

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PASTILLAS DE DIÓXIDO
DE TITANIO DOPADAS CON VANADIO PARA POSIBLE APLICACIÓN
EN DISPOSITIVOS ELECTRONICOS**

LEONARDO DE JESÚS SALAZAR ALARCÓN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2007**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PASTILLAS DE DIÓXIDO DE
TITANIO DOPADAS CON VANADIO PARA POSIBLE APLICACIÓN EN
DISPOSITIVOS ELECTRONICOS**

LEONARDO DE JESÚS SALAZAR ALARCÓN

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
INGENIERO FÍSICO

Director
Doctor Gilberto Bolaños Pantoja

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2007**

Nota de Aceptación

Director

Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurado

Dr. Servio Tulio Pérez

Jurado

Mg. Giraldo Jiménez Chapotin

Fecha de sustentación: Popayán, Diciembre 14 de 2007

Gracias a Dios por permitirme entender algo más de su maravillosa e infinita obra.

Este Trabajo lo dedico a mis padres, Hermano y amigos, quienes me han apoyado en el proyecto de vida que he escogido, al grupo FISBATEM por permitirme realizar este trabajo y muchos otros. Además agradezco a mis maestros y profesores, desde el que me enseñó a leer y escribir, hasta los que me siguen llevando de la mano a entender cada día este mundo lleno de maravillas por descubrir.

CONTENIDO

	Pag.
RESUMEN	III
Introducción	18
Referencias	24
2. Conceptos teóricos	25
2.1 La inducción electromagnética	25
2.1.1 Flujo magnético	26
2.1.2 El espín y los efectos magnéticos	27
2.1.3 Dipolos magnéticos atómicos	30
2.2 Comportamientos magnéticos	32
2.2.1 Diamagnetismo	32
2.2.2 Paramagnetismo	35
2.2.3 Ferromagnetismo	38

2.2.4	Antiferromagnetismo	41
2.2.5	Superparamagnetismo	43
2.3	La susceptibilidad magnética	44
2.4	El fenómeno de la Magnetorresistencia	48
2.4.1	Magnetorresistencia ordinaria	49
2.4.2	Magnetorresistencia Anisotrópica	50
2.4.3	Magnetorresistencia Gigante	53
2.4.4	Magnetorresistencia Colosal	55
2.4.5	Magnetoresistencia túnel (TMR)	58
2.4.6	Magnetorresistencia Positiva	58
2.5	Resistividad eléctrica	59
2.5.1	Clasificación de los materiales según su conductividad	60
2.5.2	La Resistividad en los Semiconductores	62
2.5.3	Resistividad eléctrica en los metales	65
2.5.4	Clases de Contribución a la Resistividad	67

2.5.4.1	Resistividad residual ρ_0	67
2.5.4.2	Resistividad fonónica	68
2.5.4.3	Resistividad magnética, ρ_m	69
2.5.4.4	Ley de Mathiessen	70
2.6	El Efecto Hall	71
	Referencias	74
3	Técnicas experimentales	77
3.1	Fabricación de Pastillas Sinterizadas de V:TiO ₂ Usando el método de reacción de estado Sólido estándar	77
3.1.1	Esquema del proceso de fabricación	78
3.1.2	Método de Reacción de estado Sólido estándar	79
3.1.3	Pulverización y Prensado de muestras	79
3.1.4	Estequiometría de las muestras	81
3.1.5	Tratamientos térmicos	82

3.2	Medidas de resistividad y magnetorresistencia	83
3.2.1	Criostato en circuito cerrado de Helio	84
3.2.2	Sistema de adquisición de datos	86
3.2.3	Medición de propiedades de transporte y magnetotransporte	90
3.3	Efecto Hall	93
3.4	Medidas de susceptibilidad magnética	95
3.5	Análisis de composición de las muestras de V:TiO ₂	97
3.5.1	Difracción de rayos X (XRD)	97
	Referencias	100
4	Caracterización del material	101
4.1	Caracterización eléctrica	101
4.1.1	Muestras de V:TiO ₂ tipo Rutilo	101
4.1.2	Muestras de V:TiO ₂ tipo Anatase	103
4.2	Caracterización magnética	105

4.2.1	Muestras de V:TiO ₂ tipo Rutilo	107
4.2.2	Muestras de V:TiO ₂ tipo Anatase	111
4.2.3	MR longitudinal en muestras de V : TiO ₂ tipo rutilo y anatase.	116
4.2.4	Efecto del Contenido de Vanadio sobre el porcentaje de MR	118
4.3	Susceptibilidad magnética	122
4.4	Efecto Hall	124
4.5	Caracterización estructural (DRX)	125
4.6	Análisis de resultados	127
	Referencias	132
5.	Conclusiones	133
	Participación en eventos	135
	Anexos	136

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla1.Óxidos de vanadio.	20
Tabla 2 Algunas sustancias diamagnéticos	33
Tabla 3 Materiales ferromagnéticos	38
Tabla 4. Porcentajes de dopaje de Vanadio	81

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1 Sentido de la corriente inducida	26
Figura 2 Representación del espín electrónico	28
Figura 3 Número de orientaciones permitidas del espín	29
Figura 4 Orientación del dipolo magnético con el campo magnético	30
Figura 5 Momento dipolar de una barra magnética	31
Figura 6 Levitación por efecto diamagnético a) Grafito Piroclítico, b) Superconductor	35
Figura 7 Momentos magnéticos en un material paramagnético	36
Figura 8 Dominios magnéticos en un material ferromagnético	39
Figura 9 Curva típica de magnetización en un material ferromagnético	40
Figura 10 Ordenamiento en un material antiferromagnético	42

Figura 11 Comportamiento superparamagnético	44
Figura 12. Sistema de bobinas en un susceptometro AC de inducción	46
Figura 13. Las dos posibles orientaciones del campo magnético con respecto a la dirección de la corriente	49
Figura 14 El efecto de la MR ordinaria	50
Figura 15. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica	51
Figura 16. MR longitudinal y transversal a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$ con $x=25 \text{ \AA}$ y $y=50 \text{ \AA}$	52
Figura 17. Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(\text{Fe/Cr})_n$ por Baibich	54
Figura 18. La explicación de la GMR por dispersión diferencial de espín	55
Figura 19. Magnetorresistencia Colosal en manganitas	56
Figura 20. Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para diferentes campos magnéticos aplicados en $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	57
Figura 21 diagrama de bandas para aislantes, semiconductores y conductores	61
Figura 22 Cálculo del ancho de banda prohibida de un semiconductor	64
Figura 23. Movimiento de los electrones en un metal	65

Figura 24 Ley de Mathiessen	70
Figura 25. Esquema del efecto Hall	72
Figura 26 Estructuras de TiO ₂ utilizadas en la fabricación de las muestras	78
Figura 27. Prensa y Troquel donde se prensaron las muestras	80
Figura 28 Muestras después del prensado	80
Figura 29 Horno donde se llevo acabo el sinterizado del material	82
Figura 30. Medición por método de las cuatro puntas.	83
Figura 31 Esquema general del equipo APD	84
Figura 32 Esquema detallado del Crióstato APD	86
Figura 33. Sistema de Adquisición: a) Sistema antiguo LabView 5, b) Sistema actual LabView 8.	87
Figura 34. Interfaz de usuario: a) Sistema antiguo LabView 5, b) Sistema actual LabView 8.	88 y 89
Figura 35. Medición de propiedades de transporte y magnetotrasporte en un material en bloque a) muestra contactada, b). muestra sellada y lista para el proceso de medición.	91

Figura 36. Esquema del proceso de medición de la resistividad del material en función de la temperatura	92
Figura 37 Esquema de conexiones para medir efecto Hall	94
Figura 38 Incidencia del campo magnético B sobre la muestra	94
Figura 39 Esquema del método de inducción empleado para la medición de la susceptibilidad magnética de materiales.	96
Figura 40 Susceptometro Lakeshore 7200	97
Figura 41a. Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido	99
Figura 41b. Análisis de DRX, interfaz del programa crystalografica	99
Figura 42 Resistividad en función de la temperatura para muestras de TiO ₂ Rutilo con diferentes contenidos de vanadio.	102
Figura 43 Resistividad en función de la temperatura para muestra de TiO ₂ Rutilo sin contenido de vanadio.	103
Figura 44 Resistividad en función de la temperatura para muestras de TiO ₂ Anatase con diferentes contenidos de vanadio.	104
Figura 45 Resistividad en función de la temperatura para muestra sin contenido de vanadio y muestras de TiO ₂ Anatase y Rutilo con diferentes contenidos de vanadio	105

Figura 46 Magnetorresistencia de una muestra de TiO_2 sin vanadio a 220K	106
Figura 47 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 5% de vanadio a diferentes temperaturas.	107
Figura 48 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 10% de vanadio a diferentes temperaturas.	108
Figura 49 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 20% de vanadio a diferentes temperaturas.	109
Figura 50 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas.	110
Figura 51 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 1% de vanadio a diferentes temperaturas.	111
Figura 52 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 5% de vanadio a diferentes temperaturas.	112
Figura 53 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 10% de vanadio a diferentes temperaturas.	113

Figura 54 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 20% de vanadio a diferentes temperaturas.	114
Figura 55 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas.	115
Figura 56 Porcentaje de magnetorresistencia longitudinal en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas.	117
Figura 57 Porcentaje de magnetorresistencia longitudinal en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas.	118
Figura 58 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 220K para diferentes concentraciones de vanadio.	119
Figura 59 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 240K para diferentes concentraciones de vanadio.	120
Figura 60 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 260K para diferentes concentraciones de vanadio.	120

Figura 61 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 300K para diferentes concentraciones de vanadio.	121
Figura 62 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 320K para diferentes concentraciones de vanadio.	121
Figura 63 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 340K para diferentes concentraciones de vanadio.	122
Figura 64 Susceptibilidad magnética para muestras de TiO ₂ Rutilo y anatase con diferentes contenidos de Vanadio.	123
Figura 65 Voltaje Hall en función del campo magnético para la muestra con 30% de vanadio y TiO ₂ Anatase.	124
Figura 66 Portadores en función de la temperatura para la muestra con 30% de vanadio y TiO ₂ Anatase.	125
Figura 67 Difractograma para diferentes muestras de V:TiO ₂	126
Figura 68 Medida de DRX para una muestra con alto contenido de vanadio	131

RESUMEN

En este trabajo se investigaron las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema V : TiO₂, las muestras en bloque tiene diferentes concentraciones de vanadio y se sinterizaron mediante método de reacción de estado sólido estándar en atmósfera no reactiva a una temperatura de 1200 °C durante 5 horas y un recocido de 1 hora a 900 °C.

Las propiedades eléctricas como la resistividad eléctrica en función de la temperatura muestran un comportamiento semiconductor entre los 340K y 200K, para temperaturas inferiores la resistividad es muy alta para ser medida.

Las propiedades magnéticas como cambio en la resistencia en función del campo magnético (Magnetoresistencia) presentan dependencia con la temperatura y la concentración de vanadio en la muestra. Las medidas de susceptibilidad magnética hechas entre 95K y 165K exhiben un comportamiento paramagnético en todas las muestras y las medidas de efecto Hall muestran que los portadores mayoritarios en la mayoría de temperaturas medidas son huecos y para algunas temperaturas los portadores mayoritarios son electrones

Todas las pastillas sinterizadas al final del proceso presentan la fase de TiO₂ Rutilo, este resultado se obtuvo por DRX, a medida que aumenta contenido de vanadio se pueden ver algunos picos de difracción para óxidos de vanadio pero estos no son muy representativos en las muestras.

Introducción

En la tecnología actualmente se utilizan los semiconductores en dispositivos de procesamiento de datos y los materiales magnéticos en dispositivos de almacenamiento de información de forma independiente, El uso de mas dispositivos hace el proceso térmicamente ineficiente; puesto que la mayoría de energía suministrada al sistema es liberada en forma de calor. como en los procesadores actuales

El campo de la espintrónica (un neologismo para "*electrónica basada en espín*"), también llamada magneto-electrónica, es una tecnología emergente a nivel mundial la cual explota una de las propiedades cuánticas del electrón, el espín, para desarrollar dispositivos digitales de almacenamiento masivo. Los dispositivos electrónicos comerciales basan su funcionamiento en portadores de carga (electrones ó huecos) en materiales semiconductores como el silicio. Actualmente se trata de aprovechar la propiedad de espín del electrón junto con el transporte de carga, para desarrollar una nueva generación de dispositivos cada vez más pequeños, versátiles y robustos que los actuales chips de silicio.

Un material denominado semiconductor magnético posee las características eléctricas de un semiconductor pero está dopado con espín. Este tipo de nuevos materiales los cuales poseen propiedades físicas exóticas y novedosas se les conoce como espintrónicos[1] y se espera que con base en ellos se produzca una nueva generación de dispositivos que mediante estímulos electrónicos (aplicando corriente) u ópticos (aplicando radiación láser) sea posible controlar su magnetización.

Este tipo de semiconductores magnéticos han sido estudiados por casi dos décadas [2], estos estudios han evidenciado limitantes tecnológicas para la implementación de los dispositivos a nivel industrial y comercial, la dificultad mas representativa es la temperatura de Curie (temperatura a la que ocurre el cambio del estado paramagnético a ferromagnético) esta temperatura de transición se presenta por debajo de la temperatura ambiente.

El objetivo que se busca en los últimos años es lograr que se produzcan transiciones magnéticas a temperatura ambiente, inicialmente se utilizaron óxidos, pero hasta ahora sólo se ha logrado que ocurra una transición de este tipo cerca de 7 grados por debajo de la temperatura ambiente)[1]. Actualmente se buscan nuevas alternativas utilizando diferentes óxidos semiconductores los cuales se dopan con materiales que introduzcan espín en la estructura para mejorar las propiedades magnéticas del material. Entre estos óxidos está el óxido de titanio (TiO_2) el cual será dopado con vanadio (V).

Ya que el dióxido de titanio es un material abundante en la naturaleza, su costo actual no es elevado y presenta muchas propiedades que serán mencionadas mas adelante en este capítulo, lo hacen muy interesante para aplicaciones tecnológicas y biotecnológicas, el vanadio por ser un elemento de transición puede donar el electrón de su nivel 3d a la estructura, esto en el fondo es inyectar espín en la estructura. De esta manera se cumplen las condiciones para formar un semiconductor magnético. A continuación se habla mas detalladamente de los materiales usados en este trabajo.

El vanadio es un elemento metálico con número atómico 23 en la tabla periódica y pertenece a los elementos de transición del sistema periódico en el grupo cinco,

forma muchos compuestos que con frecuencia son complejos por su valencia variable. Para este caso el vanadio puede formar óxidos con cuatro estados de oxidación, 2+, 3+, 4+ y 5+. Por la presencia de oxígeno en la estructura del dióxido de titanio. De estos óxidos de vanadio por lo menos ocho exhiben una transición semiconductor-metal de primer orden y otros poseen propiedades magnéticas interesantes, en este caso se desea que el vanadio remplace los átomos de titanio y forme óxidos con propiedades magnéticas. En la tabla 1 se presentan los óxidos que puede formar el vanadio con los diferentes estados de oxidación.

Tabla1. Óxidos de vanadio.

Valencia	Compuesto
+2	VO
+3	V ₂ O ₃
	V ₃ O ₅
	V ₄ O ₇
V _n O _{2n-1}	V ₅ O ₉
	V ₆ O ₁₁
	V ₇ O ₁₃
	V ₈ O ₁₅
	V ₉ O ₁₇
+4	VO ₂
	V ₃ O ₇
	V ₄ O ₉
+5	V ₆ O ₁₆
V _n O _{2n+1}	V ₂ O ₅

Por esta razón se escogió el vanadio como elemento dopante de el dióxido de titanio.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un compuesto que se puede encontrar en la naturaleza de varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatase (estructura octahédrica) y brookita (estructura ortorómbica). El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de materiales cerámicos. El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso cuando se encuentra pulverizado o mezclado con otros compuestos. Y por la misma razón, es muy opaco. Esta propiedad sirve para proteger objetos de la luz del Sol: refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe. Es un foto catalizador muy eficaz. Esto quiere decir que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. Hay varios proyectos en marcha para conseguir alternativas a los paneles solares fotovoltaicos, y todos ellos utilizan tintes mezclados con dióxido de titanio para producir una especie de fotosíntesis artificial.

Finalmente el dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos.

Por todos estos motivos es que se usan estos elementos en este trabajo, se espera encontrar las mejores condiciones de fabricación, propiedades eléctricas y magnéticas para fabricar un blanco de “sputtering”. Posteriormente se podrán hacer películas delgadas con el sistema V:TiO₂. Es importante tener en cuenta que a nivel nanométrico la naturaleza presenta efectos más interesantes e inesperados.

En el presente trabajo de grado se exponen 5 capítulos que permiten entender el proceso de fabricación caracterización análisis y resultados desarrollados en este trabajo.

En el capítulo 1 se hace una breve introducción al trabajo, destacando la importancia de los materiales usados para favorecer las composiciones y las propiedades deseadas en el material final.

En el capítulo 2 se pueden encontrar los conceptos teóricos que ayudan a entender propiedades como la magnetorresistencia, y el transporte eléctrico.

En el capítulo 3 se muestran las técnicas experimentales usadas para fabricar y caracterizar el material, como el método de sinterización por reacción de estado sólido, los procesos de fabricación, caracterización estructural mediante medidas de DRX, caracterización eléctrica y caracterización magnética.

En el capítulo 4 se presenta el análisis de los resultados para la caracterización eléctrica, magnética y estructural de las muestras obtenidas en el laboratorio de

física de bajas temperaturas del sistema V: TiO_2 y en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo investigativo realizado.

Las referencias bibliográficas se harán al finalizar cada capítulo

REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

[1] Magnetic oxide semiconductors T Fukumura, H Toyosaki and Y Yamada, 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S103-S111.

An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, 2005, *Department of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502, Japan.*

[2] High Throughput Characterization of Magnetic Semiconductor Thin Films With a Scanning SQUID Microscope S2.7 X. J. Fan, M. Murakami, R. Takahasi, T. Koida, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet , T. Chikyow, and H. Koinuma, 2005, *Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502, Japan.*

Capitulo 2

Conceptos teóricos

Este capítulo está orientado a entender el comportamiento regular de los semiconductores magnéticos y todos los fenómenos que pueden ser utilizados en el mejoramiento de la tecnología actual basada en semiconductores.

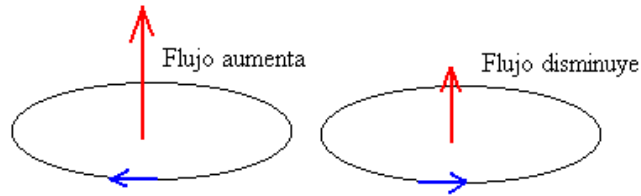
2.1 Inducción electromagnética

Fue descubierta simultáneamente y de forma independiente por Michael Faraday y Joseph Henry en 1830 [3]. La inducción electromagnética es el principio sobre el que se basa el funcionamiento del generador eléctrico, el transformador y muchos otros dispositivos. Supongamos que se coloca un conductor eléctrico en forma de circuito en una región en la que hay un campo magnético. Si el flujo F a través del circuito varía con el tiempo, se puede observar una corriente en el circuito (mientras el flujo está variando). Midiendo la f.e.m inducida se encuentra que depende de la rapidez de variación del flujo del campo magnético con el tiempo.

$$V_e = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (1)$$

El significado del signo menos, es decir, el sentido de la corriente inducida se muestra en la figura 1

Figura 1 Sentido de la corriente inducida



2.1.1 Flujo magnético

El flujo magnético Φ [4], es la cantidad de magnetismo, a partir de la aplicación de un campo magnético. El flujo (Φ) a través de un área perpendicular a la dirección del campo magnético, viene dado por el producto de la densidad de campo magnético o número de líneas de fuerza por unidad de superficie (\mathbf{B}) por la superficie (\mathbf{S}).

$$\Phi = B \cdot S \quad (2)$$

Si la superficie no es perpendicular a la dirección del campo sino que forma con este un ángulo (ϕ), la expresión anterior se transforma en:

$$\Phi = B \cdot S \cdot \cos \phi \quad (3)$$

El flujo magnético elemental, cuando el campo no es uniforme, viene definido por:

$$d\Phi = B \cdot dS \cdot \cos \phi \quad (5)$$

de donde, Φ es igual a:

$$\Phi = \int_s B \cdot dS \cdot \cos \phi \quad (6)$$

2.1.2 El espín y los efectos magnéticos

Puesto que los fenómenos magnéticos están relacionados con el estado de espín de las partículas que conforman un material, es muy importante ver que efectos magnéticos conlleva la inyección de espín en los materiales por este motivo a continuación se profundiza los conceptos teóricos necesarios para entender más esta propiedad de las partículas subatómicas, en este caso los electrones.

El espín (**S**) es el momento angular intrínseco del electrón Como el electrón es una partícula cargada, el espín del electrón debe dar lugar a un momento magnético (**μ**) intrínseco o de espín. La relación entre el vector momento magnético y el espín es se define clásicamente como [5]:

$$\mu = -g \frac{e}{2m} S \quad (7)$$

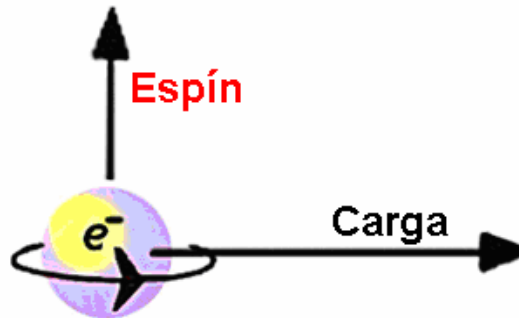
donde g se denomina razón giro magnética del electrón, su valor experimental es aproximadamente 2

El radio giromagnético de espín es

$$\gamma_s = \frac{e}{m} = 1.76 \times 10^{11} \quad (C/kg) \quad (8)$$

En la figura 2 se Puede Apreciar la representación del espín asociado del electrón y la carga que este transporta.

Figura 2 Representación del espín electrónico



Los átomos que contienen muchos electrones, cada electrón está rotando alrededor de su propio eje y moviéndose en su propia órbita. El momento magnético se asocia con un vector paralelo al espín y normal al plano de la órbita. De este modo el momento magnético atómico es la suma vectorial de todos sus momentos electrónicos orbitales y de espín. Ya que el número de orientaciones del vector momento angular respecto a un eje Z fijo es $2S+1$, tenemos para el caso del espín $S=1/2$ (ver figura 3) que la componente Z tiene dos valores permitidos.

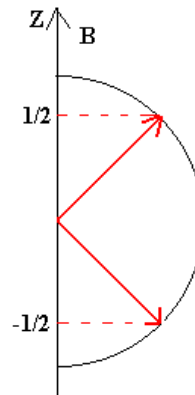
$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (9)$$

Por lo que

$$\mu_z = \pm \mu_B \quad \text{donde} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (10)$$

m_B se denomina **magnetón de Bohr**.

Figura 3 Número de orientaciones permitidas del espín



Sabiendo que carga del electrón $e=1.6 \cdot 10^{-19}$ C, la masa $m=9.1 \cdot 10^{-31}$ kg y la constante de Planck $\hbar = 6.63 \cdot 10^{-34} / (2\pi)$ Js. Obtenemos $m_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ Am². La energía de un dipolo magnético μ en un campo magnético \mathbf{B} que tiene la dirección del eje Z es el producto escalar

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z \cdot B = \pm \mu_B \cdot B \quad (11)$$

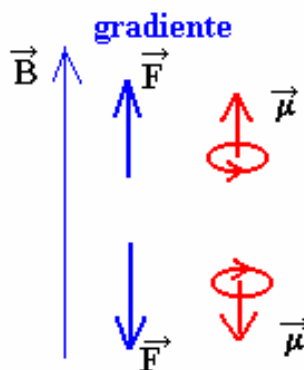
Si B es variable en la dirección Z, el dipolo magnético experimenta una fuerza

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial Z} = \pm \mu_B \frac{\partial B}{\partial Z} \quad (12)$$

Esta fuerza lo desviará de su trayectoria. Si el dipolo magnético es paralelo al campo magnético, tiende a moverse en la dirección en la que el campo magnético

aumenta, mientras que si el dipolo magnético es antiparalelo al campo magnético se moverá en la dirección en la que el campo magnético disminuye (ver figura 4).

Figura 4 Orientación del dipolo magnético con el campo magnético



Cada electrón es, por su naturaleza, un pequeño imán. Ordinariamente, innumerables electrones de un material son orientados aleatoriamente en diferentes direcciones, sin dejar efecto promedio, pero en un imán todos los electrones se tienden a orientarse en la misma dirección, creando una fuerza magnética.

2.1.3 Dipolos magnéticos atómicos

La causa física del magnetismo en los cuerpos, distinto a la corriente eléctrica, es por los dipolos atómicos magnéticos (ver figura 5). Los dipolos magnéticos o momentos magnéticos, en escala atómica resultan de dos tipos diferentes del movimiento de electrones. El primero es el movimiento orbital del electrón sobre el

núcleo atómico; este movimiento puede ser considerado como una corriente de bucles, resultando en el momento dipolar magnético del orbital. La segunda, mas fuerte, fuente de momento electrónico magnético es debido a las propiedades cuánticas llamadas momento de espín del dipolo magnético (aunque la teoría mecánica cuántica dice que los electrones no giran físicamente, ni orbitan el núcleo).

Figura 5 Momento dipolar de una barra magnética



El momento magnético general de un átomo es la suma neta de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales. Por la tendencia de los dipolos magnéticos a oponerse entre ellos se reduce la energía neta, en un átomo los momentos magnéticos opuestos de algunos pares de electrones se cancelan entre ellos, ambos en un movimiento orbital y en momentos magnéticos de espín. Así, en el caso de un átomo con orbitales electrónicos o suborbitales electrónicos completamente llenos, el momento magnético normalmente se cancela completamente entre ellos y solo los átomos con orbitales electrónicos semi-llenos tienen un momento magnético, su fuerza depende del número de electrones impares.

2.2 Comportamientos magnéticos

La diferencia en la configuración de los electrones en varios elementos determina la naturaleza y magnitud de los momentos atómicos magnéticos, lo que a su vez determina la diferencia entre las propiedades magnéticas de varios materiales. Muchas formas de comportamiento magnético han sido observadas en diferentes materiales, como: Diamagnetismo, Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo y Superparamagnetismo, a continuación se habla más detalladamente de estos comportamientos magnéticos [6].

2.2.1 Diamagnetismo

En 1847 Michael Faraday descubrió que una muestra de bismuto era repelida por un imán potente, a este comportamiento le denominó diamagnetismo. Se trata de un efecto muy débil, difícil de medir, que presentan algunas sustancias tan comunes como, por ejemplo, el agua. Los materiales diamagnéticos (véase tabla 2) no son atraídos por imanes, son repelidos y no se convierten en imanes permanentes, una sustancia diamagnética es atraída hacia la región donde el campo es más débil.

Tabla 2 Algunas sustancias diamagnéticas.

Bismuto Cobre Diamante Oro Mercurio Plata Sodio	Dióxido de carbono Agua Plomo Hidrógeno Benceno Naftaleno
---	--

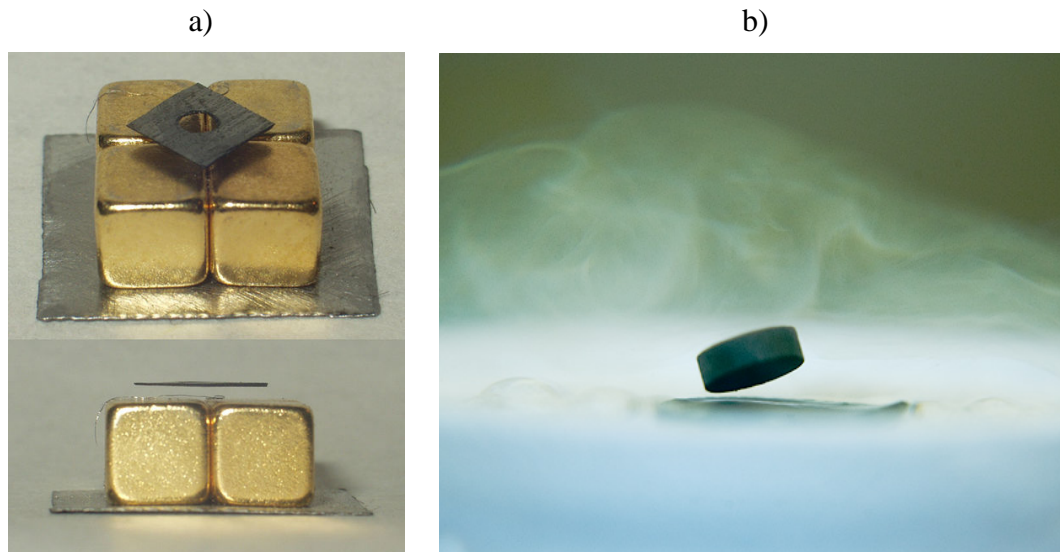
Para el caso del Diamagnetismo; si aplicamos un campo magnético externo a una sustancia de este tipo (diamagnética), como Bismuto o Plata, un momento de dipolo magnético débil se induce en la dirección opuesta al campo aplicado. Si bien el efecto del diamagnetismo está presente en toda la materia, es débil comparado con el paramagnetismo o el ferromagnetismo.

