13]. Esto es a causa de la necesidad de reorganizar las cargas en la capa superficial para compensar la polaridad de la superficie. La inversión catiónica puede re-distribuir una cantidad sustancial de cationes en la superficie de la estructura espinela, por ejemplo, iones Fe^{3+} ubicados en sitios A y B. Por lo anterior, se analizó la superficie de las muestras para identificar si las contribuciones magnéticas son debidas a cambios estructurales superficiales.

En la Figura 3.19 se muestran los GI-XANES (K-Fe y K-Zn), medidos con un ángulo de incidencia de 0.4° (incidencia rasante), los cuales dan información de la superficie de la muestra (aprox. 5 nm), comparados con los XANES tomados en forma convencional, los que dan información de la totalidad de la película.

En la muestra ZFO5, el XANES borde K-Zn superficial presenta diferencias considerables respecto a el XANES convencional el cual es más similar a la muestra ZFO-P. Se observa una disminución de los picos A, C y D y, un aumento considerable del pico B. La forma del espectro es similar a la de la simulación, suponiendo presencia de Zn en sitios B. De los barridos angulares (Figura3.13(a)), se observa que la superficie esta enriquecida en Zn lo cual justifica esta diferencia entre los espectros volumétricos y superficiales.

Por otra parte, en las muestras ZFO10 y ZFO10a-TT, los espectros XANES tam-

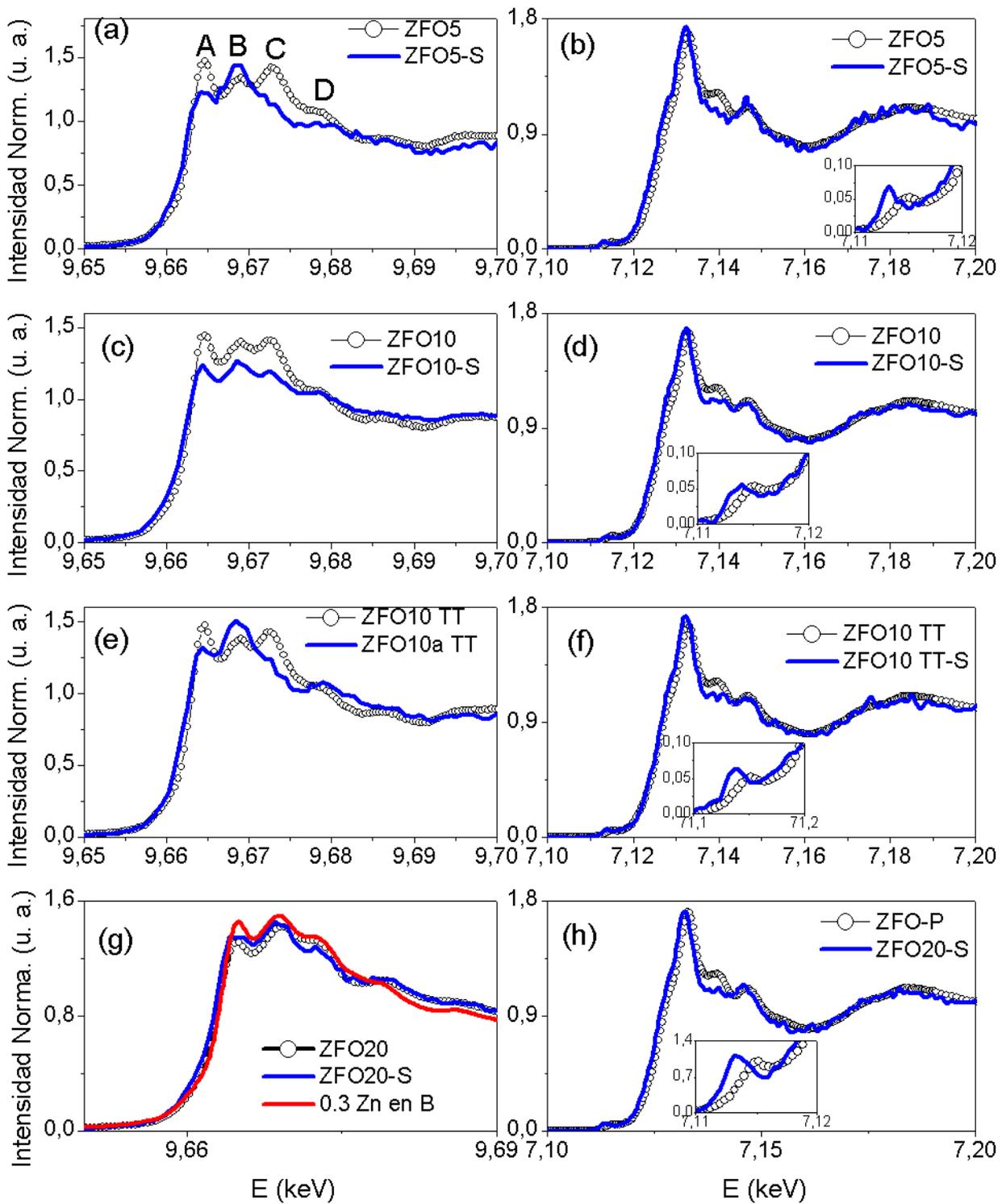


Figura 3.19: Comparación de los espectros XANES tomados con ángulos de incidencia de -0.4° (superficie) y 60° (toda la muestra), en los borde K-Zn y K-Fe de las muestras (a) y (b) ZFO5, (c) y (d) ZFO10, (e) y (f) ZFO10a-TT, y (g) y (h) ZFO20.

bién presentaron diferencias entre los espectros superficiales y los volumétricos. En el caso de la muestra ZFO10 hay una disminución de la línea blanca, la cual puede ser causa de efectos de autoabsorción. En la muestra tratada (ZFO10a-TT) hay un aumento considerable del pico B. Si bien no es tan clara la correspondencia de los XANES convencionales, con las simulaciones presentadas anteriormente, al observar detalladamente las variaciones en los perfiles se puede sugerir que las muestras pueden presentar la combinación de ZFO más un porcentaje de átomos de Zn en sitios B. Sin embargo, los cambios presentados en los XANES superficiales en estas muestras indican una coexistencia de la ferrita de Zn con ZnO, la cual es más clara en la muestra ZFO10a-TT, siendo una consecuencia posible del tratamiento térmico.

Finalmente, para la muestra ZFO20, el XANES superficial (K-Zn), es similar al volumétrico. Sólo se observa una pequeña diferencia en la intensidad del pico C. El mejor acuerdo entre el espectro XANES superficial de la muestra y las simulaciones realizadas, se da al proponer una co-existencia del 30% de los iones de Zn en sitios B y un 70% sitios A. Por otra parte, los espectros XANES en el borde K-Fe superficiales, ahora presentan significativas diferencias respecto al espectro de la $ZnFe_2O_4$ de referencia - contrario a lo observado en los espectros XANES para toda la película- (ver Figura 3.14(h)). En este caso, se observa un decremento en la amplitud de la línea blanca y un incremento en la intensidad del pre-pico.

En el caso de los espectros en el borde K-Fe superficiales, los cambios son similares para todas las muestras, observándose una disminución considerable del segundo pico en la línea blanca y un aumento en el pre-pico respecto a la muestra ZFO-P el segundo pico desaparece y en la zona del prepico se observa un incremento del mismo. Estas características han sido anteriormente reportadas cuando los átomos de Fe ocupan sitios A no-centrosimétricos, en lugar de ocupar los sitios octaédricos B centrosimétricos [14, 15].

Lo anterior permite distinguir factores estructurales que ayudan a entender las diferencias en las respuestas magnéticas de las distintas películas:

1. En la muestra ZFO20 hay Zn en sitios A y B y tal vez algo de ZnO segregado. Ambos factores estarían ocasionados por el exceso de Zn en la estequiometría en algunas regiones de la muestra (en particular en la parte central). Los Fe exclusivamente ocupan sitios B tal como ocurre en la ferrita prístina. Sólo se tiene en la superficie algo de inversión catiónica, lo que da lugar a la débil señal magnética presente en estas muestras. Por esta razón el comportamiento magnético similar al de la ferrita volumétrica dado que sólo habría interacciones magnéticas entre los átomos de Fe en sitios B.
2. En las muestras ZFO10 y ZFO5, el Fe ocupa sitios A y B, mientras el Zn ocupa mayoritariamente sitios A con excepción de la superficie donde ocupa ambos sitios debido a la segregación de Zn superficial que se evidencia en las medidas XRF. El hecho que los iones Fe^{3+} ocupen sitios A, puede deberse a fluctuaciones locales en la estequiometría (mayor concentración de Fe que la estequiométrica) y, en el caso de la superficie podría haber inversión catiónica. El hecho que haya iones magnéticos en ambos sitios, conlleva a una competencia entre interacciones entre hierro B-B y B-A lo que resulta en el comportamiento tipo SG observado en estas muestras.
3. El tratamiento térmico sólo promueve la segregación superficial de Zn.

3.2.2. Películas crecidas por PLD

Difracción de Rayos X

En las medidas DRX sólo se identificaron picos correspondientes a los sustratos. Para la muestra G-ZFO, estas medidas se realizaron antes y después del tratamiento térmico, sin que se observaran cambios en los difractogramas.

Se realizaron medidas EDS para identificar la relación estequiométrica Fe/Zn para I-ZFO1 y I-ZFO2. La variación composicional de las muestras, se presentan en la Tabla 3.4. La muestra I-ZFO1, presenta un enriquecimiento considerable de Fe, respecto a la relación estequiométrica esperada para la ferrita de Zn ($\text{Fe/Zn}=2$). Este enriquecimiento en Fe podría deberse a la evaporación del Zn durante el proceso de ablación láser en vacío dada su baja temperatura de evaporación en vacío ($248\text{ }^\circ\text{C}$ a 10^{-4} Torr) y que el sustrato estaba a $450\text{ }^\circ\text{C}$. La relación Fe/Zn para la muestra I-ZFO2 (crecida a mayor presión y atmósfera de oxígeno) es la esperada para ZnFe_2O_4 .

Microscopia de Fuerza Atómica

Muestra	Fe/Zn	RMS
	[nm]	[nm]
I-ZFO1	6 ± 0.5	0.92
I-ZFO2	1.9 ± 0.5	1.88

Tabla 3.4: Relación % atómico Fe/Zn, estimada a partir de los espectros de EDS, para las muestras I-ZFO1 y I-ZFO2.

La Figura 3.20, presenta las imágenes 2D-3D y el perfil transversal indicado, para las muestras (a) I-ZFO1 y (b) I-ZFO2. De los perfiles se identifica una superficie más homogénea en la muestra I-ZFO1, con algunos picos sobresalientes con una altura menor

a los 5 nm. La muestra I-ZFO2, en cambio presenta una superficie más irregular, con crecimientos columnares con una altura del orden de los 17 nm. La variación de la RMS, se presenta en la Tabla 3.4.

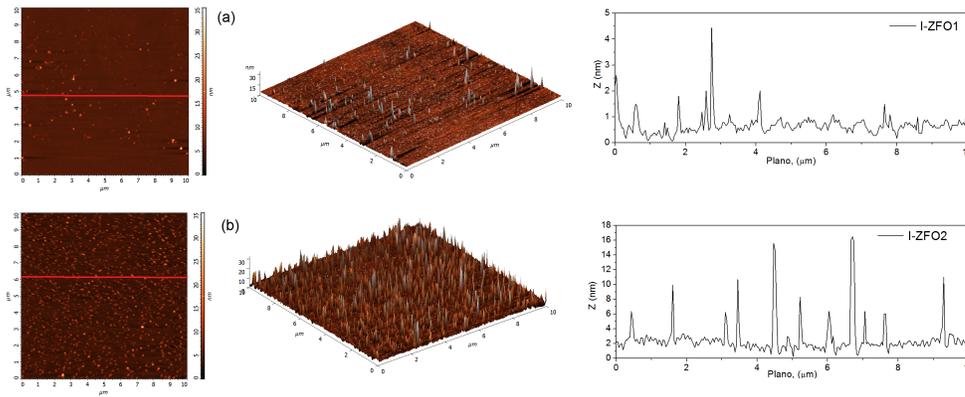


Figura 3.20: Imágenes 2D y 3D en un área de barrido de $100 \mu\text{m}^2$, para las muestras (a) I-ZFO1 y (b) I-ZFO2.

La Figura 3.21 (a) y (b) (izquierda) muestra la comparación de las imágenes AFM 2D a baja escala ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) de las muestras ZFO20 e I-ZFO2. A partir de un análisis de tamaño de grano superficial (Figura 3.21 (a) y (b) centro) se identificó tamaños de grano del orden 100 nm para ZFO20 y de aproximadamente 30 nm para I-ZFO2. Esta diferencia de tamaño de grano superficial se observa también, de forma cualitativa a partir de los perfiles transversales de las muestras, los cuales se presentan a la izquierda de la figura.

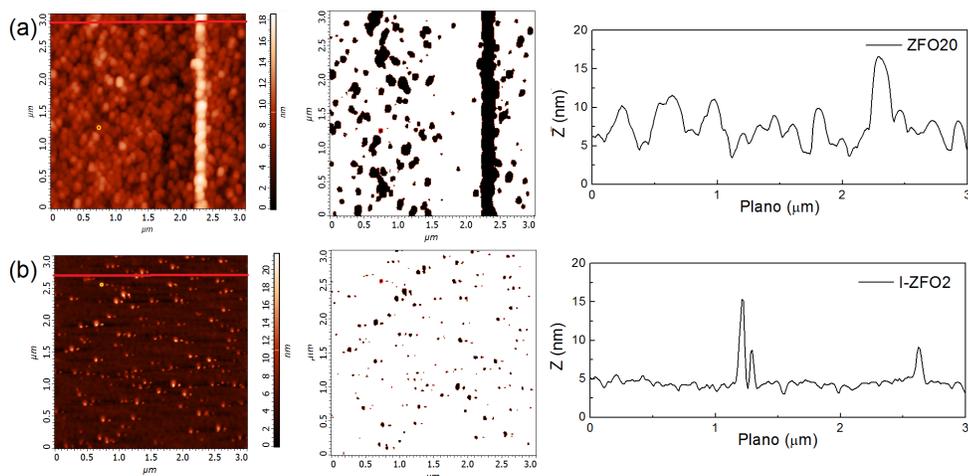


Figura 3.21: Imágenes 2D (área de barrido de $9 \mu\text{m}^2$), para las muestras (a) ZFO20 y (b) I-ZFO2.

Absorción de Rayos X

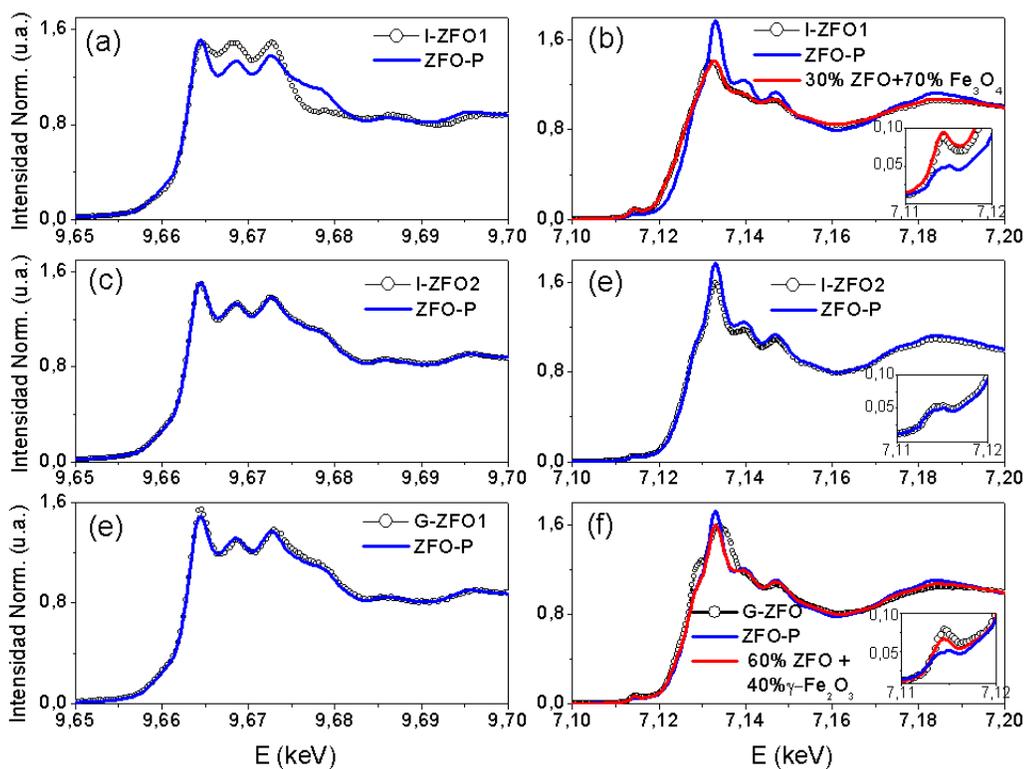


Figura 3.22: Espectros XANES en los borde K-Zn y K-Fe, para las muestras (a) y (b) I-ZFO1, (c) y (d) I-ZFO2 y (e) y (f) G-ZFO. En los recuadros en el borde K-Fe, se presentan la zona del pre-pico.

La Figura 3.22 presenta los espectros XANES en los bordes K-Zn y K-Fe, para las muestras (a) y (b) I-ZFO1, (c) y (d)I-ZFO2 y (e) y (f) G-ZFO. Los ajustes de los espectros realizados a partir de combinaciones lineales de las diferentes fases fueron realizados por medio del software Athena [11]. En la muestra I-ZFO1 borde K-Zn, se observa la desaparición del hombro D y un aumento en el pico B, características relacionadas a efectos de inversión catiónica, lo cual ésta de acuerdo con los cambios presentados en el borde K-Fe, disminución en la línea blanca y aumento en la intensidad del pre-pico (recuadro Figura 3.22(b)) [8, 16, 7]. El ajuste del espectro XANES en el borde K-Fe, para esta muestra indica que el Fe está repartido entre un 70 % en peso de magnetita y un 30 % en ferrita de Zn. Por lo tanto, se concluye que la deficiencia en Zn lleva a tener mezcla de magnetita y ferrita de Zn invertida o bien, una magnetita con Zn reemplazando Fe en sitios A y B. Para la muestra I-ZFO2, se observa para los átomos del Zn y Fe, en entornos correspondientes a la ZnFe_2O_4 normal (Figura 3.22(e)). El espectro XANES correspondiente a G-ZFO borde K-Zn, también presenta características similares al de la ferrita normal. Sin embargo en el borde K-Fe, se presenta la aparición de un pequeño hombro alrededor de 7129 eV y, un incremento en la intensidad del pre-pico, como se muestra en el recuadro de la Figura 3.22(f), que pueden asociarse a Fe ocupando sitios A y B en la ferrita o que se haya segregado un 40 % de magnetita.

Caracterización Magnética

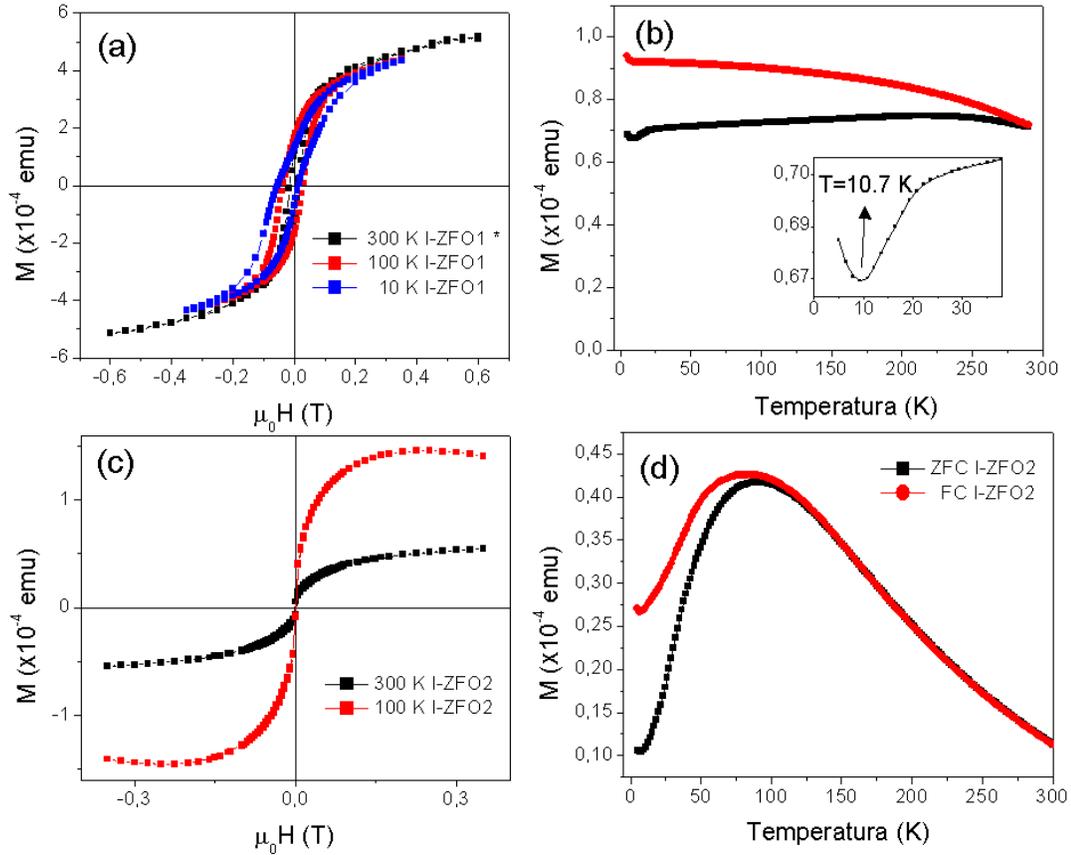


Figura 3.23: Ciclos M vs H y M vs T (ZFC-FC) para (a) y (b) I-ZFO1 con un campo aplicado de 0.01 T y (c) y (d) I-ZFO2 con un campo aplicado de 5×10^{-3} T, respectivamente.

En la Figura 3.23, se presentan los ciclos de histéresis a distintas temperaturas y, las curvas ZFC-FC para las muestras I-ZFO1 y I-ZFO2. En los ciclos de la muestra I-ZFO1, se observa al menos una componente con orden de largo alcance probablemente ferrimagnética con una temperatura de Curie mucho mayor que 300 K. Esto se refleja en la poca variación de M_S con la temperatura observada en los ciclos y en las curvas ZFC y FC. El ciclo a 10 K presenta una asimetría (H_C negativo es mayor que el positivo) y una alteración de la rama desmagnetizante que indica la presencia de una componente

magnética con otra coercitividad. Es probable que esta nueva componente esté acoplada magnéticamente, motivo por el cual se origina la asimetría. Por otra parte, el brusco aumento de M alrededor de los 10 K en la curva ZFC que se muestra con más detalle en el recuadro de la Figura 3.23(b), indica que ocurre una transición antiferromagnética alrededor de esa temperatura. Esta temperatura es del orden de la T_N de la ferrita de Zn.

Los ciclos y las curvas ZFC-FC correspondientes a I-ZFO2, son característicos de sistemas superparamagnéticos: coercitividad, remanencia prácticamente nulas y presencia de una temperatura de bloqueo e irreversibilidad en la dependencia con la temperatura ($T_{bif} = 152$ K y una $T_b = 90$ K.)

La diferencia en la respuesta magnética de las muestras, es acorde con las características estructurales presentadas anteriormente. La muestra I-ZFO1 debido a su estequiometría rica en Fe tiene una mezcla de una ferrita con una estructura espinela invertida y magnetita. Esta última fase es la más abundante. La muestra I-ZFO2, si bien presenta estructura espinela normal probablemente debido a que el tamaño de grano es nanométrico aparecen espines descompensados que dan momentos netos en las nanopartículas. Este sería el origen del superparamagnetismo.

Las curvas M vs H a diferentes temperaturas y las curvas ZFC-FC correspondientes a la película G-ZFO, se presentan en la Figura 3.24 (e) y (f), respectivamente. De las curvas M vs H , se observa que a medida que la temperatura disminuye, desde ambiente a 50 K, la magnetización, remanencia y coercitividad aumentan (100 y 50 K). A 10 K, disminuye M_S y se observa cierta asimetría en el ciclo indicando acoplamiento entre componentes magnéticas diferentes. En las curvas ZFC-FC se observa irreversibilidad con una T_{bif} próxima a los 300 K y $T_b \sim 175$ K.

Además, hay una inflexión en la curva ZFC alrededor de los 100 K comparable a lo que se ha observado en sistemas donde se produce un orden antiferromagnético. Dado

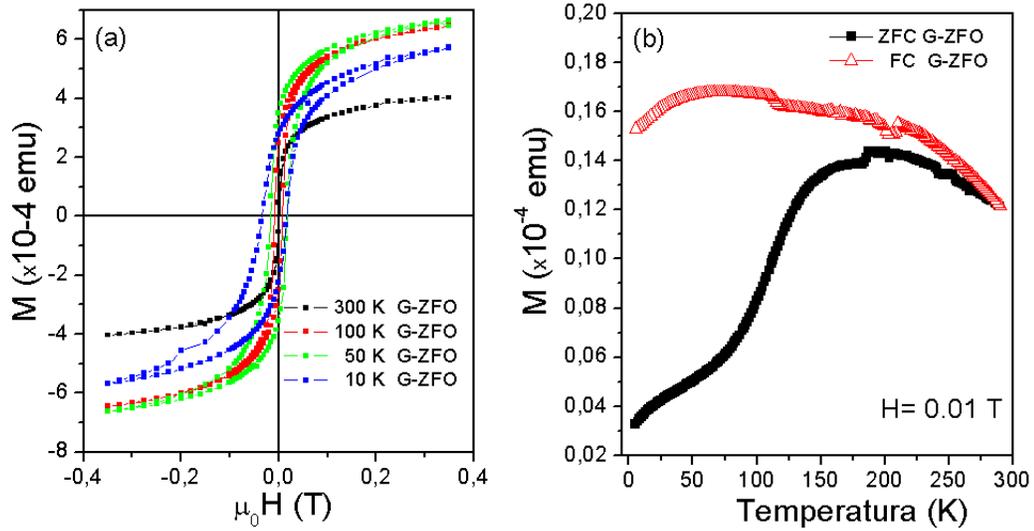


Figura 3.24: Ciclos (a) M vs H a 300 – 100 – 50 y 10 K y (b) curvas M vs T (ZFC-FC) para la muestra G-ZFO1. Las curvas ZFC-FC fueron tomadas aplicando un campo de 0.01 T. No fue descontada la contribución del sustrato.

que en esta muestra, los entornos de Zn y Fe eran similares a los de la ferrita de Zn normal, en esta muestra ocurre algo parecido a lo observado en I-ZFO2, presentándose una mezcla de los ordenamientos del Fe en la fase ZFO (60 %) y en este caso maguemita (40 %) como se indica en la Figura 3.24 (f).

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

En la Figura 3.25(a) se observa los espectros XANES en el borde $L_{2,3}$ -Fe de la muestra I-ZFO1 y en (b) se presentan la señal XMCD de las muestras I-ZFO1 e I-ZFO2. En acuerdo con las medidas de magnetometría se observa una mayor señal dicroíca en la muestra I-ZFO1. Por medio de la relación de las intensidades relativas I_{B2}/I_A que indican la fracción de átomos de Fe en sitios A y B y retomando los resultados publicados por Brice-Profeta et al. [17] y C. E. Rodríguez Torres et al. [12], se obtuvo la relación X_{B2}/X_A , la cual indica las contribuciones magnéticas relativas de los Fe_B^{3+} y Fe_A^{3+} para la señal XMCD [18, 17]. Sin embargo, las relaciones X_{B2}/X_A son similares entre las

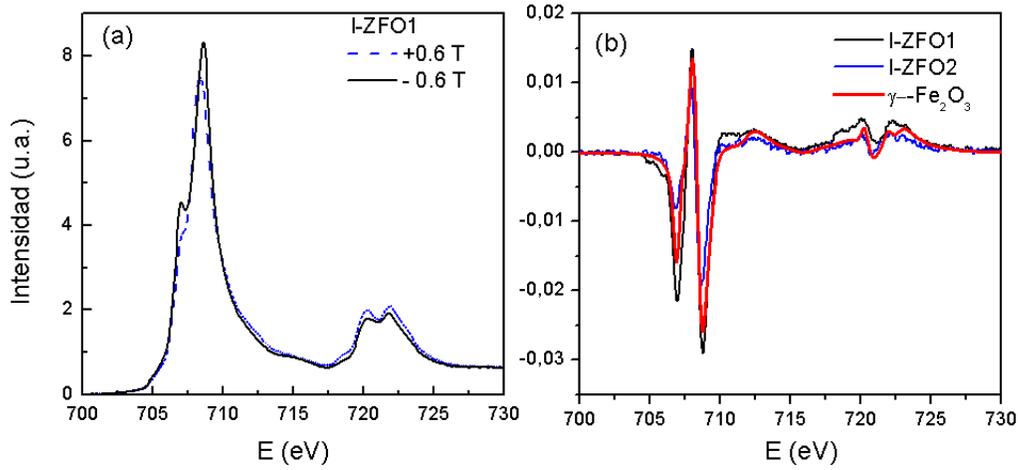


Figura 3.25: (a) Espectros XANES en el borde $L_{2,3}\text{-Fe}$ y (b) señal XMCD para las muestras I-ZFO1 e I-ZFO2 y maguemita.

muestras I-ZFO1 Y I-ZFO2, las cuales son presentadas en la Tabla 3.5. Teniendo en cuenta el carácter superficial de la señal XMCD, estaría indicando un estado de inversión superficial en la muestra I-ZFO2.

Muestra	$ I_{B2} /I_A$	I_{B1}/I_{B2}	$ X_{B2} /X_A$
	[u.a.]	[u.a.]	[u.a.]
I-ZFO1	1.95	0.74	1.78
I-ZFO2	2.05	0.43	1.79
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.91	0.59	1.76
Fe_3O_4	1.5	1.09	1.57

Tabla 3.5: Parámetros de la señal XMCD de las muestras I-ZFO1 e I-ZFO2.

3.3. Conclusiones

- Se obtuvieron, por pulverización catódica y a partir del método de multicapas, películas delgadas de ferrita de zinc con crecimiento epitaxial sobre sustratos de

MgO con un espesor aproximado a 100 nm.

- La topografía de la muestra presenta formaciones superficiales tipo cordilleras, las cuales aumentan en función del número de capas Fe-O/ZnO.
- Respecto a la homogeneidad de las muestras, se logró identificar variaciones de la composición de las mismas, en función de la relación Fe/Zn, obtenidos por EDS y SRTEM, como también procesos de interdifusión en la zona de interface película-sustrato de los átomos de Zn.
- Los cambios presentados en la distribución de los átomos de Fe y Zn en las muestras, y la respuesta magnética de las mismas, pueden relacionarse dado que las muestras ZFO5 y ZFO10, que presentaron una relación $Fe/Zn > 2$ (enriquecimiento de Fe), a causa de una mayor interdifusión de Zn en la zona película-Sustrato y segregación superficial de Zn, a su vez tuvieron una mayor respuesta magnética. Por el contrario, la muestra ZFO20, que presentó una relación un poco menor a la esperada, con un enriquecimiento de Zn mayoritariamente, presenta características magnéticas semejantes a la $ZnFe_2O_4$ micrométrica. Estas diferencias en la homogeneidad de la composición en las muestras, también fue observada por medio del análisis de XAS, donde se identificaron diferentes tipos de cambio a nivel local de los entornos de los átomos del Zn y el Fe en medidas de toda la película y medidas superficiales.
- Gracias al análisis comparativo entre los espectros XANES experimentales y los espectros simulados, se logra determinar la relación de los cambios estructurales y los magnéticos en las muestras. En la muestra ZFO20 se identificó la presencia de átomos de Zn en sitios B, la posible segregación de ZnO, y el rol de los efectos superficiales en la contribución magnética. Para las muestras ZFO10 Y ZFO20 se

pudo entender el origen del comportamiento SG, a partir de los cambios estructurales generados por la acomodación de los átomos de Fe y Zn a nivel de toda la muestra como a nivel superficial, promoviendo diferentes interacciones entre los átomos de hierro contribuyendo a éste tipo de comportamiento magnético.

- En cuanto al análisis comparativo de las muestras crecidas simultáneamente con un número total de 10 bicapas Fe-O/ZnO, se observó a nivel estructural como el tratamiento térmico en la muestra ZFO10a-TT, genera una mayor segregación de Zn en la superficie, lo cual al modificar el entorno de los átomos de Fe, aumenta la respuesta paramagnética respecto de la muestra.
- Por PLD, se crecieron películas delgadas de ferrita con tamaños de grano nanocristalinos.
- Las características de las muestras variaron en función de las condiciones de crecimiento, especialmente respecto a las condiciones de presión de oxígeno. La muestra crecida en vacío (I-ZFO1), resultó deficiente en Zn. Esto se debe a que el Zn presenta muy baja temperatura de evaporación a baja presión ($248\text{ }^\circ\text{C}$ a 10^{-4} Torr) y cómo el sustrato estaba a $450\text{ }^\circ\text{C}$, no se depositó. En esta muestra se tiene una mezcla de magnetita y ferrita de Zn invertida lo que origina la alta respuesta magnética de la misma
- La muestra I-ZFO2, presenta entornos para Fe y Zn similares a los que tienen en la ferrita normal. Sin embargo, presentan respuesta magnética característica de un superparamagneto ó *spin glass*. Esto estaría originado por el tamaño nanométrico de los granos. Al tener partículas nanométricas, quedan espines sin compensar, originando un momento neto dentro de la partícula. La superficie de la película presenta inversión catiónica.

- La muestra G-ZFO, presentó la mayor respuesta magnética, sin embargo no es a causa de la inversión catiónica, dado que los átomos de Zn presentaron el entorno esperado para la ferrita normal, en este caso por la presencia de un porcentaje de maguemitita y contribuciones a partir de los tamaños de grano nanométricos.

