

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA $Ti_{1-x}V_xO_2$
MEDIANTE LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING RF)**

Lina Marcela Jáller Díaz



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2010**

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA $Ti_{1-x}V_xO_2$
MEDIANTE LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING RF)**

Lina Marcela Jáller Díaz

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniera
Física en la modalidad de trabajo de investigación.**

Director Dr. Gilberto Bolaños

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2010**

A Dios por sus infinitas bendiciones.....A mis padres por su apoyo incondicional y en especial a Michel Jáller por ser ese maravilloso ser humano que cada día admiro más.

AGRADECIMIENTOS

De corazón a todos aquellos que con su aliento, apoyo activo y sugerencias, dedicaron parte de su tiempo a leer este trabajo que hoy culmina como trabajo de grado pero que seguramente es el punto de partida de muchas ideas y logros científicos por realizar.

Agradezco a Dios por darme la posibilidad de soñar y de estar rodeada de personas maravillosas que lo hacen conmigo:

Agradezco a mi padre Michel Enrique Jaller por su entero amor, por su infinita comprensión y amistad, por mostrarme que la vida es más sencilla de lo que parece con esa manera tan peculiar de asumir y escalar cada peldaño en su vida. Por ser la imagen de ser humano que aún con errores y tropiezos hacen de mi padre, un padre sencillamente maravilloso.

Agradezco a mi madre por su infinita sabiduría, por todo su amor, apoyo, comprensión y por interpretar cada sueño que tengo como suyo también. A ti madre querida debo gran parte de lo que he hecho y soy.

A esa persona tan especial que encontré en el camino por apoyarme y brindarme todo su cariño. A David que siempre está en mi corazón.

Al grupo de física de bajas temperaturas, al profe Carlos Rincón por todo el apoyo durante la ejecución del trabajo, al profe Jorge Washington por ser el padre putativo de todos los alumnos en ingeniería física y de manera muy especial al profesor Gilberto Bolaños, por ser además de un gran maestro, un excelente ser humano. Muchas gracias profe por ser más que un buen maestro, un gran amigo.

A mi primo y amigo insuperable Alejo por estar a mi lado en cada instante de tristeza, de felicidad, de reflexión, en fin, por ser el amigo más incondicional que he tenido. Mil gracias Alejo.

A todos mis amigos, a quienes siempre extrañare y recordaré con especial sentimiento. A Sandy, por ser mi amiga incondicional. A Yamileth por todo su apoyo y valiosa amistad. A Dianita y Moniquilla por estar a mi lado y por la gran amistad. A Juliecillo, que sabe, le tengo un cariño especial, por ser un ser humano sencillo y realmente un gran amigo. A Jorge adrada por todo su apoyo y amistad. A Jorge Posada y Diana Chantre por brindarme su cariño y amistad sinceras. A chucho por ser un gran amigo y finalmente a mis amigos y compañeros del alma Eiser, Francisco y Alejo, con los que viví increíbles momentos y a los cuales debo agradecer, por su calidez, su tesón y la gran pasión que sienten por todo lo que hacen.

RESUMEN

En el desarrollo de este trabajo se fabricaron películas delgadas del sistema $Ti_{1-x}V_xO_2$, dióxido de titanio (TiO_2) dopado con vanadio (V), mediante la técnica de deposición física denominada Pulverización catódica por Magnetron Sputtering RF en atmósfera controlada de Argón. El crecimiento de las películas se realizó en sustratos de Vidrio, Silicio (100), Al_2O_3 y sustratos de cuarzo, realizando estudios de tipo estructural y composicional de ellas mediante un análisis detallado de difracción de rayos X y espectroscopia en el infrarrojo. El target utilizado para la pulverización catódica fue construido a partir de un análisis previo del material en bloque del mismo sistema, consiguiendo así la mejor composición $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ sinterizado a $850^\circ C$ y fabricado en el laboratorio de física de bajas temperaturas FISBATEM de la Universidad del Cauca. De esta manera se realizó el análisis del sistema en bloque con distintas concentraciones de vanadio $x=0$, $x=0.03$, $x=0.05$, $x=0.08$, $x=0.1$, considerando además los resultados obtenidos en un trabajo anterior en el que se trabajó con concentraciones de vanadio de $x=0.125$, $x=0.20$ y $x=0.30$. Se realizaron medidas difracción de rayos x, espectroscopia en el infrarrojo, magnetización en función de la temperatura y magnetización en función del campo aplicado con el fin de emplearlas como base referencial para la construcción del blanco.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
AGRADECIMIENTOS.....	<i>iii</i>
RESUMEN.....	<i>iv</i>
CONTENIDO.....	<i>iv</i>
Lista de figuras.....	<i>vii</i>
Lista de tablas.....	<i>xiii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. CONCEPTOS BÁSICOS DE CAMPOS MAGNÉTICOS Y UNIDADES	4
2.1.1. TIPOS DE MAGNETISMO.....	9
2.1.1.1. DIAMAGNETISMO.....	9
2.1.1.2. PARAMAGNETISMO.....	12
A. TEORÍA CLÁSICA DEL PARAMAGNETISMO.....	13
B. TEORÍA CUÁNTICA DEL PARAMAGNETISMO.....	17
2.1.1.3. FERROMAGNETISMO.....	20
2.1.1.4. TEORIA DE BANDAS	27
2.1.1.5. ANTIFERROMAGNETISMO.....	29
2.1.1.6. FERRIMAGNETISMO.....	31
2.1.2. CURVAS DE MAGNETIZACIÓN Y LAZOS DE HISTÉRESIS.....	33
2.1.3. MAGNETORRESISTENCIA.....	37
2.1.3.1. MAGNETORRESISTENCIA ORDINARIA.....	37
2.1.3.2. MAGNETORRESISTENCIA ANISOTROPICA.....	40
2.1.3.3. MAGNETORRESISTENCIA GIGANTE.....	41
2.1.3.4. MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL.....	43
2.1.3.5. MAGNETORRESISTENCIA TUNEL.....	45
2.1.3.6. MAGNETORRESISTENCIA POSITIVA.....	45
2.2. LA LEY DE OHM	
2.2.1 PARÁMETROS DEL TRANSPORTE DE CARGA.....	46
2.2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	48
2.3. CONCEPTOS GENERALES DE PLASMA.....	51
2.3.1. ESTADO DE PLASMA.....	51

2.4.	MAGNETRÓN SPUTTERING RF.....	54
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	58
3.1.	FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS EN BLOQUE.....	58
3.1.1.	FABRICACIÓN DEL MATERIAL EN BLOQUE POLICRISTALINO $Ti_{1-x}V_xO_2$ con $x=0; 0.03; 0.05; 0.8$ y 0.1	58
3.1.1.	FABRICACIÓN DEL TARGET DE $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$	61
3.2.	FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	63
3.2.1.	FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 DOPADO CON V POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA, MAGNETRÓN SPUTTERING RF.....	63
3.2.2.	PARÁMETROS INVOLUCRADOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO_2 DOPADO CON V.....	66
3.3.	CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN BLOQUE Y PELÍCULAS DELGADAS.....	68
3.3.1.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	70
3.3.2.	CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL: ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.....	71
3.3.3.	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	73
3.3.4.	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: MAGNETÓMETRO SQUID PARA MEDICIONES DE $M(H)$ A UNA TEMERATURA FIJA Y DE $M(T)$	75
3.3.5.	MAGNETORRESISTENCIA.....	75
3.3.6.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	76
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	79

4.1. RESULTADOS: SISTEMA $Ti_{1-x}V_xO_2$ EN BLOQUE Y EN PELICULAS DELGADAS.....	79
4.1.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL EN BLOQUE.....	79
4.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	81
REFINAMIENTO RIETVELD.....	86
4.1.3. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO	92
4.1.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM.....	98
4.1.5. ANÁLISIS MAGNÉTICO: MAGNETÓMETRO SQUID.....	101
4.1.5.1. MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, $M(T)$	101
4.1.5.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, $\chi(T)$	107
4.1.5.3. MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, $M(H)$	111
4.1.6. ANÁLISIS DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO DE LAS MUESTRAS EN PELICULA DELGADA.....	115
4.1.6.1. RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, RT	113
4.2. ANALISIS MAGNÉTICO DE LAS MUESTRAS EN PELICULA DELGADA.....	118
5. CONCLUSIONES.....	126
TRABAJOS FUTUROS.....	128
REFERENCIAS.....	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1: Comportamiento del inverso de la susceptibilidad al variar la temperatura en un material diamagnético.....	11
Figura 2.1.2: Susceptibilidad en función de la temperatura para los materiales diamagnéticos y los paramagnéticos que se comportan según la Ley de Curie y según la ley de Curie-Weiss.....	16
Figura 2.1.3: Inverso de la Susceptibilidad en función de la temperatura para un material diamagnético y dos materiales paramagnéticos.....	16
Figura 2.1.4: Espacio de cuantización: (a) Explicación Clásica, (b) y (c) Dos posibilidades Cuánticas.....	18
Figura 2.1.5 Proceso de magnetización de un material ferromagnético.....	22
Figura 2.1.6. Efecto de la temperatura en la magnetización espontánea. La curva 1 hace referencia a la función de Langevin.....	24
Figura 2.1.7: Curvas de magnetización, susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferromagnético. En la parte superior se observa el proceso de magnetización por la orientación de los momentos magnéticos de los dominios.....	25
Figura 2.1.8: División de la energía electrónica con el decrecimiento de las distancias interatómicas.....	28
Figura 2.1.9: Variación de la susceptibilidad y el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.....	30
Figura 2.1.11: Alineamiento de momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo.....	32
Figura 2.1.12: Curvas de magnetización e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferrimagnético.....	32

Figura 2.1.14. Magnetización de diferentes materiales.....	33
Figura 2.1.15: lazo de histéresis.....	35
Figura 2.1.16: Lazos de histéresis para un material duro y uno blando.....	36
Figura 2.2.1: Incremento del camino de los electrones dentro del material.....	38
Figura 2.2.2. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica.....	40
Figura 2.2.3: 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 $y=50 \text{ \AA}$	41
Figura 2.2.4 Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(\text{Fe/Cr})_n$ por Baibich con $n=30, 35$ y 60 capas. R es la Resistencia y H_s es el campo de saturación.....	43
Figura 2.2.5: Magnetorresistencia Colosal en manganitas, se puede ver un cambio enorme en la resistencia del material a una temperatura de Curie (T_c), la magnetización también aumenta rápidamente a partir de esta temperatura.....	44
Figura 2.2.6: 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 está alrededor de 250K	44
Figura 2.2.8: Dependencia de la resistividad (A) en función de la temperatura, y del $\log(\sigma)$ en función de la temperatura para un metal, un semiconductor y un aislante.....	49
Figura 2.2.10: Parámetros típicos de plasmas naturales y de laboratorio.....	52
Figura 2.2.11: Reactor de plasma para la deposición de películas delgadas.....	54
Figura 2.2.12: Esquema de un sistema de pulverización catódica rf asimétrico y efecto del condensador de acoplamiento en el voltaje resultante en el cátodo.....	55
Figura 2.2.14: Esquema del magnetrón circular planar.....	57
Figura 3.1: Báscula cerrada (4 cifras significativas) y mortero de ágata.....	59
Figura 3.2: Prensa CARVER de hasta 11 Ton.....	59
Fig. 3.3: Tratamiento térmico para el material $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$	60

Fig. 3.4: Tratamiento térmico para el material $Ti_{1-x}V_xO_2$	60
Figura 3.5: Controlador del Horno tubular GERO (izquierda), y tubo cerámico y sistema de calentamiento (derecha).....	61
Figura 3.6: Comparación entre los troqueles utilizados para la fabricación de las pastillas y el target.....	62
Figura 3.7: Equipo de pulverización Catódica; Magnetron Sputtering RF.....	64
Figura 3.8: Plasma generado en la cámara –campana de vacío- del Sputtering.....	65
Figura 3.9: Difracción de rayos x producida por un cristal.....	69
Figura 3.10: Técnica de difracción de rayos x con la configuración Bragg-Bretano ($\theta-2\theta$).70	
Figura 3.11: Preparación de las muestras y montaje de las muestras en el equipo de espectrometría infrarroja.....	73
Figura 3.12: Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM, más interacciones haz de electrones – muestra.....	74
Figura 3.13: Sistema de medición y adquisición de datos de RT, MR y curvas de IV.....	75
Figura 3.14: Método de medición de las cuatro puntas.....	76
Figura 3.15: Electroimán (izquierda) y criostato (derecha) del grupo FISBATEM.....	76
Figura 3.16: Dedo frio (+ Dewar) en medio del electroimán, vista lateral y superior.....	76
Figura 3.16: Equipos utilizados para la medición de la resistencia en función de la temperatura, de magnetorresistencia, de curvas corriente-voltaje.....	77
Figura 4.1.1: Patrón de difracción de rayos x para TiO_2 de referencia. Base de datos Kristallographie : Horn, M.; Schwerdtfeger, C. F.; Meagher, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures 136 (1972) 273-281.....	81
Figura 4.1.2: Patrón de difracción de rayos x para TiO_2 de referencia. Base de datos polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature The Canadian Mineralogist 17 (1979) 77-85.....	82
Figura 4.1.3: Fases del dióxido de titanio más representativas.....	82

Figura 4.1.4: Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $Ti_{1-x}V_xO_2$ con $x=0.03$, $x=0.05$ y $x=0.08$ respecto a la referencia TiO_2 a $T=550^\circ C$.	83
Figura 4.1.5 Corrimiento del espectro para la muestra en bloque fase anatasa y con concentración de vanadio $x=0.05$.	84
Figura 4.1.6. Difractograma del TiO_2 dopado con oxido de vanadio con tratamiento térmico en atmosfera controlada de argón para $x=0.05$.	85
Figura 4.1.7: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 3%.	86
Figura 4.1.8: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 5%.	87
Figura 4.1.9: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 8%.	87
Figura 4.1.10: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase rutilo con porcentaje de vanadio de 5% (pentóxido de vanadio).	89
Figura 4.1.11: Espectro IR para el TARGET según la muestra en material en bloque $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ sinterizada a $850^\circ C$.	91
Figura 4.1.12: Espectro IR para el TARGET según la muestra en material en bloque $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ sinterizada a $850^\circ C$ en todo el rango de IR.	92
Figura 4.1.13: Espectro IR para la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ en fase rutilo.	92
Figura 4.1.14: Espectro IR para la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ en fase rutilo.	93
Figura 4.1.15: Espectros tomado para una muestra con Kbr en acetona.	94
Figura 4.1.16: Espectro IR correspondiente al pentóxido de vanadio.	95
Figura 4.1.17: Deconvolución del pico relevante en el espectro IR del target del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$.	96
Figura 4.1.18: Deconvolucion del pico relevante en el espectro IR la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$.	97
Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo con una resolución de $10\mu m$.	98

Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo con una resolución de $5\mu m$	99
Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase anatasa con una resolución de $10\mu m$	99
Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase anatasa con una resolución de $5\mu m$	100
Figura 4.1.20 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ ($x=0.05; 0.125; 0.2$) en fase rutilo y para $x=0.05$ fase anatasa a un campo de 200 Oe con uso de dióxido de vanadio como precursor primario.....	102
Figura 4.1.21 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ fase rutilo con $x=0.08$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.....	103
Figura 4.1.22 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ fase anatasa con $x=0.08$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.....	104
Figura: 4.1.23 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ fase rutilo con $x=0.05$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.....	105
Figura 4.1.24: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- $Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$ fase rutilo.....	107
Figura 4.1.25: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- $Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$ fase anatasa.....	108
Figura 4.1.26: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo.....	108
Figura 4.1.27: Intercambio para el MnO con espines cantedos.....	110
Figura 4.1.29: Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H) isotérmicamente a 5K, 77K y 300K del sistema $Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$ fase rutilo.....	112
Figura 4.1.30: Magnetización (M) vs. Campo.....	113
Figura 4.1.31: Resistencia en función de la temperatura para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio.....	116

Figura 4.1.32: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los datos R-T.....	116
Figura 4.1.33: Resistencia en función de la temperatura para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con un pequeño campo aplicado en forma transversal.....	117
Figura 4.1.34: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los datos R-T con un campo aplicado de $0.2T$	118
Figura 4.1.35: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=150K$	120
Figura 4.1.36: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=200K$	121
Figura 4.1.37: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=220K$	122
Figura 4.1.38: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados transversalmente a un valor de $T=200K$	124

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.1: Definiciones y unidades magnéticas en el sistema CGS.....	6
Tabla 2.1.2: Equivalencias entre unidades magnéticas.....	7
Tabla 2.1.3: Definiciones y unidades magnéticas en el sistema MKS.....	8
Tabla 2.1.4: Susceptibilidades magnéticas de algunos materiales diamagnéticos.....	11
Tabla 2.1.5: Momentos atómicos de hierro, cobalto y níquel.....	25
Tabla 2.1.10 Materiales antiferromagnéticos BCC: cúbica centrada en el cuerpo, CC: cúbica compleja, FCC: cubica centrada en las caras, R: romboedral, BCT: tetragonal centrada en el cuerpo, HL: capas hexagonales.....	30
Tabla 2.1.13: Datos magnéticos de algunas ferritas y el hierro metálico.....	33
Tabla 2.1.17: Propiedades típicas de algunos materiales magnéticos blandos y duros importantes.....	36
Tabla 2.2.7: Cantidades eléctricas y unidades.....	48
Tabla 2.2.9: Resistividades típicas para varios tipos de materiales.....	50
Tabla 3.1: Parámetros utilizados para la fabricación de películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ dopado con vanadio sobre sustratos de vidrio.....	67
Tabla 3.2: Variables de la fabricación de películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ dopado con vanadio.....	68
Tabla 4.1.1: Cálculo de porcentajes de precursores.....	80
Tabla 4.1.2. Resultados de los parámetros de red de los difractogramas con un porcentaje de vanadio de acuerdo al refinamiento rietvel realizado para cada una de ellas.....	88
Tabla 4.1.3. Resultados de los parámetros de red de los difractogramas con el 5% de porcentaje de vanadio, utilizando como precursores VO_2 y V_2O_5	90
Tabla 4.1.4: Valores determinados por la linealización de las curvas $\ln(R)$ y $1/T$ para las muestras del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campo aplicado y sin campo aplicado.....	117

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los avances tecnológicos apuntan hacia la creación de nuevos dispositivos que favorecen el ahorro de energía y la rápida respuesta de estos frente a diferentes estímulos. Lo que hoy se conoce como nanociencia está fuertemente relacionada con el nacimiento de la Espíntrónica, que está íntimamente ligada a una nueva electrónica en la cual es el espín del electrón la base para la construcción de sensores, memorias y válvulas de espín. Es así como los semiconductores magnéticos diluidos (DMSs), en particular, aquellos denominados “III-V” y “II-VI” semiconductores compuestos, han sido extensamente estudiados debido a sus interesantes propiedades magnéticas, ópticas, magneto-ópticas y a sus propiedades de transporte magnético. Lamentablemente, la mayor parte de estos DMSS tienen temperaturas de Curie relativamente bajas (TC), reduciendo su utilidad práctica [1].

Metales de transición que son utilizados como dopantes de óxidos semiconductores (como el caso del Vanadio dopando el Dióxido de Titanio) parecen ser los candidatos más prometedores para usos prácticos; estos materiales han sido estudiados extensivamente generando varios reportes de ferromagnetismo a temperatura ambiente en estos sistemas [2]. Sin embargo, una cantidad apreciable de estudios indican que el ferromagnetismo a temperatura ambiente puede ser atribuida a la precipitación de los llamados racimos (clusters) magnéticos o bien se puede explicar el fenómeno mediante la creación de fases magnéticas secundarias. De otra parte, hay informes que sugieren la ausencia de estos clusters magnéticos o fases secundarias y apoyan el origen *intrínseco ferromagnético* [3]. Es así como el origen del ferromagnetismo a temperatura ambiente en los DMSs se ha convertido en un asunto que continúa en discusión y que sigue siendo en la comunidad científica uno de los más polémicos.

Las películas crecidas a partir de óxidos dopados con Tm (metales de transición), presentan propiedades ferromagnéticas, aunque con débiles procesos de conducción o aún casi aislantes [4-5]. El mecanismo de cambio de los niveles $sp - d$ entre los portadores sp itinerantes y los estados d locales de los elementos dopantes, en este caso elementos de TM son inaplicables. El doble mecanismo de cambio entre los estados de d de elementos de TM es otro candidato posible para inducir el ferromagnetismo en el óxido magnético. Sin embargo, en muchos casos la concentración de bajo dopaje y el único estado de valencia de elementos magnéticos han sido observados para excluir el doble mecanismo de cambio [6-7].

Además del efecto de dopaje magnético, se han propuesto las vacancias de oxígeno como defectos que juegan un papel importante en el origen magnético para el óxido DMSs. Experimentalmente, los puestos vacantes de oxígeno podrían ser fácilmente generados durante varios procesos de crecimiento de película delgadas debido a los ambientes vacíos.

Es así como en el presente trabajo se pretendió avanzar en el fuerte estudio del ferromagnetismo a temperatura ambiente mediante la fabricación de películas delgadas del sistema TiO_2 dopado con Vanadio (V), utilizando la técnica Pulverización Catódica, Magnetron *Sputtering* RF. En principio, se realizó una etapa de sinterización del material en bloque policristalino TiO_2 puro y dopado con diferentes concentraciones de vanadio con $x=0.03, 0.05, 0.08$ y 0.1 por el método de reacción de estado sólido de los óxidos precursores de alta pureza: TiO_2 (99.99%) y V_2O_5 (99.96%). Las muestras fueron sometidas a diferentes perfiles térmicos dado el cambio de fase que se ha reportado en el TiO_2 a una temperatura de aproximadamente $T= 750^\circ C$ como se pudo corroborar mediante los DRXs realizados al material en bulk, la sinterización de este se realizó a $T= 550^\circ C, 650^\circ C, 750^\circ C$ y $850^\circ C$ en atmósfera de aire durante 8 horas y posteriormente caracterizadas estructural, composicional y magnéticamente, para determinar la mejor concentración de vanadio en el sistema TiO_2 y de esta manera poder fabricar el target que finalmente se empleó para el crecimiento de las películas. A partir del target compuesto de $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$

se fabricaron las películas delgadas sobre sustratos amorfos como el vidrio y cristalinos como Si, Cuarzo y alúmina Al_2O_3 . Las películas depositadas fueron caracterizadas composicionalmente mediante la técnica FTIR que dispone la Universidad del Cauca, además se realizaron medidas magnéticas mediante curvas de magnetorresistencia en función del campo en el laboratorio de física de bajas temperaturas FISBATEM.

MARCO TEORICO

CONCEPTOS BASICOS DE CAMPOS MAGNÉTICOS Y UNIDADES

Ya en 1820, Ampere descubrió que un campo magnético es producido por una carga eléctrica en movimiento. Él mostró que el campo magnético depende de la forma del circuito. La fuerza sobre una carga eléctrica no depende solamente de su posición, sino también de su estado de movimiento [8]. De esta manera, dicha entidad física es expresada como el resultado de dos entidades vectoriales que son: la fuerza eléctrica debida a un campo eléctrico \vec{E} y la fuerza magnética que está directamente relacionada con la velocidad a la cual esta se desplaza. Así, se define también el flujo magnético, el cual es el resultado del producto escalar de la densidad de campo por un elemento superficial o como el fenómeno de inducción en el cual la rata de cambio genera una fuerza inducida.

El Momento Dipolar Magnético m producido por una pequeña espira de corriente I , es definida como la corriente por el vector Área de la misma. Dentro de los átomos de un material magnético se producen *momentos dipolares magnéticos* generados por la acción de los electrones al girar en sus orbitas alrededor del núcleo. Adicionalmente los electrones, aún cuando no estén orbitando, tienen un Momento Dipolar de carácter Intrínseco denominado *spin*[9]. El *spin* es un efecto cuántico-relativista que no tiene análogo en la Física clásica aunque su nombre se deriva o fue pensado a partir de asumir que el electrón era una esfera cargada girando alrededor del núcleo, por lo que se denominó *spin* que significa giro; sin embargo como se mencionó anteriormente, este modelo clásico no se adapta a los hechos experimentales, ya que en la actualidad se reconoce al electrón como una de las “partículas elementales” del universo y no existen

evidencias de que tengan estructura interna ni tamaño. Además no explica los valores discretos (cuánticos) de su Momento Magnético.

Clásicamente podemos modelar todos los *momentos dipolares magnéticos*, orbitales y de SPIN, como si fueran producidos siempre por corrientes, es decir, podemos simular el efecto magnético de cada átomo como un pequeño Momento Dipolar Magnético m [9]. Debido a la composición química y a la agitación térmica, cada átomo tiene diferente momento magnético y en direcciones aleatorias, en ese caso m representa el promedio macroscópico de todos los átomos. El momento magnético debido al *spin* es una cantidad fundamental conocida como, *el magnetón de Bohr* (μ_B):

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi mc} = 0.927 \times \frac{10^{-20} \text{ erg}}{Oe} \quad (1.1)$$

Donde e y m son la carga y masa del electrón, \hbar la constante de Planck y c la velocidad de la luz. Además de los momentos magnéticos mencionados anteriormente es necesario tener en cuenta que existen dos fuentes más que contribuyen al momento magnético total, el primero está relacionado con el momento orbital inducido en un campo magnético aplicado y el segundo hace referencia al momento de spin nuclear, sin embargo cuando se hace referencia al comportamiento magnético macroscópico de un sólido, se considera comúnmente el momento magnético electrónico pues su valor es considerablemente superior a la magnitud del momento magnético nuclear [9]. Además, en compuestos magnéticos de metales de transición como es el caso del vanadio, el momento orbital nuclear es prácticamente despreciado, pues en este tipo de materiales el momento magnético es proporcionado principalmente por el *spin* electrónico debido justamente a los electrones desapareados que estos poseen en la capa d [5].

De esta forma la magnetización de un material depende fuertemente de la alineación de los momentos magnéticos, aumentando o disminuyendo según la orientación de estos y haciendo que ciertos tipos de materiales presenten mejores propiedades magnéticas que otros. De esta manera el análisis sobre un estado de magnetización de un material se hace en función de sus propiedades macroscópicas del material en bulk.

Tabla 2.1.1: Definiciones y unidades magnéticas en el sistema CGS [9]

Parámetro	UNIDADES (CGS)	Definición
H	Oesterd (Oe)	Intensidad de campo Magnético. Campo Aplicado
M	emu/cm ³	Intensidad de Magnetización o Magnetización El momento magnético por unidad de volumen $M = \frac{m}{v}$ m =Momento magnético ; v = Volumen emu= Unidades Electromagnéticas = erg/Oe
4πM	Gauss (G)	
σ	emu/g	Magnetización Específica $\sigma = \frac{m}{w} = \frac{m}{\rho v} = \frac{M}{\rho}$ w = Masa; ρ= Densidad.
B	Gauss (G)	Inducción Magnética. B= 4πM+ M
Φ	Maxwell	Flujo Magnético. $\Phi = BA$ A= Área de la sección atravesada por el campo B.

χ	$\frac{emu}{Oe\ cm^3}$	Susceptibilidad Magnética. $\chi = \frac{M}{H}$
χ_{Molar}	$\frac{emu}{Oe\ g\ mol}$	$\chi_{Molar} = \chi_{Max} W$ W=Peso molecular
k	Sin dimensiones	Susceptibilidad Volumétrica $k = 4\pi\chi$
μ	Sin dimensiones	Permeabilidad Magnética. $\mu = \frac{B}{H}$ μ_r = Permeabilidad Relativa $\mu_r = \mu_o$ μ_o = Permeabilidad en el vacío. En el CGS $\mu_o = 1$ Relación Permeabilidad- Susceptibilidad Magnética $\mu = 1 + 4\pi\chi$

Tabla 2.1.2: Equivalencias entre unidades magnéticas.

Parámetro	MKS	CGS
H	$1\ A/m$	$4\pi \times 10^{-3}\ Oe$
B	$1\ Wb/m^2 = 1\ T$	$10^4\ G$

M	1 Wb/m^2	796 emu/cm^3
Φ	1 Wb	10^8 maxwells

Tabla 2.1.3: Definiciones y unidades magnéticas en el sistema MKS [9]

Parámetro	UNIDADES (MKS)	Definición
H	A/m (Ampere/metro)	Intensidad de campo Magnético. Campo Aplicado
M	A/m (Ampere/metro)	Intensidad de Magnetización o Magnetización El momento magnético por unidad de volumen $M = \frac{m}{v}$ $m = \text{Momento magnético ; } v = \text{Volumen}$
B	Tesla (T)	Inducción Magnética. $B = \mu_0(H + M)$ $1 \text{ Tesla} = 1 \text{ Weber/m}^2 = 1 \text{ Wb/m}^2$
Φ	Weber (Wb)	Flujo Magnético. $\Phi = BA$ $A = \text{Área de la sección atravesada por el campo B.}$
χ	Sin dimensiones	Susceptibilidad Magnética. $\chi = \frac{M}{H}$

k	Wb/Am	Susceptibilidad Volumétrica $k = 4\pi\chi$
μ	Henry/m (H/m)	Permeabilidad Magnética. $\mu = \frac{B}{H}$ $\mu_r =$ Permeabilidad Relativa $\mu_r = \mu / \mu_o$ Relación Permeabilidad- Susceptibilidad Magnética $\mu = \mu_o(1 + \chi)$

TIPOS DE MAGNETISMO

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. Existen muchas formas de comportamiento magnético o tipos de magnetismo: el ferromagnetismo, el diamagnetismo y el paramagnetismo; esto se debe precisamente a las propiedades magnéticas de los materiales, por eso se ha tratado de construir una clasificación respectiva de estos, según su comportamiento ante un campo magnético inducido, como sigue:

DIAMAGNETISMO

Los momentos magnéticos de todos los electrones se orientan de tal manera que se cancelan unos con otros, teniendo como resultado un átomo con momento magnético

neto completamente nulo. Esta condición es la que conduce al concepto de *diamagnetismo*.

El material diamagnético posee un tipo de magnetismo que se conoce como “magnetismo negativo” porque presentan una susceptibilidad negativa. Incluso aunque este compuesto por átomos que no tienen ningún momento magnético neto como se mencionó anteriormente, este tipo de materiales presenta una reacción de un modo particular frente a un campo aplicado. La teoría clásica (no mecánica cuántica) fue en principio resuelta por el físico francés Paul Langevin (1872-1946) y publicado en un notable trabajo hacia el año de 1905 [8]. Fue justamente Langevin quien refinó y planteó algunas ideas cuantitativas que antes habían sido adelantadas por Ampère y por el físico alemán Wilhelm Weber (1804-1891), aclarando que las propiedades que se pueden apreciar en los materiales diamagnéticos son el resultado de que los electrones giren alrededor de los átomos, de esta forma todos los materiales presentan un cierto grado de diamagnetismo.

La teoría considera que el efecto de un campo aplicado sobre una sola órbita de electrones debe reducir la corriente efectiva en esta, y así producir un momento magnético que se opone al campo aplicado. De acuerdo a la ley de Lenz, para la inducción magnética, el momento inducido se opone al campo aplicado y como resultado cada átomo reorienta los momentos para cancelar el campo aplicado adquiriendo un momento negativo. Este efecto es sumado sobre todos los electrones en el átomo, y cada átomo es considerado independiente de los otros. Los valores de susceptibilidad diamagnética calculados de este modo generalmente coinciden con los valores experimentales, lo que sugiere que el modelo es al menos cualitativamente correcto, además como se puede apreciar en la expresión a continuación, las variables involucradas no tienen una variación apreciable con la temperatura y el signo indica el valor negativo que asume la susceptibilidad en sustancias diamagnéticas [5].

De la teoría clásica de Langevin, que coincide con el resultado de la teoría cuántica del diamagnetismo, se llega a la expresión:

$$\chi = -\left(\frac{N\rho}{A}\right)\frac{e^2 Z \overline{R^2}}{6mc^2} \quad (1.2)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética, N es el número de Avogadro, ρ es la densidad, A es el peso atómico, e la carga del electrón, Z es el número de electrones, $\overline{R^2}$ es el radio promedio de los cuadrados de varios radios orbitales, m es la masa del electrón y c la velocidad de la luz. En resumen el diamagnetismo no es más que un efecto del cambio de momento angular orbital producido al aplicar un campo magnético

El átomo de H en estado fundamental $1s$, posee un momento orbital $l = 0$, de manera que el momento magnético se debe sólo al spin electrónico, más un pequeño momento diamagnético inducido. El átomo de He en estado fundamental $1s^2$ tiene momento orbital y momento de spin nulos presentándose sólo momento diamagnético inducido. Los átomos con capas electrónicas llenas tienen momento de spin y momento angular nulos, por lo que los efectos paramagnéticos sólo se dan en átomos con capas incompletas [9].

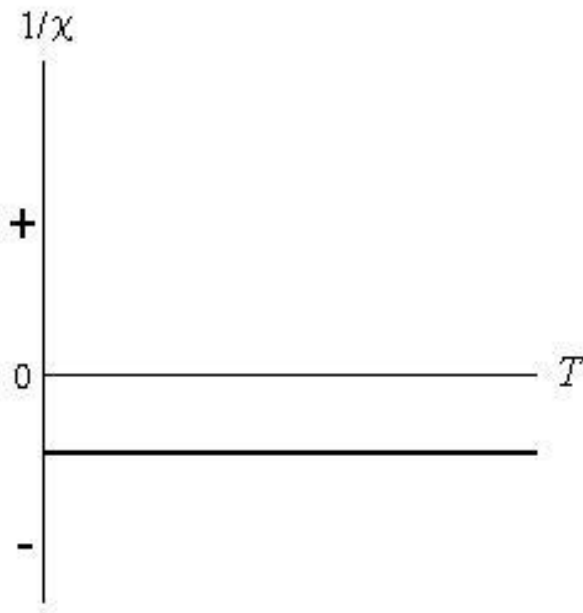


Tabla 2.1.4: Susceptibilidades magnéticas de algunos materiales diamagnéticos [16].

Material	χ (10^{-5})
He	-0.19
Ne	-0.72
Ar	-1.94
Kr	-2.80
Bismuto	-16.6
Carbón (diamante)	-2.1
Carbón (grafito)	-1.6

Figura 2.1.1: Comportamiento del inverso de la susceptibilidad al variar la temperatura en un material diamagnético

Plomo	-2.9
Mercurio	-2.6
Agua	-0.91

PARAMAGNETISMO

En un átomo, los únicos electrones que pueden contribuir al momento magnético total del átomo son los que están en capas incompletas, generalmente electrones de valencia, dado que en las capas electrónicas completas, el momento magnético orbital y de spin es cero. Como la mayoría de los átomos tienen capas incompletas, también tendrán momento magnético no nulo. Pero esto sólo es cierto para átomos libres, no para átomos dentro de una red cristalina, ligados entre sí por fuerzas de enlace. La razón es que la energía de canje de los electrones con átomos *vecinos* es normalmente mínima cuando sus spines están dispuestos de forma antiparalela y de ahí que el momento dipolar total de la molécula sea nulo.

En los cristales iónicos los electrones externos de un átomo son transferidos para completar la capa de su vecino, ambos iones tendrán capas electrónicas completas y tendremos un momento magnético nulo. Por tanto, el paramagnetismo sólo se dará en sólidos formados por átomos con capas incompletas, además de las ocupadas por electrones de valencia. Existen cinco grupos de elementos donde ocurre esto:

TEORÍA CLÁSICA DEL PARAMAGNETISMO

Las primeras medidas sistemáticas de susceptibilidad de varias sustancias en un amplio rango de temperatura fueron hechas por Pierre Curie y relatadas por él en 1895. Él encontró que la susceptibilidad era independiente de temperatura para materiales diamagnéticos, pero que esta variaba inversamente con el valor absoluto de la temperatura para materiales paramagnéticos:

$$\chi = C/T \quad (1.3)$$

Esta relación es llamada la ley de Curie, y C es la constante de Curie por gramo. Más tarde se mostro que la ley de Curie es sólo un caso especial de la ley más general que se conoce como:

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (1.4)$$

Esta es la denominada ley de Curie-Weiss. Donde θ es una constante, con las dimensiones de temperatura, para cualquier sustancia, e igual a cero para aquellas sustancias que obedecen la ley de Curie.

Las medidas de Curie sobre materiales paramagnéticos estuvieron sin la explicación teórica durante 10 años, hasta que Langevin en 1905 publicó la solución. El asumió un material paramagnético compuesto por moléculas y átomos, cada una con el mismo valor de momento magnético neto μ porque todos los momentos magnéticos orbitales y de espín de los electrones no se cancelan [8].

En la ausencia de campo aplicado la orientación al azar de los spines hace que se cancelen unos con otros de modo que el momento magnético neto sea cero. Así en presencia de un campo magnético aplicado, la tendencia de los momentos magnéticos individuales es a alinearse con la dirección de este. Sin embargo existen ciertas fuerzas que se oponen a la orientación natural de los momentos atómicos, la más común de ellas, los procesos de agitación térmica que impiden la orientación y hacen del sistema, un sistema con momentos magnéticos orientados al azar. El resultado será entonces un alineamiento parcial en la dirección del campo y una pequeña susceptibilidad positiva. El efecto de incrementar la temperatura es aumentar el número de los momentos magnéticos orientados al azar y disminuir la susceptibilidad [6].