Podemos obtener cierta comprensión del diamagnetismo, considerando un átomo y dos electrones orbitando el núcleo en direcciones opuestas pero con la misma velocidad. Los electrones permanecen en estas orbitas circulares debido a la fuerza electrostática atractiva (la fuerza centrípeta) del núcleo cargado positivamente. Debido a que los momentos magnéticos de los dos electrones son iguales en magnitud y opuestos en dirección, se cancelan entre sí y el momento del dipolo del átomo es cero. Cuando se aplica un campo magnético externo, los electrones experimentan una fuerza adicional $q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Esta fuerza agregada modifica la fuerza centrípeta hasta aumentar la velocidad orbital del electrón cuyo momento magnético es antiparalelo al campo. Como consecuencia, los momentos magnéticos de los electrones ya no se cancelan, y la sustancia adquiere un momento de dipolo neto que se opone al campo aplicado. Según la teoría electromagnética, siempre que varía el flujo magnético se genera una corriente inducida y según la ley de Lenz "el sentido de las corrientes inducidas es tal que con sus acciones electromagnéticas tienden a oponerse a la causa que las produce". Todos los átomos contienen electrones que se mueven libremente y

cuando se aplica un campo magnético exterior se induce un corriente superpuesta cuyo efecto magnético es opuesto al campo aplicado. También se puede explicar el diamagnetismo a partir de la configuración electrónica de los átomos o de los sistemas moleculares. De esta forma, el comportamiento diamagnético lo presentan sistemas moleculares que contengan todos sus electrones apareados y los sistemas atómicos o iónicos que contengan orbitales completamente llenos. Es decir los espines de los electrones del último nivel se encontrarán apareados. El diamagnetismo se presenta en todos los sistemas aromáticos (por ejemplo, el benceno y sus derivados) en los que aparece un anillo de $4n + 2$ electrones π conjugados. Experimentalmente, se verifica que los materiales diamagnéticos tienen una permeabilidad magnética inferior a la unidad, y una susceptibilidad magnética negativa, prácticamente independiente de la temperatura.

El grafito pirolítico, que tiene un diamagnetismo especialmente alto, se ha usado como demostración visual, ya que una capa fina de este material levita (por repulsión) sobre un campo magnético lo suficientemente intenso (a temperatura ambiente) el diamagnetismo también se presenta en superconductores de alta temperatura crítica, para este caso el diamagnetismo es perfecto (ver figura 6).

Figura 6 Levitación por efecto diamagnético a) Grafito Pirolitico b) Superconductor

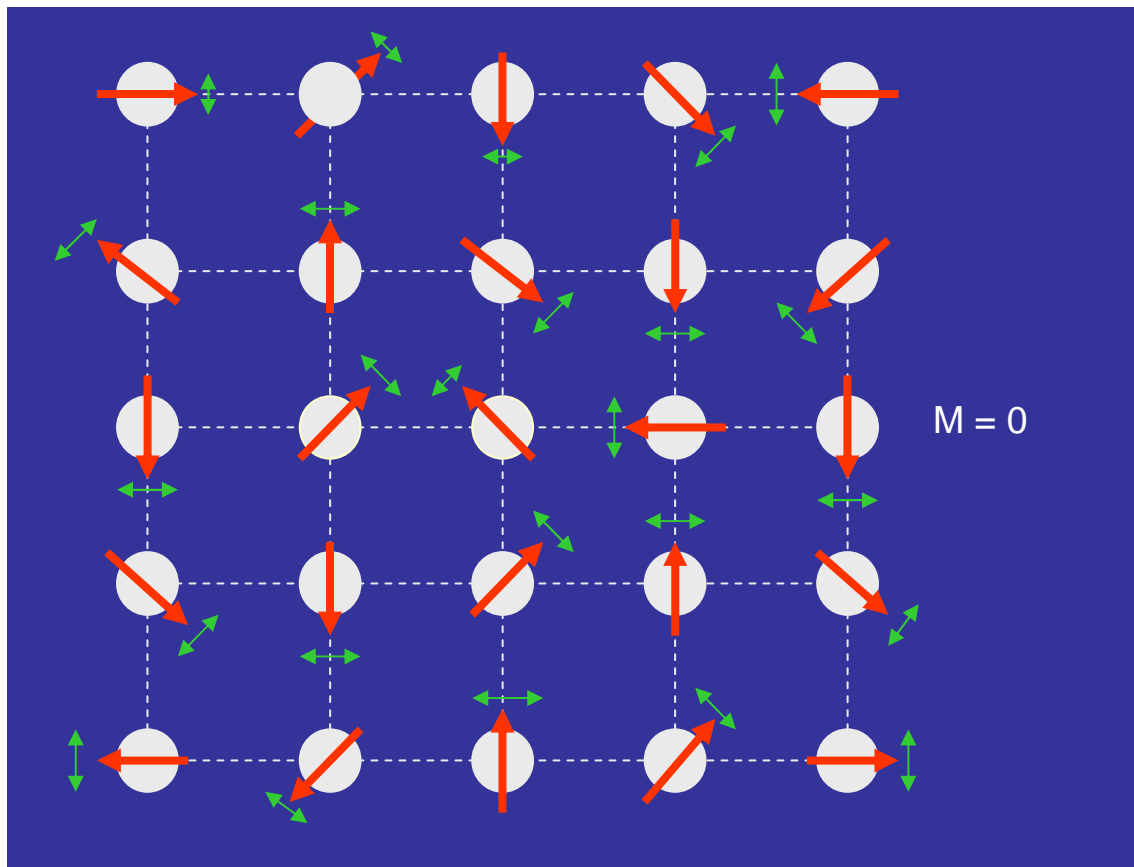


<http://images.google.com>

2.2.2 Paramagnetismo

Es la tendencia de los momentos magnéticos libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético (ver figura 7). Si estos momentos magnéticos están fuertemente acoplados entre sí, el fenómeno será ferromagnetismo o ferrimagnetismo. Cuando no existe ningún campo magnético externo, estos momentos magnéticos están orientados al azar. En presencia de un campo magnético externo tienden a alinearse paralelamente al campo, pero esta alineación está contrarrestada por la tendencia que tienen los momentos a orientarse aleatoriamente debido al movimiento térmico.

Figura 7 Momentos magnéticos en un material paramagnético, se puede ver una representación grafica de un grupo de electrones en un material en donde los espines de los apuntan en diferentes direcciones, M es la magnetización del material debida al comportamiento de los espines.



Este alineamiento de los dipolos magnéticos atómicos con un campo externo tiende a fortalecerlo, una muestra de sustancia paramagnética situada en un campo magnético es atraída hacia la región donde el campo es más intenso. Esto se describe por una permeabilidad magnética superior a la unidad, o, lo que es lo mismo, una susceptibilidad magnética positiva y muy pequeña comparada con la

unidad. En el paramagnetismo puro, el campo actúa de forma independiente sobre cada momento magnético, y no hay interacción entre ellos. En los materiales ferromagnéticos, este comportamiento también puede observarse, pero sólo por encima de su temperatura de Curie. Los materiales paramagnéticos presentan el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales, cuando están sujetos a un campo magnético. Sin embargo, al retirar el campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético, que ya no está favorecido energéticamente. Algunos materiales paramagnéticos son: aluminio, magnesio, titanio y wolframio. A campos magnéticos bajos, los materiales paramagnéticos exhiben una magnetización en la misma dirección del campo externo, y cuya magnitud se describe por la **ley de Curie**:

$$M = C \frac{B}{T} \quad 12)$$

En esta ecuación, M es la magnetización resultante, B es la densidad de flujo magnético del campo aplicado, T es la temperatura absoluta (en Kelvin), y C es una constante específica de cada material (su constante de Curie). Esta ley indica que los materiales paramagnéticos tienden a volverse cada vez más magnéticos al aumentar el campo aplicado, y cada vez menos magnéticos al elevarse la temperatura. La ley de Curie sólo es aplicable a campos bajos o temperaturas elevadas, ya que falla en la descripción del fenómeno cuando la mayoría de los momentos magnéticos se hallan alineados (cuando nos acercamos a la saturación magnética). En este punto, la respuesta del campo magnético al campo aplicado deja de ser lineal. Llegado al punto de saturación, la magnetización es la máxima posible, y no crece más, independientemente de que se aumente el campo magnético o se reduzca la temperatura.

2.2.3 Ferromagnetismo

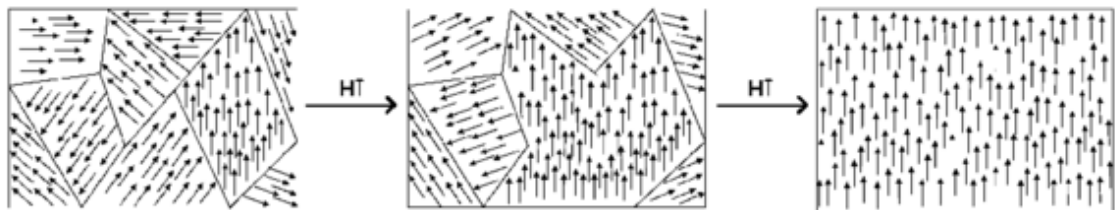
Los materiales ferromagnéticos son materiales que pueden ser magnetizados permanentemente por la aplicación de un campo magnético externo. En la tabla 3 se muestran algunos de los materiales ferromagnéticos y sus respectivas Temperaturas Criticas [6].

Tabla 3 Materiales ferromagnéticos

Material	Temp. Curie (K)
Fe	1043
Co	1388
Ni	627
Gd	292
Dy	88
MnAs	318
MnBi	630
MnSb	587
CrO ₂	386
MnOFe ₂ O ₃	573
FeOFe ₂ O ₃	858
NiOFe ₂ O ₃	858
CuOFe ₂ O ₃	728
MgOFe ₂ O ₃	713
EuO	69
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	560

Generalmente, los ferromagnetos están divididos en dominios magnéticos (ver figura 8), separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados. En las fronteras entre dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en entropía. Al someter un material ferromagnético a un campo magnético intenso, los dominios tienden a alinearse con éste, de forma que aquellos dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo magnético inductor aumentan su tamaño. Este aumento de tamaño se explica por las características de las paredes de Bloch, que avanzan en dirección a los dominios cuya dirección de los dipolos no coincide; dando lugar a un monodominio. Al eliminar el campo, el dominio permanece durante cierto tiempo.

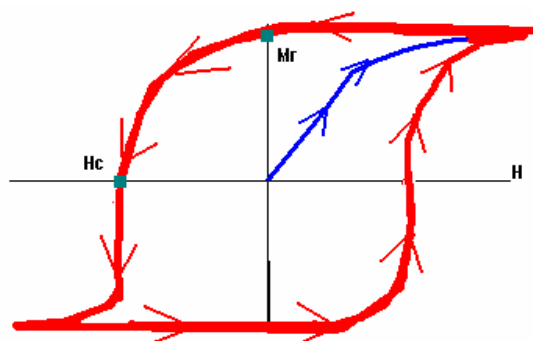
Figura 8 Dominios magnéticos en un material ferromagnético, el material puede tener los espines electrónicos orientados en una dirección en particular, o zonas con diferentes orientaciones a medida que se incrementa el campo magnético (H intensidad de campo magnético) en la muestra, la magnetización en todos los casos es diferente de cero.



Debido a la interacción entre espines, el estado de menor energía se consigue cuando todos los espines apuntan en la misma dirección. A medida que se incrementa la temperatura más espines tienden a cambiar su orientación disminuyendo el momento magnético medio, hasta que se anula a una determinada temperatura T_c , denominada temperatura crítica. Por encima de dicha temperatura, el sistema de espines se comporta como un material paramagnético.

Consideremos un material ferromagnético donde se le aplica un campo externo que aumenta su intensidad. La magnetización de l material aumenta, pero no linealmente, hasta llegar a un punto, en que por mas que aumente mucho la intensidad aplicada, la inducción del material prácticamente no cambia. A esta curva original se le suele llamar curva de magnetización (ver figura 9).

Figura 9 Curva típica de magnetización en un material ferromagnético, M_r se denomina magnetización remanente y H_c es el campo coercitivo



Si el campo H es reducido, la inducción también se reduce, pero no sigue la curva de imanación anterior, sino que el material retiene una cierta magnetización residual llamada magnetización remanente (M_r). Eventualmente, si se sigue

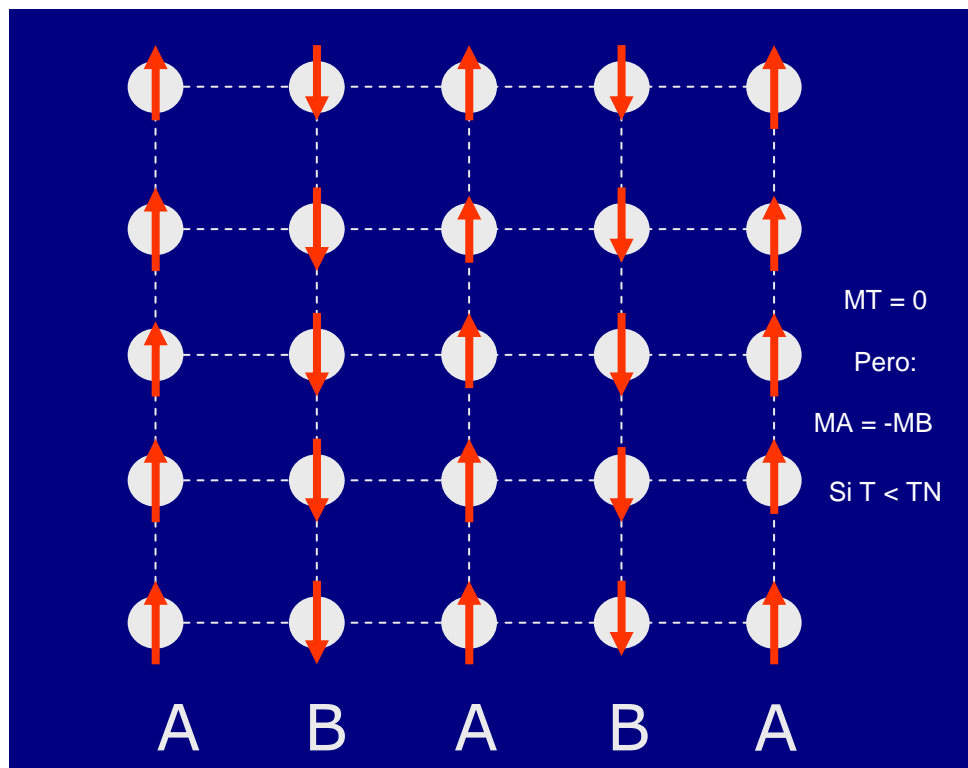
reduciendo el campo H (en realidad, se cambia el sentido del campo H aplicado), la inducción remanente disminuirá a cero, pero a costa de la existencia de una magnitud H_c , llamada coercitividad. El producto $M_r \times H_c$ se llama fuerza del imán. Siguiendo con el proceso, se repite el mismo fenómeno (pero de signo contrario) y se va formando la curva que muestra la figura 8. La línea azul corresponde a la curva de magnetización y la línea roja a la curva de histéresis.

En el caso de grabaciones magnéticas, el medio o soporte magnético, no suele ser llevado al punto de saturación completa (bordea angulosos en el primer y tercer cuadrante de la figura. Los campos aplicados se mantiene por debajo del valor de saturación y la inducción permanente es menor que el valor de magnetización remanente antes visto.

2.2.4 Antiferromagnetismo

Es el ordenamiento magnético de algunos momentos magnéticos de la muestra en una dirección y los restantes en sentido inverso (por pares, por ejemplo: una subred frente a otra, ver figura 10). Un antiferromagneto es el material que puede presentar antiferromagnetismo. La interacción antiferromagnética es la interacción magnética que hace que los momentos magnéticos tiendan a disponerse en la misma dirección y en sentido inverso, cancelándolos si tienen el mismo valor absoluto, o reduciéndolos si son distintos. Ha de extenderse por todo un sólido para alcanzar el antiferromagnetismo.

Figura 10 Ordenamiento en un material antiferromagnético, los electrones de una subred se alinean en la misma dirección pero con diferente sentido, para este caso: M_T es el Momento total, M_A es el Momento de A, M_B es el Momento de B, T es la Temperatura y T_N es la temperatura de Neel



Como el ferromagnetismo, la interacción antiferromagnética se destruye a alta temperatura por efecto de la entropía. La temperatura por encima de la cual no se aprecia el antiferromagnetismo se llama temperatura de Neel. Por encima de esta, los compuestos son típicamente paramagnéticos. Generalmente, los antiferromagnetos están divididos en dominios magnéticos. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados. En las fronteras entre

dominios hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en entropía. Al someter un material antiferromagnético a un campo magnético intenso, algunos de los momentos magnéticos se alinean paralelamente con él, aún a costa de alinearse también paralelo a sus vecinos (superando la interacción antiferromagnética). Generalmente, se requiere un campo magnético muy intenso para conseguir alinear todos los momentos magnéticos de la muestra.

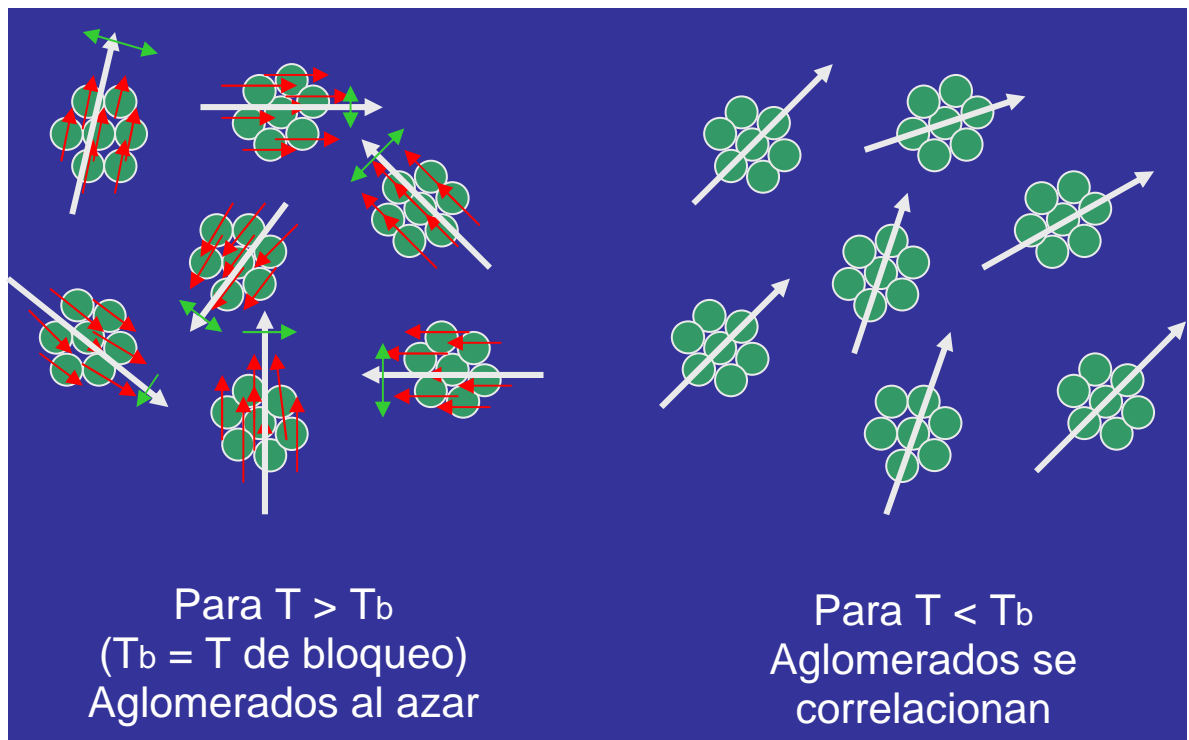
Las interacciones antiferromagnéticas pueden producir momentos magnéticos grandes, incluso imanación. El ferrimagnetismo ocurre en sistemas en los que una interacción antiferromagnética entre momentos magnéticos de diferente magnitud implica un momento magnético resultante grande. La magnetita es un sólido extendido que presenta ferrimagnetismo: es un imán, aunque las interacciones son antiferromagnéticas.

2.2.5 Superparamagnetismo

Es un comportamiento magnético con algunas características del ferromagnetismo y otras del paramagnetismo (ver figura 11). Su origen se debe a partículas mesoscópicas (situadas entre las partículas microscópicas y las partículas macroscópicas), con interacciones ferromagnéticas lo bastante intensas en su interior como para lograr un ordenamiento magnético por debajo de cierta temperatura crítica, pero con interacciones muy débiles entre ellas, con lo que el ordenamiento magnético no puede extenderse a todo el sistema. Así, se comportan como paramagnetos de momento magnético muy grande. A semejanza de los ferromagnetos, pueden exhibir ciclos de histéresis magnéticos o señal ac en

la susceptibilidad, pero sólo por encima de cierta frecuencia crítica a partir de la cual el momento magnético inducido no es capaz de seguir la dirección del campo aplicado.

Figura 11 Comportamiento superparamagnetico en un grupo de aglomerados (conjunto de partículas) antes y después de la temperatura de bloqueo T_b



2.3 La susceptibilidad magnética

Es una medida de cuan susceptible es una muestra al someterla al proceso de magnetización y se define como [7]:

$$\chi = \frac{M}{H} . \quad (13)$$

Donde H es el campo magnético dc aplicado. Similarmente mediciones de susceptibilidad ac involucran la aplicación de un campo magnético variable H_{ac} a una muestra. Para esto se utiliza un sistema de bobinas que registran la respuesta de la muestra. Así se tiene que

$$\chi = \frac{dM}{dH_{ac}} . \quad (14)$$

El principio de medición de susceptibilidad AC involucra exponer la muestra a un pequeño campo magnético alternante. La variación de flujo debido a la muestra es detectada por un sistema de bobinas que la rodea, midiendo el voltaje resultante inducido. Este voltaje es proporcional a la derivada temporal de la magnetización de la muestra. Usando el concepto de inductancia mutua se puede derivar una expresión para χ_n términos de cantidades directamente medibles

En el susceptómetro, dos bobinas idénticas se sitúan simétricamente dentro de la bobina primaria utilizándose como secundario en el circuito de medición. Ver figura 1. Las dos bobinas se conectan en oposición para cancelar los voltajes inducidos por el campo ac o voltajes inducidos por fuentes externas (ruidos). La muestra es posicionada en una de las bobinas. El voltaje inducido en las bobinas es la variación temporal del flujo del campo magnético

$$V(t) = -\frac{d\Phi}{dt} . \quad (1)$$

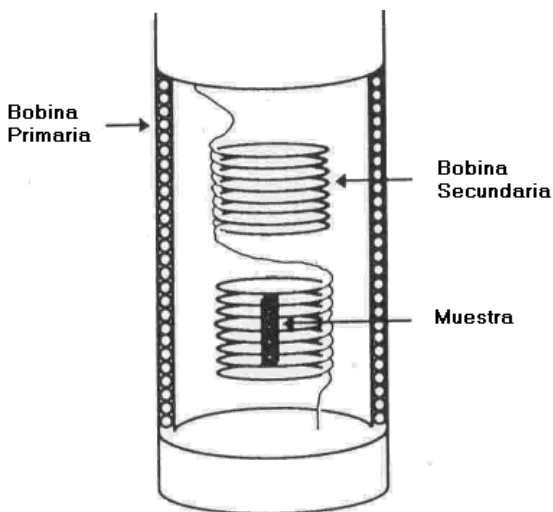
Si $M(t)$ es la inducción magnética dentro de la muestra promediada sobre su volumen, el flujo magnético a través de las N vueltas de radio a del secundario es

$$\Phi = \mu_0 \pi a^2 M(t). \quad (15)$$

Entonces, el voltaje medido es

$$V(t) = -\mu_0 \pi a^2 N \frac{dM(t)}{dt}. \quad (16)$$

Figura 12. Sistema de bobinas en un susceptómetro AC de inducción



Para un campo ac pequeño la respuesta de la muestra será en general no lineal. Esto resulta en una onda periódica distorsionada que puede ser descrita por una expansión de Fourier. Para una susceptibilidad magnética compleja χ'_n y χ''_n (partes real e imaginaria respectivamente) se tiene:

$$M(t) = \sum_{n=1}^{\infty} H_{a0} (\chi'_n \cos(n\omega t) + \chi''_n \text{sen}(n\omega t)) \quad (17)$$

donde H_{a0} es el campo magnético aplicado. Reemplazando la ecuación (17) en (16) se obtiene:

$$V(t) = v_0 \sum_{n=1}^{\infty} n(\chi_n' \cos(n\omega t) + \chi_n'' \text{sen}(n\omega t)). \quad (18)$$

Donde $v_0 = \mu_0 \pi a^2 \omega N H_{a0}$

Un amplificador Lock-in se utiliza para medir el fundamental V_1 :

$$V_1(t) = v_0 (\chi_1' \cos(\omega t) + \chi_1'' \text{sen}(\omega t)). \quad (19)$$

Luego de tener este valor de voltaje se aplican unas relaciones que junto con la constante de la bobina o C_{coil} , la corriente I aplicada a la misma y un desfase causado por la pequeña diferencia entre las 2 bobinas secundarias además de la masa y o dimensiones de la muestra, se puede despejar el valor de la susceptibilidad χ

$$\chi_v = \frac{J}{\mu_0 H}, \text{ con } J = \frac{\Delta\phi - \phi_{Aire}}{\pi \times r_{muestra}^2} \text{ y } H = C_{coil} I$$

Si χ es positivo, el material se llama paramagnético (o ferromagnético), y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si χ es negativa, el material es diamagnético, y el campo magnético se debilita en presencia del material.

2.4 Magnetorresistencia

Consiste en la capacidad de algunos materiales de cambiar su resistencia eléctrica [8] al someterse a un campo magnético y generalmente se mide en porcentaje de magnetorresistencia [2], calculado de la siguiente forma

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)} \times 100 \quad (20)$$

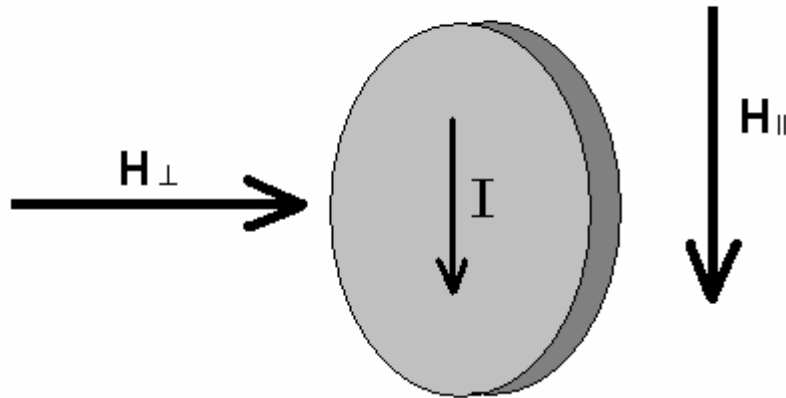
donde:

R(H): Resistencia en presencia de campo magnético.

R(H=0): Resistencia a campo cero.

Cuando se habla de la magnetorresistencia positiva o negativa, se refiere al incremento o decremento de la resistencia con el campo magnético, pero la MR no solo depende de la intensidad del campo magnético, sino también, de su orientación con respecto a la corriente, y así el campo magnético puede ser aplicado en dos direcciones independientes: paralelo o perpendicular al plano de la corriente que corresponden a medidas de magnetorresistencia transversal y longitudinal, como se muestra en la figura 13.

Figura 13. Las dos posibles orientaciones del campo magnético con respecto a la dirección de la corriente.