Bibliografía

- [1] M. E. Fisher. *Philos. Mag. p.1731, 1962*, 7:1731, 1962.
- [2] E. L. Salabas, A. Ruplecker, F. Kleitz, F. Radu, and F. Shüth. *Nanoletters*.
- [3] E. Winkler, R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, and D. Fiorani. *Physical Review B*.
- [4] P Nordblad, L Lundgren, and L Sandlund. Field Dependence of the Remanent Magnetization in Spin Glasses. 3(2):235, jan 1987.
- [5] M. J. Benitez, O. Petravic, E. L. Salabas, F. Radu, H. Tüysüz, F. Schüth, and H. Zabel. Evidence for Core-Shell Magnetic Behavior in Antiferromagnetic Co₃O₄ Nanowires. 101(9):097206, aug 2008.
- [6] M. J. Benitez, O. Petravic, H. Tüysüz, F. Shüth, and H. Zabel. *Phys. Rev. B*, 83:134424, 2011.
- [7] S. J. A. Figueroa and S. J. Stewart. First XANES evidence of a disorder-order transition in a spinel ferrite compound: nanocrystalline ZnFe₂O₄. 16(1):63, jan 2009.
- [8] J. M. Ramallo López S. G. Marchetti J. F. Bengoa R. J. Prado y F. G. Requejo S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa. Cationic exchange in nanosized znfe₂o₄ spinel

- revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. *Phys. Rev. B*, 75:073408, 2007.
- [9] O Bunău and Y Joly. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. 21(34):345501, aug 2009.
- [10] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka. *Physical Review B*, 75:174443, 2007.
- [11] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis,hephaestus:data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifffit.
- [12] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. 89(10):104411, 2014.
- [13] Morten K. Rasmussen, Adam S. Foster, Berit Hinnemann, Filippo F. Canova, Stig Helveg, Kristoffer Meinander, Natalia M. Martin, Jan Knudsen, Alina Vlad, Edvin Lundgren, Andreas Stierle, Flemming Besenbacher, and Jeppe V. Lauritsen. Stable Cation Inversion at the MgAl_2O_4 (100) Surface. 107(3):036102, jul 2011.
- [14] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo López, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, and F. G. Requejo. Cationic exchange in nanosized ZnFe_2O_4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. 75(7):073408, feb 2007.
- [15] V. Blanco-Gutiérrez, F. Jiménez-Villacorta, P. Bonville, Mariía J. Torralvo-Fernández, and R. Sáez-Puche. X-ray Absorption Spectroscopy and Mossbauer

Spectroscopy Studies of Superparamagnetic ZnFe_2O_4 Nanoparticles. 115(5):1627, feb 2011.

- [16] J. Depeyrot J. Mestnik-Filho G. J. da Silva F. A. Tourinho y R. Perzynski J. A. Gomes, G. M. Azevedo. ZnFe_2O_4 nanoparticles for ferrofluids: A combined xanes and xrd study.
- [17] Sandrine Brice-Profeta. *Etude de l'ordre chimique et magnétique des oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [18] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B.T. Thole, and G. A. Sawatzky. $L_{2,3}$ x-ray-absorption edges of d compounds: K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} , and Ti^{4+} in o_h (octahedral) symmetry.

Capítulo 4

Polvos de ZnFe_2O_4

En este capítulo se presenta un estudio del rol de las vacancias de oxígeno en las propiedades magnéticas de ZnFe_2O_4 . En un trabajo previo se observó que la existencia de vacancias de oxígeno en películas delgadas crecidas por ablación láser en baja presión parcial de oxígeno generaba ferrimagnetismo a temperatura ambiente [1]. Se comprobó que las vacancias de oxígeno inducen orden ferrimagnético en dicho sistema. Sin embargo, dado el carácter nanométrico de los mismos, también se tenía inversión catiónica por lo que diferenciar el aporte al orden magnético de vacancias e inversión se hacía difícil. Por esta razón, para este estudio se eligió un sistema volumétrico (polvos micrométricos) al cual se le hizo tratamientos térmicos en vacío a distintas temperaturas para generar vacancias y estudiar el comportamiento magnético.

4.1. Muestras Estudiadas

Los polvos de ferrita de zinc de partida se sintetizaron a partir de mezclas estequiométricas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO utilizando métodos cerámicos para la síntesis [2]. Posteriormente, los mismos se trataron térmicamente durante 4 horas en vacío dinámico de

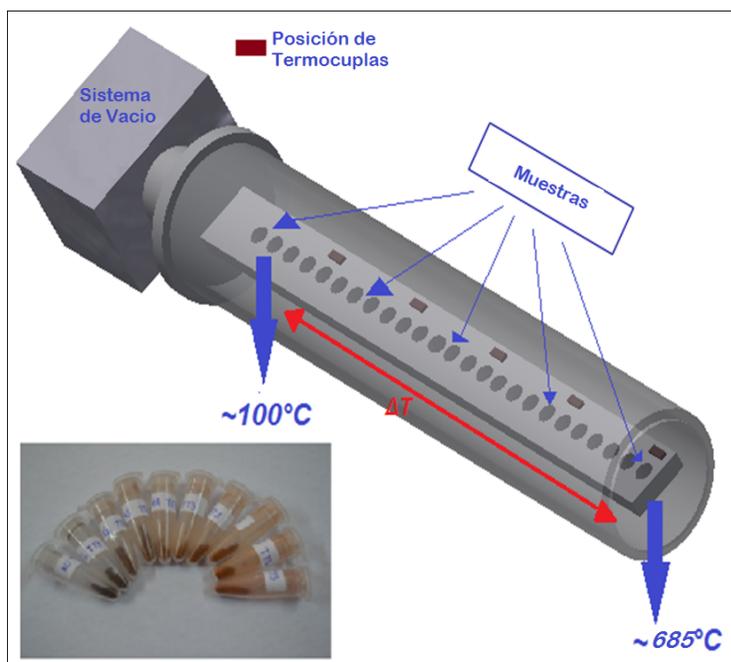


Figura 4.1: Esquema del sistema experimental utilizado para el tratamiento térmico de los polvos de ferrita de ZnFe_2O_4 . En la fotografía ubicada en la parte inferior izquierda, se muestra la coloración de las muestras luego del tratamiento, en función de la temperatura de tratamiento, siendo la más rojiza la muestra de partida y la más oscura, la del tratamiento a mayor temperatura.

$\sim 1.5 \times 10^{-4}$ Torr a diferentes temperaturas. Estos tratamientos fueron realizados en un horno tubular (ver Figura 4.1), en el cual se estableció un gradiente de temperatura. El sistema experimental utilizado permitió realizar el tratamiento térmico a diferentes muestras de una manera simultánea bajo condiciones de atmósfera constantes. De esta manera, se prepararon dos conjuntos de muestras: *Serie I*: corresponde a aquellas muestras sometidas a tratamiento térmico en un rango entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$ y, la *Serie II*: grupo de muestras tratadas entre $240\text{ }^\circ\text{C}$ y $685\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe señalar que ambos tratamientos se solapan en un rango de temperaturas (entre 240 y 450°C). En lo sucesivo las muestras se llamarán ZFO-T (T: temperatura de tratamiento) y ZFO-P al polvo precursor.

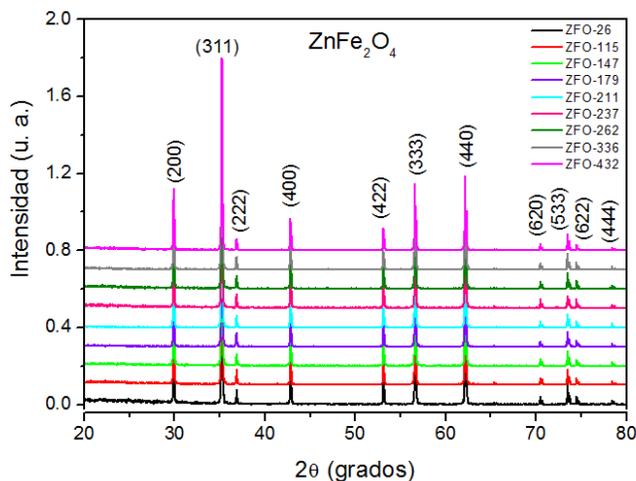


Figura 4.2: Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la serie I, en un rango entre $20^\circ - 80^\circ$.

4.2. Resultados y Discusión

4.2.1. Caracterización Estructural

Los patrones de difracción de rayos X para la serie I, fueron tomados a temperatura ambiente entre 20° a 80° y un paso de 0.02° en el Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios-LANADI. Las muestras de la serie II, fueron medidas en la línea XRD del Laboratorio de Luz Síncrotron de Brasil. Estos datos fueron colectados con un monocromador de rayos X, $\lambda = 1.24106 \text{ \AA}$ entre un rango de 8° a 90° , con un paso de 0.005° . En todos los DRX, aparecen las reflexiones correspondientes a la ferrita de Zn, correspondiente al grupo cristalográfico Fd3m, con un parámetro de red $a = 8.441 \text{ \AA}$ (PDF 821042). No se observa cambio apreciable en los parámetros de red producto de los tratamientos térmicos. En ninguna de las series se identificaron otras fases segregadas como resultados del tratamiento térmico como se observa en la Figura 4.2, donde se presentan las muestras más representativas.

La Figura 4.3 presenta los espectros XANES en el borde K-Zn (a) y K-Fe (b), para

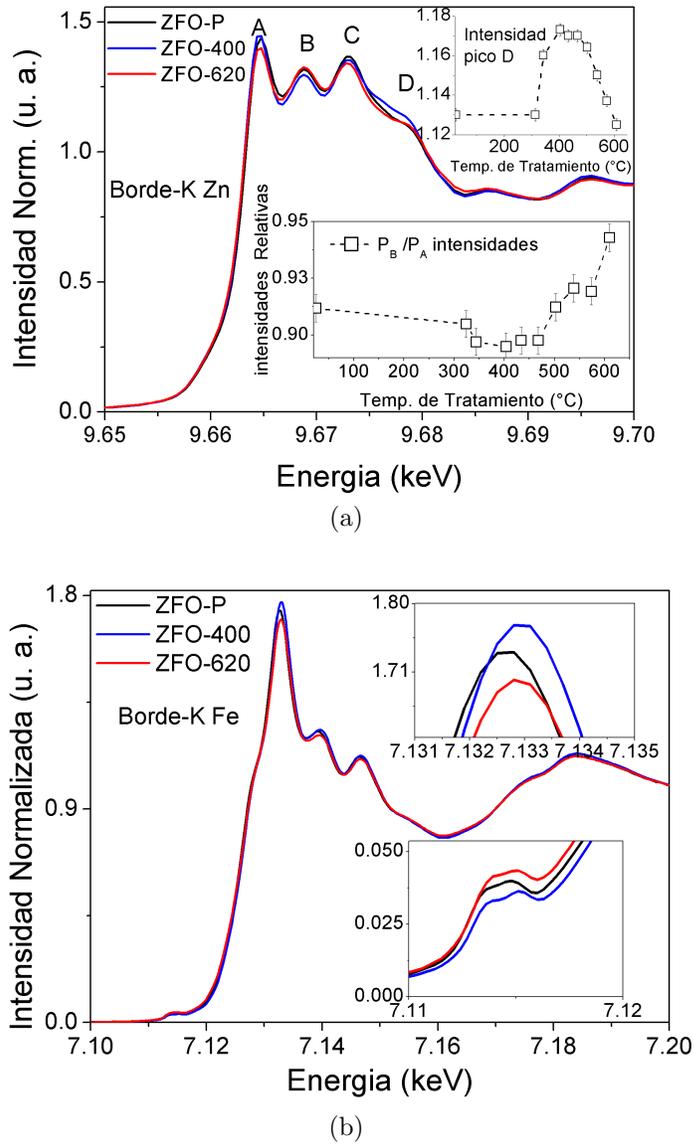


Figura 4.3: Espectros XANES en el borde K-Zn (a) y el K-Fe (b). El recuadro superior en (a) indica la variación de la intensidad del pico D en función del T_T y, el inferior la relación de las intensidades de los picos B y A respecto a T_T . En el Borde del Fe (b) el recuadro superior e inferior, presentan en más detalle las variaciones de la intensidad en la línea blanca y la zona del pre-pico, respectivamente.

las muestras ZFO-620, ZFO-408 y ZFO-P. En el caso de los espectros XANES en el borde K-Zn, las muestras presentan el perfil característico de una espínela normal, en la cual se identifican los tres picos A, B, y C, en 9665, 9669 y 9673 eV, respectivamente y un hombro en 9678 eV, observándose cambios muy pequeños en las intensidades relativas de los picos. En el recuadro inferior, se puede observar la variación en la intensidad relativa de los picos A y B, en función de la temperatura de tratamiento (T_T), en el inserto superior, los cambios en la intensidad del hombro D. La relación P_A/P_B disminuye hasta una $T_C = 400$ °C y, aumenta a temperaturas mayores. En el caso de D, encuentra su máximo en esta temperatura. La disminución en la relación P_A/P_B ; así como también los cambios presentados en la intensidad de D, serían indicadores de cierto grado de inversión en la muestra de partida (ZFO-P), la cual desaparece después del tratamiento térmico a temperaturas cercanas a 400° C.

En cuanto a los espectros en el borde K-Fe, también se observan pequeños cambios en la intensidad relativa del primer pico de la línea blanca (recuadro superior) y en el pre-pico (recuadro inferior). El cambio presentado por las intensidades en los espectros de la muestra precursora y la tratada a 368⁰C son consistentes con la desaparición de la inversión.

Lo anterior esta en acuerdo con los resultados observados en la caracterización magnética y el análisis del cambio de los parámetros hiperfinos en función de la T_T , los cuales se presentan a continuación.

Espectroscopía Mössbauer

Por medio de Espectroscopía Mössbauer, se analizaron los cambios en los parámetros hiperfinos de las muestras de las series I y II. Los espectros Mössbauer (EM) fueron tomados a temperatura ambiente. Para todas las muestras los EM presentaron un doblete simétrico, como se muestra en la Figura 4.4 para las muestras ZFO-P y ZFO-619.

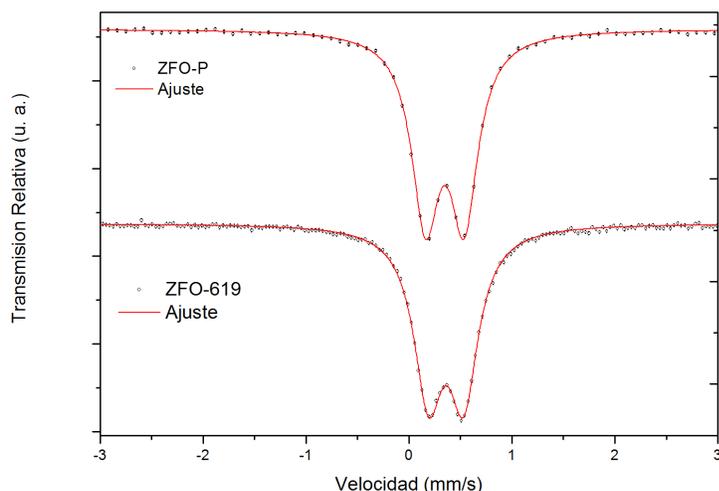


Figura 4.4: Espectros Mössbauer para las muestras ZFO-P (arriba) y ZFO-619 (abajo). La línea roja corresponde al ajuste realizado.

Todos los espectros se ajustaron asumiendo un solo sitio cuadrupolar por medio de una distribución gaussiana de lorentzianas.

En el caso de la muestra ZFO-P el corrimiento isomérico (IS) y el desdoblamiento cuadrupolar (QS) fueron de 0.347_1 mm/s y 0.375_1 mm/s, respectivamente. Estos valores son ligeramente diferentes a los reportados para la $ZnFe_2O_4$ pristina, $IS = 0.350_6$ y $QS = 0.333_1$ mm/s [3]. La Figura 4.5 presenta la variación del IS y QS en función de la temperatura de tratamiento de las muestras, además se puede ver el buen acuerdo entre los parámetros hiperfinos obtenidos para ambas series. Se puede observar que los parámetros no cambian hasta 250 °C. A partir de esta temperatura IS aumenta y QS disminuye hasta que alrededor de los 225 °C los valores coinciden con los valores reportados para la $ZnFe_2O_4$ pura ([3], valores indicados por las líneas punteadas en la Figura 4.5). Por otra parte, para $T_T > 400$ °C, tanto el IS como el QS se incrementan, siendo más notorio para el caso del IS .

Esta variación en los parámetros hiperfinos, indican que la muestra de partida no es perfecta, tiene algún grado de defectos, que se recuperan con el tratamiento a tem-

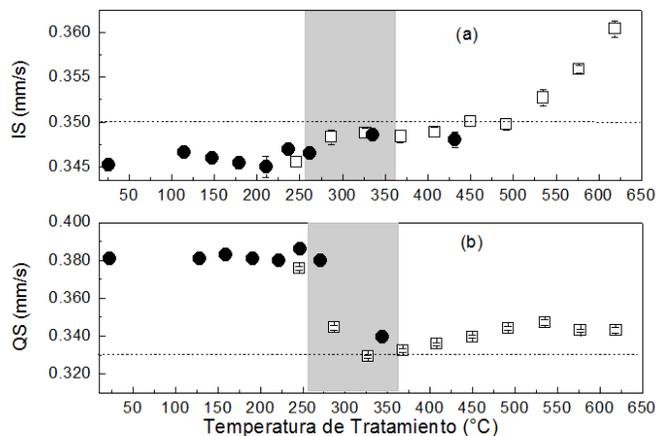


Figura 4.5: Corrimiento Isómero (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS), obtenidos a partir de los ajustes de los espectros Mössbauer en función de la temperatura de tratamiento. Los puntos negros corresponden a la Serie I, los cuadrados vacíos corresponden a la Serie II. La línea punteada indica los valores de referencia para el sistema ZnFe_2O_4 pristino [3]. La región sombreada indica el rango de temperatura donde se da un cambio en el grado de inversión de las muestras.

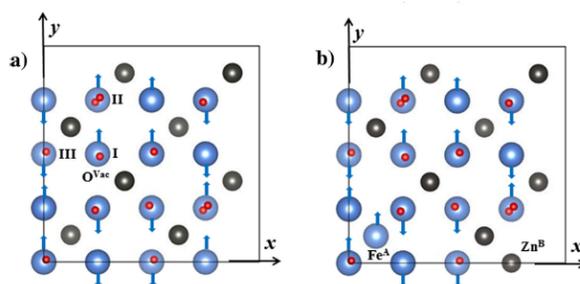


Figura 4.6: Estructura y ordenamiento magnético (a) ZnFe_2O_4 normal. O^{Vac} indica la ubicación de la vacancia de oxígeno, y I, II, III indican los átomos de Fe primeros vecinos de la vacancia. (b) ZnFe_2O_4 invertida (grado de inversión :1/16). Fe^A y Zn^B , indican la ubicación en sitio A y B (tetraédrico y octaédrico), para los átomos de Zn y Fe, respectivamente en la estructura. En ambos casos, los átomos de Fe, Zn y O son representados por esferas azules, gris oscuro y rojas, respectivamente.

Sistema	Sitio del Fe	Is	QS
		[mm/s]	[mm/s]
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4^*$	B	0.350 ₆	0.333 ₁
Normal	B	0.38	0.25 ₃
ZnFe_2O_4 +inversión catiónica	A	0.30	0.19
	B (valor promedio)	0.38	0.33
ZnFe_2O_4 + 1 Vacancia de oxígeno	B ₁ (cerca Vac de oxígeno)	0.83	2.20
	B ₂ (lejos aVac de oxígeno)	0.38	0.32

Tabla 4.1: Corrimiento Isomérico (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) calculados por métodos *ab-initio*. B₁ y B₂ corresponden al promedio de los valores IS y QS obtenidos, considerando los primeros 15 vecinos del Fe cercano a la vacancia de oxígeno (B₁) y otro átomo de Fe en la celda (B₂). * Los valores experimentales obtenidos a 300 K son incluidos para fines de comparación [3].

peraturas cercanas a 325 °C y que a temperaturas mayores a 400 °C sufren una nueva transformación estructural. Para identificar cuales son las modificaciones estructurales que dan lugar a los diferentes parámetros hiperfinos observados, se compararon estos valores con los calculados por métodos *ab-initio* por J. Melo Quintero [4, 5]. Un resumen de estos resultados se presenta en la Tabla 4.1. Los cálculos se hicieron suponiendo (1) inversión catiónica, con lo cual habría Fe en sitios A y B (2) vacancias de oxígeno, con lo cual todos los Fe están en sitio B, pero hay Fe cercanos y otros lejanos a la vacancia. Se observó que con la inversión disminuye el IS promedio (debido a que los Fe en sitios A presentan un IS menor) y se incrementa el QS, porque el QS promedio de los sitios B aumenta en presencia de inversión. Esto confirma la existencia de inversión en la muestra de partida que se evidenciaba en los resultados de XAS. Por otra parte, se evidenció, que la incorporación de vacancias de oxígeno produce el aumento de ambos (IS y QS), tal como ocurre en las muestras tratadas a temperaturas superiores a los 400 °C.

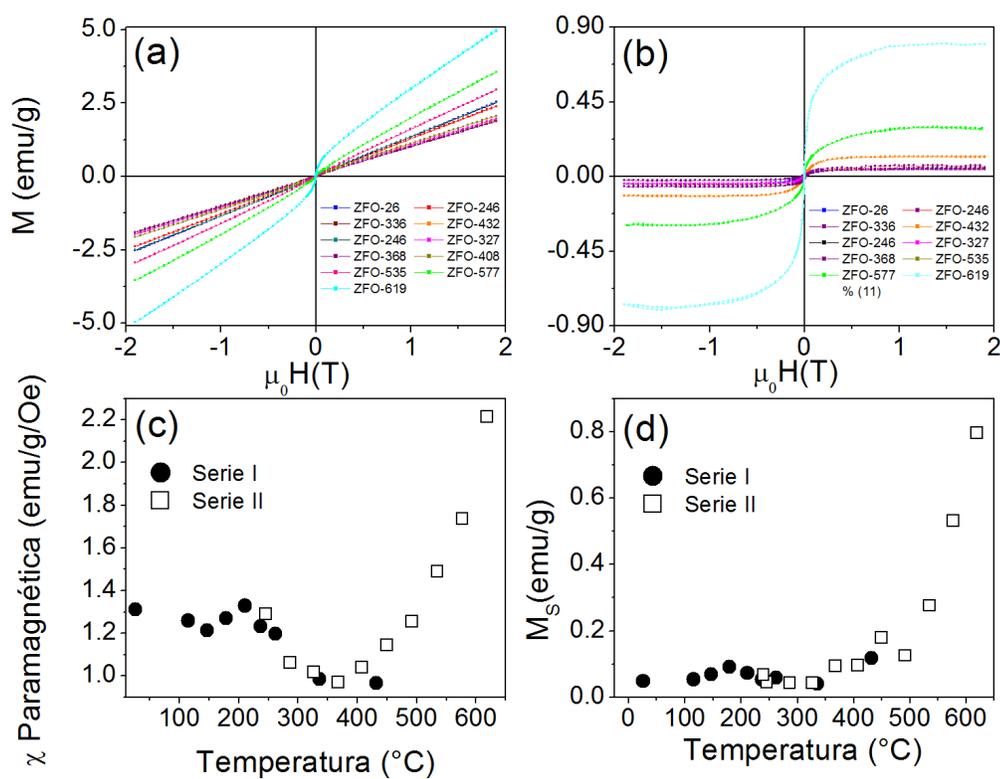


Figura 4.7: Ciclos M vs H tomados a temperatura ambiente de las serie I y II, (a) con la contribución paramagnética y (b) una vez descontada la misma. (c) Variación de la susceptibilidad paramagnética y (d) de la magnetización de saturación (M_S) en función de la temperatura de tratamiento.

4.2.2. Caracterización Magnética

Medidas VSM y SQUID

En la Figura 4.7(a), se pueden observar los ciclos M Vs H (magnetización vs campo aplicado) medidos en VSM a temperatura ambiente. En todos los casos, se observa la superposición de una componente lineal y una tipo ferromagnética (forma de S). En las muestras tratadas a temperaturas inferiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, la componente ferromagnética es muy pequeña. Esta componente se puede observar mejor, descontando la contribución paramagnética en todas las muestras. A partir de un ajuste lineal de la respuesta a alto campo de la curva de histéresis, se obtiene la susceptibilidad paramagnética (Figura 4.7(a)). En la Figura 4.7(b) se presentan las curvas una vez restada la componente lineal y en las Figuras 4.7(c) y (d) la evolución de la susceptibilidad paramagnética (χ_P) y la magnetización de saturación (M_S), con la temperatura de tratamiento. La susceptibilidad paramagnética disminuye en las muestras tratadas entre 200 y $350\text{ }^\circ\text{C}$, por encima de estas temperaturas de tratamiento, aumenta. Un comportamiento similar se observa en la magnetización de saturación, la cual se incrementa considerablemente en las muestras tratadas a más alta temperatura. En las Figuras 4.7(c) y 4.7(d), los puntos llenos representan los resultados de la Serie I y los cuadrados vacíos los de la Serie II. Se puede observar, también aquí, el buen acuerdo en los resultados entre las muestras de ambas series en el rango de temperaturas en que se solapan los tratamientos.

La Figura 4.8 presenta las curvas M vs. H tomadas a $300 - 100 - 10$ y 5 K correspondientes a las muestras tratadas ZFO-246, ZFO-368, ZFO-619 y, ZFO-P. La muestra de partida (ZFO-P) a 300 K presenta respuesta lineal al campo (paramagnética), con una pequeña contribución tipo-ferro (ver recuadro en la Figura 4.8(a)) que aumenta al disminuir la temperatura de medida alcanzando su máximo a 10 K y desaparece casi por completo a 5 K (por debajo de la temperatura de Néel). Lo mismo puede obser-

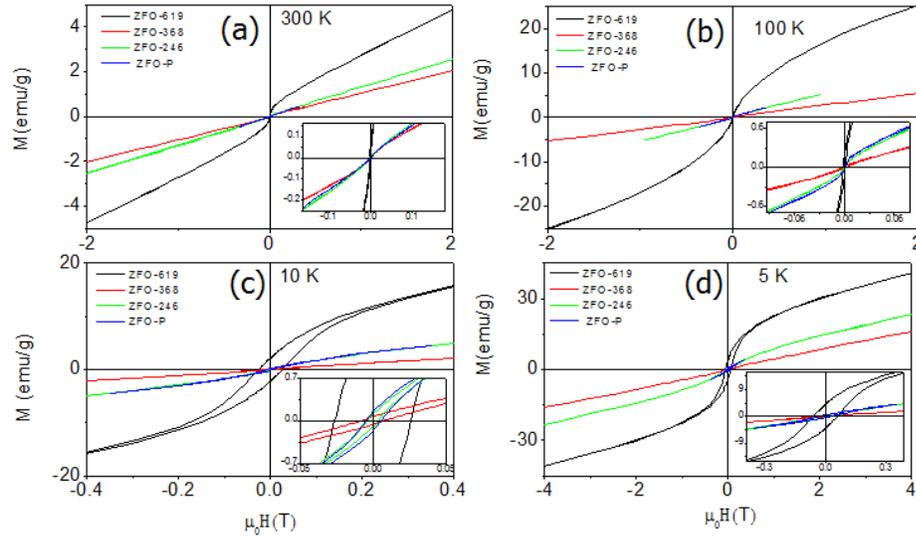


Figura 4.8: Ciclos M vs H tomados a 300 – 100 – 10 y 5 K de algunas muestras representativas de la serie II. En los recuadros inferiores se muestra una vista ampliada de la parte central.

varse en la ZFO-286. En la ZFO-368 la componente tipo-ferro es mucho menor que la de la muestra de partida (y que ZFO-268) en todo el rango de temperaturas. También la susceptibilidad paramagnética disminuye. Por último, en la ZFO-619 hay una importante contribución ordenada magnéticamente ya presente a temperatura ambiente que aumenta cuando disminuye la temperatura alcanzando un valor aproximado de 20 emu/g a 5 K. La coercitividad y remanencia a temperatura ambiente son casi nulas, comportamiento similar al de un sistema superparamagnético o vidrios de espín. A bajas temperaturas la coercitividad aumenta, registrándose valores de 0,027₁ y 0,151₁ T para 5 y 10 K, respectivamente.

En la Figura 4.9(a) se presentan las curvas ZFC-FC medidas con un campo aplicado de 50 Oe de algunas muestras representativas. Se observa que en todas las muestras las curvas ZFC-FC se separan a una cierta temperatura (temperatura de bifurcación T_{bif}) indicando una contribución magnética irreversible. En la Figura 4.9(b) se grafica la diferencia entre la magnetización FC y la ZFC. Se identifican dos zonas de irreversibilidad:

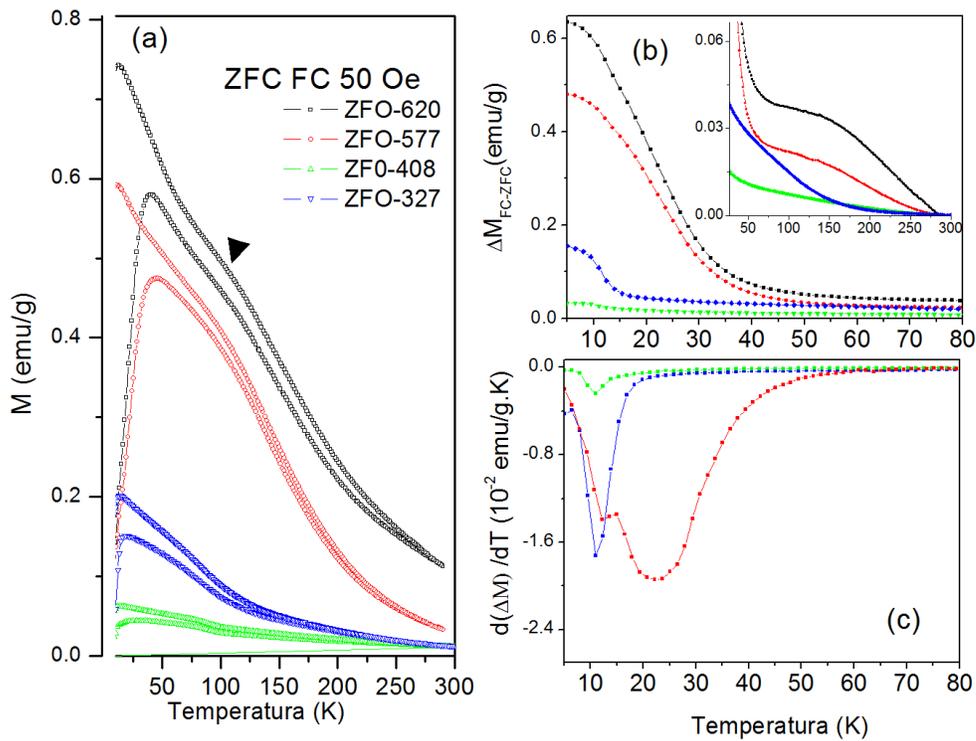


Figura 4.9: (a) Curvas ZFC-FC de algunas muestras representativas de la serie II, medidas con un campo aplicado de 50 Oe. (b) Diferencia entre las curvas FC-ZFC (ΔM_{FC-ZFC}) (c) Derivada de las curvas ΔM_{FC-ZFC} , para la identificación de procesos de irreversibilidad a bajas temperaturas en las muestras.

una para temperaturas inferiores a 50 K y otra que se dá entre 50 y 300 K (recuadro Figura 4.9(b)). La diferencia en la magnetización de la zona de bajas temperaturas es la contribución más importante en todas las muestras. En la Figura 4.9(c) se muestra las derivadas de las diferencias en magnetización que ayudan a distinguir distintos procesos que dan lugar a la irreversibilidad de la zona de bajas temperaturas. En todas las muestras se observa un mínimo (local o principal, según la muestra) en las derivadas en una temperatura que coincide con la T_N (alrededor de 11 K). En la muestras tratadas a temperaturas bajas (menores a 400 °C, curvas azules) la irreversibilidad alcanza su mínimo en una temperatura que coincide con la T_N (alrededor de 11 K). En la muestra tratada a 368 °C la irreversibilidad prácticamente desaparece y se observa también una disminución notable de los valores de magnetización (curvas verdes). Para las muestras tratadas a temperaturas superiores a 450 °C (curvas roja y negra) aparece una segunda contribución a la irreversibilidad que tiene su mínimo en la derivada alrededor de 22 K. La componente irreversible de alta temperatura (entre 50 y 300 K) es mucho menor que la de baja temperatura, es más importante en las muestras tratadas a alta temperatura y prácticamente desaparece en la muestra tratada a 368 °C.

En resumen, se puede observar que la muestra de partida, contrariamente a lo esperado teniendo en cuenta que se fabricó por métodos de equilibrio presenta una componente ferrimagnética muy pequeña detectada en todo el rango de temperaturas de medida (entre 5 y 300 K). Se distinguen dos zonas (de temperaturas de tratamiento) en las cuales ocurren procesos distintivos. Entre ambiente y 400 °C, disminuye la magnetización de saturación, la susceptibilidad paramagnética y la irreversibilidad de los procesos. En la muestra tratada a 368 °C desaparece casi por completo la componente ferrimagnética a temperatura ambiente y por debajo de 10 K es un antiferromagneto perfecto. Para tratamientos a temperaturas superiores a 450 °C aumentan la saturación, la susceptibilidad paramagnética y la irreversibilidad. La coercitividad y remanencia aumentan

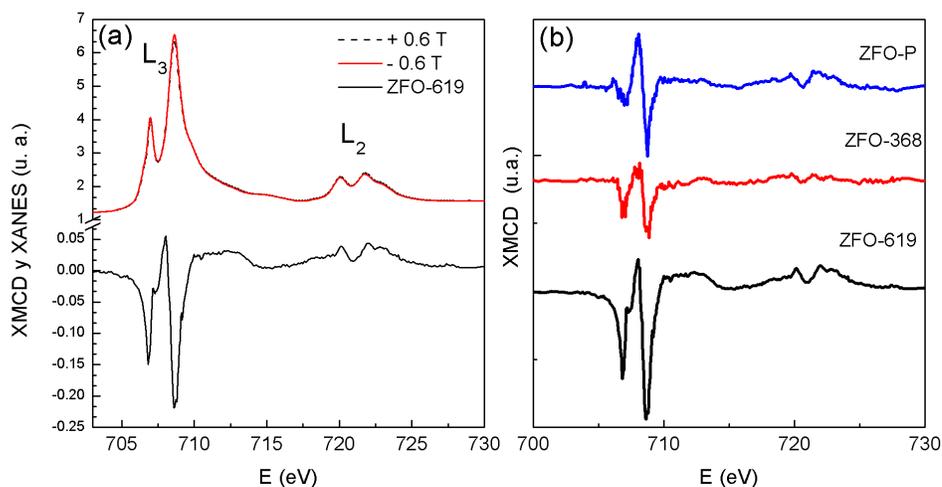


Figura 4.10: Medidas de absorción de rayos x en el borde $L_{2,3}$ del Fe. (a) Espectros XANES y señal de dicroísmo para la muestra ZFO-619. (b) Señales de dicroísmo circular magnético para las muestras ZFO-P, ZFO-368 y ZFO-619.

cuando disminuye la temperatura de medida.

Del análisis de las curvas ZFC-FC se pueden diferenciar tres procesos magnéticos que ocurren en rango de temperatura de medidas diferentes. El de más baja temperatura está directamente relacionado con la temperatura de orden antiferromagnéticos, está presente en todas las muestras (aún en la de partida) pero tiene mínima magnitud en la muestra tratada a 368 °C. El siguiente (temperaturas menores 60 K) aparece en muestras tratadas a alta temperatura (mayores a 450 °C), tiene su máxima velocidad de cambio alrededor de 22 K y desaparece la irreversibilidad alrededor de 58 K. Por último, una zona de alta temperatura (entre 50 y 300 K) que también es más importante en las muestras tratadas a alta temperatura.

