

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, UTILIZANDO LA TÉCNICA PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).

Francisco Javier Bonilla Bonilla



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2009**

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL SISTEMA $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, UTILIZANDO LA TÉCNICA PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).

Francisco Javier Bonilla Bonilla

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Físico 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
2009**

RESUMEN

Se fabricaron películas delgadas del sistema $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, manganita de Terbio ($TbMnO_3$) dopado con aluminio (Al), por el método de Pulverización catódica Magnetron Sputtering RF en atmósfera de Argón. El crecimiento de las películas se realizó en sustratos de Vidrio, Silicio (100), Cuarzo, $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$. Se realizaron estudios estructurales y composicionales de las películas crecidas mediante análisis de difracción de rayos X y espectroscopia en el infrarrojo. El target utilizado para la pulverización catódica estaba compuesto por el material policristalino en bloque $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ sinterizado a $1200^\circ C$ y fabricado en el laboratorio de física de bajas temperaturas FISBATEM de la Universidad del Cauca. Adicionalmente el material en bloque $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con concentraciones $x = 0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2$ y 0.3 fueron sintetizados, caracterizados y estudiados como punto de partida para este trabajo, esto con el fin de determinar la estructura, composición y propiedades magnéticas y eléctricas del $TbMnO_3$ dopado con aluminio para escoger el material con mejores propiedades y utilizarlo como blanco del sputtering. Las muestras en bloque inicialmente sintetizadas fueron investigadas por difracción de rayos X, espectroscopia en el infrarrojo, microscopia electrónica de barrido, magnetización en función de la temperatura, magnetización en función del campo aplicado y medidas de resistencia en función de la temperatura.

Dedicado a:

A mi familia,
A la gente buena que me llena de afecto y buenos deseos,
Y hoy especialmente a mis Abuelos
Luis e Imelda.

Julio-2009

AGRADECIMIENTOS

Primero, Gracias a ti Dios que aparte de darme el don de la vida y tu protección divina me has dado la oportunidad de ser amado por mi familia, y la oportunidad de conocer lo maravilloso del mundo.

A mis papas y a mi hermana les agradezco por su inmenso amor y por ser la bella razón que siempre me permite seguir soñando.

A mis abuelos Luis e Imelda y a mi tía Nhora por su amor, sus consejos y sus historias. Gracias por estar siempre cerca y ser mis otros papas. A mis Tíos y mis primos: gracias por su amor y confianza. Y pos siempre darme alegrías y ánimo para seguir adelante.

A la buena gente que me rodea y me llena de cariño y de buenos deseos, gracias por incluirme en sus oraciones.

Muchas gracias a Lina, por ser tan bella persona y ser tan buena amiga. Gracias por todo el tiempo que compartimos y por todo su apoyo. A mis amigos y compañeros, unas excelentes personas, del programa de Ingeniería física gracias por su amabilidad y por haber tenido la oportunidad de conocerlos.

Muchas Gracias al Profesor Gilberto Bolaños por toda su buena disposición y asesoría, su colaboración, su apoyo y su confianza.

Gracias al Dr. Oswaldo Moran, la profesora Liliana Tirado, José Gómez y Horacio Coy por permitir que llevara a cabo este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	<i>iii</i>
AGRADECIMIENTOS.....	<i>v</i>
CONTENIDO.....	<i>vi</i>
Lista de figuras.....	<i>x</i>
Lista de tablas.....	<i>xvii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. CAMPOS MAGNÉTICOS: DEFINICIONES 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.....	12
B. TEORÍA CUÁNTICA DEL PARAMAGNETISMO.....	15
C. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES PARAMAGNÉTICOS.....	16
2.1.1.3. FERROMAGNETISMO.....	17
2.1.1.4. ANTIFERROMAGNETISMO.....	20
2.1.1.5. FERRIMAGNETISMO.....	23
2.1.2. CURVAS DE MAGNETIZACIÓN Y LAZOS DE HISTÉRESIS.....	25
2.1.3. ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN.....	29
2.1.3.1. LAS FERRITAS Y EL ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN.....	29
2.1.3.2. MEMORIAS DE PELÍCULAS PLANAS (Flat Films).....	32
2.2. CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS.....	34
2.2.1. LA LEY DE OHM.....	34
A. PARÁMETROS DEL TRANSPORTE DE CARGA.....	34
B. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	36
2.2.2. FERROELECTRICIDAD.....	39
A. EL COMPORTAMIENTO FERROELÉCTRICO Y LA TEMPERATURA..	40
B. ANTECEDENTES DE LA FERROELECTRICIDAD.....	41
C. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.....	41