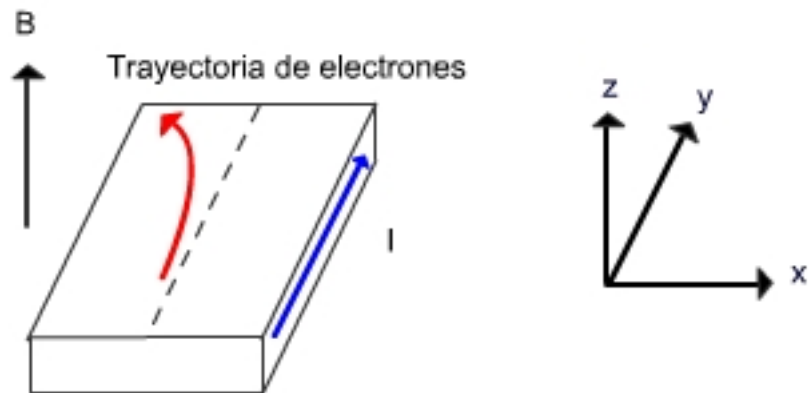
Este fenómeno puede originarse por varios motivos que dan lugar a varios tipos de magnetorresistencia, entre los que se cuentan la magnetorresistencia ordinaria, anisotrópica, gigante, colosal y positiva, tal como se presenta a continuación.

2.4.1 Magnetorresistencia ordinaria

Típica de los metales, los electrones de conducción, al estar en presencia de un campo magnético externo, experimentan la acción de una fuerza perpendicular a su velocidad (fuerza de Lorentz) y esta hace que se desvían de su trayectoria inicial teniendo que recorrer una mayor distancia dentro del material, este alargamiento de su trayectoria, incrementa la resistencia eléctrica (ver figura 14).

Tanto la MR transversal como la longitudinal son positivas y muy pequeñas, típicamente inferior al 1%.

Figura 14 El efecto de la MR ordinaria.



Se ha encontrado una gran magnetorresistencia positiva de 250% a temperatura ambiente en un campo de 5T en películas delgadas de Bi [4]. Este efecto magnetorresistivo en Bi ha sido llamado magnetorresistencia ordinaria, causado por la desviación de las trayectorias de los portadores en un campo magnético.

2.4.2 Magnetorresistencia Anisotrópica

La magnetorresistencia anisotrópica y con la magnetorresistencia ordinaria, se observaron por primera vez a mediados del siglo XIX por Lord Kelvin en el hierro metálico. Mayor en magnitud que la magnetorresistencia ordinaria, y presente solo en ferromagnetos, puede llegar a un incremento en la resistencia hasta de un

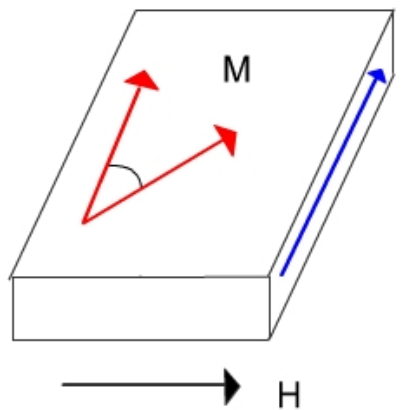
20% y se observa al cambiar la dirección del campo aplicado de perpendicular, respecto a la dirección de la corriente, a paralelo. Tiene su origen en la variación de la sección eficaz de la muestra respecto al campo magnético aplicado.

$$R = R_0 + \Delta R \cos \theta \quad (21)$$

ΔR : Es el cambio de resistencia debido a AMR.

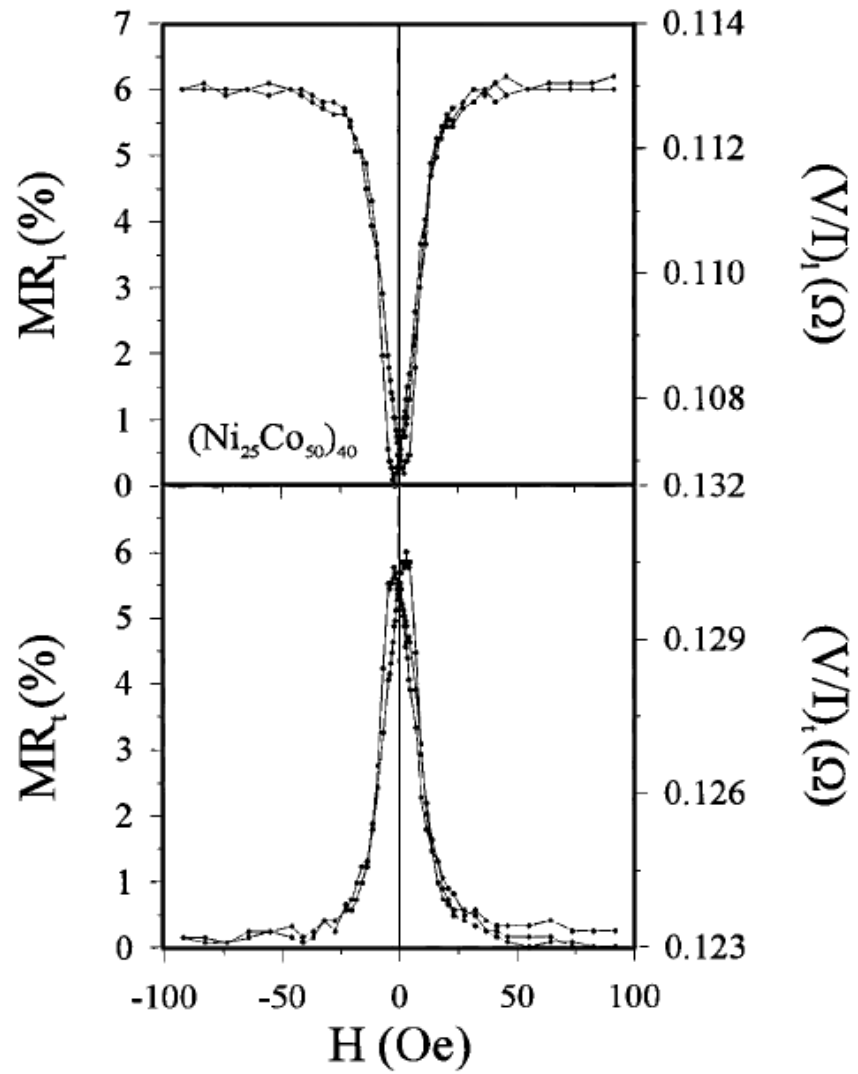
θ : Ángulo entre la corriente y el campo magnético.

Figura 15. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica.



Un ejemplo de este tipo de magnetorresistencia puede ser observada en un cristal de hierro. La magnetorresistencia longitudinal suele ser positiva y la magnetorresistencia transversal, negativa esto se ilustra en la figura ver figura 16

Figura 16. MR longitudinal y transversal a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$ con $x=25 \text{ \AA}$ y $y=50 \text{ \AA}$. [8]



2.4.3 Magnetorresistencia Gigante

Se le llamo “magnetorresistencia gigante” o GMR, puesto que al aplicar un campo magnético a una muestra por la cual circulaba una corriente, el cambio en la resistencia fue mucho mas grande que en el caso de la magnetorresistencia ordinaria o anisótropica (del orden del 1% a bajas temperaturas). Este tipo de magnetorresistencia fue observado por primera vez en 1988 por Baibich [15] en sistemas multicapas metálicas, en los que capas ferromagnéticas se alternan con capas no ferromagnéticas. Estos sistemas se diseñaron para que unas capas ferromagnéticas tengan una coercitividad distinta que las vecinas ($H_{C1} < H_{C2}$), de manera que al cambiar el campo magnético aplicado las capas ferromagnéticas se ordenen primero antiparalelamente ($H_{C1} < H < H_{C2}$) y luego paralelamente ($H_{C1} < H_{C2} < H$). Estas capas estaban compuestas de $(Fe/Cr)_n$ (hierro y cromo), con espesores desde 5 a 30Å. Se comprobó que la resistencia del sistema depende fuertemente del tipo de ordenamiento entre las capas ferromagnéticas. La GMR puede llegar hasta un 200% a bajas temperaturas y presentar valores considerables a temperatura ambiente. Es por ello que tiene una gran importancia tecnológica para el diseño de sensores magneto resistivos y válvulas de espín.

Al aplicar un campo magnético a la multicapa de Fe/Cr, disminuía su resistencia al aumentar la intensidad del campo magnético aplicado hasta que este llegaba a un valor de saturación para el cual la resistencia permanecía constante [1]. Como se ve en la Figura 17 además se observo que la magnetorresistencia disminuye cuando el espesor del Cr (cromo) aumenta, puesto que debilita el acople AF y el campo de saturación llamado H_s disminuye. Además, la magnetorresistencia y H_s disminuyen a medida que la temperatura aumenta. Baibich, sugirió que las magnetizaciones de las capas magnéticas, se alineaban antiferromagnéticamente

en campo cero. Este fenómeno se debe a la interacción RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya y Yosida), en la cual electrones de conducción interactúan con momentos magnéticos generando interacción efectiva entre átomos vecinos. Además, sugirió que este fenómeno podría ser explicado por la dispersión diferencial de espín (donde los niveles de energía de un material varían dependiendo del estado de espín del material), así en campo cero, tanto los espines con orientación arriba como con orientación abajo tendrán una tasa alta de dispersión, un camino libre medio corto y la resistencia será alta (Figura 18a), en cambio, al aplicar un campo magnético, todas las capas se alinearán en su dirección y aquellos electrones cuyo espín tenga la misma orientación que el campo, tendrán un camino libre medio mayor y una menor tasa de dispersión, por tanto la resistencia disminuye (Figura 18b), la magnetorresistencia gigante transversal y longitudinal usualmente son negativas.

Figura 17. Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ por Baibich [6] con $n=30, 35$ y 60 capas. R es la Resistencia y H_s es el campo de saturación.

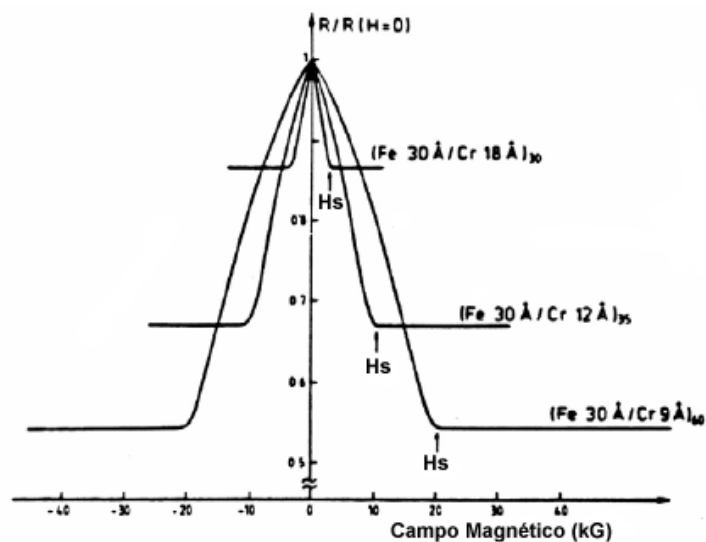
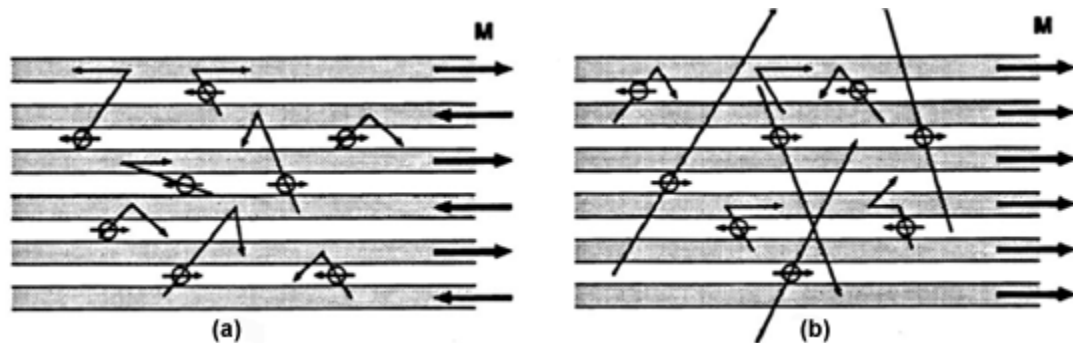


Figura 18. La explicación de la GMR por dispersión diferencial de espín



En 1991 Edwards [16] propuso la teoría de densidad de estados que lleva su nombre, para explicar el mecanismo de dispersión diferencial de espín.

En 1992, Xiao [17] encontró que la GMR no era propia de sistemas multicapas y que se presentaba en medios magnéticamente inhomogéneos.

2.4.4 Magnetorresistencia Colosal

En la década de los noventa se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios, como los óxidos de manganitas, que presentaban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta el momento, como el de la GMR pero mucho mayor, a la que se le llamó *Colossal Magneto Resistance* (CMR) [9], debido a la gran magnitud que puede alcanzar, hasta de un 105%.

Este tipo de magnetorresistencia es máxima cerca a la transición ferro-paramagnético y está generalmente acompañada de transiciones de fase metal-aislante.

La forma general de la magnetización y la resistividad de materiales con CMR se muestra en las figuras 19 y 20. Como se muestra allí, la transición magnética es acompañada por un cambio en el comportamiento de la resistividad con la temperatura: el sistema es metálico por debajo de la temperatura magnética crítica T_c (a saber, $dp/dT > 0$, T siendo la temperatura) y aislante en la región paramagnética ($dp/dT < 0$). T_c se extiende desde 15K para EuB_6 hasta más de 500K para las dobles perovskitas. En particular, las manganitas cubren un amplio rango de T_c : 100 - 400K.

Aproximándose a T_c desde abajo, la resistividad aumenta dramáticamente – algunas veces por varios órdenes de magnitud. El pico de la resistividad disminuye mucho cuando se aplica un campo magnético, conduciendo a CMR.

Figura 19. Magnetorresistencia Colosal en manganitas, se puede ver un cambio enorme en la resistencia del material a un temperatura de Curie (T_c), la magnetización también aumenta rápidamente a partir de esta temperatura [18].

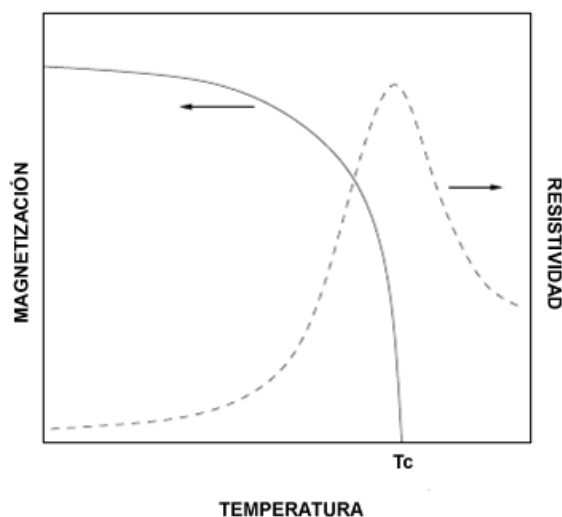
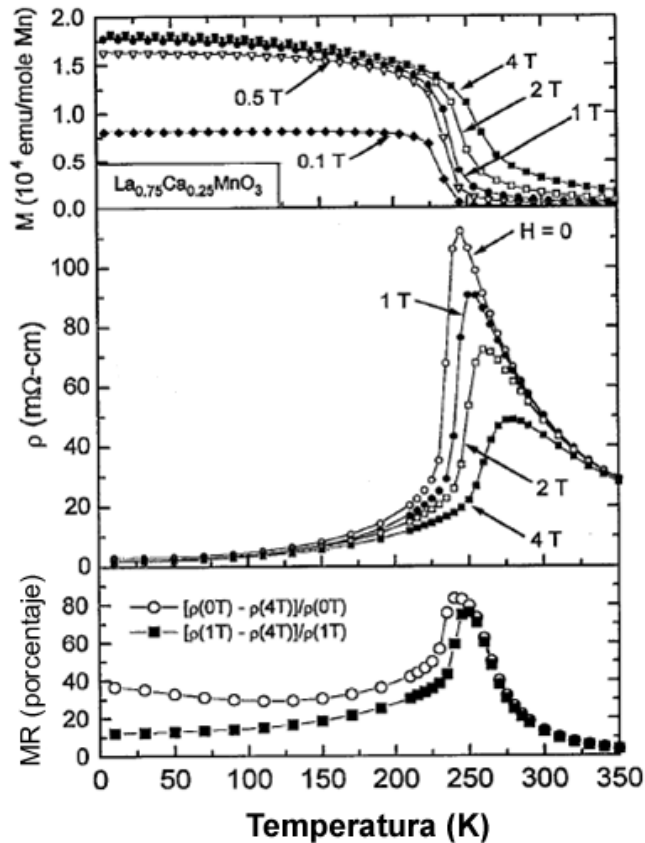


Figura 20. Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para diferentes campos magnéticos aplicados en $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. en este ejemplo la Temperatura de Curie esta alrededor de 250K[19].



El origen de este fenómeno no es completamente comprendido y es objeto de una intensa investigación.

Lamentablemente el fenómeno de la CMR se manifiesta con altos campos magnéticos, del orden de varios teslas y solo cerca de la T_c , por lo que queda fuera del alcance de la mayoría de aplicaciones tecnológicas.

2.4.5 Magnetoresistencia túnel (TMR)

El proceso tecnológico en el campo de crecimiento de películas delgadas durante la década de los noventa hizo posible el crecimiento de capas de un espesor del orden de los amstrongs. Esta escala permitió aplicar la física cuántica a los dispositivos de multicapas y explotar el efecto túnel en el campo de las válvulas de spín.

Las uniones túnel son sistemas compuestos de capas ferromagnéticas separadas por delgadas capas aislantes en las que la conducción se divide en dos canales de polarización del spín distinto y esta fuertemente ligado al estado magnético de las capas ferromagnéticas. Si las capas ferromagnéticas tienen los momentos magnéticos paralelos se puede producir transferencia de electrones de conducción a través de la barrera aislante por efecto túnel. El rendimiento de la unión decrece rápidamente cuando la diferencia de orientación de los momentos de las capas ferromagnéticas aumenta, alcanzando un mínimo cuando son antiparalelos. El rendimiento de la unión se optimiza si las capas ferromagnéticas son semimetales, es decir, si solo existe un canal de conducción totalmente polarizado.

2.4.6 Magnetoresistencia Positiva

En los últimos años se ha encontrado que muchos materiales incrementan su resistencia con aumentos de campo magnético (de la misma magnitud que la GMR), efecto que se le ha llamado *Positive Magneto Resistance* (PMR).

Ejemplos de PMR son las calcogenidas de plata no estequiométricas Ag_2Se y Ag_2Te [10], algunos semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [11] y películas delgadas epitaxiales de VO_x [8].

Las calcogenidas de plata son una clase interesante de materiales no magnéticos. En estos sistemas una pequeña cantidad de exceso de Ag o Se/Te pueden generar cambios en la resistividad eléctrica del orden de 400% para campos magnéticos del orden de algunas teslas. Otra característica de estos sistemas es la dependencia lineal de el cambio en la magnetorresistencia con el campo aplicado. La naturaleza del efecto de la magnetorresistencia lineal en calcogenidas de plata ha sido investigada por algunos autores [21], sin embargo la física de estos sistemas esta poco desarrollada.

Semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [20], presentan una gran PMR a temperatura ambiente, debida a la presencia de inhomogeneidades [22].

Una PMR fue observada en películas delgadas epitaxiales de VO_x crecidas en sustratos de SrTiO_3 . El efecto de magnetorresistencia depende fuertemente de la temperatura, el contenido de oxígeno y de la dirección de aplicación del campo magnético. La MR transversal es siempre mayor que la MR longitudinal y hasta el momento, se han utilizado correcciones cuánticas en el cálculo de la conductividad en función del campo.

2.5 Resistividad eléctrica

La resistividad [9] es una característica física fundamental de los materiales, la cual determina el comportamiento eléctrico y las aplicaciones en que se puede

emplear un material. En términos generales la determinación de la resistividad se puede obtener de la relación existente entre el campo eléctrico \vec{E} aplicado a un material y la densidad de corriente \vec{J} que se origina en el interior de dicho material. Esta relación se conoce como la ley de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}. \quad (22)$$

La constante de proporcionalidad σ en la ecuación (22) es llamada conductividad eléctrica, que es un escalar en materiales isótropos y un tensor en materiales anisotrópicos y depende del material y de su estado termodinámico. Se debe aclarar que la relación (22) sólo se satisface para algunos materiales, denominados materiales ohmicos, principalmente conductores.

Ya que las medidas realizadas están en términos de resistividad, esta se define como el inverso de la conductividad:

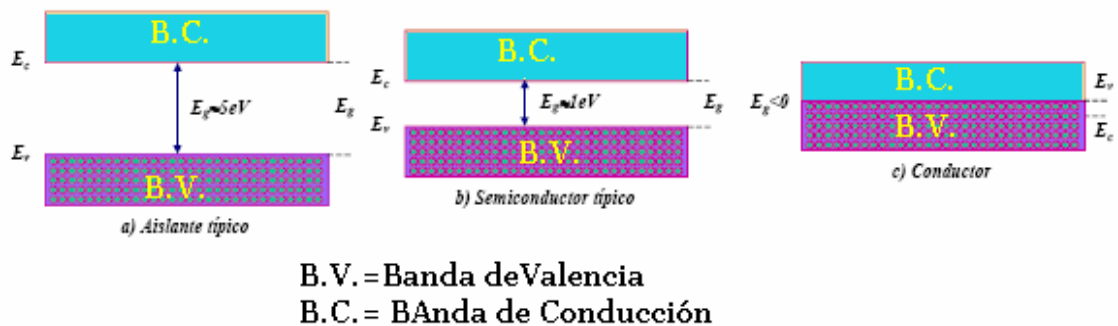
$$\rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (23)$$

2.5.1 Clasificación de los materiales según su conductividad

En el marco de la teoría de bandas [10], la clasificación de los materiales en conductores, semiconductores y aislantes, se produce en función de la separación entre la banda de valencia y la de conducción banda prohibida (band gap), que corresponde cuantitativamente a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. En los materiales

aislantes como en los semiconductores, la banda de valencia está completamente llena, la diferencia entre estos dos tipos de materiales es que el ancho de la banda prohibida en los aislantes es grande (varios eV) mientras en los semiconductores es relativamente estrecho (alrededor de 1 eV). En los conductores la banda de conducción está parcialmente llena y se encuentra solapada con la banda de valencia, como se observa en la figura 12:

Figura 21 diagrama de bandas para aislantes, semiconductores y conductores.



En estos tres tipos de materiales la resistividad eléctrica y su magnitud dependen de la temperatura. En un metal común la resistividad a altas temperaturas está dominada por las interacciones electrón-fonón y crece al aumentar la temperatura. Por el contrario en un semiconductor tanto como en un aislante la resistividad disminuye al aumentar la temperatura. Aunque en cada uno de los grupos, la dependencia con la temperatura esta relacionado a distintas causas. Las cuales se explicarán mas adelante.

2.5.2 La Resistividad en los Semiconductores

Los semiconductores se caracterizan por tener la banda de valencia llena, sin embargo, el ancho de la banda prohibida es pequeño (alrededor de 1 eV). Esta separación pequeña hace que sea mucho más fácil excitar térmicamente los electrones de la banda de valencia para que pasen a la banda de conducción. A medida que aumenta la temperatura, hay más electrones capaces de pasar a la banda con un nivel de energía mas elevado. Al ocupar parcialmente la banda de conducción estos electrones se comportan como en los metales y en la banda de valencia las vacancias o ausencias de electrones llamadas huecos, actúan de manera similar pero como si se tratara de electrones positivos. Así se obtiene conducción eléctrica de los electrones excitados en la banda de conducción y de los huecos en la banda de valencia.

La conductividad eléctrica de un material con un solo tipo de portadores se puede expresar como:

$$\sigma = q\mu n . \quad (23)$$

Donde, q es la carga de los portadores, μ su movilidad y n la densidad de portadores. La movilidad se define como el cociente entre la velocidad media de los portadores y el campo eléctrico que los acelera.

Como un semiconductor posee dos tipos de portadores de carga, los positivos (huecos) y los negativos (electrones libres), la conductividad se escribe como:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_{ef} p) . \quad (24)$$

Donde e es la carga de los portadores, μ_{ef} y μ_n son las movilidades de los huecos y electrones libres, respectivamente y p, n la densidad de portadores.

En los semiconductores intrínsecos se puede afirmar que:

$$n \approx p \approx T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}. \quad (25)$$

Donde E_g es el ancho de la banda prohibida, k la constante de Boltzman, T la temperatura.

Sí el grado de impurezas en la red no es muy alto, la movilidad a altas temperaturas estará determinada por la dispersión de los portadores de carga debido a oscilaciones acústicas de la red (scattering por fonones acústicos), por tanto en este caso:

$$\mu_p, \mu_n \propto T^{\frac{3}{2}}. \quad (26)$$

Combinando las ecuaciones 24, 25 y 26 obtenemos **[27]**:

$$\sigma = A \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}}. \quad (27)$$

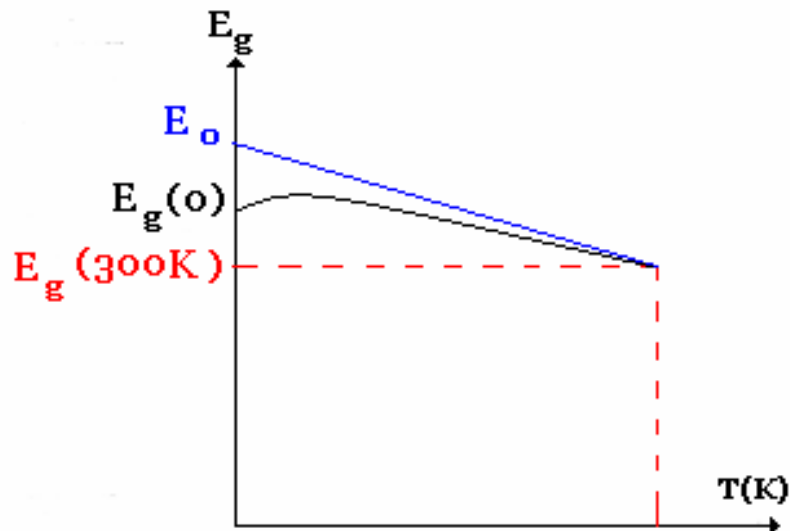
Mediante un fiteo lineal de $\ln(\sigma)$ en función de $\frac{1}{T}$, se obtiene como pendiente $-\frac{E_g}{2k}$, de donde podemos despejar el valor de E_g .

Debido a que E_g depende linealmente de la temperatura (sólo a temperaturas muy bajas se observa un comportamiento cuadrático. Descrito en la figura 21) se tiene que $E_g = E_g(0) + m^*T$. Al reemplazar en la ecuación 27 resulta

$$\sigma(T) = Ae^{\frac{E_g(0) - 1}{2k} \frac{m}{T}} = A'e^{\frac{E_g(0) - 1}{2k} \frac{1}{T}}. \quad (28)$$

De donde se aclara que el valor obtenido de E_g es una extrapolación lineal a 0K, que es levemente mayor que su valor real, como puede observarse en la figura 22.

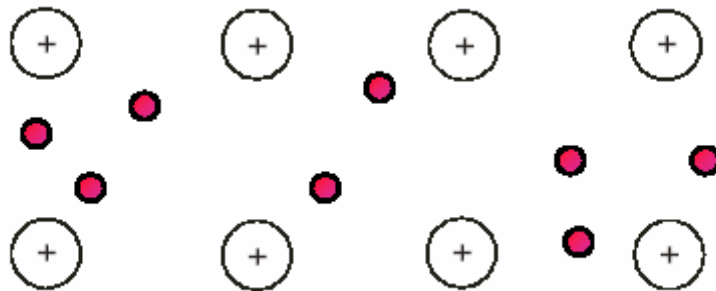
Figura 22 Cálculo del ancho de banda prohibida de un semiconductor.



2.5.3 Resistividad eléctrica en los metales

A principios del siglo XX Drude desarrolló una teoría para explicar la resistividad eléctrica en los metales. En esta teoría, los electrones se consideran como partículas que se mueven libremente a través del metal obedeciendo las leyes de movimiento de Newton y la estadística Maxwell-Boltzmann [1], es decir, se analiza el metal como si fuera un gas de electrones encerrados en el interior del volumen del mismo, como se muestra en la figura 23.

Figura 23. Movimiento de los electrones en un metal.



Cuando un campo eléctrico se aplica al metal, la fuerza que actúa sobre un electrón es

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -e\vec{E} \\ m\frac{d\vec{v}}{dt} &= -e\vec{E}\end{aligned}\quad (29)$$

Por lo tanto la velocidad de los electrones es de la forma

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 - \frac{e}{m} \vec{E}t. \quad (30)$$

Al modelo no le interesa el comportamiento de los electrones individuales, sino sólo el promedio sobre un número muy grande de electrones, por este motivo la cantidad de interés es el promedio de la velocidad. Se hace entonces las siguientes hipótesis sobre el movimiento del conjunto de electrones:

- Los electrones se mueven libremente entre colisiones, las que son principalmente con los iones.
- Luego de cada colisión, los electrones ceden toda su energía a los iones.
- El tiempo promedio entre colisiones es τ .
- La velocidad media de un conjunto de electrones es aleatoria.