Consideremos una unidad de volumen que contiene n átomos, cada una con un momento magnético. Cuantitativamente, cada átomo en un campo magnético posee una energía potencial E_p :

$$E_p = -\mu H \cos \theta. \quad (1.5)$$

De esta manera haciendo un análisis detallado, examinando la probabilidad relacionada con la constante de Boltzman y desarrollando la integral que surge del momento magnético total, se tiene que:

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (1.6)$$

Donde $a = \mu H / kT$, k es la constante de Boltzman. Esta expresión es llamada función de Langevin o $L(a)$, que en forma de series está dada como:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (1.7)$$

La función $L(a)$ tiende a 1 cuando a es muy grande, y para a muy pequeña tiende a una recta con pendiente $1/3$. De esta manera se puede llegar a dos conclusiones, la primera hace referencia a que el estado de saturación del sistema se producirá cuando $a = \mu H / kT$ sea lo suficientemente grande. Lo anterior tiene un sentido físico importante porque con H bastante grande o con temperaturas bajas, o ambas, se reconoce la importancia que tiene la tendencia de alineación del campo con respecto al efecto térmico pues logra vencer en una proporción importante el efecto de desorden por agitación térmica. Por otra parte cuando a es muy pequeña, la magnetización M varia linealmente con el valor de H , como podemos apreciar a adquiere un valor pequeño bajo condiciones normales, dando paso a comportamientos lineales de M y H [9]. De esta manera la expresión (1.6) toma la forma de la Ley de Curie como se puede ver a continuación:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (1.8)$$

Como $\chi = M/H$, entonces se tiene que:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3AkT} = \frac{C}{T} \quad (1.9)$$

Donde ρ es la densidad, N es el número de Avogadro y A corresponde al peso atómico.

La teoría de Langevin del paramagnetismo, que predomina sobre la ley de Curie está basada en la suposición de que los portadores individuales de momentos magnéticos (átomos o moléculas) del material no interactúan entre ellos. Muchos materiales paramagnéticos, sin embargo, no obedecen esta ley, estos obedecen la ley de Curie-Weiss, que se plantea de la siguiente manera:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.4)$$

Donde θ es una constante para cada sustancia, con dimensiones de temperatura. Si $\theta = 0$, entonces el material se comporta de acuerdo a la ley de Curie, pero los valores de θ pueden ser positivos o negativos. Si θ es positivo, el campo molecular refuerza al campo aplicado con el fin de alinear en forma paralela los momentos magnéticos atómicos, por lo tanto la susceptibilidad se hace mayor. Si θ es negativo, el campo molecular se opone al campo aplicado y tiende a disminuir la susceptibilidad como se muestra en la figura a continuación.

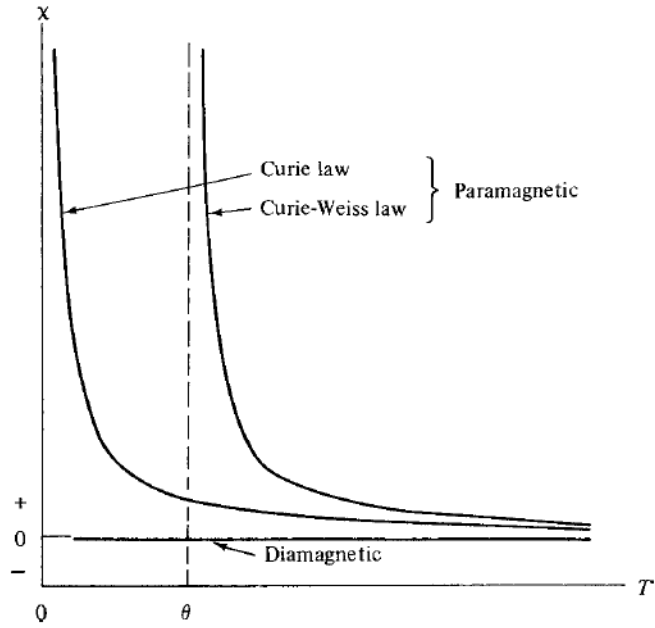


Figura 2.1.2: Susceptibilidad en función de la temperatura para los materiales diamagnéticos y los paramagnéticos que se comportan según la Ley de Curie y según la ley de Curie-Weiss [9].

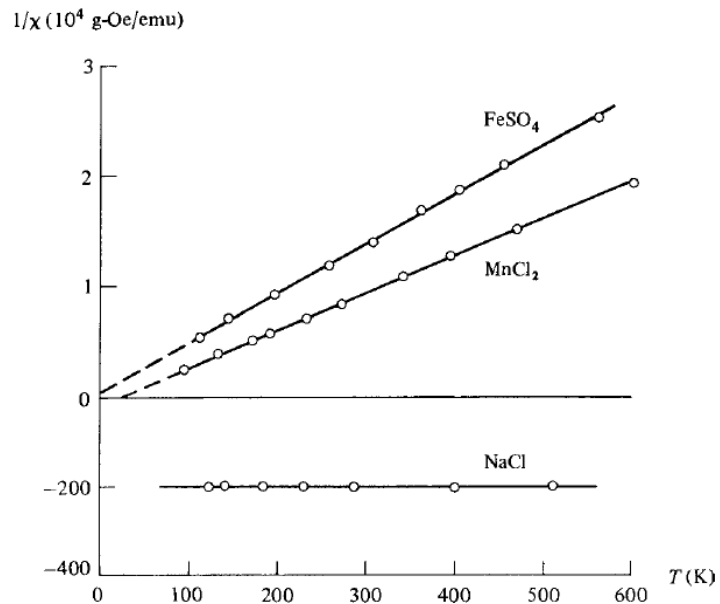


Figura 2.1.3: Inverso de la Susceptibilidad en función de la temperatura para un material diamagnético y dos materiales paramagnéticos [9].

En 1907 Pierre Weiss, señaló que este comportamiento podría entenderse porque los momentos elementales interactúan unos con otros. El sugirió que esta interacción podía ser expresada en términos de un campo interno ficticio, el cual denominó campo molecular H_m y el cual actúa en adición al campo externo aplicado H . Este campo molecular es proporcional a la magnetización del material y se relacionan entre si por medio de la constante de campo molecular de modo que:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M}{H + \gamma M} \quad (1.10)$$

De lo anterior se entiende que el campo total que actúa en el material no es más que la suma del campo aplicado y el campo ficticio que denominó Langevin de la siguiente forma

$$H_T = H + H_m$$

De esta forma la ley de Curie puede ser escrita como:

$$\chi_m = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T}. \quad (1.11)$$

TEORÍA CUÁNTICA DEL PARAMAGNETISMO

Aunque las conclusiones más importantes de la teoría clásica son modificadas por la mecánica cuántica, estas diferencias no son tan radicales. De esta manera se encontrarán mejoras entre lo que expone el experimento y la teoría.

Uno de los principios más importantes es que *la energía de un sistema no es continuamente variable*. Esto quiere decir que cuando existen ciertos cambios, el sistema tiende a modificarse pero sólo en cantidades discretas, llamado *CUANTOS DE ENERGIA*. De

otro lado si la energía de este no es más que una función del ángulo, dicho ángulo también cambia en valores discretos.

El postulado central de la mecánica cuántica es que la energía de un sistema no es una variable continua; cuando esta cambia, debe hacerlo en cantidades discretas. Si la energía de un sistema es función de un ángulo, entonces el ángulo también cambia en valores discretos de tal forma que μ no puede estar en cualquier ángulo con respecto al campo. En la teoría cuántica, μ está restringido a ciertos valores definidos μ_1, μ_2, \dots , de tal forma que no están permitidos valores intermedios. Esta importante restricción es denominada espacio de cuantización y se ilustra de manera esquemática en la figura 2.1.4, donde las flechas indican los momentos atómicos. En la parte (a) se muestra la explicación clásica donde los momentos pueden tener cualquier dirección; Por otra parte en la sección (b) y (c) se ilustran las dos posibilidades cuánticas, en las que los momentos están restringidos a dos y cinco direcciones, respectivamente.

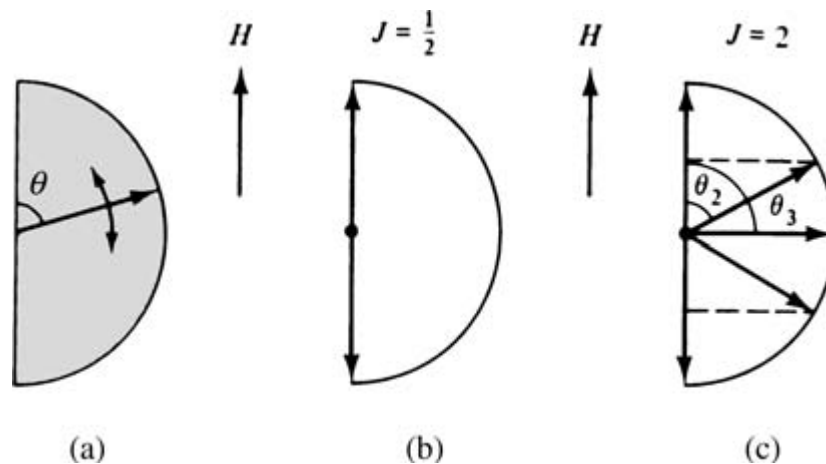


Figura 2.1.4: Espacio de cuantización: (a) Explicación Clásica, (b) y (c) Dos posibilidades Cuánticas.

Las reglas que gobiernan el espacio de cuantización por lo general son expresadas en términos del momento angular y no del momento magnético orbital. Por lo tanto debemos considerar la relación entre los dos, es decir, entre el momento orbital y el momento debido al spin.

En un átomo compuesto por muchos electrones, el momento angular que resulta a partir de las distintas configuraciones de las que se obtiene el momento angular neto del átomo (que está directamente relacionado con el número cuántico L) es sumado con el momento de spin de todos los electrones (asociado al número cuántico S), dando el resultado del momento magnético angular del átomo (relacionado con el número cuántico orbital J), usualmente llamado momento efectivo μ_{eff} , y se expresa de la siguiente manera:

$$\mu_{eff} = g \left(\frac{e\hbar}{4\pi mc} \right) \sqrt{J(J+1)} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.12)$$

Donde g es el factor de división espectroscópico o factor g ; con $g=1$ para el orbital, $g=2$ para el *spin*. El número cuántico J es la combinación del momento orbital y de *spin*.

Asumiendo que g y J son conocidos para los átomos involucrados, se puede calcular la magnetización total del material como función del campo y la temperatura de la siguiente manera:

$$M = n\mu_B (\tanh a')$$
(1.13)

Donde la cantidad $a' = \mu_H H / kT$ de la teoría cuántica difiere de la cantidad $a = \mu H / kT$ de la teoría clásica, en la definición del momento magnético neto μ del átomo. Porque μ_H es la componente cuantizada del momento magnético μ_{eff} . De forma análoga se llega a una expresión para la constante de Curie clásica:

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3Ak} \quad (1.14)$$

Donde N , es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) y k es la constante de Boltzman ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ o $1.3806 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$).

En general los materiales paramagnéticos son débilmente atraídos por las zonas de campo magnético intenso. Este comportamiento se observa frecuentemente en gases. Los momentos dipolares que se orientan en dirección al campo, tiene permeabilidades próximas a la unidad y su susceptibilidad es pequeña pero positiva. Este efecto desaparece al dejar de aplicar el campo magnético, es decir, que el paramagnetismo se produce cuando las moléculas de una sustancia tienen un momento magnético permanente. El campo magnético externo produce un momento que tiende a alinear los dipolos magnéticos en la dirección del campo, sin embargo al retirar el campo magnético aplicado los momentos magnéticos se reorientan al azar por efecto de la agitación térmica o este campo es compensado por el efecto de la temperatura.

Un ejemplo claro de materiales con propiedades paramagnéticas son las sales y los óxidos de tierras raras, los cuales presentan un alto carácter paramagnético. En estas sustancias las mediciones de la susceptibilidad y el factor g muestran que la contribución al momento magnético es principalmente debida a los orbitales. De hecho, los electrones en los niveles ($4f$) incompletos responsables del momento magnético se encuentran tan inmersos en el ion que los electrones de las capas externas los apantallan del campo cristalino de otros iones, y el momento orbital queda sin atenuarse.

FERROMAGNETISMO

No se había dado un progreso significativo hasta que Pierre Weiss en 1906 realizó avances en su hipótesis de campo molecular que conduce a la ley de Curie-Weiss de la cual se describe el comportamiento de muchos materiales paramagnéticos. En un material ferromagnético se puede ver como por encima de la temperatura de Curie T_c , este adquiere un comportamiento paramagnético de modo que su susceptibilidad está descrita por la ley antes mencionada y con un valor de Θ aproximadamente igual al valor de T_c . El valor de Θ es grande y positivo (por encima de los 1000K para el hierro), y así mismo es el coeficiente de campo molecular. Este hecho le permitió a Weiss establecer que un campo molecular actúa en un material ferromagnético por debajo y por encima de la

denominada temperatura de Curie y es capaz de magnetizar la sustancia hasta un punto de saturación aunque esta permanezca en ausencia de campo aplicado. La sustancia es entonces auto-saturada o magnetizada de forma espontánea. De lo anterior es preciso decir que aunque los esfuerzos por estudiar y explicar a fondo el comportamiento de estos materiales, la teoría en este punto está incompleta. En el caso del hierro por ejemplo que tiene una auto-magnetización por el hecho de que se pueda conseguir un pedazo de hierro en condiciones de desmagnetización [6].

Lo anterior se explica considerando que un material ferromagnético desmagnetizado está dividido en un número de pequeñas regiones llamadas dominios. Cada dominio está espontáneamente magnetizado en un estado de saturación de valor M_s , sin embargo las direcciones de magnetización de cada dominio son tales que el material estudiado como un todo, no posee un momento magnético neto. El proceso de magnetización será entonces convertir el espécimen de un material con multidominios magnetizados a una sustancia con una magnetización neta en la que cada uno de estos dominios apunte en la misma dirección del campo aplicado. Este proceso está esquemáticamente representado en la figura 2.1.5 en la que la línea punteada de la parte (a) incluye una parte de un cristal en el que se resaltan dos de sus dominios y el límite que los separa es denominado *pared de dominio*. De esta manera se tiene una configuración en la que los dos dominios están espontáneamente magnetizados en direcciones contrarias, de modo que la magnetización neta de esta parte del cristal es cero. En la parte (b), un campo H ha sido aplicado, haciendo que el dominio superior crezca a expensas del inferior según se muestra en el desplazamiento hacia abajo de la pared de dominio. En la parte (c) un campo es aplicado de modo que una componente de este es aplicada en la misma dirección del material y finalmente en la parte (d) la magnetización se produce de manera completa porque asume la misma dirección campo aplicado, dando como resultado, que el material alcance su estado de saturación. Durante todo este proceso no ha existido cambio alguno en la magnitud de la magnetización para ninguna región sino que se ha producido un cambio en la dirección del mismo [9].

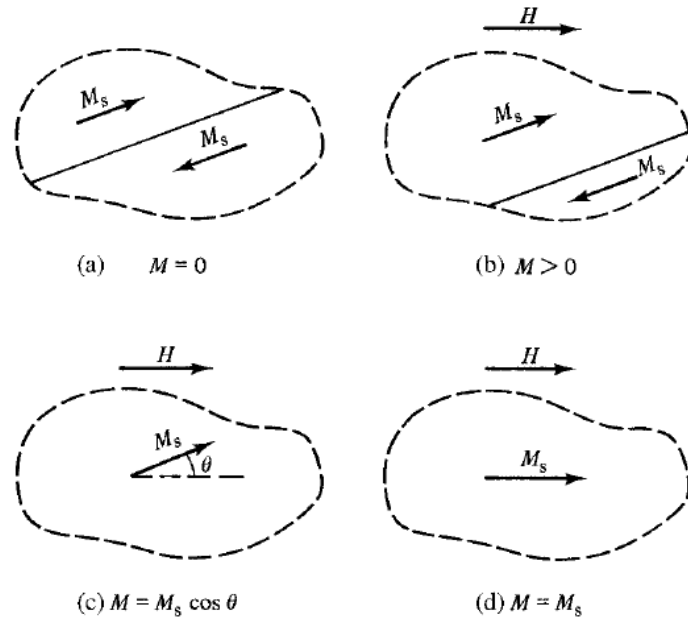


Figura 2.1.5 Proceso de magnetización de un material ferromagnético

La teoría de Weiss posee entonces dos postulados generales:

1. Magnetización Espontánea.
2. División del material en pequeñas regiones de igual propiedad denominadas dominios magnéticos.

El grupo de materiales conocidos como ferromagnéticos presentan propiedades magnéticas diferentes a las de los materiales diamagnéticos y los paramagnéticos. Estos, tienen una permeabilidad magnética mucho mayor a 1 y una susceptibilidad χ positiva y muy grande, del orden de 10^7 veces mayor que la susceptibilidad de los materiales paramagnéticos. Esto significa que el material tendrá un alto valor de magnetización al aplicar un campo magnético. Adicionalmente, tienen un momento magnético espontáneo incluso cuando se retira el campo aplicado. Estas propiedades son de gran importancia para la ingeniería y la electrónica. La existencia de un momento magnético espontáneo sugiere que los momentos magnéticos de cada átomo se arreglan de una manera regular, aunque no necesariamente de una forma simple.

En la teoría del campo molecular, además de examinar los efectos anteriormente mencionados de la aplicación de campos magnéticos, se hace alusión al comportamiento debido a variaciones en la temperatura. ¿Cómo varía la magnetización con cambios en la temperatura, y a qué temperatura el material cambia a un comportamiento netamente paramagnético?

Para responder a estas preguntas, se debe entonces considerar a (de la ecuación de Langevin) como una variable en lugar de pensar en H_m , donde $a = \mu H/k$ es la variable que aparece en la teoría del paramagnetismo. Siguiendo la teoría de Weiss, se supone que la magnetización relativa viene dada por la función de Langevin:

$$\frac{M}{M_0} = L(a) = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad (1.15)$$

Cuando el campo aplicado es cero, tenemos entonces que:

$$a = \frac{\mu H_m}{kT} = \frac{\mu \gamma M}{kT} = \frac{\mu \gamma M}{kT} \frac{M_0}{M_0} \quad (1.16)$$

$$\frac{M}{M_0} = \left(\frac{kT}{\mu \gamma M_0} \right) a \quad (1.17)$$

M/M_0 es por lo tanto una función lineal con una pendiente proporcional a la temperatura absoluta. En la figura 2.1.6, la curva 1 es la función de Langevin y la línea 2 es un representación grafica de la Ecuación 1.17 para una temperatura T_2 . Su intersección en P da la magnetización espontánea alcanzada en esta temperatura, expresada como una fracción M_s/M_0 de la magnetización de saturación M_0 . Un aumento en la temperatura T_2 tiene el efecto de línea rotativa en sentido contrario a las agujas del reloj sobre el origen.

Esta rotación causa P y la magnetización correspondiente se desplaza hacia abajo y más abajo con respecto a la curva de Langevin. La magnetización espontánea desaparece en la temperatura T_3 cuando está es tangente a la curva de Langevin justo en el origen. T_3 es por tanto igual a la temperatura de Curie T_c . En cualquier temperatura más alta, como T_4 , la sustancia es paramagnética porque no es magnetizada de forma espontánea.

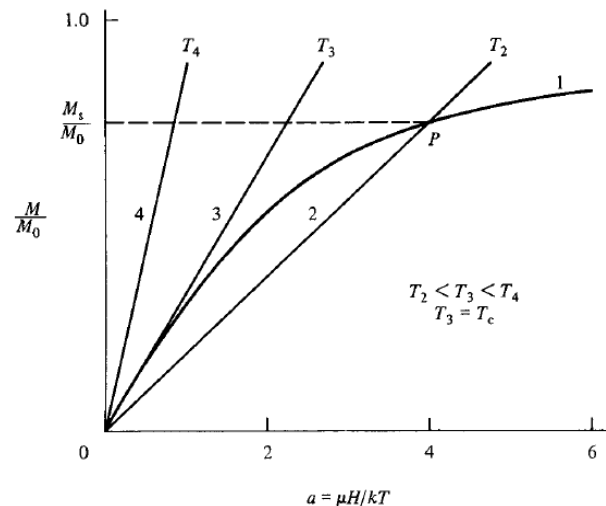


Figura 2.1.6. Efecto de la temperatura en la magnetización espontánea. La curva 1 hace referencia a la función de Langevin [6].

De esta manera se puede ver como los materiales ferromagnéticos presentan una transición de fase desde una que no posee un momento magnético macroscópico (paramagnetismo) a alta temperatura, a una fase a baja temperatura que muestra una magnetización espontánea aún sin presencia de campo magnético aplicado (ferromagnetismo), Fig. 2.1.7. El valor de la temperatura en la que ocurre la transición de fase magnética es denominada *temperatura de Curie* T_c , o temperatura crítica, y para valores de temperaturas mayores a T_c , la susceptibilidad del material obedece a la ley de Curie-Weiss, con un valor aproximadamente igual a T_c . Para $T < T_c$, la relación entre magnetización M y el campo aplicado H se hace más compleja como se muestra en la figura y el comportamiento se atribuye usualmente a los llamados clusters de spín, estos son pequeños grupos de átomos que permanecen paralelos y que se van atenuando a medida que la temperatura se incrementa hasta llegar al estado en el que existe una

matriz de espines completamente desalineados y que constituyen lo que se conoce como un verdadero material paramagnético. En el estado ferro, la susceptibilidad magnética no es constante. De aquí que el análisis del comportamiento ferromagnético se hace por medio de la relación entre la magnetización y la temperatura y/o entre la magnetización y el campo aplicado según muestre el material en estudio.

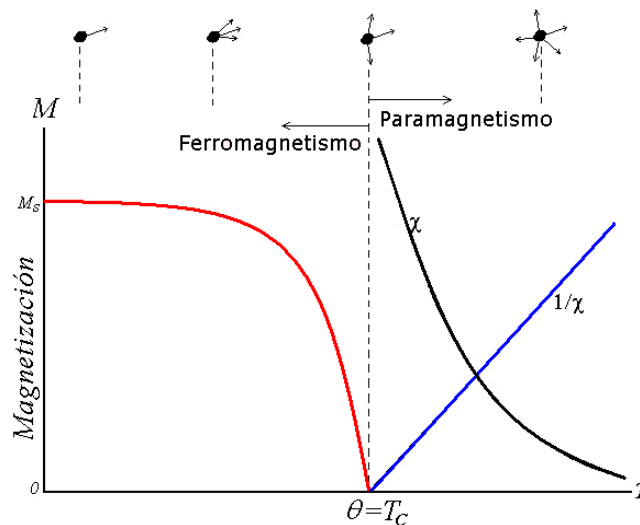


Figura 2.1.7: Curvas de magnetización, susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferromagnético. En la parte superior se observa el proceso de magnetización por la orientación de los momentos magnéticos de los dominios.

Los elementos ferromagnéticos más importantes son el Fe, Co y Ni, estos son metales de transición y tienen electrones desapareados en el nivel 3d (Tabla 2.1.5) los *spines* de estos electrones orientan paralelamente los *spines* de los átomos adyacentes a través de los electrones libres por el fenómeno de magnetización espontánea.

Tabla 2.1.5: Momentos atómicos de hierro, cobalto y níquel[13].

Átomo	Número de electrones	Electrones 3d desapareados	Configuración electrónica de orbitales 3d u= <i>spin</i> up, d= <i>spin</i> down	Ms, magnetización de saturación (emu/g)

Fe	26	4	u d	u	u	u	u	221.9
Co	27	3	u d	u d	u	u	u	162.5
Ni	28	2	u d	u d	u d	u	u	57.50

De otro lado la teoría de Weiss del campo molecular no dice nada sobre el origen físico de este campo. Sin embargo, la hipótesis de que H_m es proporcional a la magnetización existente implica que el fenómeno es cooperativo. Así, si el grado de alineación de espín en una región particular del cristal es mayor, mayor será la fuerza que tiende a alinear cualquier espín en la misma región [10]. La naturaleza cooperativa del fenómeno es claramente mostrada por la forma en que la magnetización específica decrece con el ascenso de la temperatura, Fig. 2.1.7. Cerca del cero absoluto, la disminución de esta es muy leve, pero cuando la temperatura aumenta, la energía termal es capaz de invertir cada vez más la orientación de los espines, reduciendo la fuerza de alineación de los espines que aun se encuentran en dirección del campo. El resultado es la interrupción cada vez más rápida en la alineación, terminando en un completo desorden justo en el punto de Curie.

Finalmente es necesario adicionar que el origen físico del campo molecular no fue entendido hasta 1928, cuando Heisenberg mostró que es causado por *fuerzas de intercambio cuántico-mecánicas*. Es así como se deben entonces considerar las fuerzas de repulsión entre los electrones y las fuerzas de atracción entre ellos y los protones en el núcleo, sin embargo existe una fuerza que tiene evidentemente un carácter no clásico y que obedece al principio de exclusión de Pauli en el cual se explica cómo varia la fuerza dependiendo de la orientación, haciendo referencia a una fuerza “atractiva” en el caso en que los espines tienen orientaciones antiparalelas y poseen el mismo valor de energía, en el caso contrario la fuerza será de tipo “repulsiva” obedeciendo a una idea de origen electrostático en donde los electrones tenderán a apartarse [9].

TEORIA DE BANDAS

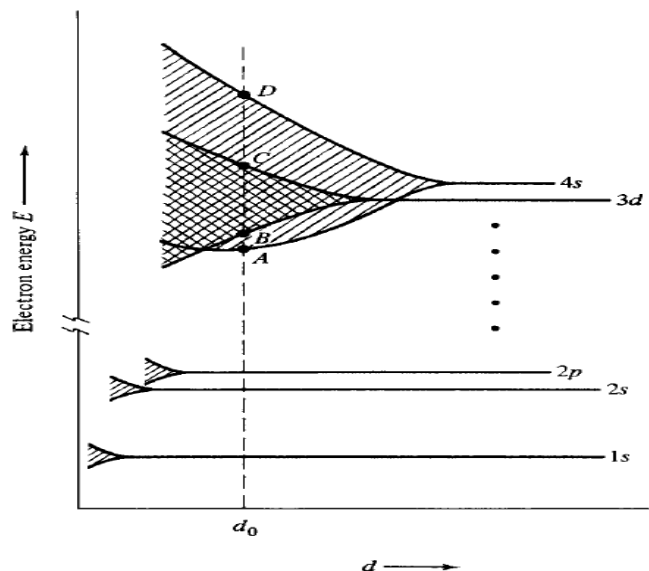
De acuerdo a la teoría de banda, la cual es una amplia teoría de la estructura electrónica de sólidos. Es aplicable no solamente a metales sino que también hace referencia a semiconductores y aislantes. Esto permite concluir acerca la variedad de propiedades físicas, por ejemplo, cohesivas, elásticas, térmicas, eléctricas, y magnéticas. Cuando la teoría de bandas es aplicada explícitamente a problemas magnéticos, es denominada, teoría colectiva de electrones. Este uso de teoría de bandas fue primero construida en 1933-1936 por E. C. Stoner y N. F. Mott en el Reino Unido y por Slater en los Estados Unidos [9].

Es así como en la estructura electrónica de átomos libres i.e., átomos localizados a grandes distancias el uno del otro, como en el caso de un gas monoatómico. Los electrones en tales átomos ocupan niveles de energía bruscamente definidos conforme al principio de exclusión Pauli. Este principio expone que dos electrones en el átomo no pueden estar en el mismo estado, es decir que los valores de sus cuatro números cuánticos deben diferir al menos en un número. Tres de estos números definen el nivel, mientras el cuarto define el espín del electrón (espín hacia arriba o hacia abajo). El principio Pauli por lo tanto puede ser enunciado de la siguiente manera: Cada nivel de energía en un átomo puede contener un máximo de dos electrones, y ellos deben tener espín opuesto.

El espectro óptico de un elemento es obtenido mediante su sometimiento a un arco eléctrico, en el que la temperatura del arco es tan grande que permite convertir cualquier elemento en un gas monoatómico.

Cuando los átomos se acercan para formar un sólido, las posiciones de los niveles de energía son ampliamente modificadas. Supongamos que dos átomos de hierro se acercan el uno al otro desde un gran distancia, cuando ellos están bien separados, sus niveles 1s, contienen cada uno dos electrones que tienen exactamente la misma energía. Cuando ellos se aproximan tanto que sus niveles de energía empiezan a superponerse, el principio Pauli se aplica entonces a los dos átomos como una unidad y los previene de tener un único nivel 1s que contiene 4 electrones; en cambio, el nivel 1s debe dividirse en dos

niveles con dos electrones en cada uno. Asimismo cuando N átomos se acercan para formar un sólido, cada nivel del átomo libre debe dividirse en N niveles, porque el principio de Pauli ahora se aplica al grupo entero de N átomos. Sin embargo, esta división es diferente para cada nivel como se indica en la *Figura 2.1.8*. En los elementos de transición, los electrones exteriores son el $3d$ y $4s$; estas nubes de electrones son las primeras en superponerse cuando los átomos se acercan, y los niveles correspondientes son los primeros en dividirse. Cuando la distancia interatómica d disminuye a d_0 , el valor de equilibrio para los átomos en el cristal, los niveles $3d$ son inmersos en una banda extendida desde B a C , y los niveles $4s$ son extendidos en una banda más amplia que la anterior, extendida de A a D , porque los electrones en el nivel $4s$ se encuentran más lejos del núcleo. En la misma distancia interatómica, sin embargo, los electrones mas internos ($1s$ y $2s$) están tan lo suficientemente lejos para tener mucho efecto el uno sobre el otro, teniendo un valor de división prácticamente nulo [9].



2.1.8: División de la energía electrónica con el decrecimiento de las distancias interatómicas [9].

Para resumir los resultados de las dos últimas secciones se pueden resaltar ciertos criterios para la existencia de ferromagnetismo en un metal:

1. Los electrones responsables deben estar en bandas parcialmente llenas para que pueda haber niveles de energía vacantes o disponibles para recibir electrones con spines antiparalelos.
2. Los átomos deben tener la distancia correcta entre ellos de modo que la fuerza de cambio pueda causar el alineamiento de los electrones d en un átomo con respecto a un átomo vecino.

ANTIFERROMAGNETISMO

Las Sustancias antiferromagnéticas tienen una pequeña susceptibilidad positiva y la variación de esta frente a la temperatura se produce de un modo peculiar. A primera vista, ellos podrían ser considerados como paramagnéticos anómalos. Sin embargo, un estudio más detallado ha mostrado que su estructura magnética es tan diferente que ellos merecen una clasificación diferente. La teoría de antiferromagnetismo fue desarrollada principalmente por Neel en donde aplicó la teoría molecular de campo de Weiss al problema.

El camino en el cual la susceptibilidad de un antiferro varía con la temperatura se muestra en la fig. 2.1.9. Con la disminución de la temperatura, la susceptibilidad aumenta, llegando a un máximo en una temperatura crítica denominada la temperatura Neel T_N . La sustancia tiene un comportamiento paramagnético por encima de T_N y antiferromagnético por debajo de esta. T_N a menudo está lejos y por debajo de la temperatura ambiente, de modo que puede ser necesario realizar medidas de susceptibilidad en rangos de temperaturas bastante bajas con el fin de descubrir si una sustancia, con comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, tiene también un comportamiento de carácter antiferromagnético. Los compuestos más comunes que presentan antiferromagnetismo son los compuestos iónicos: óxidos, sulfuros, cloruros, entre otros. Muchos de estos compuestos son ya conocidos y se presentan en la tabla 2.1.10 y son ampliamente usados en algunas aplicaciones computacionales que usan el intercambio de anisotropía o intercambio bias. La teoría de estos materiales es ampliamente examinada por su importancia industrial.

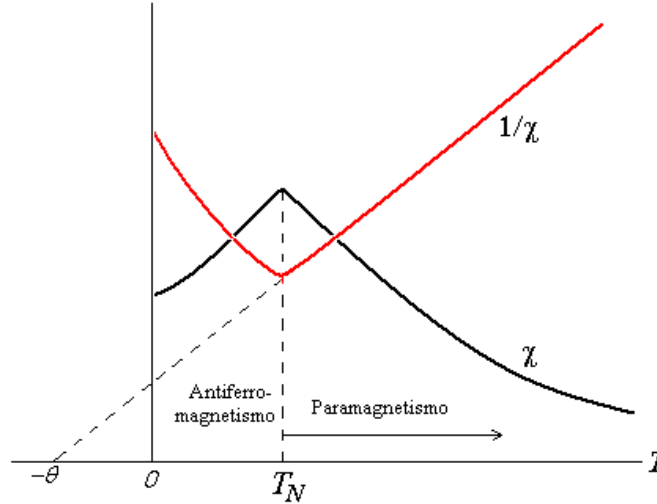


Figura 2.1.9: Variación de la susceptibilidad y el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.

De la figura anterior se puede apreciar que estos tipos de materiales obedecen a la Ley de Curie-Weiss pero con un valor negativo de Θ . Como este valor es proporcional al valor del coeficiente del campo molecular γ , el campo molecular H_m , en la región paramagnética se opone a la aplicación del campo H aunque este trate de alinear los momentos iónicos, H_m actúa en función de desalinearlos.

Por debajo de la temperatura crítica T_N , esta tendencia hacia un alineamiento antiparalelo de momentos magnéticos es suficientemente fuerte para actuar aun en ausencia de un campo aplicado, considerando que este comportamiento se lleva a cabo en rangos de temperatura, en los que no es importante el efecto térmico de desorden debido a dicha energía como es el caso de otros tipos de materiales.

Tabla 2.1.10 Materiales antiferromagnéticos [10]. BCC: cúbica centrada en el cuerpo, CC: cúbica compleja, FCC: cubica centrada en las caras, R: romboedral, BCT: tetragonal centrada en el cuerpo, HL: capas hexagonales.

Material	Tipo de red	$T_N(K)$	$\theta(K)$
Cr	BCC	310	-

<i>a-Mn</i>	CC	100	-
<i>MnO</i>	FCC	122	610
<i>CoO</i>	FCC	293	280
<i>FeO</i>	FCC	198	570
<i>NiO</i>	FCC	523	3000
<i>Cr₂O₃</i>	R	307	1070
<i>a-Fe₂O₃</i>	R	950	2000
<i>MnO₂</i>	BCT	84	-
<i>MnF₂</i>	BCT	67	80
<i>FeS</i>	HL	613	857

FERRIMAGNETISMO

Las sustancias ferromagnéticas exhiben una substancial magnetización espontánea a temperatura ambiente, justo como en los materiales ferromagnéticos, y este hecho los hace industrialmente importantes. Como en los ferromagnéticos, estos materiales poseen dominios magnéticos, y ellos exhiben el fenómeno magnético de saturación e histéresis. Su magnetización espontánea desaparece por encima de una temperatura crítica también denominada temperatura de Curie, y después de este valor el comportamiento del material es netamente paramagnético como se muestra en la fig. 2.1.12. Los ferrimagnéticos no fueron reconocidos en una clase aparte sino hasta 1948 [9].

Los materiales ferrimagnéticos más importantes son ciertamente los óxidos dobles de hierro y otros metales, estos son denominados ferritas (aunque no todas las ferritas son ferrimagnéticas). Las ferritas son compuestos iónicos, y sus propiedades magnéticas son debidas a los iones magnéticos que ellas contienen.

A temperaturas mayores a T_c los momentos magnéticos de los materiales ferrimagnéticos están orientados al azar, pero por debajo de T_c los momentos se alinean antiparalelos. A

diferencia de los antiferromagnéticos, estos momentos tienen diferente magnitud de modo que aparece una magnetización neta, sin embargo a nivel macroscópico se pueden considerar con magnetizaciones similares, aunque los materiales ferromagnéticos son en su gran mayoría metales mientras que los materiales ferrimagnéticos son no-metales como se mencionó anteriormente, Fig.2.1.11.

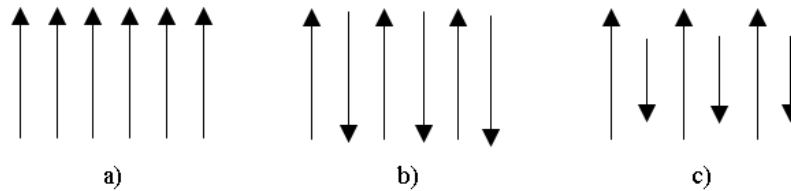


Figura 2.1.11: Alineamiento de momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo.

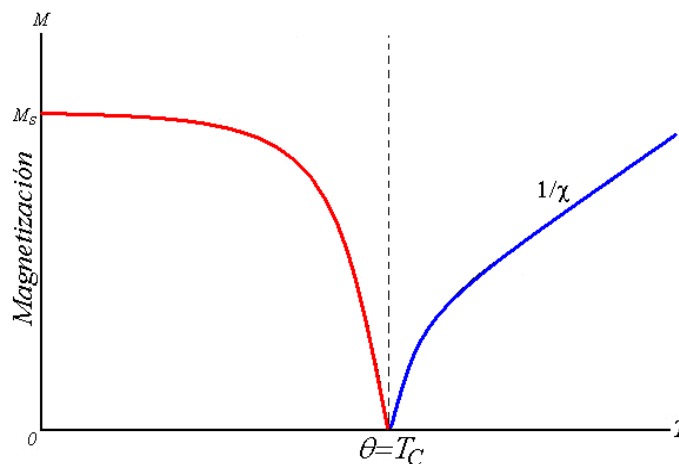


Figura 2.1.12: Curvas de magnetización e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferrimagnético.