2.3.	MATERIALES MULTIFERROICOS.....	43
2.3.1.	ANTECEDENTES DE LOS MATERIALES MULTIFERROICOS.....	43
2.3.2.	REQUERIMIENTOS PARA LA “MULTIFERRICIDAD”.....	45
2.4.	INTRODUCCIÓN A LOS PLASMAS.....	47
2.4.1.	COMO HACER UN PLASMA.....	48
2.4.2.	LOS PLASMAS EN LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	49
2.4.3.	CONFIGURACIONES DE GENERADORES DE PLASMA	49
2.5.	SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING RF.....	52
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	55
3.1.	FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS EN BLOQUE.....	55
3.1.1.	FABRICACIÓN DEL MATERIAL EN BLOQUE POLICRISTALINO Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ con x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.2 y 0.3.....	56
3.1.2.	FABRICACIÓN DEL TARGET DE Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	59
3.2.	FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	61
3.2.1.	FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO ₃ DOPADO CON Al POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA, MAGNETRÓN SPUTTERING RF.....	61
3.2.2.	PARÁMETROS INVOLUCRADOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO ₃ DOPADO CON Al.....	64
3.3.	CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN BLOQUE Y PELÍCULAS DELGADAS.....	66
3.3.1.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X	66
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.....	75

3.3.5.	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: RESISTENCIA VS. TEMPERATURA CON H=0 y H=1T.....	75
3.3.6.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA: PERFILOMETRÍA.....	78
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	80
4.1.	RESULTADOS: SISTEMA $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ EN BLOQUE.....	80
4.1.1.	SÍNTESIS DEL MATERIAL EN BLOQUE.....	80
4.1.2.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	83
	REFINAMIENTO RIETVELD.....	88
4.1.3.	ANÁLISIS COMPOSICIONAL: ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO	91
4.1.3.1.	REGIÓN DEL INFRARROJO CERCANO-MEDIO.....	92
4.1.3.2.	REGIÓN DEL INFRARROJO LEJANO.....	93
4.1.4.	ANÁLISIS MORFOLÓGICO: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM.....	95
4.1.5.	ANÁLISIS MAGNÉTICO: MAGNETÓMETRO SQUID.....	98
4.1.5.1.	MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, M(T).....	98
4.1.5.2.	SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, $\chi(T)$	101
4.1.5.3.	MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, M(H).....	107
4.1.6.	ANÁLISIS DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO.....	109
4.1.6.1.	RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, RT.....	109
4.1.6.2.	EFFECTO DEL CAMPO MAGNÉTICO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....	112
4.2.	RESULTADOS: TARGET DE $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$	114
	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL.....	116

4.3. RESULTADOS: PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO ₃ DOPADAS CON ALUMINIO.....	119
4.3.1. PERFILOMETRÍA.....	119
4.3.1.1. EFECTO DE LA POTENCIA.....	119
4.3.1.2. EFECTO DE LA PRESIÓN DE ARGÓN.....	122
4.3.1.3. EFECTO DEL OXÍGENO.....	123
4.3.1.4. EFECTO DEL SUSTRATO.....	124
4.3.1.5. EFECTO SUSTRATO-TEMPERATURA DEL SUSTRATO.....	125
4.3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	127
4.3.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO DE LAS PELÍCULAS A TEMPERATURA AMBIENTE.....	141
5. CONCLUSIONES.....	145
TRABAJOS FUTUROS.....	146
REFERENCIAS.....	147