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

La preferencia de los iones Zn^{2+} por ocupar los sitios tetraédrales y de los iones Fe^{3+} por los sitios octaédrales, y los cambios que se pueden presentar en esta distribución relacionados al procesos de síntesis, convierten las medidas de la señal de XMCD, en

una herramienta de gran utilidad. Esta técnica permitió analizar la contribución de los iones de Fe según su distribución en la estructura espínela, distinguiendo entre las posiciones tetraédrales y octaédrales de los iones de Fe^{3+} , como también sus estados de oxidación (incluyendo estados mixtos), como se mencionó en el Capítulo 2. Las medidas de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), en los bordes $L_{2,3}$ del Fe se realizaron a temperatura ambiente en la línea PGM del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil. Los espectros de absorción fueron normalizados por la intensidad incidente de los rayos x. La Figura 4.10(a) presenta los espectros de absorción en los bordes $L_{2,3}$ del Fe y la señal de dicroísmo, para la muestra ZFO-619. La Figura 4.10(b), presenta las señales de dicroísmo para las muestras ZFO-P, ZFO-368 y ZFO-619, de arriba hacia abajo. Para todas las muestras se reconocen tres picos principales en el XMCD, dos de ellos negativos (706.83 y 708.63 eV) y uno positivo (708.03 eV) que corresponden a una coordinación octaédrica y tetraédrica para los iones de Fe, respectivamente. La presencia de los dos picos negativos, indican la alineación de los Fe^{3+} octaédricos en paralelo con el campo aplicado. En el caso de los Fe^{3+} tetraédricos correspondientes al pico positivo, indica una alineación antiparalela al campo aplicado. Las señales dicroícas de todas las muestras, fueron normalizadas por el área de los espectros XANES en el rango de energía de 700 – 730 eV. El XMCD de la ZFO-P presenta una señal considerable proveniente de Fe^{+3} en sitio A lo que confirma que en la muestra de partida hay cierto grado de inversión. No hay que olvidar que dado que los XMCD fueron medidos en el modo de detección de electrones, la información proviene de no más de 5 nm de profundidad, es una técnica sensible a la superficie por lo que la inversión probablemente ocurra en la superficie de la partícula. Luego del tratamiento a 368 °C, el pico correspondiente a Fe en sitios A prácticamente desaparece, confirmando la desaparición de la inversión tal como se evidenciaba de los resultados mostrados anteriormente. En la muestra tratada a la temperatura más alta (ZFO-619), aumenta significativamente la señal proveniente de Fe

en sitios B alineados en la dirección del campo aplicado. Esto confirma que el aumento de la magnetización se debe a que hay más Fe en sitios B acoplados ferromagnéticamente. Lo mismo fue observado en películas delgadas crecidas en una atmósfera pobre en oxígeno [6].

Estos cambios en la intensidad de las señales de dicroísmo en las muestras, están acordes con lo observado anteriormente, indicando un proceso de pérdida de inversión en la muestra de partida (ZFO-P) y un aumento de la señal magnética en la muestra tratada a mayor temperatura (ZFO-619).

Medidas de Suceptibilidad AC

Las medidas de las componentes en fase χ' y fuera de fase χ'' de la susceptibilidad AC, fueron tomadas en un rango de temperaturas entre 13 y 325 K, aplicando un campo de 1 Oe y en un rango de frecuencias de 50 Hz a 10 kHz (Figura 4.11). Un máximo bien definido aparece en ambas componentes χ' y χ'' a diferentes temperaturas T'_B y T''_B . El máximo absoluto en la componente en fase χ' , coincide con la aparición del punto de inflexión en χ'' . En acuerdo con lo observado en las medidas ZFC-FC, ambas componentes de la susceptibilidad decrecen en las muestras tratadas entre 300 y 400 °C y luego aumentan para tratamiento a mayores temperaturas.

La temperatura del pico se corre hacia valores mayores cuando aumenta la frecuencia de medida (ver Figura 4.12). A partir de las variaciones de la temperatura del pico con la frecuencia se puede determinar el proceso que da lugar a la irreversibilidad magnética (vidrios de espín ó spin glass, vidrio de mono-dominio o superparamagnetismo). Si se observa con detenimiento, para algunas muestras se distinguen al menos dos contribuciones magnéticas en la medida de susceptibilidad (dos picos no resueltos). Por esta razón, el análisis del corrimiento de temperatura de pico se realizó considerando dos

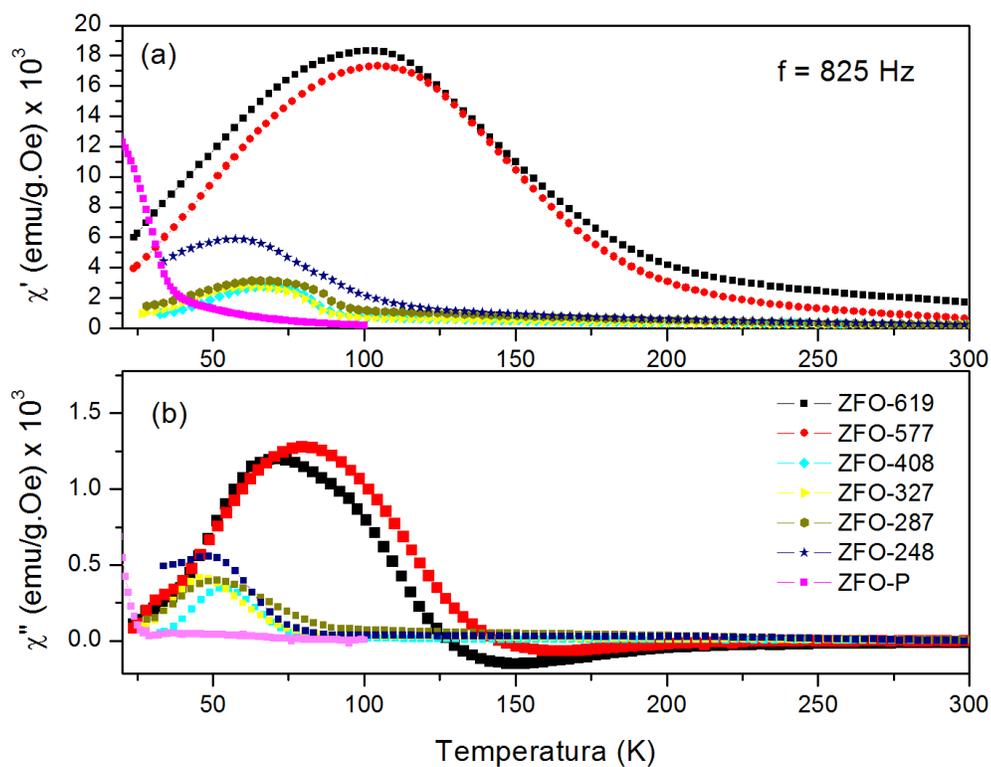


Figura 4.11: Componente χ' , de la susceptibilidad AC para algunas muestras representativas medidas a una frecuencia de 825 kHz

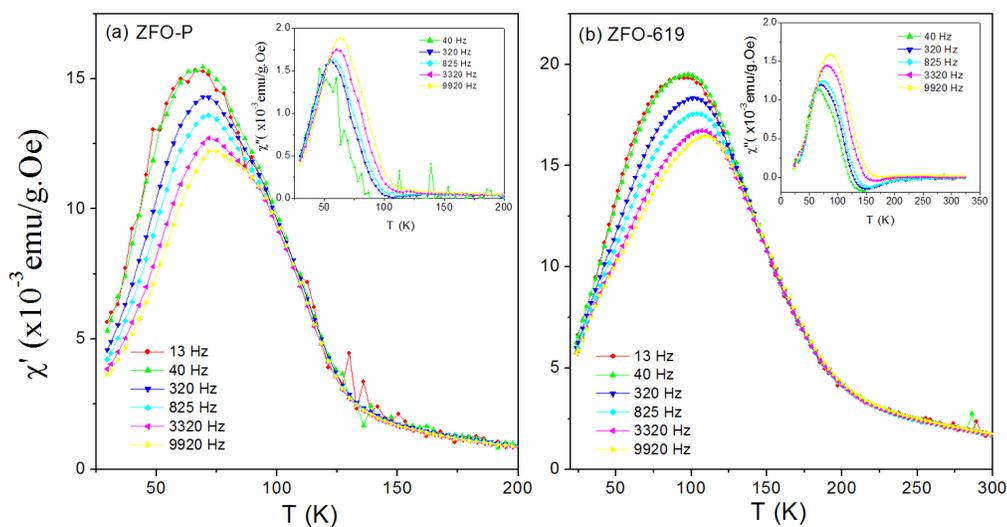


Figura 4.12: Componentes χ' y χ'' , de la susceptibilidad AC para las muestra de referencia ZFO-P y ZFO-619, a diferentes frecuencias.

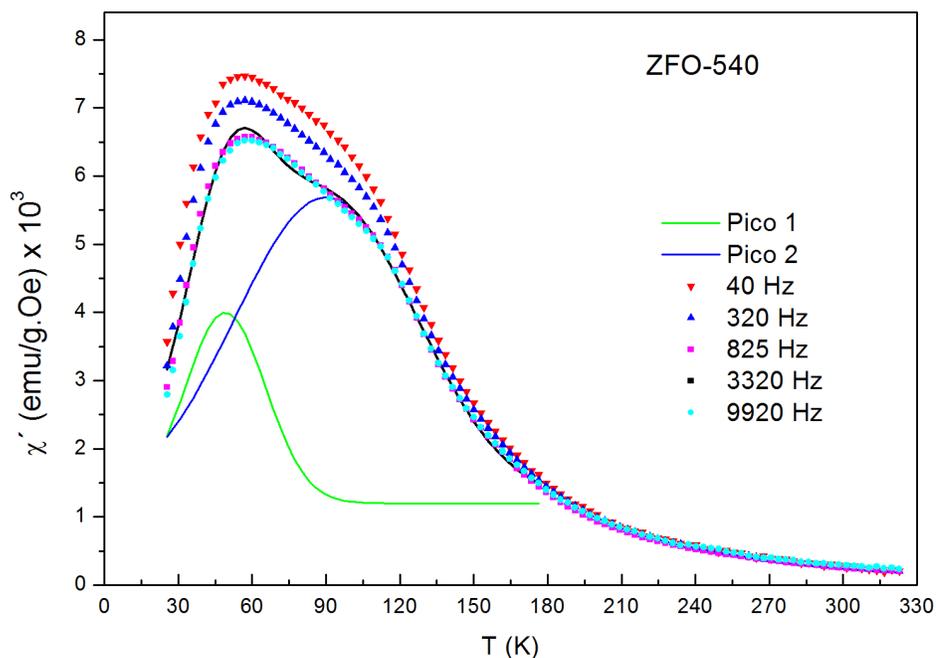


Figura 4.13: Suceptibilidad AC para la muestra ZFO-540, la línea sólida indica el ajuste realizado para la determinación de las dos contribuciones magnéticas presentes en la muestra.

contribuciones y se ajustaron las curvas χ' con dos picos, (pico 1 and pico 2, en Figura 4.13). En la Figura 4.14(a) se grafica la temperatura del máximo (extrapolada a 1 Hz) cómo función de la temperatura de tratamiento. La muestra de partida, presenta dos componentes, una con T máxima próxima a 60 K (puntos llenos) y otra minoritaria centrada en 90 K (puntos vacíos). Ambas componentes están presentes en las muestras tratadas a temperaturas inferiores a 250 °C. En las muestras tratadas entre 250 y 450 °C, la susceptibilidad decrece notablemente (Figura 4.11) y persiste una única componente con temperaturas de pico entre 50 y 60 K (Figura 4.14(a)). Para temperaturas de tratamiento superiores a 500 ° tanto la susceptibilidad cómo la temperatura del máximo de la componente mayoritaria se incrementan conforme aumenta la temperatura de tratamiento.

Para analizar que estructura magnética da lugar al corrimiento de la temperatura

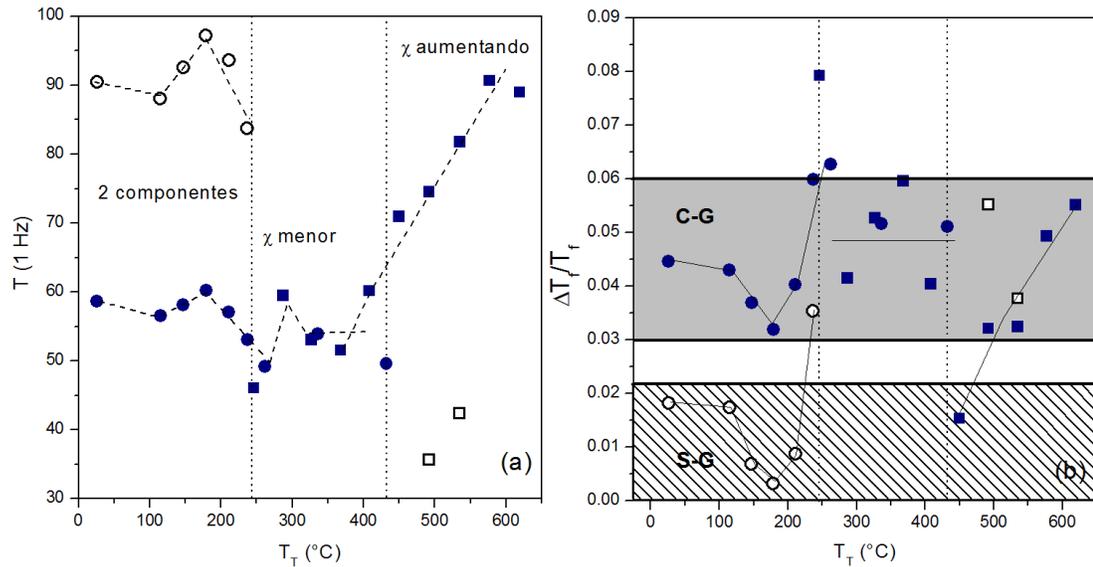


Figura 4.14: (a) Temperatura del máximo de la componente χ' de la susceptibilidad AC (extrapolada a 1 Hz) en función de la temperatura de tratamiento. (b) Clasificación del comportamiento magnético de las muestras a partir de la determinación del parámetro p .

de pico con la frecuencia se determinó $p = \Delta T_{max} / T_{max}$ por década de frecuencia. Este parámetro permite clasificar de forma aproximada la respuesta magnética dinámica de un material debido a un ordenamiento magnético (superparamagnético, vidrio de dominios (CG) o de vidrio de espín (SG)), por medio del desplazamiento relativo de la temperatura T_{max} por década de frecuencia [7]. Para vidrios de espín (se espera que p varíe entre 0.005 y 0.02, para sistemas donde haya interacción entre clusters entre 0.03 y 0.06, y por último para clusters independientes (superparamagnetismo) valores mayores que 0.08. Los valores del parámetro p resultantes para las muestras estudiadas se muestran en la Figura 4.14(b). Se puede observar que para la muestra de partida y las tratadas a temperaturas inferiores a 250 °C, la componente de la susceptibilidad de alta temperatura, que además es la componente minoritaria, presenta un máximo con una muy baja dependencia con la frecuencia (valores de p pequeños), lo que indica que es un comportamiento de vidrio de espín. Esto se puede explicar considerando que proviene de una región de la muestra donde hay inversión de cationes. La presencia de hierros en

sitios A y B genera la existencia de interacciones AB y BB lo que promueve competencia ferro-antiferro dando lugar a un sistema magnético desordenado. La componente de baja temperatura (T_m del orden de 60 K), presenta un comportamiento tipo CG. Este tipo de respuesta se ha observado en ferritas de Zn sin defectos y se atribuye a la existencia de un orden local de corto alcance debido a que la interacción entre sitios B primeros vecinos es tipo ferromagnética, lo que da lugar a agrupaciones ferromagnéticas de corto alcance acopladas antiferromagnéticamente con otras agrupaciones ferromagnéticas dando lugar al orden de largo alcance por debajo de 11 K. Se ha reportado que esta interacción de corto alcance perdura a temperatura mas grandes que la temperatura de Néel y desaparece por encima de los 80 K [8]. En las muestras tratadas entre 250 y 400 °C, es la única interacción que subyace. Para muestras tratadas a mayor temperatura, comienza a aumentar la susceptibilidad, aumenta la temperatura del máximo y sigue un comportamiento de partículas interactuantes. Esto sería consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno que inducen acoplamientos ferromagnéticos entre Fe en sitios B.

4.3. Conclusiones

- Se observó un cambio en la respuesta magnética de los polvos tratados en vacío sin que se haya detectado segregación de otras fases.
- En la muestra de partida se detectó una pequeña fracción de inversión de cationes. Esta componente presenta una respuesta magnética del tipo de vidrios de espín y es la responsable de la pequeña contribución ferrimagnética observada a temperatura ambiente. Esta componente desaparece casi por completo en muestras tratadas a temperaturas superiores a 250 °C.

- En las muestras tratadas entre 250 y 400 °C, los parámetros hiperfinos y la respuesta magnética indican que en estos casos se tiene la ferrita de Zn sin defectos.
- En las muestras tratadas a temperaturas superiores a 400 °C, la respuesta magnética de la muestra aumenta y presenta un comportamiento de partículas interactuantes. Las medidas XMCD indican que el aumento en la respuesta magnética se debe principalmente al incremento de hierros en sitios B acoplados ferrimagnéticamente entre sí. De la comparación de los parámetros hiperfinos entre los resultados experimentales y los obtenidos del cálculo, se corroboró la presencia de vacancias de oxígeno. Por lo tanto, se confirma que tal como fue observado previamente en películas delgadas la existencia de vacancias de oxígeno promueve el aumento de interacciones ferromagnéticas entre hierros en sitios octaédrales, incrementando la respuesta magnética de la muestra.

Bibliografía

- [1] C. E. Rodríguez Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. P. Heluani. *Physical Review B*, 84(6):064404, 2011.
- [2] James A. Schwarz, Cristian Contescu, and Adriana Contescu. Methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.*, 95, 1995.
- [3] B. J. Evans, S. S. Hafner, and H. P. Weber. Electric field gradients at ^{57}Fe in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 . *The Journal of Chemical Physics*, 55(11), 1971.
- [4] J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, S. J. Stewart, C. E. Rodríguez Torres, and L. A. Errico. *Hyperfine Interactions*, 237:1–7, 2016.
- [5] J. Melo Quintero. Tesis doctoral. (Director L. Errico). En redacción, .
- [6] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, Mendoza P. Zélis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A. Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. *Physical Review B*, 89(10):104411–17(7pp), 2014.
- [7] J A Mydosh. *Spin glasses : an experimental introduction*. Cambridge University PressTaylor Francis, 1993.

- [8] M. Hoffman and S. J. Campbell, H. Ehrhardt, and R. Feyerherm. The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite.

Capítulo 5

Películas Delgadas de MgFe_2O_4

5.1. Proceso de Síntesis

Para el crecimiento de las películas estudiadas se utilizó el método de multicapas descrito en el Capítulo 2. Se fabricaron dos conjuntos de muestras variando las condiciones de crecimiento (la temperatura del calentamiento del sustrato y la atmósfera de trabajo). El primer conjunto de muestras (i), se creció de manera simultánea, mediante un proceso de *sputtering* reactivo en atmósfera de oxígeno manteniendo el sustrato (MgO y SrTiO_3) a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de favorecer la interdifusión entre las capas Fe-O/Mg-O . Las condiciones de crecimiento y relación entre espesores y velocidades de depósito se presentan en la Tabla 5.1. La presión base en el proceso de crecimiento fue de 2×10^{-7} mTorr y una presión de operación de 15 mTorr bajo una atmósfera de Ar y O_2 , con un flujo de 24 y 1 ml/min, respectivamente. La potencia de la fuente DC fue de 200 W.

En el segundo conjunto de muestras (ii), se depositaron capas de Fe y Mg metálicos sobre sustratos de MgO , SrTiO_3 y vidrio. La presión base del proceso fue de 1.2×10^{-7} mTorr y, una presión de operación de 15 mTorr durante el proceso bajo un flujo de Ar

Muestra	Esp. Fe [nm]	Esp. Mg [nm]	No. de Capas Fe-O/MgO [unid.]	V_{dep} Fe/Mg [$\text{Å}/\text{s}$]	Sustrato
MgFO-STO	6	2.2	5/5	0.07/0.65	SrTiO ₃
MgFO-MgO	6	2.2	5/5	0.07/0.65	MgO

Tabla 5.1: Condiciones de crecimiento para las películas delgadas de MgFe_2O_4 , crecidas en atmósfera de oxígeno sobre sustrato de MgO y SrTiO₃ (STO), a partir de blancos metálicos de Fe y Mg.

de 25 ml/min. En este caso la potencia de la fuente fue de 50 W. El espesor por capa fue de 3 nm tanto para la monocapa de Fe como de Mg. La tasa de depósito fue de 0.52 y 1.05 $\text{Å}/\text{s}$ para el hierro y el magnesio, respectivamente. En este proceso los sustratos estuvieron a temperatura ambiente. Posterior al proceso de crecimiento las muestras fueron tratadas a una temperatura de 700 °C durante 2 horas, en aire.

Para el análisis comparativo de las muestras, se sintetizaron polvos de ferrita de magnesio a partir de polvos de MgO y Fe₂O₃ en una relación 1:1, por método cerámico. Estos polvos fueron prensados y tratados térmicamente a 1000 °C durante 10 horas en aire.

5.2. Resultados y Discusión

5.2.1. Caracterización Estructural

Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 5.1 presenta los patrones de difracción de las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO. En el caso de la película crecida sobre STO, el difractograma muestra crecimiento epitaxial de la ferrita de magnesio en la dirección (001), sin formación de fases estructurales adicionales (Figura 5.1(a)). En el correspondiente a la muestra MgFO-MgO, la posición angular donde se espera se ubique la reflexión (400) de la ferrita es próxima a la reflexión del sustrato, sin embargo en los patrones de difracción se

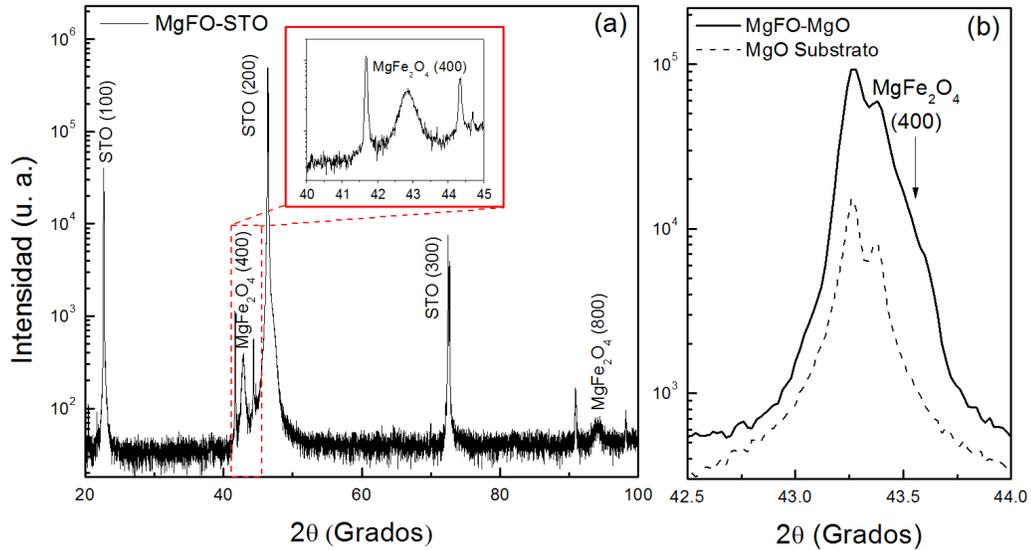


Figura 5.1: Patrones de difracción de Rayos-X para (a) MgFO-STO en un rango entre $20 < 2\theta < 100$ grados, los picos correspondientes a la MgFe_2O_4 aparecen a bajos y altos ángulos. Se observan también los picos correspondientes al sustrato de STO. (b) MgFO-MgO en un rango entre $42.5 < 2\theta < 44$ grados. La identificación de la formación de MgFe_2O_4 no es tan directa, debido a la similitud respecto al parámetro de red con el sustrato de MgO.

distingue un hombro en la región sobre $42.5 < 2\theta < 44$ grados que podría atribuirse a la formación de la ferrita de Mg (ver Figura 5.1(b)).

En el segundo conjunto de muestras (las que se obtuvieron a partir del crecimiento de capas metálicas), no se obtuvieron resultados concluyentes de la formación de MgFe_2O_4 , lo cual fue corroborado posteriormente por los resultados magnéticos que presentaron una respuesta en la magnetización de saturación considerablemente baja respecto a los valores reportados en la literatura para éste sistema. Por lo que se infirió que el hierro se oxidó formando hematita y no se produjo la interdifusión entre las capas. Por tal motivo, el análisis se centró en la muestras MgFO-STO y MgFO-MgO.

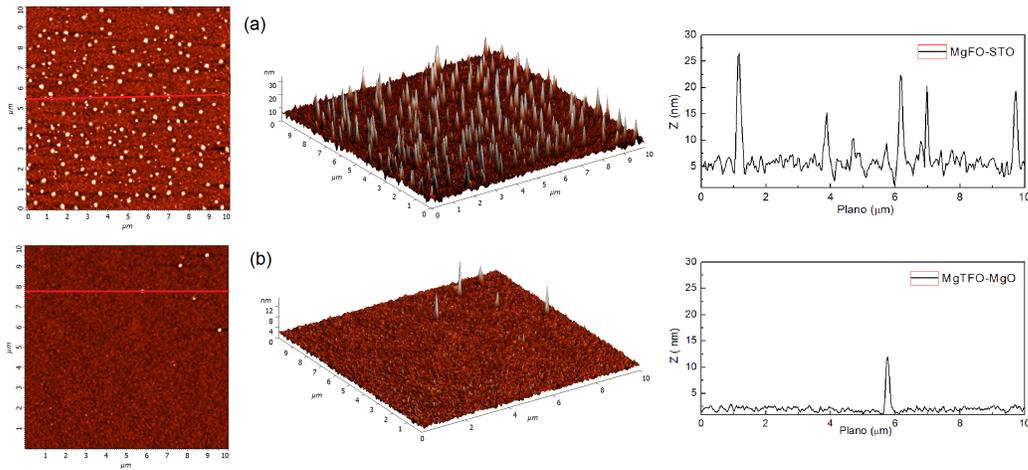


Figura 5.2: Imágenes AFM 2D y 3D de de las películas delgadas de $MgFe_2O_4$ crecidas en sustratos de (a) STO y (b) MgO.

Microscopía de Fuerza Atómica

La Figura 5.2, presenta las imágenes AFM 2D y 3D de las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO en un área de barrido de $100 \mu m^2$. En la muestra MgFO-STO la topografía se caracteriza por un marcado crecimiento columnar con una rugosidad cuadrática media (RMS , root-mean square surface roughness), $RMS = 2.37$ nm. La topografía para la muestra MgFO-MgO, por su parte es más homogénea, y no se observa esta tendencia de crecimiento columnar, presentando una $RMS = 0.43$ nm. Lo anterior permitió identificar los efectos del sustrato en las características topográficas de las películas. Estas características son debidas a las diferencias en los parámetros de red entre el sustrato ($2a = 7.80 \text{ \AA}$ para el STO y $2a = 8.42 \text{ \AA}$ para el MgO) y la muestra ($a = 8.36 \text{ \AA}$ para la $MgFe_2O_4$), por lo que en el caso de la muestra crecida sobre STO, la generación de los crecimientos columnares son producto de las tensiones generadas a partir de esta diferencia entre los parámetros de red.

En el caso de la muestra MgFO-STO, la composición de las muestra fue analizada por medio de medidas EDS. Se determinó, la relación Fe/Mg en diferentes zonas de la

muestra. Estos resultados indicaron un enriquecimiento de hierro en la muestra según la relación $Fe/Mg = 3 \pm 0.5$.

XANES

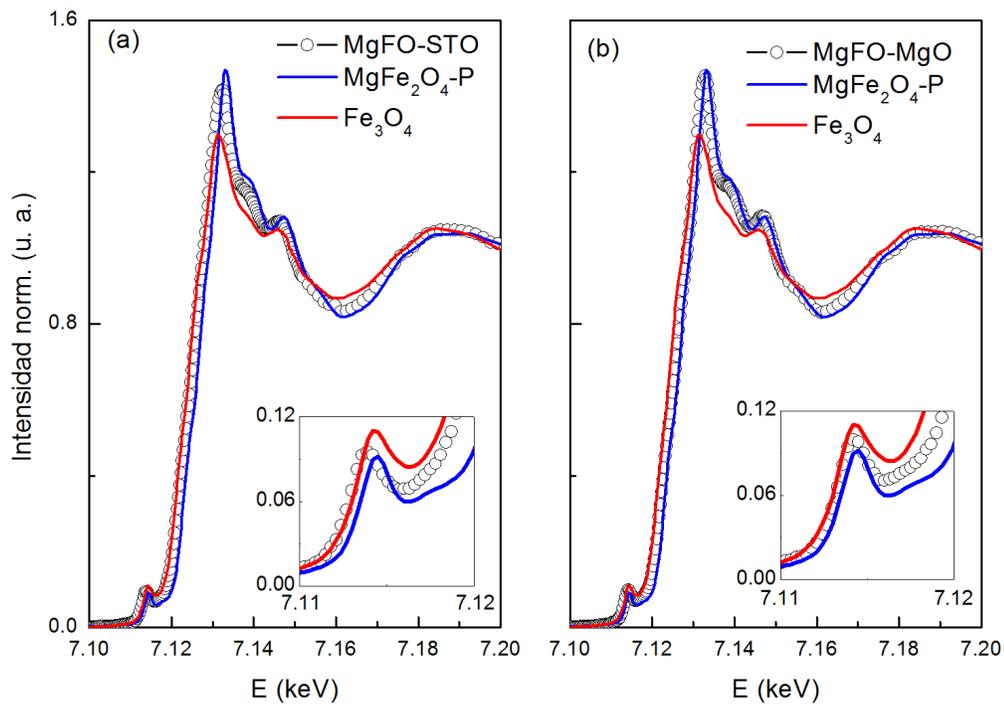


Figura 5.3: Espectros experimentales XANES en el borde K-Fe para (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO, comparados con los espectros para MgFe₂O₄ y Fe₃O₄. En los recuadros se presenta la región del pre-pico para ambas muestras.

La Figura 5.3, presenta los espectros XANES obtenidos para las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO. Los resultados fueron comparados con el espectro experimental de la ferrita de Mg (MgFe₂O₄-P) y magnetita en polvo (Fe₃O₄). En ambas muestras se puede encontrar un buen acuerdo con el espectro esperado para la ferrita de Mg, lo cual indica que los entornos de los átomos de Fe son similares a los que tiene en la ferrita de Mg. Sin embargo, se identifica un pequeño corrimiento del borde de absorción hacia

energías menores, para las dos muestras, indicando la posibilidad de estados mixtos de oxidación en el Fe (Fe^{+2} y Fe^{3+}), lo cual se puede esperar a partir del enriquecimiento de Fe evidenciado en las medidas de EDS.

5.2.2. Caracterización Magnética y Transporte Eléctrico

Magnetometría

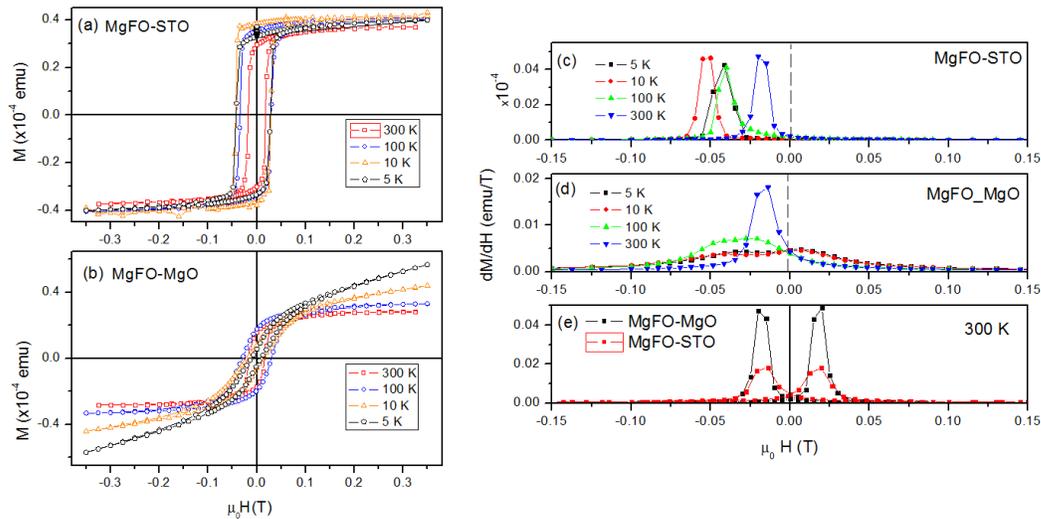


Figura 5.4: Curvas M vs H de las películas delgadas MgFO-STO y MgFO-MgO. Las medidas de magnetización fueron tomadas a 5 – 10 – 100 y 300 K con un campo máximo aplicado de 0.35 Tesla.

La Figura 5.4 presenta las curvas de magnetización (M) en función del campo aplicado (H), para la muestra MgFO-STO (superior) y MgFO-MgO (inferior). Los ciclos de histéresis fueron tomados a 5 – 10 – 100 y 300 K con un campo máximo aplicado de 0.35 T.

En la muestra MgFO-STO, a diferencia de la película crecida sobre MgO, los ciclos de histéresis son rectangulares, con una alta relación remanencia a saturación ($M_r/M_S \sim 0.8$). Para que un sistema presente ciclos de histéresis de estas características se

requiere: (1) un alto grado de simetría (homogeneidad magnética), que la estructura tenga tantos ejes de fácil magnetización como sea posible (cómo ocurre en sistemas con estructura cristalina cúbica), (2) alta anisotropía magnetocristalina (predominante respecto a otros tipos de anisotropía), (3) fuerte acoplamiento magnético entre granos (4) homogeneidad en el tamaño de granos (5) inhomogeneidades microscópicas que permiten formar dominios con magnetización reversa o que restrinjan el movimiento de las paredes de dominio [1, 2]. Las medidas VSM realizadas con el campo magnético paralelo y perpendicular al plano de la película (Figura 5.5) confirman una alta anisotropía en la película MgFO-STO con la dirección de fácil magnetización en el plano de la muestra. Por otra parte, los crecimientos columnares observados por AFM serían las inhomogeneidades que restringen el movimiento de las paredes de dominio.

La derivada de la rama desmagnetizante de los ciclos de histéresis se presentan en la Figura 5.4(c) y (d). En el caso de MgFO-STO, se observa una única componente ferro o ferrimagnética. La máxima coercitividad se alcanza a los 10 K y es del orden de los 0.053 T. A temperatura ambiente su coercitividad y magnetización de saturación son 0.02 T y 364 emu/cm³, respectivamente.

En contraste, en los ciclos de histéresis de la muestra MgFO-MgO se distingue la presencia de una componente paramagnética además de la ferrimagnética como se observa en la Figura 5.4(b). A temperatura ambiente, la componente ferrimagnética tiene campo coercitivo y saturación de 0.017 T y 330 emu/cm³. Por debajo de 100 K se observa la presencia de dos componentes ordenadas, una con coercitividad de 0.04 T y otra con coercitividad casi nula (Figura 5.4(d)). El hecho que esta segunda componente aparezca en la película crecida sobre MgO y no sobre STO sugiere que se debe a la interacción con el substrato.