Las ferritas magnéticas se dividen en dos grupos principales con diferentes estructuras cristalinas: Cúbica (Tabla 2.1.13) y Hexagonal.

Tabla 2.1.13: Datos magnéticos de algunas ferritas y el hierro metálico. [11]

Ferritas Cúbicas.	Parámetro de red: <i>a</i> (Amstrongs)	Densidad (g/cm^3)	[0°K] M_0 (emu/cm^3)	[20°C] M_s (emu/cm^3)	T_c (°C)
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8.50	2.00	560	400	300
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8.39	5.24	510	480	585
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8.34	5.38	300	270	585
Fe	2.87	7.87	1747	1714	770

CURVAS DE MAGNETIZACIÓN Y LAZOS DE HISTÉRESIS

En los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos existe una gran diferencia en lo que concierne al modo de magnetización. Si se aplica un campo hasta que el material alcanza el estado de saturación, el material se conoce como magnéticamente blando en el caso en que tenga un comportamiento como se muestra en la Fig 2.1.14 (a). En otros materiales donde se pueden requerir grandes campos y un valor de magnetización diferente como se muestran en la figura c, se denomina material magnéticamente fuerte. Algunas veces el material puede ser magnéticamente fuerte y blando, dependiendo de su condición física, la cual está fuertemente asociada con procesos térmicos [9].

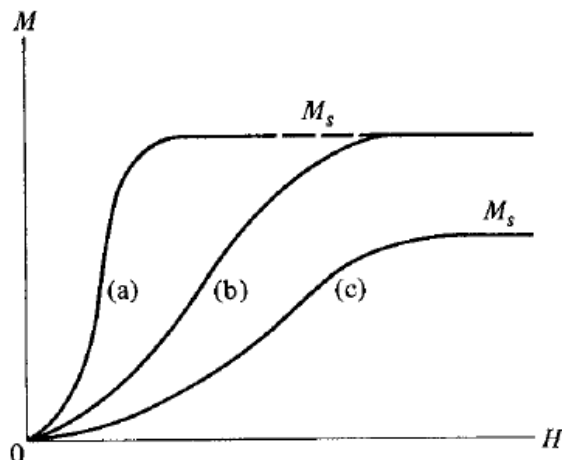


Figura 2.1.14. Magnetización de diferentes materiales [10].

Cuando un material ferromagnético, sobre el cual ha estado actuando un campo magnético, cesa la aplicación de éste, el material no anula completamente su magnetismo, sino que permanece un cierto magnetismo residual.

Para desmagnetarlo será precisa la aplicación de un campo contrario al inicial. Este fenómeno se llama HISTERESIS magnética, que quiere decir, inercia o retardo. Los materiales tienen una cierta inercia a cambiar su estado de magnetización. La figura 2.1.15 representa el llamado **CICLO DE HISTERESIS** (también lazo o bucle de histéresis) de un determinado material magnético. Se aplica entonces sobre el material magnético una intensidad de campo H , el cual induce en ese material magnético una inducción (valga la redundancia) de valor B .

Así a una intensidad de campo H_0 le corresponderá una inducción de valor B_0 . Si ahora aumenta H (aumentando la corriente que circula por la bobina) hasta un valor H_1 , B también aumentará hasta B_1 . Pero si ahora restituimos H a su valor inicial H_0 , B no vuelve a B_0 , sino que toma un valor diferente B_2 . De esta manera se puede apreciar que el camino es distinto dependiendo de la dirección del campo aplicado, lo que implica que para restituir la inducción en el núcleo a su primitivo valor, es preciso aplicar una corriente suplementaria de signo opuesto. El punto S representa la saturación del núcleo magnético. *Una vez saturado el núcleo, B no puede aumentar por mucho que lo haga H .*

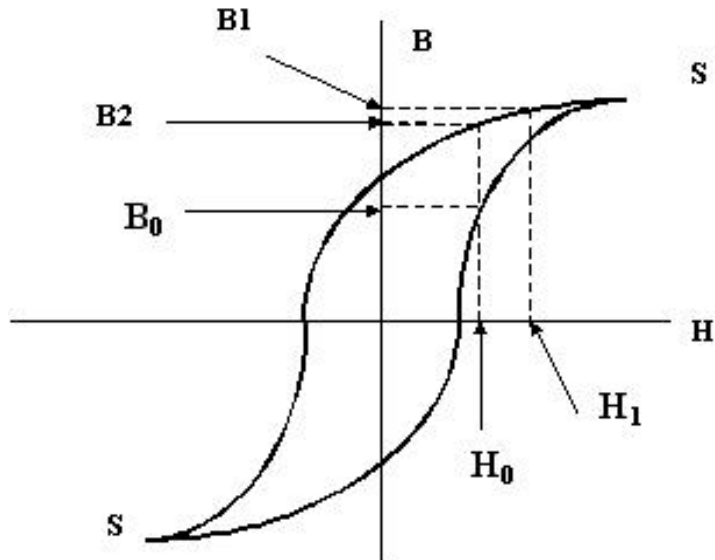


Figura 2.1.15: lazo de histéresis.

Cuando el campo es reducido hasta cero, después de la saturación, la inducción magnética disminuye desde B_s a B_r ($H=0$, $B=B_r$), esta inducción magnética residual se conoce como *remanencia*. El campo magnético H (dirección negativa) requerido para reducir desde B_r hasta cero se conoce como campo coercitivo, H_c ($B=0$, $H=H_c$).

Los materiales magnéticos son generalmente clasificados como “duros” o “blandos” dependiendo de la magnitud de sus campos coercitivos. La Fig.2.1.16., muestra el orden de magnitud típica de los materiales “duros” y “blandos”. Cuando un material completa un ciclo de histéresis, el trabajo total realizado sobre el material es W_h el cual está relacionado con el área encerrada por el ciclo B-H. Este trabajo aparece como calor en el material.

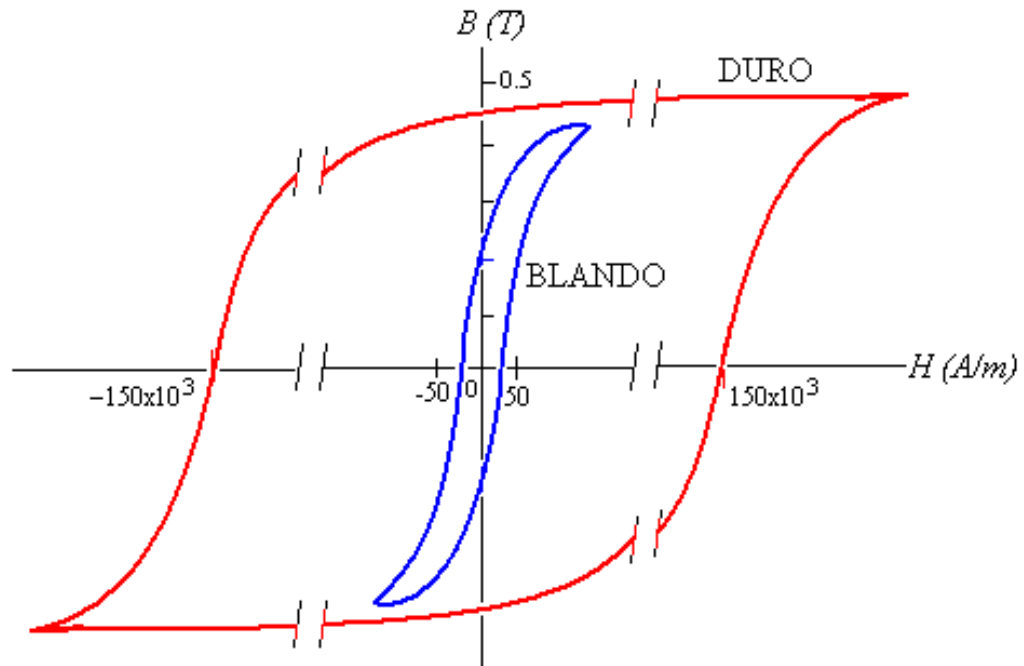


Figura 2.1.16: Lazos de histéresis para un material duro y uno blando.

Tabla 2.1.17: Propiedades típicas de algunos materiales magnéticos blandos y duros importantes.

Materiales blandos	$\mu_r \text{ max}$	$H_c(\text{A/m})$	$B_s(\text{T})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\Omega\text{m})$
Fe	5000	80	2.16	770	10×10^{-8}
Fe+4%Si	35000	30	1.93	690	60×10^{-8}
MnZn ferrita	-	5-100	0.35-0.50	90-280	0.01-1
NiZn ferrita	-	15-1600	0.1-0.4	90-500	10^3-10^7
Materiales duros					
	$(BH)_{\text{max}} (\text{kJ/m}^3)$	$H_c(\text{kA/m})$	$B_s(\text{T})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	
Acero (aprox. 1%C)	1.6	4.4	0.9	770	
33Nd-66Fe-1B	280	995	1.22	310	

Ferrita de bario isotrópica	6	116	0.2	450
Ferrita de bario anisotrópica	30	270	0.4	450

2.2.1 MAGNETORESISTENCIA

Consiste en la capacidad de algunos materiales de cambiar su resistencia eléctrica [12] al someterse a un campo magnético y generalmente se mide en porcentaje de magnetorresistencia [13], calculado de la siguiente forma

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)} \times 100 \quad (2.1)$$

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.

MAGNETORRESISTENCIA ORDINARIA

Este tipo de magnetorresistencia es típica de los metales debido a que los electrones de conducción cuando están bajo la presencia de un campo magnético externo,

experimentan la acción de una fuerza perpendicular a su velocidad (fuerza de Lorentz) y esta hace que se desvíen de su trayectoria inicial, generando que la distancia recorrida dentro del material sea mayor, este incremento de su trayectoria, aumenta la resistencia eléctrica como se representa en la fig. 2.2.1. Tanto la MR transversal como la longitudinal de este tipo de magnetorresistencia son positivas y muy pequeñas, y el porcentaje asociado a ellas es de aproximadamente 1%.

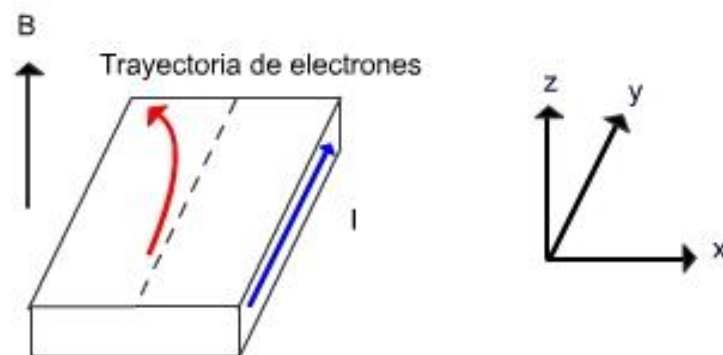


Figura 2.2.1: Incremento del camino de los electrones dentro del material.

Se ha encontrado una gran magnetorresistencia positiva de 250% a temperatura ambiente en un campo de 5T en películas delgadas de Bi [14]. Este efecto magnetorresistivo en Bi ha sido llamado magnetorresistencia ordinaria, porque es causado por la desviación de las trayectorias de los portadores en un campo magnético.

Si la caída de resistencia que sufre el material es importante se habla entonces de magnetorresistencia gigante o colosal. Un ejemplo típico de este tipo de compuestos son las manganitas del tipo $A_{1-x}B_xMnO_3$ donde A suele ser un lantánido y B un alcalinotérreo. Dado que la resistencia eléctrica se puede interpretar como un obstáculo al paso de los electrones, se debe entonces buscar un mecanismo que facilite el salto de estos de un átomo a otro. En condiciones donde $T < T_{Curie}$ y $H=0$, existe una distribución de dominios con diferentes orientaciones de spin que provoca que el salto electrónico sea poco probable. Ahora bien, para un material magnetorresistivo, se puede tener una

temperatura por debajo de la cual se da una transición magnética hacia un estado ferromagnético. En este punto, la actuación de un campo magnético provoca la orientación de spin de la mayoría de los dominios y la probabilidad de que actúe el mecanismo de doble intercambio es mucho mayor, y por tanto la resistencia disminuye pasando de un comportamiento semiconductor uno metálico.

Desafortunadamente, este comportamiento no permanece inmutable. Si se eleva la temperatura por encima de la temperatura de Curie del material (T_c), no se obtendrá un material en estado ferromagnético sino con un comportamiento netamente paramagnético que conduce a la no manifestación del efecto de magnetorresistencia.

Si se observa detalladamente un diagrama de magnetorresistencia en función del campo magnético para un material policristalino, se puede observar como la variación del efecto no es uniforme con la variación del campo magnético: se induce un cambio brusco al principio, cuando el campo magnético no tiene un valor absoluto muy grande, que se conoce como "Magnetorresistencia de bajo campo". Al aumentar el campo magnético exterior aparece una disminución más grande del cambio en la resistencia que corresponde a la polarización del material. Esta magnetorresistencia de campo alto es una medida del comportamiento intrínseco del material [15].

La magnetorresistencia de campo bajo es un fenómeno altamente dependiente de la morfología del material ya que viene ligada a los bordes de grano. A campos bajos, los límites de grano se polarizan rápidamente, facilitando el paso de los electrones itinerantes de un grano a otro. A este efecto se le conoce como "SPIN-TUNNELING". Para ilustrar la gran relación existente entre las fronteras de grano y la aplicación de magnetorresistencia, podemos examinar que en el caso de crecer capas epitaxiales no existe el efecto de magnetorresistencia a campo bajo, precisamente porque no puede darse el "spin-tunneling" que se relaciona con la distribución de fronteras de grano. En la capa policristalina, la posibilidad de alineamiento de estos límites permite una variación mucho más brusca en la magnetorresistencia.

MAGNETORRESISTENCIA ANISOTROPICA

La magnetorresistencia anisotrópica, se observó por primera vez a mediados del siglo XIX por Lord Kelvin en el hierro metálico. Mayor en magnitud que la magnetorresistencia ordinaria, y presente sólo en ferromagnetos, puede llegar a un incremento en la resistencia hasta de un 30% 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.

$$R = R_0 + \Delta R \cos \theta \quad (2.2)$$

ΔR : Es el cambio de resistencia debido a ΔMR .

θ : Ángulo entre la corriente y el campo magnético.

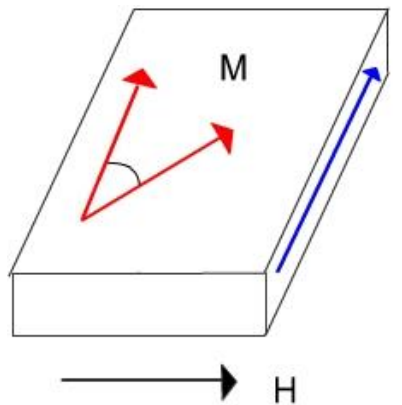


Figura 2.2.2. Efecto de la magnetorresistencia anisotrópica.

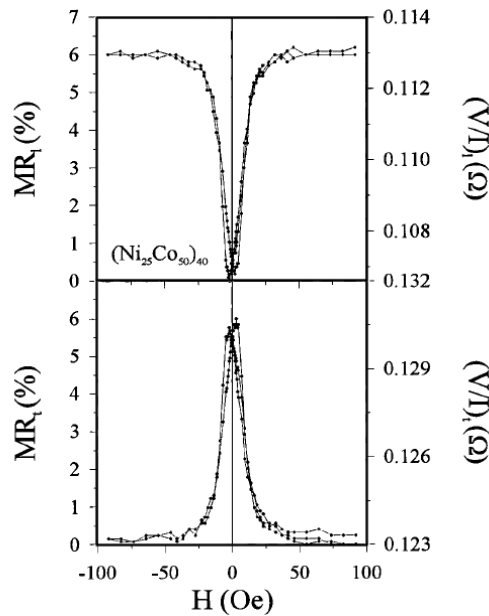


Figura 2.2.3: MR longitudinal y transversal a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(Ni_xCo_y)_{40}$ con $x=25 \text{ \AA}$ y $y=50 \text{ \AA}$. [8]

MAGNETORRESISTENCIA GIGANTE

La “magnetorresistencia gigante” o GMR, es denominada de esta forma pues al aplicar un campo magnético a un material por el cual circula una corriente, el cambio en la resistencia es mucho más grande que en el caso de la magnetorresistencia ordinaria o anisotrópica (del orden del 1% a bajas temperaturas). Este tipo de magnetorresistencia fue observado por primera vez en 1988 por Baibich [16] 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 ($H_{C1} < H_{C2} < H$). En un principio se hicieron varios experimentos con $(Fe/Cr)_n$ (hierro y cromo), con espesores desde 5 a 30 \AA . Se logró comprobar 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 magnetorresistivos y válvulas de espín.

El experimento evidenciaba que cuando se aplicaba un campo magnético a la multicapa de Fe/Cr, había un rápido decrecimiento en el valor de la resistencia hasta llegar a un valor de saturación para el cual la resistencia permanecía constante [17]. Como se ve en la Fig. 2.2.4, además se observó que la magnetorresistencia disminuye cuando el espesor del Cr (cromo) aumenta, puesto que debilita el acople Ferro 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 ferromagnéticamente 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, 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, la magnetorresistencia gigante transversal y longitudinal usualmente son negativas.

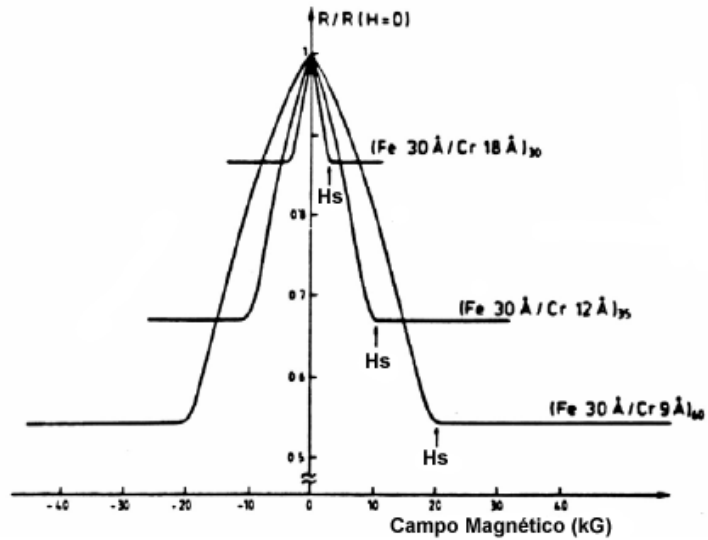


Figura 2.2.4 Observaciones originales de películas delgadas multicapas de $(Fe/Cr)_n$ por Baibich [18] con $n=30, 35$ y 60 capas. R es la Resistencia y H_s es el campo de saturación.

MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL

Cuando se descubrieron ciertos óxidos ferromagnéticos binarios y ternarios, como los óxidos de manganitas, los cuales presentaban un tipo de magnetorresistencia no vista hasta el momento, parecida a la GMR pero de magnitud inferior, se le llamó *Colossal Magneto Resistance* (CMR) [19], 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 Fig 2.2.5 y Fig 2.2.6. 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

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.

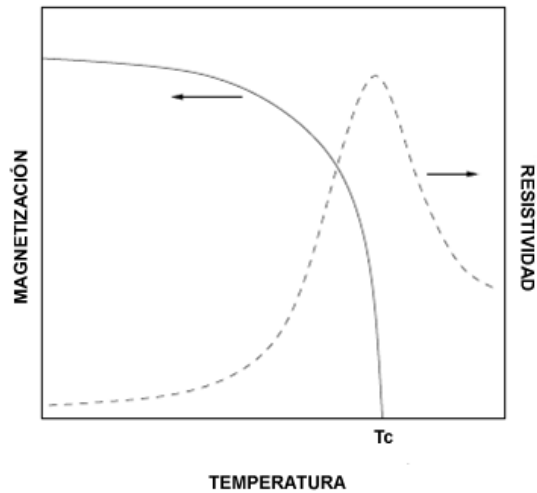


Figura 2.2.5: Magnetorresistencia Colosal en manganitas, se puede ver un cambio enorme en la resistencia del material a una temperatura de Curie (T_c), la magnetización también aumenta rápidamente a partir de esta temperatura [20].

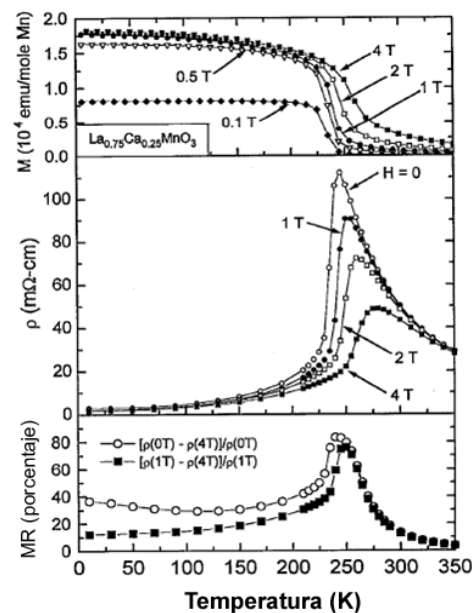


Figura 2.2.6: Magnetización, resistividad y magnetorresistencia para diferentes campos magnéticos aplicados en $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$. en este ejemplo la Temperatura de Curie está alrededor de 250K[21].

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.

MAGNETORRESISTENCIA TUNEL

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 espín.

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 de espín distinto y está 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.

MAGNETORRESISTENCIA 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 [22], algunos semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [23] y películas delgadas epitaxiales de VO_x [12]. Las calcogénidas 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 del cambio en la magnetorresistencia con el campo aplicado. La naturaleza del efecto de la magnetorresistencia lineal en calcogénidas de plata ha sido investigada por algunos autores [24], sin embargo la física de estos sistemas esta poco desarrollada. Semiconductores inhomogéneos con un estrecho gap como el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [25], presentan una gran PMR a temperatura ambiente, debida a la presencia de inhomogeneidades [26].

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.

LA LEY DE OHM

Una característica eléctrica importante de un material sólido es la capacidad que tiene de transmitir una corriente eléctrica. Los materiales pueden clasificarse como superconductores, metales, semiconductores y aislantes de acuerdo a las características de conducción eléctrica que presenten.

PARÁMETROS DEL TRANSPORTE DE CARGA.

Si a un material que contiene una densidad, n , de portadores de carga móviles, con carga Q , se aplica un campo eléctrico E , las cargas en el material experimentan una fuerza que los acelera generando una corriente eléctrica. Es conocido que las corrientes alcanzan un

valor constante después de que el campo es aplicado, indicando que existen fuerzas de fricción. Estas fuerzas resultan de la dispersión de los portadores de carga (dentro del material) por las imperfecciones en el cristal, incluyendo las impurezas, vacancias, átomos intersticiales, dislocaciones, e incluso las vibraciones térmicas de los mismos átomos. El fenómeno de la dispersión de portadores de carga es manifestado como la resistencia del material al flujo de la corriente eléctrica y causa la pérdida de energía cinética y el cambio en la dirección de movimiento de las cargas [27, 28].

La velocidad de deriva v_d representa la velocidad promedio de las cargas en la dirección de la fuerza impuesta por el campo aplicado. La densidad de corriente j está dada por,

$$\vec{j} = nQ\vec{v}_d \quad (2.2)$$

Si la velocidad de deriva es proporcional al campo aplicado entonces :

$$\vec{v}_d = \mu_q \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

Donde la constante de proporcionalidad μ_q es llamada la movilidad. De (2.2) y (2.3) se tiene:

$$\vec{j} = nQ\mu_q\vec{E} \quad (2.4)$$

Se define la conductividad eléctrica del material como $\sigma = nQ\mu_q$. La relación (2.4) escrita en función de σ es más conocida como la *ley de ohm*:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

La resistividad eléctrica ρ y la conductividad eléctrica σ son características propias del material y están relacionadas por:

$$\rho = 1/\sigma \quad (2.6)$$

Se puede mostrar fácilmente que la expresión (2.6) se puede ver como la ley de ohm típica para los circuitos eléctricos:

$$V=IR \quad (2.7)$$

Donde V es el voltaje, I la corriente eléctrica y R es la resistencia del material que es una variable dependiente del tamaño, la forma y de la resistividad eléctrica $R=\rho l/A$ (l es la longitud del material y A el área transversal que atraviesan las cargas).

En la Tabla 2.2.7, se presentan las cantidades eléctricas fundamentales y sus unidades en el sistema internacional.

Tabla 2.2.7: Cantidades eléctricas y unidades

Cantidad	Símbolo	Unidad (MKS)
Carga eléctrica	Q	coulomb (C)
campo eléctrico	E	voltio/metro (V/m)
Densidad de corriente	j	ampere /metro cuadrado (A/m ²)
Movilidad	μ	(m ² /Vs)
conductividad	σ	Siemen /metro (S/m), ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
resistividad	ρ	(Ω/m)
Resistencia	R	ohm (Ω)
Conductancia	G	$1/\Omega = \text{Siemen (S)}$

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La clasificación de los materiales está fuertemente fundamentada en un parámetro físico como la resistividad eléctrica ρ , el cual es dependiente de la temperatura; dependiendo de su comportamiento se pueden clasificar como conductores, semiconductores o aislantes en un rango de temperaturas, Fig. 2.2.8.

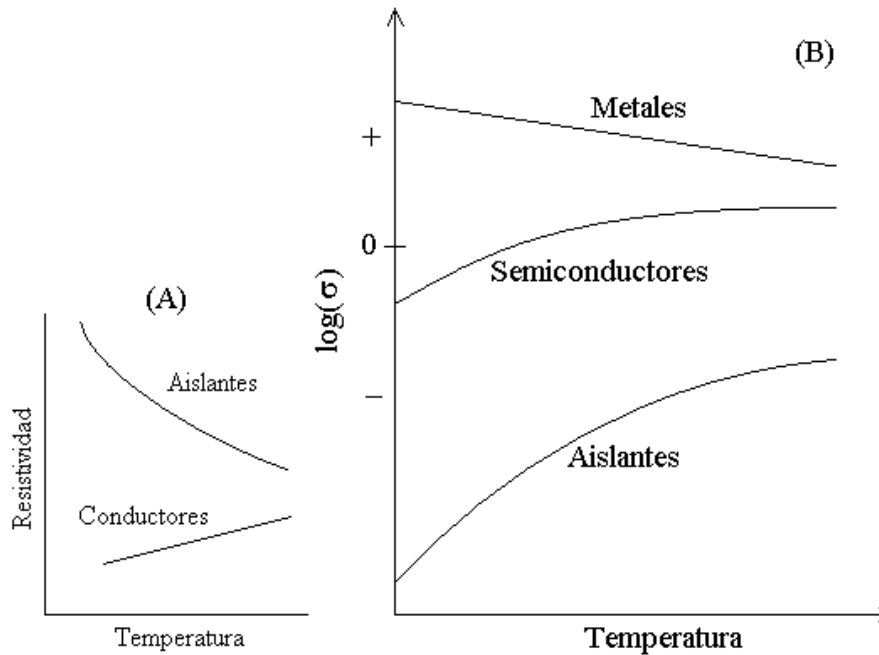


Figura 2.2.8: Dependencia de la resistividad (A) en función de la temperatura, y del $\log(\sigma)$ en función de la temperatura para un metal, un semiconductor y un aislante.

Para los metales, Fig. 2.2.8 (A) la resistividad varía aproximadamente de manera lineal con la temperatura de la siguiente forma:

$$\rho_T = \rho_0 + aT \quad (2.8)$$

ρ_0 y a son constantes para cada metal en particular.

Para los semiconductores, la conductividad intrínseca σ varía con la temperatura absoluta de la forma:

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \quad (2.9)$$

Donde C representa una constante independiente de la temperatura, E_g es la energía del *gap* y k es la constante de Boltzman.

La dependencia de la resistividad con el inverso de la temperatura para un aislante, está dada por (2.10) que es una gráfica semi-logarítmica da una línea recta con pendiente positiva.

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_g}{2k_B T} \quad (2.10)$$

En la Tabla 2.2.9 se presentan las resistividades de algunos materiales con diferentes tipos de transporte eléctrico.

Tabla 2.2.9: Resistividades típicas para varios tipos de materiales [29]

Tipo de material	Material	Resistividad (ohm-cm)	Nivel de conductividad	Tipo de portadores de carga.
Metal	Cu	1.7×10^{-6}	alto	electrones
	Fe	10×10^{-6}		
	Tungsteno	5.5×10^{-6}		
Semiconductor	Ge	40	intermedio	electrones
	Si	640×10^2		
	Fe ₃ O ₄	10^{-2}		
Aislante	SiO ₂	$>10^{14}$	muy bajo	iones y/o electrones
	Al ₂ O ₃	$>10^{14}$		

2.2 CONCEPTOS GENERALES DE PLASMA

ESTADO DE PLASMA

Plasma es un gas que contiene especies cargadas y neutras, incluyendo iones positivos, electrones, iones negativos, átomos y moléculas. En un sentido general el plasma es en promedio eléctricamente neutro, porque cualquier desbalance de carga produce campos eléctricos que dan origen a movimiento de cargas con el propósito de establecer un balance de carga. Como resultado, la densidad de electrones más la densidad de iones negativos será igual a la densidad de iones con carga positiva [9]. Un parámetro importante del plasma es el grado de ionización, que es una fracción del origen neutro de especies (átomos y/o moléculas) que han sido ionizadas. Los plasmas con un grado de ionización mucho menor que la unidad son denominados plasmas débilmente ionizados. La presencia de una población relativamente grande de especies neutras dominará el comportamiento de este tipo de plasma. En plasmas altamente ionizados, el grado de ionización se aproxima a la unidad, y las partículas neutras juegan un papel mínimo en esta magnitud.

Para formar y sostener un plasma se requiere alguna fuente de energía para producir la requerida ionización. En el estado estable, la tasa de ionización debe equilibrar las pérdidas de iones y de electrones del volumen de plasma por recombinación y difusión o convección de la frontera. El plasma es a menudo conocido como el cuarto estado de la materia, ya que esto ocurre por la adición de energía a un gas. No hay, sin embargo, un cambio de fase distinto al de ir de un gas neutro a un plasma; el proceso es más continuo.

El plasma más común y referido al crecimiento de las películas delgadas por el método de deposición catódica es iniciado y sostenido por campos eléctricos que son producidos por la corriente continua (dc) o por la corriente alterna (ac) como fuentes de poder y este último es el caso de deposición catódica rf. Las frecuencias típicas ac de excitación son 100 kilohercios, al final bajo del espectro, 13.56 MHz en la radiofrecuencia (rf) parte del espectro, y 2.45 GHz en la región de las microondas. Este plasma también es denominado plasma de descargas eléctricas, descargas gaseosas, descargas de chispas (porque emiten

la luz). De hecho, hay una distinción leve entre las condiciones del plasma de y la descarga. En sentido estricto, hay regiones descarga (como vainas del cátodo) que en realidad no completa la definición de un plasma. Como un asunto práctico, sin embargo, esta distinción no es por lo general significativa.

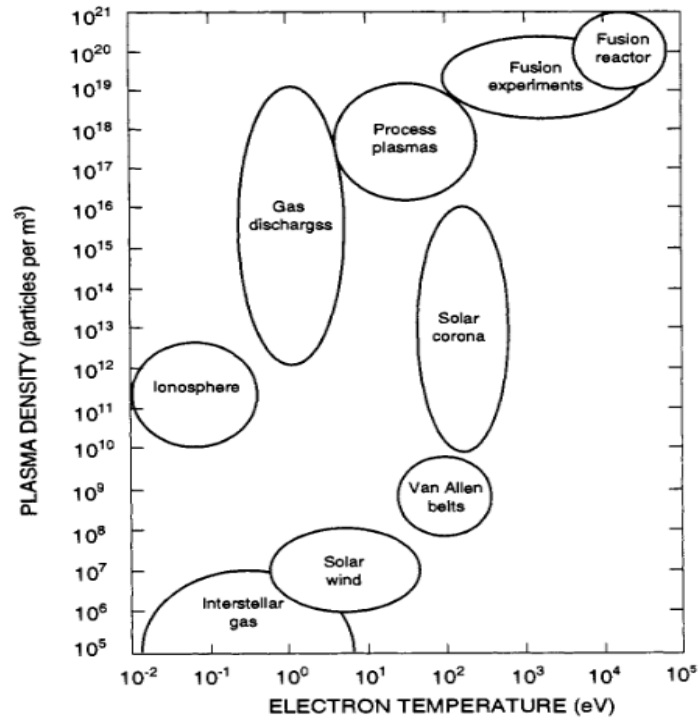


Figura 2.2.10: Parámetros típicos de plasmas naturales y de laboratorio.

Tomado de: *Introduction to plasma physics.*(R J Goldston & P H Rutherford) pág. 9

Una unidad conveniente para la temperatura de electrones es el electronvoltio (eV) que es equivalente con una temperatura de aproximadamente 11600 K. En la Fig. 2.2.10, se muestran los valores típicos de la densidad de los electrones y temperaturas para una variedad de plasma. Ellos se encuentran en rangos de plasmas fríos como los interestelares hasta el plasma denso y caliente usado para fusión controlada. Un plasma de interés, es el plasma de proceso, que tiene densidad de electrones en el rango de 1×10^9 a 1×10^{12} cm³, y energías promedio de electrones entre 1 y 10 eV. El grado de

ionización para estos plasmas varía de aproximadamente 10^{-6} hasta altos valores como 0,3. En la parte inferior de la densidad, la energía, y la escala de ionización son las descargas que son formadas entre electrodos planos, mientras el final superior de esta escala se aplica o se refiere a descargas sostenidas en una frecuencia que corresponde a alguna frecuencia natural para el plasma (como resonancia de ciclotrón de electrones (ECR) plasma).

En el caso de este trabajo, se debe resaltar el gran uso de los plasmas para la deposición de películas delgadas y la cual se deriva de dos características importantes. Primero, los plasmas son capaces de generar eficientemente especies activas químicamente por el bombardeo de moléculas y átomos por el plasma de electrones, los que tienen suficiente energía para romper los enlaces químicos. Los productos del proceso de bombardeo de electrones incluye iones y radicales, y pueden generar reacciones, a menudo a altas velocidades, para formar especies químicamente reactivas adicionales. La segunda característica que hace una descarga de plasma útil es su habilidad de generar iones y acelerarlos a energías entre 50-1000 eV cerca al sustrato de deposición. Los iones energéticos son útiles para el método de *Sputtering* de deposición de películas delgadas.

La configuración más general de reactores de plasma es aquel en el cual el plasma es formado entre dos electrodos planos paralelos alimentados por una fuente. Estos incluyen configuraciones con un electrodo sencillo en un contenedor metálico que funciona como segundo electrodo. La importancia de los electrones del plasma es la generación de especies activas en el volumen del plasma, y fuera de este un campo eléctrico acelera los iones en el sustrato, dividiendo el reactor en dos regiones, Fig. 2.4.11.; una donde se generan las especies activas y otra región “libre de plasma” de un campo eléctrico fuerte.

En muchos tipos de reactores de plasma, los electrodos entre los que se mantiene el plasma no son planos, y se conservan las dos regiones pero con una geometría más complicada. Existe otra configuración cuyos reactores tienen una forma cilíndrica o de barril.

La operación de los reactores puede ser aumentada aplicando un campo magnético paralelo a un electrodo, como en el caso del magnetrón *Sputtering*, mejorando la eficiencia de la ionización. Esto resulta en densidades de plasma más altas y disminución del voltaje aplicado.

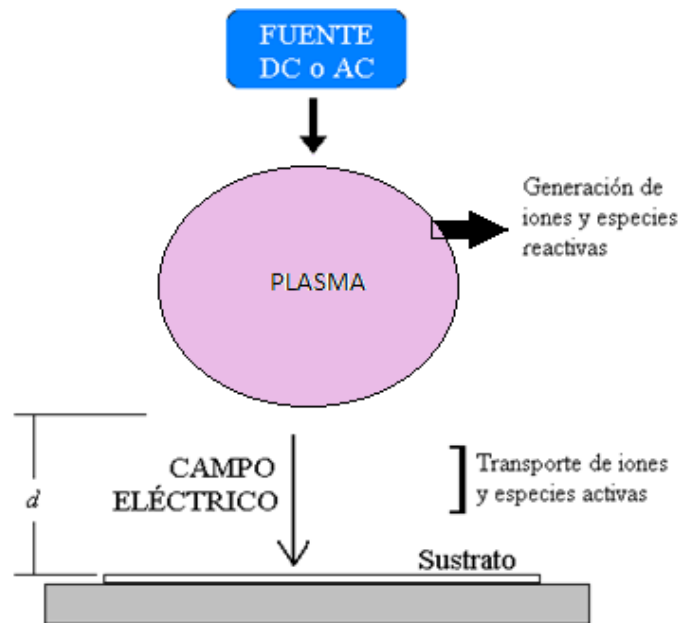


Figura 2.2.11: Reactor de plasma para la deposición de películas delgadas.