LISTA DE FIGURAS

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CAMPOS MAGNÉTICOS: DEFINICIONES Y UNIDADES

Figura 2.1.1. Comportamiento del inverso de la susceptibilidad al variar la temperatura en un material diamagnético	11
Figura 2.1.2. (A) Susceptibilidad en función de la temperatura para los materiales los diamagnéticos y los paramagnéticos que se comportan según la Ley de Curie y según la ley de Curie-Weiss. (B) Inverso de la susceptibilidad de dos materiales paramagnéticos y un diamagnético.....	14
Figura 2.1.3. 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.....	18
Figura 2.1.4. Proceso de magnetización, de una porción de cristal con dos dominios magnéticos.....	19
Figura 2.1.5. Variación de la susceptibilidad y el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.....	20
Figura 2.1.6. arreglo de momentos magnéticos de iones Mn^{2+} en el óxido de manganeso MnO (no se muestran los iones O^{2-}).....	21
Figura 2.1.7. Alineamiento de momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo.....	23
Figura 2.1.8. Curvas de magnetización e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferrimagnético.....	24
Figura 2.1.9. Curva de magnetización (línea punteada) y lazo de histéresis	25
Figura 2.1.10. Lazos de histéresis para un material duro y uno blando.....	27

Figura 2.1.11. Lazo de histéresis cuadrado.....	30
Figura 2.1.12: Parte de una memoria compuesta de una matriz de núcleos de ferritas.....	31
Figura 2.1.13. Operación de un elemento de una memoria flat-film.....	32
 2.2. CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS	
Figura 2.2.1. 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.....	37
Figura 2.2.2. Celda unitaria cúbica $a=b=c$ (1) del BaTiO_3 , con estructura tipo Perovskita ABO_3 . Estructura distorsionada $a=b \neq c$ (2) con polarización espontánea.....	42
 2.4. INTRODUCCIÓN A LOS PLASMAS	
Figura 2.4.1. Parámetros típicos de plasmas naturales y de laboratorio.....	48
Figura 2.4.2. Reactor de plasma para la deposición de películas delgadas	50
Figura 2.4.3. Reactores tipo barril. a) Reactor de plasma acoplado inductivamente, b) reactor de plasma acoplado capacitivamente.....	51
 2.5. SISTEMA MAGNETRÓN SPUTTERING RF	
Figura 2.5.1. Cátodo circular planar de un sistema magnetrón sputtering	53
Figura 2.5.2. Sistema magnetrón sputtering RF.....	54
 3. MÉTODO EXPERIMENTAL	
Figura 3.1. Báscula cerrada (4 cifras significativas) y mortero de ágata.....	57
Figura 3.2. (a) Pastillas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$, (b) Prensa CARVER de hasta 11 Toneladas.....	57
Figura 3.3. Tratamiento térmico para el material $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$	58
Figura 3.4. Comparación entre los troqueles utilizados para la fabricación de las pastillas y el Target.....	60
Figura 3.5. Controlador del Horno tubular GERO (izquierda), y tubo cerámico y sistema de calentamiento (derecha).....	61