Cabe destacar que la magnetización de saturación (M_S) presentada por las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO a temperatura ambiente, fue considerablemente mayor, que

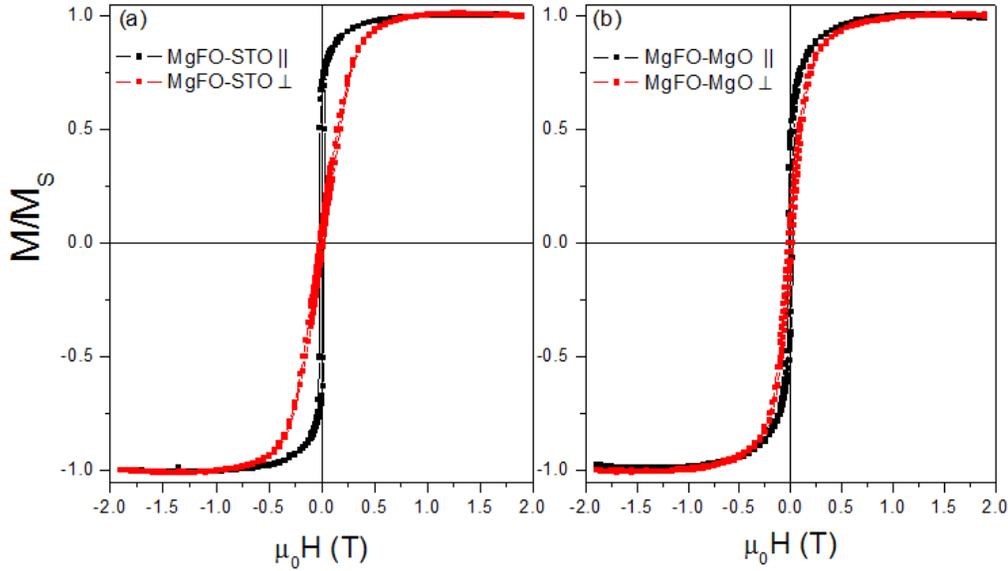


Figura 5.5: Ciclos de histéresis para las muestras (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO medidos a temperatura ambiente con un campo máximo aplicado de 1.9 T, en dirección al plano de las muestras (curvas negras) y perpendicular a las mismas (curvas rojas).

la reportada para otras películas de ferrita de magnesio (entre 115 y 194 emu/cm^3) [3, 4]. Además, el número estimado de momento magnético por átomo de Fe es 1.21 y 1.10 μ_B para MgFO-STO y MgFO-MgO, respectivamente. Teniendo en cuenta que el valor estimado para magnetita es 1.32 $\mu_B/\text{at Fe}$ se concluye que las películas tienen muy buena respuesta magnética, en particular la película crecida sobre STO que además tiene alto coeficiente M_r/M_S .

Las medidas de magnetización vs temperatura, ZFC-FC, registradas en un rango de temperatura de 5 a 300 K con un campo aplicado $H_{App} = 500 \text{ Oe}$, se presentan en la Figura 5.6. En ambos casos, la temperatura de bifurcación T_{bif} , asociada a los procesos de irreversibilidad, es cercana a temperatura ambiente.

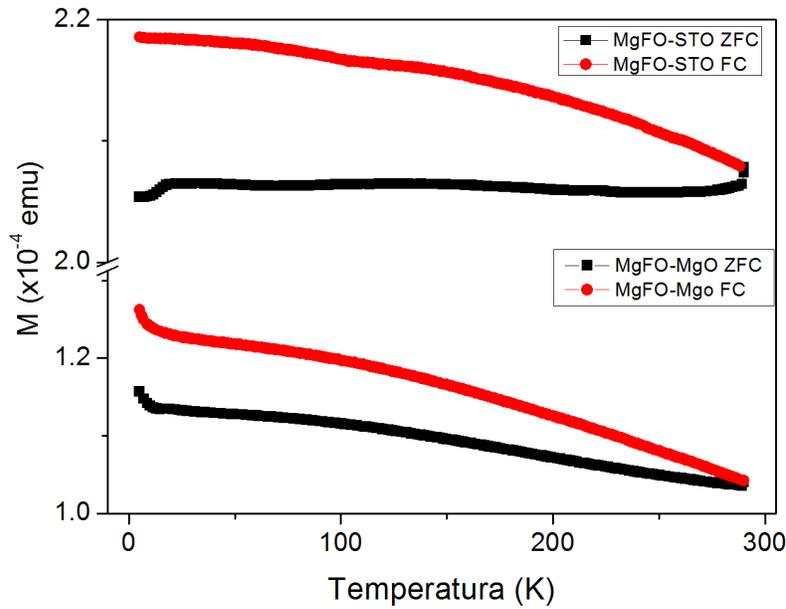


Figura 5.6: Dependencia de la magnetización respecto a la temperatura, curvas ZFC-FC, para las muestras (a) MgFO-STO y (b) MgFO-MgO con un campo aplicado $H_{App} = 50$ Oe.

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

Como se mencionó en el Capítulo 1, la $MgFe_2O_4$ presenta estructura espinela invertida, en la cual los átomos de Fe^{3+} se encuentran divididos entre los sitios tetraédrales (sitios A) y los sitios octaédrales (sitios B). Estos últimos también son ocupados, preferencialmente, por los iones Mg^{2+} .

Mediante medidas de dicroísmo circular magnético en el borde L-Fe es posible distinguir señales correspondientes a iones de hierro ocupando sitios octaédricos (B) y tetraédricos (A) y también su estado de oxidación. En la Figura 5.7(a) se muestran el promedio de espectros correspondientes a la muestra MgFO-STO tomados con polarización derecha y campo positivo (++) y polarización izquierda y campo negativo (-) y el correspondiente a polarización izquierda campo positivo (-+) y viceversa (+-). De la resta de ambos promedios se obtiene la señal XMCD (curva roja). En la Figura

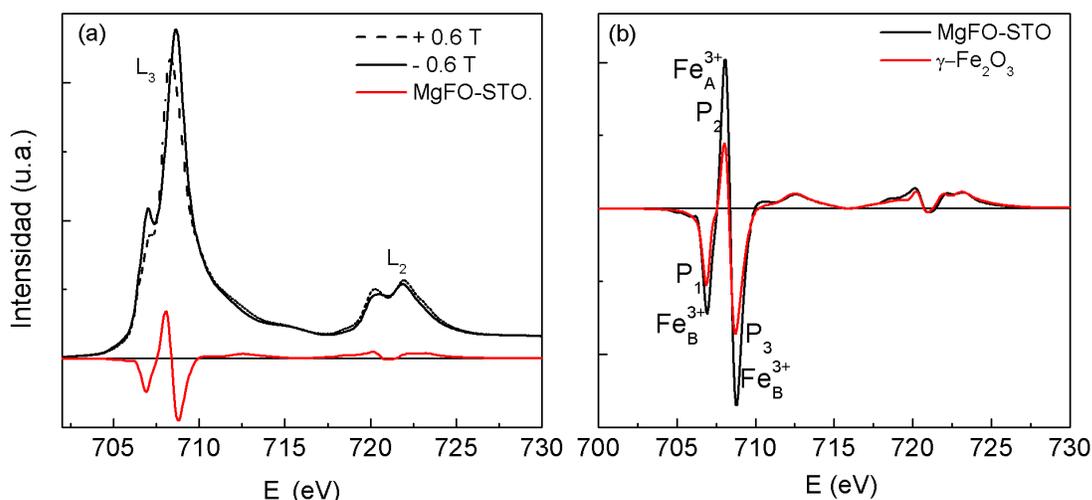


Figura 5.7: (a) Espectros de absorción en el borde $L_{2,3}-Fe$ de la muestra MgFO-STO, tomados a un campo de ± 0.6 T y (b) Medidas de dicroísmo circular magnético de la muestra MgFO-STO y $\gamma-Fe_2O_3$, obtenidas a partir de la diferencia de los espectros de absorción en el borde $L_{2,3}-Fe$, con un campo aplicado de ± 0.6 T.

5.7(b) se presentan las señales XMCD obtenidas para la película y para una muestra de $\gamma-Fe_2O_3$ (maguemita) en polvo. En ambos casos se observa la presencia de dos valles y un pico característicos en el borde L_3 . Los valles corresponden a iones de Fe^{3+} ubicados en sitios B alineados en la dirección del campo aplicado, el pico, a Fe^{3+} ubicado en sitios A alineados en dirección contraria al campo aplicado. A partir de la relación entre las intensidades relativas de los picos P_2 y P_3 (I_{B3}/I_{B2}), se puede obtener información cuantitativa sobre la fracciones relativas de hierros en sitios A y B (x_B/x_A) [5]. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Teniendo en cuenta los datos consignados en la Tabla 5.2 y la composición determinada por EDAX se obtiene la siguiente fórmula composicional para la película de ferrita de Mg: $(Fe)_A[Fe_{1.5}Mg_{0.5}]_BO_4$, con lo cual se infiere que el Mg sólo ocupa sitios octaédricos.

Muestra	$ I_{B3} /I_A$	X_{B3}/x_A
	[u.a.]	[u.a.]
MgFO-STO	1.32	1.49
γ -Fe ₂ O ₃	1.91	1.76

Tabla 5.2: Parámetros de la señal XMCD de la maguemita (γ -Fe₂O₃) y la muestra MgFO-STO.

Medidas de Transporte Eléctrico

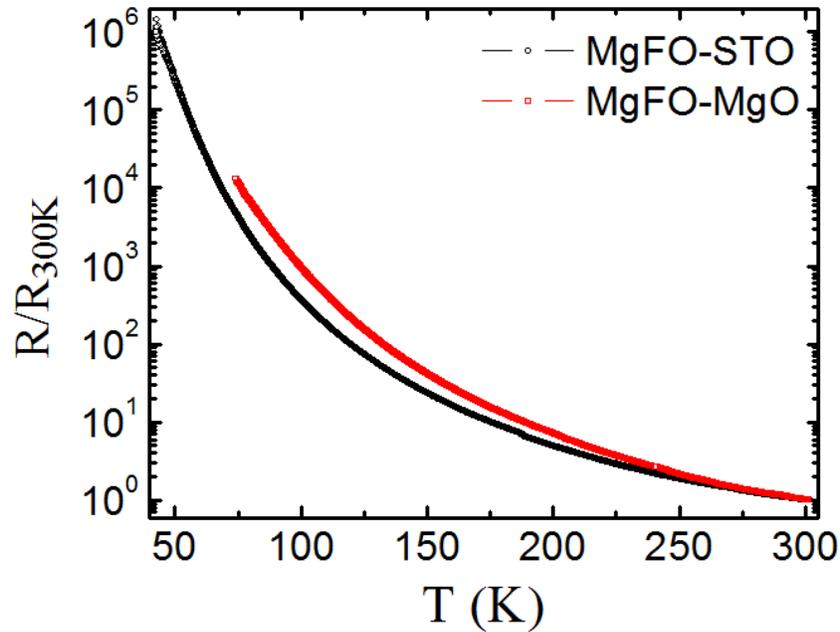


Figura 5.8: Resistencia de las muestras MgFO-MgO y MgFO-STO en función de la temperatura en un rango entre 50-300 K.

En la Figura 5.8 se presenta las medidas de resistividad (normalizada por la resistividad a 300 K) en función de la temperatura de las películas delgadas (MgFO-STO y MgFO-MgO). Se puede observar que las dos curvas muestran un comportamiento característico de materiales aislantes esto es, un aumento de la resistividad a medida

que disminuye la temperatura. Para la muestra MgFO-MgO la resistividad tiende a aumentar a un ritmo mayor que en el caso de la muestra MgFO-STO al disminuir la temperatura. La resistencia eléctrica a temperatura ambiente de la primera es muy superior a la segunda ($R_{300K} = 237 k\Omega$ y $R_{300K} = 42 k\Omega$ para MgFO-MgO y MgFO-STO, respectivamente).

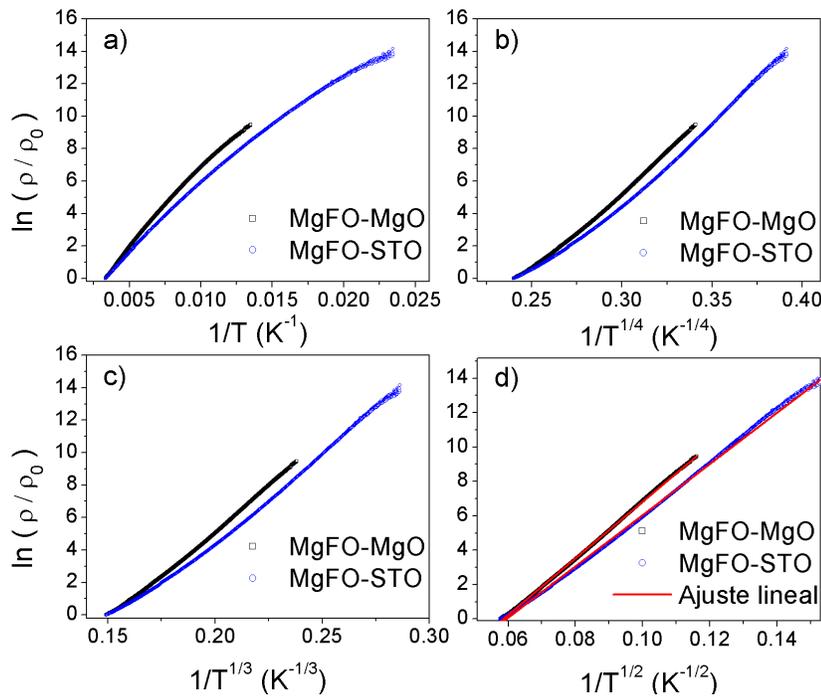


Figura 5.9: Variación de $\ln(\rho/\rho_0)$ en función de (a) $1/T$ (b) $1/T^{1/4}$ (c) $1/T^{1/3}$ y (d) $1/T^{1/2}$, para las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO.

Como se puede ver en la Figura 5.9(a), la resistividad de ambas películas no sigue una dependencia tipo Arrhenius. Tampoco se alinea con $1/T^{1/4}$ ó $1/T^{1/3}$ (Figura 5.9(b) y (c), respectivamente). La mejor linealidad del $\ln(\rho/\rho_0)$ se observa cuando se grafica con $1/T^{1/2}$ (Fig. 5.9(d)) lo que indica que el mecanismo de conducción es del tipo VRH, con una dependencia de la densidad de estados cuadrática decreciente debido a interacciones coulombianas. A partir de un ajuste lineal de las curvas de la Figura

5.9(d) se obtienen valores de T^* de 27.08×10^3 y 22.20×10^3 K para la película sobre MgO y STO, respectivamente. No se han reportando valores de T^* en la literatura para sistemas similares. En el caso de películas delgadas de CdSe se obtuvo un valor de $T^*=5.2 \times 10^3$ K ([6]) y en BaTiO_3 , 44.8×10^3 K ([7]).

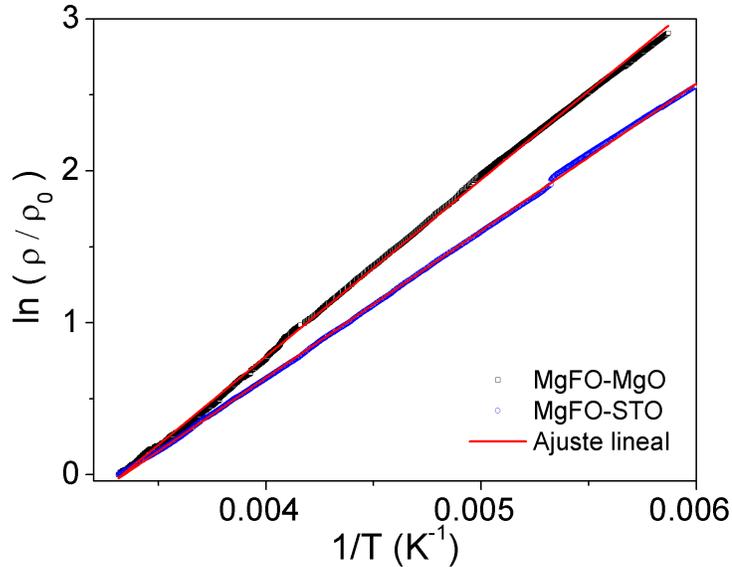


Figura 5.10: Ajuste lineal de $\ln(\rho/\rho_0)$ en función de $1/T$ para altas temperaturas de las muestras MgFO-STO y MgFO-MgO.

Como puede verse en la Figura 5.9 por encima de los 160 K, la conducción se vuelve térmicamente activada y la resistividad presenta una dependencia tipo Arrhenius. Del ajuste lineal de las curvas de la Figura 5.10 se obtienen energías de activación $E_a = 99.4$ y 82.5 meV para las películas MgFO-MgO y -STO, respectivamente. Estos valores pueden interpretarse como la diferencia de energía entre los niveles superficiales generados por defectos donantes como las vacancias de oxígeno y los niveles inferiores de la banda de conducción. Teniendo en cuenta que la densidad de los niveles de donantes superficiales generados por las vacancias de oxígeno es mayor en el sustrato STO que en el MgO, lo cual implica una mayor proximidad de estos niveles para el mínimo de la banda de conducción, la diferencia entre E_a , entre las muestras es de esperarse.

Los espectros de fotoconductividad (PCS, photoconductivity Spectra), definido:

$$PCS(\%) = \frac{s_i - s_d}{s_d} \times 100 \quad (5.1)$$

donde s_i es la conductividad de la muestra bajo iluminación y s_d es la conductividad de la muestra sin iluminación, fueron medidos para las dos muestras a temperatura ambiente. La velocidad de barrido de longitud de onda fue de 0.5 nm/s.

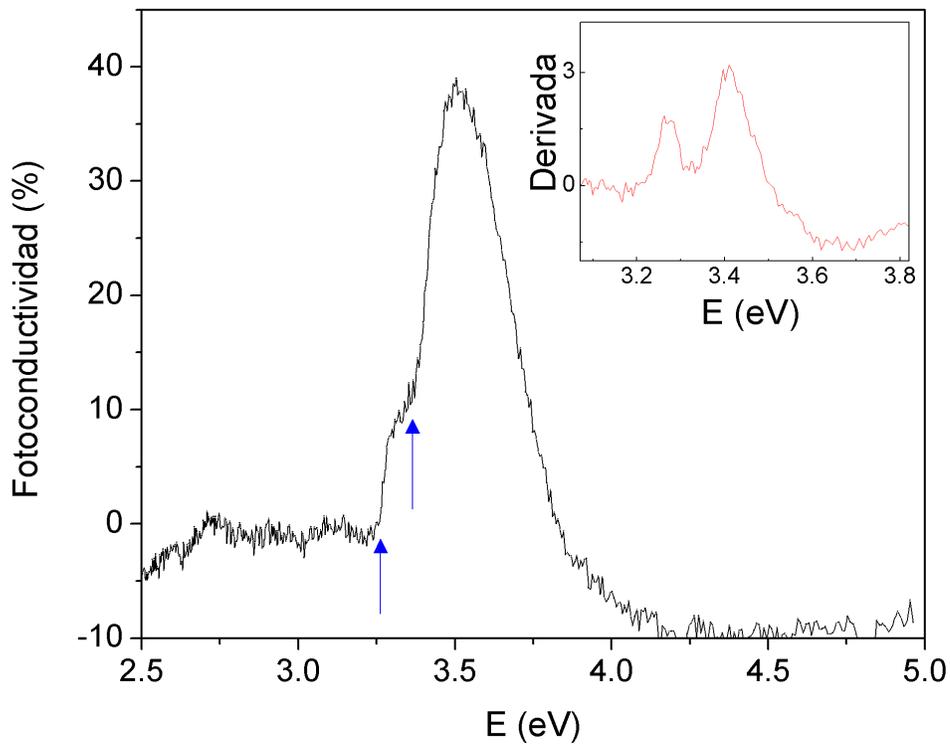


Figura 5.11: Fotoconductancia como una función de la energía de la luz incidente para la muestra MgFO-STO a temperatura ambiente. Recuadro: Derivada del espectro de fotoconductividad.

El espectro PCS para la muestra MgFO-STO se muestra en la Figura 5.11. Para esta muestra s_d fue de 1.85 nS (Ω^{-1}). La muestra MgO-MgFO, no presentó fotoconductividad a temperatura ambiente. El espectro de fotoconductancia de la muestra MgFO-STO presenta dos picos claros a 3.26 eV y 3.39 eV. Estos bordes de fotoconductividad encuentran correspondencia con el ancho de banda indirecto (3.25 eV) y directo

(3,40 eV) reportado para el SrTiO₃ [8]. Estos resultados (Figura 5.11), confirman que la resistencia de la película aislante está en paralelo con la del sustrato STO. Por otra parte, el máximo en la derivada del espectro PCS (recuadro en la Figura 5.11) permite identificar los respectivos anchos de banda. Cabe anotar, que por encima de los 3.50 eV la resistividad aumenta bruscamente lo que sugiere un mecanismo fuerte de recombinación, el cual evita la eficiencia de la separación directa para producir foto-portadores.

Este mecanismo podría estar asociado a procesos de recombinación en la superficie/interface debido al proceso de síntesis a partir de multicapas de Mg-O/Fe-O. Estos resultados sugieren que el sustrato juega un papel importante en la generación de fotoportadores y las interfaces de las multicapas Mg-O/Fe-O son fuentes de centros de recombinación.

5.3. Conclusiones

- Se crecieron películas de MgFe₂O₄ sobre sustratos de SrTiO₃ y MgO mediante un proceso de multicapas de Mg-O/Fe-O por el método pulverización catódica DC con magnetrón
- Las películas crecieron epitaxiales a los respectivos sustratos siguiendo la dirección (100).
- Los iones Mg²⁺ ocupan sólo sitios octaédrales y los Fe³⁺, octaédrales y tetraedrales. A partir de la determinación de la composición y de la ocupación relativa de Fe en sitios A y B se obtuvo la siguiente fórmula composicional: (Fe)_A[Fe_{1.5}Mg_{0.5}]_BO₄
- Mientras la película fabricada sobre MgO presenta baja rugosidad, la depositada sobre STO presenta una topografía con crecimiento columnares debido a la mayor diferencia entre el parámetro de red de la ferrita y el STO.

- Las películas obtenidas presentan alta magnetización de saturación a temperatura ambiente (330 y 364 emu/cm³ para MgFO-MgO y -STO, respectivamente). La crecida sobre STO presenta además una alta relación de remanencia a saturación ($M_r/M_S = 0.8$).
- Las películas presentan una alta resistividad a temperatura ambiente. Se comportan como semiconductores. Se identificaron diferentes mecanismos de activación de portadores para los distintos rangos de temperatura. Para baja temperaturas el mecanismo es de salto cuántico con una temperatura característica T^* del orden de 10^4 K. A altas temperaturas, el proceso de conducción se vuelve térmicamente activado. Se obtuvieron energías de activación de 99.4 y 82.5 meV para MgFO-MgO y -STO, respectivamente. Estos valores pueden interpretarse como la diferencia de energía entre los niveles superficiales generados por defectos donantes como las vacancias de oxígeno y los niveles inferiores de la banda de conducción.
- La muestra MgFO-STO presenta fotoconductividad a temperatura ambiente. La conductividad aumenta hasta casi en un 40 % cuando la muestra se ilumina con luz con energía entre 3.3 y 3.75 eV. La posición de los picos de fotoconductividad (3.26 eV y 3.39 eV) coincide con los valores reportados para el gap directo e indirecto del sustrato (STO), lo que indica que el sustrato está en paralelo con la película.

Bibliografía

- [1] M. A. Zinovik and E. V. Zinovik. Ferrites with rectangular and square hysteresis loops. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2005.
- [2] L. A. Mitlina, A. A. Sidorov, Yu. V. Velikanova, M. R. Vinogradova, and G. S. Badrtdinov. Crystalline and induced anisotropy and structural defects in single-crystal spinel ferrite films. *Inorganic Materials*, 2010.
- [3] J. Cheng, V. K. Lazarov, G. E. Sterbinsky, and B. W. Wessels. Synthesis, structural and magnetic properties of epitaxial MgFe_2O_4 thin films by molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 27(1):148–151, 2009.
- [4] Kyoung Sun Kima, P. Muralidharana, Seung Ho Hana, Jeong Seog Kimc, Ho Gi Kima, and Chae Il Cheonband. Influence of oxygen partial pressure on the epitaxial MgFe_2O_4 thin films deposited on SrTiO_3 (1 0 0) substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 503:460–463, 2010.
- [5] C. E. Rodríguez Torres, G. A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, F. Golmar, S. P. Heluani, Sanjeev K. Nayak, Waheed A Adeagbo, Wolfram Hergert, Martin Hoffmann, Arthur Ernst, P. Esquinazi, and S. J. Stewart. Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. 89(10):104411, 2014.

- [6] Brian L. Wehrenberg, Dong Yu, Congjun Wang and Philippe Guyot-Sionnest. Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Physical Review Letters*, (21), 2004.
- [7] HyukSu Han, Calvin Davis III, and Juan C. Nino. Variable range hopping conduction in BaTiO_3 ceramics exhibiting colossal permittivity. *Journal of Physical Chemistry C*, (17), 2014.
- [8] G. Bridoux, M. Villafuerte, J. M. Ferreyra, N. Bachi, C. A. Figueroa, and S. P. Heluani. *Physical Review B*, 92:155202, 2015.

Capítulo 6

Películas Delgadas de TiFe_2O_4

La fase TiFe_2O_4 pura es estable sólo en condiciones termodinámicas de presión de oxígeno y temperatura limitadas [1]. Debido a la dificultad que representa la obtención de su fase pura y cristalina, hay muy poca bibliografía sobre este sistema. Por este motivo, se sintetizaron polvos micrométricos con métodos cerámicos para contar con un material de referencia y comparar las medidas con las de las películas delgadas. Este capítulo se iniciará presentando el análisis de las propiedades estructurales y magnéticas de los polvos de TiFe_2O_4 . Posteriormente se presentarán los resultados correspondientes a las muestras en películas delgadas.

Las películas se fabricaron siguiendo dos métodos diferentes. Un conjunto de muestras se crecieron por pulverización catódica DC usando el método indicado en el Capítulo 2 y, el segundo conjunto por ablación de láser pulsado. Las propiedades estructurales de las muestras fueron exploradas por DRX, AFM, EDS y XAS. Las propiedades magnéticas, por SQUID, VSM y XMCD. En la última sección se dan conclusiones parciales obtenidas para este sistema.

6.1. Polvos TiFe_2O_4 .

Con el objetivo de sintetizar la ferrita de Ti en polvo, se realizaron 14 procesos de síntesis por método cerámico. En estos procesos se variaron los polvos precursores, la atmósfera y la proporción de los precursores buscando obtener el compuesto TiFe_2O_4 , lo más cristalino posible y con la menor proporción de fases secundarias. De todas las pruebas, se presentarán los resultados de la muestra que resultó más pura y cristalina. Las condiciones de síntesis se detallan en la sección siguiente.

Proceso de Síntesis

La síntesis de la muestra, en adelante $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$, se hizo a partir de reacción de estado sólido, como se indica a continuación:



El exceso de Fe se agregó porque se ha reportado que en el proceso, parte del Fe reacciona con el Si de la navecilla o del tubo de cuarzo [2]. Los reactivos se mezclaron durante 1 h en un mortero de agata, luego se prensaron para formar una pastilla y por último sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera de argón. La muestra fue calentada durante 1 h a 100 °C, luego a 1000 °C durante 10 horas.

Caracterización Estructural

En la Figura 6.1 se presenta el difractograma de $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. Los patrones de difracción fueron ajustados por el método de Rietveld utilizando el software de análisis Maud [3]. Se identificaron la fase TiFe_2O_4 (PDF No. 75-1380), y un pequeño porcentaje de Ilmenita (TiFeO_3). Los parámetros obtenidos del ajuste realizado se presentan en la Tabla 6.1. El parámetro de red obtenido, difiere en un 0.3 % con el reportado (ver Tabla

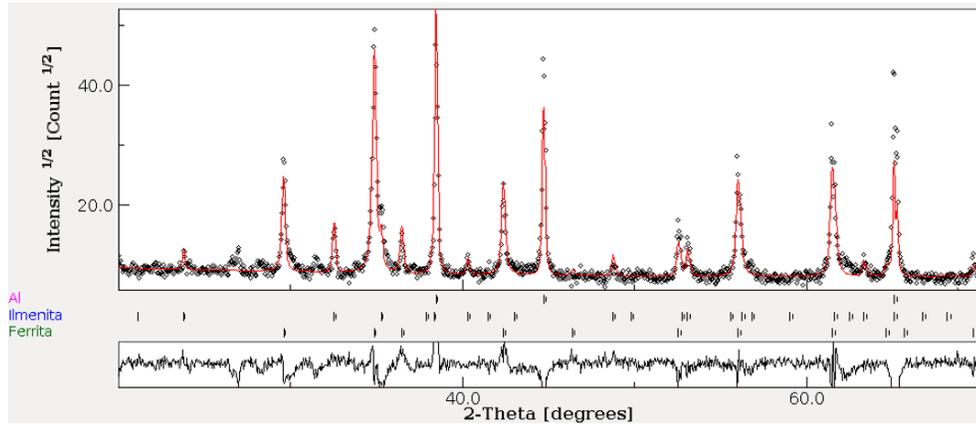


Figura 6.1: Patrón de difracción para la muestra TiFe_2O_4 -P. La línea roja indica el ajuste realizado por Método Rietveld. Los picos de Al corresponden al portamuestra utilizado para la medida DRX.

6.1). Según la referencia [4], esta magnitud varía según la concentración de Ti. El valor obtenido en la muestra en polvo coincide con el obtenido para una ferrita con composición $\text{Ti}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ [4]. Las medidas de EDS, indicaron la relación $\text{Fe}/\text{Ti} = 2.4 \pm 0.5$.

Fase	Proporción [% wt]	a_{Exp} [nm]	$a_{Rep.}$ [nm]
TiFe_2O_4	88.4	8.5255_4	8.5469
TiFeO_3	11.6	$a=b= 5.085_1, c = 14.076_6$	$a=b=5.0884, c = 14.0855$

Tabla 6.1: Parámetros estructurales de la muestra TiFe_2O_4 -P obtenidos a partir del ajuste del difractograma por Método Rietveld.

Los espectros XANES en los borde K-Fe, K-Ti, L-Fe y L-Ti, se muestran en la Figura 6.2. El espectro en el borde K-Fe está en buen acuerdo con el reportados por Pearce *et. al.* [5] para una solución $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x = 0.9$). En la zona previa al borde de absorción se identifica un pico en ~ 7112.95 eV, el cual se asocia a la presencia de Fe^{2+} [6].

Para el borde K-Ti (Figura 6.2(b)), se identificó la correspondencia con el perfil esperado para sistemas en los cuales el Ti se encuentra coordinado por 6 oxígenos, sin que se presente una correspondencia con el TiO_2 en fase anatasa o rutilo. Comparando la posición del pre-pico ($E = 4971$ eV) vs la altura normalizada ($h = 0.156$), con los datos presentados por Farges *et. al.* [7], se infiere que la muestra presenta valores característicos

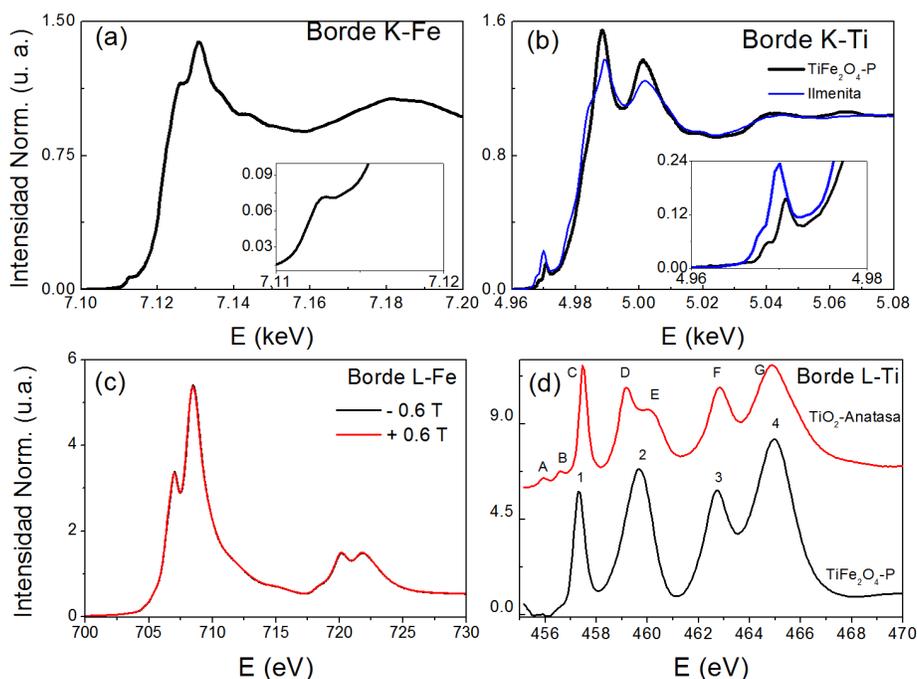


Figura 6.2: Espectros XANES en el borde (a) K-Fe y (b) K-Ti (c) L-Fe, los cuales fueron tomados en presencia de un campo magnético reversible de 0.6 T y (d) L-Ti, para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. Los recuadros presentan en mayor detalle la región del pre-pico en (a) y (b).

para Ti^{4+} con coordinación octaédrica. Con esta medida se corrobora que tanto la coordinación como la posición octaédrica de los Ti y la ausencia de fases de TiO_2 , son indicativos que el Ti se encuentra mayoritariamente incorporado en la fase ferrita.

Lo mismo se corrobora por XANES en el borde L-Fe y L-Ti (ver Figura 6.2(c) y (d)). Estos espectros se encuentran en acuerdo con lo que han sido reportados para la TiFe_2O_4 en estos bordes de absorción [8, 7, 9]. No se presentaron características similares a las fases anatasa o rutilo del óxido de titanio [10].