De esta manera, la velocidad media de los electrones es

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle - \frac{e\vec{E}}{m} \langle t \rangle \quad (31)$$

en donde el promedio, $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$ por la hipótesis de movimiento aleatorio de los electrones, y $\langle t \rangle = \tau$, entonces

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\vec{E}}{m} \tau = -\mu\vec{E}$$
$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (32)$$

donde μ es la movilidad del electrón.

De esta manera se puede determinar la corriente eléctrica

$$\mathbf{J} = -ne\bar{\mathbf{v}} = \frac{ne^2\vec{\mathbf{E}}\tau}{m} \quad (33)$$

y como $\vec{\mathbf{J}} = \sigma\vec{\mathbf{E}}$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{y} \quad \rho = \frac{m}{ne^2\tau} . \quad (34)$$

A pesar de la simplicidad del modelo de Drude, sus resultados son una buena aproximación para las propiedades de transporte cuando se obtienen predicciones precisas del tiempo de relajación a través de modelos de procesos de dispersión electrónica.

2.5.4 Clases de Contribución a la Resistividad

Las causas de las colisiones de los electrones pueden ser muy diversas, pero solo contribuyen a la resistividad en tres posibles formas:

2.5.4.1 Resistividad residual ρ_0

Es debida a defectos en la red cristalina, los cuales pertenecen a dos grupos: el primero conformado por imperfecciones son puntuales y aisladas, las cuales pueden ser huecos vacantes, intersticiales, impurezas químicas o isotópicas: El segundo grupo son las impurezas lineales, de superficie y de volumen como las

dislocaciones, los bordes de grano y los compuestos sustitucionales respectivamente. Sea cual fuere todas las imperfecciones que estén presentes en la red aumentan la conductividad residual. Si el porcentaje de esta clase de impurezas es bajo, en principio, no depende de la temperatura, lo que hace que la resistividad residual sea constante en todo el rango de temperatura.

El valor de ρ_0 se calcula experimentalmente extrapolando datos reales a 0 K. debido a que los otros tipos de resistividad son nulos a tal temperatura. Este valor da un estimativo de que tan perfecta es la red, informa que tan buena es la cristalización.

2.5.4.2 Resistividad fonónica ρ_f

Debida a la interacción de los electrones con las vibraciones de la red, ya que los fonones (vibraciones de red cuantizadas) alteran el potencial periódico donde se encuentran los electrones produciendo colisiones entre estos y por tanto aumentando la resistividad.

Experimentalmente se observa que a bajas temperaturas la resistividad sigue una ley de T^5 , pero al aumentar la temperatura el exponente disminuye gradualmente hasta un punto crítico donde la resistividad aumenta linealmente con la temperatura. Esta conducta está descrita por la ley de Grüneisen-Bloch:

$$\rho_f = C \frac{1}{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{T}{\theta_D}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad (35)$$

Donde θ_D es la Temperatura de Debye relacionada a la frecuencia máxima de oscilación de los átomos y C es una constante de proporcional a la fuerza de interacción electrón-fonón. Estos dos datos se calculan al momento de ajustar los datos experimentales.

A bajas temperaturas $\left(\frac{\theta_D}{T} \gg 1\right)$ la integral toma un valor constante, La resistividad vale:

$$\rho_f = CT^5. \quad (36)$$

Para altas temperaturas $\left(\frac{\theta_D}{T} \leq 1\right)$ la integral resulta $\frac{1}{4}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4$ y por tanto:

$$\rho_f = \frac{C}{4} \frac{T}{\theta_D^2}. \quad (37)$$

Existen algunos materiales en que esta ley no describe muy bien su comportamiento, tal es el caso del LuCu_4Au . Para este tipo de materiales Mott y Jonnes proponen una ley que modifica a la presente, donde se incluye un proceso de scattering en una banda estrecha muy cercana a la energía de Fermi, lo que hace que aparezca un término negativo con dependencia de T^3 .

2.5.4.3 Resistividad magnética, ρ_m

Sólo aparece en los metales magnéticos, se debe a la interacción entre los electrones y los momentos magnéticos. La dependencia térmica de esta resistividad varía en función del comportamiento magnético.

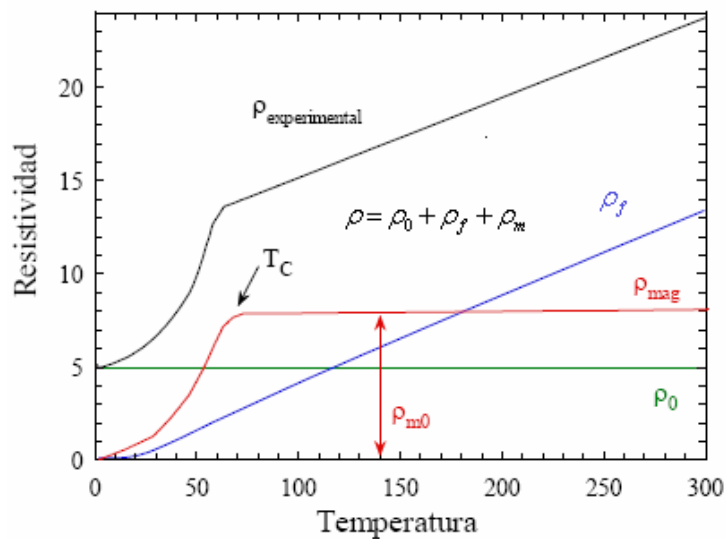
2.5.4.4 Ley de Mathiessen

La suma de cada una de las resistividades anteriormente descritas será La resistividad total, que teniendo en cuenta la ecuación 28, tendrá la forma:

$$\rho = \rho_0 + \rho_f + \rho_m \quad (38)$$

La ecuación 2.4.12 es conocida la regla de Mathiessen, que nos permite estudiar de forma separada cada una de las contribuciones a la resistividad. La cual se muestra en la gráfica 24

Figura 24 Ley de Mathiessen, presenta la resistividad total en función de la temperatura, esta resistividad esta compuesta por la suma de las resistividades: residual ρ_0 , fononica ρ_f y magnética ρ_m



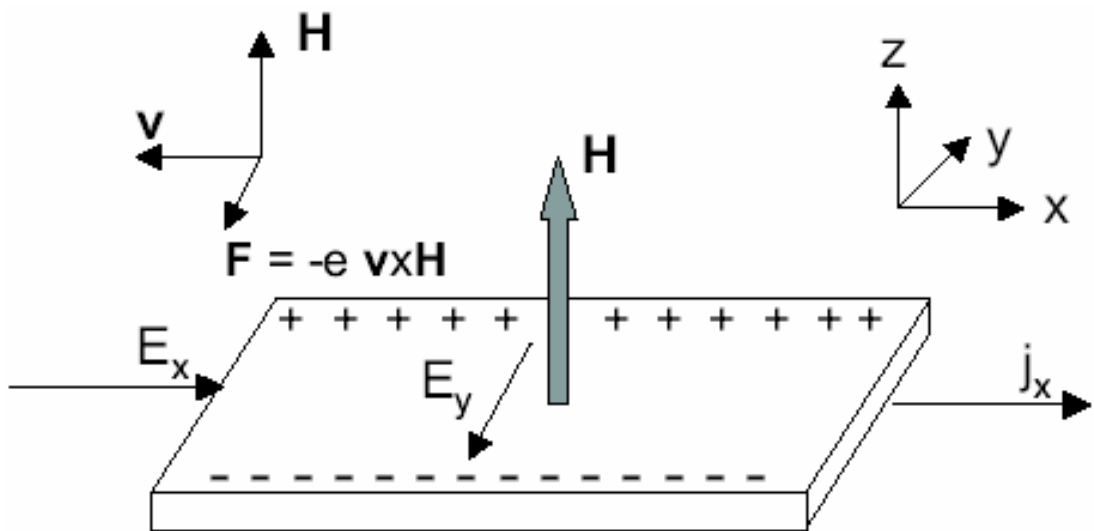
En la anterior gráfica se observa que la resistividad total (experimental) es la suma de las tres clases de resistividad, la línea verde es la resistividad residual, la azul es la resistividad fonónica y la línea roja es la resistividad magnética [2].

2.6 Efecto Hall

El efecto Hall [11] es el más importante de los efectos galvanomagnéticos, y consiste en lo siguiente: al circular una corriente I en una lamina metálica o semiconductor de espesor d , a la que se le aplica un campo magnético B perpendicular al plano, aparece una diferencia de potencial U_H entre los extremos de la lamina, como se indica en la figura 25 [22]. Este fenómeno se debe al efecto que produce el campo magnético sobre las trayectorias de los electrones en movimiento en el interior de la lámina.

La corriente I atraviesa la placa de espesor d , sobre la que hay aplicado un campo H , apareciendo un voltaje U_H entre sus extremos (ver figura 25).

Figura 25. Esquema del efecto Hall.



La fuerza de Lorentz que actúa sobre un portador de carga es:

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (39)$$

Esta fuerza produce una acumulación de carga en los laterales de la lamina, dando lugar a un campo eléctrico E_y , y queda compensada cuando se cumple que

$$F = q \cdot E_y . \quad (40)$$

Este campo eléctrico da lugar a una diferencia de potencial, U_H , entre los laterales de la lámina que depende, de manera proporcional, del campo aplicado y de la corriente:

$$U_H = \frac{R_H \cdot B \cdot I}{d} . \quad (41)$$

d es el espesor de la lamina.

R_H se denomina coeficiente Hall y guarda relación con la densidad, n , de portadores de carga eléctrica que hay presentes en el material. Esta relación se expresa en la fórmula siguiente:

$$R_H = \frac{1}{ne} . \quad (42)$$

Siendo e el valor absoluto de la carga del electrón. Combinando las relaciones (41) y (42) se puede obtener n a partir de medidas **UH-B** ó **UH-I**.

$$n = \frac{B \cdot I}{U_H \cdot d \cdot e} . \quad (43)$$

Por otro lado, a partir del signo del voltaje Hall y de la dirección de la corriente y del campo magnético, se puede determinar el signo de los portadores de carga.

REFERENCIAS DEL CAPITULO DE CONCEPTOS TEORICOS

[1] M.N.Baibich, J.M.Brato, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Greuzet, A.Friederich, and J.Chazelas, *Phys.Rev.Lett.* **61**, 2472 (1988).

[2] G.Binash, P.Grünberg, F.Saurenbach, and W.Zinn, *Phys.Rev.B* **39**, 4828 (1989).

[3] SERWAY, Raymond Física, Mac Graw Hill (1998) tomo II.

[4] FISHBANE, Paul Física para Ciencia e Ingeniería. Prentice Hall, (1996) tomo II

[5] Greiner W. Quantum mechanics. An introduction. Springer (2001), pag 329

[6] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley: New York, 1996).

John David Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley: New York, 1999).

E. P. Wohlfarth, ed., *Ferromagnetic Materials* (North-Holland, 1980).

VAN VLACK, Lawrence H, *Materiales de Ingeniería*, Editorial Continental(1977), México

[7] Martín Nikolo, "Superconductivity: A guide to alternating current susceptibility measurements and alternating current susceptometer design", *Am. J. Phys.* **63**, 57-65 (1995)

- [8] Alejandra Guerrero, "Fabricación de películas delgadas del sistema v-o y estudio de sus propiedades eléctricas y magnéticas", Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Popayán, Colombia,2007
- [9] Juan. Morales, "Efecto del Substrato en las Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas de Dióxido de Vanadio Crecidas por Magnetron Sputtering R.F." Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Popayán, Colombia,2007
- [10] F. Mendoza, "Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de dióxido de vanadio", Recinto universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico. Puerto Rico.
- [11] A. amador, F. Rausch, "Medición de la banda prohibida del silicio", Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires Argentina.
- [12] Feynman, Leyton, Sands. Lectures on physics. Vol. 3 pag 202
- [13] A. V. Samoilov, G. Beach, C. C. Fu, N. C. Yeh, "Giant spontaneous Hall effect and magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)", California Institute of Technology, 1998.
- [14] M. Mathews, "Physic of the thin films" Academic Press. New York London.
- [15] G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. 43, 1357 (1979).
- [16] Yu. F. Komnik, E. I. Bukhshtab, A. V. Butenko, and V. V. Andrievsky, Solid State Commun. 44, 865 (1982).

- [17] S. Morita, Y. Isawa, T. Fukase, S. Ishida, Y. Koike, Y. Takeuti and N. Mikoshiba, Phys. Rev. B 25, 5570 (1982).
- [18] M. A. Howson and D. Greig, J. Phys. F 13, L155 (1983).
- [19] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, edited by M. Pollak and A. L. Efros, North-Holland, Amsterdam, 1985, p. 1–153.
- [20] H. Fukuyama, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, edited by
- [21] P. W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
- [22] B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, Phys. Rev. B 22, 5142 (1980).
- [23] J. P. Mckelvey, "Física del estado sólido y de semiconductores" Limusa, México, 1966.

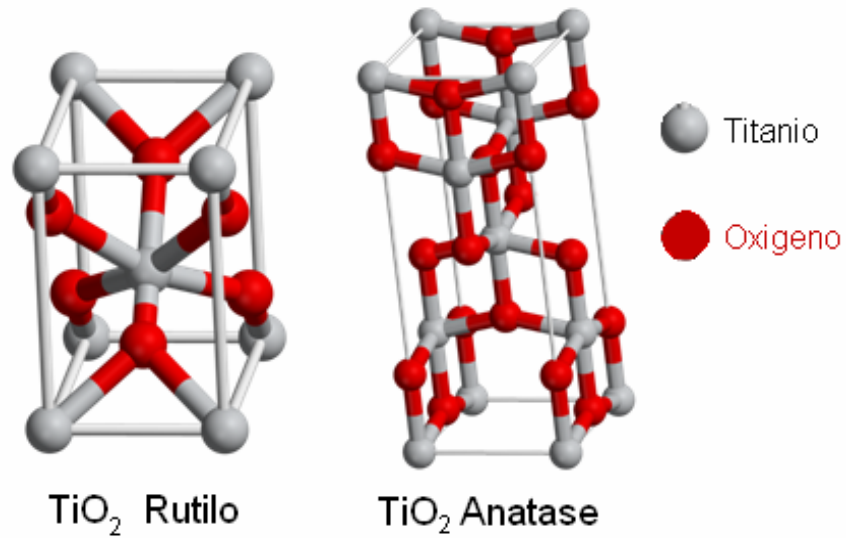
Capítulo 3

Técnicas experimentales

3.1 Fabricación de Pastillas Sinterizadas de V:TiO₂ usando el método de reacción de estado Sólido estándar

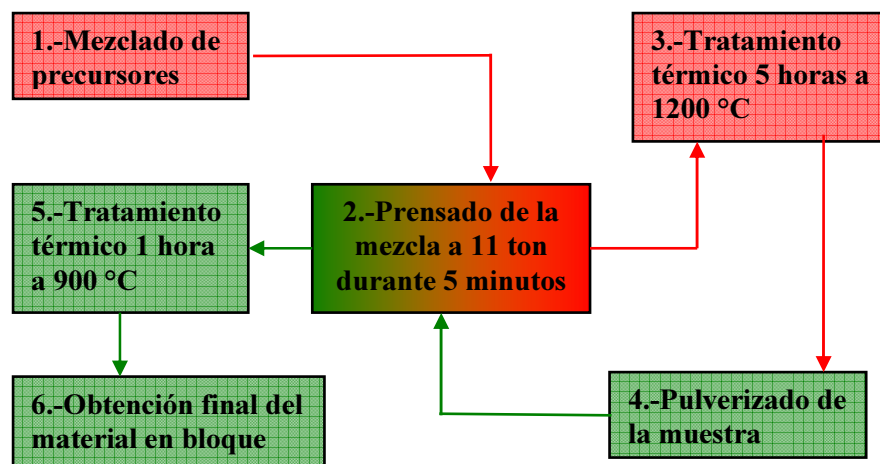
El proceso de fabricación de las muestras se llevo a cabo mediante la técnica estándar de reacción de estado sólido en atmósfera de gas no reactivo, puesto que el vanadio posee varios estados de oxidación que hacen imposible en presencia de oxígeno y nitrógeno -principales componentes del aire- obtener relaciones estequiométricas controladas. Mediante tratamiento térmico se produjo el material en bloque que posteriormente mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX) se realizó la caracterización estructural del compuesto obtenido. En la preparación del material se utilizaron como precursores dos de las fases del TiO₂, tipo rutilo y anatase, En la figura 26 se puede observar este tipo de estructuras. La caracterización eléctrica de las muestras se realizó mediante medidas de resistividad en función de la temperatura, mientras que la caracterización magnética se realizó mediante medidas de magnetorresistencia, susceptibilidad magnética y efecto Hall.

Figura 26 Estructuras de TiO_2 utilizadas en la fabricación de las muestras



3.1.1 ESQUEMA DE FABRICACIÓN

El proceso de fabricación del material en bloque se resume en el siguiente esquema:



3.1.2 Método estándar de Reacción de estado Sólido

El Método estándar de reacción de estado sólido consiste en mezclar en cantidades exactas (según la estequiometría deseada) los precursores y someterlos a tratamientos térmicos para conformar el material. La temperatura de sinterizado generalmente está alrededor del 70% de la temperatura de fusión de los compuestos presentes en la etapa de sinterizado, mientras que el tiempo de duración del proceso está determinado por la estequiometría; además al suministrar energía térmica al material, se espera que los átomos de las impurezas se desplacen y ubiquen en la estructura de el material formando así nuevos compuestos o simplemente ubicándose en sitios intersticiales de la estructura de la muestra. Esta técnica es ampliamente usada actualmente entre muchas para dopar semiconductores intrínsecos. Una forma fácil y sencilla para saber cuando el material está sinterizado de manera adecuada es cuando se forma la muestra y posteriormente no desprende material, esto indica una buena aglomeración de material en la muestra, muchas veces es conveniente someter la muestra a más tratamientos térmicos para optimizar su compactamiento.

3.1.3 Pulverización y Prensado de los Precursores.

De esta etapa depende la calidad del material obtenida al final del proceso. Puesto que si los precursores no están mezclados de manera homogénea, no se puede esperar la composición deseada. En la etapa de prensado se determina el grado de compactamiento del material, que depende de la aplicación en la que se va a utilizar. Se aplica la máxima presión posible (11 toneladas) en un troquel (ver figura 27) durante 5 minutos ya que es más conveniente un material compacto cuando se va a emplear en aplicaciones eléctricas, puesto que la conductividad

eléctrica mejora con granos más juntos por los que pasa la corriente, después de los 2 proceso de prensado se obtienen los bloques de material (ver figura 28).

Figura 27 Prensa y Troquel donde se prensaron las muestras

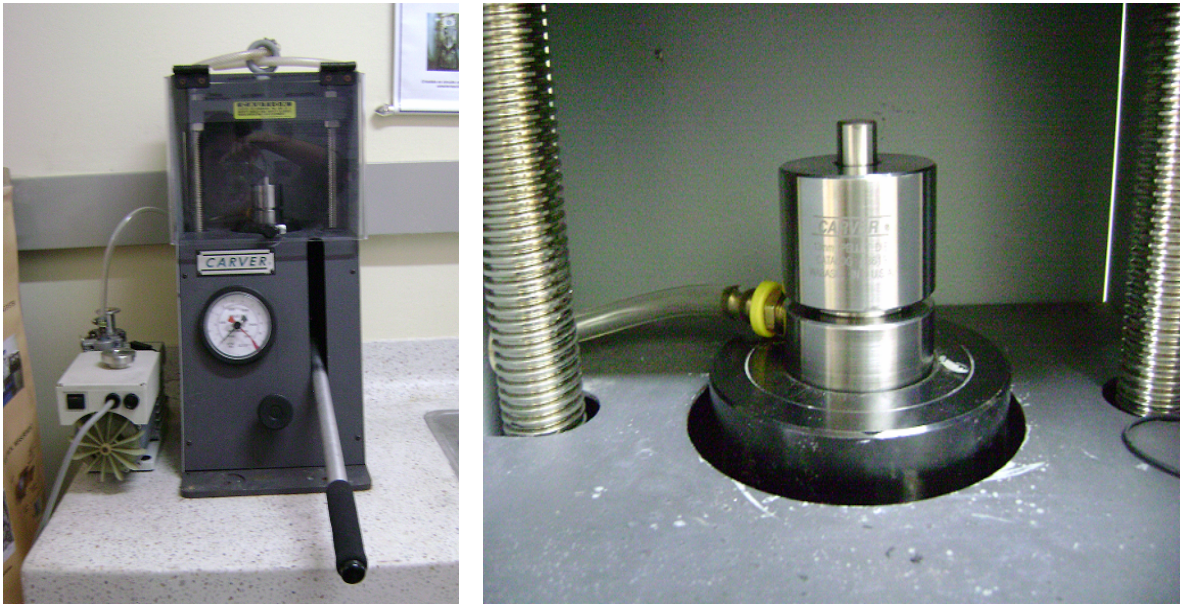
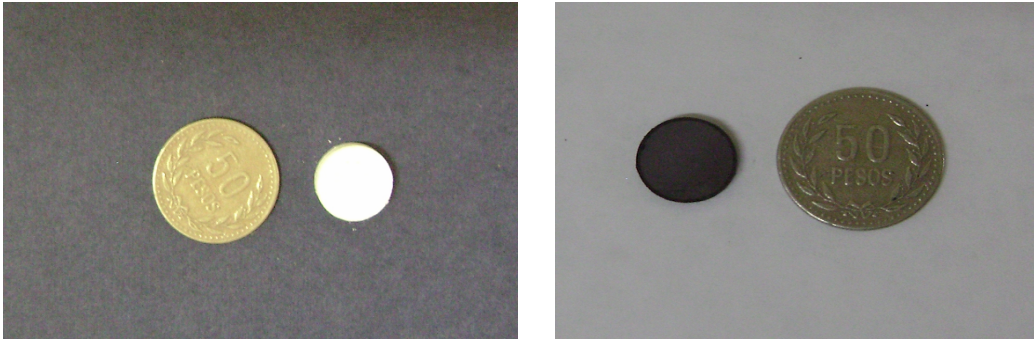


Figura 28 Muestras después del prensado



3.1.4 Estequiometria de las muestras

Se generó una tabla de proporciones en peso de dopaje y saturación en muestras de TiO₂ anatase y rutilo (ver tabla 4) de esta manera el compuesto final obtenido es el Ti_{1-x}V_xO_{1-x} esto se hace con el propósito de apreciar el efecto de una cantidad x de vanadio en el comportamiento eléctrico y magnético de las muestras.

Tabla 4.--- Porcentajes de dopaje de Vanadio

Nombre	Masa (V) g	Masa (TiO ₂) Rutilo g	Masa (TiO ₂) Anatase g	% (V)	% (TiO ₂)
LS00	0,0005	0,9995		0,05	99,95
LS01	0,001	0,999		0,1	99,9
LS02	0,005	0,995		0,5	99,5
LS03	0,01	0,99		1	99
LS04	0,05	0,95		5	95
LS05	0,06	0,94		6	94
LS06	0,07	0,93		7	93
LS07	0,08	0,92		8	92
LS08	0,09	0,91		9	91
LS09	0,1	0,9		10	90
LS10	0,15	0,85		15	85
LS11	0,2	0,8		20	80
LS12	0,25	0,75		25	75
LS13	0,3	0,7		30	70
LS14	0,0005		0,9995	0,05	99,95
LS15	0,001		0,999	0,1	99,9
LS16	0,005		0,995	0,5	99,5
LS17	0,01		0,99	1	99
LS18	0,05		0,95	5	95
LS19	0,06		0,94	6	94
LS20	0,07		0,93	7	93
LS21	0,08		0,92	8	92
LS22	0,09		0,91	9	91
LS23	0,1		0,9	10	90
LS24	0,15		0,85	15	85
LS25	0,2		0,8	20	80
LS26	0,25		0,75	25	75
LS27	0,3		0,7	30	70

3.1.5 Tratamientos térmicos

Se realizaron 2 procesos térmicos en atmósfera no reactiva por la facilidad del vanadio para formar óxidos: primero se realizó un baño térmico a 1200 °C por 5 horas para asegurar la formación del material y un segundo baño térmico de 1 hora a 900°C para asegurar la integración de los granos y una buena resistencia mecánica, los procesos se realizaron en el horno que se ilustra en la figura 29.

Figura 29 Fotografía del horno donde se sinterizaron las muestras

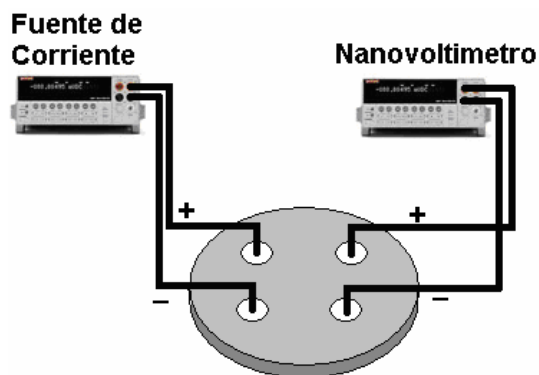


3.1 Medidas de resistividad y magnetorresistencia

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó mediante medidas de resistividad en función de la temperatura estas se obtienen aplicando el método Vander Paw a medidas de resistencia en función de la temperatura. La caracterización magnética se realizó mediante curvas de resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado a muestras del sistema $V : \text{TiO}_2$. Para esto se utilizó un sistema de adquisición automática que se muestra en la figura 33b y permite variar la temperatura entre 27K y 373K, el campo magnético desde 0 hasta -1.2T y 0 hasta 0.9T además, permite medir el cambio en la resistencia eléctrica usando el método de las cuatro puntas [1].

En la figura 30 se muestra un esquema de la medición de las curvas de resistencia. Por 2 electrodos se aplica una corriente utilizando una fuente de corriente KETHLEY 2400 con una resolución de 50pA, por los 2 electrodos restantes se mide el voltaje utilizando un nanovoltímetro digital KETHLEY 182 con una resolución de 1 nV. Los electrodos fueron realizados con soldadura de indio y evaporación de plata

Figura 30. Medición por método de las cuatro puntas.

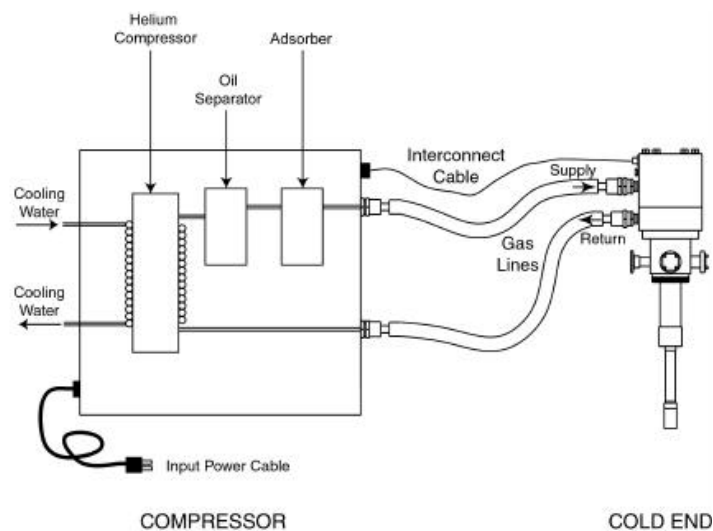


Para hacer las medidas de resistencia en función de la temperatura se utilizó un criostato en circuito cerrado de helio con un control de temperatura Lakeshore 330 que tiene una sensibilidad de 50mK

3.2.1 Criostato en circuito cerrado de Helio:

El criostato en Circuito cerrado de Helio es un sistema fabricado por la empresa APD cryogenics, este sistema está diseñado para alcanzar temperaturas de 20K en las mejores condiciones de vacío, este usa el método de estrangulación de gas en este caso helio para hacer bajar la temperatura en cada ciclo de funcionamiento de la máquina compresora. El dedo frío debe estar en vacío para que no se condense agua en el interior del equipo, afectando el valor de las medidas debido a la acumulación de hielo, además el equipo sería capaz de bajar a más de 110K; pues la energía necesaria para enfriar el gas se transfiere al medio disminuyendo notablemente la eficiencia termodinámica del equipo.