Figura 3.6. Equipo de pulverización Catódica; Magnetrón Sputtering RF...	62
Figura 3.7: Plasma generado en la cámara –campana de vacío- del sputtering.....	63
Figura 3.8. Difracción de rayos x producida por un cristal.....	66
Figura 3.9. Técnica de difracción de rayos x con la configuración <i>Bragg-Bretano</i> ($\theta-2\theta$).....	68
Figura 3.10. Técnica de difracción de rayos x con la configuración <i>de haz rasante</i> (ϕ).....	68
Figura 3.11. Difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE.....	70
Figura 3.12. (a) Preparación de las muestras y (b) montaje de las muestras en el equipo de espectrometría infrarroja (c).....	72
Figura 3.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM, más interacciones haz de electrones – muestra.....	74
Figura 3.14. Electroimán (izquierda) y criostato (derecha) del grupo FISBATEM.....	76
Figura 3.15. Dedo frío (+ Dewar) en medio del electroimán, vista lateral y superior.....	76
Figura 3.16. Equipos utilizados para la medición de la resistencia (Fuente de corriente y voltmetro), realización de los RT (+ controlador del horno del dedo frío) y de los RT som campo (+ generador de campo magnético)	77
Figura 3.17: Perfilometro AMBIOS (izquierda) y vista de la sonda del perfilometro (derecha).....	78
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	
4.1. RESULTADOS: SISTEMA $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ EN BLOQUE	
Figura 4.1.1. Patrón de difracción de rayos x para $TbMnO_3$ de referencia. Base de datos Crystallographica 72-379, ICSD 015720.....	83
Figura 4.1.2. Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0.3$ (arriba) y $x=0.05$ (en el medio) respecto a la referencia $TbMnO_3$ (abajo).....	84

Figura 4.1.3. Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0.3$ (arriba) y $x=0.05$ (en el medio) respecto a una referencia de $MnAl_2O_4$ -Galaxita- (abajo). Los planos con * corresponden a los picos del referencia $MnAl_2O_4$	87
Figura 4.1.4. Resultado del refinamiento RIETVELD para la muestra $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$	88
Figura 4.1.5. Resultado del refinamiento RIETVELD para la muestra $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$	90
Figura 4.1.6. Espectros IR para las muestras en bloque sin sinterizar de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).....	92
Figura 4.1.7. Espectros (a) en el infrarrojo medio y cercano para las muestras en bloque sin sinterizar de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$), (b) ampliación del espectro IR para dos muestras para ver más definidamente la forma de las bandas.....	93
Figura 4.1.8. Espectros en el infrarrojo lejano para las muestras en bloque sinterizar a $1200^\circ C$ de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$). Inset: referencia [35] de bandas características para los enlaces Tb-O-Mn; Tb-O y Mn-O.....	94
Figura 4.1.9. Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$	96
Figura 4.1.10. Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$	97
Figura 4.1.11. (a). Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).....	99
Figura 4.1.11 (b): Ampliación de región entre los 5K y los 60K de la dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).....	100
Figura 4.1.12. Dependencia del inverso de la <i>susceptibilidad magnética</i> con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).....	102
Figura 4.1.13. (i) fuerzas de intercambio; (ii) intercambio para el MnO con espines cantedos.....	104

Figura 4.1.14. (Arriba) Estructura magnética de espiral transverso (cicloide) del TbMnO ₃ . (abajo) Proyección sobre el plano b-c.....	104
Figura 4.1.15. Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H) a 5K.....	107
Figura 4.1.16. Resistencia en función de la temperatura para TbMnO ₃ puro y dopado con Al.....	110
Figura 4.1.17. Región lineal de la relación entre el ln (R) y 1/T, calculada a partir de los R-T.....	111
Figura 4.1.21. Resistencia en función de la temperatura con una campo magnético aplicado de 1T, para TbMnO ₃ puro y dopado con Al.....	112
Figura 4.1.22. Región lineal de la relación entre el ln (R) y 1/T, calculada a partir de los RT con un campo H de 1T.....	113
 4.2. RESULTADOS: TARGET DE Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	
Figura 4.2.1. Patrón de difracción de rayos x del target Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃ comparado con los DRX de las pastillas Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃ y el TbMnO ₃ teórico de referencia.....	116
Figura 4.2.2. Espectros en el infrarrojo lejano para las pastillas de TbMnO ₃ puro y dopado con Al (x=0.3) y del target Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	117
Figura 4.2.3. Bandas características Tb-O-Mn, Tb-O y Mn-O en el infrarrojo	117
 4.3. RESULTADOS: PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO ₃ DOPADAS CON ALUMINIO	
Figura 4.3.1. Perfilometrias (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes potencias: (A) 33W y (B) 44W, separadas 4cm del target.....	120
Figura 4.3.2. Perfilometrias (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes potencias: (A) 55W y (B) 65W, separadas 4cm del target.....	121
Figura 4.3.3. Perfilometrias (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes presiones: (A) 1x10 ⁻² mbar	123