Espectroscopía Mössbauer

En la Figura 6.3 se presenta el espectro Mössbauer de $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$, tomado a temperatura ambiente y el correspondiente ajuste. Se realizaron dos ajustes considerando en el primero, la ubicación hierros (Fe^{2+}) en sitios A y B (Figura 6.3(a)). Un segundo

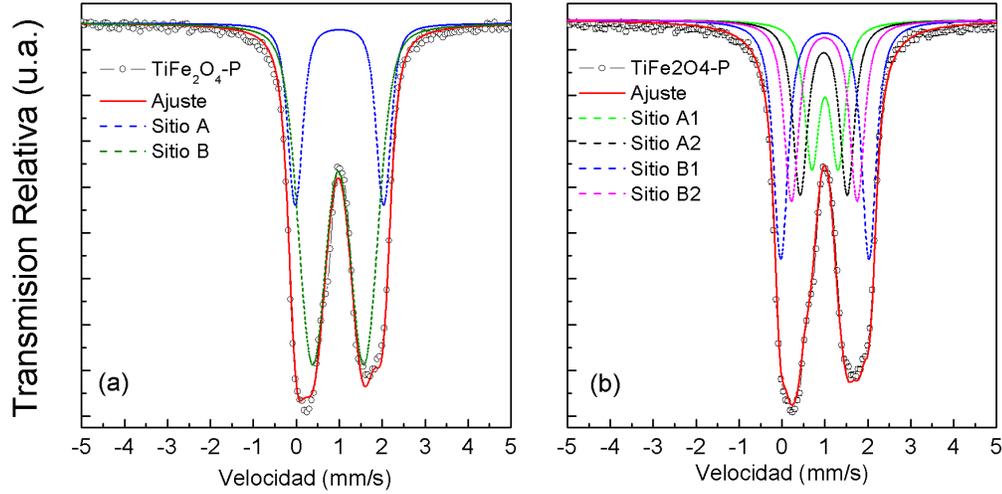


Figura 6.3: Espectros Mössbauer para $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. La línea roja corresponde al ajuste realizado (a) proponiendo 2 dobletes (b) proponiendo 4 dobletes.

ajuste se realizó proponiendo 4 dobletes para tener en cuenta que si bien Ti^{4+} ocupa sitios octaédricos, ésta ocupación no es ordenada, sino al azar. Este último ajuste reproduce mejor la medida experimental (ver Figura 6.3(b)). Los parámetros hiperfinos en los diferentes ajustes realizados se puede observar en la Tabla 6.2. Estos resultados están en buen acuerdo con los presentados por S. Nakamura *et. al.* [1]. Se observa que ambos sitios tienen similares ocupaciones por parte del Fe (47% Fe en sitios A y 53% Fe en sitio B).

Ajuste	Sitio del Fe	Isomer Shift (IS) [mm/s]	Quadrupole Splitting (QS) [mm]	Area Relativa [%]
Ajuste1	A	0.997 ₂	1.20 ₂	26
	B	1.004 ₂	2.060 ₈	74
Ajuste2	A1	0.999 ₃	0.642 ₂	21
	A2	0.970 ₂	1.150 ₂	26
	B1	0.988 ₈	1.632 ₂	27
	B2	1.000 ₂	2.106 ₁	26

Tabla 6.2: Parámetros hiperfinos de la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$ obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer, tomados a temperatura ambiente.

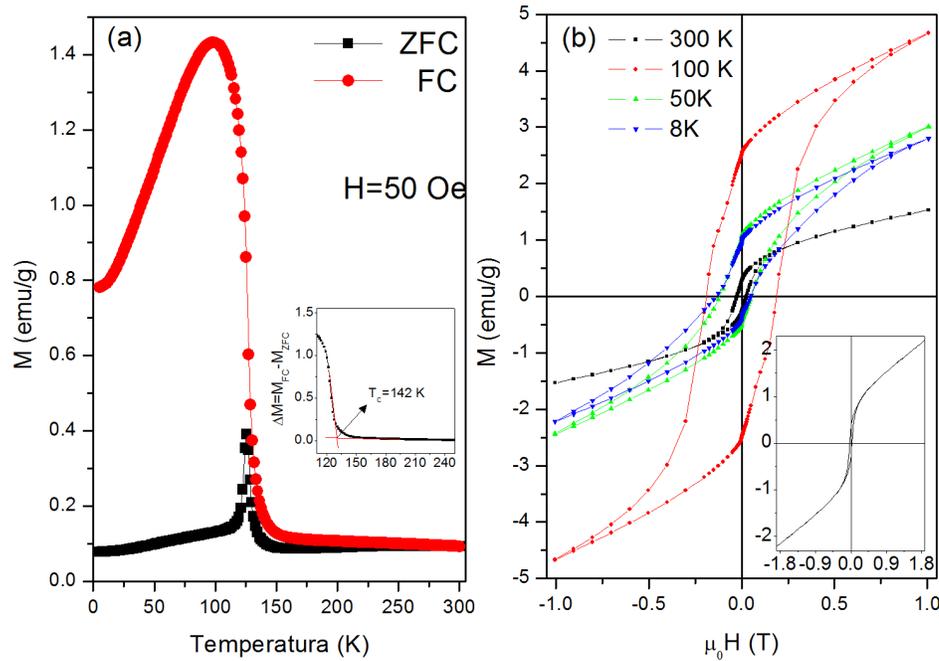


Figura 6.4: Medidas magnéticas para la muestra TiFe_2O_4 -P. (a) Curvas ZFC-FC en un rango de temperatura de 5 – 300 K y $H = 50$ Oe. (b) Ciclos de histéresis a 8 – 50 – 100 y 300 K, con un campo magnético máximo $H_{max} = 1$ T. En el recuadro se presenta la medida realizada a 300 K por VSM, a un $H_{max} = 1.89$ T

Caracterización Magnética

En la Figura 6.4(a) se muestran las curvas ZFC-FC tomadas aplicando un campo magnético $H = 50$ Oe, en un rango de temperatura de 5 – 300 K. En ambas curvas se observa un máximo entre 100 – 130 K. A partir del máximo de la curva ZFC se puede determinar una $T_C = 125_1$ K, cercano a los valores reportados por R. W. Readman [11] ($T_C = 120$ K), para la TiFe_2O_4 y Nakamura et.al [1] (125 K) para monocristales de TiFe_2O_4 . Las características de la curva ZFC son similares a las que se publican en la referencia [11]; comportamiento tipo Curie-Weiss por encima de T_N , un pico pronunciado alrededor de esta temperatura y por debajo, en lugar de hacerse cero como se espera para un antiferromagneto perfecto, decrece suavemente, mostrando una especie de meseta. Como puede verse en la Figura 6.4(a) la curva FC se aparta significativamente de

la ZFC. La temperatura asociada a procesos de irreversibilidad, obtenida a partir de $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ es mayor que 300 K. Se puede ver que hay un descenso abrupto de la magnetización alrededor de la temperatura a la cual la curva ZFC presenta un máximo. La temperatura que resulta de la interpolación entre la línea tangente al descenso y la de la base es 142 K, la cual coincide con la que definen como la temperatura de curie T_C para monocristales de TFO [12].

Los ciclos de histéresis a 8 – 50 – 100 y 300 K se presentan en la Figura 6.4(b). En el recuadro se presenta la medida VSM a temperatura ambiente, con un campo máximo aplicado de 1.9 T. En todas las muestras se observa una componente ferromagnética y paramagnética. A temperatura ambiente, la componente ferrimagnética es muy pequeña, la magnetización de saturación es de 0.91 emu/g. No se han encontrado publicaciones que muestren el ciclo de histéresis a temperatura ambiente para la fase pura, por lo que no se puede inferir si la presencia de una componente con orden de largo alcance es algo intrínseco al ordenamiento magnético de la TFO o bien, es producto de defectos. En el ciclo a 100 K, M_S , M_r y H_C presentan sus máximos valores (ver Tabla 6.3). Se observa que la muestra satura a altos campos, lo cual esta de acuerdo con lo observado por R.W. Readman [11].

Temperatura	M_S [emu/g]	M_r [emu/g]	H_C K \downarrow K [T]
300	1.53	0.27	0.025
100	4.66	2.50	0.200
50	3.01	1.04	0.051
8	2.80	0.96	0.050
300*	2.18	0.30	0.027

Tabla 6.3: Magnetización de Saturación (M_S), Magnetización de Remanencia (M_r) y Campo coercitivo (H_C), de las curvas M vs H a 300 – 100 – 50 y 8 K de la muestra TiFe_2O_4 -P. * Indica los valores correspondientes a la medida realizada por VSM a temperatura ambiente y $H_{max} = 1.89$ T.

Las medidas de suceptometría AC de las componentes en fase χ' y fuera de fase χ'' fueron tomadas en un rango de temperatura de 30 a 300 K y a frecuencias entre

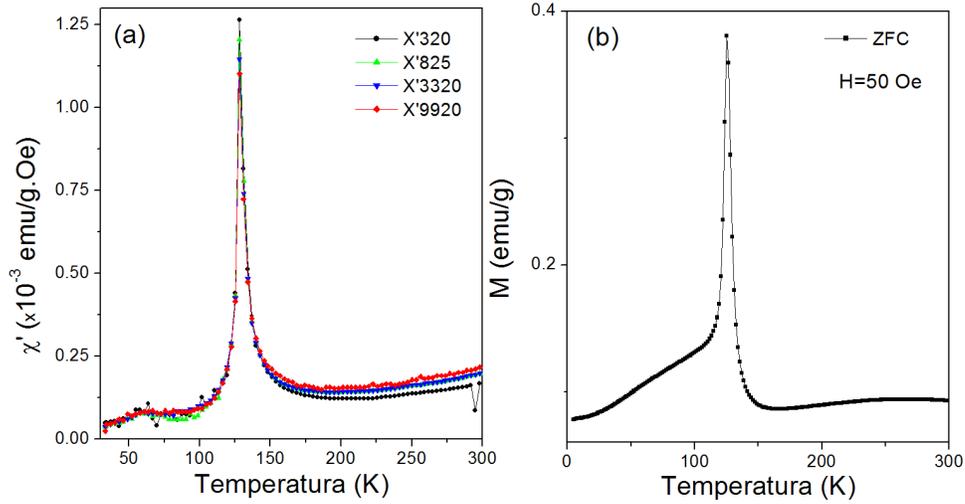


Figura 6.5: Componente χ' de la susceptibilidad AC para la muestra TiFe_2O_4 -P, a diferentes frecuencias, y en un rango de temperaturas de 30 – 300 K. (b) Curva ZFC para TiFe_2O_4 -P con un campo aplicado de 0.005 T

320 – 9920 Hz. Como se observa en la Figura 6.5, tanto la componente χ' y χ'' , se observa un único pico, cuya posición no es sensible a la frecuencia. El máximo de las curvas χ' y χ'' se da a una temperatura $T_{max} = 128_2$ K, temperatura que es equivalente a T_N , cuyo valor es muy cercano al obtenido a partir de las curvas ZFC-FC presentadas anteriormente, y en buen acuerdo con la medida obtenida por R. W. Readman [11].

De acuerdo a las medidas realizadas y lo que se discute en la bibliografía sobre el tema, se trata de un sistema que presenta un comportamiento magnético del tipo de ferromagnetismo débil o imperfecto (ver ANEXO A). Por debajo de T_N los espines se orientan antiparalelos entre sí, pero perpendiculares al campo aplicado, dando un canteo que resulta en un débil momento magnético que se hace nulo por encima de una cierta T_C . En la muestra caracterizada aquí, se puede inferir que $T_N \sim 125 - 128$ K y $T_C \sim 142$ K.

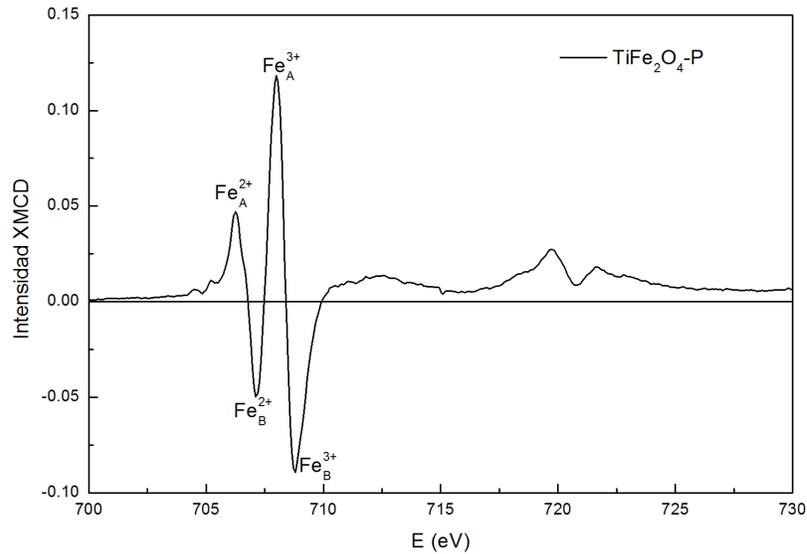


Figura 6.6: Señal XMCD para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X

En la Figura 6.6 se presenta la señal XMCD para la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. Se observa la aparición de 4 picos en 706.24, 707.12, 708 y 708.8 eV, correspondientes a Fe^{2+} (sitio A), Fe^{2+} (sitio B), Fe^{3+} (Sitio A) y Fe^{3+} (Sitio B). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Brice- Profeta [9], para una titanomagnetita con un 75 % de TiFe_2O_4 .

6.2. Películas Delgadas

6.2.1. Proceso de Síntesis

Se crecieron 5 muestras por medio de pulverización catódica DC, con el método descrito en el Capítulo 2, por medio de dos procesos de crecimiento en los cuales se varió la presión y flujo de los gases. Las muestras fueron depositadas en sustratos de MgO , SrTiO_3 y zafiro (Al_2O_3), a una temperatura de 700 °C. Las condiciones de presión de oxígeno y el flujo de los gases de trabajo (Ar y O_2), variaron entre los dos

procesos de crecimiento, lo cual modificó la disponibilidad de oxígeno en ambos procesos. Inicialmente, se crecieron de forma simultánea las muestras TFO1 y TFO2, en sustratos de MgO y SrTiO_3 , respectivamente. El proceso de crecimiento inició con la capa de Ti-O. La potencia en la fuente DC fue de 200 W, con un flujo de argón y oxígeno de 23 y 2 ml/min respectivamente. Posteriormente, se crecieron de forma simultánea las muestras TFO3, TFO4 y TFO5 sobre sustratos de zafiro, MgO y SrTiO_3 , respectivamente. En este caso el proceso de crecimiento se inició con la capa de Fe-O. La potencia en la fuente DC fue de 50 W, con un flujo de argón y oxígeno de 22 y 3 ml/min respectivamente. Las condiciones de crecimiento de las diferentes muestras se resumen en la Tabla 6.4.

Muestra	Esp_{Fe} [nm]	Esp_{Ti} [nm]	V_{dep} Fe/Ti [Å/s]	P [mTorr]	Sustrato	Pot. Fe/Ti [W]	Flujo Ar/O ₂ [ml/s]
TFO1	6	4.5	0.5/1	15	MgO	200	23/2
TFO2	6	4.5	0.5/1	15	SrTiO_3	200	23/2
TFO3	5.7	4.3	0.43/0.3	3	Al_2O_3	100/50	22/3
TFO4	5.7	4.3	0.43/0.3	3	MgO	100/50	22/3
TFO5	5.7	4.3	0.43/0.3	3	SrTiO_3	100/50	22/3

Tabla 6.4: Condiciones de crecimiento de las películas delgadas de TiFe_2O_4 , a partir de multicapas de Fe-O/Ti-O. Para las muestras TFO1 y TFO2 la relación de capas Fe-O/Ti-O fue 4/5 (Se inició con la capa Ti-O), para las muestras TFO3-TFO5 fue de 5/5 (Se inició con la capa Fe-O). Todas las muestras fueron crecidas con una temperatura en el sustrato de 700°C.

Un segundo conjunto de muestras fue crecido por ablación de láser pulsado en colaboración con el I.N.T.I. (Argentina) y el GPLA (Colombia). Este conjunto de muestras consiste en 4 monocapas con variaciones en las condiciones de crecimiento y los sustratos utilizados. La Tabla 6.5 presenta las características más relevantes del proceso de depósito de cada muestra.

Muestra	$T_{Sustrato}$ °C	$t_{Crec/capa}$ [min]	Presión [mbarr]	λ_{Laser} [nm]	Sustrato	Atm.	Spot [mm ²]	F [J/mm ²]
G-TFO1	Amb.	60	10^{-5}	1064	STO	vacío	–	–
G-TFO2	Amb.	60	10^{-5}	1064	Si	vacío	–	–
I-TFO1	500	10	0,13	266	MgO	Oxígeno	2.65	
I-TFO2	500	10	0,13	266	MgO	Oxígeno	–	2

Tabla 6.5: Condiciones de crecimiento por ablación de láser pulsado, para el segundo conjunto de muestras de $TiFe_2O_4$.

6.2.2. Resultados y Discusión

Difracción de Rayos X

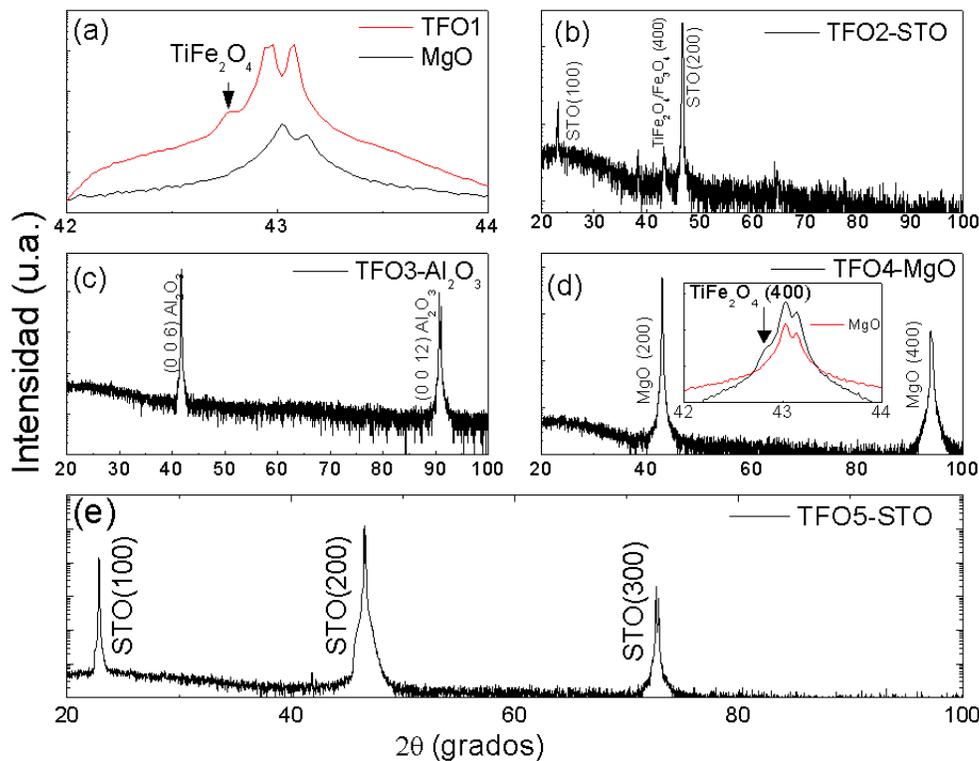


Figura 6.7: Patrones de difracción de rayos X para las muestras (a) TFO1 ($42 < 2\theta < 44$ grados), (b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4 y (e) TFO5 ($20 < 2\theta < 100$ grados) en escala logarítmica. Los patrones de difracción fueron comparados con los difractogramas de la ferrita de Ti y los sustratos correspondientes.

En la Figura 6.7 se muestran los DRX para el primer conjunto de muestras. En el caso de la muestra TFO1 (ver Figura 6.7(a)) se observa un hombro alrededor de la línea (200) del MgO, el cual no se observó en el sustrato, indicando la formación epitaxial de la ferrita. En el difractograma de TFO2, Figura 6.7(b), además de los picos asociados al sustrato se observa un máximo de difracción situado en 43.2° que puede atribuirse a la línea (400) de la estructura espinela de la ferrita de Ti o a la magnetita.

Para las muestras TFO3 y TFO5 (ver Figura 6.7(c) y (e), respectivamente), sólo se observan picos de difracción correspondientes al sustrato. En el caso de la muestra TFO4 (Figura 6.7(d)), los picos de la ferrita de Ti en las direcciones (400) y (800), se superponen con los picos del sustrato del MgO en las direcciones (200) y (400) por lo que no es concluyente la formación de algún compuesto con estructura espinela. En ninguna de estas muestras se observó picos correspondientes a otras fases.

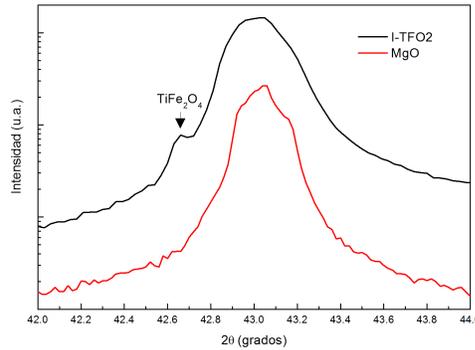


Figura 6.8: Difractograma para la muestra I-TFO2 ($42 < 2\theta < 44$ grados), en escala logarítmica, comparado con el difractograma del sustrato MgO.

La Figura 6.8 presenta los difractogramas correspondientes a la muestra I-TFO2 y al sustrato, en la cual se observa una formación relacionada al pico (200) de la ferrita de Ti. Los difractogramas para las muestras restantes de éste conjunto, no presentaron picos diferentes a los de los sustratos correspondientes.

La estequiometría de las muestras TFO3, TFO4, I-TFO1 y I-TFO2 se verificó mediante medidas EDS. El valor obtenido de la relación Fe/Ti para estas muestras se detalla en la Tabla 6.6. La determinación en el caso de las muestras depositadas sobre STO no se hizo debido a que interfiere el Ti del sustrato con el de la película (TFO2, TFO5 y G-TFO1). Se observa que en general la relación Fe/Ti, es cercana a la esperada (Fe/Ti=2), excepto en la muestra I-TFO1, en la cual se identificó un enriquecimiento de Fe, presentando una relación Fe/Ti mayor a 2.

Muestra	Fe/Zn	RMS (nm)
TFO1	-	6.50
TFO2	-	8.43
TFO3	1.9 ₁	2.63
TFO4	1.9 ₁	8.10
TFO5	-	2.12
I-TFO1	2.5 ₁	-
I-TFO2	1.9 ₁	3.83

Tabla 6.6: Relación Fe/Zn % atómico, estimada a partir de los espectros de EDS, y valor RMS para las muestras.

Microscopía de Fuerza Atómica

En la Figura 6.9 (a) y (b) se presentan las imágenes AFM 2D, 3D y perfil lineal de las muestras TFO1 y TFO2 ($P = 15$ mTorr), respectivamente. La muestra crecida sobre el sustrato de MgO (TFO1) presentó menor rugosidad que la crecida sobre STO (TFO2)(ver Tabla 6.6). Esta diferencia en la rugosidad se puede esperar debido a las diferencias de parámetro de red entre el sustrato de STO ($a=3.898$ Å, $2a=7.796$ Å) y la ferrita de Ti ($a=8.535$ Å) son mayores que en el caso de MgO. En los perfiles transversales correspondientes, se pueden observar la diferencia de altura entre los crecimientos granulares entre estas muestras.

La caracterización de la topografía de las muestras TFO3, TFO4 y TFO5, se presentan en la Figura 6.9 (c), (d) y (e). En este caso las muestras se depositaron a una menor velocidad de deposición y con flujo mayor de oxígeno. Se observan diferentes características superficiales para cada una de las muestras. De los perfiles transversales se puede observar la variación en el tipo de crecimiento de las muestras. La muestra TFO4 presenta características similares a TFO1, ambas crecidas sobre MgO. Sin embargo, en el caso de TFO3 y TFO5, se observan superficies más homogéneas, y granos del orden de 5 – 10 nm de altura, lo que indica que en este caso, la menor velocidad de deposición

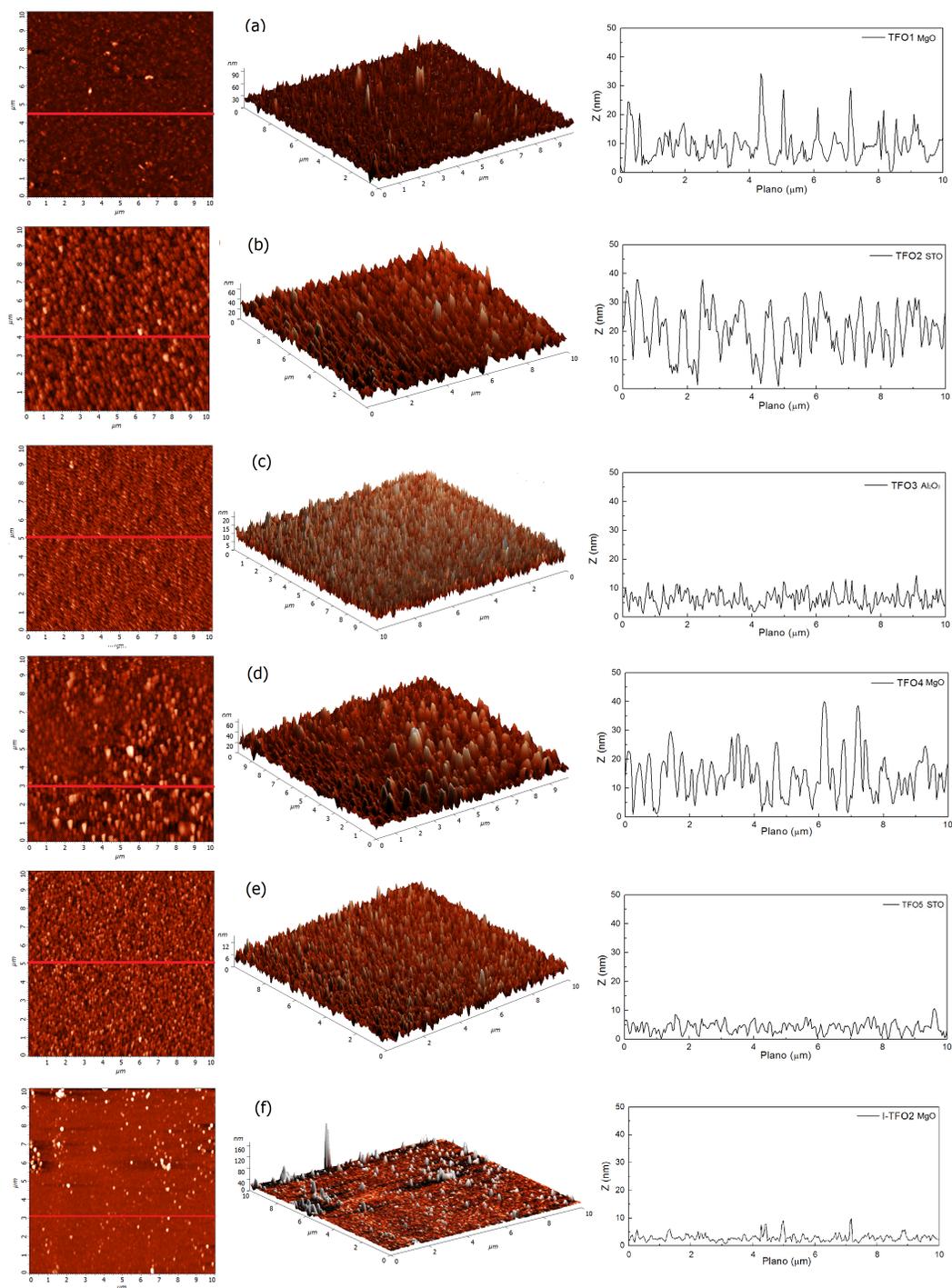


Figura 6.9: (Imágenes de AFM 2D y 3D, para las películas delgadas (a)TFO1,(b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4, (e) TFO5 y (e) I-TFO2 en un área de barrido de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$).

resultó en películas más homogéneas. La rugosidad promedio RMS de las muestras se presentan en la Tabla 6.6. La Figura 6.9 (f) muestra la topografía correspondiente a I-TFO2, en la cual se observan algunos crecimientos columnares, sin embargo, presenta una baja RMS (Tabla 6.6). No se realizaron con medidas AFM para las muestras I-TFO1, G-TFO1 y G-TFO2.

Absorción de Rayos X

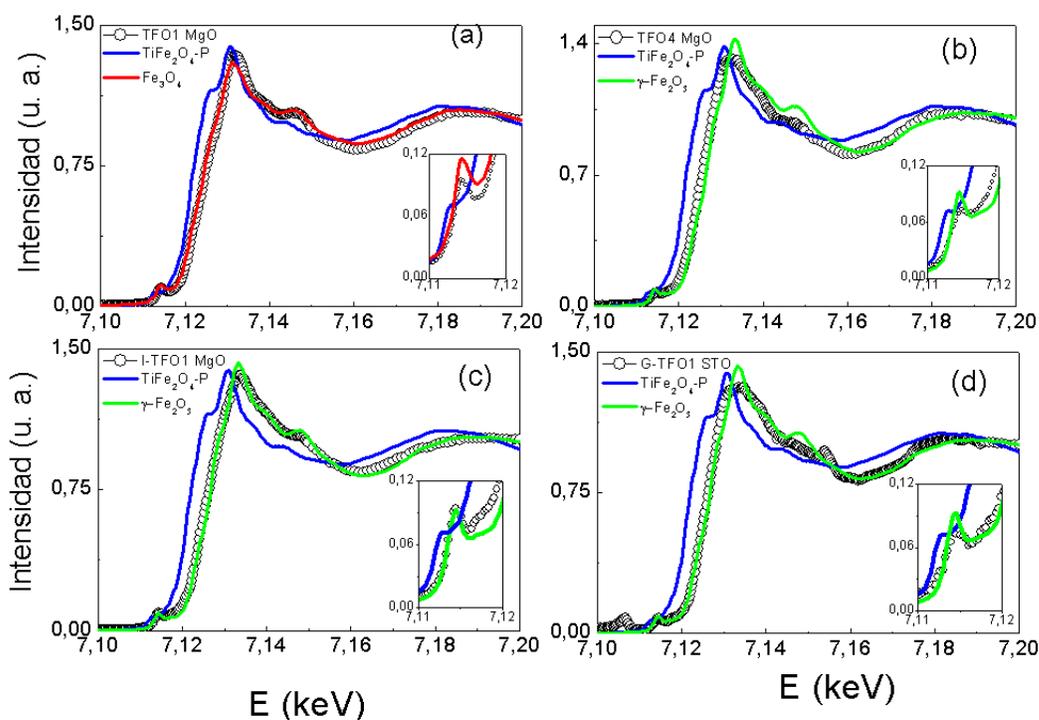


Figura 6.10: Espectros XANES en el borde K-Fe para las muestras (a) TFO1, (b) TFO2, (c) TFO3, (d) TFO4, (e) TFO5, (f) I-TFO1, (g) I-TFO2 y (h) G-TFO1.

En la Figura 6.10 se presenta los espectros XANES en el borde de absorción K-Fe para TFO1, TFO4, I-TFO1 y G-TFO1. Se agrega con fines comparativos el espectro de polvos de referencia. En general, las muestras no presentaron una correspondencia con el entorno local de los átomos de Fe en la ferrita de titanio. Para la muestra TFO1 (ver Figura 6.10(a)), los átomos de Fe se encuentran en entornos similares a la magnetita

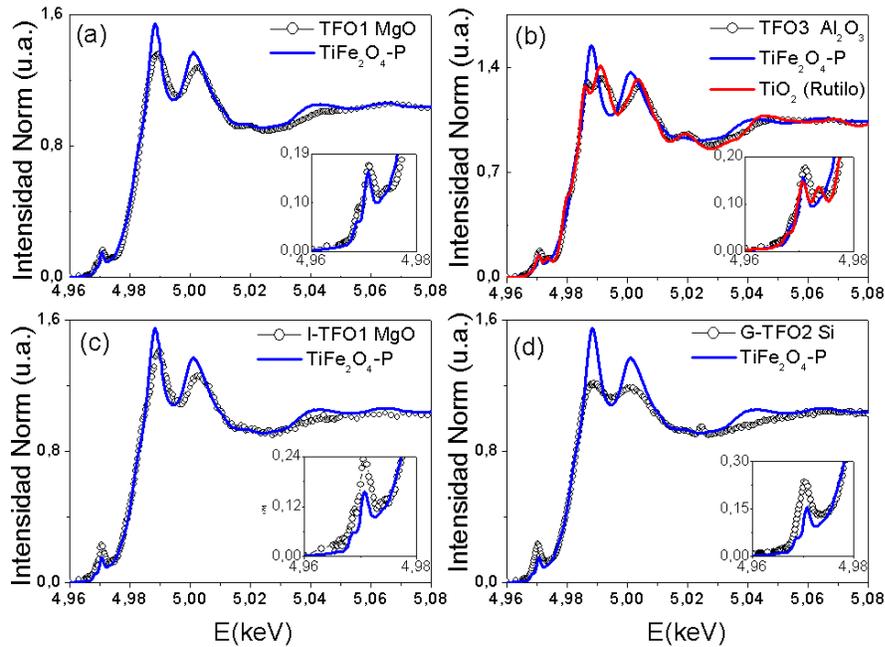


Figura 6.11: Espectros XANES en el borde K-Fe para todas las muestras (a) TFO1, (b) TFO3, (c) I-TFO1 y (d) G-TFO2.

(Fe_3O_4). La muestra TFO2 presentó un espectro similar a la muestra TFO1. Por otra parte, las muestras TFO3, TFO4, TFO5 presentaron entornos locales para los átomos de Fe, similares a la maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Lo mismo ocurre con la muestra I-TFO1 cómo puede verse en la Figura 6.10 (c). Para el caso de la muestra G-TFO1, si bien presenta características similares al espectro de la maguemita, se observa una línea blanca menos definida y un pre-pico más intenso.

La Figura 6.11, presentan los espectros de absorción en el borde K-Ti, para las muestras TFO1, TFO3, I-TFO1 y G-TFO2. En el caso de las muestras TFO1 y I-TFO1 (Figura 6.11(a) y (c)), los espectros de absorción son similares al del titanio en la estructura espinela, con una leve disminución en su intensidad. Un resultado similar se obtuvo para la muestra I-TFO2. Por otra parte, para las muestras TFO3 (ver Figura 6.11 (b)), y TFO4, se observa la formación de picos adicionales, los cuales se pueden

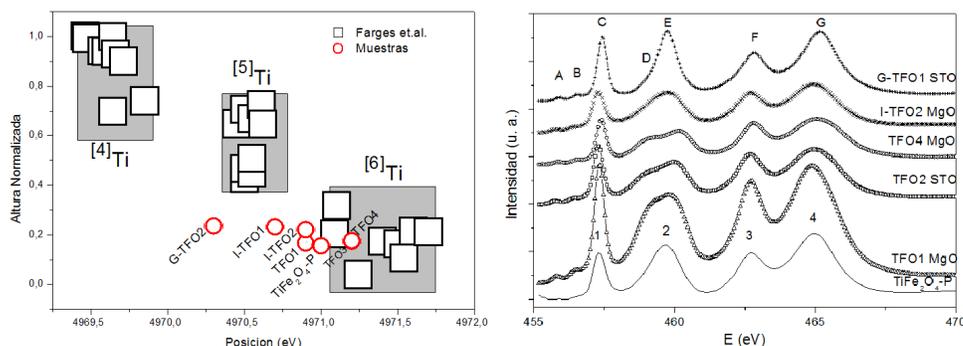


Figura 6.12: (a) Comparación de la intensidad normalizada vs la posición del pre-pico entre las películas de Ti y los datos reportados por Farges *et. al.* [7]. (b) Espectros XANES en los bordes $L_{2,3}$ -Ti para las diferentes muestras.

asociar al TiO_2 en su fase rutilo [10]. Sin embargo, se observan diferencias interesantes en la zona del pre-pico para estas muestras, respecto a las referencias, y a su vez semejanzas entre las muestras analizadas. Estas características estarían asociadas a los cambios del estado de oxidación del Ti y su entorno a corto alcance [7, 13]. En general las muestras presentan un estado de oxidación Ti^{4+} . En el caso de la muestra G-TFO2, se observa nuevamente una menor definición en los picos de la línea blanca y un corrimiento del pre-pico hacia bajas energías, que en conjunto con las características del pre-pico se han asociado a la fase amorfa del TiO_2 [13].