MAGNETRON SPUTTERING RF

La *pulverización catódica* hace parte de una familia de métodos de deposición de películas delgadas, denominada Deposición Física de Vapor (Physical Vapor deposition (PVD)) este método se aplica a los procesos físicos en los cuales los átomos son removidos de un material, el material del cual se desprenden los átomos se denomina *blanco* y el material sobre el cual se van a depositar los átomos removidos se denomina Substrato. Actualmente es uno de los más empleados para el crecimiento de películas delgadas. Este sistema se basa en la pulverización por bombardeo iónico del material a depositar: los iones proceden del plasma generado por la descarga luminosa (glow discharge) entre dos electrodos, de los cuales el cátodo se utiliza para depositar el blanco, los electrones del plasma acelerados por

el campo eléctrico, son los encargados de mantener el plasma chocando con átomos del gas produciendo mas iones y electrones. El campo acelera los iones contra el blanco con la energía suficiente para desprender átomos de este, los cuales son recogidos en el sustrato en el proceso de crecimiento. Para generar la descarga se aplica una corriente alterna de radiofrecuencia (rf) a los electrodos, de esta manera se pueden pulverizar cualquier tipo de blancos. Este método se conoce como **pulverización catódica RF**: al aplicar una corriente alterna a los electrodos mayor a 1 MHz los iones no pueden responder a la frecuencia aplicada y los electrones adquieren nuevos mecanismos de ganancia de energía, y sus oscilaciones permiten al gas alcanzar la suficiente ionización, para mantener la descarga sin necesidad de emisión de electrones secundarios. La frecuencia estándar para un sistema de sputtering rf es 13.56 MHz [30].

El acoplamiento de la señal rf al electrodo se hace a través de un condensador en serie, aprovechando su baja impedancia en el régimen de la frecuencia utilizada. Al aplicar una señal de radiofrecuencia se suele utilizar una configuración asimétrica entre los electrodos: el ánodo es de mayor tamaño que el cátodo, en donde se sitúa el blanco.

En la siguiente figura se observa el diagrama de acoplamiento, donde C_c es el condensador de acople:

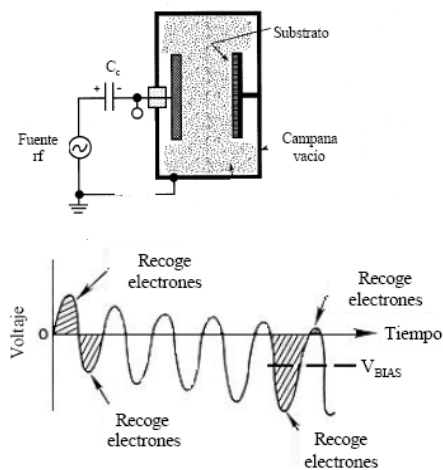


Figura 2.2.12: Esquema de un sistema de pulverización catódica rf asimétrico y efecto del condensador de acoplamiento en el voltaje resultante en el cátodo

En esta configuración, el electrodo de menor tamaño recibe menor corriente iónica ($L_+ = j_+ A$). Por otro lado la corriente electrónica es independiente de las áreas de los electrodos, sólo depende de la parte del ciclo donde se encuentre la señal. Cuando el electrodo es alimentado positivamente, los electrones irán hacia él, y al contrario en la otra fase del ciclo. El resultado es en promedio que el ánodo recibe menos corriente iónica que electrónica, afectando negativamente la pulverización del blanco, esto se soluciona con el condensador de acoplamiento que se carga negativamente junto con el cátodo, bloqueando la señal continua de la corriente electrónica. La carga negativa acumulada en el condensador hace que la curva sinusoidal que representa la variación del voltaje en el cátodo se vaya desplazando hacia valores negativos provocando una reducción en el tiempo y en el voltaje de atracción de electrones, acompañado por un aumento en el tiempo y voltaje de atracción de iones.

El resultado es la pulverización predominante en el cátodo con un incremento en la cantidad de iones que bombardean el blanco y una reducción en la pérdida de electrones. Para aumentar la efectividad del proceso de pulverización y lograr reducir la presión necesaria para mantener el plasma, se hace uso de un magnetrón, a este método se denomina ***Pulverización con magnetrón***. En este sistema se superpone un campo magnético a la descarga de manera que los electrones secundarios se vean afectados por la fuerza de Lorentz generada por el campo, quedando atrapados en orbitas helicoidales, aumentando así el camino recorrido y por lo tanto tener mayor probabilidad de chocar con los átomos para ionizarlos. Este efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable, permitiendo a su vez el crecimiento de películas en un medio más libre de impurezas. Además con el magnetrón se confinan los electrones en una zona próxima al cátodo aumentando la efectividad de la pulverización, ya que ionizan principalmente los átomos cercanos al blanco.

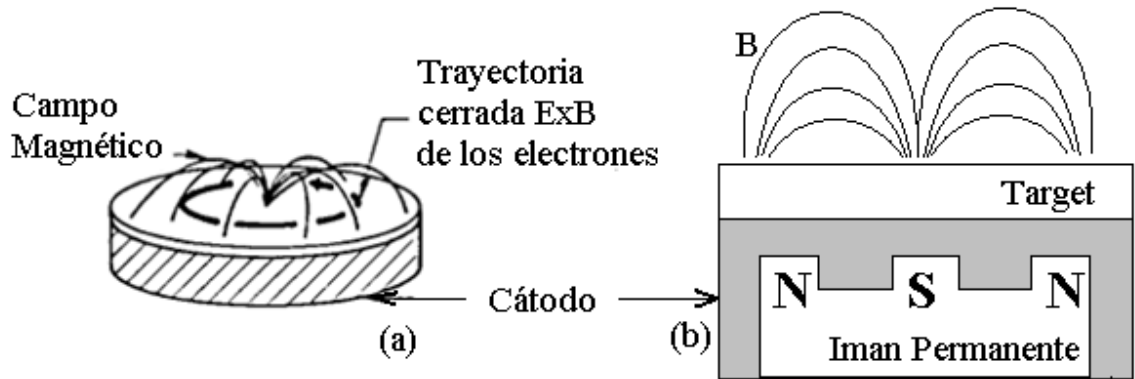


Figura 2.2.14: Esquema del magnetrón circular planar.

La **Pulverización reactiva** se realiza introduciendo en la cámara un gas (en este caso oxígeno) para que reaccione con los átomos desprendidos del blanco y así obtener un compuesto determinado en el sustrato, se utiliza principalmente para obtener óxidos, nitruros y carburos. Para que puedan formarse estos compuestos, el flujo del gas reactivo debe ajustarse de manera que la reacción tenga la relación estequiométrica deseada [31].

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Con el propósito de fabricar películas delgadas del sistema $Ti_{1-x}V_xO_2$ por el método de pulverización catódica, se realizaron primero varios estudios de su configuración en bloque de modo que se pudiera establecer el mejor óxido (Dióxido de vanadio o pentóxido de vanadio) y el mejor valor de concentración de dopante para elaborar finalmente el target. El blanco fue elaborado de acuerdo al proceso del material en bloque y sus dimensiones fueron $D= 5,1$ cm de diámetro con un espesor de aproximadamente 5mm. Así mismo se encontraron los mejores parámetros para la deposición del material en los diferentes sustratos. De otro lado se ahondó un poco en el crecimiento del sistema bajo la acción de una atmósfera reactiva (atmósfera de oxígeno) con un blanco de titanio, sin embargo no se obtuvieron resultados significativos.

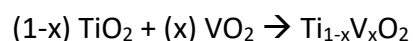
3.1. FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS EN BLOQUE

Las propiedades de los materiales son controladas por su composición, pero se pueden ver altamente afectadas por el tamaño de grano y la porosidad del material, características dependientes del método de fabricación.

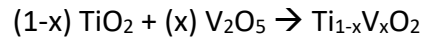
En la fabricación de un material, la sinterización es una etapa durante la cual los átomos se redistribuyen de la forma que minimicen la energía libre del sistema. Este proceso incluye el movimiento de iones y su interdifusión para formar nuevas fases, la minimización del área superficial y el cambio del tamaño de grano [29].

3.1.1. FABRICACIÓN DEL MATERIAL EN BLOQUE POLICRISTALINO $Ti_{1-x}V_xO_2$ con $x=0$; 0.03; 0.05; 0.8 y 0.1

En el presente trabajo se sintetizó el material en bloque TiO_2 policristalino puro (fase anatasa y fase rutilo) y dopado con vanadio $Ti_{1-x}V_xO_2$ ($x= 0.03, 0.05, 0.8, 0.1$) por el método de sinterización reactiva de la mezcla de los óxidos precursores de alta pureza TiO_2 (99.99%), VO_2 (99.99%), de acuerdo a la reacción:



Y de otro modo con el pentóxido de vanadio de la siguiente forma:



La estequiometría fue calculada para obtener 1,6 g del material. Los polvos fueron pesados, mezclados y posteriormente molidos en un mortero de ágata (Fig. 3.1.) durante 30 minutos para eliminar agregados, reducir el tamaño de las partículas e introducir defectos en los cristales que aumentarían la difusión y favorezcan el sinterizado.



Figura 3.1: Báscula cerrada (4 cifras significativas) y mortero de ágata.

Después de mezclar los polvos, estos fueron prensados para formar las pastillas del material. Se utilizó un troquel de diámetro interno 1.3 cm y se aplicó una presión de aproximadamente 536 MPa durante 5 minutos con una *prensa Carver* de hasta 11 toneladas, Fig. 3.2.



Figura 3.2: Prensa CARVER de hasta 11 Ton.

El proceso de fabricación de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica estándar de reacción de estado sólido en atmósfera de gas no reactivo, para el caso del dióxido de vanadio y en atmósfera de oxígeno en el caso del pentóxido de vanadio. Es importante tener en cuenta que el vanadio posee varios estados de oxidación por lo que en principio se pensó en tener una atmósfera controlada. El tratamiento térmico fue programado en el en un horno tubular *GERO* (Fig. 3.5), de hasta 1300 °C de la Universidad del Cauca. Se realizaron varios perfiles térmicos con las muestras. Para las muestras con dióxido de vanadio se empleó un horno de la universidad del valle en donde los perfiles térmicos obedecen a los siguientes esquemas:

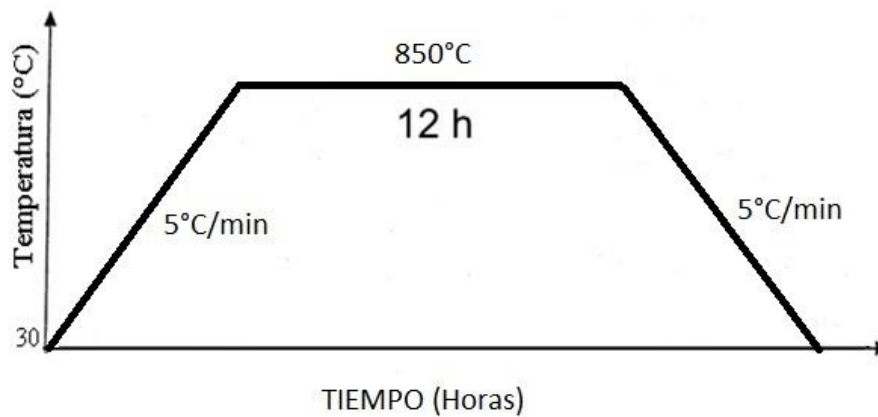


Fig. 3.3: Tratamiento térmico para el material $Ti_{1-x}V_xO_2$

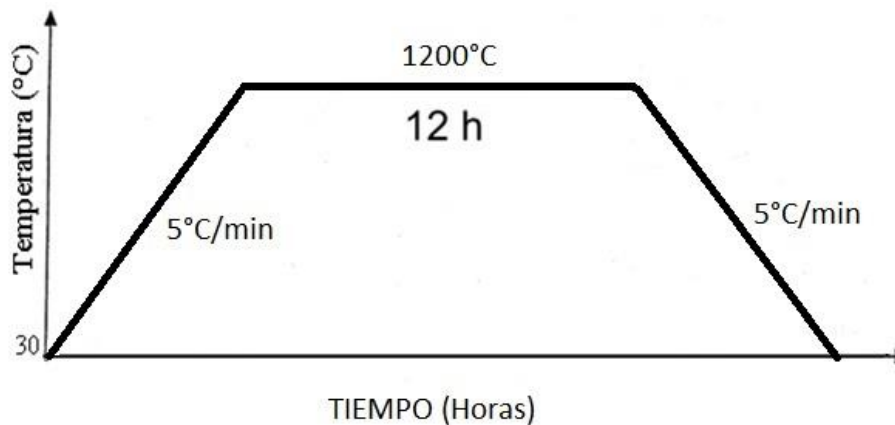


Fig. 3.4: Tratamiento térmico para el material $Ti_{1-x}V_xO_2$

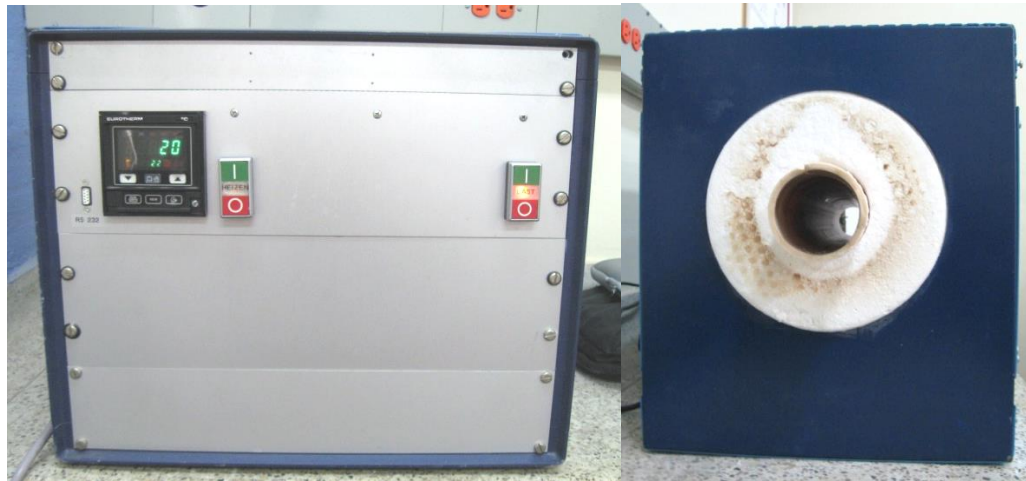


Figura 3.5: Controlador del Horno tubular GERO (izquierda), y tubo cerámico y sistema de calentamiento (derecha)

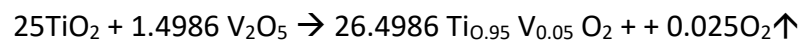
En el caso de las muestras que se doparon con pentóxido de vanadio se realizaron perfiles térmicos con rampas iguales a las presentadas anteriormente pero con temperaturas máximas distintas. Primero se obtuvieron muestras de todas las concentraciones a una temperatura máxima de 550°C, posteriormente se realizaron muestras en bloque con un tratamiento térmico de 650°C, otras con T=750°C y finalmente unas muestras con una temperatura máxima de T=850°C.

3.1.2. FABRICACIÓN DEL TARGET DE $Ti_{1-x}V_xO_2$

Para la fabricación de películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ por el método de magnetron *Sputtering* RF, se necesita un target compuesto bien sea del sistema de interés o de un precursor que puede producir la composición deseada por la reacción con un gas durante el proceso de *Sputtering*. Es así como se realizó finalmente el target, considerando los resultados obtenidos del material en bloque, se elaboró el blanco con un porcentaje de vanadio de $x=0,05$ con el pentóxido de vanadio como precursor de dopante. Este sistema fue escogido por los mejores resultados magnéticos que se pudieron observar de acuerdo a las medidas de $M(H)$ a temperaturas de $T=5K$, $T=77K$ y $T=300K$, además de los resultados de la magnetización en función de la temperatura. Se examinó un comportamiento

ferromagnético y se pudo corroborar que con esta concentración y con el pentóxido de vanadio como dopante se mantiene la fase y no se ven picos asociados a óxidos de vanadio como suele ocurrir cuando se escogen porcentajes altos y se realizan tratamientos térmicos en atmósferas no controladas como se ve en el siguiente capítulo.

De esta forma se fabricó un *target* del material en bloque $Ti_{1-x}V_xO_2$ policristalino dopado con el 5% de vanadio $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ por el método de reacción de estado sólido de los óxidos precursores de alta pureza TiO_2 (99.99%) fase anatasa y V_2O_5 (99.96%), de acuerdo a la reacción:



La estequiometría fue calculada para obtener alrededor de 26 g del material sin someterlo aun a un proceso térmico. Los polvos fueron pesados, mezclados y posteriormente molidos en un mortero de ágata durante 30 minutos para eliminar agregados, reducir el tamaño de las partículas e introducir defectos en los cristales que aumentarían la difusión y así favorecer la densificación. Los polvos obtenidos fueron prensados para conformar un *target* del material de 5.1 cm de diámetro, esto se realizó mediante el uso de un troquel cilíndrico al cual se le aplicó una presión de 50 MPa durante 10 minutos con una *prensa Carver* de hasta aproximadamente 53 MPa (Fig 3.6).

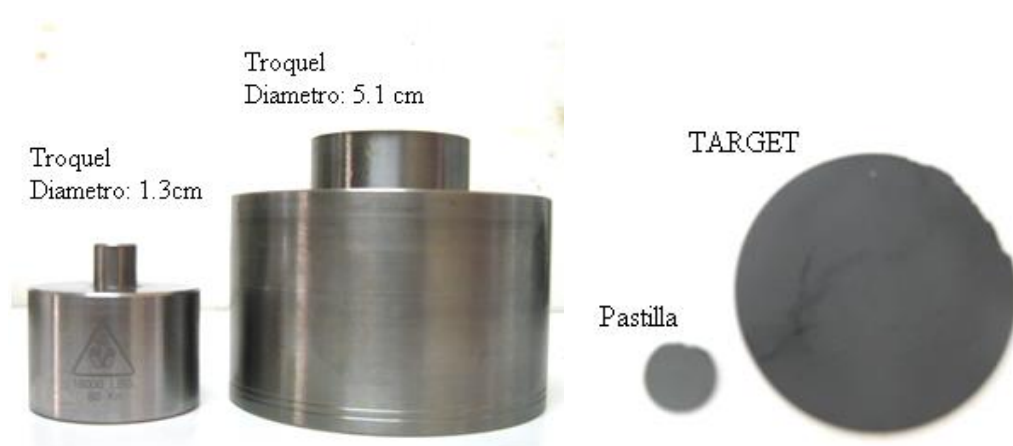


Figura 3.6: Comparación entre los troqueles utilizados para la fabricación de las pastillas y el target.

En lo concerniente al proceso de sinterización del target se escogió exactamente el tratamiento térmico del material en bloque que presentó las mejores condiciones físicas, es decir, se sometió el blanco en verde a una rampa tal como se muestra en la fig. 3.3 en atmosfera de oxígeno. El tratamiento térmico fue programado en un *horno Carbolite model RH 1600* del grupo CYTEMAC.

3.2. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

3.2.1. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ DOPADO CON V POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA, MAGNETRÓN SPUTTERING RF

Como se mencionó anteriormente se realizaron varias pruebas antes de la construcción del target con un plasma en atmósfera reactiva, es decir, se utilizó un blanco de titanio puro y con diferentes valores de presión parcial de oxígeno dentro de la cámara, se pretendía oxidar el titanio de tal forma que se obtuviera dióxido de titanio. El rango de centímetros cúbicos estándares por minuto que ingresaba a la cámara y que se controlaba por medio de un fluxómetro con el que cuenta el Sputtering fue de $x=0,4$ hasta $x=19,8$ que es el valor máximo controlado por este. De otro lado se intentó variar parámetros tales como: presión, en un rango de 8×10^{-3} mbar hasta 2.5×10^{-2} mbar, además se realizaron pruebas con temperatura en sustrato desde $T=24^{\circ}\text{C}$ hasta $T=450^{\circ}\text{C}$, se realizaron variaciones en la distancia target sustrato, se varió la potencia suministrada en un rango de 50W a 120W y se encontraron películas de titanio puro para después pensar en oxidarlo mediante el sometimiento de la película en una atmósfera de oxígeno con SCCM =19,8 (Centímetros cúbicos estándares por minuto) durante todo un día. Por otra parte se intentó hacer el mismo procedimiento pero esta vez con una temperatura en el sustrato y finalmente se realizaron multicapas de titanio puro y titanio en atmósfera de oxígeno pero no se obtuvieron resultados relevantes como los que se lograron con la implementación del target. Así para el crecimiento de las películas se empleó la técnica ampliamente usada y conocida como una técnica de deposición física denominada técnica de magnetrón *Sputtering* RF. El laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta

con el equipo Balzers BAE250, con el que se realizó la pulverización catódica por medio de una fuente generadora de RF, Fig. 3.7.



Figura 3.7: Equipo de pulverización Catódica; Magnetron Sputtering RF.

La cámara de Vacío está construida principalmente de acero y su forma es cilíndrica en estilo de barril, Fig. 3.8. En cuanto al sistema de vacío, la cámara alcanza valores de hasta 1×10^{-6} mbar. Este sistema está acoplado con dos bombas conectadas en serie. La primera es una bomba mecánica la cual alcanza vacíos de hasta 1×10^{-1} mbar, la segunda es una bomba turbomolecular, que es capaz de alcanzar un vacío máximo de 1×10^{-6} mbar. Durante el proceso, se debe en primera instancia ubicar el sustrato en el porta sustrato. A continuación el horno es asegurado de tal forma que el sustrato quede inmóvil, garantizando un crecimiento uniforme, pues la corriente que se aplica con una fuente de corriente que alcanza hasta 4A permite asegurar un valor de temperatura en el sustrato por medio de cables blindados. Posteriormente se cierra la cámara y se cierra una válvula por medio de la cual se despresuriza el sistema cuando ya se ha terminado el proceso; así se da paso a la primera etapa de vacío, con lo cual se enciende la bomba mecánica con el

fin de lograr un mínimo de vacío y de esta manera poner a funcionar la cámara. Cuando esta llega a su máximo Vacío (1×10^{-1} mbar), se enciende la bomba turbomolecular; el valor de presión es monitoreado permanentemente por un manómetro Pirani. Después de que se alcanza un valor de vacío alto, se enciende la fuente de corriente que permite al horno calefactor calentar el sustrato hasta la temperatura deseada. Es importante saber que uno de los parámetros esenciales para el funcionamiento del sistema es el suministro de agua, que es la que permite refrigerar el magnetrón, de tal forma que esta debe ser la primera variable en el proceso de encendido. Luego de haber alcanzado un alto vacío y así eliminar todas las impurezas de la cámara se procede al suministro del gas (argón) hasta conseguir la presión con la que se va a crecer finalmente la película.

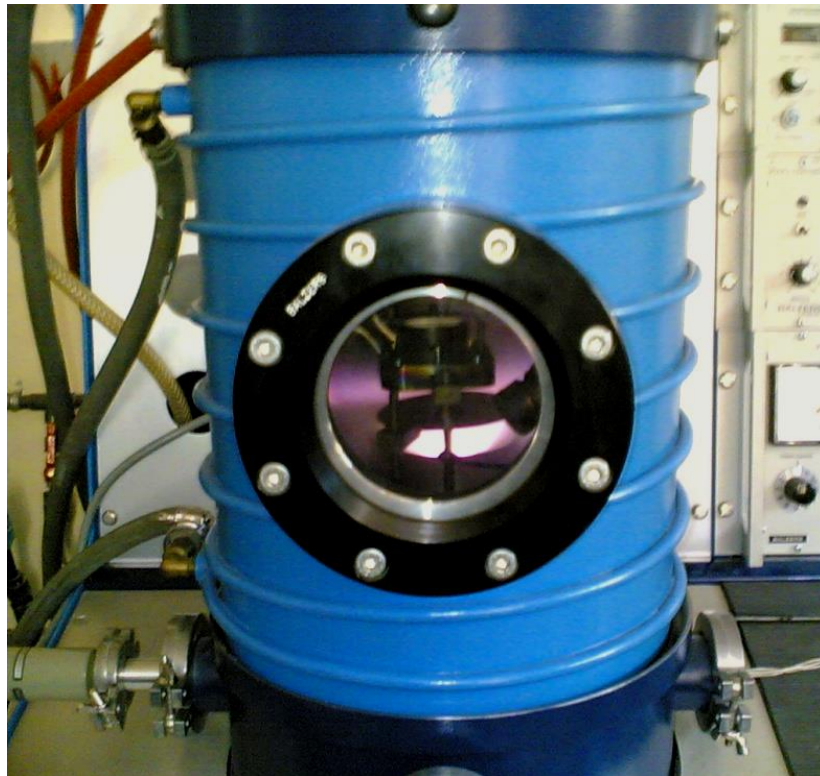


Figura 3.8: Plasma generado en la cámara –campana de vacío- del Sputtering.

Una vez se llega a la temperatura a la que se va a crecer se enciende el plasma, por medio de un generador de radiofrecuencia Advanced Energy. La potencia del generador es

concentrada sobre el *target* mediante el uso de un sintonizador de acople de impedancias, que a través de dos servomotores mueve un grupo de capacitores variables.

3.2.2. PARÁMETROS INVOLUCRADOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ DOPADO CON V.

Inicialmente se utilizaron sustratos de vidrio, para definir los parámetros básicos en el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Posterior a la elección del vidrio y después de cortarlo de acuerdo a las dimensiones que posee el portasustratos, se debe hacer una adecuada limpieza que consiste en poner el vidrio en ultrasonido durante 15min en una solución de acetona o alcohol. Dentro de las variables que se deben considerar para la elaboración de una película delgada por el método de pulverización catódica están los siguientes: presión de argón, potencia, distancia *target*-sustrato y temperatura en el sustrato de acuerdo a la fase cristalina que se desea obtener dependiendo del material. Es importante considerar que el vidrio es un material amorfo, por esta razón se emplearon sustratos cristalinos con la intención de crecer películas con una orientación preferencial. En el laboratorio de FISBATEM, se contaba con sustratos cristalinos de, Al₂O₃ [100], Si [100] y cuarzo [100] con los que fueron crecidas las películas.

Finalmente para la escogencia de los parámetros con los que se crecen las películas, se tuvieron en consideración algunos reportes de trabajos realizados por grupos de investigación a nivel mundial, así como trabajos que se han hecho en el grupo de física de bajas temperaturas [12] y [19]. De esta forma en la tabla 3.1 se pueden ver los parámetros con los que se crecieron las películas en sustratos de vidrio y con los que finalmente se encontraron los valores adecuados de cada variable para crecerlas en los sustratos que tienen una orientación preferencial. En la tabla 3.2 se muestran los parámetros de las películas crecidas en sustratos de cuarzo, alúmina y silicio.

Tabla 3.1: Parámetros utilizados para la fabricación de películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ dopado con vanadio sobre sustratos de vidrio

SUSTRATO: VIDRIO					
PELICULA	Presión de argón (P)	Temperatura del sustrato	tiempo de deposición	Separación <i>target</i>-sustrato	POTENCIA
1	2×10^{-2} mbar	450°C	2h	7,1cm	85W
2	9×10^{-3} mbar	300°C	2h	4,1cm	80W
3	1×10^{-2} mbar	350°C	2h	4,1cm	100W
4	1×10^{-2} mbar	350°C	2h	4,1cm	120W
5	1×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	120W
6	9×10^{-3} mbar	450°C	2h	4,1cm	120W
7	2×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	120W
8	1×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	150W
9	1.5×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	150W
10	1.5×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	150W
11	1×10^{-2} mbar	450°C	2h	4,1cm	150W
12	1.5×10^{-2} mbar	450°C	3h	4,1cm	150W

Tabla 3.2: Variables de la fabricación de películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ dopado con vanadio.

N° PELICULA	P1	P2	P3	P4
Presión de argón	$1,5 \times 10^{-2}$ mbar	$1,5 \times 10^{-2}$ mbar	$1,5 \times 10^{-2}$ mbar	$1,5 \times 10^{-2}$ mbar
Temperatura del sustrato	450°C	450°C	450°C	450°C
tiempo de deposición	2h	2h	2h	2h
Separación <i>target</i> -sustrato	4,1cm	4,1cm	4,1cm	4,1cm
Potencia	150W	150W	150W	150W
Sustratos	CUARZO	SILICIO	ALUMINA	CUARZO

3.3. CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN BLOQUE Y PELÍCULAS DELGADAS

3.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX), es usada ampliamente para realizar caracterización estructural [32]. Las medidas de DRX, proveen información acerca del ordenamiento cristalino y es utilizada para el reconocimiento de fases cristalinas. Los rayos x son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía y por transiciones entre los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos x comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo la espectroscopia de rayos x convencional se limita a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å. De acuerdo a este rango de acción y considerando que el fenómeno ondulatorio de difracción está basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material, se deben emplear ondas cuya longitud de onda sea menor que el espaciado entre los átomos de

este. 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.

Ley de Bragg: Si se tiene un haz de rayos x incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción; en la Fig. 3.9 se muestra que la diferencia de camino recorrido entre dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, la diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda del haz ($n\lambda$):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Al iluminar un material cristalino con rayos X, éstos experimentan una reflexión en cada plano cristalino, como se muestra en la fig.3.9. Las ondas que se reflejan en el segundo plano cristalino, recorren una distancia mayor que las reflejadas en el primer plano. Las ondas incidentes estarán en fase cuando esta distancia adicional sea un número entero de la longitud de onda, con lo cual se produce interferencia constructiva y por lo tanto un pico de intensidad. La relación (3.1) es conocida como la *ley de Bragg*. 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.

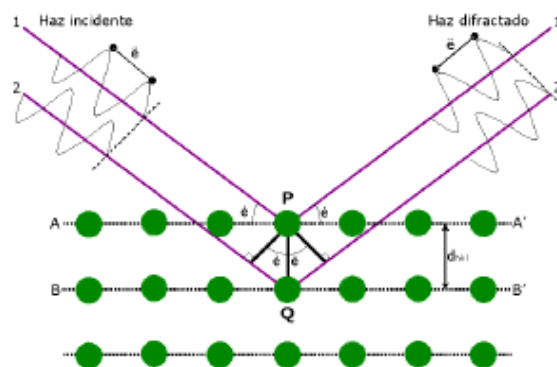


Figura 3.9: Difracción de rayos x producida por un cristal

TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la caracterización estructural de materiales en polvo, en bloque y en películas delgadas los difractogramas utilizan la configuración *Bragg-Bretano* ($\theta-2\theta$), sin embargo existe otra configuración denominada difracción de rayos x de *haz rasante* (ϕ), en la que se realiza de forma más fina la medición pues el rayo impacta de manera superficial en la película sin penetrar en el sustrato que no interesa en el momento de realizar la caracterización estructural. [33]

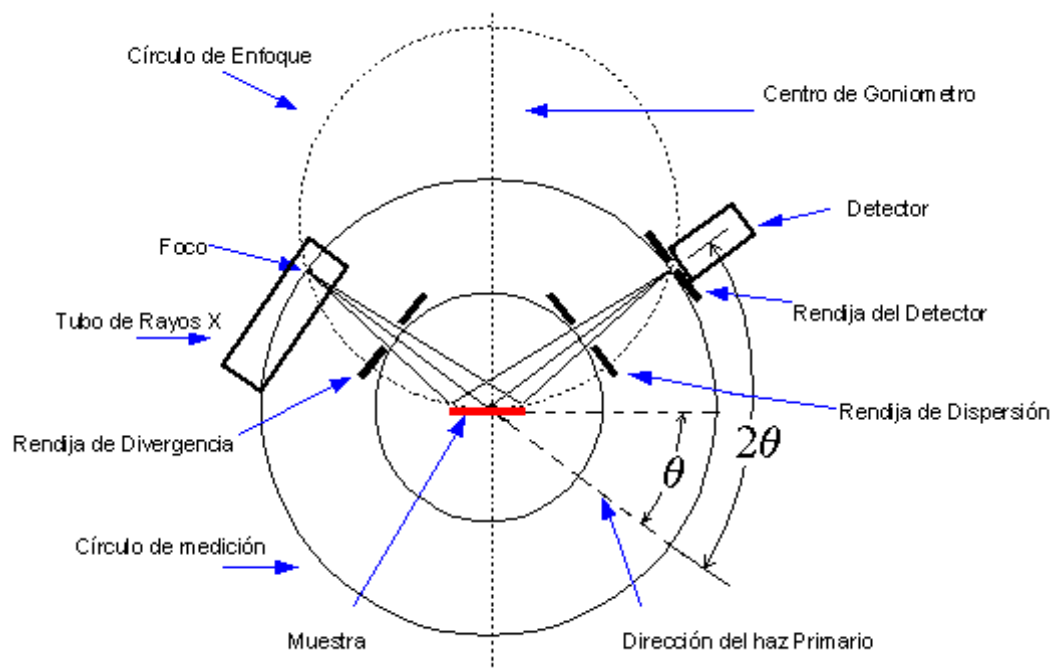


Figura 3.10: Técnica de difracción de rayos x con la configuración Bragg-Bretano ($\theta-2\theta$)

CONFIGURACIÓN BRAGG-BRETANO ($\theta-2\theta$)

Esta configuración de la técnica se emplea en su gran mayoría para realizar mediciones de muestras en forma de polvo. La muestra debe entonces seguir la curvatura del círculo de enfoque, Fig. 3.10; sin embargo, en general se busca que la muestra sea prácticamente plana para que sea simplemente su superficie la que siga este proceso, además de plana es necesario que no tenga grandes dimensiones.

Es importante recalcar que según la configuración que se muestra en la Fig.3.10, debe existir en el montaje cierta precisión en las distancias de modo que la distancia Foco-Muestra sea exactamente igual al valor que hay de distancia entre la muestra y la Rendija del detector. Un aspecto a considerar de este tipo de medida estructural es que el porcentaje de penetración de los rayos X en la muestra es grande (mayor a medida que el ángulo de incidencia crece) por lo que no es muy usado para caracterizar películas delgadas.

Para la caracterización estructural del material en bloque se utilizó un equipo de difracción de la universidad de Zaragoza (Facultad de Ciencias. C/Pedro Cerbuna) , este equipo esta equipado con un Goniómetro vertical, detector de centelleo (NaI), tubo con ánodo de Cu, monocromador de grafito a la entrada del detector, filtro de Ni para la línea Kb del Cu, portamuestras rotantes de nueve posiciones. Permite montar 9 muestras y programar difractogramas para muestras en polvo, monocristales y películas en el modo de ángulos acoplados Bragg-Bretano ($\theta-2\theta$).

3.3.2. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL: ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

La región del infrarrojo del espectro abarca números de onda comprendidos entre 12.800 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 μm a 1.000 μm , desde el punto de vista de las aplicaciones es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano [29].

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o *frecuencias vibracionales* son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. En particular, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los

átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Las aplicaciones del infrarrojo cercano se encuentran en el análisis cuantitativo de materiales industriales y agrícolas y en los procesos de control. La región espectral del infrarrojo medio se utiliza en su mayor parte para el análisis orgánico cualitativo y determinación estructural, teniendo como base los espectros de absorción. La región del infrarrojo lejano resulta especialmente práctica en el estudio de compuestos orgánicos, puesto que la absorción debida a las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos tiene lugar generalmente, a frecuencias inferiores a 650 cm^{-1} ($>15\mu\text{m}$). Los estudios de compuestos inorgánicos en el IR-lejano proporcionan también una información útil acerca de las energías reticulares de los cristales, y de las energías de transición de los materiales semiconductores-

La medición en los espectrómetros en el infrarrojo consiste en tomar una pequeña cantidad del material, y molerlo junto con KBr en un mortero de ágata, hasta que la mezcla quede compuesta de un polvo fino. Posteriormente se hace una pastilla de la mezcla, y se lleva al equipo y se realiza la medición, Fig. 3.11.



Figura 3.11: Preparación de las muestras y montaje de las muestras en el equipo de espectrometría infrarroja.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En general esta técnica es ampliamente usada para caracterizaciones superficiales de materiales en bloque o en película delgada. Las imágenes que de este se obtienen tienen la propiedad de tener una resolución considerablemente elevada. Para conseguir una imagen de la muestra sólida por la técnica del SEM se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones muy fino focalizado. En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como es el caso de muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes que se utilizan son en su gran mayoría para la medición de muestras metálicas, teniendo en cuenta que éstas en general no sufren daños como las de tipo biológico, aprovechando la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones retro dispersados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, son los que generalmente se utilizan para realizar la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Durante este proceso de barrido se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z) y se almacena en un sistema computarizado donde posteriormente se convierte en imagen.