Figura 4.3.3. Perfilometrias (lado izquierdo), caracterísitcas y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes presiones: (B) 1×10^{-1} mbar.....	124
Figura 4.3.4. Perfilometrias (lado izquierdo), caracterísitcas y resultados (lado derecho) de dos películas solo argón (A) 1×10^{-2} mbar y con oxígeno (B) $P_T=2 \times 10^{-2}$ mbar.....	124
Figura 4.3.5. Perfilometrias (lado izquierdo), caracterísitcas y resultados (lado derecho) de dos películas depositadas en diferentes sustratos: (A) LaAlO_3 y (B) Silicio.....	125
Figura 4.3.6. Perfilometrias (lado izquierdo), caracterísitcas y resultados (lado derecho) de dos películas depositadas en diferentes sustratos y crecidas a diferentes temperaturas: (A) LaAlO_3 a 750° y (B) vidrio a 380°	126
Figura 4.3.7. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de vidrio. (Tiempo _{Deposición} = 2h; Temp _{Sustrato} = 380°C ; Presión _{Argón} = 1×10^{-2} mbar; Dist _{Target-sust} =4cm.).....	128
Figura 4.3.8. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre un sustrato de cuarzo. (P= 55W; t _{Deposición} = 2h; T _{Sustrato} = 500°C ; P _{Argón} = 1×10^{-2} mbar; D _{Target-sust} =4cm.).....	129
Figura 4.3.9. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de silicio. (P= 65W; T _{Sustrato} = 750°C ; P _{Argón} = 1×10^{-2} mbar; D _{Target-sust} =4cm.).....	130
Figura 4.3.10. Difracción de rayos X- configuración: haz rasante con $\phi= 0.5^\circ, 1^\circ$ y 3° , de la película delgada de TbMnO_3 dopada con Al, sobre silicio. (t _{dep} =2h; P= 65W; T _{Sustrato} = 750°C ; P _{Argón} = 1×10^{-2} mbar; D _{Target-sust} =4cm.).....	131
Figura 4.3.11. Difracción de rayos X de una película delgada de TbMnO_3 dopada con Al, sobre un sustrato de LaAlO_3 (100). (t _{dep} =2h; P= 55W; T _{Sustrato} = 700°C ; P _{Argón} = 1×10^{-2} mbar; D _{Target-sust} =4cm.).....	132
Figura 4.3.12. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de LaAlO_3 (100), a diferentes presiones de argón: 1×10^{-2} mbar y 1×10^{-1} mbar (t _{dep} =2h; P= 55W; T _{Sustrato} = 700°C ; D _{Target-sust} =4cm.).....	133
Figura 4.3.13. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3	134