En la Figura 6.12(a), se compara la intensidad normalizada vs la posición del pre-pico en el borde K-Ti, con los datos experimentales observados por [7], en general las muestras concuerdan con lo esperado para una coordinación octaédrica de los átomos de Ti. En la Figura el error asociado está incluido en el tamaño de los datos.

En la Figura 6.12(b), se observan los espectros XANES en el borde L-Ti para las muestras TFO1 y TFO2, TFO4, I-TFO2, G-TFO1 y TiFe_2O_4 -P. Las muestras TFO1, TFO2 y TFO4 presentan el perfil asociado a TiO_2 con 7 picos característicos (A-G), y dado el tipo de desdoblamiento de los picos D y E, corresponde a la fase rutilo [10, 14]. En el caso de la muestra TFO1, el desdoblamiento de los picos D y E no es

tan notorio como en el caso de las otras dos muestras. Se debe tener en cuenta, que los espectros tomados en el modo TEY dan información sobre la superficie de la película. El hecho que aparezcan bien resueltos los picos E-D, indicarían un entorno octaédrico distorsionado similar al del rutilo que es la fase de equilibrio del TiO_2 . Puede ser que se haya precipitado esta fase en superficie o bien que sea la distorsión debida a la superficie de la coordinación octaédrica del Ti [15]. Para las muestras TFO2 y TFO4 los perfiles corresponden a la fase rutilo del TiO_2 , encontrando correspondencia con los espectros analizados en el borde K-Ti. Las muestras I-TFO2 y G-TFO1, por otra parte, presentan los 4 picos característicos en acuerdo con la muestra TiFe_2O_4 -P, correspondientes a Ti en un entorno octaédrico.

En resumen, teniendo en cuenta los resultados XANES, se podría concluir que:

- TFO1 y TFO2: se forma titanomagnetita. El Ti^{+4} ocupa sitios octaédricos, y tiene un entorno similar a TFO, pero el XANES del Fe se parece al de la magnetita. Los iones Fe entonces tiene estados de oxidación +2 y +3.
- TFO3, TFO4 y TFO5: se tiene una mezcla de maguemitita y rutilo. Probablemente, las capas se oxidan en el proceso de deposición formando estos óxidos y no se produce la interdifusión entre las capas.
- I-TFO1-2: El Ti^{+4} ocupa sitios octaédricos, y tiene un entorno similar a TFO, pero el XANES del Fe se parece al de la maguemitita. Esto implica que los Fe en su mayoría tienen estado de oxidación +3, por lo que podría haberse formado una titanomaguetita.
- G-TFO1: los resultados son consistentes con un estado amorfo.

Los espectros XANES en el borde L-Fe permiten obtener información más detallada de las propiedades electrónicas de una muestra, dado que se puede determinar la deslo-

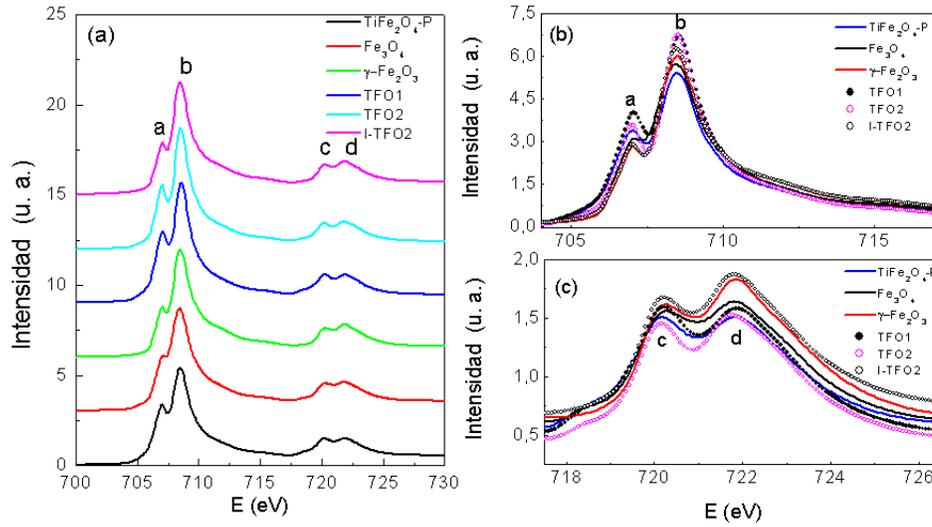


Figura 6.13: (a) Espectros XANES en el borde $L_{2,3}$ para las diferentes muestras, se identifican los 4 picos característicos (a, b, c y d). (b) Ampliación de la variación del espectro XANES en el borde L_2 y (c) L_3 -Fe para las diferentes muestras.

calización covalente de los orbitales d , también llamada Covalencia Orbital Diferencial (DOC, *Differential Orbital Covalency* por su nombre en inglés), dado que el borde L-Fe está relacionada con la transición dipolar eléctrica $2p \rightarrow 3d$. Lo anterior significa que la intensidad del borde L-Fe es directamente proporcional a la densidad electrónica de estados d -Fe [16, 17]. En la Figura 6.13(a) se presentan los espectros XANES en el borde $L_{2,3}$ -Fe para las muestras TiFe_2O_4 -P, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TFO1, TFO2 y I-TFO2. En la Figura 6.13(b) y (c) se presenta de forma ampliada la variación de las intensidades de los picos a, b, c y d, para cada una de las muestras y las muestras de referencia. En la Figura 6.14(a) se muestra la relación de intensidades de los picos b y a vs la correspondiente a la de los picos d y c para las películas y muestras de referencia. Se observa que los valores para I-TFO2, coinciden con los de la maguemita y los de TFO2 con los de magnetita, en acuerdo con los resultados XANES en el borde K-Fe.

La variación de la relación $B_R = I_{L3}/(I_{L3} + I_{L2})$ (*Branching ratio*, por su nombre en inglés), proporciona información sobre la naturaleza del espín en su estado fundamental.

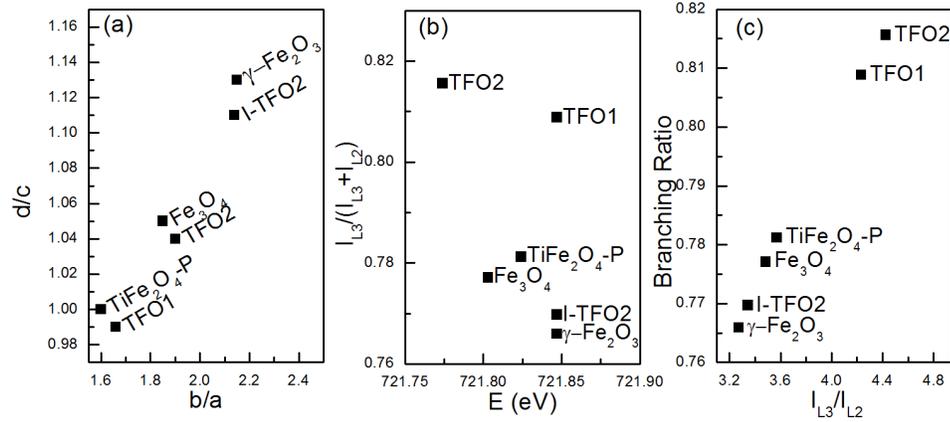


Figura 6.14: (a) Espectros XANES en el Borde $L_{2,3}$ para las diferentes muestras, se identifican los 4 picos característicos (a, b, c y d). (b) Ampliación de la variación del espectro XANES en el borde L_2 y (c) $L_3\text{-Fe}$ para las diferentes muestras.

En los estados de alto espín, en los cuales la suma de los momentos magnéticos de todos sus electrones es la máxima posible, tiene un B_R más alta que los estados de bajo espín, donde la suma de los momentos magnéticos causados por los electrones es la mínima posible. La Figura 6.14(b), presenta esta relación para las muestras y las referencias. En la Tabla 6.7 se presentan los valores de B_R , para todas las muestras, su ubicación en energía y el estado de espín asociado. La relación I_{L3}/I_{L2} , asociada al grado de ocupación del orbital d [18, 19], obtenida para las diferentes muestras se presentan en la Tabla 6.7. Los valores reportados para la magnetita y maguemitita están en el rango los reportados en [18, 19]. Para la muestra I-TFO2, la relación de intensidades es cercana a la maguemitita, en acuerdo con las características estructurales de la muestra. Las muestras TFO1 y TFO2 por su parte presentaron una relación mayor que las obtenidas para la magnetita y la maguemitita, lo cual está de acuerdo con su alta respuesta magnética y baja resistividad. La Figura 6.14(c) presenta la variación entre I_{L3}/I_{L2} y el B_R para las diferentes muestras. Se observa como a un menor grado de ocupación del orbital d se asocian valores menores de B_R .

Muestra	Energía [eV]	Branching ratio	Estado Configuración espín	L_3/L_2
TiFe ₂ O ₄ -P	708.51	0.78 ₁	Alto espín	3.57
Fe ₃ O ₄	708.43	0.77 ₇	Alto espín	3.49
γ -Fe ₂ O ₃	708.46	0.77 ₁	Alto espín	3.27
TFO1	708.53	0.80 ₁	Alto espín	4.23
TFO2	708.53	0.81 ₁	Alto espín	4.42
I-TFO2	708.46	0.76 ₁	Alto espín	3.34

Tabla 6.7: Características de los espectros XANES en el borde L-Fe y el correspondiente estado de espín para las diferentes muestras.

Muestra	M_S emu/cm ³	H_C 10 ⁻³ T	Remanencia 10 ⁻⁴ emu/cm ³
TFO1	694	20	2.73
TFO2	746	22	4.74
TFO3	128	7	0.20
TFO4	86	2	0.07
TFO5	101	3	0.11

Tabla 6.8: Resumen comportamiento magnético para las películas delgadas de TiFe_2O_4 , a temperatura ambiente.

Caracterización Magnética

En la Figura 6.15 se muestra los ciclos de histéresis registrados a temperatura ambiente de las películas crecidas por pulverización catódica y de las obtenidas por PLD. En las muestras TFO1 y TFO2, la respuesta magnética es más importante. Presenta mayor M_S , M_r y H_C (ver Tabla 6.8). Esto concuerda con el hecho que se formó una titanomagnetita. Las muestras TFO3, TFO4 y TFO5, presentan una componente ferrimagnética pero con valores M_S , M_r y H_C bastante inferiores a las muestras TFO1 y TFO2. En este caso, las medidas XANES indicaban un entorno para Fe similar a la maguemita.

La Figura 6.16 presenta las medidas hechas en SQUID a la muestras preparadas por *sputtering*. Se observa que no hay cambio apreciable de la magnetización de saturación

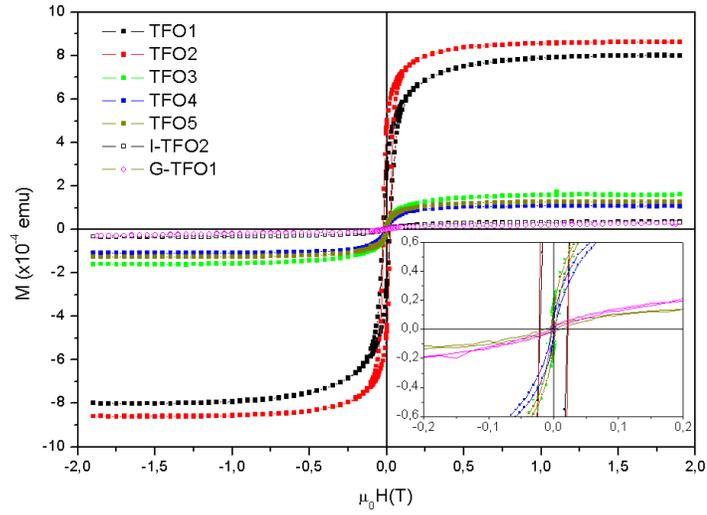


Figura 6.15: Ciclos de histéresis para las películas delgadas de TiFe_2O_4 , tomadas a temperatura ambiente y un campo máximo aplicado de 2 T. La componente paramagnética fue descontada por medio de ajuste lineal a todas las muestras.

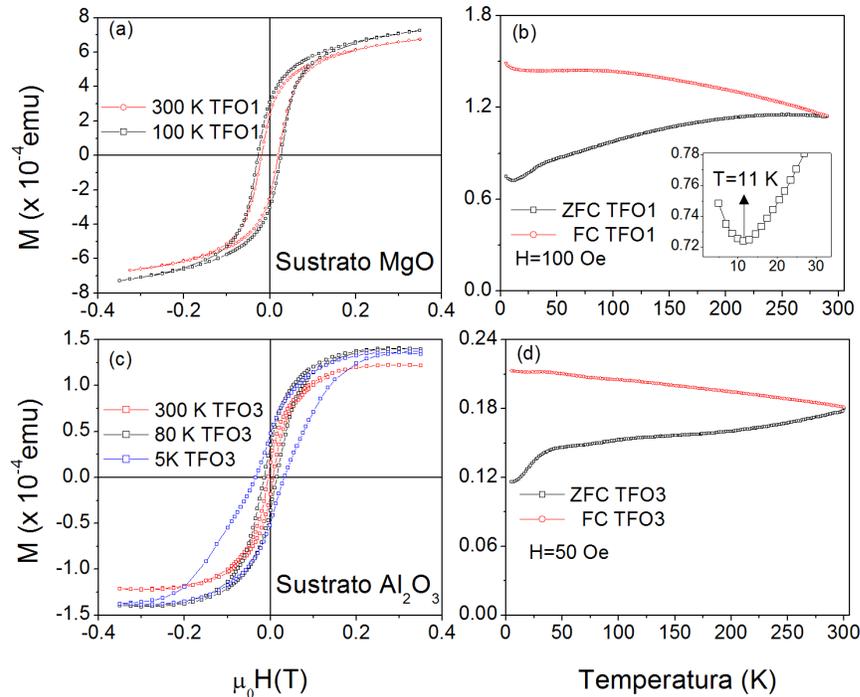


Figura 6.16: Magnetización (M) vs Campo aplicado (H) para las muestras (a) TFO1 y (c) TFO3, con un campo máximo aplicado de 0.35 T a diferentes temperaturas. Curvas Magnetización (M) vs Temperatura para (b) TFO1 y (d) TFO3, con un campo aplicado de 0.01 T y 5×10^{-3} T, respectivamente.

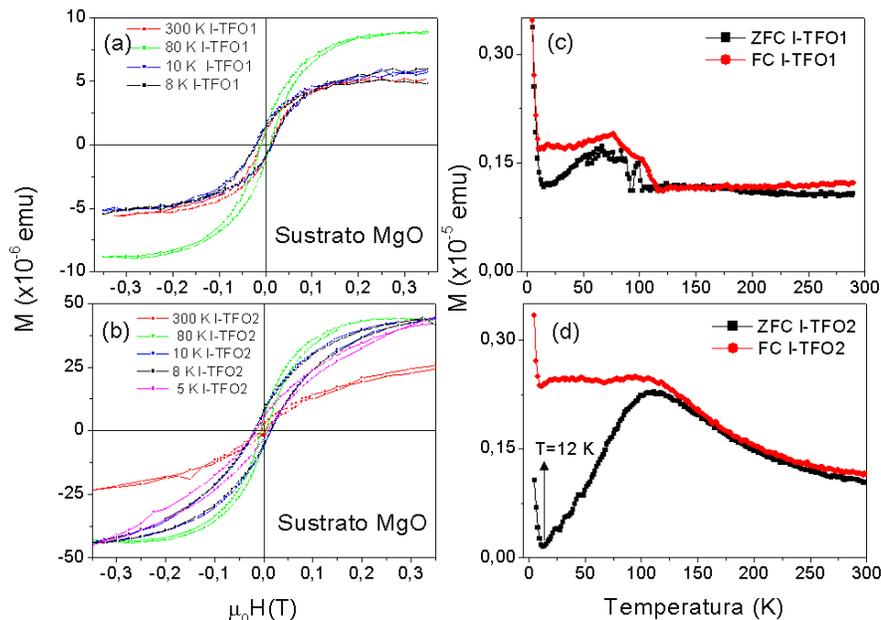


Figura 6.17: Ciclos de histéresis para las muestras (a) I-TFO1 y (b) I-TFO2. Curvas ZFC-FC en un rango de 5 a 300 K para las muestras (c) I-TFO1 y (d) I-TFO2.

con la temperatura, tal como se espera para fases que tiene una temperatura de Curie bastante más grande que temperatura ambiente. Lo mismo se infiere de las curvas de M vs T (FC). En ninguna de las muestras preparadas por *sputtering* se observó el comportamiento observado en los polvos TiFe_2O_4 -P (ver Sección 6.1).

En la Figura 6.17 se muestran los ciclos de histéresis para las muestras (a) I-TFO1 y (b) I-TFO2. La componente paramagnética lineal fue descontada en ambos casos. En la muestra I-TFO1 (Figura 6.17(a)), se observa algunas características comunes con la fase pura TiFe_2O_4 : a 80 K aumenta M_s y H_c y luego disminuyen. Para la muestra I-TFO2 (Figura 6.17(b)) se observa una respuesta magnética mayor, siendo notorio el cambio que se da a 80 K respecto a la magnetización, alcanzando mayores coercitividads a las temperaturas más bajas. En cuanto a la variación de la magnetización respecto a la temperatura, la muestra I-TFO1, presenta un comportamiento similar al reportado para la ferrita de Ti como se observa en la Figura 6.17(c), presentando un máximo

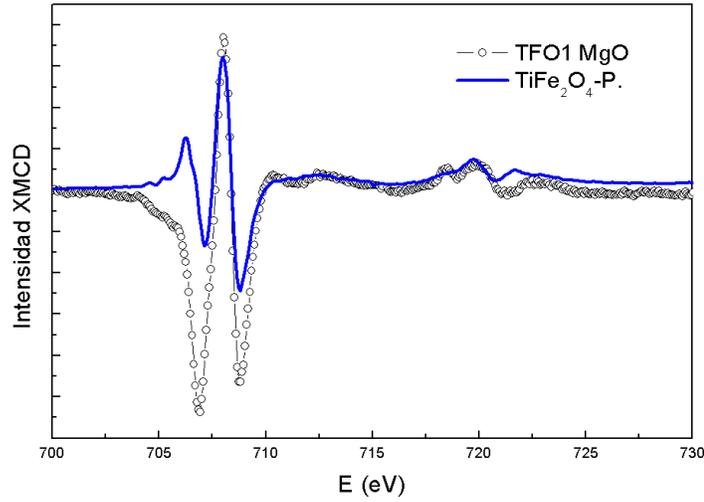


Figura 6.18: Señal XMCD para la muestra TFO1 y $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$.

alrededor de los 80 K, el cual para TiFe_2O_4 esta alrededor de los 100 K como se observó en la muestra $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$ y ha sido reportado en [11]. Para la muestra I-TFO2, el comportamiento de la magnetización presentará una temperatura de irreversibilidad, $T_{bif} \approx 130$ K, la cual, como se ha mencionado anteriormente se presenta en materiales con comportamiento SG, SPM y DAFF, además una temperatura $T_N = 12$ K.

Dicroísmo Circular Magnético de Rayos x

En la Figura 6.18 se presenta la señal XMCD para para las muestras TFO1, $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$. La relación de las intensidades relativas y la contribución dicroica se presentan en la Tabla 6.9. Mientras la relación $|I_{B2}|/I_A$ está relacionada con la proporción de Fe^{3+} en sitios A y B, la relación I_{B1}/I_{B2} se relaciona con la proporción de Fe^{2+} a Fe^{3+} en sitios B. Para la muestra TFO1, las relaciones de intensidades relativas son cercanas a las obtenidas para la magnetita (Fe_3O_4), $|I_{B2}|/I_A$ es menor lo que indica que el Ti^{4+} está ocupando sitios B que estaban ocupados por Fe^{3+} . Los resultados confirman lo observado por los XANES en el borde K-Fe, presentados anteriormente.

Muestra	$ I_{B2} /I_A$	I_{B1}/I_{B2}	$ x_{B2} /x_A$
	[u.a.]	[u.a.]	[u.a.]
TFO1	1.24	1.14	1.44
$\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$	0.77	0.53	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.91	0.59	1.76
Fe_3O_4	1.5	1.09	1.57

Tabla 6.9: Parámetros de la señal XMCD de las muestras TFO1 y la Magnetita.

Medidas de Transporte Eléctrico

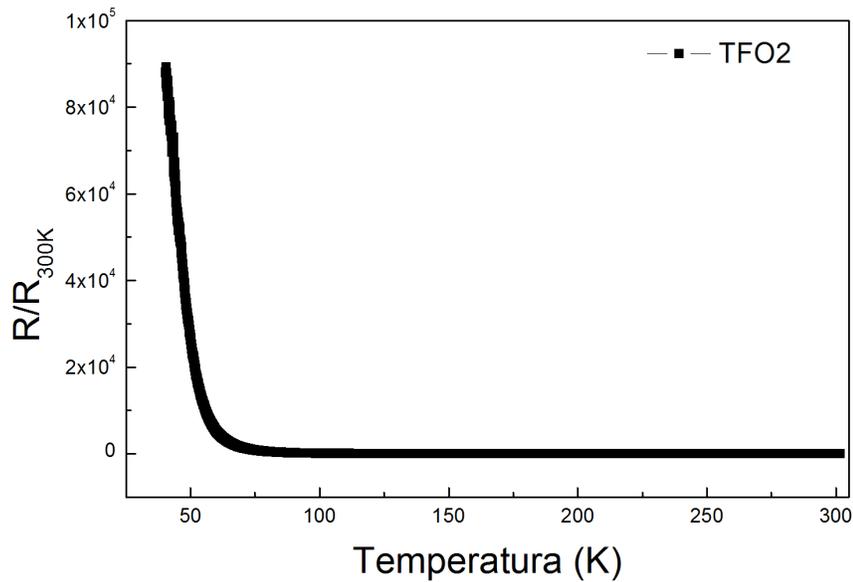


Figura 6.19: Resistencia vs Temperatura de la muestra TFO2 en un rango entre 300 a 40 K.

La Figura 6.19 muestra la dependencia de la resistividad normalizada al valor R_{300K} en función de la temperatura, correspondiente a la muestra TFO2. Se observa un comportamiento característico de materiales semiconductores, para los cuales se espera una

disminución de la resistividad al aumentar la temperatura. La resistividad a baja temperatura es ~ 5 ordenes superior al valor registrado a temperatura ambiente ($15 \text{ k}\Omega$).

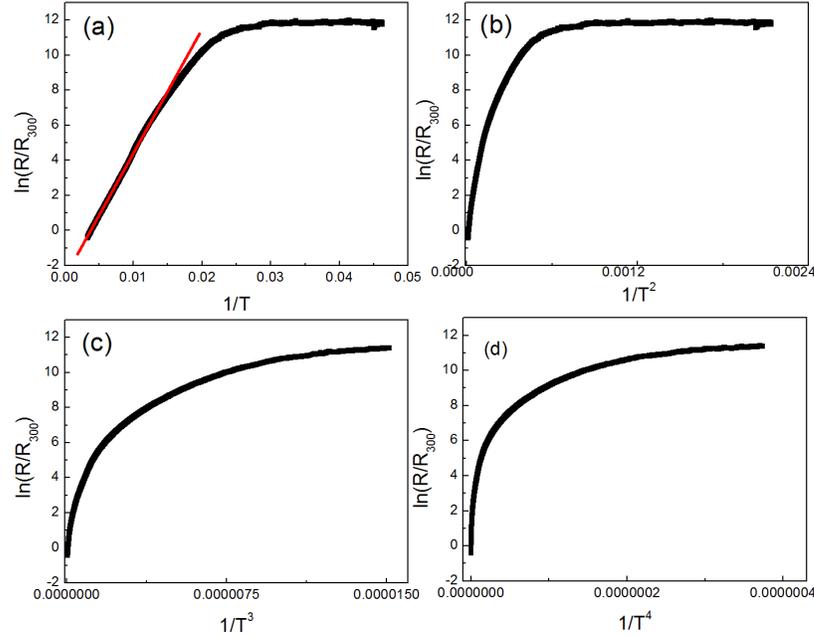


Figura 6.20: Dependencia de $\ln(\rho/\rho_0)$ con (a) $1/T$, (b) $1/T^2$, (c) $1/T^3$ y (d) $1/T^4$, para la muestra TFO2.

Para determinar el mecanismo de conducción se analizó la dependencia de $\ln(R/R_{300K})$ con distintas potencias de $1/T$ (ver Figura 6.20). Se observa que en ningún caso se ve una dependencia lineal. Sólo en el rango de altas temperaturas (entre 300 y 100 K) se obtiene una dependencia tipo Arrhenius, como puede verse en la Figura 6.21. Alrededor de 100 K hay una inflexión en la curva y se pierde linealidad. A partir del ajuste entre 300 y 100 K se obtuvo una energía de activación $E_A = 61 \text{ meV}$. Este valor coincide con el reportado para películas delgadas de magnetita [20]. No se hicieron medidas de transporte en función de la temperatura para la muestra TFO1, sin embargo a temperatura ambiente presentó una resistencia del mismo orden que TFO2 ($18 \text{ k}\Omega$). Por otra parte, las muestras I-TFO2 y G-TFO1 presentaron una resistividad $\sim 10^6 \Omega$ ($20 \text{ M}\Omega$ y $18 \text{ M}\Omega$,

respectivamente), presentando un comportamiento aislante a temperatura ambiente.

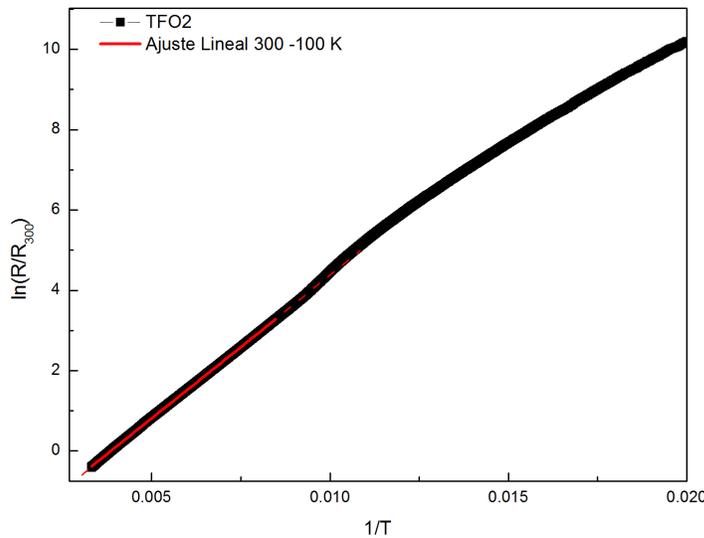


Figura 6.21: Ajuste lineal tipo Arrhenius a altas temperaturas para la muestra TFO2.

6.3. Conclusiones

- Para las muestras TFO1 y TFO2, de los análisis estructurales se identificó la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en entornos similares a la magnetita y Ti^{4+} en coordinación octaédrica. Indicando la ubicación octaédrica para Fe^{2+} y Ti^{4+} (sitios B), y Fe^{3+} ubicados en sitios tetraédricos (sitios A).
- Respecto a su alta respuesta magnética (TFO1 y TFO2), ésta es explicada por la presencia mayoritaria de Fe^{3+} en los sitios A y Fe^{2+} en B, generando un aumento en el momento magnético a causa del acoplamiento ferromagnético entre ellos. En acuerdo con los resultados XANES en el borde L-Fe y el análisis de la señal XMCD, que si bien dan información superficial de las muestras, están de acuerdo con el carácter de alto espín identificado para las mismas.

- Además, estas muestras presentaron baja resistencia a temperatura ambiente ($\sim k\Omega$) y un comportamiento semiconductor similar a la magnetita.
- En el caso de las muestras TFO3, TFO4 y TFO5, los átomos de hierro presentan entornos asociados a la maguemita, indicando una mayor oxidación (a causa de la variación en el flujo y presión del O_2 , durante el proceso de crecimiento) y, ubicación en sitios A y B. Lo anterior indicaría el aumento de Ti en sitios B, es compensado por el cambio de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Este aumento de Ti^{4+} en sitios B provoca la compensación entre los momentos magnéticos de los Fe^{3+} en sitios A y B (ordenados antiferromagnéticamente), disminuyendo la respuesta magnética. Además se detectó la precipitación de fase TiO_2 rutilo. En estas muestras, durante el proceso de crecimiento de las multicapas, se formaron otros óxidos más estables y no se dio lugar a la interdifusión de las capas.
- Las muestras I-TFO1 y I-TFO2 crecidas por ablación láser, también presentaron entornos similares a la maguemita, y los átomos de Ti entornos asociados a la $TiFe_2O_4$ en coordinación octaédrica. En cuanto a la respuesta magnética, la muestra I-TFO1 presentó una respuesta muy similar a la esperada para la $TiFe_2O_4$, según lo observado en las curvas M vs H y M vs T. La muestra I-TFO2 tuvo una mayor respuesta magnética, y un comportamiento propio a sistemas SG o SPM o DAFF según las curvas M vs T.
- En cuanto a la muestra G-TFO1, los análisis estructurales sugieren una estructura amorfa, con una respuesta magnética baja y una alta resistencia a temperatura ambiente ($\sim M\Omega$).
- Los análisis realizados para el primer set de muestras (TFO1 y TFO2), permitieron identificar que estas muestras corresponden a titanomagnetitas ($Fe_{3-x}Ti_xO_4$). En

cuanto al segundo set de muestras (TFO3, TFO4 y TFO5), sus características estructurales, indicaron que corresponden a titanomaguemitas ($\gamma\text{-Ti}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$), estas características se asocian a la influencia de la variación de la presión de oxígeno en los procesos de síntesis de las muestras.

- Las muestras I-TFO1, I-TFO2, G-TFO1 y G-TFO2 crecidas por PLD, presentaron una menor respuesta magnética respecto a las muestras crecidas por pulverización catódica.
- Si bien este conjunto de muestras presentaron características estructurales, similares a compuestos titanomaguemitas, en el caso de la muestra I-TFO2 presentó características similares a la $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-P}$ en su respuesta magnética.
- En este sistema, dónde las condiciones termodinámicas para obtener la ferrita de Ti son tan limitadas, el método de crecimiento por pulverización catódica a partir de multicapas no promueve la formación de la ferrita. Por PLD, y partiendo del blanco con la estequiometría de la ferrita y depositando sobre el substrato caliente parece ser un método más adecuado para obtener la fase pura.

Bibliografía

- [1] Springer Science+Business Media Dordrecht 2013 Abstract, editor. *Local and dynamic Jahn-Teller distortion in ulvöspinel Fe_2TiO_4* , volume of *Proceedings of the 32nd International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME 2013)*, , September 2013. , Hyperfine Interact. .
- [2] W. Schoenthal, X. Liu, J. L. Mesa T. Cox, M. Maicas, M. Diaz-Michelena, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry. *J. Appl. Phys.*, 115:17A934, 2014.
- [3] L. Lutterotti. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction.
- [4] Ferdinando Bosi, Ulf Hålenius, and Henrik Skogby. Crystal chemistry of the magnetite-ulvöspinel series. *American Mineralogist*,, 94, 2009.
- [5] Carolyn I. Pearce, Richard A.D. Patrick John M. Charnock Victoria S. Coker Elke Arenholz Michael B. Henderson, Neil D Telling, Floriana Tuna, and Gerrit Van der Laan. *American Mineralogist*, 95:425439, 2010.
- [6] Max Wilke, François Farges, Pierre-Emmanuel Petit, Gordon E. Brown, and François Martin. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86, 2001.

- [7] François Farges, Jr. Gordon E. Brown, and J. J. Rehr. *Physical Review B*, 56:1809–1819, 1997.
- [8] Carolyn I. Pearce, C. Michael B. Henderson, Richard A.D. Patrick, Gerrit Van Der Laan, and David J. Vaughan. *American Mineralogist*, 91:880893, 2006.
- [9] Sandrine Brice-Profeta. *Etude de l'ordre chimique et magnétique des oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [10] Peter Krüger. *Physical Review B*, 81:125121, 2010.
- [11] R. W. Readman. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 16:196–199, 1978.
- [12] Dominique Lattard, Ralf Engelmann, Agnes Kontny, and Ursula Sauerzapf. *Journal Of Geophysical Research*, 111:B12S28, 2006.
- [13] Paula C. Angelome, Leandro Andrini, Mauricio E. Calvo, Félix Gregorio Requero, Sara A. Bilmes, and Galo J. A. A. Soler-Illia. *J. Phys. Chem. C*, 111(29):1088610893, 2007.
- [14] G. van der Laan. *Physical Review B*, 41:12366–12368, 1990.
- [15] G Drera, L Sangaletti, F Bondino, M Malvestuto, L Malavasi, Y Diaz-Fernandez, S Dash, M C Mozzati, and P Galinetto. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25:075502, 2013.
- [16] Rosalie K. Hocking, Serena DeBeer George, Kenneth N. Raymond, Keith O. Hodgson, Britt Hedman, and Edward I. Solomon. *J. AM. CHEM. SOC.*, 132:40064015, 2010.

- [17] Erik C. Wasinger, Frank M. F. de Groot, Britt Hedman, Keith O. Hodgson, and Edward I. Solomon. *J. AM. CHEM. SOC.*, 125:12894–12906, 2003.
- [18] B.T. Thole and G. van der Laan. *Physical Review B*, 38, 1988.
- [19] T. G. Sparrow, B.G. Williams, C.N.R. Rao, and J. M. Thomas. *chemical Physics Letters*, 108, 1984.
- [20] Guomin Zhang, Chongfei Fan, Liqing Pan, Fengping Wang, Ping Wu, Hong Qiu, Yousong Gu, and Yue Zhang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293:737–745, 2005.

Capítulo 7

Multicapas $\text{TiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

En éste Capítulo se presentaran las propiedades estructurales y magnéticas de multicapas $\text{TiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, las cuales fueron crecidas por ablación de láser pulsado. La idea de estudiar este sistema de multicapas se basa en que ambos sistemas, ZFO y TFO, tienen Fe con distinto estado de oxidación (3+ en ZFO y 2+ en TFO), ambos son aislantes y presentan baja respuesta magnética a temperatura ambiente. Se pretendía estudiar el efecto en las propiedades magnéticas y de transporte de tener distintos estados de oxidación en las intercaras. Para esto, se fabricaron muestras con diferentes números de capas (y por ende de intercaras) manteniendo los mismos espesores finales.

Se retomarán algunos resultados de capítulos anteriores con fines comparativos entre las muestras. Debido a la complejidad, para obtener los sistemas en capas en sus fases puras y sin defectos, cómo se reflejo en los capítulos anteriores, las pruebas para obtener multicapas puras de los mismos no dieron resultados satisfactorios. Se presentan aquí estudios preliminares de los sistemas obtenidos.