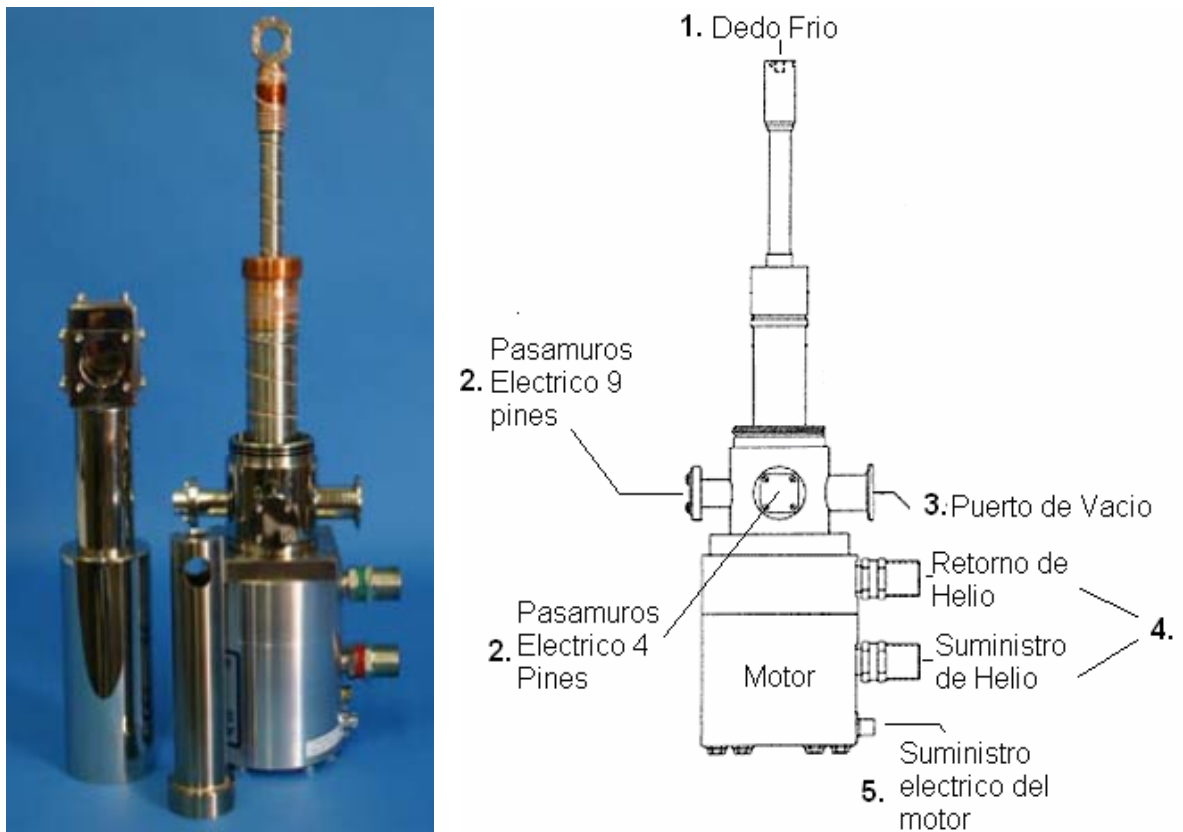
Figura 31 Esquema general del equipo APD [5]



En la figura 32 se muestra un esquema más detallado del Crióstato, en donde se aprecia:

- 1) El dedo frío que contiene el porta muestras, elemento que por transferencia térmica hace que el porta muestras y la muestra se enfríen
- 2) Los pasamuros eléctricos por los cuales se miden y pueden aplicar diferentes señales –según el tipo de medida que se necesite ejecutar
- 3) Un puerto de vacío norma ISO-CF25 para O-Ring de caucho, este puerto sirve para conectar una bomba de vacío.
- 4) dos acoples “Aeroquip” de suministro y retorno de helio de 8”, por estos puertos se comunica el dedo frío con el compresor por medio de líneas de gas especialmente diseñadas para minimizar la pérdida de térmica en su recorrido.
- 5) un conector “detoronix” de 2 pines para suministro eléctrico del motor interno y el motor interno que bombea el helio por ciclos para su enfriamiento.

Figura 32 Esquema detallado del Crióstato APD [5]



3.2.2 Sistema de adquisición automática de datos

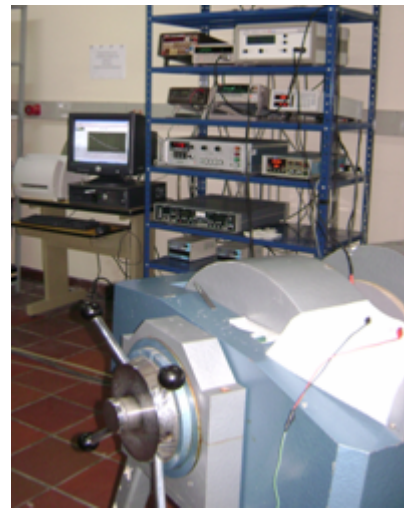
Este sistema está formado por un conjunto de equipos con interfase GPIB, todos comunicados al computador mediante una tarjeta GPIB de la empresa National Instruments. Los programas utilizados para introducir los datos automáticamente al computador fueron desarrollados en lenguaje LabView 8.0; puesto que el sistema anterior estaba desarrollado en lenguaje LabView 5.0 y su ejecución estaba sobre la plataforma de Windows 98. Primero se actualizó el computador de toma de datos a un modelo más reciente con sistema operativo Windows XP y el modelo de la tarjeta de adquisición de datos GPIB. Las ventajas que ofrece este

sistema es que posee una mayor velocidad de procesamiento, menor tiempo de muestreo, más compatibilidad con equipos recientes y equipos antiguos que manejaban protocolo (IEEE 488.1). Además la interfaz de usuario es más amigable y los programas fueron optimizados para un mejor rendimiento haciendo uso de menos rutinas y menos operaciones gracias un paquete nuevo de herramientas con las que no se contaban en la versión 5.0. En la figura 33 se muestra una comparación de los sistemas de adquisición de datos a) anterior y b) actual. La figura 34 presenta una comparación en la interfaz de usuario a) desarrollada en la plataforma LabView 5 y b) desarrollada en la plataforma LabView 8.

Figura 33. Sistema de Adquisición: a) En LabView 5.0, b) En LabView 8.



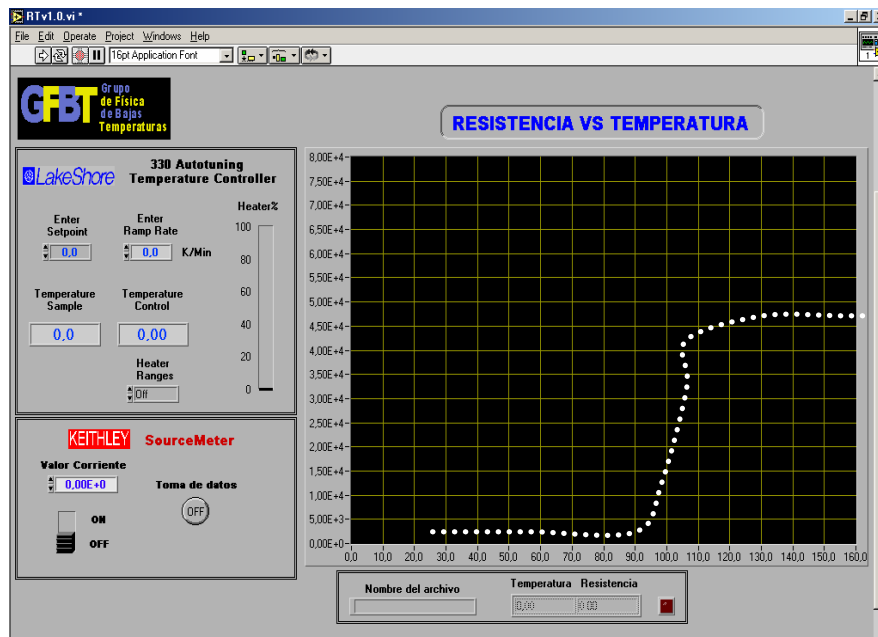
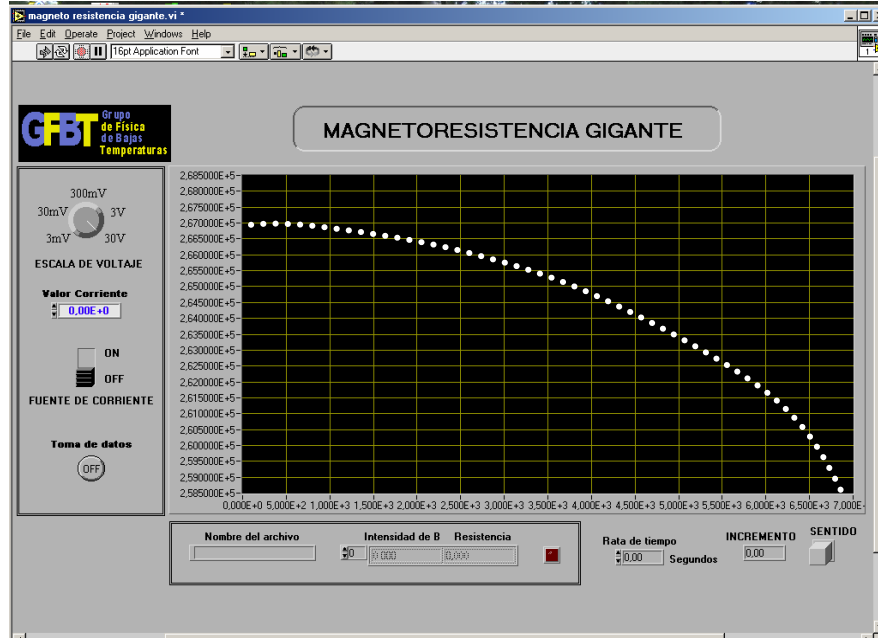
a)



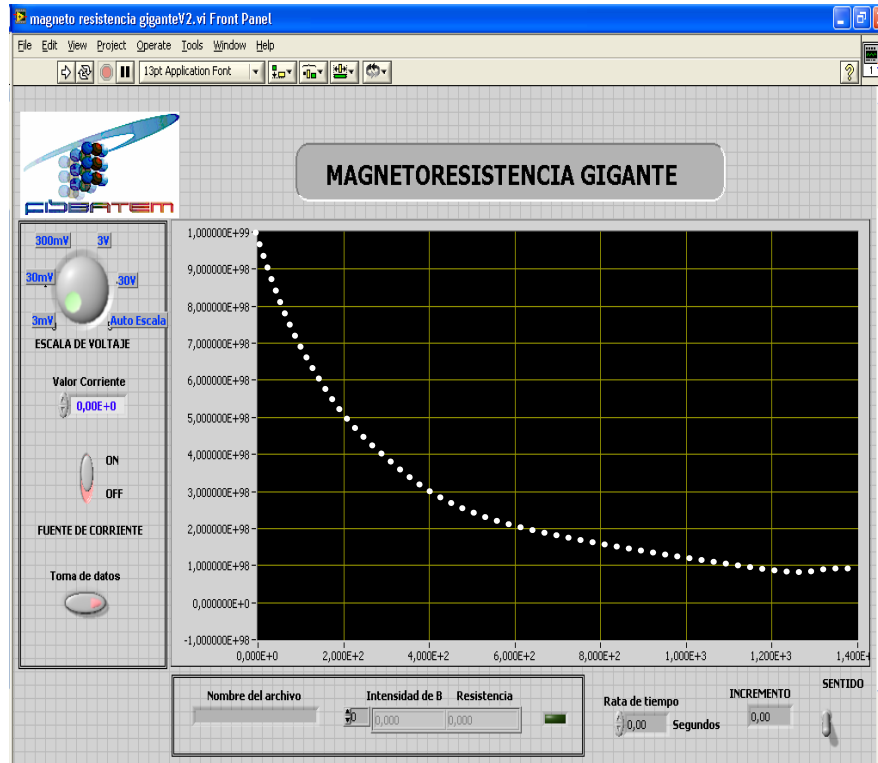
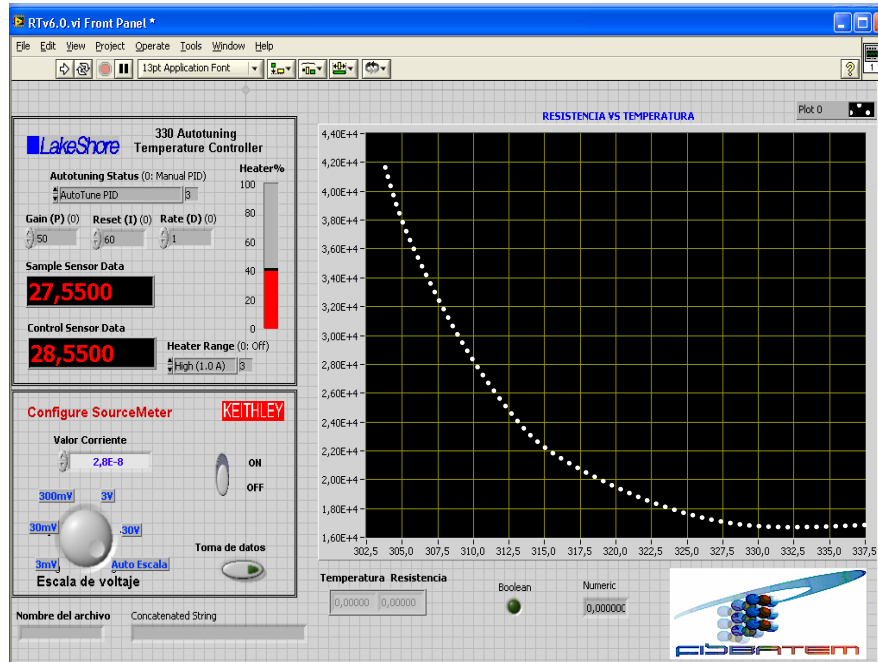
b)

Figura 34. Interfaz de usuario: a) En LabView 5.0, b) En LabView 8. Las interfaces anteriores son menos amigables, las nuevas interfaces permiten controlar más parámetro en el proceso de medida

a)



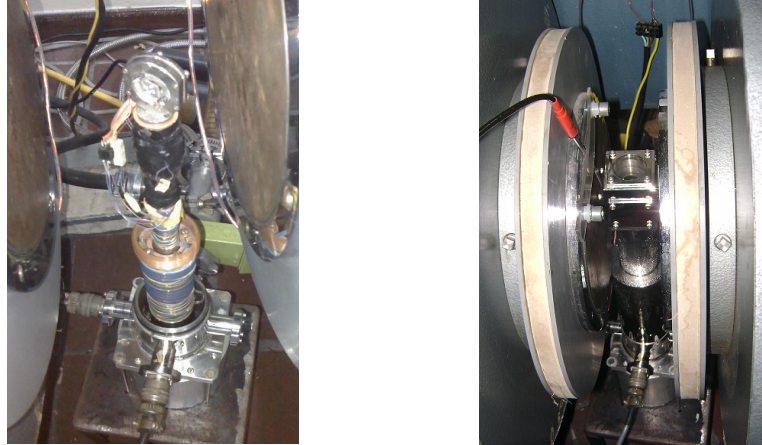
b)



3.2.3 Medición de propiedades de transporte y magnetotransporte

Para las medidas de transporte y magnetotransporte las muestras se colocaron en un porta muestras. Previamente a las muestras se les realizaron evaporaciones de plata para facilitar la colocación de los contactos eléctricos sobre de la muestra. Luego se colocan alambres de cobre de la superficie en 4 puntos con soldadura de indio, para suministrar corriente eléctrica entre dos puntos y medir la caída de potencial entre los dos puntos restantes, siguiendo el procedimiento básico del método de las 4 puntas. Posteriormente se conectó el porta muestras al dedo frío y se selló el sistema para hacer vacío e iniciar las mediciones. El sistema cuenta con un horno de manganina fabricado en el laboratorio para controlar la temperatura mediante el controlador de temperatura Lakeshore 330. El suministro de corriente se hace mediante una fuente de corriente con una resolución de 500 pico amperios y la caída de potencial se mide con un nanovoltímetro con una resolución de 1 nano voltio. En la siguiente figura 35 se muestra una muestra colocada en el porta muestras

Figura 35. Medición de propiedades de transporte y magnetotransporte en un material en bloque a) muestra contactada, b). muestra sellada y lista para el proceso de medición

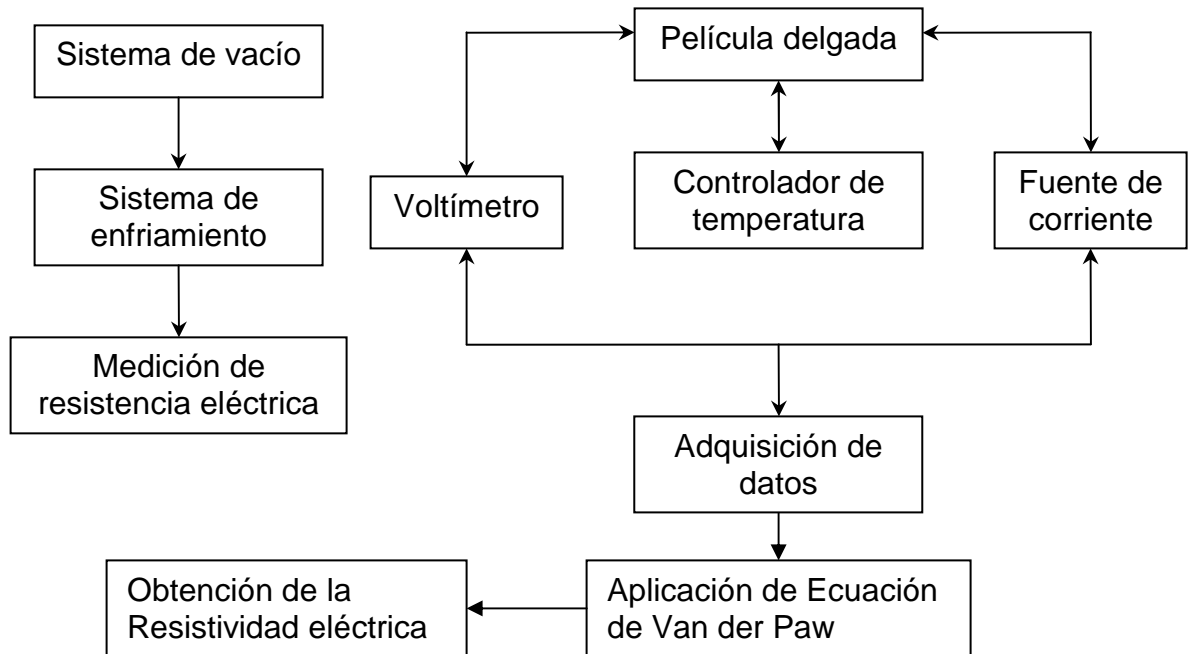


Para realizar las medidas de resistencia eléctrica se utilizó el método de las cuatro puntas y partiendo de esta información se utilizó la ecuación de Van der Paw [1] para calcular la resistividad eléctrica la ecuación utilizada se puede ver a continuación.

$$\rho = \frac{d \times \pi}{\ln 2} \times R. \quad (44)$$

Donde ρ es la resistividad del material, d es el espesor de la muestra y R es el valor de resistencia eléctrica medido por método de las cuatro puntas con una configuración en cuadrado. En esquema de la figura 36 se puede observar como se llevo a cabo el proceso de medición de la resistividad eléctrica del material en función de la temperatura.

Figura 36. Esquema del proceso de medición de la resistividad del material en función de la temperatura



Debido a que el proceso de toma de datos es totalmente automatizado, para hacer la medida de resistividad, basta con poner el equipo en condiciones de inicio, esto quiere decir que después de verificar las conexiones en la muestra, los sensores y las líneas de transmisión de señales, se debe sellar el sistema y hacer vacío, después de esto se coloca la temperatura a la que se desea empezar la medida y posteriormente se inicia el programa en LabView para la toma de datos. El valor mas alto de temperatura que se puede alcanzar son 373K y el mínimo son usualmente 27K; cuando se desea fijar una temperatura entre este rango se hace uso del controlador Lakeshore 330 quien tiene una precisión de mili kelvin para controlar la temperatura. Ya que el programa es cíclico, al iniciar fija la temperatura inicial, cuando esta es alcanzada se toman los datos de corriente aplicada y voltaje medido, con esto se obtiene los vectores de resistencia y temperatura a los

cuales se les aplica la ecuación de Van der Paw y se obtiene el valor de resistividad del material en función de temperatura.

Las medidas de magnetorresistencia en las muestras en bloque del sistema V : TiO_2 se tomaron fijando un valor de $50 \mu\text{A}$ y se realizó un barrido de campo magnético desde 0T hasta 0.9T, luego se cambió la dirección del campo y se realizó un barrido para esta dirección desde 0T hasta -1.2T, el rango de temperaturas en el que se realizaron las medidas es desde 240K hasta 340K. Para una sola muestra se realizaron medidas de magnetorresistencia transversal y magnetorresistencia longitudinal.

Las medidas de resistividad se realizaron desde 340K hasta 50K con una corriente fija de 28nA para una sola muestra se realizaron estas medidas aplicando un campo magnético longitudinalmente y transversalmente.

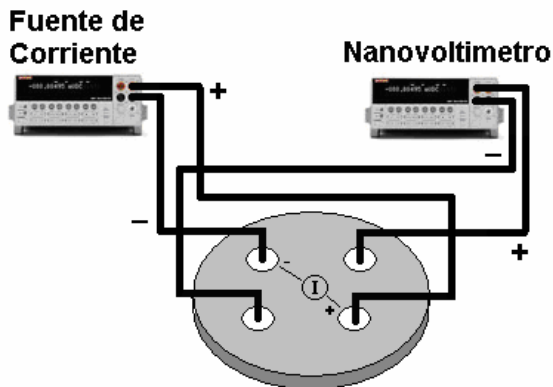
Para la lectura del campo magnético se utilizó el Gaussmeter F.W.Bell con una sonda de efecto Hall tangencial 1X que mide en el rango de 0 a 30KGauss. La fuente de corriente utilizada tiene una sensibilidad de hasta 500pA y el voltímetro de hasta 1nV.

3.3 Efecto Hall

Las medidas de Efecto Hall se realizaron manteniendo el procedimiento básico del método de las cuatro puntas, pero haciendo una pequeña modificación en la

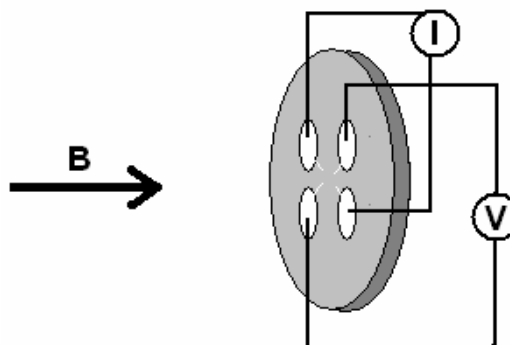
manera de aplicar la corriente y el voltaje en la muestra. En la figura 37 se muestra un esquema de conexiones en la muestra para hacer las medidas de Efecto Hall.

Figura 37 Esquema de conexiones para medir efecto Hall



Estas medidas se realizan colocando la muestra perpendicularmente a la dirección del campo aplicado como se muestra en la figura 38, además se realizaron medidas de este efecto a diferentes ángulos de incidencia.

Figura 38 Incidencia del campo magnético B sobre la muestra



3.4 Medidas de susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética es el grado de magnetización de un material, en respuesta a un campo magnético. La susceptibilidad magnética volúmica se representa por el símbolo χ , y no tiene dimensiones.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (45)$$

donde M es la magnetización del material (la intensidad del momento magnético por unidad de volumen) y H es la intensidad del campo magnético externo aplicado.

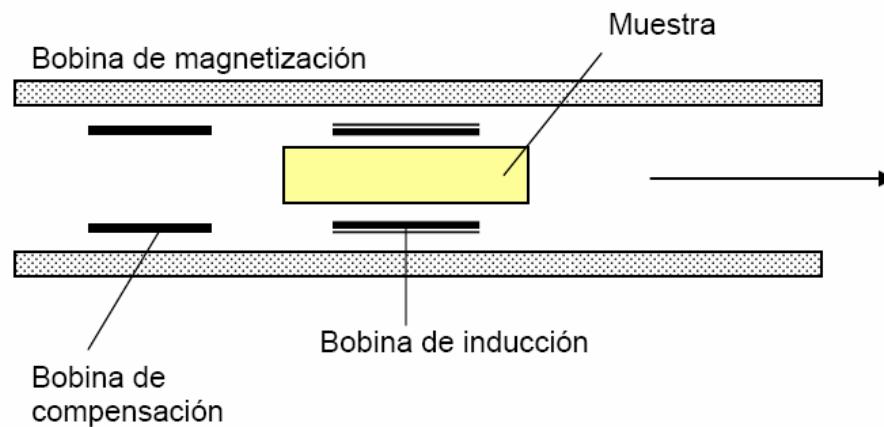
Si χ es positivo, el material se llama paramagnético (o ferromagnético), y el campo magnético se fortalece por la presencia del material. Si χ es negativa, el material es diamagnético, y el campo magnético se debilita en presencia del material.

La susceptibilidad magnética y la permeabilidad magnética (μ) están relacionadas por la siguiente fórmula:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (46)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío.

Figura 39 Esquema del método de inducción empleado para la medición de la susceptibilidad magnética de materiales.



El método de inducción, es un método no destructivo y permite medir de manera directa la susceptibilidad magnética de masas patrón adecuando el diámetro de la bobina de inducción al diámetro de la masa patrón a medir.

Para las medidas de susceptibilidad se utilizó un susceptómetro marca Lakeshore 7200 y las medidas fueron realizadas a una frecuencia 250Hz con un campo AC aplicado de 250 A*m en un rango de temperatura de 90K a 150K, este equipo utiliza el método de inducción anteriormente descrito para realizar las medidas de susceptibilidad magnética en la figura 40 se puede observar una fotografía del equipo utilizado.

Figura 40 Susceptometro Lakeshore 7200



3.5 Análisis de composición de las muestras de V : TiO₂

3.5.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD), es usada ampliamente para realizar caracterización estructural [4]. Las medidas de XRD, proveen información acerca del ordenamiento cristalino en un amplio rango en la muestra y es utilizada para el reconocimiento de materiales cristalinos.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en

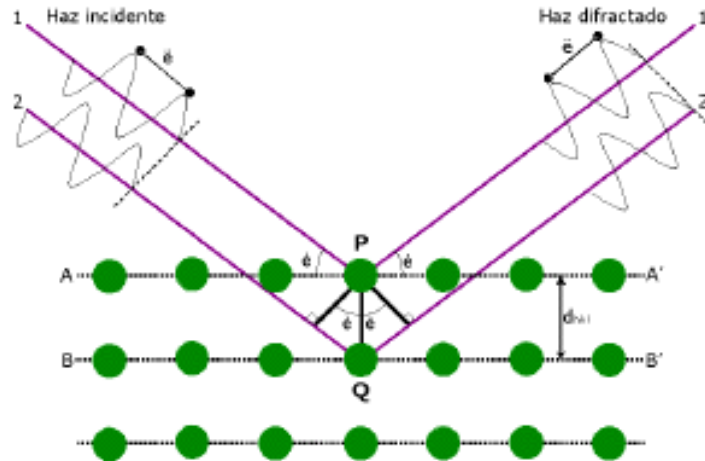
los sólidos se deben utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor que el espaciado entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (Å), de ahí que se tengan que utilizar rayos X para estudiar los materiales. Al iluminar un material cristalino con rayos X, éstos experimentan una reflexión en cada plano cristalino, como se muestra en la figura 41a. Las ondas que se reflejan en el segundo plano cristalino, recorren una distancia mayor que las reflejadas en el primer plano. Si las ondas incidentes están en fase, cuando esta distancia adicional sea un número entero de veces la longitud de onda se tendrá que las ondas reflejadas también lo están, con lo cual se produce interferencia constructiva y por lo tanto un pico de intensidad. Este es el fenómeno conocido como difracción que se resume en ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (47)$$

donde n es un número entero que hace referencia al orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

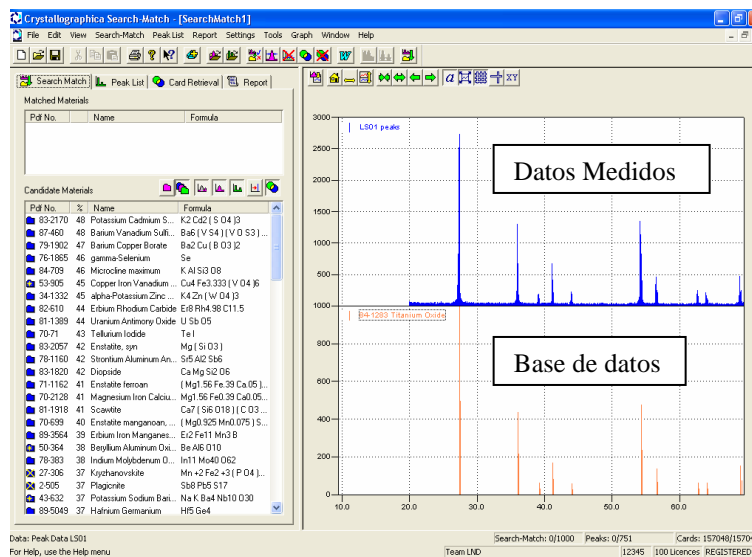
La ecuación (47) es la ley de Bragg en su forma simplificada, es decir, sin tener en cuenta la variación en la dirección de propagación de la onda cuando esta pasa de un medio (aire) a otro (lámina), lo cual hace que el espacio que realmente recorre sea un poco diferente de $2d \cdot \text{sen}\theta$. En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas permiten identificar el material que se tiene y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre átomos del material.