dopadas con Al, sobre sustratos de LaAlO ₃ (100), con diferentes tiempos de deposición: 1h y 2h (t _{dep} =2h; P= 55W; T _{Sustrato} =700°C; P _{argón} = 1x10 ⁻² mbar ; D _{Target-sust} =4cm.).....	
Figura 4.3.14. Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO ₃ dopadas con Al, sobre sustratos de LaAlO ₃ (100), con y sin oxígeno (t _{dep} =2h; P= 55W; T _{Sustrato} =700°C; D _{Target-sust} =4cm.).....	135
Figura 4.3.15. Picos (101) de las películas fabricadas en sustratos de LaAlO ₃ , entre 20°<2θ<30°	135
Figura 4.3.16. Difracción de rayos X- configuración: haz rasante con φ= 0.3°, 0.5° y 3°, de la película delgada de TbMnO ₃ dopada con Al, sobre LaAlO ₃ (100).....	
Figura 4.3.17. Comparación de patrones de rayos X- configuración haz rasante de películas delgadas de TbMnO ₃ dopadas con Al sobre sustratos de LaAlO ₃ (100), crecidas con diferentes presiones de argón.....	136
Figura 4.3.18. Comparación de patrones de rayos X- configuración haz rasante de películas delgadas de TbMnO ₃ dopadas con Al sobre sustratos de LaAlO ₃ (100), con diferentes tiempos de deposición.....	137
Figura 4.3.19. Difracción de rayos X de una película delgada de TbMnO ₃ dopada con Al, sobre un sustrato de SrTiO ₃ (100). (t _{dep} =2h; P= 65W; T _{Sustrato} =700°C; P _{Argón} =1x10 ⁻¹ mbar; D _{Target-sust} =4cm.).....	138
Figura 4.3.20: Difracción de rayos X- configuración: haz rasante con φ= 0.3°, 0.5° y 3°, de la película delgada de TbMnO ₃ dopada con Al, sobre SrTiO ₃ (100).....	
Figura 4.3.21: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado paralelo a una película de Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ crecida sobre LaAlO ₃	139
Figura 4.3.22: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado perpendicular a una película de Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ crecida sobre LaAlO ₃	142
Figura 4.3.23: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado paralelo a una película de Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ crecida sobre SrTiO ₃	142
Figura 4.3.24: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado perpendicular a una película de Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ crecida sobre SrTiO ₃	143

LISTA DE TABLAS

2. MARCO TEÓRICO

	Pág.
2.1. CAMPOS MAGNÉTICOS: DEFINICIONES Y UNIDADES	
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.....	19
Tabla 2.1.6. Materiales antiferromagnéticos [18]. BCC: cúbica centrada en el cuerpo, CC: cubica compleja, FCC: cubica centrada en las caras, R: romboedral, BCT: tetragonal centrada en el cuerpo, HL: capas hexagonales.....	22
Tabla 2.1.7. Datos magnéticos de algunas ferritas y el fierro metálico.....	24
Tabla 2.1.8. Propiedades típicas de algunos materiales magnéticos importantes.....	28
2.2. CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS	
Tabla 2.2.1. Cantidades eléctricas y unidades.....	36
Tabla 2.2.2. Conductividades típicas para varios tipos de materiales.....	38
Tabla 2.2.3. Unidades para varios parámetros y vectores de campo eléctricos.....	39

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Tabla 3.1. Parámetros utilizados para la fabricación de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio sobre sustratos de vidrio.....	65
Tabla 3.2. Parámetros utilizados para la fabricación de películas delgadas de	65

TbMnO₃ dopado con aluminio sobre sustratos cristalinos: Cuarzo, Silicio, LaAlO₃ (100), SrTiO₃ (100).....

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. RESULTADOS: SISTEMA Tb_{1-x}Al_xMnO₃ EN BLOQUE