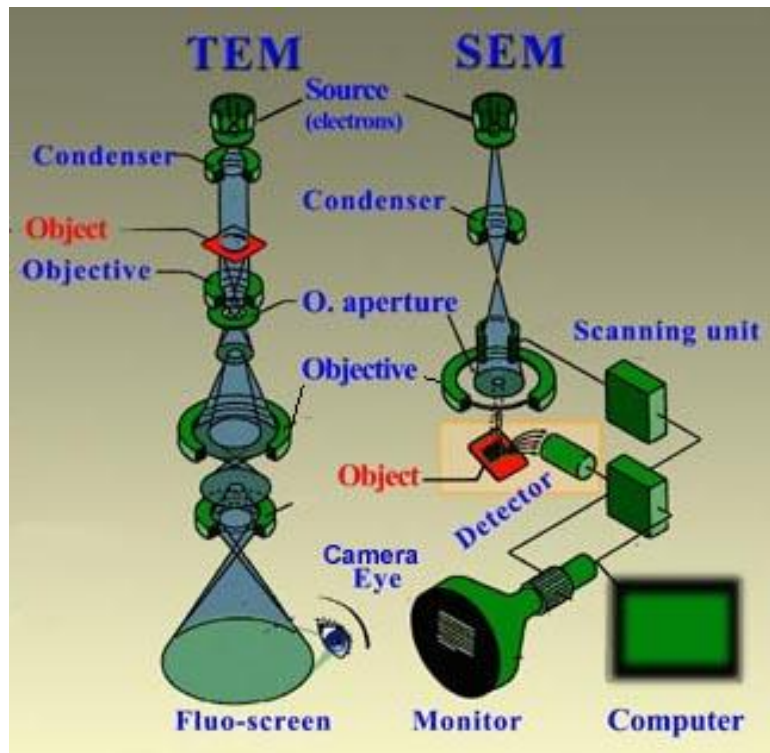


Figura 3.12: Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM, más interacciones haz de electrones – muestra.

3.3.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA:

MAGNETÓMETRO SQUID PARA MEDICIONES DE $M(T)$ Y $M(H)$ A DIFERENTES TEMPERATURAS

Las mediciones magnéticas se realizaron con un magnetómetro SQUID (SUPERCONDUCTING QUANTUM INTERFERENCE DEVICE) Quantum design de la Universidad de Karlsruhe- Alemania, con criostato de Helio y un solenoide superconductor ($\pm 5.5T$) para el caso de las muestras dopadas con dióxido de vanadio. Para las muestras dopadas con pentóxido de vanadio se realizaron las mediciones en un SQUID con el que cuenta la unidad de mediciones físicas de la universidad de Zaragoza y finalmente se realizaron otras medidas a un porcentaje diferente de vanadio en el PPMS del CEMN de la universidad del Valle. Este equipo mide el momento magnético de la muestra mediante la lectura de la salida del detector SQUID mientras la muestra se mueve hacia arriba, desde la posición inicial, a través de las bobinas detectoras SQUID. Este movimiento hacia arriba a través de las bobinas detectoras SQUID determina la exploración vertical. La lectura del voltaje, que es tomada en función de la posición de la muestra en las bobinas, comprende los datos de la medición. En cada punto de las bobinas, el magnetómetro lee típicamente el voltaje de salida del SQUID varias veces, tal que puede promediar múltiples exploraciones en orden para mejorar la resolución de la medida.

MAGNETORRESISTENCIA: La caracterización magnética se realizó mediante curvas de resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado a muestras del sistema $V:TiO_2$. Para esto se utilizó un sistema de adquisición automática que se muestra en la fig. 3.13, permitiendo variar la temperatura entre 15K y 300K, 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 Fig. 3.14 [34]. Este sistema de medición se encuentra en el grupo de física de bajas temperaturas y se describirá con mayor detalle en la siguiente sección.



Figura 3.13: Sistema de medición y adquisición de datos de RT, MR y curvas de IV.

3.3.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: RESISTENCIA VS. TEMPERATURA.

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó mediante medidas de resistividad en función de la temperatura mediante el método Vander Paw Fig. 3.14. Esta técnica consiste en el uso de 2 electrodos por los cuales se aplica una corriente utilizando una fuente de corriente KETHLEY 2400 con una resolución de 50pA. En los dos 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 plata líquida. Las medidas fueron realizadas en el grupo de física de bajas temperaturas FISBATEM de la Universidad del Cauca, el equipo está compuesto de un circuito cerrado de helio que permite variar la temperatura entre 15 K y 300 K. El sistema de medición dispone de un controlador de temperatura de alta precisión. El criostato está incorporado a un electroimán con refrigeración que puede generar campos magnéticos menores e iguales a 1.2 T, Fig. 3.15. Por medio de una unidad de compresión modelo HC-2 se baja la temperatura del dedo frío por extracción de calor del *Dewar* (recipiente con paredes adiabáticas que impide el transporte de calor al medio).

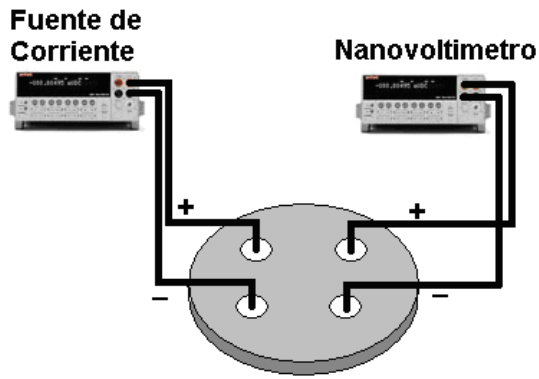


Figura 3.14: Método de medición de las cuatro puntas

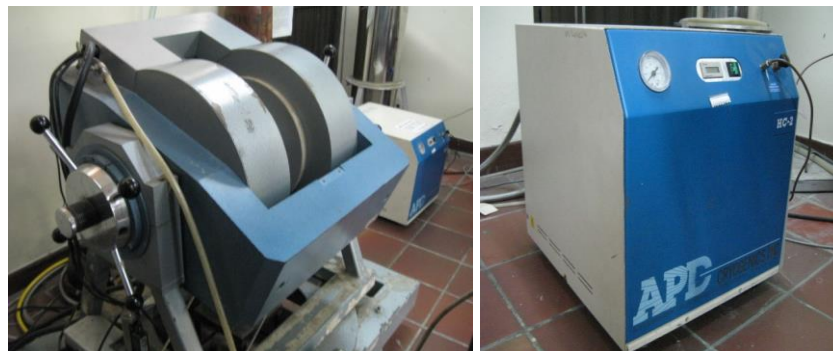


Figura 3.15: Electroimán (izquierda) y criostato (derecha) del grupo FISBATEM.

A la columna de aluminio donde se introduce la muestra se le hace un vacío con una bomba mecánica VARIAN (que genera un vacío hasta 10^{-2} mbar) para reducir la humedad, impurezas y aire que pueda ser condensado durante el enfriamiento, Fig. 3.16.

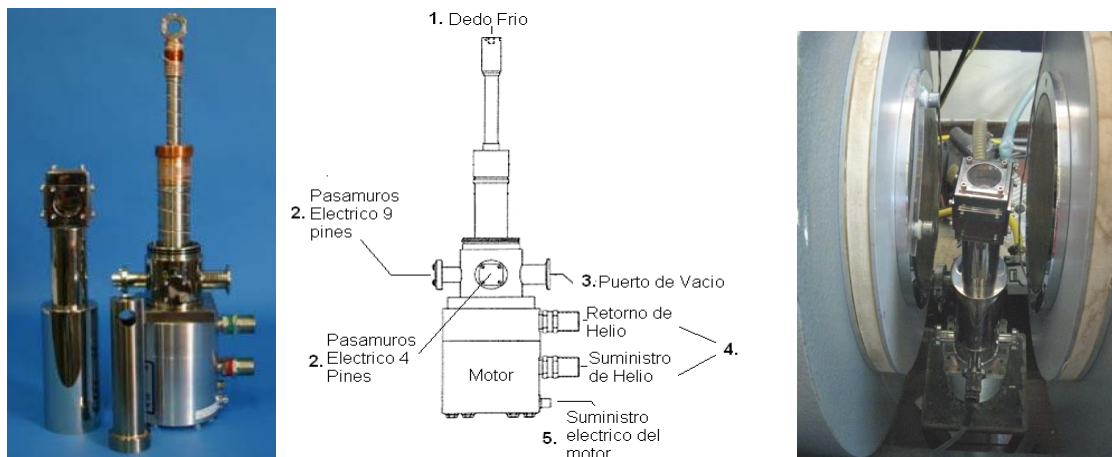


Figura 3.16: Dedo frio (+ Dewar) en medio del electroimán, vista lateral y superior.

TOMA DE DATOS: Método de las cuatro puntas (Técnica de Van der Pauw)



Fuente de Corriente



Voltímetro



Controlador del horno



Generador de campo magnético.

Figura 3.16: Equipos utilizados para la medición de la resistencia en función de la temperatura, de magnetorresistencia, de curvas corriente-voltaje.

Para controlar la temperatura se utilizó un controlador LAKESHORE 330, el cual está integrado a un sensor de temperatura que se encuentra unido al portamuestras muy cerca de la muestra. La muestra puede estar en dirección longitudinal o transversal al campo magnético pues existen dos configuraciones de sonda que permiten medir este efecto.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. RESULTADOS: SISTEMA $Ti_{1-x}V_xO_2$ EN BLOQUE Y EN PELICULA DELGADA.

En esta sección se mostraran los resultados de las muestras en verde (sin tratamiento térmico) en su composición química, es decir, se presentarán las relaciones de peso entre el dopante y el óxido para conformar finalmente el polvo (por medio de una mezcla de óxidos durante 30 min) que fue posteriormente prensado para conseguir el material en bloque.

4.1.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL EN BLOQUE

Como se mencionó en el capítulo anterior se fabricó el material en bloque del sistema $Ti_{1-x}V_xO_2$ policristalino con $x = 0.03; 0.05; 0.8$ y 1 fase anatasa y fase rutilo, mezclando los precursores óxidos de alta pureza Ti_2O_2 (99.99%) y V_2O_5 (99.96%). Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 1.6 g del material con cada concentración de x con el fin de obtener una pastilla con un grosor de aproximadamente 4 mm, de acuerdo a la siguiente reacción:



Las mezclas conseguidas a partir de los reactivos fueron molidas, y luego prensadas a 536 MPa durante 5 minutos con una *prensa Carver* de hasta 11 toneladas, Fig. 3.2; con un diámetro de aproximadamente 1,31 cm; después de varias pruebas a diferentes presiones se determinó que este valor era suficiente para formar las pastillas sin que sufrieran deformidades físicas como grietas, que pueden producir la desintegración cuando son finalmente extraídas del troquel. Posteriormente fueron sometidas a un tratamiento

térmico hasta 550°C, 650°C, 750°C y 850°C durante 8 horas para generar las reacciones requeridas simultáneamente con el proceso de densificación.

Después de la obtención del material se realizaron mediciones de resistencia para cada una de las muestras, que en promedio presentaron una resistencia eléctrica de 180MΩ. Durante el proceso de sinterización, estas cambiaron de tamaño, reduciéndose volumétricamente. Esta disminución en masa se asocia regularmente a la pérdida de sustancias orgánicas y agua. Por otra parte las diferencias que se pueden ver en las dimensiones, se producen por la densificación de la muestra en bloque.

La Tabla 4.1.1. Muestran los diferentes valores pentóxido de vanadio y de dióxido de titanio que se emplearon para la realización del material en bloque según las concentraciones de dopante (V).

Tabla 4.1.1: Cálculo de porcentajes de precursores

PORCENTAJES DEL DOPANTE (V)	MASA DE TiO₂ (g)	MASA DE V₂O₅ (g)
X=0.03	1.5181	0.0909
X=0.05	1.5500	0.0545
X=0.08	1.4701	0.1455
X=0.1	1.4382	0.1818

4.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las figuras 4.1.1 y 4.1.2 se muestran los patrones de difracción del dióxido de titanio (TiO_2) teórico fase anatasa y fase rutilo respectivamente que serán empleados como referencia para analizar los resultados de los procedimientos de sinterización realizados, y el efecto que tiene la concentración de vanadio en el TiO_2 . Es importante tener en cuenta que el dióxido de titanio presenta tres fases denominadas anatasa, fase rutilo y fase brookita, sin embargo durante el desarrollo del trabajo nos enfocamos en el estudio de las dos primeras Fig. 4.1.3 por sus posibles aplicaciones en la electrónica actual.

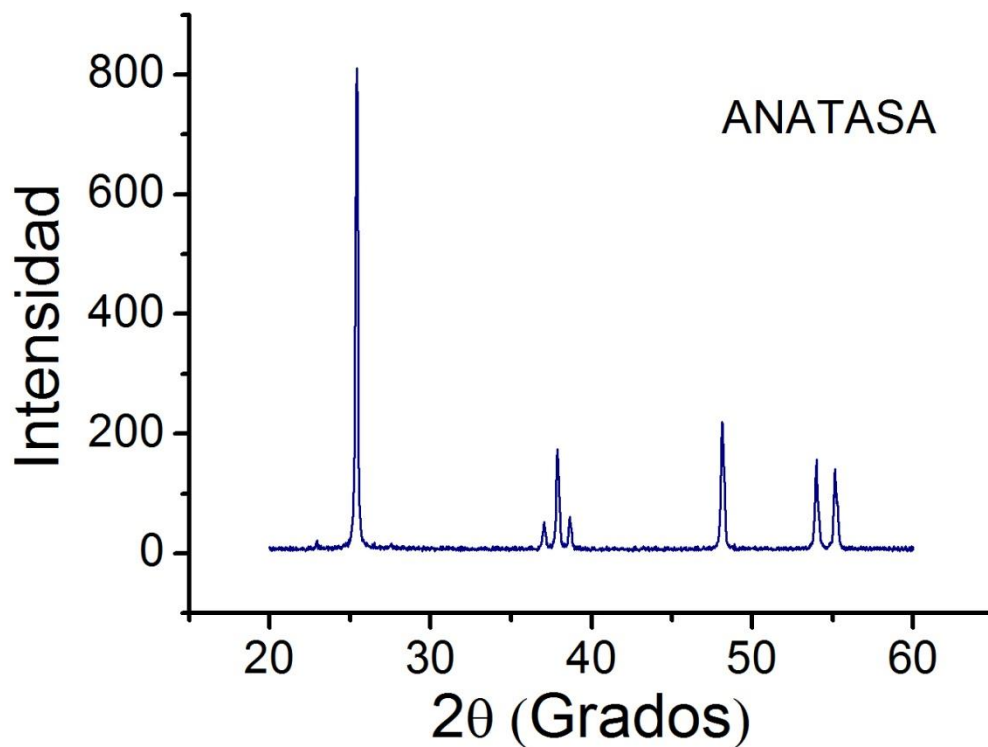


Figura 4.1.1: Patrón de difracción de rayos x para TiO₂ de referencia. Base de datos Kristallographie : Horn, M.; Schwerdtfeger, C. F.; Meagher, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures 136 (1972) 273-281.

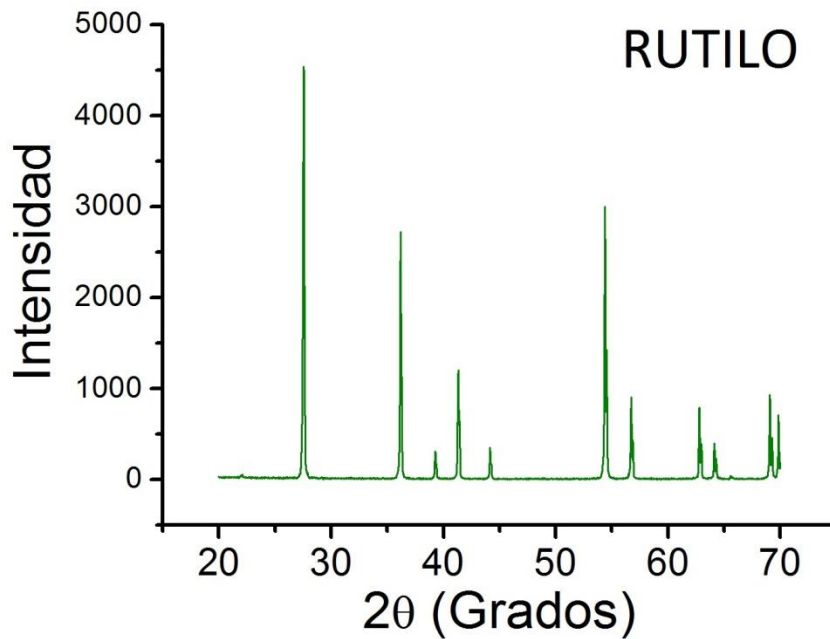


Figura 4.1.2: Patrón de difracción de rayos x para TiO₂ de referencia. Base de datos polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature The Canadian Mineralogist 17 (1979) 77-85

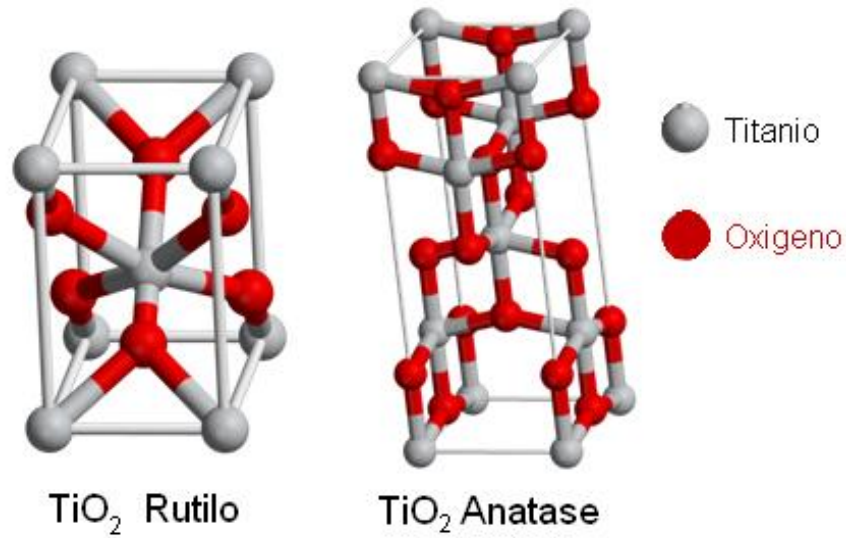


Figura 4.1.3: Fases del dióxido de titanio más representativas

En la Fig. 4.1.4 se presentan los difractogramas obtenidos para diferentes concentraciones de vanadio en el dióxido de titanio $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$. Las concentraciones del dopante (precursor: pentóxido de vanadio) son $x=0.03$, $x=0.05$ y $x=0.08$ con perfil térmico en fase anatasa. Claramente se puede apreciar en las medidas estructurales, que las muestras son en general limpias y con muy poco ruido, los picos que se muestran en ellos están muy bien definidos y dan la posibilidad de asegurar que se consiguió la fase requerida sin que el dopante, en este caso el vanadio, modificara la estructura anatasa, pues no están presentes picos asociados a diferentes estados de oxidación. Es importante mencionar que el tratamiento térmico es una herramienta importante para asegurar la fase policristalina que se consiguió en el material en bloque.

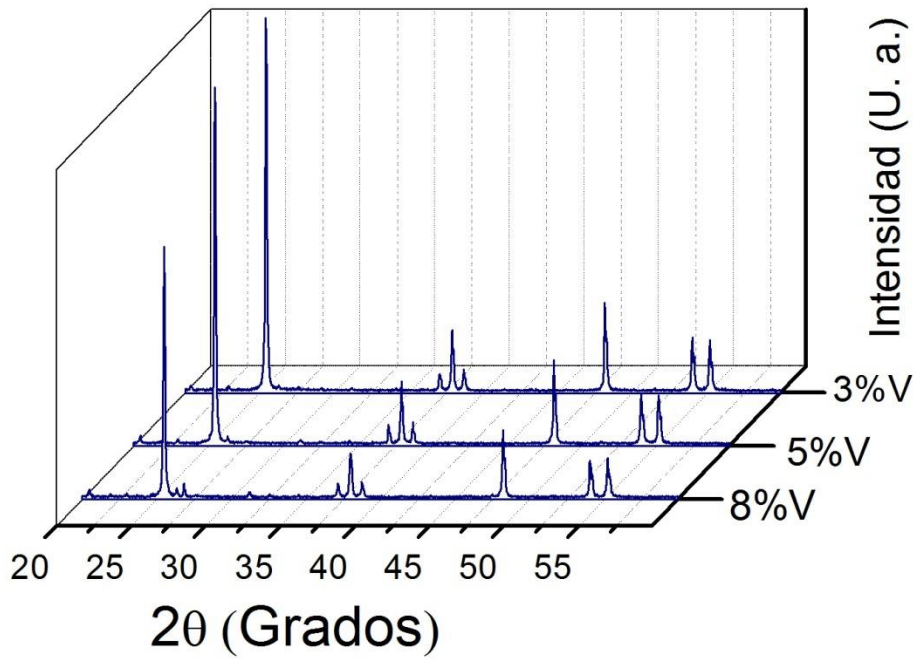


Figura 4.1.4: Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $Ti_{1-x}V_xO_2$ con $x=0.03$, $x=0.05$ y $x=0.08$ respecto a la referencia TiO_2 a $T=550^\circ C$.

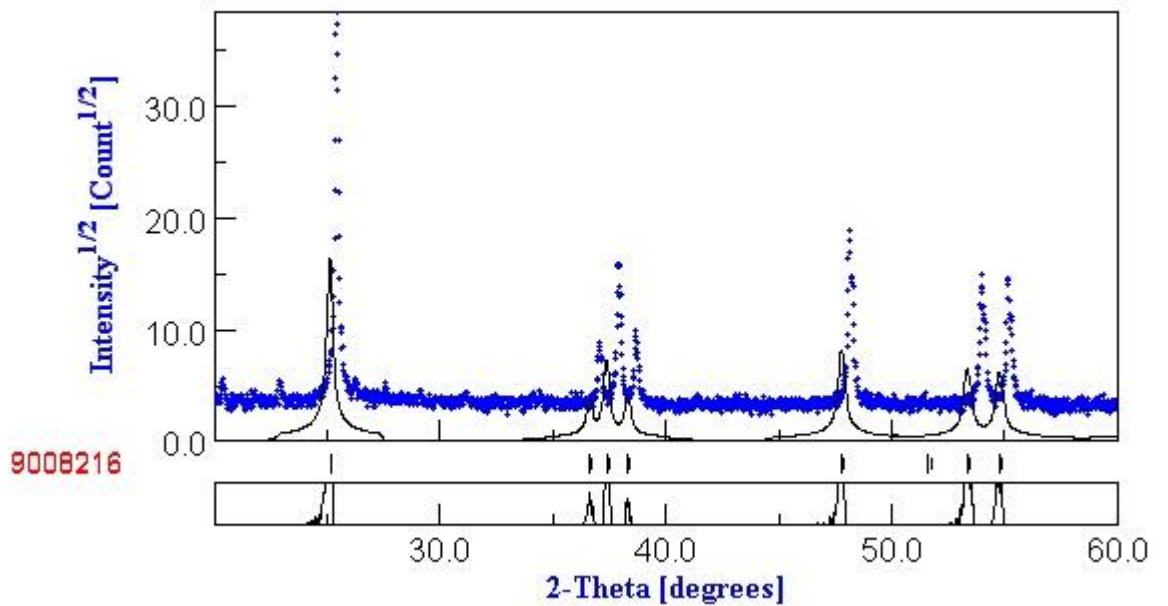


Figura 4.1.5 Corrimiento del espectro para la muestra en bloque fase anatasa y con concentración de vanadio $x=0.05$

En la Fig. 4.1.5 se puede ver el corrimiento que tienen los espectros cuando se ha efectuado el proceso de dopaje y como se podrá ver más adelante en las figuras de refinamiento, que mediante el uso de herramientas computacionales como *maud* y *jade* se realiza un refinamiento *rietvel* para cada espectro de modo que se puedan encontrar los nuevos parámetros de red, de acuerdo al espectro base que ha sido tomado según las cartas cristalográficas encontradas para el dióxido de titanio puro en su fase anatasa y rutilo.

En la figura 4.16 se muestra un difractograma que se obtuvo de la muestra en bloque con perfil térmico en fase rutilo, usando como precursor dióxido de vanadio. En esta muestra se puede apreciar claramente que el difractograma es completamente limpio y que el efecto del tratamiento térmico ($T=850^{\circ}\text{C}$) está asociado con el cambio de fase, pues el precursor inicial en la mezcla de óxidos fue realizada con dióxido de vanadio fase anatasa. Por otra parte es importante mencionar que el tratamiento térmico realizado a las muestras en una atmósfera controlada, fue hecho en la Universidad del Valle. A diferencia de los que se pueden ver en la fase anatasa fig. 4.1.4 que fueron dopados con pentóxido de vanadio, estos exigen un control de atmósfera para impedir que aparezcan óxidos asociados a los diferentes estados de oxidación del vanadio, pues según se reporta en la literatura, el uso de pentóxido de vanadio, certifica en cierta forma que se reemplacen de forma más segura los átomos de vanadio por los de titanio. Lo anterior se puede explicar por el estado de oxidación y por la estabilidad del pentóxido de vanadio con respecto al óxido del mismo.

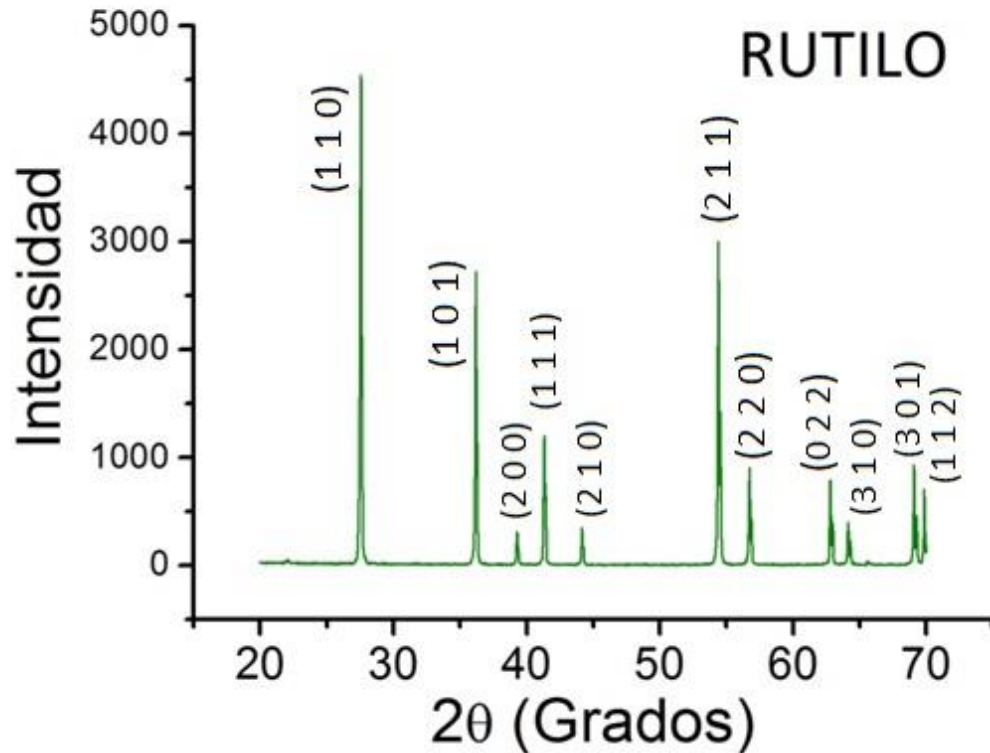


Figura 4.1.6. Difractograma del TiO₂ dopado con oxido de vanadio con tratamiento térmico en atmosfera controlada de argón para x=0.05.

REFINAMIENTO RIETVELD

Con el propósito de obtener información sobre la estructura, y las variaciones de los parámetros de red de las muestras fabricadas, se realizó el procedimiento de *refinamiento RIETVELD* a los patrones de difracción del TiO₂ fase anatasa y rutilo dopadas con vanadio al x=3%, x=5%, x=8% en las muestras de fase anatasa y en una concentración de x=5% en el caso de la fase rutilo. patrón de difracción resultantes del refinamiento para el caso de las muestras de titanio fase anatasa dopadas con vanadio

En la figura 4.1.5 se presenta el difractograma tomado de la base de datos de cristalografía y el correspondiente al sistema con concentración de vanadio de 5%. Se puede apreciar claramente que se produce un corrimiento de los picos hacia la derecha, lo que está directamente relacionado con cambios en los parámetros de red de la estructura atómica e indica que las distancias interatómicas están disminuyendo; lo que fue

comprobado con el refinamiento realizado a estos espectros de difracción y los cuales se muestran en las figuras 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9. Estos resultados significan que un plano en el TiO_2 que no satisfacía la condición de Bragg, o la satisfacía destructivamente, al introducir el vanadio empieza a satisfacer la condición de Bragg para la interferencia constructiva, debida al corrimiento de los átomos dentro de la estructura. Se aprecia que el difractograma obtenido para la muestra de TiO_2 dopado con vanadio al 3%, tiene efectivamente menos diferencias respecto a la referencia teórica de TiO_2 respecto a las muestras con porcentajes de 5% y 8%. Es fundamental recalcar que aún a concentraciones de vanadio de 8%, se puede seguir viendo que la estructura se conserva.

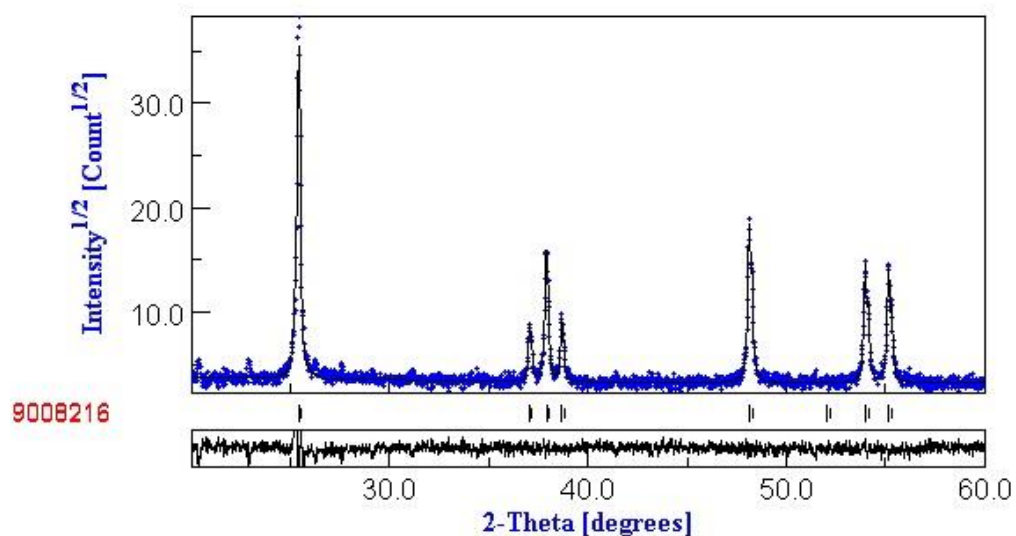


Figura 4.1.7: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 3%

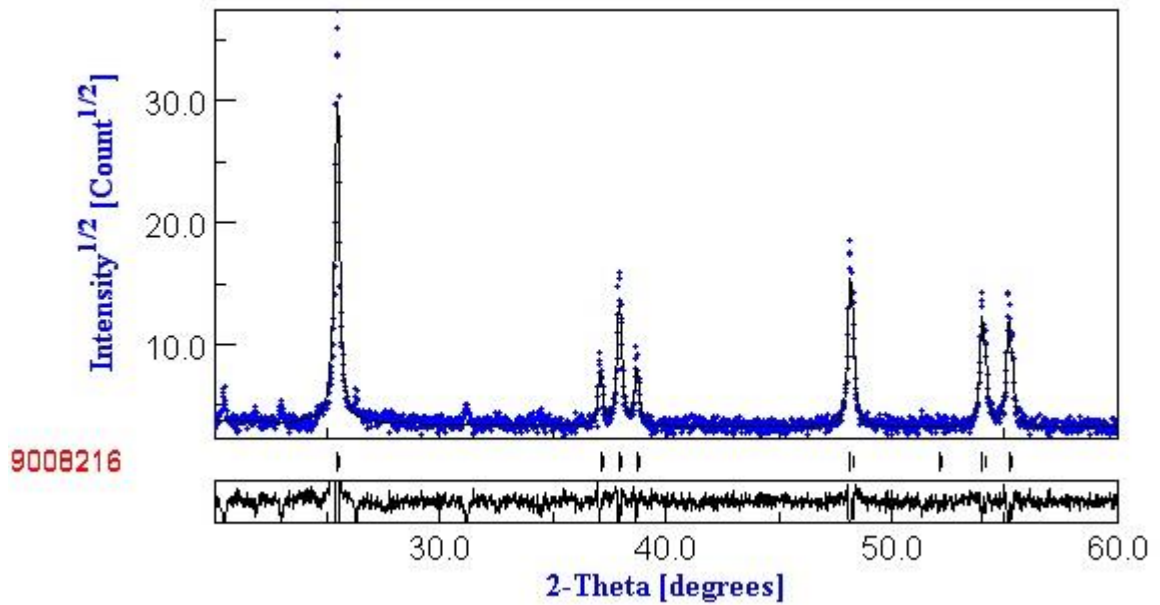


Figura 4.1.8: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 5%

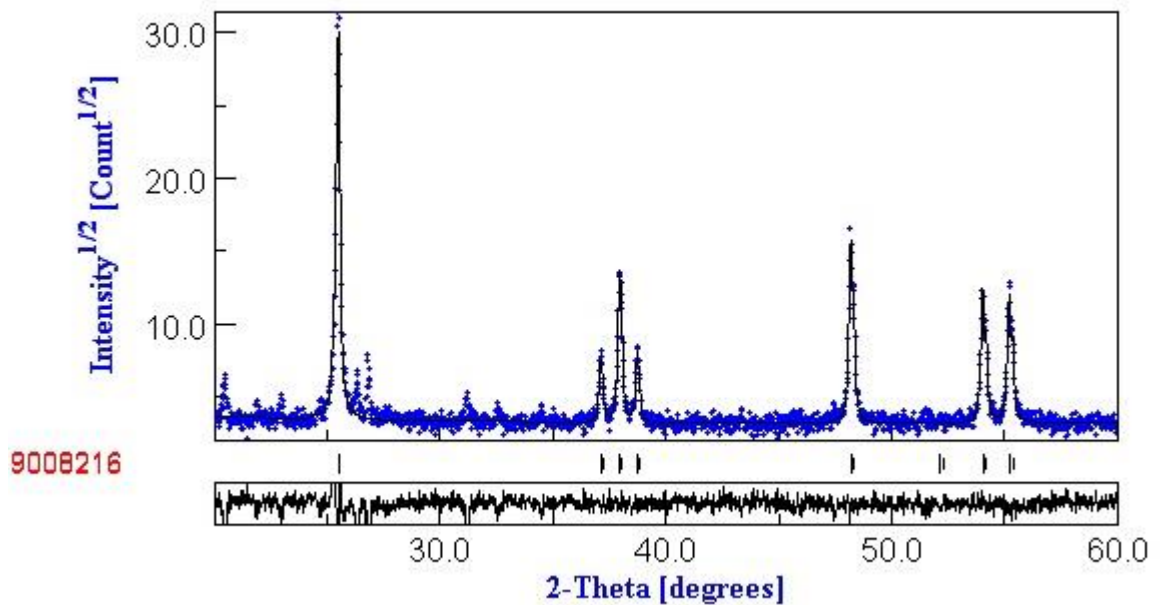


Figura 4.1.9: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO_2 fase anatasa con porcentaje de vanadio de 8%

En la Tabla 4.1.2 se muestran los parámetros de red encontrados de acuerdo al proceso de refinamiento de la muestra teniendo como muestra base una carta en la red de la base de datos cristalográfica, la cual es una herramienta confiable y ampliamente usada por la comunidad científica. Según los valores para a y c que se muestran en la tabla se puede decir que efectivamente existe un desplazamiento de átomos dentro de la estructura, pues como se ve en ella, se presentan en modo creciente las magnitudes de los parámetros de red a y c correspondientes a una estructura tetragonal.

Tabla 4.1.2. Resultados de los parámetros de red de los difractogramas con un porcentaje de vanadio de acuerdo al refinamiento rietvel realizado para cada una de ellas.

PARAMETROS	TiO ₂ (Anatasa)	Ti _{0.97} V _{0.03} O ₂	Ti _{0.95} V _{0.05} O ₂	Ti _{0.92} V _{0.08} O ₂
a	3.789057	3.7940	3,7949	3.7952593
c	9.51114	9.524412	9.524716	9.528849

Los resultados obtenidos en las tablas 4.1.2 y 4.1.3 , se encuentran en un rango de buena confiabilidad de acuerdo a la teoría de refinamiento que emplea el programa maud, pues el intervalo de confianza para cada uno de ellos es menor al 20% exigido por la herramienta informática durante el proceso.

En las Figuras 4.1.10 y 4.1.11 se presentan los patrones de difracción resultantes del refinamiento para el caso de las muestras de dióxido de titanio fase rutilo con porcentaje de vanadio de 5%. En estas gráficas se puede ver al igual que en las anteriores, que se produce un corrimiento de los picos hacia la derecha, lo que está directamente relacionado con cambios en los parámetros de red de la estructura atómica como se mencionó anteriormente. Para el proceso de refinamiento se tomó como patrón base una

carta de la base de datos que presenta la página oficial de “maud program”. En estas gráficas se corrobora la fase rutilo. Es importante notar que las variaciones en los valores de los parámetros de red tienen un efecto sobre el volumen. En comparación con los valores de los parámetros de red publicados en varios artículos de science direct, se puede apreciar que coinciden un poco, y que en estos también se reportan las variaciones de los parámetros de red cuando se establece el proceso de dopaje con vanadio.