Figura 41a. Difracción de los rayos X en los planos cristalinicos de un sólido.



Las medidas se realizaron con una fuente de Cu con un voltaje aplicado 30KV y una corriente de 15mA, las medidas se realizaron a una velocidad de 5° por minuto. Después de obtener los difractogramas fueron analizados con las bases de datos de los programas Crystalografica y PDFWIN. (Ver figura 41b)

Figura 41b. Análisis de DRX, interfaz del programa crystalografica, indexación de picos de difracción.



REFERENCIAS DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

[1]. VAN der PAW, L.J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellar of arbitrary shape. En : Philips Res.Repts. Vol. 13, No. 1 (1958); p. 1-9.

[2] J. Sánchez. Sistemas de medida de la Resistividad eléctrica a altas temperaturas y su aplicación a compuestos $U_{1-x}La_xPt$. Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la de la Materia Condensada. Universidad de Cantabria. España. Marzo de 2001.

[3] D K. de Vries y A. D. Wieck, "Potencial distribution in the van der Pauw technique", American Journal of physics, vol. 63, nro. 12, diciembre 1995, páginas 1074-1078

[4]. LAIDLER, K.J. y MEISER J.H. Fisicoquímica. 1 ed. México : Compañía editorial continental, 1997.

[5] www.arscopy.com "Advanced research Systems"

Capítulo 4

Resultados experimentales y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente de la caracterización eléctrica y magnética del sistema V : TiO₂ y su posterior análisis.

4.1 Caracterización eléctrica

Esta Caracterización nos permite comprobar el comportamiento semiconductor que debe tener el material obtenido. A continuación se presenta las graficas de comportamiento eléctrico de las muestras de V: TiO₂ con diferentes proporciones de Vanadio y TiO₂

4.1.1 Muestras de V : TiO₂ tipo Rutilo

Las muestras tipo rutilo poseen en general una resistividad más alta que las muestras tipo anatase, sin embargo se puede apreciar en la figura 42 que el vanadio afecta las propiedades de transporte eléctrico y medidas magnéticas de las muestras de una manera notable, en la figura 43 se puede ver que la resistividad de una muestra sin vanadio alcanza 35MΩm a una temperatura de 200K, en cambio las muestras con presencia de vanadio no superan los 3MΩm, exhibiendo el comportamiento semiconductor esperado. Con 5% de contenido de vanadio se alcanza una resistividad de 3MΩm, con 10% se alcanza un valor

máximo de $1.25\text{M}\Omega\text{m}$, con 20% de vanadio se alcanza un valor máximo de $0.5\text{M}\Omega\text{m}$ y la resistividad más baja a 200K, con un valor cercano a los $8\text{K}\Omega\text{m}$ es una muestra con 30% de vanadio.

Figura 42 Resistividad en función de la temperatura para muestras de TiO_2 Rutilo con diferentes contenidos de vanadio, los porcentajes mostrados están entre el 5% y 30%. Para la muestra con el 30% se hace un acercamiento para apreciar mejor el comportamiento.

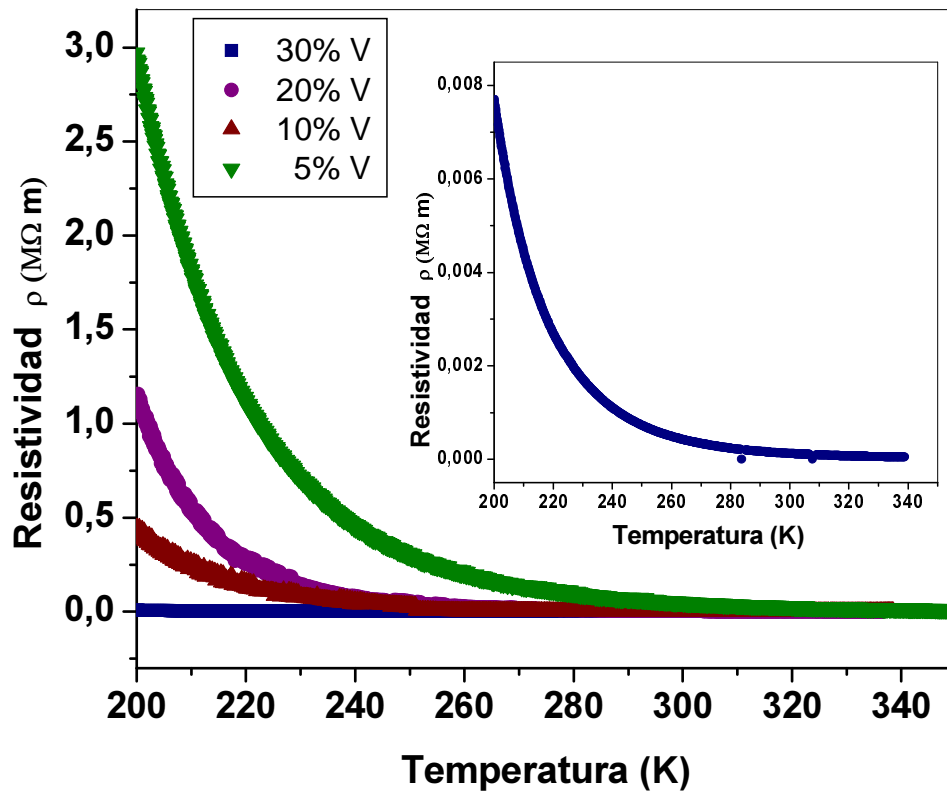
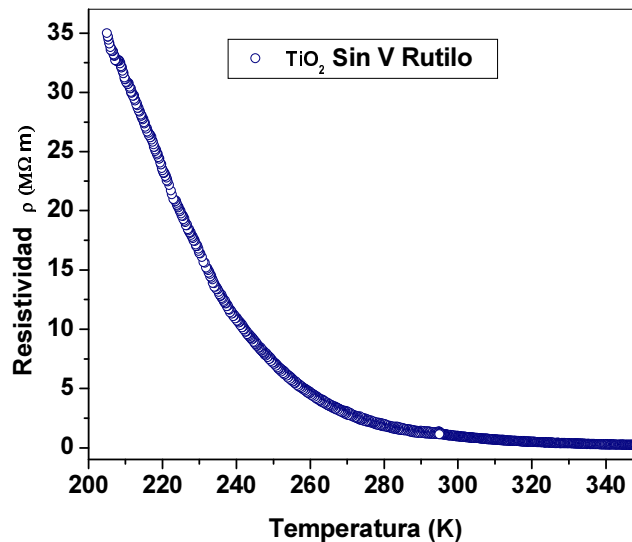


Figura 43 Resistividad en función de la temperatura para muestra de TiO_2 Rutilo sin contenido de vanadio.



4.1.2 Muestras de V : TiO_2 tipo Anatase

Las Muestras tipo Anatase presentan en general una resistividad más baja que las muestras tipo Rutilo. En la figura 44 se presenta el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura de las muestras fabricadas con TiO_2 anatase con los mismos porcentajes de vanadio de las muestras Rutilo que se presentan en la figura 42. La resistividad en las muestras anatase no supera los $1.5\text{M}\Omega\text{m}$ en comparación con los $3\text{M}\Omega\text{m}$ de una muestra rutilo con el mismo porcentaje de vanadio (5%), una muestra con el 10% alcanza un valor de $0.6\text{M}\Omega\text{m}$ en comparación con los $1.25\text{M}\Omega\text{m}$ de una muestra fabricada con rutilo, una muestra con el 20% tiene un valor máximo cercano a $0.08\text{M}\Omega\text{m}$ y una muestra que

contiene 30% alcanza un valor de $0.06\text{M}\Omega\text{m}$, estos valores son menores en comparación con las muestras rutilo con la misma proporción de vanadio. En la figura 45 se presenta la resistividad de todas las muestras con los diferentes porcentajes de vanadio para apreciar mejor las diferencias existentes entre $\text{V}:\text{TiO}_2$ con Rutilo y anatase, y a su vez las diferencias sin contenido de vanadio.

Figura 44 Resistividad en función de la temperatura para muestras de TiO_2 Anatase con diferentes contenidos de vanadio, los porcentajes mostrados están entre el 5% y 30%. Para la muestra con el 10% y el 30% se hace un acercamiento para apreciar mejor el comportamiento semiconductor.

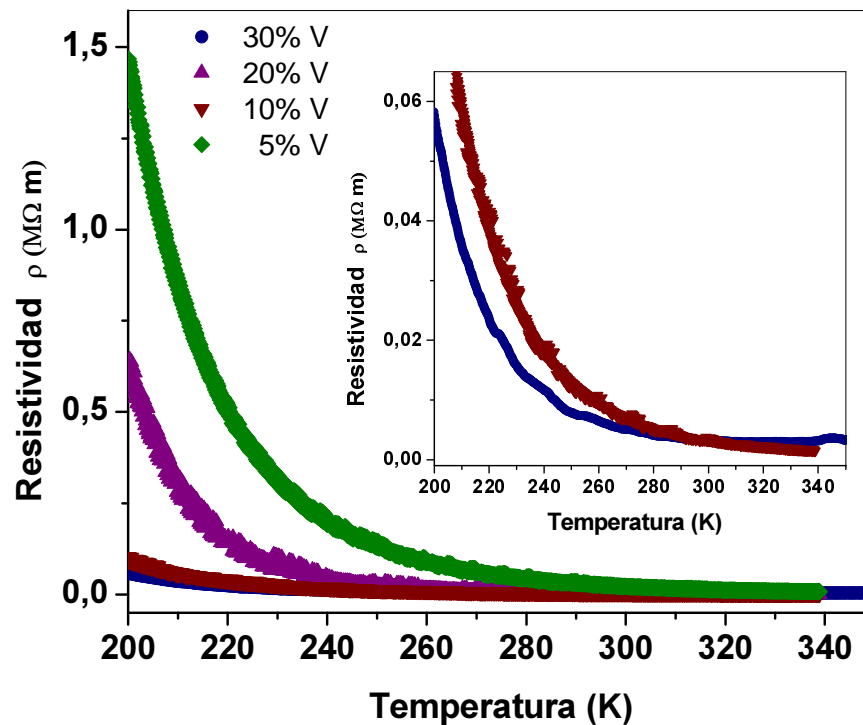
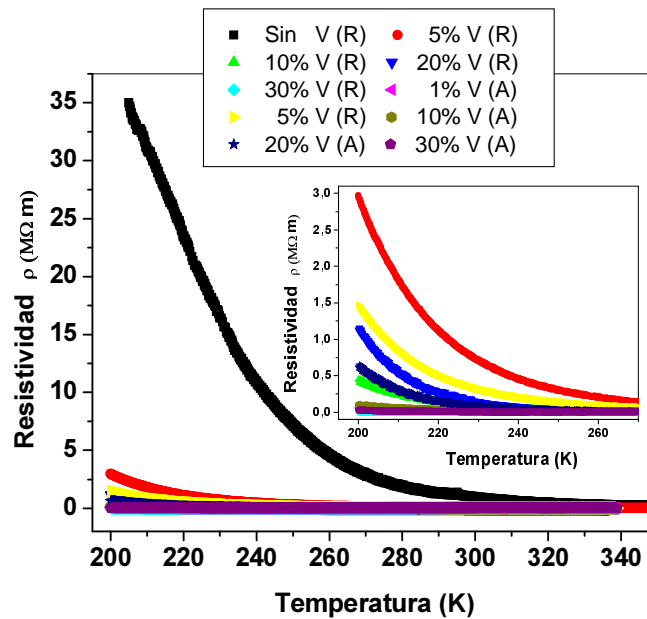


Figura 45 Resistividad en función de la temperatura para muestra sin contenido de vanadio y muestras de TiO₂ Anatase y Rutilo con diferentes contenidos de vanadio, se puede apreciar la diferencia entre las muestras con contenido de vanadio y la muestra sin contenido de vanadio.



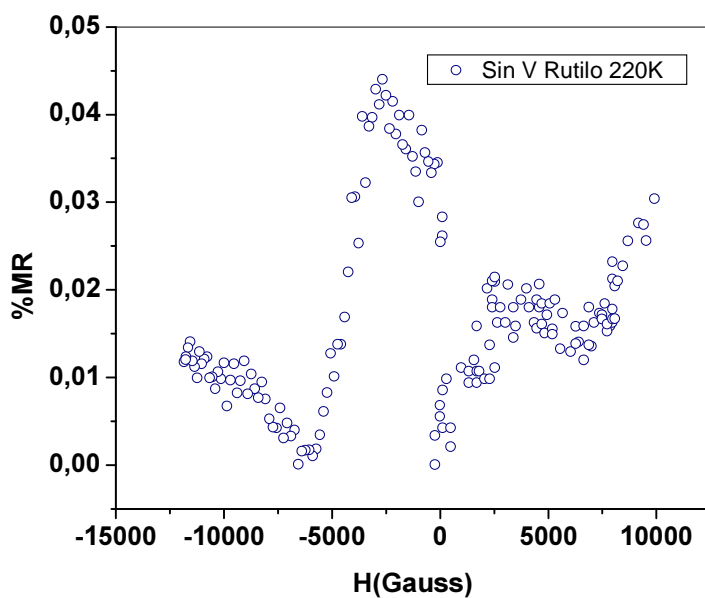
4.2 Caracterización magnética

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a las medidas de magnetorresistencia (MR) transversal en función de la temperaturas, y de la concentración de vanadio, (en un rango de temperaturas entre los 220K y los 340K, y campo magnético aplicado entre -1.2T a 1T aproximadamente). Y medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

La magnetorresistencia es usualmente expresada como una relación en tanto por ciento dada por [1] la ecuación 20.

En la figura 46 se presenta el comportamiento magnetorresistivo de una muestra que no contiene vanadio, a una temperatura de 220K, se puede observar que el porcentaje de magnetorresistencia es muy bajo a pesar que las muestras poseen una alta resistividad a esta temperatura, por tal razón no se presentan mas medidas -con diferentes temperaturas-, puesto que el valor de %MR disminuye con el incremento de la temperatura y sería inapreciable el efecto magnetorresistivo.

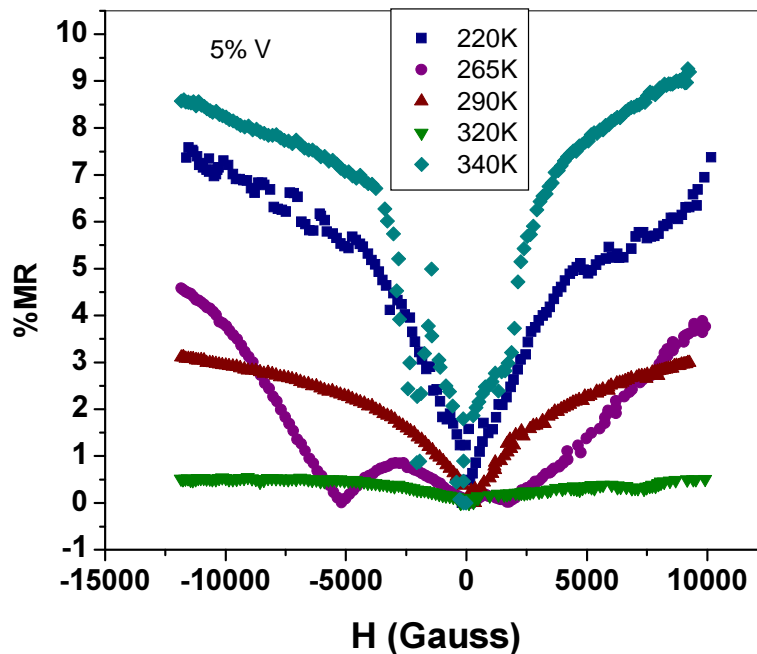
Figura 46 %MR en función del campo magnético transversalmente aplicado de una muestra de TiO_2 sin vanadio, medida a una temperatura de 220K.



4.2.1 Muestras de V : TiO₂ tipo Rutilo

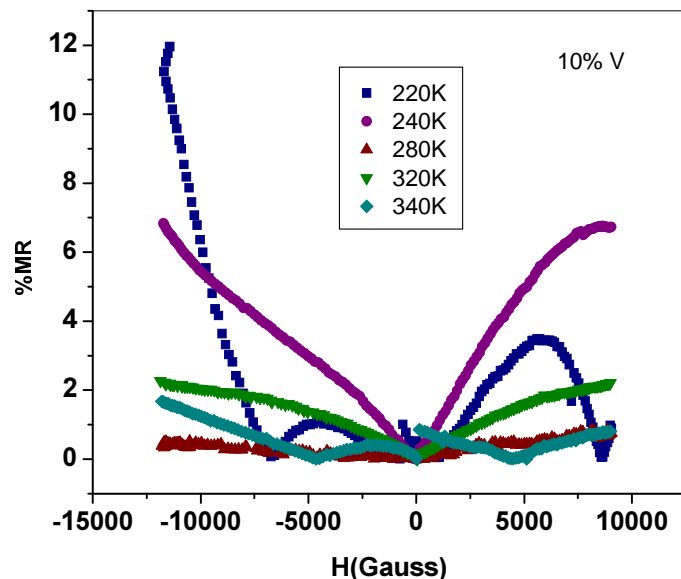
En la figura 47 se observan los resultados %MR para una muestra rutilo con un contenido de vanadio del 5% se observa que los valores más elevados de %MR corresponden a las temperaturas de 220K (7.5%MR) y 340K (9%MR), para las demás temperaturas varia entre el 0.5%MR y el 4.5%MR; para la temperatura de 265K se observa una pequeña asimetría entre las dos ramas de la gráfica, la medida con el menor valor de %MR fue obtenida a 320K.

Figura 47 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 5% de vanadio a diferentes temperaturas, el rango de temperaturas varia entre 220K y 340K, el %MR mas alto (9%) se obtiene a 340K.



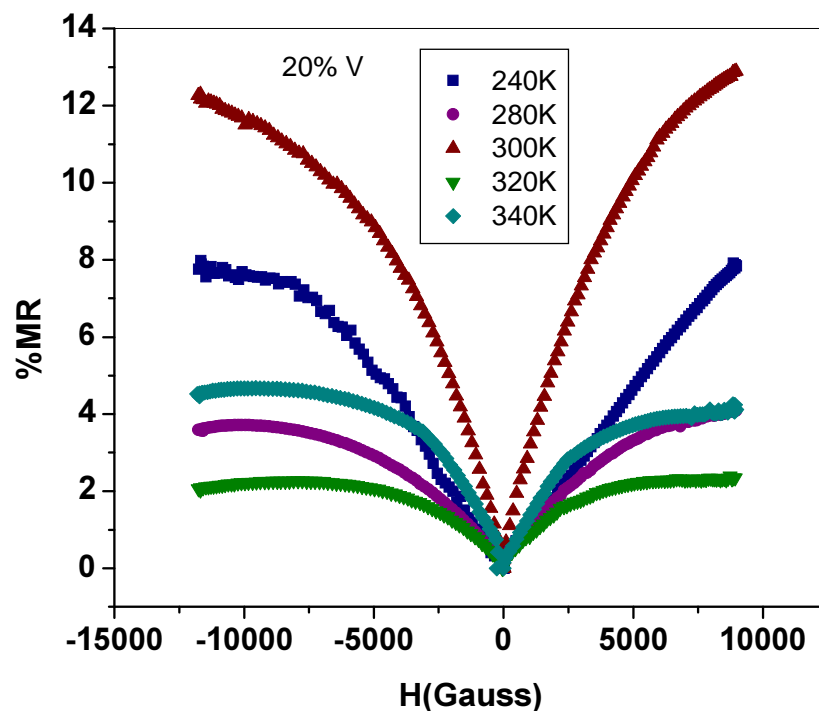
En la figura 48 se muestra el comportamiento de una muestra de TiO_2 Rutilo con 10% de vanadio medido a diferentes temperaturas, se observa que a una temperatura de 220K se obtiene un valor máximo de %MR cercano al 12%, también se observa que este porcentaje es asimétrico pues en el rango de campos positivos, se alcanza un valor máximo del 4%, la curva con mayor simetría y representativa para esta muestra se observa a una temperatura de 240K con un valor de 7%MR, para las demás temperaturas exceptuando la medida realizada a 220K los porcentajes de MR están por debajo del 4 %.

Figura 48 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 10% de vanadio medido a diferentes temperaturas, los comportamientos magneto resistivos se observaron entre 220K y 340K, el valor mas alto de %MR mas alto (12%) ocurre para la dirección de campo negativo a 220K.



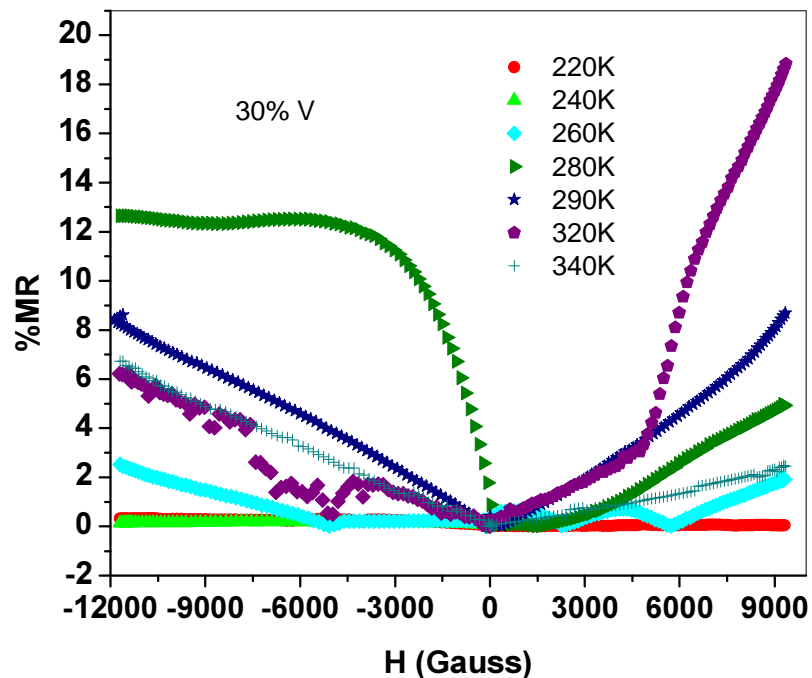
En la figura 49 se presenta el %MR en función del campo magnético aplicado medido a diferentes temperaturas, para una muestra rutilo con un contenido del 20% de vanadio, los valores de %MR son simétricos para las 2 direcciones de campo y el valor %MR más alto (12.5%) se obtiene para la temperatura de 300K, a 220K se obtiene valor de 8%MR y para las demás temperaturas los valores de %MR es inferior al 5%.

Figura 49 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 20% de vanadio medido a diferentes temperaturas. La muestra fue medida entre 240K y 340K el mejor comportamiento se obtiene a 300K con %MR cercano al 12%, la simetría en las curvas se conserva para todas las temperaturas.



Finalmente se presenta en la figura 50, el comportamiento de una muestra que contiene 30% de vanadio. Se observa un valor máximo de %MR (19%) a 320K, de 13% a 280K y los demás valores de %MR correspondientes a diferentes valores de temperatura son inferiores al 8 %, también se observa en la gráfica que estos porcentajes no son simétricos para las direcciones del campo, sólo se conserva la simetría del %MR en mediciones realizadas a 290K y a 220K.

Figura 50 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas. En esta muestra se amplía el rango de temperaturas puesto que muestra mejores resultados, el %MR alcanza el 20% a 320K para campos positivos, se presenta asimetría en todas las curvas medidas.

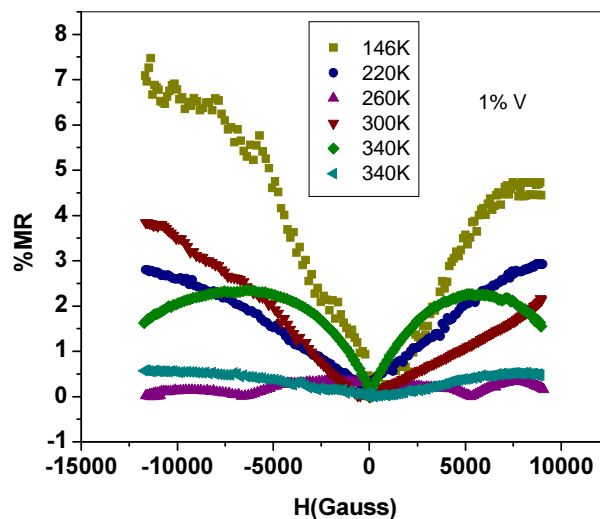


4.2.2 Muestras de V : TiO₂ tipo Anatase

Las muestras Fabricadas con TiO₂ tipo anatase también presentan MR, para este caso se presenta el comportamiento a diferentes temperaturas de 5 muestras con contenidos de vanadio del 1% al 30% .

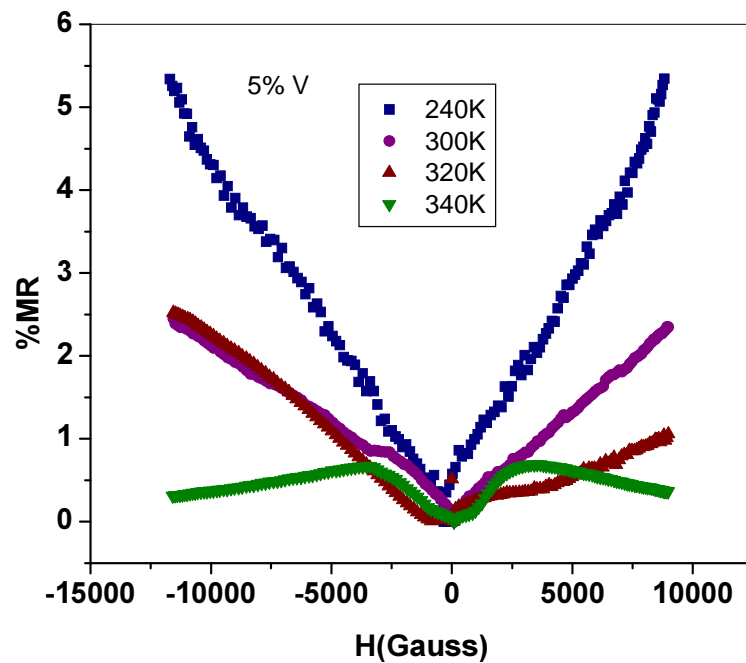
En la figura 51 se puede apreciar el comportamiento de una muestra con un contenido de vanadio del 1%. Presenta magnetorresistencia con un valor del 7 %MR, a una temperatura de 146K –la más baja de todas-, para el rango que se ha buscado estandarizar, tiene valores de %MR inferiores al 4%, cerca a la temperatura ambiente se obtiene un valor de %MR cercano al 4%.

Figura 51 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 1% de vanadio a diferentes temperaturas, como el contenido es bajo la respuesta magnetorresistiva se aprecia mejor a mas bajas temperaturas por este motivo la muestra fue medida entre 146K y 340K



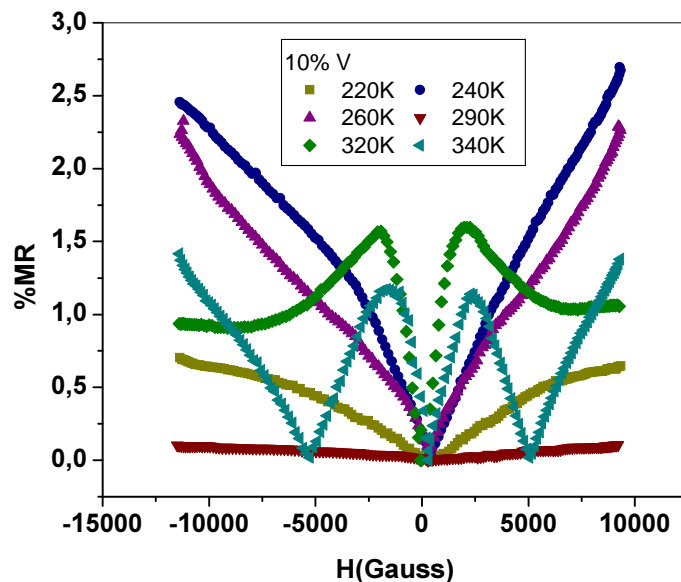
Una muestra con 5% de vanadio presenta un valor de %MR del 5.5 para una temperatura de 220K, para las demás temperaturas exhibidas en la figura 52 se puede apreciar que tiene valores de %MR inferiores al 3%. Cerca de la temperatura ambiente se obtiene un valor de %MR cercano al 2.5%, para 340K el valor de %MR es del orden del 0.5%.