Muestra	No. Capas	$T_{Crec}/capa$ [min]	Presión [mbarr]	$E_{L'aser}$ [mJ]	Sustrato
G-ZFO	1	60	10^{-5}	105	STO/Vidrio/Si
G-TFO	1	60	10^{-5}	80	STO/Vidrio/Si
G-2M	2	30	10^{-5}	80	STO/Vidrio
G-4M	4	15	10^{-5}	80	STO/Vidrio/Si
G-8M	8	7.5	10^{-5}	80	STO/Vidrio/Si

Tabla 7.1: Condiciones de crecimiento de las muestras crecidas a temperatura ambiente con un Láser Nd:YAG con una longitud de onda $\lambda = 1064$ nm.

7.1. Proceso de Síntesis

7.1.1. Ablación por Láser Pulsado

Las muestras crecidas por medio de ablación láser fueron realizadas en colaboración con el Grupo Plasma Láser y Aplicaciones (GPLA), adscrito a la Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. Las condiciones de crecimientos de estas muestras se presentan en la Tabla 7.1. Dado el gran número de muestras, se presentan a continuación los resultados obtenidos en las muestras crecidas sobre sustrato de STO.

Las muestras G-ZFO y G-TFO son las monocapas, que ya se describieron en los Capítulos 3 y 6, respectivamente. Las películas G- iM ($i=2,4$ y 8) son las multicapas, donde i indica el número de capas totales. Por ejemplo, G-8M tiene 4 capas de ZFO y 4 capas de TFO alternadas. El tiempo de deposición de cada capa, se eligió para que el espesor total fuera constante. Las muestras se crecieron a temperatura ambiente y posteriormente fueron tratadas a 450 °C en atmósfera de argón durante 1 h.

Para todos los casos, los blancos utilizados en el proceso de ablación fueron sintetizados por método cerámico como se indicó anteriormente (Capítulo No 2). Inicialmente se hicieron cálculos para obtener los sistemas de ferritas con la correspondiente estequiometría (ver Tabla 7.2). Posteriormente, se realizó la mezcla de los diferentes reactivos por medio de un mortero de agata, luego los polvos se prensaron en pastillas circulares

de 4 milímetros de espesor y 2 cm de diámetro. Finalmente las pastillas fueron sometidas a 1000°C en un horno tubular durante 10 horas. En la Tabla 7.2 se presentan los datos correspondientes a los blancos ablacionados, para todas las muestras crecidas por esta técnica.

El análisis de las propiedades de la muestra G-ZFO, fue presentado en el Capítulo 3. En este capítulo se retomaran algunos resultados, como método comparativo con las multicapas.

7.2. Resultados y Discusión

7.2.1. Caracterización Estructural

Difracción de Rayos X

Se realizaron medidas DRX a todas las muestras, sin que se identificaran picos de intensidad adicionales a los correspondientes al sustrato de STO. En cuanto a los cambios que pudiera ocasionar el tratamiento térmico realizado a las muestras, las muestras G-ZFO y G-4M fueron medidas antes y después del tratamiento térmico sin que se observaran cambios en los difractogramas.

Blanco	$\text{MO}_x(\text{Teo})$ (g)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Teo})$ (g)	$\text{MO}_x(\text{Exp})$ (g)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Exp})$ (g)
ZnFe ₂ O ₄ (GPLA)	1.0126	1.9874	1.0727	2.1426
TiFe ₂ O ₄ (GPLA)	1.0720	2.1426	1.073	2.1433
ZnFe ₂ O ₄ (I.N.T.I.)	1.0126	1.9874	1.0283	1.9886
TiFe ₂ O ₄ (I.N.T.I.)	1.0720	2.1426	1.0723	2.1425

Tabla 7.2: Relación de los gramajes utilizados para la síntesis de los blancos de Ferrita de Zinc y de Titanio para el proceso de ablación por láser pulsado.

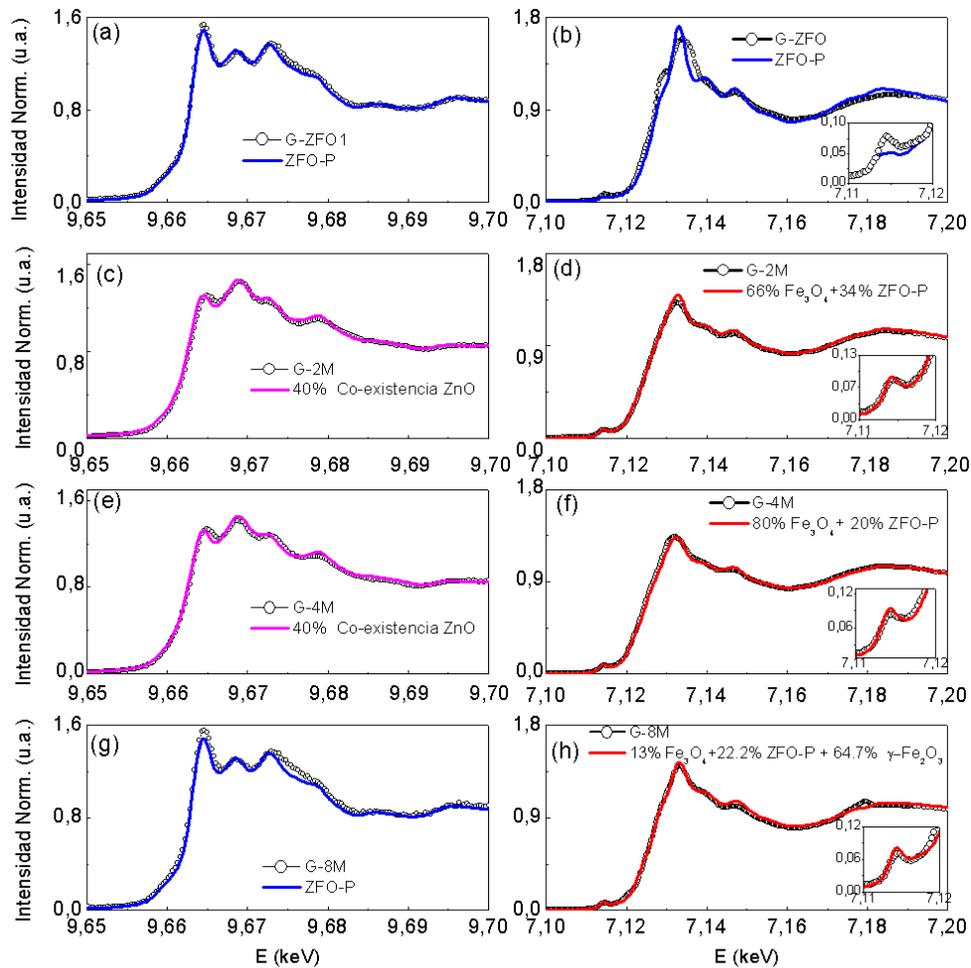


Figura 7.1: Espectros XANES en el borde K-Zn y K-Fe para las muestras (a) y (b) G-ZFO, (c) y (d) G-2M, (e) y (f) G-4M y (g) y (h) G-8M, respectivamente. En el borde K-Fe, los recuadros presentan en más detalle los cambios la zona del pre-pico.

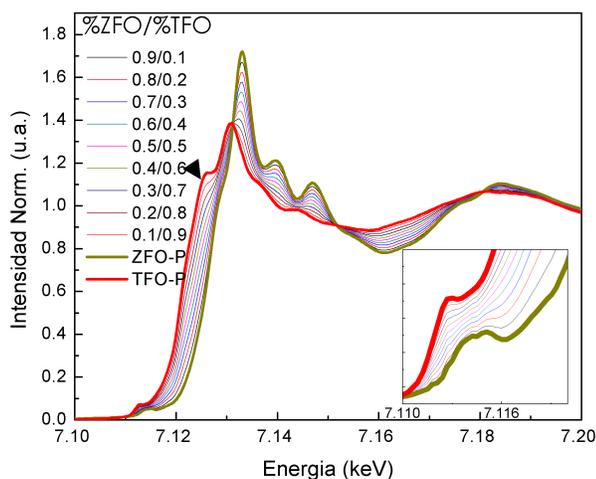


Figura 7.2: Variación de los espectros XANES en el borde K-Fe para diferentes porcentajes de mezcla de ferrita de Zn (línea verde) y ferrita de Ti (línea roja). En el recuadro se presentan en más detalle los cambios la zona del pre-pico.

Absorción de Rayos X

Como se indicó en el Capítulo 3, la muestra G-ZFO presentó un espectro XANES correspondiente a la ferrita normal en el borde K-Zn y en el borde K-Fe, con pequeños cambios que indicaron presencia de maguemita (el ensanchamiento en el primer pico, puede estar asociado a la presencia de picos de Bragg) (ver Figura 7.1(a) y (b)).

Para las muestras G-2M y G-4M, los espectros XANES de las dos muestras, en ambos bordes, fueron similares. Los espectros en el borde K-Zn de las muestras, fueron comparados con combinaciones lineales considerando co-existencia de ZnO con la ferrita normal. La comparación permitió identificar que estas muestras tendrían un 40% de ZnO y 60% de ZnFe_2O_4 .

Con el fin de identificar los cambios asociados a la co-existencia de Fe en entornos propios a ZnFe_2O_4 y TiFe_2O_4 en el borde K-Fe, en la Figura 7.2 se presentan las simulaciones realizadas a partir de diferentes grados de mezcla de estas fases cristalógicas, obtenidas a partir de la suma proporcional de los espectros experimentales de las muestras de referencia (ZnFe_2O_4 y TiFe_2O_4). Como se puede observar a medida que aumenta

la cantidad de TiFe_2O_4 empieza a formarse un hombro en una energía alrededor de los 7120 eV, a su vez el pre-pico empieza a correrse a energías inferiores (ver recuadro Figura 7.2).

Al comparar las muestras con diferentes grados de mezcla de estas fases, no se encontró correspondencia, descartando que los cambios estuviesen asociados a co-existencia de Fe en entornos de ferrita de Zn y de Ti. Los espectros de estas muestras fueron ajustados usando el software de análisis Athena [1], para identificar el porcentaje de fases presentes en las muestras. En el caso de las muestras G-2M y G-4M, se encontró un buen acuerdo para la coexistencia de 66 % Fe_3O_4 y 34 % ZFO-P en el caso de la primera y 80 % Fe_3O_4 y 20 % ZFO-P para la segunda. En el caso de la muestra G-8M, además de las fases de magnetita (13 %) y ZFO-P (22.2 %) se encontró un porcentaje considerable de maguemitita (64.7 %). Las curvas de ajuste para las diferentes muestras y sus respectivos porcentajes se presentan en la Figura 7.1. La identificación de fases de magnetita y maguemitita, en realidad podrían indicar la formación de titanomagnetita y titanomaguemitas, como se identificó en las monocapas de Ti analizadas en el Capítulo 6. También podría presentarse segregaciones de fase de TiO_2 .

7.2.2. Caracterización Magnética

En la Figura 7.3 se presentan los ciclos de histéresis de las multicapas y de las monocapas. No se observa una tendencia en función del número de capas. En el caso de G-2M y G-4M ((ver Figura 7.3(b)), la respuesta es mayor que la de las monocapas individuales. Cómo se mostró anteriormente, esto se debe a que se segrega ZnO por lo que el hierro queda en una mezcla de ferrita de Zn y titanomagnetita. La respuesta de G-4M (Figura 7.3(b)) es mayor porque el porcentaje de titanomagnetita es mayor. Para G-8M se obtiene un ciclo que tiene las características del de la semisuma de los dos

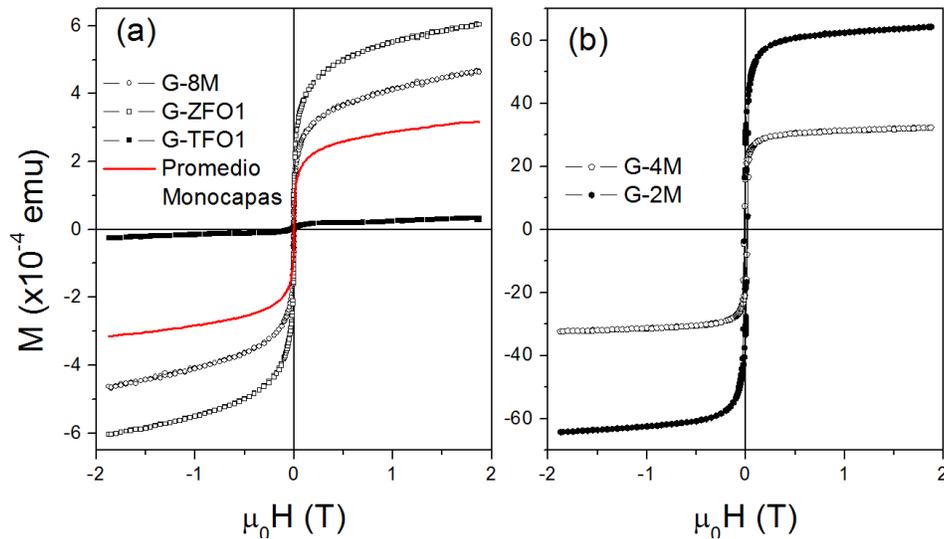


Figura 7.3: Curvas M vs H para las muestras del Grupo No. 1, tomadas a temperatura ambiente y un campo máximo aplicado de 2 T.

ciclos de las monocapas, aunque la magnetización de saturación es mayor (ver Figura 7.3(a), ciclo en rojo).

Medidas de Transporte Eléctrico

Las muestras G-2M y G-8M presentaron un comportamiento aislante con resistencias del orden de $M\Omega$ a temperatura ambiente. La muestra G-4M, presentó una resistencia menor $R_{300K} = 13 \text{ k}\Omega$, lo que puede explicarse dado que es mayoritariamente una titanomagnetita.

7.3. Conclusiones

- Por DRX se observó solo los picos correspondientes al sustrato de STO, sugiriendo que a pesar del tratamiento térmico posterior al crecimiento de las muestras, no se logró identificar la formación de fases micrométricas correspondientes a ZnFe_2O_4

y TiFe_2O_4 .

- Sin embargo los resultados obtenidos por XAS, permitieron identificar entornos similares de los átomos de zinc en estructura espinela, así como la presencia de ZnO en el caso de las muestras G-2M y G-4M, indicando formaciones nanométricas de este sistema, no detectables por DRX.
- En G-2M y G-4M se detecta además del ZnO, mezcla de ZnFe_2O_4 y de magnetita. En particular en G-4M el Fe se encuentra mayoritariamente en entornos asociados a esta última fase. Esto explica la baja resistividad eléctrica medida a temperatura ambiente.
- G-8M tiene una mezcla de ferrita de Zn y titanomagnetita. Esto se verifica tanto a partir de las medidas XANES como de la respuesta magnética. Por lo tanto, es la única muestra donde las capas individuales parecen preservar la estructura y la respuesta magnética de las monocapas.

Bibliografía

- [1] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis,hephaestus:data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifffit.

Capítulo 8

Conclusiones Generales

- Se fabricaron películas delgadas transparentes, monocristalinas y con buena calidad estructural de ferritas (de Zn, Mg y Ti) por pulverización catódica a partir de un método novedoso que permite obtener al material por pulverización catódica DC partiendo de blancos metálicos lo cual es un método más rápido y económico que el que utiliza blancos cerámicos y cañón RF. En cada caso se estudiaron las propiedades magnéticas y de transporte, poniendo especial énfasis en la relación entre defectos y magnetismo. Las propiedades magnéticas de las películas se compararon con las de sistemas macrométricos (polvos) obtenidos por métodos cerámicos convencionales.
- En el caso de las películas de ferritas de Zn, se sintetizaron películas epitaxiales y transparentes, a partir del método de multicapas. Variando el espesor de las capas fue posible obtener una distribución inhomogénea de los átomos de hierros consiguiendo películas ferrimagnéticas de buena calidad estructural en el caso de partir de capas gruesas (más de 5 nm). Mediante medidas de termoremanencia (IRM/TRM) se pudo identificar el mecanismo de interacción entre momentos,

resultando que el sistema se comporta como vidrios de espin.

- Haciendo las capas suficientemente delgadas se obtuvo una ferrita con propiedades magnéticas similares a la prístina. En este último caso se pudo estudiar el rol de la superficie y la inversión catiónica superficial en la respuesta magnética del sistema.
- Se estudiaron películas delgadas de ferritas de Zn por PLD. En el caso de las ZFO, se observó que las películas crecidas en vacío con el sustrato caliente resultan en películas con más hierro que la fase estequiométrica, debido a la evaporación de Zn durante el proceso. Las que se depositaron en atmósfera de oxígeno con el sustrato caliente, dieron la estequiometría y estructura local de la ZFO pero con una estructura de granos nanocristalinos. Esto origina que se presente un comportamiento del tipo *cluster glass* o superparamagnético.
- Las películas obtenidas son aislantes con una alta resistencia (mayores que 1 MΩ). La combinación de estas dos características: alta resistencia eléctrica y ferrimagnetismo, hace a los sistemas obtenidos potencialmente útiles como barreras túnel en filtros de espín.
- En los sistemas en polvo se estudió el rol de las vacancias de oxígeno en las propiedades magnéticas de estas ferritas. Utilizando medidas de absorción de rayos y dicroísmo circular magnético combinadas con simulaciones se pudo distinguir entre distintos tipos de defectos: inversión catiónica, y vacancias de oxígeno.
- Del estudio de películas y polvos se llegaron a las siguientes conclusiones que relacionan defectos con las propiedades magnéticas:
 1. Inversión catiónica: Induce ferrimagnetismo con T_C mayor que ambiente, se observa principalmente en la superficie de todas las muestras. Disminuye con tratamientos térmicos en vacío a temperaturas del orden de los 400 °C.

2. Vacancias de oxígeno: inducen acoplamiento magnético entre hierros en sitios octaédricos originando un comportamiento tipo *cluster glass*. A temperatura ambiente se obtienen ciclos de remanencia y coercitividad muy baja.
 3. Precipitación de ZnO: en varios sistemas se observó la precipitación de ZnO. Esto puede estar originado por un exceso de Zn en la estequiometría debido a las condiciones de crecimiento. En las medidas XANES en el borde del ZnO se observan espectros muy similares con los correspondientes a inversión catiónica.
 4. Enriquecimiento de hierro: producto de la evaporación del Zn ó de su difusión al sustrato, es posible tener ferritas con una concentración de Zn no estequiométrica. Esto da lugar a la formación de una fase similar a la magnetita con la respuesta magnética.
- Se obtuvieron películas de ferritas de magnesio transparentes, eptaxiales y ferri-magnéticas (con alta saturación y remanencia) sobre sustratos monocristalinos de STO y MgO. Estas presentan altos valores de magnetización de saturación (del orden de los 360 emu/cm³). Las películas crecidas sobre STO tienen lazos de histéresis con un alto valor de la relación remanencia a saturación, lo cual es típico de sistemas con una alta anisotropía magnética. La magnetización de saturación (entre 5 y 300 K) es prácticamente independiente de la temperatura lo que indica que la temperatura de Curie es mucho mayor que la temperatura ambiente.
 - En esta ferrita el Mg²⁺ ocupa sitios B y, Fe³⁺ ocupa sitios A y B. En las películas estudiadas, la concentración de Mg fue menor que la estequiométrica, esto es debido a la baja temperatura de evaporación del Mg y que la fabricación se hizo sobre el sustrato caliente. Por esta razón las películas presentaron una alta respuesta magnética.

- Las películas obtenidas sobre MgO son más aislantes que las crecidas sobre STO. Las medidas de transporte muestran que el mecanismo de conducción a baja temperatura es del tipo *variable-range hopping* (VRH). La película es semiconductor tipo n, presentando además una pronunciada fotoconductividad en el rango del ultravioleta. Esta característica fortalece las proyecciones de este material en el área de sensores.
- Se crecieron películas de ferritas de Ti orientadas sobre sustratos monocristalinos. No se obtuvieron películas que presenten comportamiento magnético similar a la TFO pristina. Esto se debe a que en general el grado de oxidación del hierro era mayor que el necesario, no se tenía todo el hierro en estado de oxidación 2+. Sin embargo, se obtuvieron sistemas con interesantes propiedades magnéticas y de transporte. En las películas obtenidas por pulverización catódica con menor flujo de O₂ y menor velocidad de crecimiento, la estructura cristalina es similar a la magnetita. Los Ti⁴⁺ ocupan sitios octaédricos, igualmente los Fe²⁺ y los Fe³⁺ sitios tetraédricos. Esto lleva a un acoplamiento ferromagnético entre Fe²⁺ y Fe³⁺ que resulta en la alta respuesta magnética obtenida para estos sistemas.
- Con el objetivo de estudiar fenómenos de intercara entre láminas de ferritas de distinto tipo se estudiaron multicapas ZFO/TFO crecidas por ablación láser. Debido principalmente a la dificultad en crecer de forma cristalina la TFO, en los sistemas estudiados no se tenía la multicapa TFO/ZFO que se planeo. De todas maneras en uno de los casos se obtuvo una estructura en capas que sería apropiada para el estudio de intercara (G-8M, 8 capas) Se presentaron aquí, estudios preliminares. Mejorar los sistemas obtenidos y un estudio detallado de propiedades de transporte y magnetotransporte será objeto de los próximos proyectos.

Capítulo 9

Agradecimientos

Esta sección inicia agradeciendo a las instituciones y personas que en diferente medida permitieron el desarrollo del presente trabajo. En ese orden de ideas agradezco

- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por su programa de Becas Latinoamericanas y la oportunidad de mi perfeccionamiento profesional, y el subsidio a través del proyecto PIP-908 -CONICET
- Al Instituto de Física, por permitirme ser parte de su plantel y, proporcionarme las herramientas para llevar a cabo éste trabajo, extensivo a todos los responsables, personal de apoyo (en el LANADI, el Laboratorio de Magnetometría y Electrónica), y personal administrativo, que durante estos años, me brindaron su colaboración.
- Al Departamento de Física de la UNLP, por el aprendizaje académico impartido en mi doctorado y el apoyo mediante el subsidio a proyectos X543 y X678.
- Al grupo de Nuevos Materiales Magnéticos, dirigido por el Dr. Fransisco Sanchez, a quién con admiración y mucho respeto agradezco el haberme permitido ser parte del excelente grupo de profesionales que lo conforman.
- Al Servicio de Intercambio Académico Alemán (DAAD) y al Ministerio de Ciencia y Técnica de Argentina, lo cuales en convenio, me permitieron realizar una estadía de investigación, mediante aprobación del proyecto: *Experimental and theoretical Investigations of defect induced ferromagnetism at room temperature in Ferrites* (ID Proyecto: 57052290 o DA13/02 MINCYT).
- A la Agencia Nacional de Promoción científica y Tecnológica por la financiación del proyecto PICT2013-2616.

- Al Dr. Wolfram Hergert director del grupo de Física computacional en la Universidad Martin Luther (Halle-Wittenberg, Alemania) y a su grupo de trabajo, especialmente al Dr. Martin Hoffmann, por la colaboración en las actividades de investigación desarrolladas durante mi estadía.
- Al Dr. Pablo Esquinazi, director del grupo de Superconductividad, materiales desordenados y magnetismo en la Universidad de Leipzig, Alemania, por las medidas realizadas a los diferentes sistemas durante la estadía de investigación en sus instalaciones.
- Al Dr. Peter Werner (*Max Plank Intitute of Microstructure Physics*, Halle- Alemania), por su colaboración en las medidas TEM y HRSTEM, presentadas en el Capítulo 3.
- Al Laboratorio de Luz Nacional Sincrotrón (Campinas, Brasil), por las facilidades otorgadas para el uso de las diferentes técnicas de caracterización y, financiamiento de transporte y estadias (XAFS1-14167, XAFS1-4167, XAFS1-15354, Proposal 20160228 (Línea PGM), Proposal 20160122 (Línea XAFS2), Proposal XAFS-14167 y XRF-10118).
- A la Dra. Fabiana Cabrera por integrarme en los proyectos bajo su dirección (X543-UNLP y PIP908-CONICET).
- A la Red Nacional de Materiales Magnéticos y Magnetismo (RN3M), por facilitar el uso del SQUID.
- Al Dr. Federico Golmar (Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina), por su colaboración en el crecimiento de las muestras I-ZFO i y I-TFO i ($i=1,2$) crecidas por ablación láser y, la caracterización por DRX y EDS de las mismas.

- Al Dr. Henry Riascos Landazuri (Grupo Plasma Láser y Aplicaciones- Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia), por la colaboración en el crecimiento de las muestras G-TFO, G-ZFO y G- i M ($i=2,4,8$) crecidas por ablación láser.
- Al Laboratorio de Física del Sólido de la Universidad Nacional de Tucumán (LAFISO-UNT), especialmente al Dr. Germán Bridoux, por la colaboración en las medidas de transporte a los diferentes sistemas.
- Al Dr. Leonardo Errico y MSc. Jhon Melo, por su colaboración con los cálculos *ab-initio* presentados en el Capítulo 4.
- A Dra. Silvana Stewart, Dr. Pedro Mendoza Zélis y Dr. Gustavo Pasquevich por incorporarme a su trabajo, siendo el capítulo 4 el resultado de trabajo en conjunto.
- Al Dr. Gustavo Pasquevich, por la ayuda y su enseñanza durante las medidas de EM y AFM.
- Al Lic. Lucas Pili, por su colaboración en el tratamiento de datos realizados a las preparaciones de polvos de TFO.

Ahora, realizando una transición entre los agradecimientos institucionales y los personales, quiero agradecer de forma especial:

- A la Dra. Claudia E. Rodríguez Torres. Mi directora. Después de un correo electrónico el 8 de septiembre del 2011, en el cual me aceptaba como postulante, empezó todo. Desde entonces, aumenta mi agradecimiento, respeto y admiración. Le agradezco lo aprendido durante este proceso, su paciencia en los momentos en que olvidaba "uno que otro detalle" y por la tranquilidad que me infundió en esta etapa final gracias a su experiencia. Y no menos importante, por su preocupación ante mi bienestar. Muchas gracias Claudia!

- A aquellos con los que compartí en la oficina 16 además de tiempo de trabajo, demasiadas tasas de café.
- A la comunidad Latinoamericana, por los gratos momentos.
- A la Familia Gil-Mudarra, Fernando Garcia y Yennifer Iglesias, por sus consejos, apoyo y amistad.
- A las chicas y chicos de La Migra, la migra!!!, por sus enriquecedores puntos de vista, la conversación amena, el soporte tanto en los buenos como en los no tan buenos momentos y, todo lo aprendido entre mates y cervezas.
- A Angélica y Andrés , además de colegas, buenos y pacientes amigos, en tiempos de crisis o no.
- A la Dra. Dafne Amaya, aunque me quedo corta en palabras, éste gracias, es inmenso.
- A CT, por despertar la curiosidad sin arrancar las alas.
- A mi familia, por la enriquecedora diferencia y la innegable semejanza, el apoyo y la fortaleza en las alegrías como en las pérdidas. Les amo.

...Finalmente, agradezco a todas aquellas personas que he cruzado durante éste proceso. Sin duda, de todas aprendí algo, hicieron de éste, un aprendizaje integral.

Apéndice A

Apendice

A.0.1. Estructuras Magnéticas

Ferromagnetismo

La principal característica de los materiales ferromagnéticos es la magnetización espontánea, M_s , incluso sin presencia de campo externo aplicado. En 1907, Weiss propuso la teoría del campo molecular, en la cual suponía que en un ferromagneto existe adicionalmente a un campo aplicado externo, un campo interno molecular (B_{mf}), el cual es proporcional a su magnetización:

$$B_{mf} = \lambda M \tag{A.1}$$

donde λ es una constante que parametriza la fuerza del campo molecular como función de la magnetización M , en ferromagnetos $\lambda > 0$. Debido a la energía de Coulomb involucrada en las interacciones de intercambio, la magnitud del campo molecular en ferromagnetos es grande. La magnetización remanente, es el resultado de un fenómeno de magnetización espontánea, la cual se presenta incluso en ausencia de un campo externo aplicado. En este caso, los momentos magnéticos están alineados paralelos entre

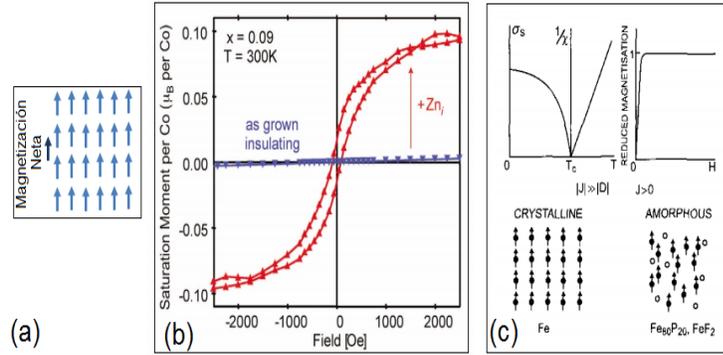


Figura A.1: (a) Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético, en el cual el material presenta una magnetización neta aún en ausencia de un campo externo. (b) Ciclos de histéresis para películas epitaxiales de $\text{Zn}_{0.09}\text{Co}_{0.91}\text{O} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (012) antes y después de la difusión de Zn, realizada a 300 K [1], en la cual se evidencia el tipo de curva M Vs H característico para un ferromagneto. (c) Dependencia de la magnetización de saturación σ_s (para temperaturas inferiores a la de Curie T_C), de la inversa de la susceptibilidad (para temperaturas mayores a T_C) y de σ_s vs campo aplicado (para $T < T_C$), para el ferromagnetismo ideal [2].

ellos, como se indica en la Figura A.1(a), presentando un marcado ciclo de histéresis (Figura A.1(b)). El tipo de ordenamiento de los momentos magnéticos se debe a las interacciones de intercambio entre los átomos.

Considerando entonces el sistema como un paramagneto sometido a un campo magnético $B + B_{mf}$. A bajas temperaturas, los momentos magnéticos estarán alineados respecto al campo interno molecular, aún sin la presencia de algún campo aplicado. Al aumentar la temperatura, las fluctuaciones térmicas empiezan a quebrar progresivamente el orden autosostenible de las bajas temperaturas, hasta cierta temperatura crítica.

La solución del modelo de Weiss para el ferromagnetismo, debe solucionar simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (\text{A.2})$$

y

$$y = \frac{gJ\mu_B J(B+)}{k_B T} \quad (\text{A.3})$$

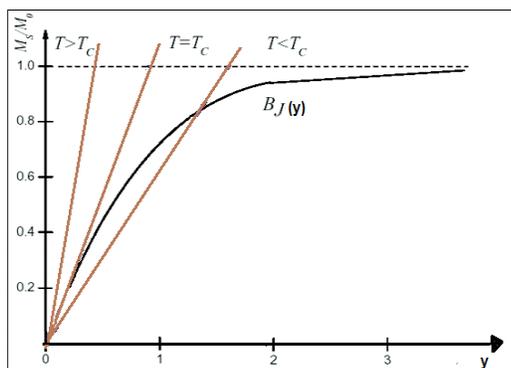


Figura A.2: Solución gráfica de las ecuaciones A.2 y A.3 para $B = 0$

La solución simultánea de las ecuaciones A.2 y A.3 se presenta en la Figura A.2

En el caso $B = 0$, se tiene $M = k_B T y / g_J \mu_B J \lambda$. Analizando M vs y , se observa un gradiente proporcional a la temperatura. Para temperaturas altas, la solución simultánea para las ecuaciones A.2 y A.3 se presenta en el origen, $y = 0$ y $M_s = 0$. A bajas temperaturas se presentan tres soluciones, la primera cuando $M_s = 0$ y las otras dos para M_s a un valor \pm no nulo. Esto implica que cuando la curva no es más pronunciada que la función de Brillouin en el origen, la solución nula es inestable y siendo estable aquellas para la cual $M_s \neq 0$. Esto implica que a cierta temperatura, ocurra una magnetización no nula aumentando a bajas temperaturas. De esta manera, el material presenta magnetización incluso en ausencia de campo externo; explicando así la magnetización espontánea en los ferromagnéticos.

La temperatura a la que ocurre la transición del orden magnético en los ferromagnéticos es conocida como: **Temperatura de Curie**, T_C .

Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo se caracteriza por el ordenamiento de los momentos magnéticos en dos sub-redes ferromagnéticas orientadas antiparalelamente, las cuales por factores

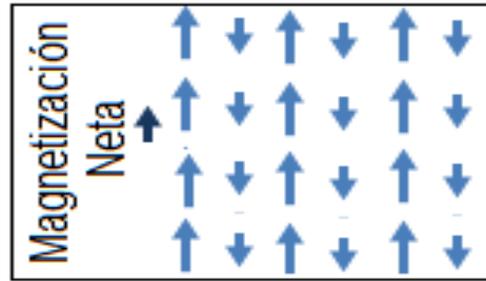


Figura A.3: Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético. Este tipo de comportamiento está muy asociado a las ferritas, al estar compuestas por dos tipos de átomos con diferentes contribuciones magnéticas.

de estructura cristalina, no presentan una magnetización equivalente entre ellas, dando al material una magnetización neta no nula (ver Figura A.3). También puede ocurrir que el número de espines en las dos subredes sea diferente pero sus momentos sean iguales. En este caso el campo molecular B_{fm} , como la dependencia de la magnetización espontánea respecto a la temperatura, es diferente para cada subred. Esto conlleva a una dependencia de la temperatura un poco más compleja, en la cual las susceptibilidades magnéticas no siguen el modelo de Curie-Weiss, de tal manera que la magnetización neta quede reducida a cero o cambie su signo a una determinada temperatura, denominada **Temperatura de compensación**, al tener un dominio diferente entre una subred y otra a altas y bajas temperaturas.

Este tipo de comportamiento es el más común en los sistemas ferritas con estructura espinela invertida. En este caso los iones M ocupan sitios A y B. Los momentos del metal en los sitios octaédricos y tetraédricos son antiparalelos debido a la interacción de superintercambio (cómo se discutió en la sección anterior). Entre los iones en sitios A o entre aquellos en sitio B, la interacción de superintercambio es más pequeña o incluso puede ser positiva. Debido a esto, la estructura magnética de equilibrio resulta en ferrimagnetismo. Un ejemplo, en el caso de la magnetita (Fe_3O_4), donde $M=\text{Fe}$, presenta una mezcla en igual proporción de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios octaédricos (B),

con el mismo número de iones Fe^{3+} en sitios tetraédrales (A). El acoplamiento de un Fe^{3+} en sitio A con uno en sitio B es antiferro, mientras que los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en sitios B, se alinean ferromagnéticamente. De esta manera los dos conjuntos de Fe^{3+} se anulan magnéticamente, presentándose un momento neto debido a los iones Fe^{2+} [3].