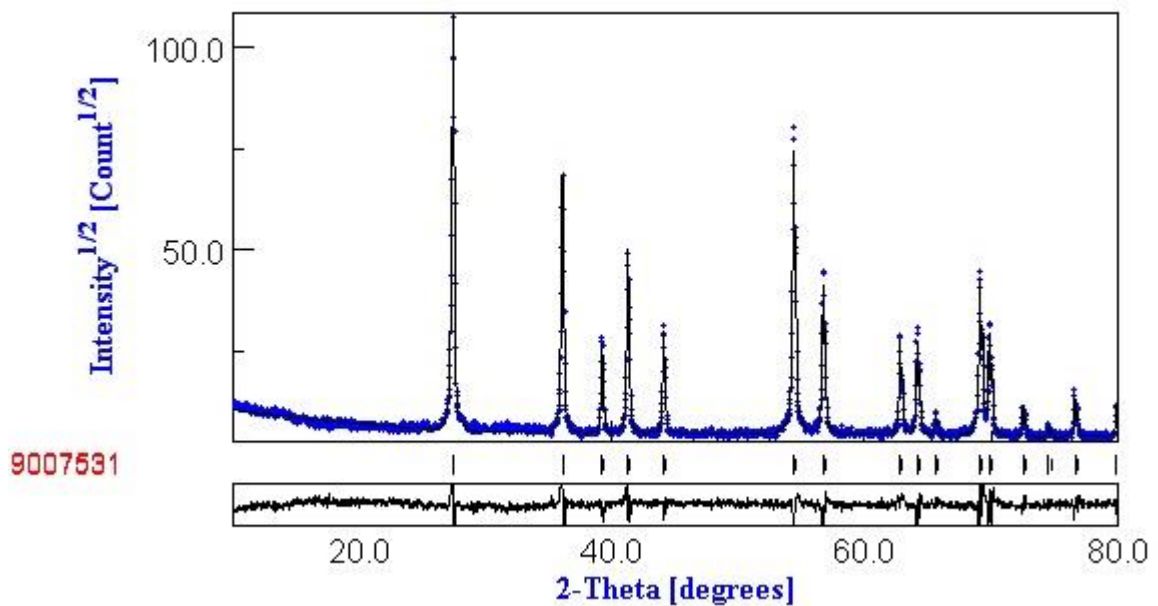


Figura 4.1.10: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO₂ fase rutilo con porcentaje de vanadio de 5% (pentóxido de vanadio)

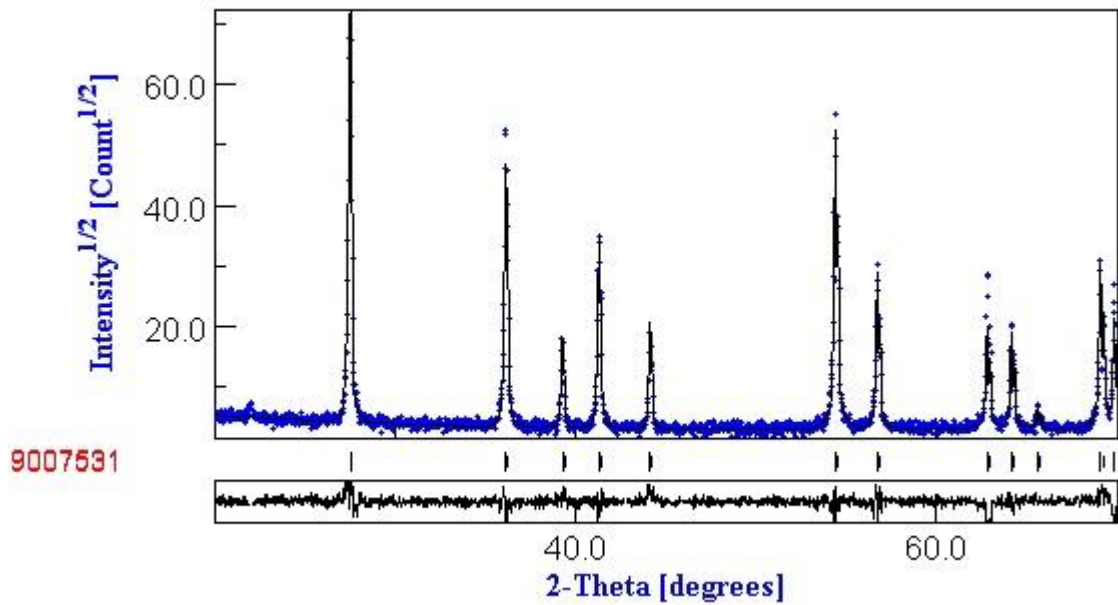


Figura 4.1.10: Refinamiento rietvel para la muestra de TiO₂ fase rutilo con porcentaje de vanadio de 5% (dióxido de vanadio)

Tabla 4.1.3. Resultados de los parámetros de red de los difractogramas con el 5% de porcentaje de vanadio, utilizando como precursores VO₂ y V₂O₅.

PARAMETROS	TiO ₂ (Rutilo)	Ti _{0.95} V _{0.05} O ₂ **	Ti _{0.95} V _{0.05} O ₂
a	4.5941	4.594961	4.595366
c	2.956016	2.9613886	2.9589

**Esta muestra fue dopada con vanadio, mediante el uso de dióxido de vanadio como precursor primario en la mezcla de óxidos.

4.1.3. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO

Después de haber realizado el proceso del material en bloque y de encontrar los parámetros para el crecimiento de las películas delgadas del sistema $Ti_{1-x}V_xO_2$ con $x=0.05$ de vanadio y con un tratamiento térmico en el que se obtiene la fase rutilo del TiO_2 , se realizaron unas espectrometrías de IR cuyos resultados se muestran en las figuras 4.1.11, 4.1.12, 4.1.13, 4.1.14 y 4.1.15 para el target que tiene la composición mencionada anteriormente, para la película en todo el rango y para la película en el rango de interés crecida en sustrato de vidrio con las siguientes condiciones: potencia de 120W, presión de 1.5×10^{-2} mbar, temperatura en sustrato de $450^\circ C$ y distancia target-sustrato = 4.1cm.

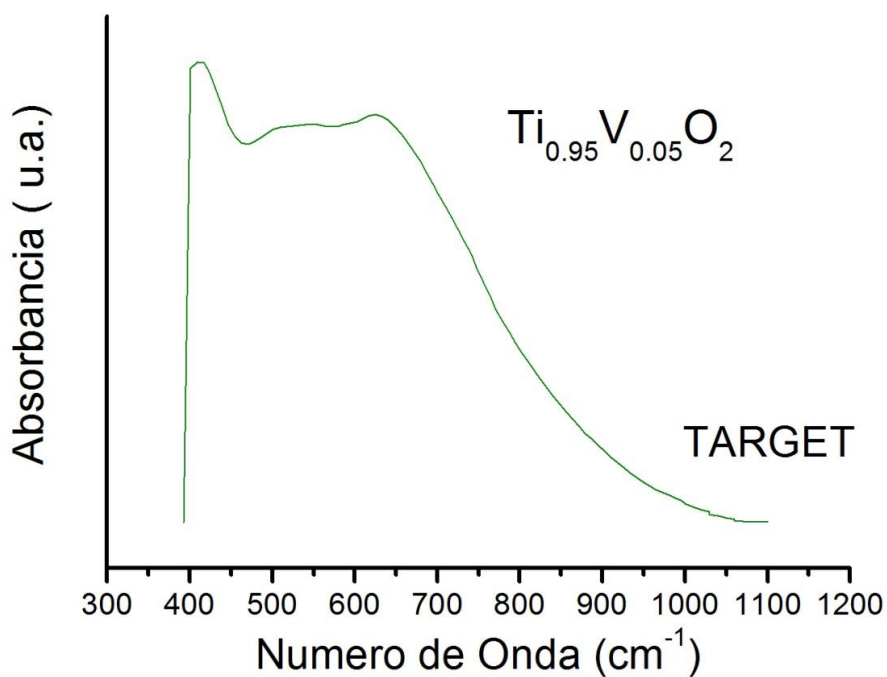


Figura 4.1.11: Espectro IR para el TARGET según la muestra en material en bloque $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ sinterizada a $850^\circ C$.

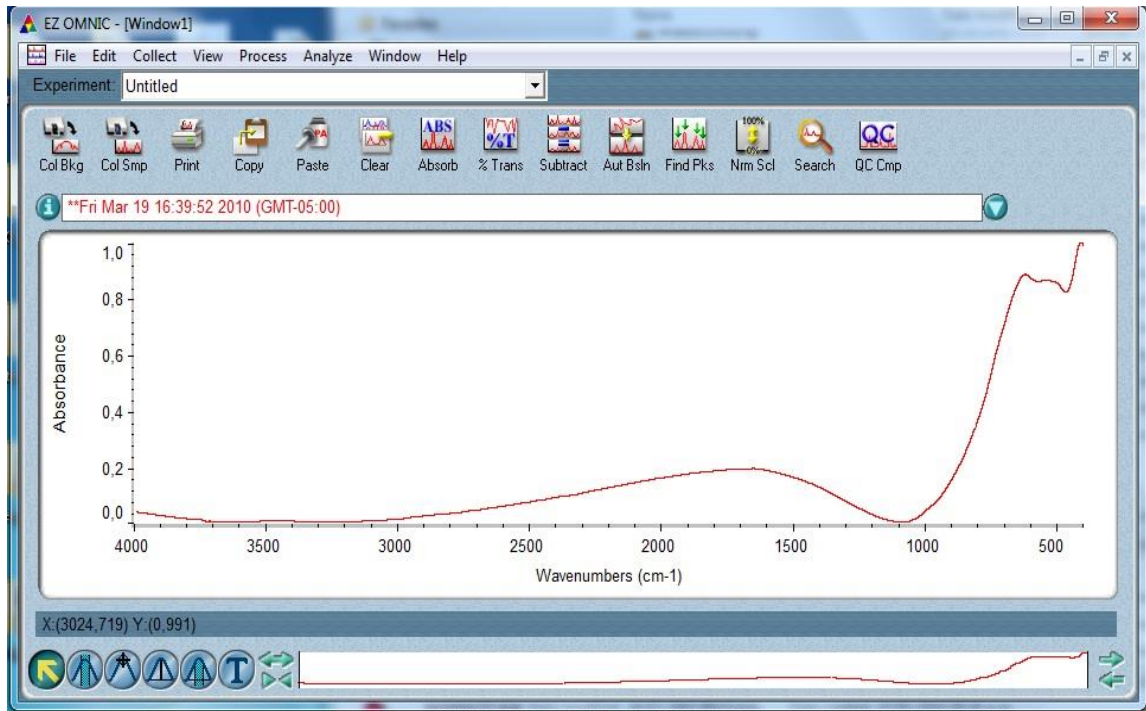


Figura 4.1.12: Espectro IR para el TARGET según la muestra en material en bloque

$Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ sinterizada a 850°C en todo el rango de IR.

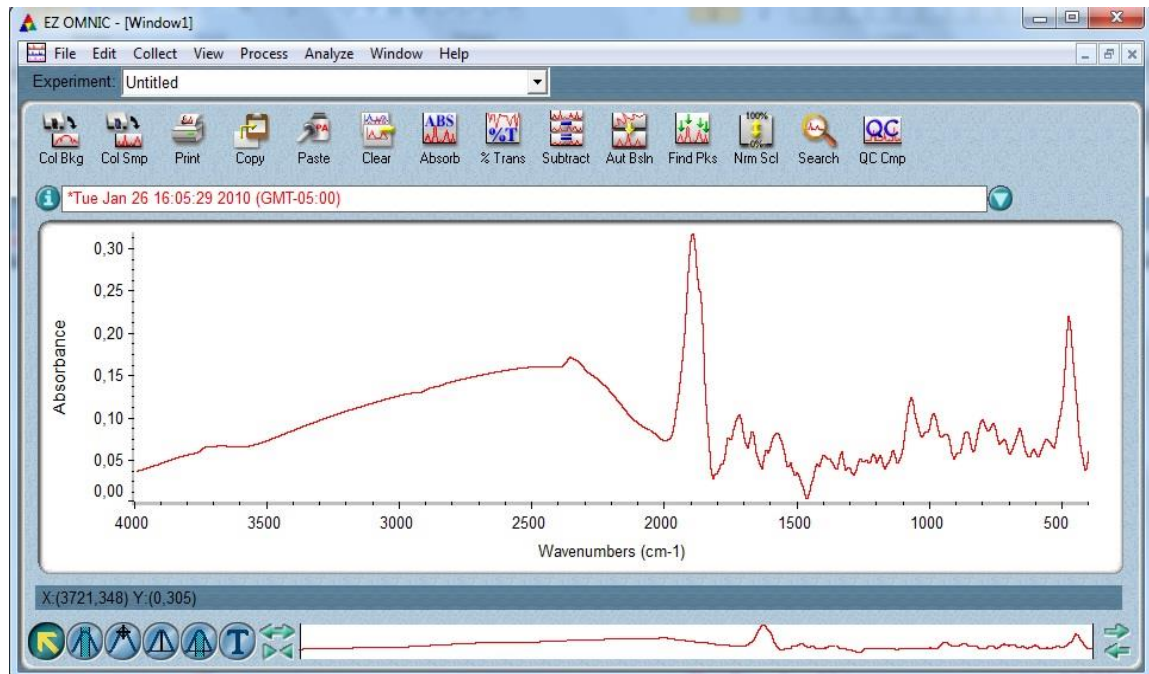


Figura 4.1.13: Espectro IR para la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ en fase rutilo.

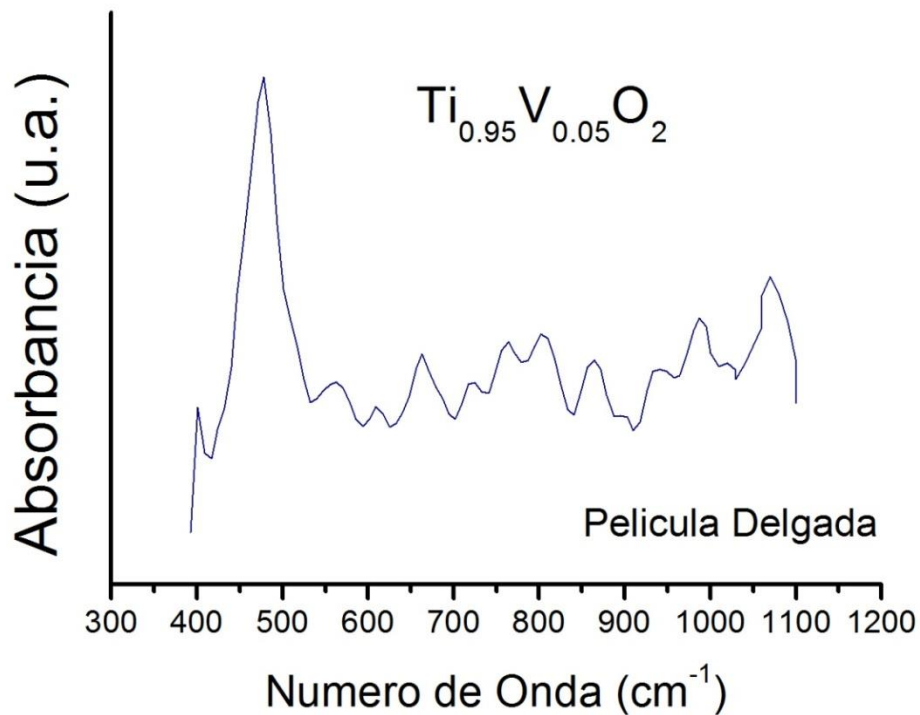


Figura 4.1.14: Espectro IR para la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ en fase rutilo.

En las gráficas 4.1.11 y 4.1.14 se puede observar que fueron tomados en cuenta los picos de interés asociados a los enlaces O-Ti-O, Ti-O, ..., que son reportados en la literatura. De esta forma, el rango de los espectros ha sido delimitado a la región que se muestra en ellas con el propósito de realizar el proceso de deconvolución y extraer los grupos funcionales que están asociados a modos de vibración en las dos muestras.

En el rango del infrarrojo cercano, la presencia de la banda del agua entre los 3000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} para el caso de la muestra en película es apreciable, pues la manipulación de esta en el medio, permite a nivel casi superficial, absorber un cierto porcentaje de agua de modo que no es necesario simplemente una buena sinterización del target sino también protegidas de la humedad, después de su crecimiento. Por otra parte es importante notar que el proceso de sinterización del target resultó verdaderamente efectivo pues estas bandas no se encuentran presentes en el espectro IR, sin embargo se puede notar que

existe una banda asociada en 1650 cm^{-1} y según reportes publicados de espectros IR del estado de oxidación fotocatalítico de la acetona en películas delgadas de TiO_2 , la mayor parte de estas bandas pueden ser asignadas a los diferentes modos de vibración de acetona molecularmente adsorbida sobre las capas fotocatalíticas. De otra parte, la banda en 1639 cm^{-1} es debida al desplazamiento de moléculas débilmente adsorbidas de agua [35]. En la figura 4.1.13 se pueden notar algunas falencias en el proceso de crecimiento, pues si se observa detenidamente la región del infrarrojo cercano-medio, se puede notar que existen varios picos que son asociados a alcoholes y enlaces que componen la acetona como se muestra en la fig. 4.1.15 en la que se intentó hacer una medida de la solución en una pastilla de KBr, sin embargo, según reportes de la literatura, las dos bandas que se muestran en el espectro son bandas de modos de vibración como se mencionó anteriormente. Es importante entonces considerar que esta solución fue empleada durante el proceso de limpieza del sustrato, lo que sugiere el uso de otra solución o el requerimiento de un tratamiento térmico sobre este antes de empezar con el proceso de crecimiento.

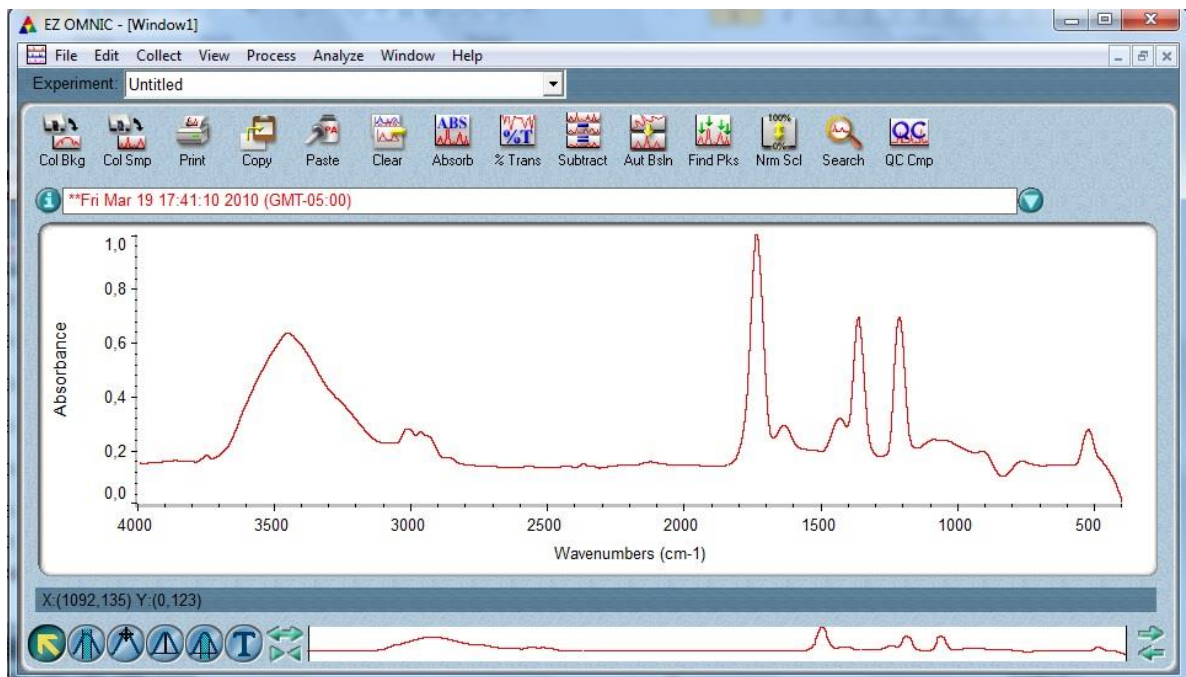


Figura 4.1.15: Espectros tomado para una muestra con Kbr en acetona.

Para el caso de las bandas correspondientes a números de onda de 3438 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 833 cm^{-1} , 616 cm^{-1} , 486 cm^{-1} que se muestran en la fig. 4.1.16, es posible afirmar que corresponden a bandas asociadas al pentóxido de vanadio, pues la figura corresponde a una muestra de dióxido de vanadio puro al 99,96% en una pastillas de KBr. De este espectro y haciendo una comparación con el que se obtuvo de la película delgada, es permisible afirmar que las bandas identificadas en este, corresponden a estos modos de vibración del pentóxido de vanadio, además según reportes de la literatura científica, la banda con número de onda 1024 cm^{-1} , está asociada a enlaces $\text{V}=\text{O}$. Por otra parte en 780 cm^{-1} también se identifica una banda atribuida a vibraciones del enlace $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ [36].

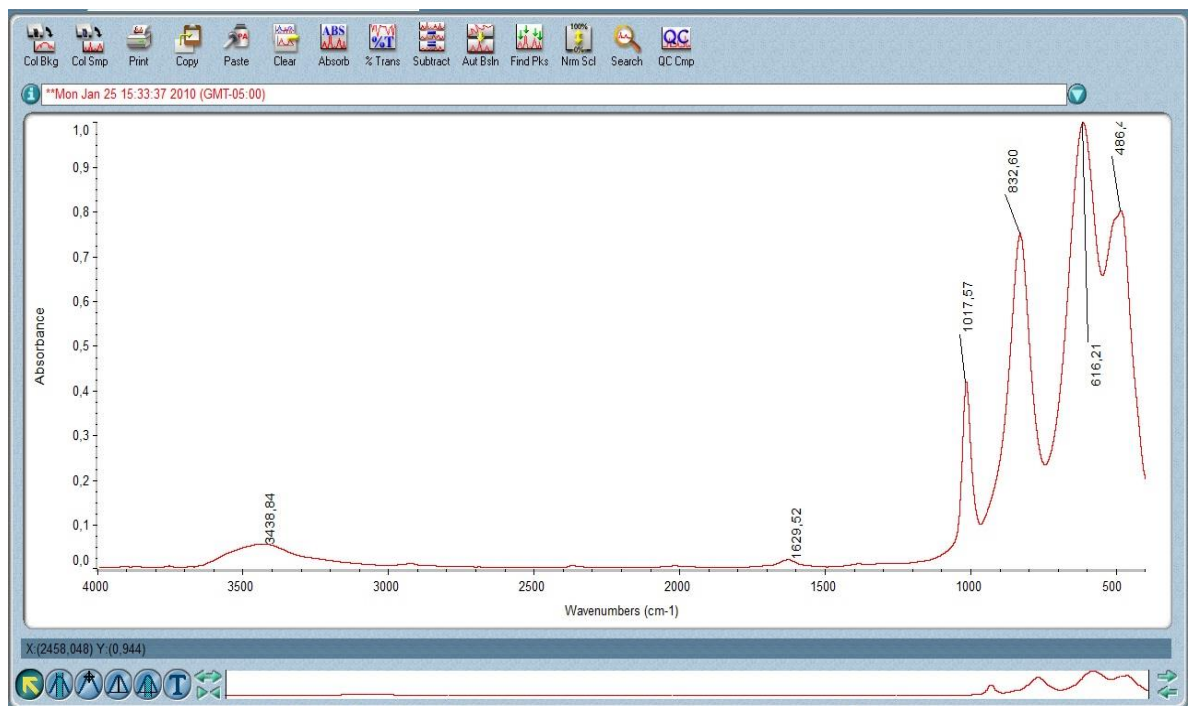


Figura 4.1.16: Espectro IR correspondiente al pentóxido de vanadio

En las figuras 4.1.17 y 4.1.18, se aprecian las deconvoluciones realizadas mediante el uso de la herramienta computacional fityk, en estas figuras se pueden ver los picos que resultan del proceso, así es necesario resaltar que en el caso del target se pueden

identificar cuatro frecuencias que están reportadas en la literatura como un rasgo dominante centrado alrededor de 438 cm^{-1} , que es característica del TiO_2 . [37]

Las bandas de absorción alrededor 480 cm^{-1} y 630 cm^{-1} , correspondientes a bandas de absorción de Ti_2O_3 y de rutilo TiO_2 , respectivamente, se pueden identificar en los espectros IR, pues coinciden con los resultados del infrarrojo lejano como se muestra en la deconvolución hecha para la muestra de la película delgada en la que se presentan bandas alrededor de los 476 cm^{-1} y para el caso del target con un pico en 634 cm^{-1} que coincide con el modo de vibración del enlace asociado a la fase rutilo. Del análisis anterior es necesario resaltar que los resultados obtenidos de la respuesta del material en el IR coincide con de la caracterización estructural mediante los difractogramas que se analizaron en el índice anterior.

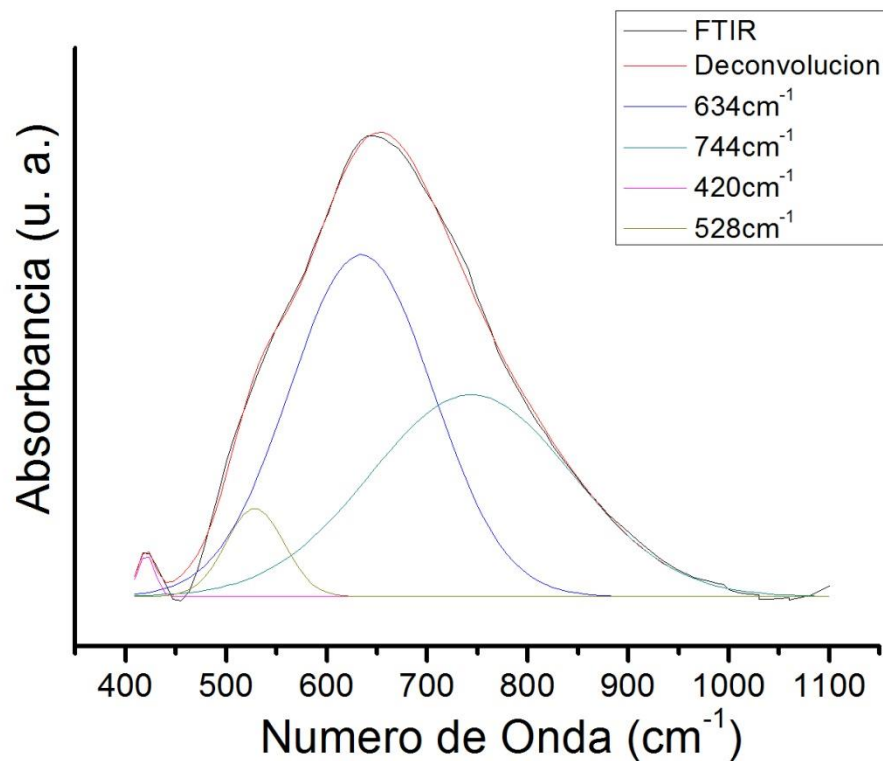
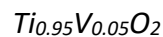


Figura 4.1.17: Deconvolución del pico relevante en el espectro IR del target del sistema



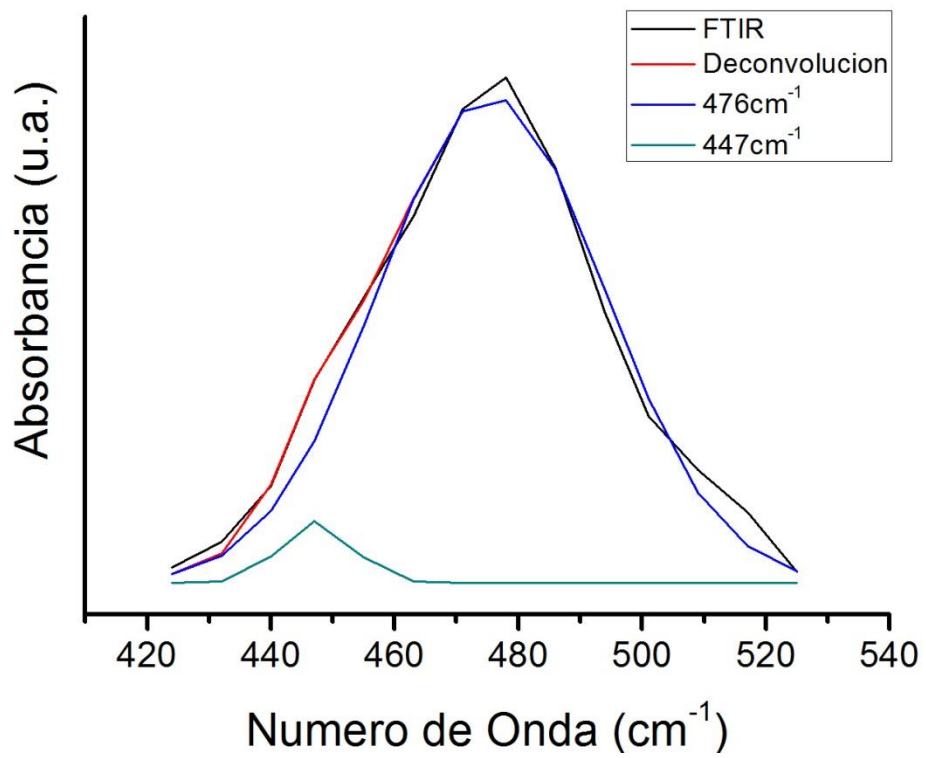
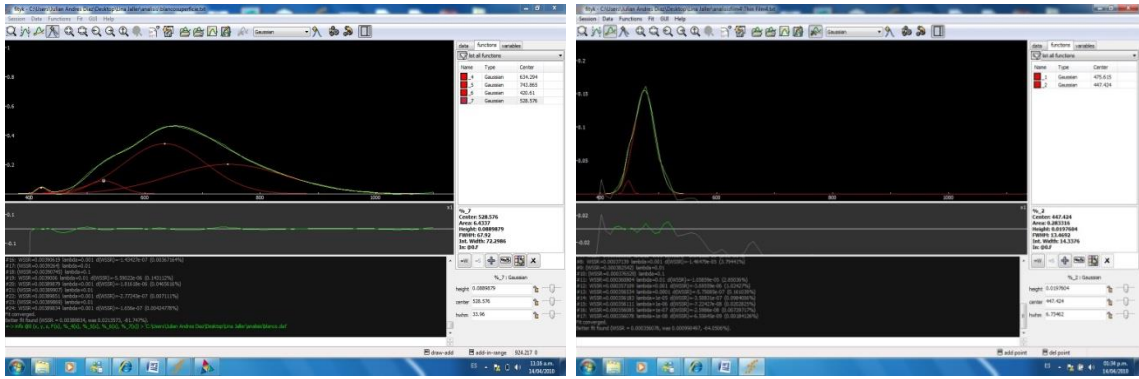


Figura 4.1.18: Deconvolucion del pico relevante en el espectro IR la película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$

4.1.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM.

En las Figuras 4.1.19, 4.1.20, 4.1.21 y 4.1.22 Se muestran las micrografías obtenidas para $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_2$ en fase rutilo y anatasa respectivamente. En las imágenes se puede ver que el tamaño de grano está entre $1\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$. También se observa que existe un grado de porosidad relacionado con la baja temperatura usada, la cual no permite que el sistema densifique de manera adecuada. En la micrografía se puede observar el débil proceso de sinterización; algunas de las partículas del polvo de partida adquirieron la energía suficiente para formar los cuellos entre ellas y posteriormente se procede a la formación de granos.

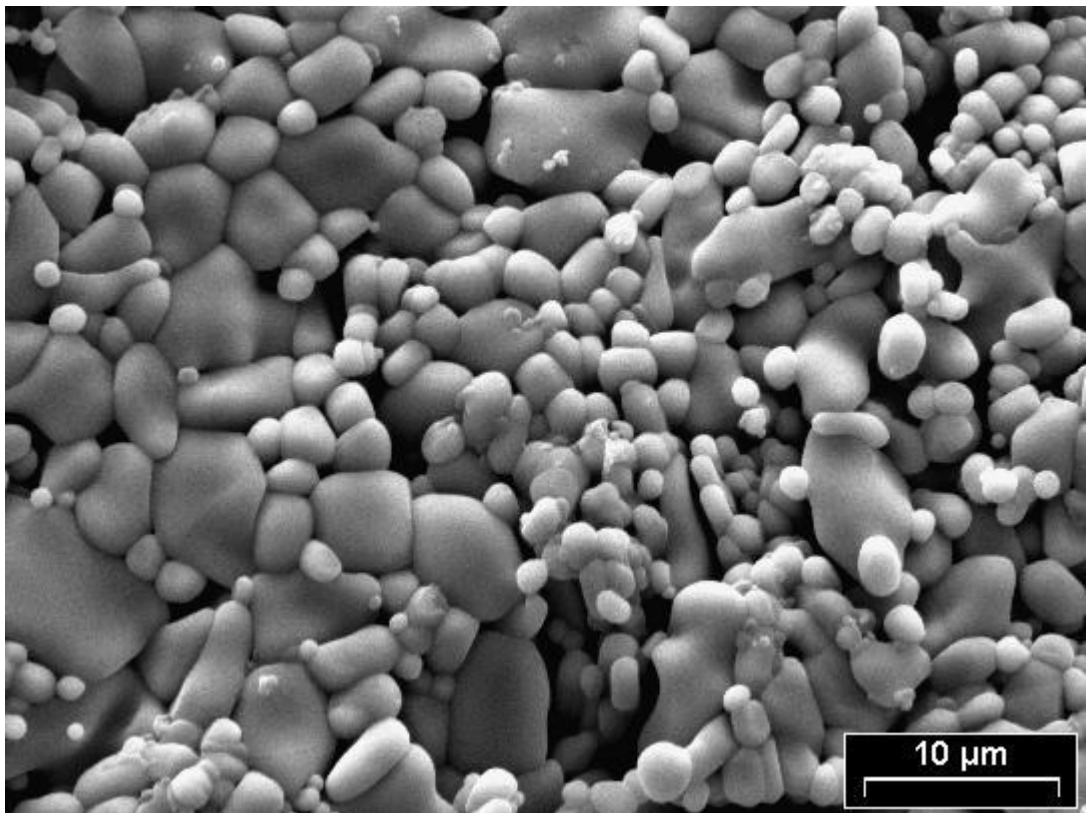


Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase rutilo con una resolución de $10\ \mu\text{m}$.

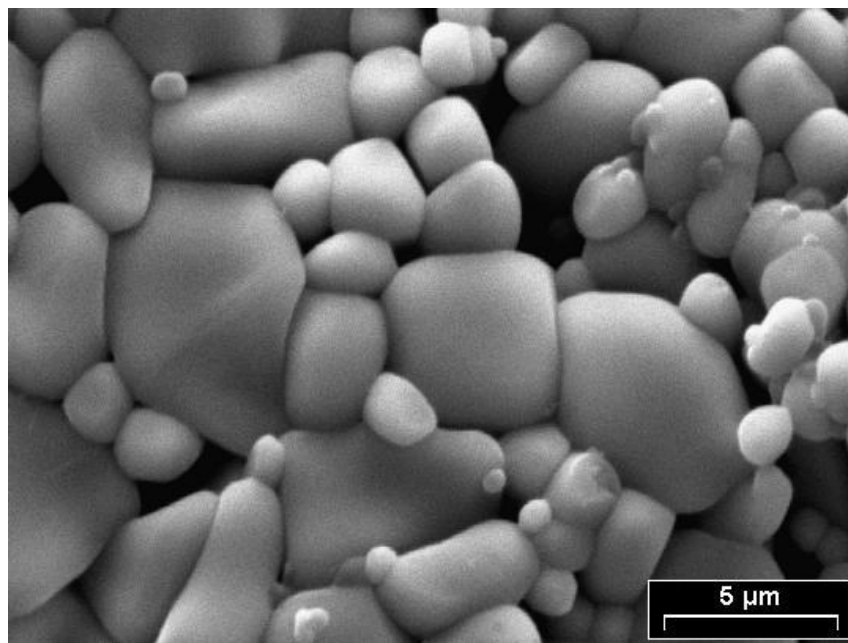


Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo con una resolución de $5\mu m$.

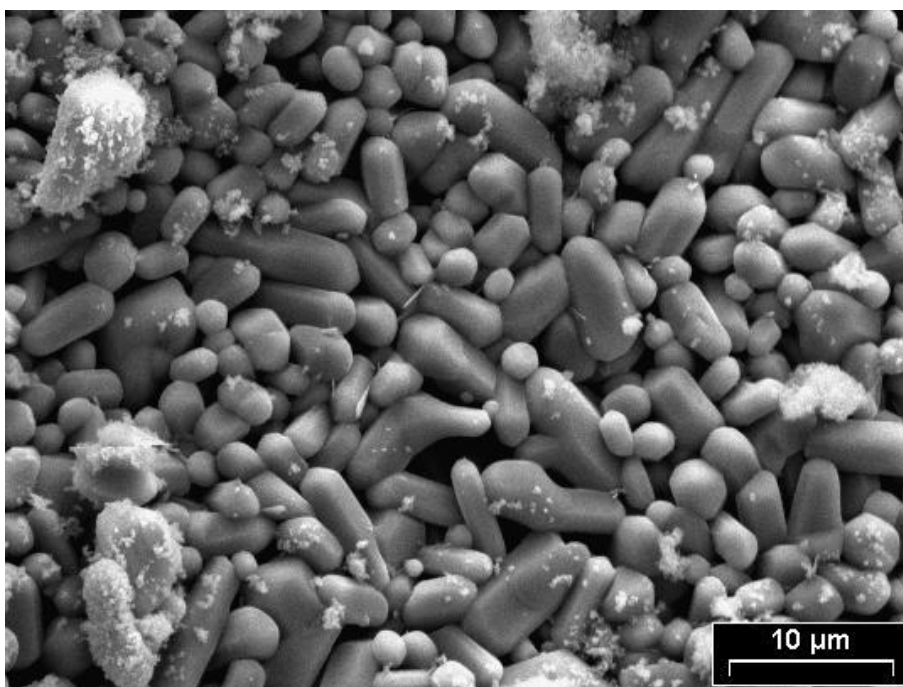


Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase anatasa con una resolución de $10\mu m$.