Figura 52 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 5% de vanadio a diferentes temperaturas, el %MR es bajo para todo el rango de temperaturas (240K a 340K) para la medida hecha a 340K aparece un campo de saturación menor a 500 Gauss. El mayor %MR (5.5%) se obtiene a 240K.



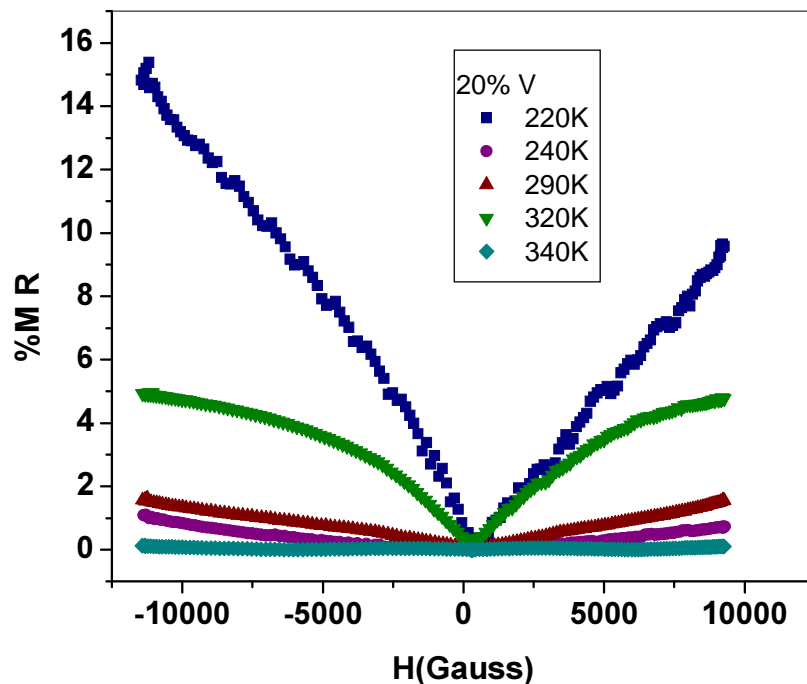
A continuación se presenta el comportamiento magnetorresistivo de una muestra con un contenido de vanadio del 10%, esta muestra presenta valores de %MR inferiores al 3% en todo el rango de temperatura. Cuando se aumenta la temperatura de la muestra se observa un comportamiento diferente en el valor de %MR (Véase figura 53).

Figura 53 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 10% de vanadio a diferentes temperaturas, la muestra fue medida entre 220K y 340K, el mayor %MR (2.5%) en la muestra se exhibe a 240K. A 320K se aprecia un campo de saturación cercano a 2500 Gauss, para 340K se presenta un campo de saturación un poco menor. Los mínimos obtenidos a -5000G y 5000G se deben que el valor de resistencia a este campo es igual al valor a campo cero y por esto el cambio es cero. En realidad la resistencia aumenta desde el valor obtenido al campo de saturación.



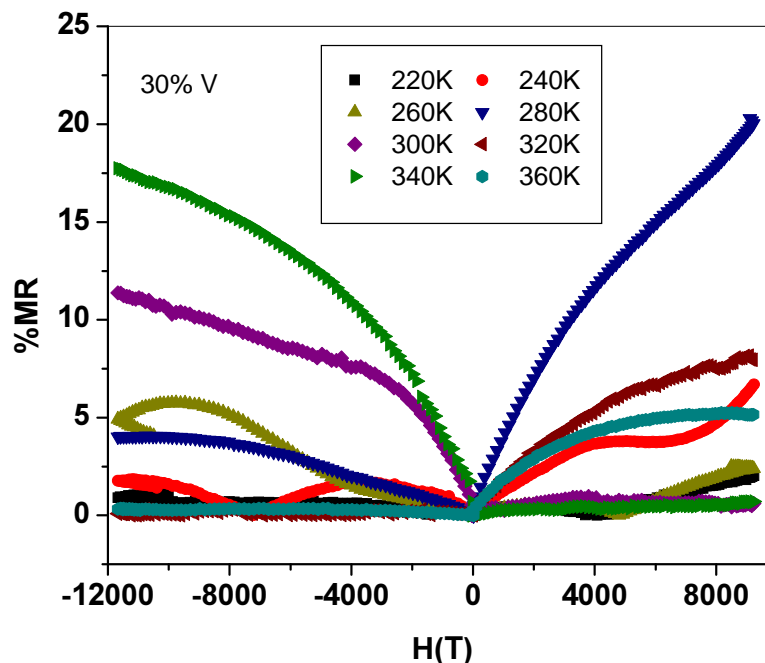
Con un contenido del 20% de vanadio alcanza un valor de %MR cercano al 15% en la dirección de campo magnético opuesta, mientras que para la dirección de campo directa se presenta un comportamiento cercano al el 10%, esta es la única gráfica asimétrica. Para las medidas realizadas a las demás temperaturas el %MR es muy inferior del orden del 2%. Y finalmente para una temperatura de 320K se alcanza un %MR cercano al 5%, Ver figura 54.

Figura 54 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 20% de vanadio a diferentes temperaturas, se obtienen curvas de magnetorresistencia entre 220K y 340K. El %MR mas alto es de 15% a 220K, las medidas son bastante simétricas para las direcciones de campo aplicadas.



En la figura 55 se presenta el comportamiento de una muestra anatase con 30% de vanadio. Se observa asimetría en el %MR para los campos aplicados directa e inversamente: para la dirección opuesta del campo se obtiene un valor máximo %MR del 20% a una temperatura de 280K y un porcentaje cercano al 17.5% a una temperatura de 340K, para 260K el %MR es del orden del 5%. A temperaturas de 220K y 240K el %MR es aproximadamente del 2%. A 300K tiene un valor de 12% aproximadamente.

Figura 55 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas. El rango de temperaturas es de 220K a 360K, el %MR mas alto es de 22% a 280K para la dirección de campo positivo, se observa alta asimetría en todas las medidas en este rango de Temperatura.

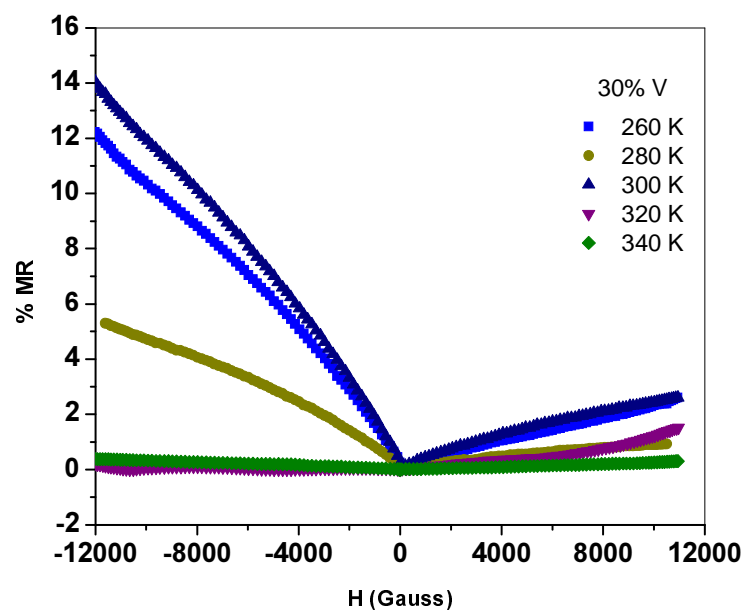


4.2.3 MR longitudinal en muestras de V : TiO₂ tipo rutilo y anatase

Para las muestras que exhibieron un valor elevado de %MR se comparó la magnetorresistencia transversal con la longitudinal. Según los reportes, los valores de %MR cuando se aplica un campo magnético en dirección longitudinal es menor que aplicando el campo en dirección transversal – con respecto a la dirección de la corriente aplicada-. A continuación se presentan las medidas de %MR para una muestra con el 30% de vanadio en anatase (ver figura 56) y para una muestra con el 30% de vanadio en rutilo (ver figura 57).

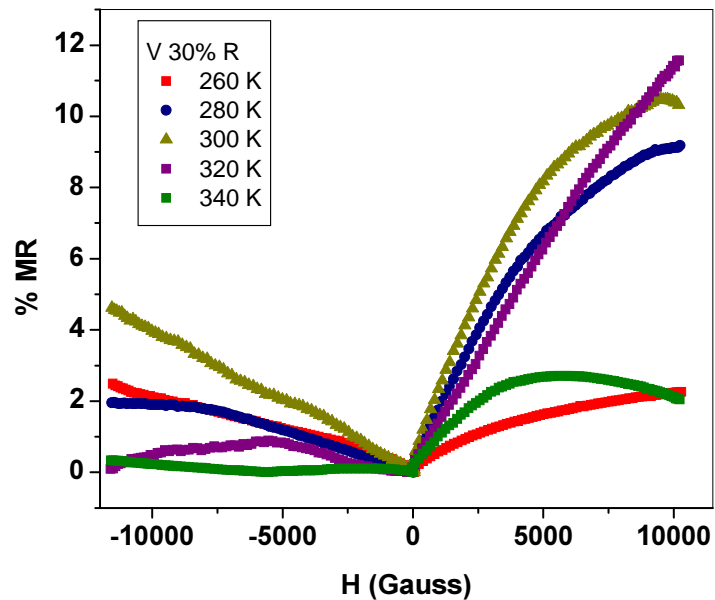
En la figura 56 se presenta el comportamiento de una muestra anatase con 30% de vanadio. Se observa asimetría en los valores %MR en función del campo magnético aplicado. En la dirección opuesta del campo magnético se obtiene un valor máximo de %MR, de 14%, a una temperatura de 300K y un valor cercano al 12% a una temperatura de 260K; para una temperatura de 280K el %MR es cercano a 5%; se observa un valor de %MR cercano a 0.5 a temperaturas de 320K y 340K. En dirección de campo magnético positivo el valor de %MR oscila entre 3% y 0.5% a una temperatura de 300K, este es el valor más alto encontrado para esta dirección de campo magnético aplicado.

Figura 56 Porcentaje de magnetorresistencia longitudinal en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas y oxido de titano tipo anatase, se obtiene %MR del 14% a 300K, debido a los buenos resultados de la muestra a temperaturas más cercanas a la temperatura ambiente, se midió la muestra en un rango de temperatura comprendido entre 260K y 340K, se conserva el comportamiento asimétrico para los campos aplicados.



En la figura 57 se presenta una grafica de %MR en función del campo magnético para a una muestra rutilo con un 30% de vanadio, los valores de %MR son totalmente asimétricos. Para todos los valores de temperatura se observa una mejor respuesta magnetorresistiva, cuando se aplica el campo magnético en dirección positiva se alcanza un valor alrededor del 12%MR efectuando las medidas a una temperatura de 320K. A temperaturas de 300K y 280K los valores de %MR son cercanos a 10% y 9% respectivamente; para los demás valores de temperatura el valor de %MR no supera el 2%.

Figura 57 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético con 30% de vanadio a diferentes temperaturas y oxido de titanio tipo rutilo. La medida se realizo para temperaturas comprendidas entre 260K y 340K por su buenos resultados en la medida realizada en disposición transversal, el %MR alcanza el 12% para direcciones de campo positivas, la asimetría en las medidas se presenta en todas las temperaturas.



4.2.4 Efecto del Contenido de Vanadio sobre el porcentaje de MR

Para observar la relación entre las muestras fijaron diferentes valores de temperatura y se graficó el porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético con diferentes porcentajes de vanadio. La figura 58 corresponde a la temperatura de 220K. En la figura 58 se graficó el comportamiento magnetorresistivo a una temperatura de 240K, en la figura 60 a 260K, en la figura

61 a 300K, en la figura 62 a 320K, finalmente la figura 63 se presenta el comportamiento de las muestras a 340K.

Figura 58 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 220K para diferentes concentraciones de vanadio, a 220K la muestra con %MR mas alto (15%) es la que contiene 20% de vanadio e inicialmente TiO₂ Anatase (R: Rutilo y A: anatase).

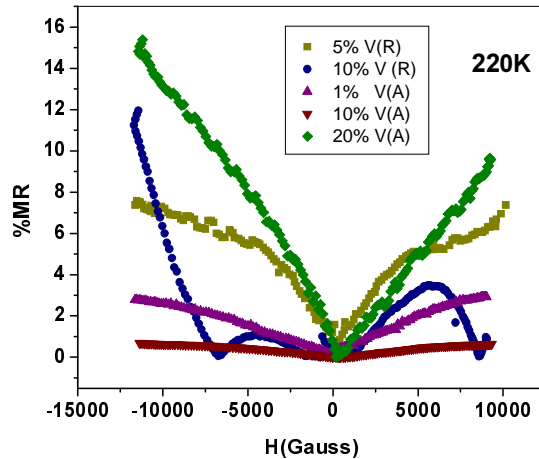


Figura 59 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 240K para diferentes concentraciones de vanadio, a esta temperatura el %MR mas elevado es del 8% para la muestra con 20% de vanadio y TiO₂ Rutilo (R: Rutilo y A: anatase).

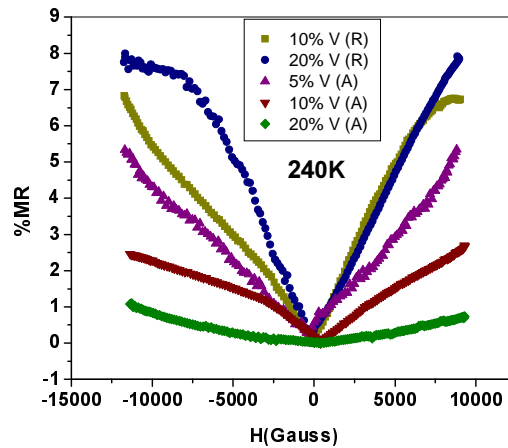


Figura 60 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 260K para diferentes concentraciones de vanadio, a esta temperatura el %MR mas elevado es del 4.5% para la muestra con 5% de vanadio y TiO₂ Rutilo (R: Rutilo y A: anatase).

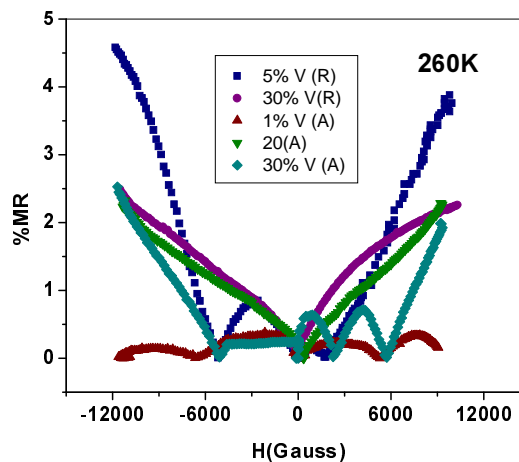


Figura 61 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 300K para diferentes concentraciones de vanadio, a esta temperatura el %MR mas elevado es del 13% para la muestra con 20% de vanadio y TiO₂ Rutilo (R: Rutilo y A: anatase).

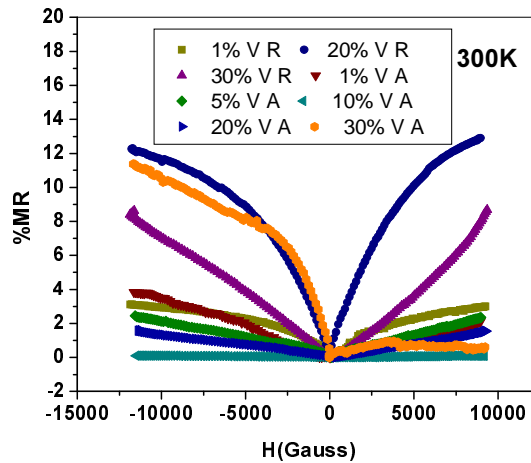


Figura 62 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 320K para diferentes concentraciones de vanadio, a esta temperatura el %MR mas elevado es del 20% para la muestra con 30% de vanadio y TiO₂ Anatase (R: Rutilo y A: anatase).

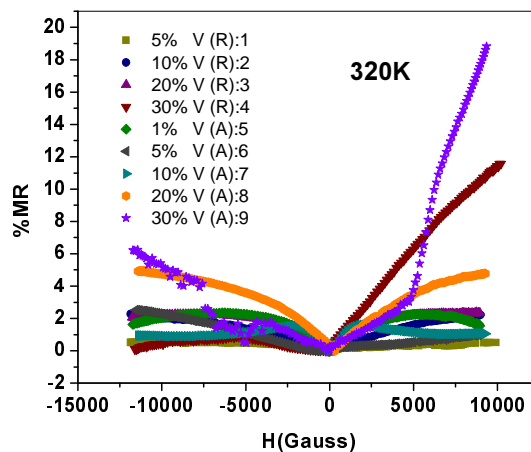
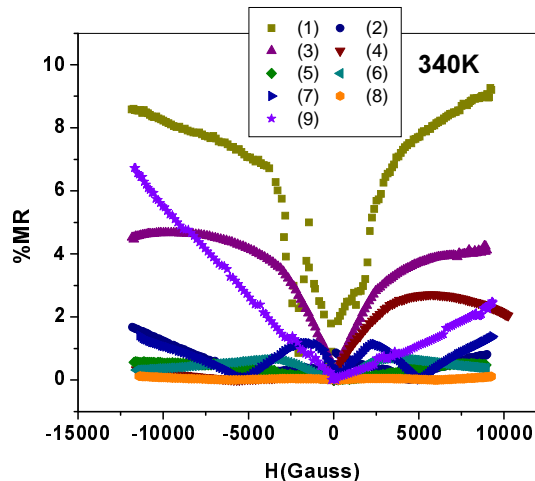


Figura 63 Porcentaje de magnetorresistencia en función del Campo magnético medidas a 340K para diferentes concentraciones de vanadio, a esta temperatura el %MR mas elevado es del 9% para la muestra con 5% de vanadio y TiO₂ Rutilo (R: Rutilo y A: anatase).

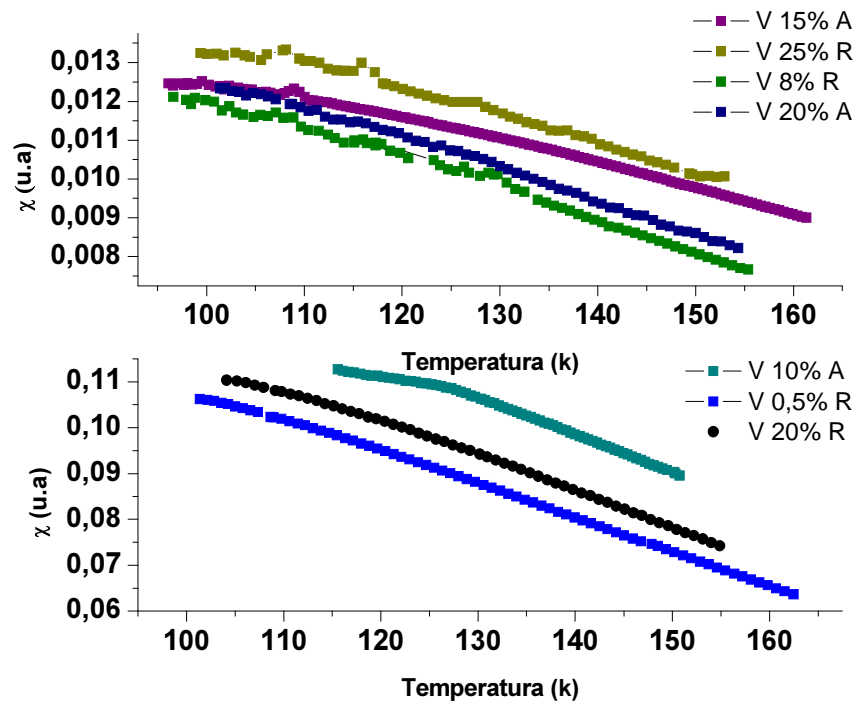


4.3 Susceptibilidad magnética

Estas medidas se realizaron en un rango de temperatura entre 95K y 165K, puesto que la resistividad de las muestras (mencionadas en la figura 64) es muy alta a estas temperaturas y es imposible obtener medidas de MR confiables con valores de resistividad tan altos, entonces es necesario buscar una alternativa, para comprobar si en estas temperaturas las muestras poseen propiedades magnéticas, en este caso debido a la imposibilidad de medir magnetorresistencia, se midió susceptibilidad magnética. En la figura 64 se muestra una gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para muestras con diferentes porcentajes de Vanadio, se observan valores de susceptibilidad

mayores que 0 y menores que 1 para todas las muestras, los valores de susceptibilidad más altos se observan para una muestra con 10% de Vanadio y TiO_2 anatase.

Figura 64 Susceptibilidad magnética para muestras de TiO_2 Rutilo y anatase con diferentes contenidos de Vanadio. Se aprecia el efecto del contenido de vanadio y el tipo de TiO_2 utilizado. Aunque todas las muestras exhiben un comportamiento paramagnético entre el rango de 100K a 160K algunas muestras poseen valores de susceptibilidad mayores se define R: Rutilo y A: anatase.



4.4 Efecto Hall

Estas medidas se realizaron en un rango de temperatura de 220K a 360K para una muestra con 30% de vanadio y TiO₂ anatase. Se observa que la medida con la pendiente más pronunciada se obtuvo a 220K, en comparación con esta, las demás pendientes son mucho menores (ver figura 65). Todas las medidas fueron tomadas aplicando una corriente de 1μA y el espesor de las muestras es de 2.5 mm. Utilizando la ecuación 41 y 42 de la sección 2.6 del capítulo 2, se encontró el número de portadores en función de la temperatura (ver figura 66).

Figura 65 Voltaje Hall en función del campo magnético para una muestra dopada con 30% de vanadio y TiO₂ Anatase. Las medidas fueron realizadas entre 220K y 360K la pendiente mayor se obtiene para la medida realizada a 220K, en la parte superior se observa un acercamiento de las demás medidas entre 247K y 360K

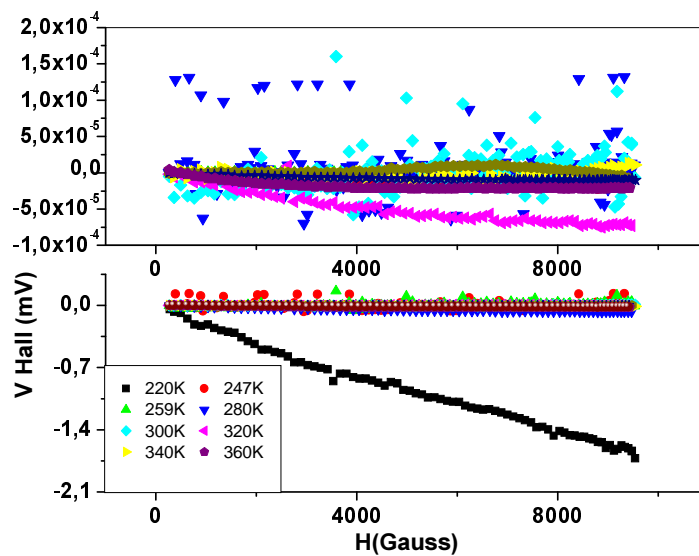
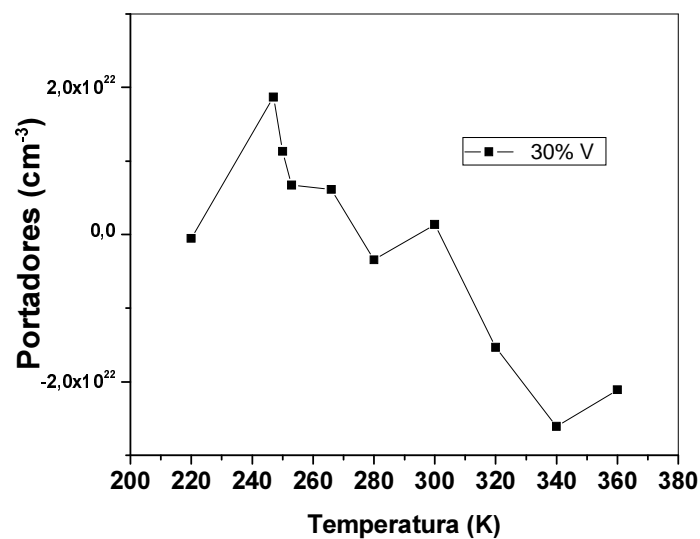


Figura 66 Portadores en función de la temperatura para una muestra con 30% de vanadio y TiO₂ Anatase. Los portadores fueron calculados a partir de la ecuación 42, se observa que los portadores tienen diferente signo y esto se debe a la naturaleza de la conducción a estas temperaturas (debida a electrones o huecos), el número de portadores por cm³ esta entre -2×10^{22} y 2×10^{22}

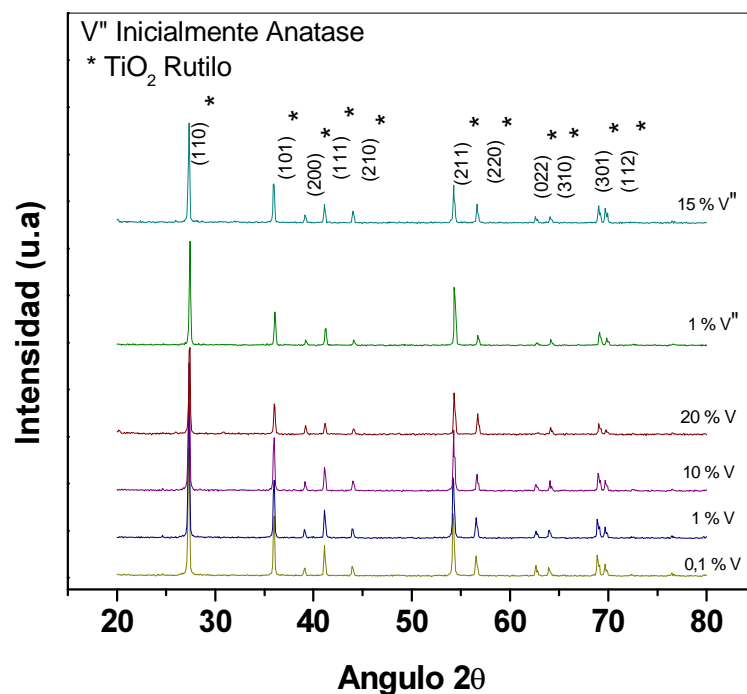


4.5 Caracterización estructural de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó la caracterización estructural mediante difracción de Rayos x (DRX) para las muestras con diferentes contenidos de vanadio, para los dos tipos de estructuras de TiO₂ (rutilo y anatase). Todas las medidas de DRX fueron tomadas entre 20° y 80°, la intensidad está expresada en unidades arbitrarias (ua). Los picos indexados fueron encontrados según la base de datos del centro internacional de patrones de difracción de rayos x.

La figura 67 presenta el difractograma obtenido para algunas de las muestras de TiO_2 Rutilo con diferentes contenidos de Vanadio, también se presenta algunos patrones de difracción para las muestras que inicialmente fueron fabricadas con TiO_2 Anatase. Los picos de difracción claramente identificados son el (110) a 27° , el (101) a 35.8° , el (200) a 39° , el (111) a 41.2° , el (210) a 44° , el (211) a 54° , el (220) a 56° , el (022) a 62.5° , el (310) a 64.3° , el (301) a 69° y el (112) a 69.8° [5].

Figura 67 Difractograma para diferentes muestras de $\text{V}:\text{TiO}_2$. Los * indican los picos de difracción encontrados para el dióxido de titanio y sus respectivos índices de millar, las muestras con V^{II} indican que estas originalmente se fabricaron con TiO_2 anatase. El difractograma presenta que todas las muestras presentan los picos de difracción correspondientes al TiO_2 rutilo para un ángulo 2θ entre 20 y 80 grados



4.6 Análisis de resultados

En las medidas de resistividad en función de la temperatura es apreciable el efecto de introducir vanadio en la estructura, esto es debido a que los granos de vanadio se ubican en las fronteras de grano del dióxido de titanio y hacen que la conductividad eléctrica se vea favorecida, por este motivo la resistividad de las muestras dopadas con vanadio es menor con respecto a una muestra sin vanadio como lo muestra la figura 45, También se observa que las muestras que se fabricaron a partir de TiO_2 rutilo dopadas con vanadio, siguen teniendo una resistividad más alta que las muestras fabricadas inicialmente con TiO_2 Anatase, como se observa en las figuras 42 y figura 44 respectivamente. Si comparamos las 2 estructuras (ver figura 26) estimamos que la estructura anatase posee una mayor cantidad de sitios intersticiales que la estructura rutilo, de cierta manera esto permite que el vanadio ocupe estos sitios y la conductividad del material aumente. Todas las graficas en la sección 4.1 exhiben un comportamiento semiconductor típico, lo cual se puede observar en la figura 45 en donde se presentaron las resistividades obtenidas para todas las muestras.