Antiferromagnetismo y Canteo de espín

En el antiferromagnetismo, los momentos magnéticos están ordenados, en dos subredes también antiparalelas entre sí. A diferencia del ferrimagnetismo, el momento magnético de las dos subredes es idéntico, por lo que estos materiales exhiben una magnetización neta nula. El orden antiferromagnético es susceptible a las agitaciones térmicas en la temperatura de Néel, T_N , como también a cambios en la estructura cristalina del material ya sea por impurezas o defectos en la red, generando un ferromagnetismo parásito o débil. Este ferromagnetismo parásito o débil, es conocido también como ferromagnetismo débil ó canteo de espín (*spin canting*, en inglés), en este caso los momentos magnéticos no son perfectamente co-lineales entre ellos, ocasionando un momento magnético no nulo. Este tipo de comportamiento magnético es usual en sistemas como: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 y CoCO_3 [2]. El comportamiento de los momentos magnéticos en los sistemas antiferro y ferromagnéticos se presentan en la Figura A.4(a) y (b). Wu *et. al.* analizaron el comportamiento magnético de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La Figura A.4(c) muestra la variación de la magnetización (M) como una función del campo magnético (H) de muestras tratadas a 300 K, 2 K sintetizadas al mezclar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial y ácido tartárico a una temperatura de 250°C y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comercial para análisis comparativo. En el caso de la muestra comercial, observaron el comportamiento esperado: una curva característica para sistemas antiferromagnéticos tanto a 300 K como a 2 K; en contraste con lo observado para la muestra tratada a 300 y 2 K, la cual presentó un ciclo de histéresis bien definido con una magnetización remanente de 1.9 emu/g a 300

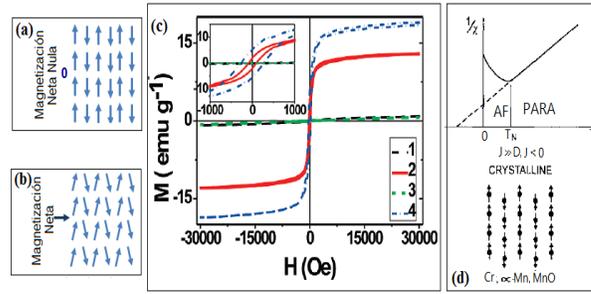


Figura A.4: (a) Descripción del comportamiento de los momentos magnéticos en un material antiferromagnético, (b) Antiferromagnético imperfecto o ferromagnético débil y, (c) Curvas M vs H para muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) Polvo comercial a 300 K (2) Muestra tratada a 300 K (3) Muestra comercial tratada a 2 K (4) Muestra tratada a 2 K El recuadro muestra más detalladamente la región entre ± 1000 Oe [4]. (d) Antiferromagnetismo ideal

K y 5.5 emu/g a 2 K, lo cual atribuyeron a la formación de un número considerable de defectos puntuales generados durante el proceso de síntesis [4].

Modelo de Weiss para el antiferromagnetismo

Considerando, como se dijo anteriormente, que un material antiferromagnético se puede entender como el acoplamiento de dos subredes equivalentes, entonces:

$$B_+ = -|\lambda|M_- \quad (\text{A.4})$$

y

$$B_- = -|\lambda|M_+ \quad (\text{A.5})$$

Donde λ es la constante del campo molecular, la cual en este caso es negativa.

Para cada subred el campo molecular estará dado por:

$$M_{\pm} = M_s B_J \left(-\frac{gJ\mu_B J |\lambda| M_{\mp}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.6})$$

Dado que la dirección de los momentos cambia entre una subred y otra:

$$|M_+| = |M_-| \equiv M \quad (\text{A.7})$$

por tanto:

$$M = M_s B_J \left(\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M}{k_B T} \right) \quad (\text{A.8})$$

La ecuación A.8 es equivalente a la ecuación para el ferromagnetismo, así el campo molecular en cada subred tiene una dependencia similar. La magnetización de las subredes se hace cero por encima de una temperatura de transición conocida como Temperatura de Néel (T_N), la cual se define cómo:

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J + 1) |\lambda| M_s}{3k_B} \quad (\text{A.9})$$

Por debajo de T_N , la magnetización neta del antiferromagneto será nula. Para temperaturas superiores a T_N la susceptibilidad magnética resulta:

$$X \propto \frac{1}{-\theta} \quad (\text{A.10})$$

donde θ se define como la temperatura de Weiss. De la Ecuación A.10 se desprende:

- $\theta = 0$, el material es un paramagneto.
- $\theta > 0$, el material es un ferromagneto de tal forma que $\theta = T_C$.
- $\theta < 0$, el material es un antiferromagneto forma que $\theta = -T_N$

Bibliografía

- [1] C. M. Wang K. M. Rosso S. M. Heald D. A. Schwartz K. R. Kittilstved S. A. Chambers, T. C. Droubay and D. R. Gamelin. *Materials Today*, 9:28–35, 2006.
- [2] C. M. Hurd. Varieties of magnetic order in solids.
- [3] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [4] Jiangtao Wu, Shaoyu Mao, Zuo-Guang Ye, Zhaoxiong Xie, and Lansun Zheng. Room-temperature weak ferromagnetism induced by point defects in α - Fe_2O_3 .

Apéndice B

Apendice

B.1. Diodo Sputtering

En esta sección se presentará, con más detalle el mecanismo de pulverización catódica.

El proceso de puede dividir en 4 fases principales:

1. Los electrones libres generados a partir de una diferencia de potencial, se aceleran lejos del electrodo que se encuentra cargado negativamente (cátodo). En determinado tiempo, estos electrones se interceptarán con los átomos del gas neutro presente (generalmente argón), interactuando con los electrones del nivel más externo de los átomos del gas, expulsándolos debido a su carga equivalente e ionizando el átomo al estar en un estado eléctricamente desequilibrado, ya que tendrá más protones (ver Figura B.3).

2. En este punto, los iones cargados positivamente se aceleran hacia el electrodo cargado negativamente (denominado también cátodo ó blanco del material a depositar), golpeando la superficie y, por colisiones sucesivas generando la eyección de átomos de la superficie y electrones libres por transferencia de energía. Los electrones libres adicionales generados permiten la continuación de los procesos de ionización de los

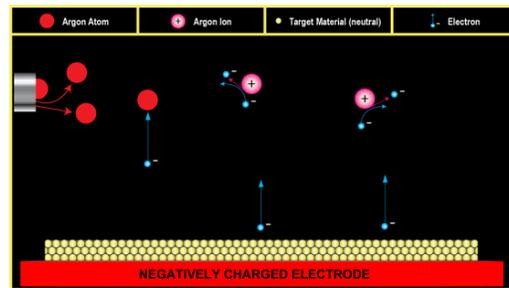


Figura B.1: Los átomos del gas neutro (esferas rojas), son ionizados (esferas magenta) por los electrones libres (esferas azules) [1].

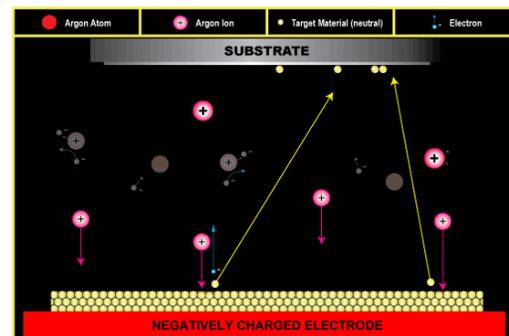


Figura B.2: Eyección de átomos de la superficie del blanco a causa de las colisiones sucesivas por los átomos ionizados [1].

átomos y por ende, del plasma.

3. Durante estos procesos, casi simultáneos, los electrones regresan a los depósitos de electrones externos de los iones, cambiando de éste modo nuevo a átomos de gas neutro. Debido a las leyes de conservación de la energía, cuando estos electrones regresan a un estado fundamental, el átomo de gas neutro resultante adquiere energía, y al tener que equilibrarse energéticamente, expulsa el excedente energético en forma de un fotón. La liberación de estos fotones es la razón por la que el plasma puede brillar.

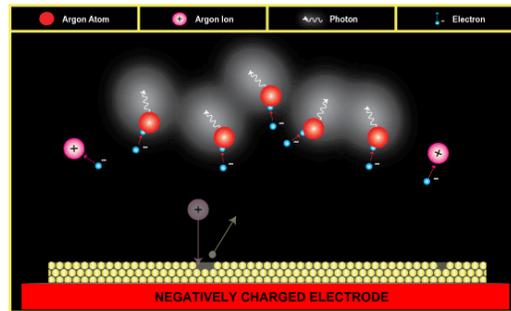


Figura B.3: Emisión de fotones causada por la des-ionización de los átomos del gas [1].

B.2. Ablación por Láser Pulsado

Si bien los procesos Físico-químicos que se dan en ésta técnica son de complejidad, a continuación se presentará un bosquejo general de las etapas en que se dan los diferentes procesos de la interacción entre el Láser y la materia.

El proceso de ablación láser se puede dividir en cuatro etapas:

- **Interacción láser-blanco:** formación de una capa de vapor cercana al blanco a causa del calentamiento de la superficie del material por la absorción de la energía del haz láser incidente.
- **Interacción láser-vapor:** Una vez formado el vapor, este absorbe parte de la energía del láser, aumentando la energía cinética de las especies ablacionadas.
- **Generación del Plasma:** Debido al incremento de la presión y temperatura del vapor, se producen mayor número de colisiones entre las partículas del vapor, generando un proceso de ionización y excitación de los átomos y moléculas, convirtiéndose el vapor en plasma.
- **Síntesis de la película:** La interacción del plasma con el gas de trabajo puede permitir la formación de nuevas especies y la termalización del plasma para posteriormente determinar la estequiometría y morfología de la capa depositada en

la superficie del sustrato.

La transferencia de energía en ésta técnica esta fuertemente relacionada con las propiedades del láser, tales como: la energía por unidad de área (fluencia), la frecuencia, duración del pulso y longitud de onda. Si bien, el sistema experimental en esta técnica, no es tan complejo, los procesos físicos relacionados a la interacción entre láser-blanco y la formación del plasma presentan un grado de complejidad mayor.

B.3. Difracción de Rayos X

Debido a la periodicidad en el ordenamiento atómico en los materiales sólidos cristalinos, es posible identificar picos de alta intensidad debido a la interferencia constructiva de los rayos difractados por los planos cristalográficos de un material irradiado con rayos x en su superficie. Estas intensidades son características a cada sistema cristalino y de su análisis se puede extraer información estructural por medio de la **Ley de Bragg**, la cual permite establecer una relación entre la distancia interplanar de los átomos y el ángulo para cada intensidad difractada [2]:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{B.1})$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos x, n es un número entero, θ es el ángulo de incidencia del haz respecto a los planos cristalográficos, permitiendo obtener información de los parámetros de red del material por medio de la siguiente relación:

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

donde a , es el parámetro de red (para el caso de una celda unidad cúbica), y h, k, l son los índices de Miller correspondientes al plano de difracción.

Debido a la información estructural que se puede obtener de la muestra de interés, la técnica de difracción de rayos x, es quizás una de las técnicas experimentales más necesarias en el análisis de nuevos materiales. Esta técnica permite identificar la disposición tridimensional de los átomos o moléculas que constituyen un material. Al ser una técnica no destructiva y con una alta exactitud en la medida de espaciamiento atómicos, se convierte en una herramienta altamente útil en el área de estudio de nuevos materiales. Ésta técnica proporciona una gran cantidad de información estructural sobre el material de interés, a partir del análisis de los patrones de difracción, tales como: la identificación de fases cristalinas, seguimiento de reacciones en el estado sólido, determinación de los parámetros de la celda unidad, estudio de la microestructura del material, determinación del grado de cristalinidad, análisis estructural, entre otras [3].

Los patrones de difracción obtenidos por DRX, pueden proporcionar información mas precisa, por medio de ajustes realizados por medio de diferentes programas de software como GSAS, MAUD, FULLPROF, etc. En este trabajo se utilizó el software MAUD [4], basado en el **Método Rietveld** para el análisis de los patrones de difracción.

El método Rietveld es usado para estimar la intensidad de los picos de Bragg en un patrón de difracción, teniendo en cuenta ciertas condiciones impuestas por la simetría espacial de grupos. El patrón de difracción es calculado y comparado con un patrón experimental punto a punto, siendo los parámetros del modelo ajustados usando el método de mínimos cuadrados. Para realizar este análisis es necesario proporcionar al software información precisa de las posiciones atómicas de los átomos en la celda unidad. Algunas de las ventajas que éste método proporciona son: la posibilidad de analizar compuestos que varíen en complejidad estructural, permite el refinamiento de sistemas que presenten varias fases cristalograficas, como determinar el porcentaje de cada fase presente, entre otras. Sin embargo, los buenos resultados de los ajustes por el método Rietveld están sujetos a un buen modelo inicial, en ciertos sistemas se requieren

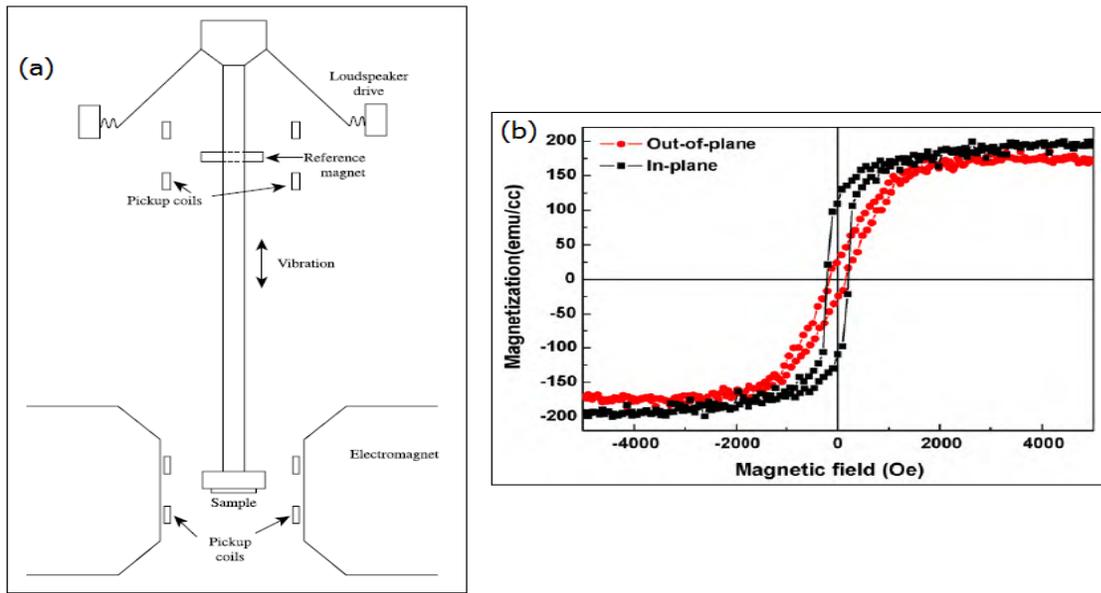


Figura B.4: (a) Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. [5] (b) Ciclos de histéresis de películas delgadas de ferrita de magnesio preparadas a 40 mTorr, medidas por medio de un magnetómetro de muestra vibrante [6].

algunas limitaciones o restricciones (limitaciones en la composición o restricciones de las distancias o ángulos entre los enlaces de los átomos presentes en el sistema analizado).

Magnetometría de Muestra Vibrante

La magnetometría de muestra vibrante ó medidas VSM están basadas en el cambio de flujo de corriente en una bobina, cuando una muestra en movimiento es magnetizada. En general la muestra, se encuentra ubicada al final de un soporte o varilla no magnética, la cual se encuentra sujeta a un mecanismo de vibración mecánica como un cono de altavoz, como se observa en la Figura B.4(a):

El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento a una frecuencia constante, induce una fem alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La fem alterna se amplifica, por lo general con un amplificador lock-in que es sensible únicamente a las señales en la frecuencia de

vibración. El amplificador lock-in debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de la vibración, que puede provenir de un sensor óptico, magnético, capacitivo o acoplado al sistema de conducción. Esta técnica permite medir la variación de la magnetización respecto al campo magnético, identificando por medio de estos ciclos de histéresis, la respuesta magnética de la muestra, en la Figura B.4(b), se observan los ciclos de histéresis para películas delgadas de ferrita de magnesio, tomado en dirección paralela y perpendicular al plano de la película.

Dispositivos superconductores de interferencia cuántica- SQUID

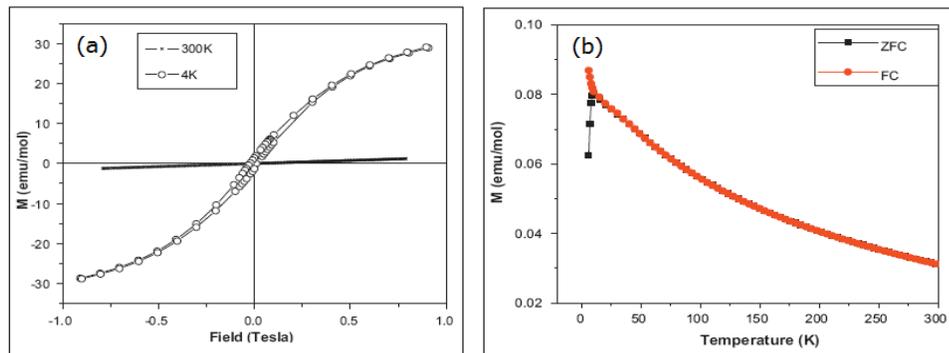


Figura B.5: (a) Ciclos de histéresis a 4 K y 300 K y, (b) curvas de magnetización en función de la temperatura en nanopartículas de FeAl_2O_4 [7].

El SQUID (superconducting quantum interference device, por sus siglas en inglés), es un dispositivo que al ser usado como un magnetómetro, actúa como un flujómetro con una alta sensibilidad, en el que la integración se lleva a cabo por medio del voltaje de conteo. Se basa en un anillo superconductor, el cual tiene dos enlaces débiles, también conocidas como juntas Josephson, por lo que el anillo actúa como un interferómetro cuántico muy sensible. Al pasar la muestra a través del anillo, la corriente persistente inducida es proporcional a la magnetización de la muestra. Además de los ciclos de histéresis de la muestra, esta técnica permite el análisis de la magnetización en función

de la temperatura, conocidas como las curvas Zero Field Cooling y Field Cooling, ZFC-FC, logrando de esta manera identificar transiciones magnéticas posibles, el cambio en la susceptibilidad y además, las curvas de termoremanencia e isothermoremanencia, (Isothermoremanent y Thermoremananet , curvas IRM y TRM, por sus siglás en inglés), que permiten identificar el comportamiento magnético al que responde un material [8].

Extended X-ray Absorption Fine Structure-EXAFS

Las oscilaciones graduales por encima del borde de absorción, se define como estructura fina extendida de absorción de rayos x, (Extended x-ray absorption fine structure, EXAFS por sus siglas en inglés). Esta técnica es utilizada para estudiar superficies o muestras en volumen, analizar por medio de espectroscopia un elemento en específico, como su entorno atómico al actuar como una sonda, proporcionando información de los enlaces químicos, además, es una técnica no destructiva. Si bien EXAFS, es una herramienta comunmente utilizada para determinar la estructura local de un átomo en materiales cristalinos y amorfos, superficies sólidas e interfaces, su aplicabilidad no se limita sólo a este tipo de materiales.

En este caso, el interés esta en las oscilaciones lejanas al borde de absorción, definiendo la función EXAFS (E), como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (\text{B.3})$$

Donde $\mu(E)$ es la medida del coeficiente de absorción, $\mu_0(E)$ que es una función suave de fondo que representa la absorción de un átomo aislado y, $\Delta\mu_0$ es la medida del salto de absorción $\mu(E)$, en el umbral de energía E_0 .

Los espectros EXAFS, son entendidos en términos del comportamiento de las ondas del foto-electrón generado en el proceso de absorción, por lo que es común expresar

la energía de rayos x, en función del número de onda k del mismo, con dimensiones 1/distancia, definiéndose como sigue:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (\text{B.4})$$

donde E_0 es la energía del borde de absorción y m es la masa del electrón. Por lo anterior, el número de oscilaciones en función del número de onda del foto-electrón $\chi(k)$, es la referencia generalmente utilizada para los espectros de absorción EXAFS. En la Figura B.6(a) se puede observar el espectro EXAFS del borde K del Fe, para el FeO, en el cual las oscilaciones decaen rápidamente respecto a k . En estos espectros, es usual multiplicar por una potencia de k , generalmente k^2 ó k^3 para resaltar las oscilaciones como se observa en la Figura B.6(b). Las diferencias en las frecuencias de las oscilaciones de $\chi(k)$, son debidas a las diferencias en la coordinación de los átomos vecinos cercanos, las cuales pueden describirse mediante el siguiente modelo de los espectros EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) \exp^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (\text{B.5})$$

donde $f(k)$ y $\delta(k)$ estan relacionadas a las propiedades de dispersión de los átomos vecinos del átomo excitado, N es el número de átomos vecinos, R es la distancia al átomo vecino y σ^2 es el nivel de desorden cercano al átomo excitado. Sin embargo, dado que estos espectros son un promedio de los fenómenos de absorción en el material para un determinado átomo, la forma más usual de reportar los espectros EXAFS, es por medio de la transformada de fourier, como se observa en la Figura B.6(c), la cual presenta los EXAFS de 4 muestras de ferrita de NiZn, en las cuales se varió la concentración de Zn, $\text{Ni}_{0.15}\text{Zn}_y\text{Fe}_{2.85-y}\text{O}_4$, donde $y \approx 0.16, 0.23, 0.40, 0.60$ [9].

Por lo anterior, el análisis de los espectros de absorción de rayos x, en la región alejada del borde de absorción, permite determinar distancias, número de coordinación

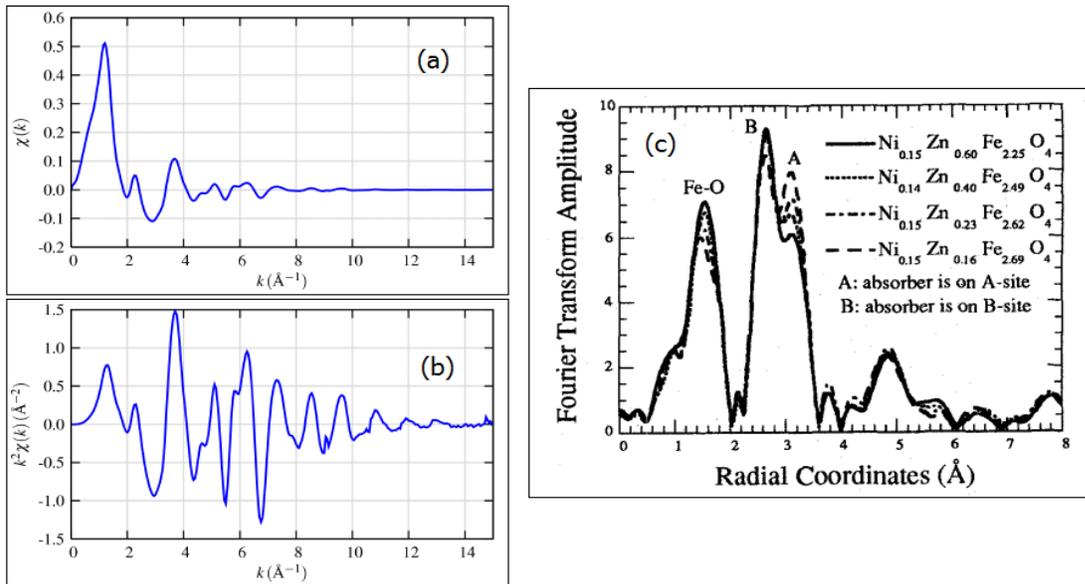


Figura B.6: Espectro EXAFS $\chi(k)$ del borde K del Fe para el óxido de hierro (FeO) (a) [10], Espectro XAFS ponderado en función del factor k (b) [10], Transformada de Fourier de los espectros EXAFS en el borde K-Fe, para ferritas de NiZn con diferentes concentraciones de Zn (c) [9].

y el tipo de átomo vecino respecto al átomo excitado.

X-ray Absorption Near Edge Structure- XANES

El modelamiento en el caso de la absorción de rayos x cerca del borde (XANES, X-Ray absorption Near-Edge spectroscopy, por sus siglas en inglés), no se encuentra tan desarrollado como en el caso de los espectros EXAFS, por lo cual, es posible realizar un análisis semicuantitativo. Por lo tanto, la interpretación de los espectros en la región cercana al borde de absorción, es un poco más compleja debido a que no hay una forma analítica sencilla, que permita la descripción de estos espectros. La Figura B.7, presenta un análisis de estos espectros por medio de la comparación entre los espectros experimentales XANES en el borde K del Zn de la ferrita de zinc (ZFO) con cálculos de primeros principios [11], en la cual se puede observar la sensibilidad de estos espectros a la coordinación del átomo de zinc según presente una coordinación octaédral o

tetraédral, como deja de manifiesto los cambios presentados en las intensidades de los picos A, B y C.

Esta región del espectro de absorción, es muy sensible a los estados de oxidación y la coordinación química - coordinación octaédral ó tetraédral- del átomo excitado. Por lo tanto, esta zona del espectro se encuentra fuertemente relacionada a la estructura cristalina del sistema, permitiendo, con ayuda de software de simulación realizar comparaciones que puedan ayudar a identificar la causa de los cambios a nivel estructural observados en los espectros en la región cercana al borde de absorción.

Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer, el cual consiste en la emisión y absorción resonante de rayos γ por el núcleo del átomo sin que haya pérdida de energía debida al retroceso nuclear, descubierto en 1957 por R. Mössbauer, es la base de la Espectroscopía Mössbauer. Cabe recordar que los rayos γ se producen por la pérdida de energía de un núcleo en estado excitado a otro de menor energía, además por la desintegración de isótopos radiactivos. Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación, como se mencionó anteriormente, los núcleos correspondientes no retrocedan, ya que éste retroceso tomaría parte de la energía de la radiación que, en el caso de núcleos libres, produce un corrimiento en la línea de emisión (y de absorción), que generalmente es mayor que el ancho natural de la línea correspondiente a la transición nuclear y que hace que se pierda la precisión del proceso resonante.

Debido a la producción de la radiación electromagnética monocromática con un espectro de energía altamente definido, por medio de la espectroscopía Mössbauer se pueden resolver con gran precisión cambios en las energías nucleares, permitiendo obtener información química, estructural, electrónica y magnética del átomo sentido. Estos cambios energéticos en los niveles nucleares, son debidos a la sensibilidad a pequeñas va-

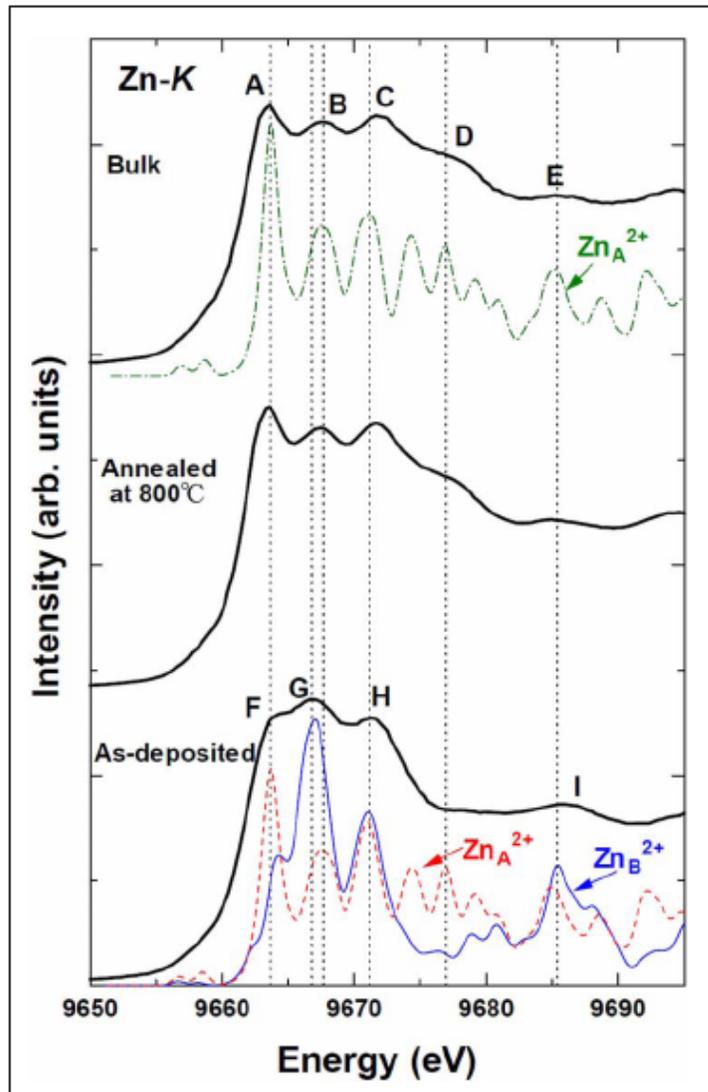


Figura B.7: Comparación experimental y teórica en el borde-K del Zn. La línea continua, corresponde a los espectros XANES experimentales de la muestra de referencia, la película delgada recocida a 800 °C después del proceso de crecimiento y, la película sin recocido (de arriba hacia abajo). Las simulaciones de los espectros xanes con zinc en los sitios tetraédrales (Sitios A) y en sitios octaédrales (Sitios B) se identifican con las líneas en color. Se observa un cambio notorio al presentarse átomos de zinc en los sitios B, respecto al espectro referencia para la ferrita de zinc normal [11].

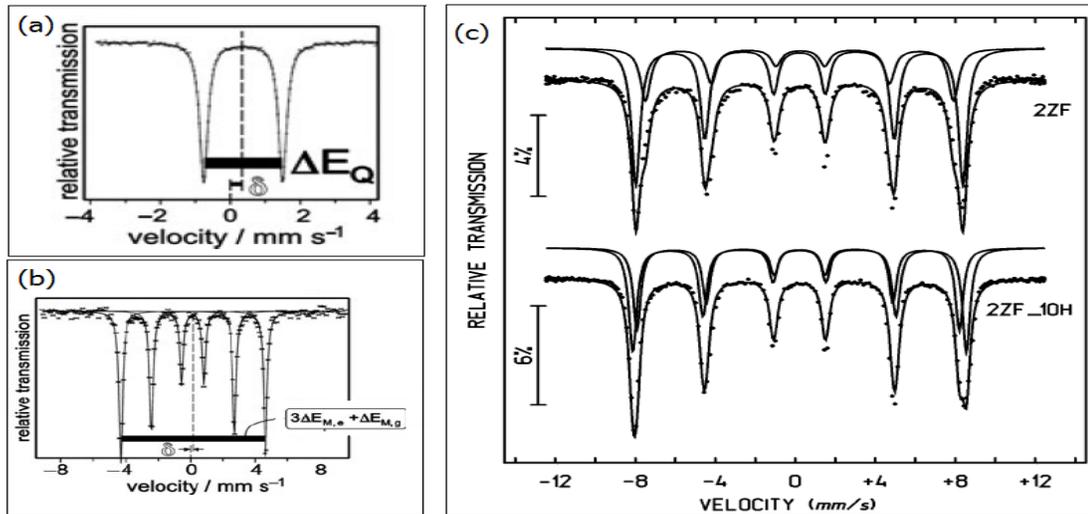


Figura B.8: (a) ón del corrimiento isomérico δ y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (ΔE_Q) [12]. (b) Identificación del corrimiento isomérico δ y la interacción dipolar magnética, ΔE_M . [12] (c) Espectros Mössbauer tomados a 4.2 K para nanoferrita de zinc (2ZF) y la muestra después de ser sometida a 10 horas a molienda mecánica (ZF_{10H}), ajustadas por medio de curvas Lorentzianas asumiendo dos sextetes [13].

riaciones en las energías de interacción entre los núcleos y los electrones extra-nucleares y, a su vez dan origen a las interacciones hiperfinas.

Estas interacciones hiperfinas debidas a estos pequeños cambios de energía entre el núcleo y los átomos extra-núcleo, se pueden observar experimentalmente. En la Figura B.8, se pueden identificar estos parámetros [14], en un espectro Mössbauer:

- **Corrimiento Isomérico (δ):** corrimiento de la línea de resonancia, debido a la separación de energía entre los estados fundamental y excitado del núcleo por la interacción coulombiana eléctrica. Este corrimiento es diferente para distintos compuestos químicos.
- **Interacción cuadrupolar eléctrica (ΔE_Q):** tiene su origen en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo (eQ) y el gradiente de campo eléctrico generado por las distribuciones de carga no esférica en la posición del núcleo.

- **Interacción dipolar magnética:** (ΔE_m): esta interacción se debe al efecto Zeeman nuclear, el cual ocurre si hay un campo magnético en el núcleo. Este campo magnético puede originarse dentro del propio átomo, en el cristal por medio de interacciones de intercambio ó, como resultado de aplicar un campo magnético externo.

Microscopía electrónica de Transmisión

Una de las características más sobresalientes de la Microscopía Electrónica de Transmisión MET, es su alta resolución espacial lateral (superior a 0.2 nm en medidas punto a punto, en algunos instrumentos), la capacidad de proporcionar no sólo la imagen, además, información de difracción de la muestra. Otra de las utilidades de MET, es que utiliza un haz de electrones de alta energía, el cual interactúa con la materia de la muestra para producir radiación y partículas características de los materiales, la cual se puede detectar mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), Espectroscopía electrónica de Pérdidas de Energía (EELS, Electron Energy-loss spectroscopy), entre otras técnicas posibles [3].

Espectroscopía de Energía Dispersiva

La Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), Permite identificar y cuantificar la composición elemental de áreas del orden de micrómetros en una muestra. La identificación de los elementos presentes se realiza por medio de las emisiones características de cada elemento al ser irradiado por un haz de electrones, siendo una técnica complementaria como se indicó anteriormente, ha técnicas de microscopía [3]. En nuestro caso, por medio de EDS, corroboramos la estequiometría de algunas de las muestras analizadas en este trabajo.

Bibliografía

- [1] <http://www.ajaint.com>.
- [2] J. F. McKelvey. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Editorial Limusa S.A., 1976.
- [3] C. Richard Brundle, Charles A. Evans Jr., and Sahun Wilson. *Encyclopedia of Materials Characterization. Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Manning Publications Co., 1992.
- [4] L. Lutterotti. Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction.
- [5] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley Sons, Inc., 2009.
- [6] Kyoung Sun Kim, P. Muralidharan, Seung Ho Han, Jeon Seog Kim, Ho Gi Kim, and Chae II Cheon. *Journal of Alloys and Compounds*, 503:460–463, 2010.
- [7] Dimple P. Dutta and Garima Sharma. *Materials Science and Engineering B*, 176:177–180, 2011.
- [8] M. J. Benitez, O. Petravic, H. Tüysüz, F. Shüth, and H. Zabel. *Phys. Rev. B*, 83:134424, 2011.

- [9] V.G. Harris, N.C. Koon, C.M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, J.P. Kirkland, and D.A. McKeown. *IEEE Transactions on Magnetism*, 31:3473–3475, 1995.
- [10] Matthew Newville. *Fundamentals of XAFS*, 2004.
- [11] Seisuke Nakashima, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, Kazuyuki Hirao, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka. *Physical Review B*, 75:174443, 2007.
- [12] Philipp Gütlich, Eckhard Bill, and Alfred X. Trautwein. *Mössbauer spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamental and applications*. Springer, 2010.
- [13] S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, M. B. Sturla, R. B. Scorzelli, F. García, and F. G. Requejo. *Physica B*, 75(389):155–158, 2007.
- [14] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd London, 1971.