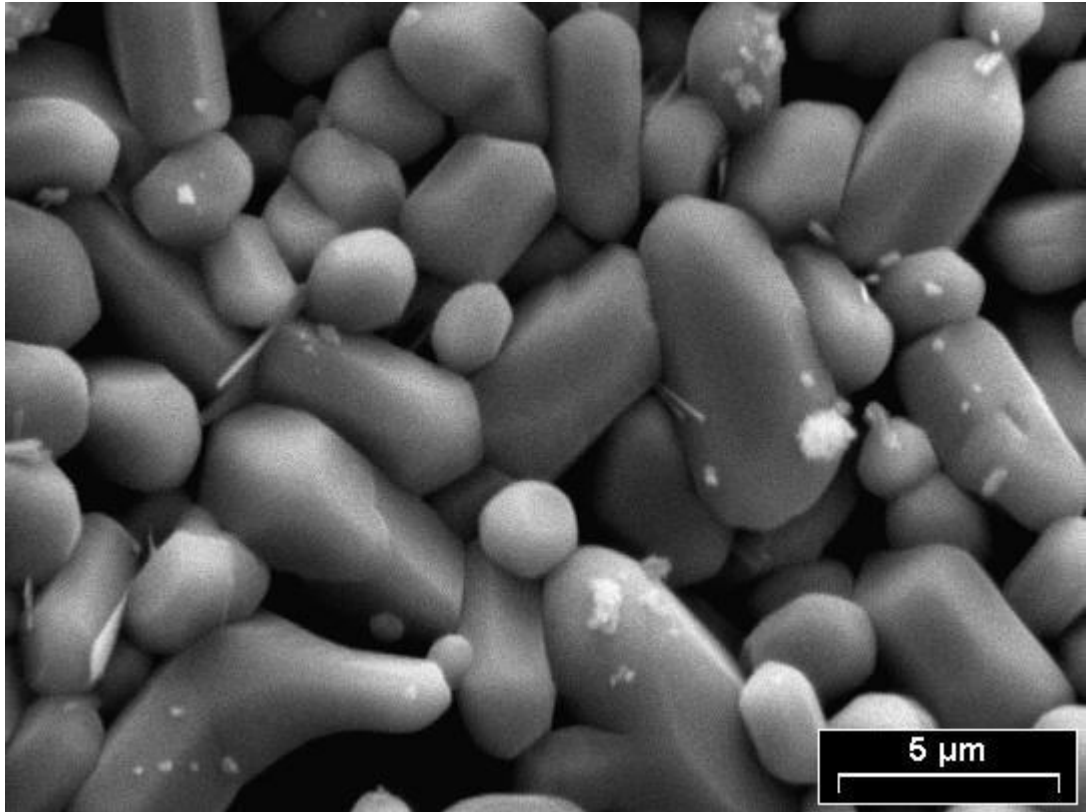


Figura 4.1.19: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase anatasa con una resolución de $5\mu\text{m}$.

4.1.5.1. MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, $M(T)$

Las muestras de $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x=0.03; 0.05; 0.08; 0.1$) fueron caracterizadas magnéticamente en un magnetómetro SQUID (superconducting Quantum Interference Device) Quantum design de la Universidad de Karlsruhe- Alemania, hasta 5T, con circuito cerrado de Helio y un solenoide superconductor (± 5.5 T), estas muestras fueron dopadas empleando como precursor primario dióxido de vanadio. En la Fig. 4.1.20 Se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura, entre 5K y 80K con campo aplicado de 200 Oe, para el TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de vanadio en su fase rutilo y para dióxido de titanio fase anatasa a una concentración de 0.05.

Se puede ver en la Fig. 4.1.20 que las muestras de material en bloque del sistema V:TiO₂, adquiere una magnetización prácticamente constante y cercana a cero a temperaturas mayores a los 60K, por lo que es posible decir que no presentan un claro ordenamiento magnético. Sin embargo a temperaturas menores a los 50K se nota el incremento en la magnetización del material, lo que se puede fácilmente asociar a un material con un comportamiento ferro- o ferrimagnético.

Según los valores de magnetización obtenidos en la fig. 4.1.20, se puede notar que el material presenta temperaturas de transición desorden-orden magnético bajas para aplicaciones directas en la tecnología; para el caso de las muestras con porcentajes de dopante de 0.05 y 0.125 se presenta un mayor grado de magnetización, siendo superior al que corresponde a un mayor porcentaje del dopante, a pesar de que el vanadio es un material no-magnético. Por otra parte, se puede notar que en el caso del valor más alto de dopante, es decir, con una proporción de 20%, no se presentan cambios representativos, lo que se podría explicar por la cantidad tan grande de dopante, haciendo que el vanadio no sustituya átomos de titanio sino que se forma una nueva estructura que no muestra importantes resultados magnéticos. Para el caso de dopar el óxido en su fase anatasa con vanadio a un porcentaje bajo, también se logra ver que no existe un cambio magnético relevante.

Teniendo en cuenta que los elementos ferromagnéticos Fe, Co y Ni tienen unas magnetizaciones de saturación 221.9 emu/g; 162.5emu/g y 57.5 emu/g, se puede decir que el valor de magnetización obtenido para el TiO₂ dopado con vanadio es pequeño.

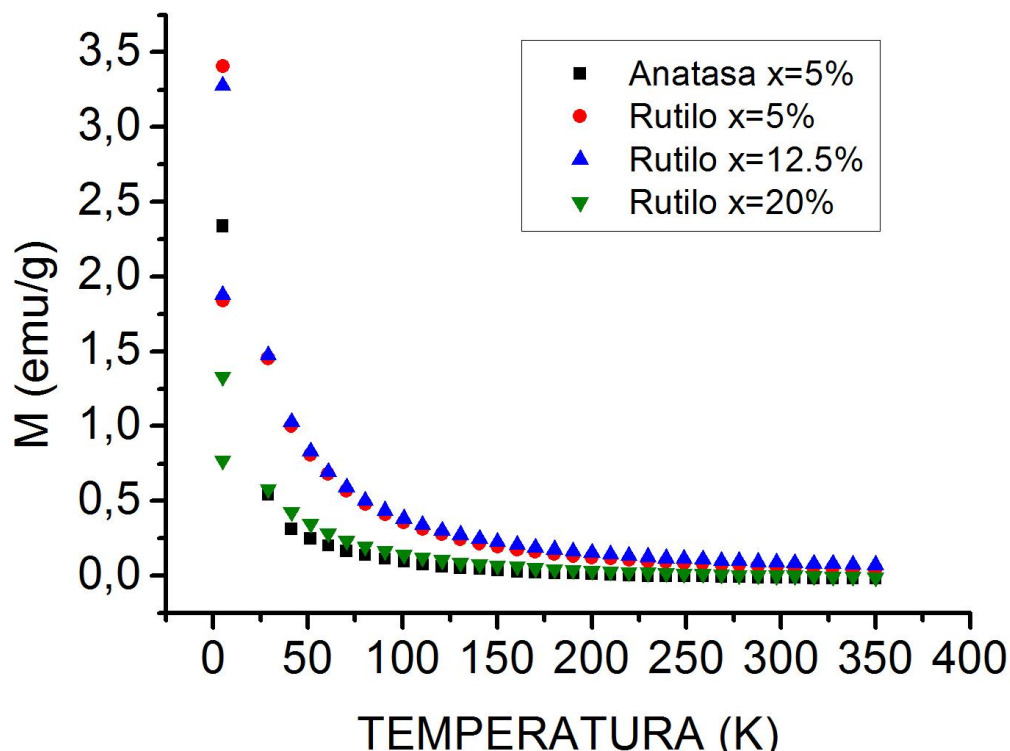


Figura 4.1.20 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ ($x=0.05; 0.125; 0.2$) en fase rutilo y para $x=0.05$ fase anatasa a un campo de 200 Oe con uso de dióxido de vanadio como precursor primario.

De otro lado, se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura para las muestras correspondientes a concentraciones de vanadio $x=0.05$ y $x=0.08$, usando como precursor el pentóxido de vanadio. Dado que este precursor es más estable y según los resultados estructurales realizados, en las muestras que tienen un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno, no existen picos asociados a diversos óxidos que pueden presentarse en el caso de emplear el óxido de vanadio en una atmósfera no controlada. De esta forma en las figuras 4.1.21 y 4.1.22 se muestran las respuestas de la magnetización en función de la temperatura para una muestra con porcentaje de vanadio de $x=0.08$ y sinterizado a temperaturas de $T=550^{\circ}C$ y $T=850^{\circ}C$.

Al igual que en las muestras dopadas con vanadio, empleando dióxido de titanio, los resultados de magnetización para estas muestras presentan temperaturas de transición desorden-orden magnético bajas con respecto a las que se usan para aplicaciones tecnológicas. Sin embargo a diferencia de las muestras anteriores se puede apreciar que el cambio de magnetización no sigue completamente constante hasta llegar a temperatura ambiente, lo que podría dar indicios de ferromagnetismo a temperaturas más altas si se mejoran las condiciones del material, en este caso el objetivo que es la fabricación de películas delgadas del mismo sistema.

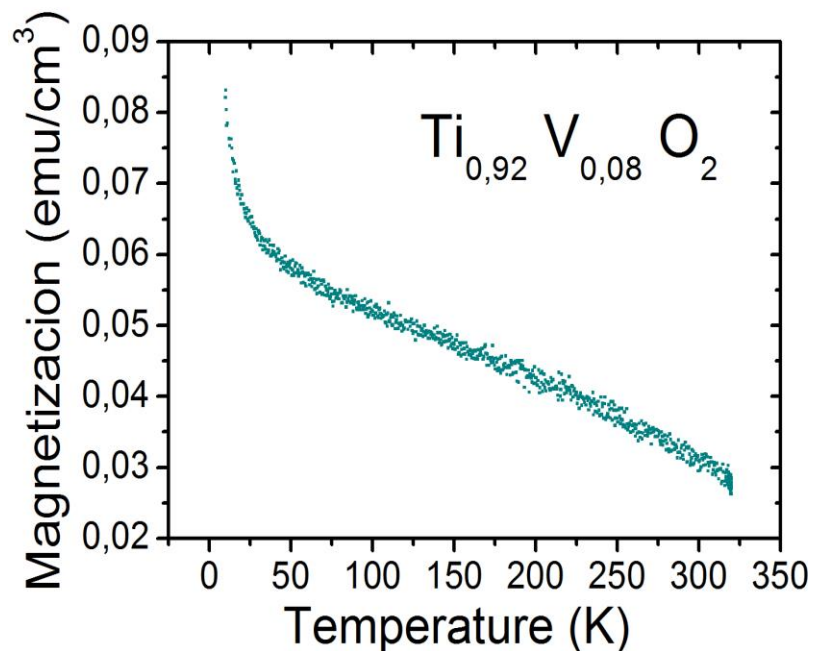


Figura 4.1.21 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Ti_{1-x}V_xO_2$ fase rutilo con $x=0.08$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.

De los valores de magnetización del material en bloque con un porcentaje de 8% de dopante (V), se puede examinar que no se presenta una gran diferencia con respecto a la fig.4.1.20, en la que el dopante era dióxido de vanadio, pues para este caso tanto la fase

anatasa como la fase rutilo presentan valores similares de magnetización, indicando que en este caso parece indiferente la fase del precursor primario.

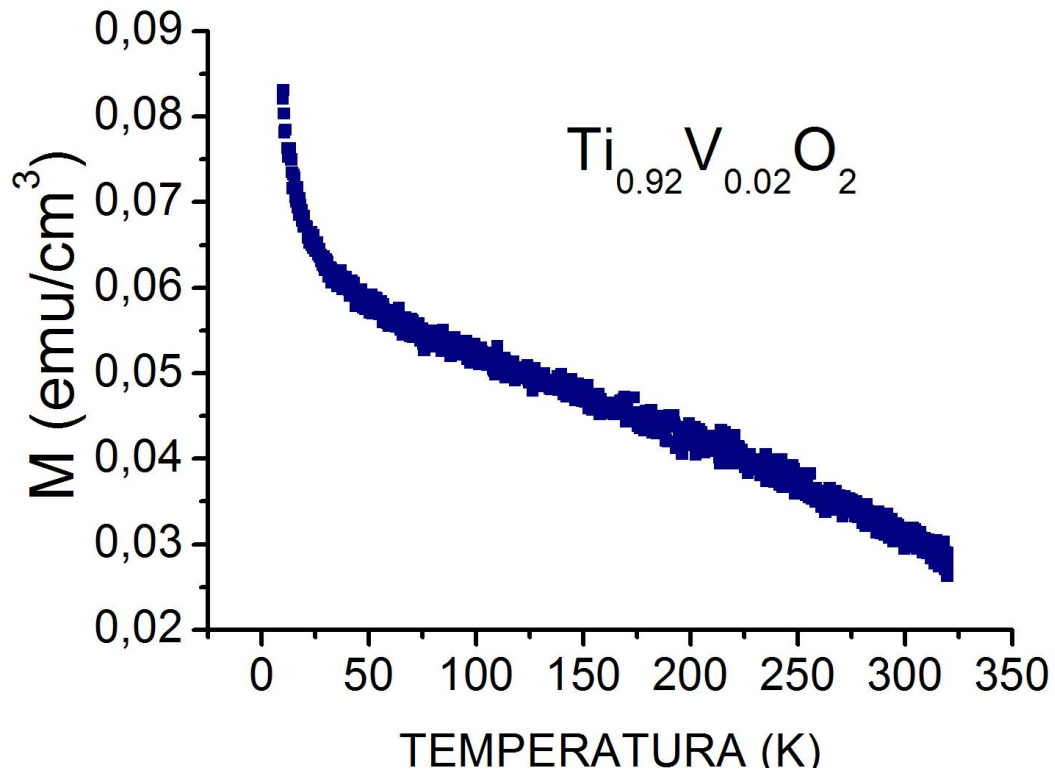


Figura 4.1.22 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ fase anatasa con $x=0.08$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.

A continuación, en la fig. 4.1.23, se muestran los resultados que se obtuvieron para una muestra con porcentaje de vanadio de 5% y con un perfil térmico asociado a la fase rutilo del TiO_2 . En esta muestra se puede examinar como el cambio de magnetización se acentúa un poco más que en el caso de las medidas con mayor porcentaje de vanadio (8%), sin embargo se puede ver también que una vez más para material en bloque no se consiguen temperaturas de ordenamiento magnético altas para poder ser considerado

como un potencial de aplicación tecnológico. De otro modo se ve además que este valor de temperatura parece haber disminuido un poco con respecto a los casos anteriores, además es plausible afirmar que este comportamiento apunta hacia un material de tipo ferromagnético o ferromagnético como se mencionó antes.

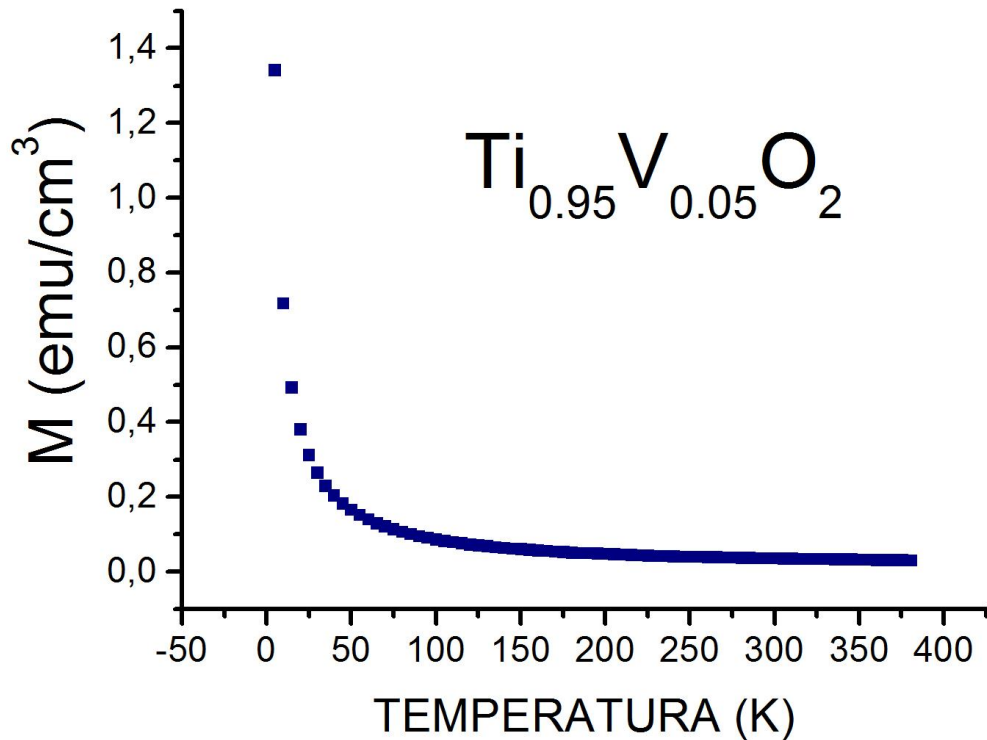


Figura: 4.1.23 Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ fase rutilo con $x=0.05$ a un campo de 200 Oe con uso de pentóxido de vanadio como precursor primario.

4.1.5.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, $\chi(T)$

Con el propósito de establecer con mayor certeza el comportamiento o el tipo de ordenamiento que se presenta de las muestras en bloque en temperaturas mayores a la temperatura de transición, es decir a temperaturas mayores a los 60K, se utilizó la relación entre la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a partir de las curvas de magnetización en función de esta. Las curvas obtenidas son características de un comportamiento con carácter ferromagnético, ver Fig. 2.1.24 , Fig. 2.1.25 y 2.1.26 por lo que es necesario determinar el valor y signo de las temperaturas críticas, para distinguir el tipo de ordenamiento magnético.

De los datos de la Fig. 4.1.12 donde se relaciona $1/\chi(T)$ junto con algunas expresiones presentadas en el marco teórico de este documento (sección 2.1.1) se pueden entonces calcular parámetros magnéticos propios para la muestra. Se observa que la parte recta de estas curvas obedece a la ley de Curie –Weiss como se mencionó en el capítulo 2, teniendo en cuenta que el rango para el cual se podría tener certeza del comportamiento lineal está entre los 100 K y los 350 K, por lo que se pueden encontrar las constantes C y θ , a partir de la expresión:

$$\chi = C/(T - \theta) \quad (1.4)$$

En las figuras 4.1.24, 4.1.25 y 4.1.26 se pueden ver las graficas del inverso de la susceptibilidad según las gráficas de $M(T)$. De esta manera se puede calcular el parámetro magnético θ (K) a partir de puntos tomados de la sección recta de la figura 4.1.26, con el fin de calcular el punto de corte en $x(1/\chi = 0)$ y así conocer la magnitud.

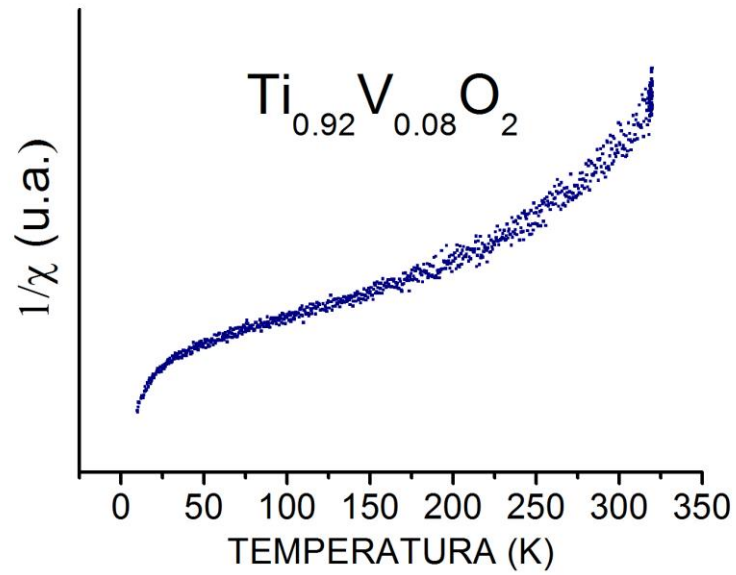


Figura 4.1.24: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura
 $1/\chi(T)$ -calculada- $\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_2$ fase rutilo.

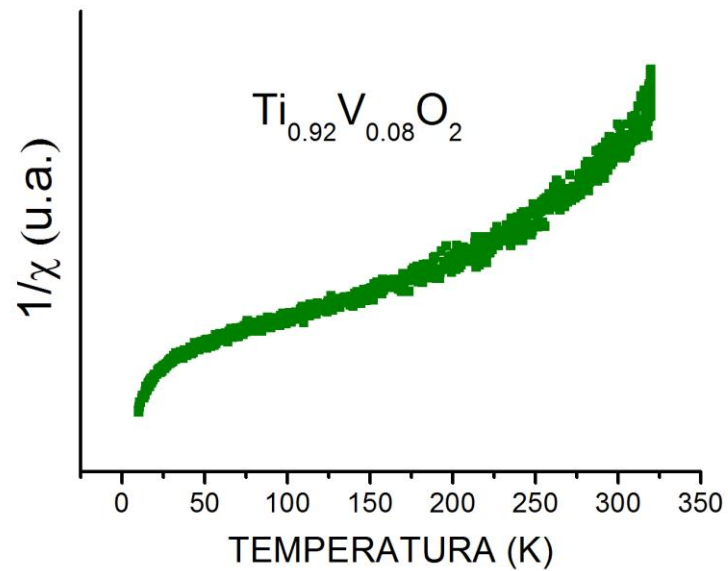
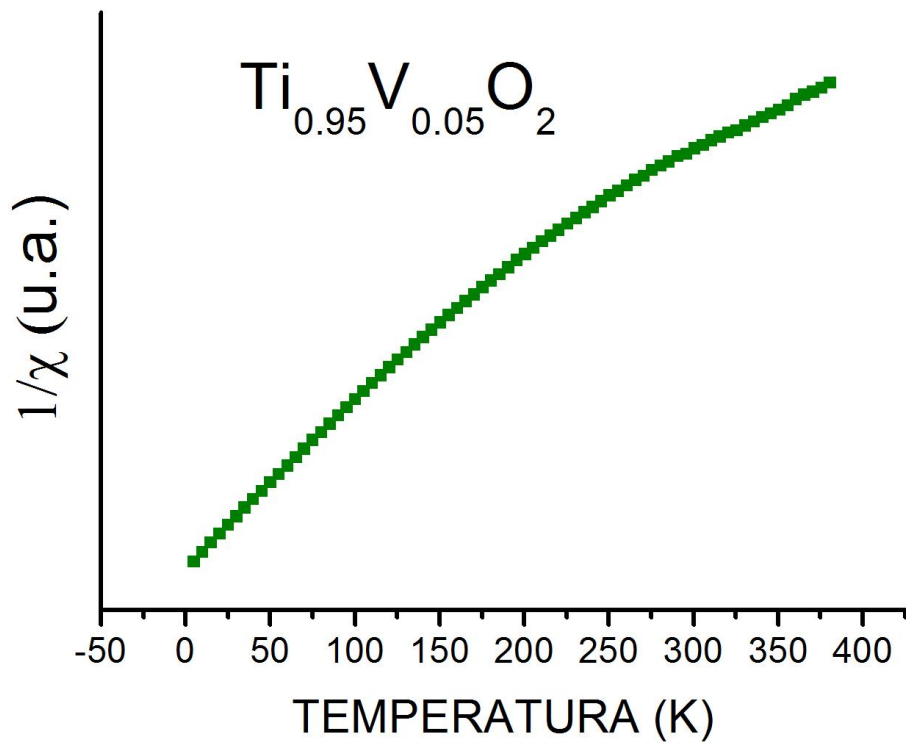


Figura 4.1.25: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura
 $1/\chi(T)$ -calculada- $\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_2$ fase anatasa.



Equati	y = a		
Adj. R-	0,98		
		Valu	Standa
B	Inter	5605	580,24
B	Slop	169,	2,6137

Figura 4.1.26: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- para $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase rutilo.

Realizando los cálculos mencionados anteriormente se obtuvieron valores de $\theta(\text{K})=33.17$, de modo que el material se puede considerar con comportamiento ferromagnético, pues el valor de la temperatura paramagnética de Curie es positiva por lo que en la región paramagnética el campo molecular se alinea con el campo aplicado organizando los momentos de spin, efecto que se ve contraproducido a temperaturas más elevadas donde empieza a desaparecer el efecto de alineamiento y prevaleciendo la

energía térmica. Por debajo de la temperatura crítica, los momentos tienden a alinearse paralelos. Este comportamiento es común para los materiales ferromagnéticos como se puede corroborar con el comportamiento de $M(T)$ presentado en la Fig. 4.1.23, donde el material se magnetiza a temperaturas menores a 60K, se tiene que el material es posiblemente ferromagnético, o presenta un ferromagnetismo débil pues muestra la presencia de una pequeña magnetización.

En los ferromagnéticos las fuerzas de intercambio [9] para los cationes poseen el mecanismo de super – intercambio. En el cual los momentos magnéticos al estar muy separados entre sí, generan una fuerza de intercambio débil entre ellos, ya que esta fuerza depende de la orientación de los spines, a través de los iones oxígeno O^{2-} , lo cual se basa en estudios realizados del Ti-O-Ti Fig. 4.1.27. En una estructura con fórmula MnO , se tiene la disposición de los momentos como en la Fig. 4.1.27. En este caso los espines de los cationes no son exactamente paralelos sino que están inclinados o *cantedos*, lo que genera una pequeña magnetización del material. Adicionalmente, como se evidencia en el corrimiento a la derecha de los picos de los difractogramas y en los parámetros determinados mediante el refinamiento *RIETVELD*, el vanadio causa la variación de los parámetros de red. Si el vanadio sustituye al titanio, este puede causar que los tetraedros se inclinen o cambien de dimensiones para llenar el espacio provocando mayores interacciones -fuerzas de intercambio- entre los momentos magnéticos en un mismo volumen de la muestra, lo que podría aumentar la relación entre la cantidad de momentos magnéticos por unidad de volumen, o magnetización.

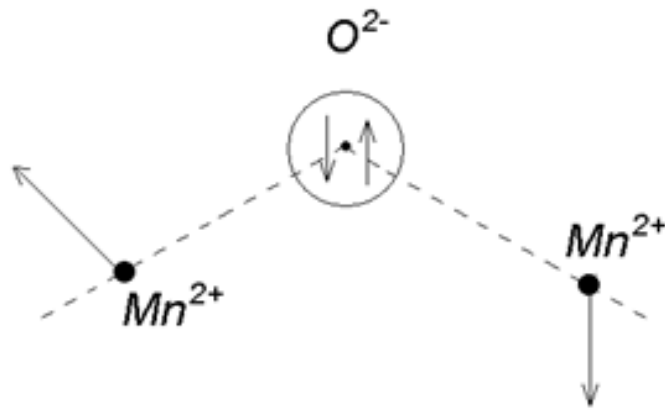


Figura 4.1.27: Intercambio para el MnO con espines canteados.

4.1.5.3. MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO $M(H)$

Las medidas realizadas de magnetización en función del campo aplicado se hicieron de acuerdo a una caracterización isotérmica de la magnetización M , entre -10000 Oe y 10000 Oe, para las muestras de $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo y para el sistema $Ti_{0.92}V_{0.08}O_2$ fase anatasa y rutilo. Estas medidas fueron hechas sobre estos sistemas por los resultados de magnetización que se mostraron en la sección anterior.

En las figuras 4.1.29 y 4.1.30, se puede examinar que a pesar del cambio de fase no existe una diferencia apreciable de la respuesta magnética, pues presentan comportamientos similares, sin embargo es necesario recalcar que con un porcentaje de 8% de vanadio se puede vislumbrar un efecto magnético; el resultado de magnetización para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo y anatasa, presentan una histéresis magnética apreciable, incluso a temperatura ambiente (300K). Claramente se muestran en los resultados, los campos coercitivos, campos remanentes y la magnetización de saturación, confirmando que el TiO_2 dopado con vanadio presenta un ordenamiento magnético. Por otra parte es importante resaltar que las medidas fueron realizadas en un mismo equipo con iguales

condiciones de resolución, lo que permite establecer comparaciones certeras entre uno y otro sistema.

El efecto de la temperatura también es un parámetro importante a considerar pues para las muestras, el ciclo de histéresis se alarga en relación a ella, lo que remarca una vez más la dificultad de conseguir ferromagnetismo a temperaturas cercanas a la ambiente. En general se puede apreciar que para $T=5K$, las muestras tienen propiedades magnéticas, lo cual no deja de ser sorprendente pues un óxido que en principio es considerado en la industria de las pinturas, catalizadores y pigmentos se convierte de esta manera en un potencial para la electrónica con la implementación de pequeños insets de un metal de transición como es el vanadio. De la misma manera se examina según los resultados como los efectos de energía térmica son determinantes en este tipo de procesos, pues para el caso de las tres muestras, se puede notar que para valores cercanos a la temperatura ambiente, prevalece el desorden de los momentos magnéticos debido a esta gran fuerza. En el caso de temperaturas intermedias se empieza a entrever en una cierta proporción el efecto térmico, aunque se ve claramente la presencia del ciclo de histéresis, el estado de saturación y los campos coercitivos.

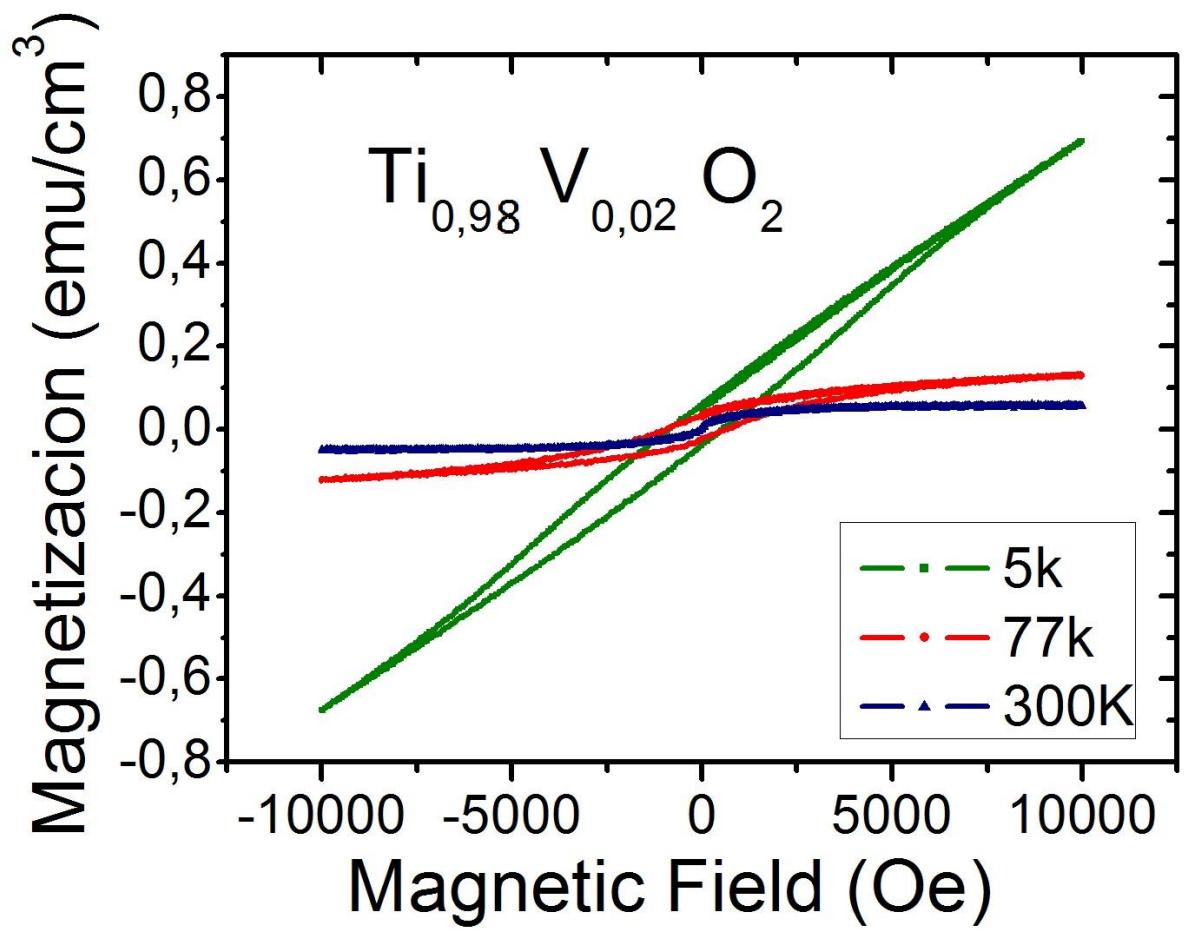


Figura 4.1.29: Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H) isotérmicamente a 5K, 77K y 300K del sistema $\text{Ti}_{0,92}\text{V}_{0,08}\text{O}_2$ fase rutilo.

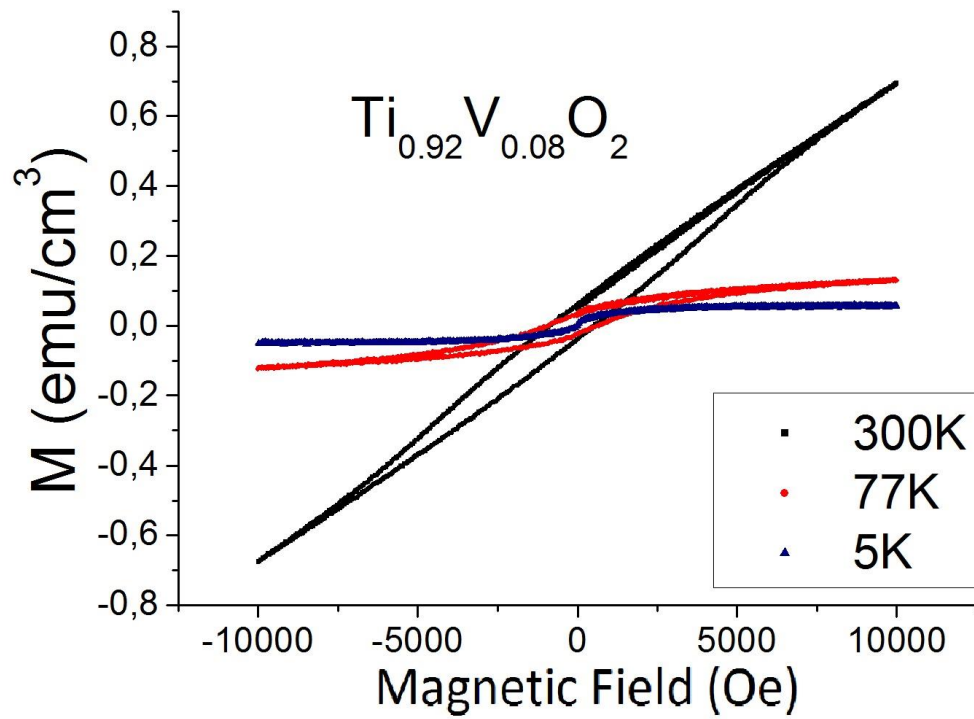


Figura 4.1.30: Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H) isotérmicamente a 5K, 77K Y 300K del sistema $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase anatasa.

4.1.6. ANÁLISIS DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO DE LAS MUESTRAS EN PELÍCULA DELGADA.

Para determinar el carácter eléctrico del material: conductor-semiconductor-aislante es esencial realizar pruebas de resistencia en función de la temperatura. De este modo se podrá visualizar el comportamiento de la muestra y sus posibles transiciones que enmarcan propiedades relevantes y definitivas a un valor dado de T. De esta forma si se tiene en cuenta que los ordenamientos magnéticos se distinguen por un comportamiento eléctrico, entonces una prueba de RT es útil para corroborar, o no, el comportamiento ferrimagnético o ferromagnético del material.

RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, RT.

Como se mencionó en una sección anterior, las muestras en material en bloque, no presentan resistencias bajas y medibles en el laboratorio, pues el límite de medición es de aproximadamente $20\text{M}\Omega$ y estas presentan en promedio resistencias de $180\text{M}\Omega$. Estas características también se extienden al target con el cual se crecieron las películas. En el caso de las películas delgadas, se obtuvieron resistencias de $5\text{M}\Omega$ y $6\text{M}\Omega$ para las crecidas en sustratos de silicio, para las crecidas en sustratos de cuarzo se midieron resistencias entre $8\text{M}\Omega$ y $10\text{M}\Omega$, para las muestras crecidas en sustratos de alúmina se encontraron resistencias en el orden de los $12\text{M}\Omega$ y $13\text{M}\Omega$ y finalmente para las muestras en sustratos de vidrio comercial se midieron los valores más altos con resistencias de $16\text{M}\Omega$ y $18\text{M}\Omega$.