En la sección 4.2 se presentaron las medidas del porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para diferentes temperaturas, los resultados más interesantes se obtuvieron para las muestras con alto porcentaje de vanadio (30%) y los dos tipos de estructuras de TiO_2 utilizadas. Las figuras 50 y 55 presentan estos resultados respectivamente. Debido a que se observa un elevado %MR (alrededor del 20%) cerca de la temperatura ambiente esto indica que estas muestras son las más importantes para una eventual aplicación tecnológica en sensores de campo magnético. Es necesario tener en cuenta que pocas muestras presentan comportamiento simétrico en la

magnetorresistencia y en general sucede para las pastillas que contienen 5% y 20% de vanadio con TiO_2 rutilo (ver figuras 47 y 49 respectivamente) y las fabricadas con TiO_2 anatase a excepción de la muestra con 30% (ver figuras 51 a 54).

Para la figura 53 se observa un campo de saturación en las medida realizadas a 320K y 340K; este campo es cercano a 2500 Gauss y para campos mas altos la muestra no presenta mayor cambio en la magnetorresistencia. Para la medida realizada a 340K en la figura 53 se puede ver que a ± 5000 Gauss el cambio en la magnetorresistencia es nuevamente 0, esto se debe al incremento de la resistencia en el material luego de llegar a un valor mínimo en el campo de saturación (para estos valores de campo la resistencia es igual al valor de resistencia en campo cero y por la definición de la ecuación 20 el cambio debe ser 0), este fenómeno también se aprecia de manera similar en la figura 60 para la muestra fabricada con TiO_2 anatase y dopada con 30% de vanadio, medida a una temperatura de 260K.

El efecto del contenido de vanadio en las propiedades magnetorresistivas de las muestras se puede ver más detalladamente en las figuras 58 a 63. En ellas se mantiene fija una temperatura y se grafican el %MR en función del campo para las muestras con diferentes contenidos de vanadio. De esta manera no solo vemos el efecto de la temperatura en la magnetorresistencia como se aprecia en las figuras 50 a 57, sino el efecto del dopaje con vanadio en la magnetorresistencia a determinada temperatura, para 300K (considerada temperatura ambiente) el mejor %MR es de 12% para la muestra fabricada con TiO_2 rutilo dopada con 20% de vanadio.

Se probó además que los valores de %MR son más altos cuando se realizan las mediciones aplicando un campo magnético transversal a la corriente aplicada,

mientras que cuando el campo es longitudinal a la corriente el porcentaje es menor. Este hecho se debe a un efecto de magnetorresistencia anisotrópica en las muestras. La temperatura a la que se alcanza el mayor %MR es diferente a la obtenida con MR transversal.

Es interesante que el %MR alcance valores del 0% y 20% para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente si se tiene en cuenta que el material no posee un ordenamiento. Es entonces esperable que al fabricar películas delgadas de este sistema el comportamiento magnetorresistivo sea mejor debido al alto porcentaje de ordenamiento del material.

Los cambios en la magnetorresistencia respecto a una muestra sin dopar indican que el vanadio no sólo se ubica en la frontera de grano sino que posiblemente se introduce en la estructura del dióxido de titanio, esto se observa debido al cambio en la magnetorresistencia afectado por la cantidad de vanadio presente en la muestra.

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas en el rango de 95 a 165 Kelvin exhiben un comportamiento paramagnético para todas las muestras (ver figura 64). Fue necesario realizar esta caracterización puesto que por la elevada resistividad de las muestras en este rango de temperaturas es imposible obtener medidas de magnetorresistencia de buena calidad. Actualmente pocos laboratorios del mundo cuentan con equipos capaces de medir resistencias mas altas de $200\text{M}\Omega$ (valor máximo que se puede medir sin inducir un error en la medida con los equipos que posee el laboratorio de física de bajas temperaturas en donde se realizaron las medidas) .

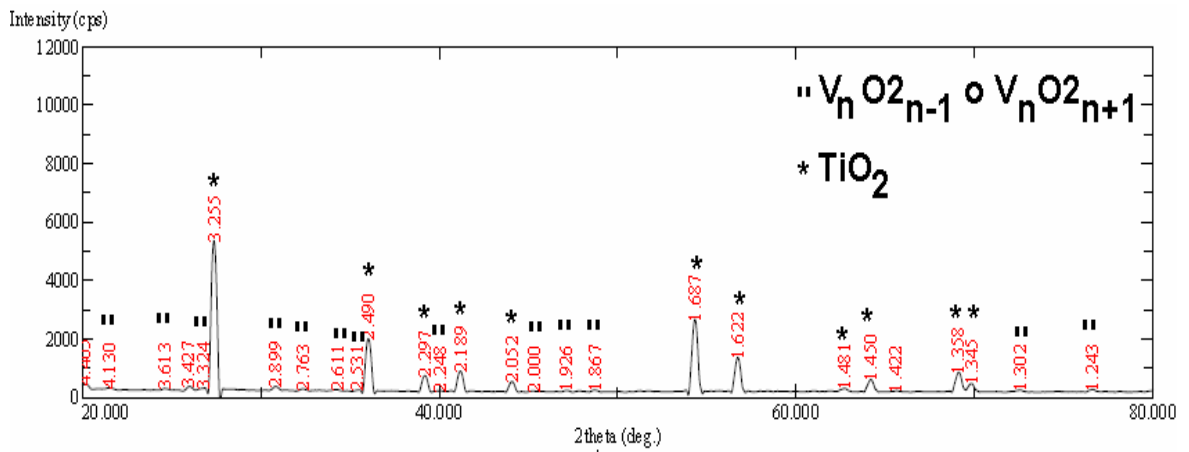
En la figura 65 donde se presenta Voltaje Hall en función del campo magnético para una pastilla con 30% de vanadio y TiO_2 anatase se observa un cambio en el

signo de las pendientes conforme se varia la temperatura, este fenómeno fue también observado en las medidas de magnetorresistencia, para ciertas temperaturas el tipo de magnetorresistencia era negativa o positiva en la misma muestra, así mismo sucede este cambio en las gráficas de voltaje Hall, por este motivo el signo del número de portadores varia (ver figura 66), lo que quiere decir que para ciertas temperaturas, cuando el signo es negativo la conducción se debe a los electrones y cuando el signo es positivo la conducción es debida a los huecos. Es posible que la presencia de diferentes óxidos de vanadio en las muestras aporten niveles donores o aceptores en la Gap de energía general del material a determinadas temperaturas.

Las medidas de DRX (ver figura 67) muestran que la fase de TiO_2 obtenida al final del proceso térmico de fabricación es la fase rutilo. Esto implica que las muestras que inicialmente fueron fabricadas con TiO_2 anatase después de los tratamientos térmicos se convierten en TiO_2 Rutilo. Sin embargo estas muestras tiene comportamientos eléctricos y magnéticos diferentes a los de las muestras que fueron fabricadas inicialmente con oxido de titanio rutilo. Una explicación que podemos darle a estos resultados esta orientada hacia la ubicación del vanadio en el material después de los procesos térmicos, como se puede apreciar en la figura 26 la estructura anatase es más alargada que la estructura rutilo. Cuando se hace la mezcla de los elementos, el vanadio ocupará ciertas posiciones en el material, pero cuando este experimenta la transformación de fase en el proceso térmico, el vanadio estará más comprimido dentro de la nueva estructura y se introducirá más profundamente en la estructura del dióxido de titanio y las fronteras de grano. Esto explica la disminución en la resistividad con respecto a las muestras fabricadas inicialmente con TiO_2 rutilo. A medida que aumenta el contenido de vanadio empiezan a aparecer pequeños picos de difracción no significativos que corresponden a varios óxidos de vanadio, entre ellos el VO_2 (-111), V_2O_3 , V_3O_7 (101), V_4O_7 (104) y V_9O_{17} . Como no se aprecian más de 2 orientaciones para un

solo tipo de oxido no se puede afirmar con seguridad que este se encuentra presente en la pastilla. A continuación se muestra una medida de DRX para una muestra con alto contenido de vanadio (Ver figura 68).

Figura 68 Medida de DRX para una muestra con alto contenido de vanadio los valores de intensidad etiquetados con II fueron identificados como óxidos de vanadio con diferentes estequiometrias, los picos etiquetados con * corresponden a los picos característicos del TiO₂ rutilo. El barrido del ángulo esta entre 20° y 80°



REFERENCIAS CAPITULO DE RESULTADOS

[1] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, "Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ granular alloys", Universidade do Rio Grande do Sul, Brazil, 1997.

[2] MORALES, Juan. "Efecto del substrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO_2)". Popayán, 2007, Trabajo de grado (Ingeniero Físico). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias naturales, exactas y de la educación.

[3] GUERRERO, Alejandra. "Fabricación de películas delgadas del sistema v-o y estudio de sus propiedades eléctricas y magnéticas", Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Popayán, Colombia, 2007

[4] QUINAYAS, Cesar. "Fabricación y caracterización magnética de películas delgadas de dióxido de vanadio vo_2 ", Universidad del Cauca, Departamento de Física, Grupo FISBATEM, Popayán, Colombia, 2005.

[5] Internacional centre for Diffraction Data PDF # 76-0319

5. Conclusiones

Se sinterizaron pastillas del sistema V : TiO₂ de manera reproducible con diferentes porcentajes de Vanadio a una temperatura de 1200 °C y recocido de 900 °C en atmósfera no reactiva para los dos procesos térmicos.

Las muestras presentaron un comportamiento semiconductor entre 200K y 340K, los valores de resistividad mayores corresponden a la muestra sin contenido de vanadio, pero a medida que se aumenta el contenido de vanadio en las muestras, disminuye el valor de resistividad conservándose el comportamiento semiconductor.

Las muestras dopadas con vanadio presentaron magnetorresistencia entre 220K y 340K, la muestra sin contenido de vanadio no presenta magnetorresistencia de manera perceptible.

Las muestras dopadas con 30% de vanadio presentaron porcentajes más altos de magnetorresistencia (20%) cerca de la temperatura ambiente; estos valores no son simétricos para las direcciones del campo aplicado, y dependen del tipo de TiO₂ utilizado. Debido al alto porcentaje de cambio en la magnetorresistencia a temperatura ambiente, hace posible aplicar este material en sensores de campo magnético.

Los porcentajes de magnetorresistencia longitudinal son menores que los porcentajes de magnetorresistencia transversal, este comportamiento anisotrópico concuerda con lo reportado en la literatura científica.

El porcentaje de magnetorresistencia a una temperatura específica depende del contenido de vanadio, como se observó en la sección 4.2.4.

Las medidas de susceptibilidad magnética revelan un comportamiento paramagnético para todas las muestras en el rango de temperatura comprendido entre 95K y 165K.

Las medidas de efecto Hall a diferentes temperaturas muestran que la conducción en el material puede ser causada por electrones o huecos, dependiendo de la temperatura a la cual se encuentra el material. El número de portadores calculado, a partir de las medidas analizadas en la figura 65, es del orden de 1×10^{22} por centímetro cúbico.

La caracterización estructural de las muestras realizada mediante DRX muestra que las pastillas poseen solamente una fase de TiO_2 rutilo al final de los procesos térmicos. A medida que aumenta el contenido de vanadio aparecen picos de diversos óxidos de vanadio no muy significativos en términos estequiométricos, pero bastante importantes en las propiedades eléctricas y magnéticas del material y en la forma como se ubica el vanadio en la estructura del TiO_2 y en las fronteras de grano.

Presentado en el XXII Congreso Nacional de Física
Ibagué, 22-27 Octubre de 2007

MAGNETISMO EN EL SISTEMA TiO₂ DOPADO CON VANADIO

L. Salazar^{*}, C. Andrade, C. Mendez, G. Bolaños, C. Quinayas

Departamento de Física, Grupo de Física de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca,

Calle 5 #4-70, Popayán, Colombia

Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Calle 13# 100-00, Edif.320, Cali, Colombia

RESUMEN

Utilizando el método de reacción de estado sólido se sinterizaron en una atmósfera de Argón pastillas del sistema TiO₂ dopado con vanadio Ti_{1-x}V_xO₂ a una temperatura de 1200 °C. Las propiedades paramagnéticas del material en bloque fueron investigadas por medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura entre 90K y 140K. Además se realizaron medidas de resistividad en función de la temperatura, entre 50K y 300 K, en presencia de campos magnéticos aplicados longitudinalmente a la muestra. Los resultados obtenidos presentan un comportamiento paramagnético, se observa que la susceptibilidad magnética disminuye con el incremento del dopaje de vanadio y de la temperatura en las muestras. Las curvas de resistividad revelan un comportamiento tipo semiconductor.

* Email: ldsalazar@unicauca.edu.co

ANEXOS

CONEXIÓN DE INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN CON EL BUS GPIB

GPIB es un bus y un protocolo estándar para el control y comunicación con instrumentos de medición, como fuentes programables de corriente, multímetros digitales, osciloscopios, etc, que permite configurar sistemas automáticos en el laboratorio y en la industria con gran flexibilidad y potencia.

Descripción del bus GPIB

GPIB es un estándar de conexión que permite la comunicación de un ordenador con instrumentos electrónicos de medida, como pueden ser generadores de funciones, osciloscopios, etc. Las siglas corresponden a General Purpose Interface Bus, pero a pesar de este nombre, fue diseñado específicamente para la conexión de instrumentos de medida. Fue creado en 1965 por la compañía Hewlett-Packard, que lo denominó originalmente HP-IB, y se popularizó con rapidez, debido a sus altas tasas de transferencia de datos (8 Mbytes/s). Para evitar la dispersión de características, los principales fabricantes acordaron la estandarización del GPIB en 1975 (IEEE 488.1), centrándose en las características eléctricas y mecánicas del bus. Una segunda estandarización (IEEE 488.2 de 1987) delimitó de forma más concreta la programación del GPIB, definiendo comandos de aparatos, formato de mensajes y estado de los instrumentos. El siguiente paso de importancia fue la adopción del formato de comandos SCPI, que estructura las órdenes a los aparatos de forma coherente,

permitiendo (hasta cierto punto), la sustitución de instrumentos de distintos fabricantes con mínimos cambios.

Estructura de un sistema GPIB

Un sistema GPIB consiste en una serie de instrumentos de medida conectados a un bus, y controlados, normalmente, por un PC dotado de una tarjeta GPIB. Existe bastante libertad en la configuración topológica del bus, que, en general, es una combinación de disposiciones lineales y en estrella, como se muestra en la figura 1.

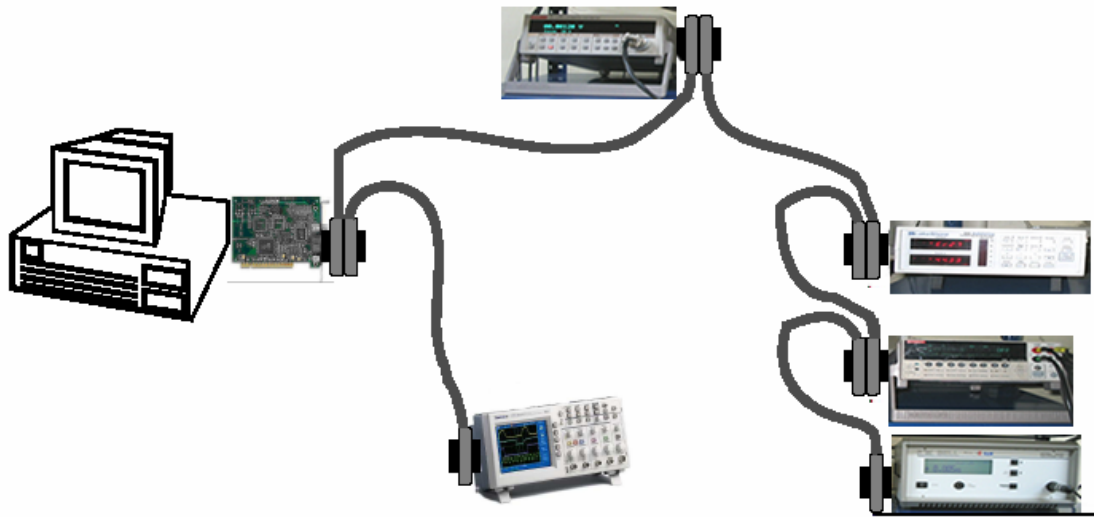


Figura 1: ejemplo de configuración de un sistema GPIB.

El dispositivo controlador (normalmente un PC dotado de una tarjeta GPIB) gestiona el flujo de datos y comandos a los diferentes elementos del sistema.

Características eléctricas del GPIB

El bus de transmisión de datos de GPIB es de 8 bits en paralelo, y lógica negativa con niveles TTL estándar (cierto si el voltaje es ≤ 0.8 V y falso si el voltaje es ≥ 2.0 V). Los cables y conectores tienen el aspecto típico mostrado en la figura 2:



Figura 2: cable de conexión GPIB: aspecto físico y distribución de señales.

El bus consta de 24 pines, repartidos de la siguiente forma:

- 8 líneas de transmisión de datos (DIO1-DIO8)
- 3 líneas para el control asíncrono de la comunicación (NRFD, NDAC y NRDAV). Mediante estas líneas se verifica la correcta transmisión de los datos, que es una de las fortalezas del GPIB.

- 5 líneas que gestionan la transmisión de comandos (ATN, IFC, REN, SRQ y EOI).
- El resto componen las tierras de las diferentes líneas.

Para que el bus GPIB alcance la velocidad de transmisión para el que fue diseñado (hasta 8 Mbytes/s), deben cumplirse los siguientes **requisitos**:

- Puede haber un máximo de 15 dispositivos conectados al bus, y al menos dos tercios de ellos deben estar encendidos.
- La separación máxima entre dos dispositivos es 4 m, y la separación promedio en toda la red debe ser menor de 2 m.
- La longitud total de la red no debe exceder los 20 m.

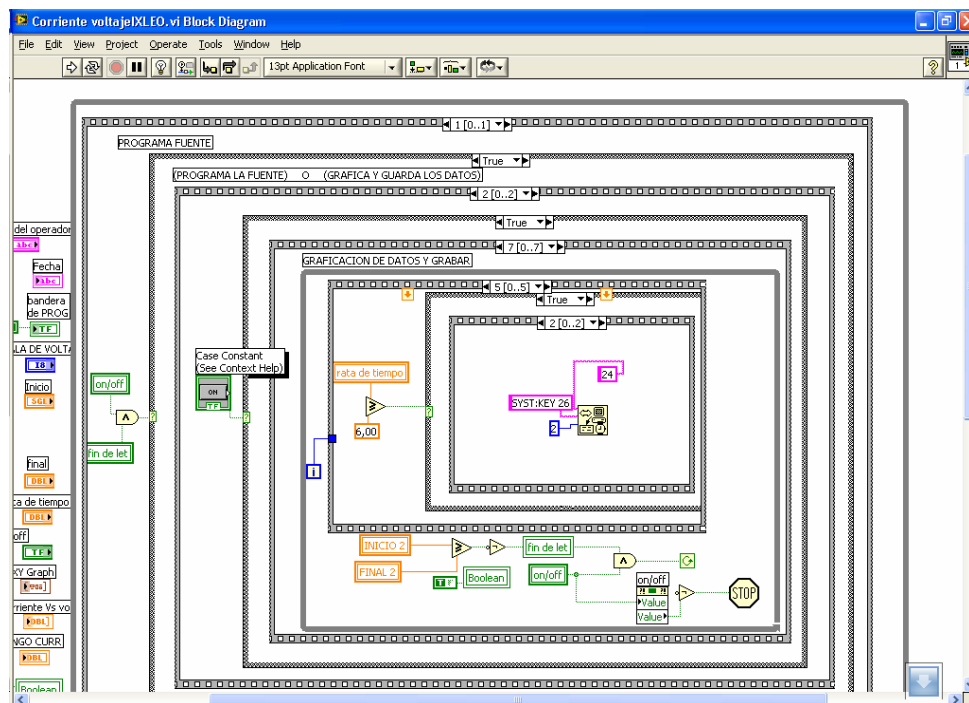
DESARROLLO DE PROGRAMAS EN Lab View 8

El desarrollo de los nuevos instrumentos virtuales (VI's) en Lab view 8 se realizó con el fin de optimizar sistema de adquisición de datos. Actualmente la tecnología evoluciona vertiginosamente y un computador tiende a quedar obsoleto rápidamente. Por tal razón se implementó software de adquisición actualizado -Lab View 8- en un pc con mejor capacidad de procesamiento. Este software ofrece muchas ventajas con respecto a versiones anteriores, puesto que soluciona problemas de compatibilidad con puertos de adquisición de datos y tiene opción de conectar el computador con periféricos y puertos más recientes, más rápidos y efectivos (USB).

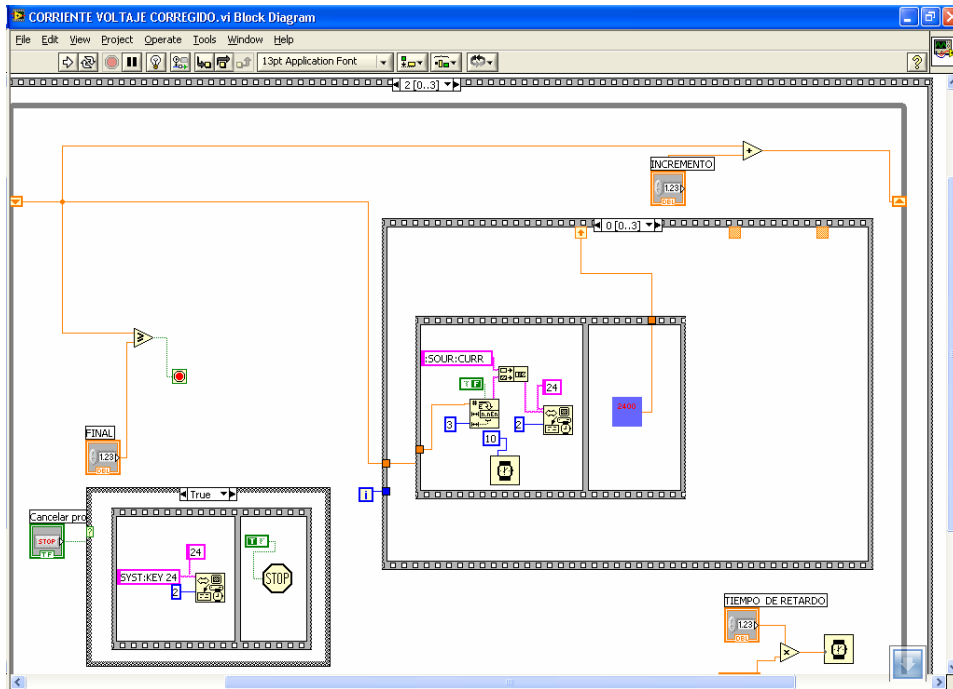
El Lab View 8 posee herramientas de programación de alto nivel que permiten reducir notablemente el volumen del programa y la velocidad de procesamiento en tiempo de ejecución. Además posee un entorno (interfaz) gráfico más amigable. En la figura 3 se muestra una comparación entre la programación necesaria para hacer una medida de corriente y voltaje, a) en Lab View 5, b) en Lab View 8. El programa en Lab View 8 es mucho más reducido (utiliza menos rutinas y algoritmos), esto lo hace más confiable y rápido.

Figura 3 programa necesario para medir corriente contra voltaje, a) en Lab View 5, b) en Lab View 8.

a)



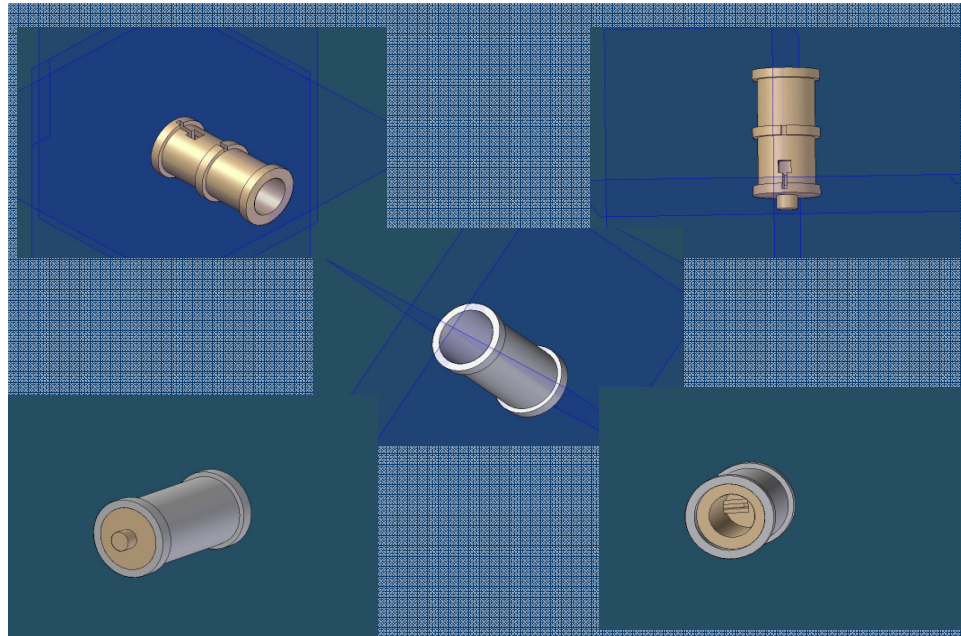
b)



DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE MEDICIÓN DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Se diseñó y construyó un sistema para medir susceptibilidad magnética, el cual consiste en una sonda que funciona por el efecto de inducción magnética, un Lock-in Amplifier Modelo 5210 de la empresa EG&G Princeton Applied Research, para adquirir automáticamente los datos medidos y controlar el sistema fue necesario implementar un programa en Lab View 8. El diseño de la sonda se realizo en Solid Edge (software de diseño asistido por computador). En la figura 4 se presenta su apariencia.

Figura 4 Diseño de la sonda para medir susceptibilidad en Solid Edge



La sonda está compuesta por 2 piezas: la primera contiene las bobinas sensoras de Helmholtz, la segunda es una pieza exterior que contiene una bobina de inducción, estas piezas se diseñaron para ser acopladas al crióstato de circuito cerrado de helio para realizar medidas de susceptibilidad en función de la temperatura. Se generó un segundo diseño de la sonda más sencillo donde se ubican las bobinas sensoras y la bobina de inducción separadas por una delgada capa de material dieléctrico; de esta manera la sonda se construye de una sola pieza. En la figura 5a se muestra el diseño de la nueva sonda, en la figura 5b se muestra una fotografía de la sonda ya construida.

Figura 5a Diseño de la sonda construida

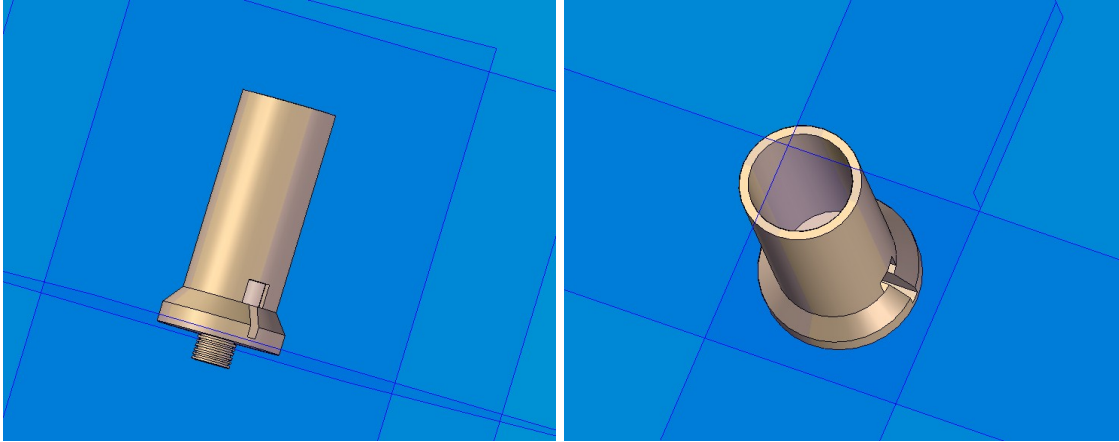


Figura 5b Sonda construida a partir del diseño



Figura 6 Interfaz de Usuario para medir susceptibilidad magnética se puede medir la parte real y la parte imaginaria de la medida, ambas en función de la temperatura.