En la Fig. 4.1.31 se presenta el comportamiento RT para el sistema $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ en película delgada crecida sobre un sustrato de vidrio. Según los resultados obtenidos se podría afirmar que la muestra presenta un carácter aislante ya que al disminuir la temperatura aumenta la resistencia eléctrica. Se puede ver en la gráfica que el valor de la resistencia permanece casi constante desde temperaturas bajas hasta que alcanza los 200K, y por encima de esta temperatura la resistencia disminuye considerablemente en varios órdenes de magnitud.

Teniendo en cuenta la expresión (2.10), se observa que la resistividad eléctrica tiene una dependencia con la temperatura, por lo tanto la resistencia también.

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} \quad (2.10)$$

Donde E_g es la energía del gap, k_B es la constante de Boltzman. Además la resistencia tiene una relación con la resistividad, en general, de la forma:

$$R = Z\rho \quad (4.1.1)$$

Donde Z es una constante que depende de las dimensiones de la muestra. Entonces se tiene que:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} \quad (4.1.2)$$

Si a los datos de la Fig. 4.1.31 se los lleva a la forma de la expresión (4.1.2), entonces se obtiene una gráfica como se ve en la Fig. 4.1.32. La gráfica por si misma no parece dar mucha información sobre el comportamiento eléctrico del material, pero si se extrae la región de cada curva que se aproxima a una línea recta, entre 0.005 y 0.006 1/K aproximadamente, entonces se ajusta la línea (linealización) y se calculan los valores presentados en la Tabla 4.1.4. En dicha tabla se muestran las energías del gap para cada muestra, que son valores pequeños y cercanos a los valores típicos de los semiconductores.

En la gráfica 4.1.33 se puede ver que el rango de medición no está dado desde bajas temperaturas debido a los altos valores de resistencia que adquiere la muestra cuando alcanza estas magnitudes de T.

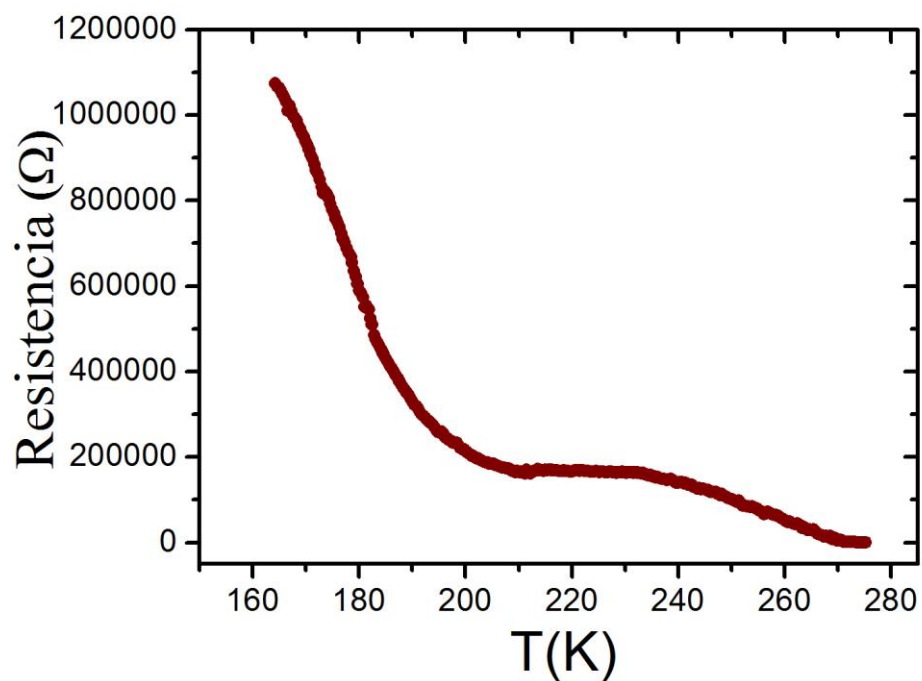


Figura 4.1.31: Resistencia en función de la temperatura para el sistema $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio.

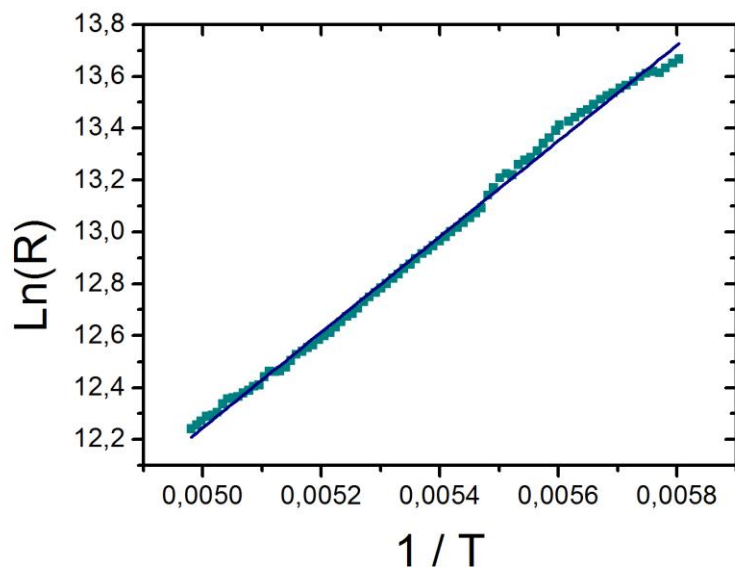
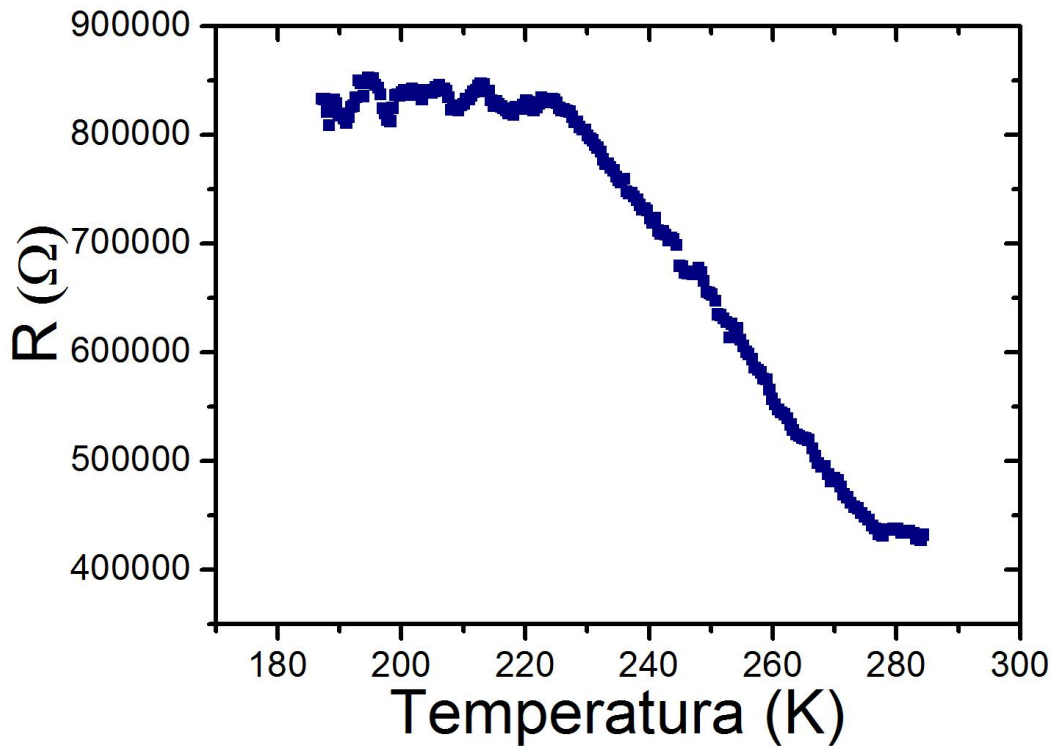


Figura 4.1.32: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los datos R-T.

Tabla 4.1.4: Valores determinados por la linealización de las curvas $\ln(R)$ y $1/T$ para las muestras del sistema $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campo aplicado y sin campo aplicado.

Corte en $\ln(R)$	Pendiente	R_0	E_g (eV)
3.02945	1843.22996	20.686	0.3177
1.6674(*)	2557.38919(*)	5.298(*)	0.44079(*)

(*)Muestra medida en presencia de campo (0.2T)



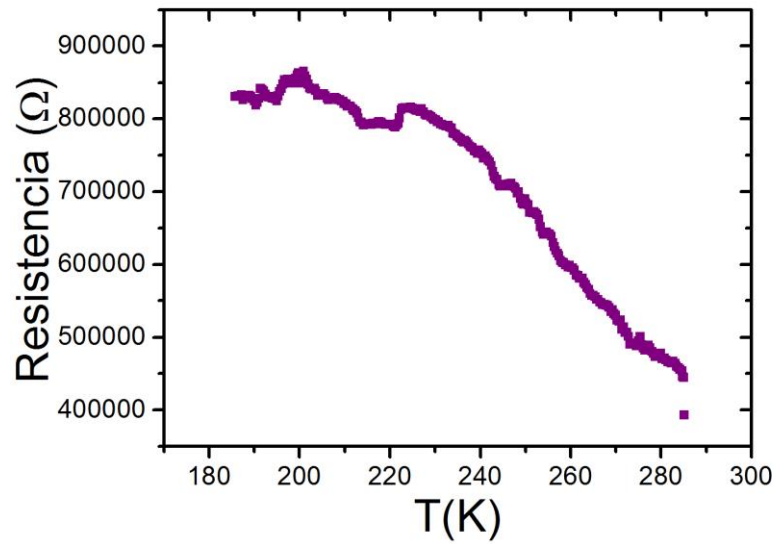


Figura 4.1.33: Resistencia en función de la temperatura para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con un pequeño campo aplicado en forma transversal.

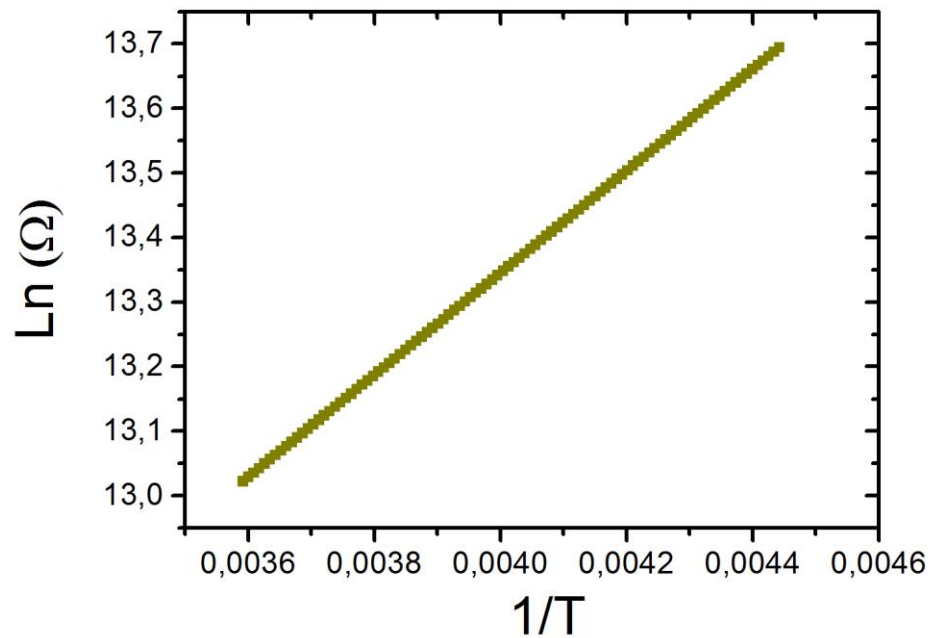


Figura 4.1.34: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los datos $R-T$ con un campo aplicado de $0.2T$.

Con el propósito de encontrar algún acople entre las propiedades eléctricas y las magnéticas, se realizaron mediciones de RT con un campo magnético de 0.2T tal como se muestra en la figura 4.1.33. De estos resultados se puede decir que aunque el material exhibe una gran magnitud en el valor de la resistencia, este valor aumenta cuando se le aplica un campo de 0.2 T, por otra parte se puede evidenciar que el efecto del campo hace que el material tenga una saturación en el valor de la resistencia y que la temperatura a la cual ocurre este incremento, de grandes proporciones en la resistencia, es mayor para el caso de la muestra con campo aplicado, lo que nos supone un acercamiento a la utilización del material en la construcción de nuevos dispositivos en la electrónica actual.

4.1.7. ANÁLISIS MAGNÉTICO DE LAS MUESTRAS EN PELICULA DELGADA

Las propiedades eléctricas de transporte y las medidas de transporte eléctrico en función bajo la acción de campos magnéticos fueron realizadas por el método de las cuatro puntas según la configuración de van der Pauw, las temperaturas de usadas fueron 150 K, 200K y 220K con campos aplicados en forma longitudinal y perpendicular. Como se vió en el capítulo dos el porcentaje de cambio de la resistencia en presencia de variaciones de campos magnéticos, se define según la siguiente expresión:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)} \times 100 \quad (2.1)$$

En las figuras 4.1.35, 4.1.36 y 4.1.37 se muestran los resultados de porcentajes de magnetorresistencia aplicando campos magnéticos en dirección longitudinal a la muestra en película delgada del sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio. En la fig. 4.1.35 se puede ver como el porcentaje de magnetorresistencia alcanza valores de hasta 43%, lo que indica un valor en el que se reportan generalmente cambios de transición de un material aislante a metal. Es así como en principio se podría pensar en una temperatura donde podría ocurrir una transición en el sistema, sin embargo según las

medidas que se vieron en la sección anterior de resistencia en función de la temperatura, se asume 200K como un valor relevante en el que se ve un cambio drástico de la magnitud de esta. Así, se tiene que para un material magnetorresistivo, en este caso el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo, se puede tener una temperatura por debajo de la cual se da una transición magnética hacia un estado ferromagnético. En este punto, la actuación de un campo magnético provoca la orientación de spin de la mayoría de los dominios y la probabilidad de que actúe el mecanismo de doble intercambio es mucho mayor, por tanto la resistencia disminuye pasando de un material semiconductor a uno metálico.

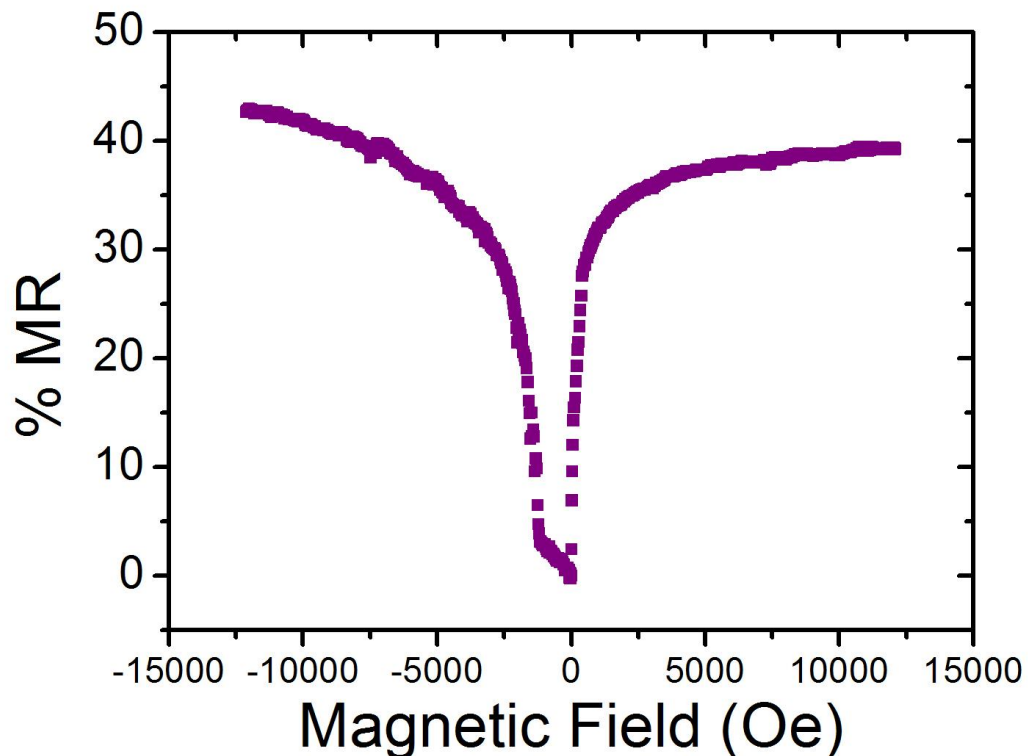


Figura 4.1.35: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=150K$.

Por otra parte si se comparan los resultados de esta isoterma con los resultados que se obtuvieron para las otras dos temperaturas fig. 4.1.36 y 4.1.37, es posible decir que el efecto de la temperatura es crucial en el análisis de las propiedades eléctricas y magnéticas en los materiales, pues el arreglo de dominios magnéticos está sujeto a cambios en la energía térmica que se le proporciona al sistema. Así, examinando la isoterma obtenida a 220K, se observa un menor porcentaje de cambio en la resistencia, mientras para una isoterma de 200K, se mantiene este valor en una magnitud promedio con respecto a las otras dos. Es importante notar que en condiciones donde T es muy grande, existe una distribución de dominios con diferentes orientaciones de spin que provoca que el salto electrónico sea poco probable.

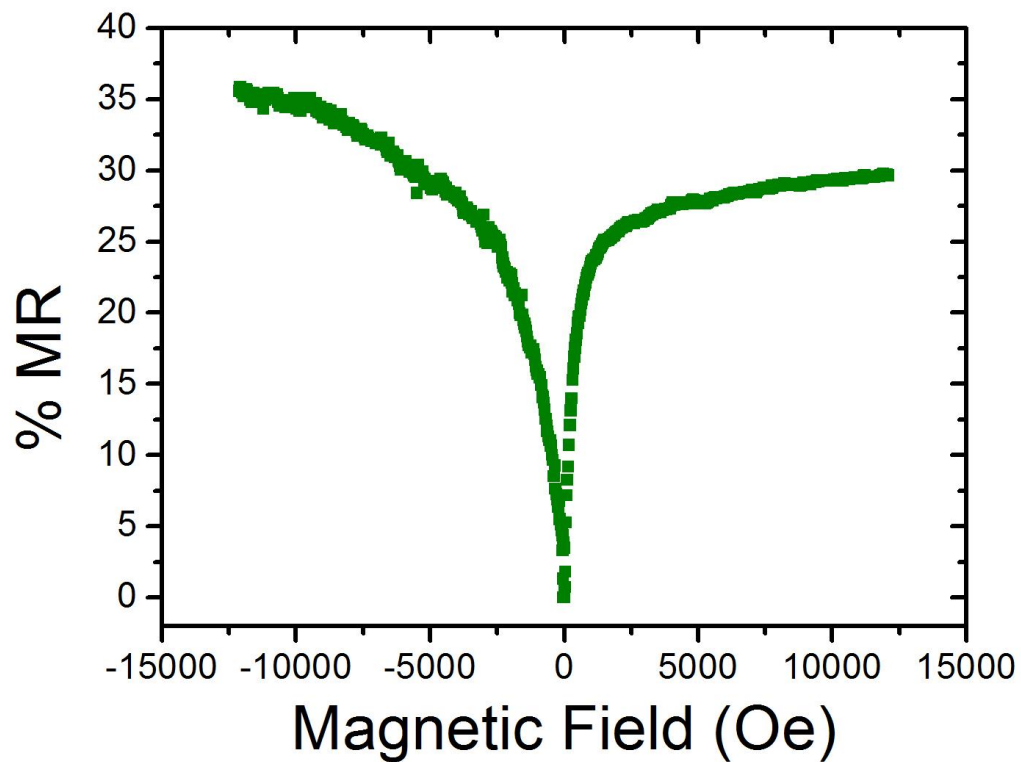


Figura 4.1.36: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=200K$.

Es esencial notar que para valores de temperatura mayores a la temperatura de Curie del material no se obtendrá un material en estado ferromagnético sino con un comportamiento netamente paramagnético que conduce a la no manifestación del efecto de magnetorresistencia o a la disminución de este. De esta manera se puede afirmar que este comportamiento desafortunadamente no permanece inmutable.

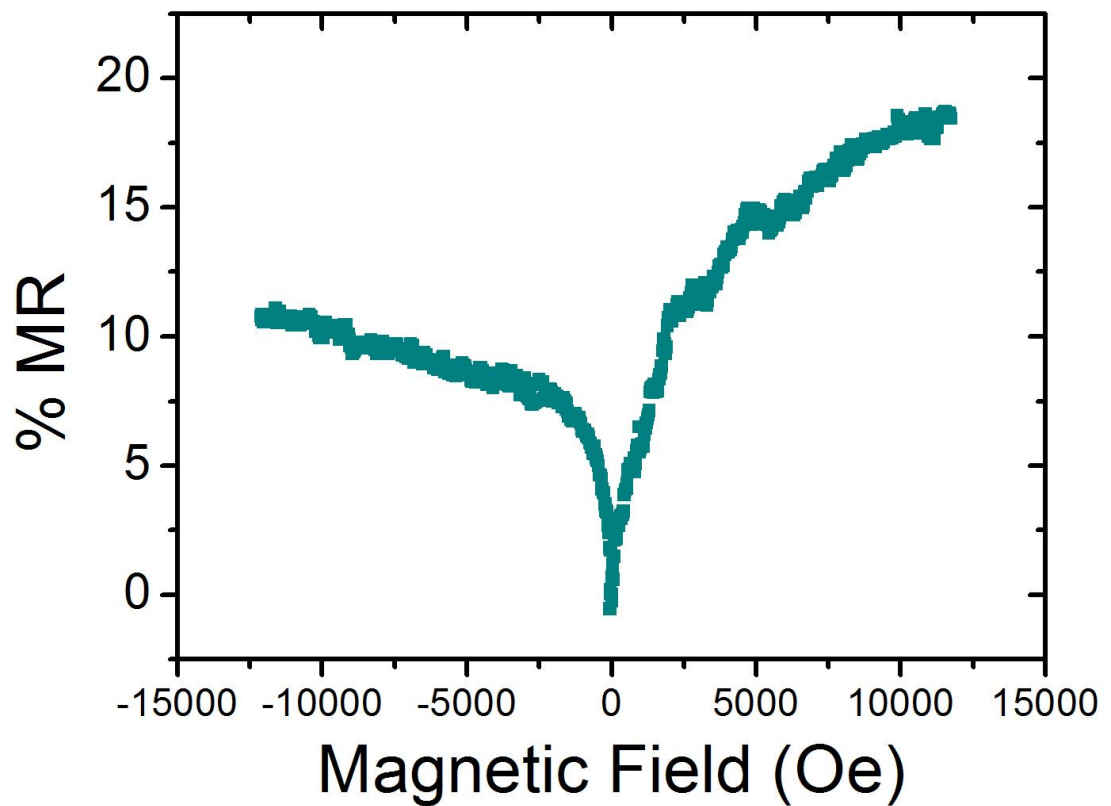


Figura 4.1.37: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados longitudinalmente a un valor de $T=220K$.

En secciones anteriores se logró evidenciar la existencia de un material policristalino mediante los análisis estructurales después de someter las muestras a tratamientos térmicos. De esta forma es importante considerar que en los diagramas de magnetorresistencia en función del campo magnético para materiales policristalinos, la variación del efecto no es uniforme pues con la alteración del campo magnético se induce un cambio brusco [38], cuando el campo magnético no tiene un valor absoluto muy grande, que se conoce como “Magnetorresistencia de bajo campo”. Sin embargo, a pesar de presentarse este fenómeno en muestras en bloque, se puede notar que este comportamiento se evidencia en todas las muestras pues para todas ellas el cambio de la resistencia se hace más grande a campos pequeños, mientras se examina un cambio relativamente pequeño cuando los campos son más grandes. Según reportes sobre materiales que presentan el efecto de magnetorresistencia de campo bajo, este es un fenómeno altamente dependiente de la morfología del material ya que viene ligado a los contactos inter-granulares. A campos bajos, los bordes de grano se polarizan rápidamente, facilitando el paso de los electrones itinerantes de un grano a otro. Para el caso de las muestras en película delgada es realmente curioso la presencia de este fenómeno pues no se podría llegar a hablar de forma clara de fronteras de grano, por lo que en principio no existiría el efecto de magnetorresistencia a campo bajo, precisamente porque no puede darse el “spin-tunneling” que se relaciona con la distribución de fronteras de grano, sin embargo si podría hacerse referencia a la homogeneidad de la película durante el crecimiento de esta pues cualquier variación de los parámetros de crecimiento durante el proceso puede causar pequeñas fracciones con propiedades levemente distintas.

En la fig. 4.1.38 se muestra el resultado conseguido para la configuración en la que el campo aplicado es perpendicular al área seccional de la película delgada. En principio es importante notar el grado de simetría que existe en este tipo de configuración con respecto a las que se realizaron en dirección paralela a la posición de la muestra. Además, es importante notar que para el caso de la misma muestra con configuración de dirección

de campo magnético distinta, se presentan cambios de magnetorresistencia que alcanzan un porcentaje máximo de cambio de 36% mientras para la muestra con campos perpendiculares se incrementan estos porcentajes.

Finalmente es necesario afirmar que este tipo de magnetorresistencia positiva observada en el sistema de películas delgadas de $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustratos de vidrio, puede estar relacionada con la dependencia de la posición del spin [39], de esta manera el campo magnético puede influir en la resistencia por la alineación de momentos magnéticos localizados. Por otra parte, se puede evidenciar una fuerte interacción de intercambio entre portadores de spin y spines locales, además de interacciones columbianas electrón - electrón. La presencia de un campo magnético puede causar la redistribución de portadores entre estados con spin-up y spin-down, realce del nivel de energía de la mayoría de los portadores de spin, y así se aumenta la longitud de localización [39]. Como resultado se evidencia magnetorresistencia grande positiva.

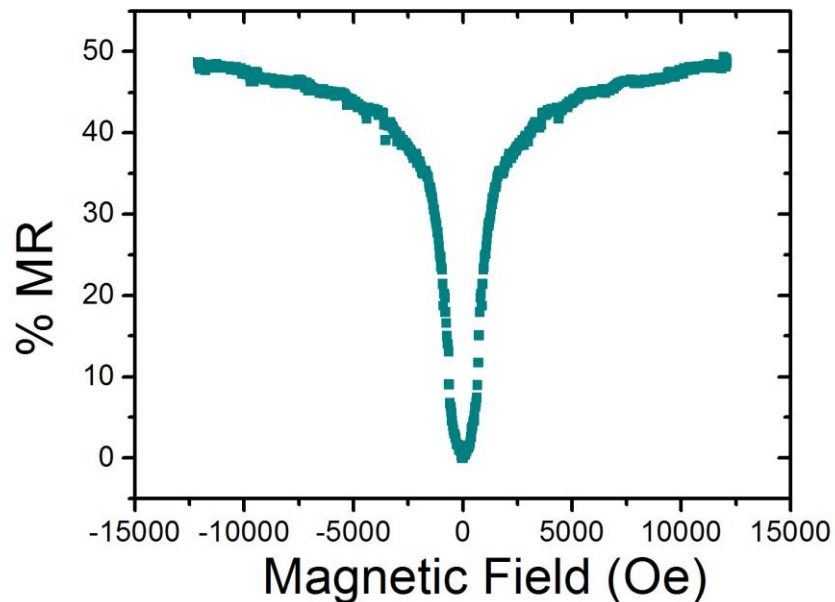


Figura 4.1.38: Porcentaje de magnetorresistencia en función del campo magnético para el sistema $Ti_{0.95}V_{0.05}O_2$ fase rutilo en sustrato de vidrio con campos aplicados transversalmente a un valor de $T=200K$

5. CONCLUSIONES

- Se fabricaron películas delgadas de TiO_2 dopadas con vanadio por el método de pulverización catódica, Magnetron Sputtering RF, sobre sustratos de vidrio, cuarzo, silicio y Al_2O_3 , a partir de un target del material policristalino $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$.
- Las condiciones más adecuadas según los parámetros de las películas crecidas en los diferentes sustratos fueron: Temperatura de sustrato de 450°C , presión de argón igual a $1,5 \times 10^{-2}$ mbar, Distancia entre el target y el sustrato de 4,1 cm, y a una potencia de 150W, en sustratos de silicio y cuarzo.
- Las muestras en película delgada dopadas con vanadio en la proporción $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ fase rutilo, presentaron considerables valores de magnetorresistencia positiva a temperaturas de 150K, 200K y 220K. Los porcentajes de estas medidas con campo aplicado en forma longitudinal tuvieron valores máximos de 44%, 35% y 18% respectivamente.
- Las medidas de FTIR, permiten evidenciar los enlaces asociados a modos de vibración típicos del dióxido de titanio en fase rutilo, así mismo se lograron ver bandas asociadas al pentóxido de vanadio y a la acetona que fue empleada durante el proceso de limpieza del sustrato.
- Mientras las muestras de material en bloque del sistema $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ fase rutilo, presentaban resistencias muy altas que no permitían ser medibles en el laboratorio, las muestra en película delgada alcanzaron una reducción de por lo menos un 90% con respecto a las muestras en bulk, lo que apunta al mejoramiento de las propiedades del material.

- Los porcentajes de magnetorresistencia longitudinal presentaron menores magnitudes con respecto a las medidas realizadas cuando el campo se aplica de forma perpendicular, concordando con lo reportado en la literatura científica. Otro parámetro importante de esta medida es el grado de simetría que evidenciaron las curvas con esta configuración de campo.
- Los resultados de las medidas de $M(T)$ y $M(H)$, permiten afirmar que el material policristalino TiO_2 fase rutilo dopado con vanadio a concentraciones de $x=0.08$ y $x=0.05$, muestran un ordenamiento magnético de tipo ferromagnético. El material $Ti_{1-x}V_xO_2$ en bloque evidenció un ordenamiento magnético con una temperatura de Curie alrededor de los 55 K.
- Mediante el proceso de refinamiento rietvel, se pudo evidenciar un cambio progresivo en los parámetros de red del material con el incremento de la concentración de vanadio en el sistema $Ti_{1-x}V_xO_2$ en bloque, mejorando sus propiedades magnéticas como se examinó en las curvas de $M(T)$ y de $M(H)$.
- Las medidas de SEM mostraron que el material $Ti_{1-x}V_xO_2$ fase rutilo sinterizado a $850^\circ C$, presenta una alta porosidad con un tamaño de grano de aproximadamente $4 \mu m$.
- Además de las propiedades que tiene el dióxido de titanio como material fotocatalizador y como pigmento, se evidenció en los resultados posibles aplicaciones tecnológicas debido a la respuesta magnética que presentaron las muestras fabricadas a partir de un material semiconductor (TiO_2) y al doparlo con un metal de transición en porcentajes definidos de $x=5\%$ y $x=8\%$.

TRABAJOS FUTUROS

1. Fabricar películas delgadas de $Ti_{1-x}V_xO_2$ por el método de pulverización catódica Sputtering RF para comprobar los resultados magnéticos cuando se incrementa el porcentaje de vanadio, además es importante considerar el efecto que tienen los tratamientos térmicos en el comportamiento del mismo.
2. Realizar medidas de $M(T)$ y de $M(H)$ a temperaturas definidas con el fin de complementar y asegurar las propiedades magnéticas que presentó el sistema en película delgada según las curvas de magnetorresistencia obtenidas.
3. Realizar caracterizaciones estructurales a las películas delgadas para determinar si estas presentan una orientación preferencial de crecimiento de acuerdo a los sustratos que se emplearon durante el proceso.
4. Realizar mediciones de SEM , empleando la configuración en la que se obtiene el mapping de elementos para conocer el porcentaje y ubicación exactos de los elementos presentes en la película, confirmando que los elementos con las proporciones del target fueron crecidos en las películas, además de la homogeneidad de esta.
5. Realizar medidas magnéticas en las películas delgadas crecidas en sustratos de cuarzo alúmina y cuarzo para evidenciar los efectos del sustrato sobre el material depositado.

REFERENCIAS

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Effects of sintering temperature on magnetism in Mn-doped TiO₂ bulk samples. *Science* 287 (2000).
- [2] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Tukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Y. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 291 (2001).
- [3] D.H. Kim, J.s. Yang, K.W. Lee, S.D. Bu, T.W. Noh, S.J. Oh, Y.W. Kim, J.S. Chung H. Tanaka, H.Y. Lee, T. Kawai, *Appl. Phys- Lett.* 23 (2002).
- [4] A. Manivannan, M.S. Seehra, S.B. Majumder, R.S. Katiyar. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003)
- [5] L.A. Errico, M. Weisemann, M. Renteria. *Phys. Status Solidi B* 241 (2004).
- [6] K. R. Kittilstved, W.K. Liu, D.R. Gamelin. *Nat. Mater.* 5 (2006).
- [7] J.D. Bryan, S.A. Santangelo, S.C. Keveren, D.R. Gamelin. Effect of annealing conditions on the magnetism of vanadium doped TiO₂ powders. *J. Amer. Chem. Soc.* 127 (2004).
- [8] P. Langevin, *Ana. Chemie et Físico*, 5 (1905) p. 70-127.
- [9] Cullity B.D. *Introduction to magnetic materials*; Addison-Wesley. Reading, mass. (1972).
- [10] Nagamiya T, Yosida K and Kubo R., “*Antiferromagnetism*”, *advances in physics*, 4, 1-112.
- [11] Schlom, D.G. et al. *Oxide nano-engineering using MBE. Mater. Sci. Eng.* B87, 282-291 (2001)
- [12] 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.
- [13] A. V. Samoilov, G. Beach, C. C. Fu, N. C. Yeh, “Giant spontaneous Hall effect and magnetoresistance in La_{1-x}Ca_xCoO₃ (0.1≤x≤0.5)”, California Institute of Technology,

1998.

- [14] FISHBANE, Paul Física para Ciencia e Ingeniería. Prentice Hall, (1996) tomo II
- [15] José Navarro Hernandez, "Síntesis y caracterización de óxidos magnetorresistivos del tipo $A_xSr_{2-x}FcMoO_6$ y su aplicación a un potenciómetro sin contactos ", Universidad de Barcelona Departamento de Física, Barcelona, España, 2003.
- [16] G. Bergmann, Phys. Rev. Lett. 43, 1357 (1979).
- [17] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Greuzet, A.Friederich, and J.Chazelas, Phys.Rev.Lett. 61, 2472 (1988).
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] M. A. Howson and D. Greig, J. Phys. F 13, L155 (1983).
- [21] 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.
- [22] F. Mendoza, "Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de dióxido de vanadio", Recinto universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico. Puerto Rico.
- [23] A. amador, F. Rausch, "Medición de la banda prohibida del silicio", Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires Argentina.
- [24] P. W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
- [25] H. Fukuyama, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*.

- [26] B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, Phys. Rev. B 22, 5142 (1980)
- [27] Callister W.D. *Fundamentals of materials science and engineering*, Fifth edition, John Wiley and Sons.
- [28] Askeland D.R. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercera edición. International Thomson.....
- [29] Moulson A. J., Herbert J. M. (1990) *Electroceramics Materials-properties-applications*, Chapman and Hall. Reading, mass
- [30] M.Venugopalan, R. Avni, "Thin Films from free atoms and particles", Edit. Kenneth J. Klabunde, Academic Press, Inc. Orlando. 1985.
- [31] 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.
- [32] LAIDLER, K.J. y MEISER J.H. Físicoquímica. 1 ed. México : Compañía editorial continental, 1997.
- [33] Huang Z. J., Cao Y, sun Y. Y., Sue Y.Y., and Chu C. W., *Coupling between ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO₃*, phys. Rev. B, No. 5 (2005) 2623-2626.
- [34] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, "Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun Co₁₀Cu₉₀ granular alloys", Universidade do Rio Grande do Sul, Brazil, 1997.
- [35] Maria D. Hernández-Alonso [a](#), Isabel Tejedor-Tejedor [b](#), Juan M. Coronado [c,*](#), Marc A. Anderson [b](#), Javier Soria. " Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO₂-ZrO₂ thin films" (2005).
- [36] L. O. Almanza, C. C. Benavides, G. E. Cobaleda, L. J. Hoyos, Z. Pachón , C. A. Vergel. "Seguimiento a la reacción entre el pentóxido de vanadio y algunas fases activas mediante las técnicas DRX, SEM, FT-IR y TPR. Revista Colombiana de Física, Vol. 34, No. 2, 2002.
- [37] V.G. Erkov, S.F. Devyatova, E.L. Molodstova, T.V.Malsteva, U.A. Yanovskii, Appl. Surf.

Sci. 166 (2000).

- [38] Javier García Capdevila. "Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de Combustión de geles de acrilamida". Tecnología de Materiales, Dpto de ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica (2003). Barcelona, España.
- [39] X. Wang, Y. Xin, and Z. X. Zhou. L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, and Y. H. Liu. H. Garmestani. "Ferromagnetism and magnetoresistance of Co–ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors". Appl. Phys- Lett. 84 (2004).