Tabla 4.1.1. Mediciones de masas y dimensiones de las pastillas sinterizadas.....	81
Tabla 4.1.2. Cálculo de densidades y relaciones de densidades.....	82
Tabla 4.1.3. Picos encontrados para la muestra Tb _{0.95} Al _{0.05} MnO ₃	89
Tabla 4.1.4. Parámetros de red determinados por el refinamiento Rietveld para Tb _{0.95} Al _{0.05} MnO ₃	89
Tabla 4.1.5. Picos encontrados para la muestra Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	91
Tabla 4.1.6. Parámetros de red determinados por el refinamiento Rietveld para Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	91
Tabla 4.1.7. Parámetros magnéticos calculados para el sistema Tb _{1-x} Al _x MnO ₃ (x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3).....	103
Tabla 4.1.8. Momentos magnéticos efectivos del Tb y Mn.....	105
Tabla 4.1.9. Radios iónicos de Shannon.....	105
Tabla 4.1.10. Valores determinados por la linealización de las curvas ln (R) vs. 1/T.....	111
Tabla 4.1.11. Valores determinados por la linealización de las curvas ln (R) vs. 1/T con campo aplicado H=1T.....	113
4.2. RESULTADOS: TARGET DE Tb _{0.7} Al _{0.3} MnO ₃	
Tabla 4.2.1. Características del target antes y después de la sinterización.....	115
4.3. RESULTADOS: PELÍCULAS DELGADAS DE Tb _{1-x} Al _x MnO ₃	
Tabla 4.3.1: Susceptibilidad magnética calculada de una película crecida sobre LaAlO ₃	142
Tabla 4.3.2: Susceptibilidad magnética calculada de una película crecida sobre SrTiO ₃	144

1. INTRODUCCIÓN

Los esfuerzos en la investigación de las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales multifuncionales han sido incrementados en las últimas décadas [1]-[3] debido a la inmensa gama de aplicabilidad que presentan a nivel científico y tecnológico.

Recientemente, el acople magneto-eléctrico ha sido estudiado en compuestos conocidos como materiales multiferroicos. Los materiales multiferroicos son aquellos que poseen en la misma fase, coexistencia de dos de las tres propiedades férricas: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [4]. Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos presentan propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas simultáneamente, es decir, poseen una polarización eléctrica instantánea que puede ser reorientada aplicando un campo eléctrico externo, y magnetización instantánea que puede ser reorientada aplicando un campo magnético externo. Los multiferroicos son muy escasos en la naturaleza, ya que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo son químicamente incompatibles [5], y últimamente han despertado gran interés como posibles candidatos en un amplio rango de aplicaciones y en el desarrollo de dispositivos novedosos tanto en el almacenamiento de datos como dispositivos de memoria de múltiples estados, espintrónica[6], dispositivos de resonancia ferromagnética controlados por campo eléctrico, transductores con piezoeléctricos controlados magnéticamente[7], entre otros. Los estudios actuales se han enfocado en materiales multiferroicos con estructura tipo Perovskita tales como las manganitas de tierras raras RE-MnO₃ (rare earth) [8] puras y dopadas con diferentes cationes. Ya que estos tipos de compuestos pueden ser tratados como materiales modelos debido a la riqueza en propiedades físicas y a su estructura relativamente sencilla. [9]

En el caso de TbMnO_3 se ha reportado un gran efecto magnetoelectrico permitiendo que la polarización eléctrica pueda ser cambiada por campos magnéticos aplicados [10].

Adicionalmente el control eléctrico de los espines magnéticos y del orden de la estructura ha sido un gran desafío en la física de estado sólido porque la manipulación, por ejemplo, de la magnetización por campos eléctricos podría generar un menor consumo de energía en los dispositivos electrónicos y una mayor densidad de almacenamiento de información.

Desde una visión práctica, para el desarrollo de las aplicaciones tecnológicas es necesario obtener los materiales en forma de películas delgadas. Y gracias a los avances de hoy en día en las técnicas de crecimiento que proveen de estructuras y fases inaccesibles por medios químicos tradicionales [11], y gracias al amplio espectro de herramientas de caracterización y análisis, se han abierto las puertas al diseño y fabricación de dispositivos basados en las propiedades magnetoelectricas.

El objetivo general del presente trabajo fue la fabricación de películas delgadas del sistema TbMnO_3 dopado con Aluminio (Al), utilizando la técnica Pulverización Catódica, Magnetron *Sputtering* RF. Inicialmente, en el presente trabajo se sintetizó el material en bloque policristalino TbMnO_3 , puro y dopado con diferentes concentraciones de aluminio $x=0.05, 0.07, 0.1$ y 0.3 por el método de ración de estado sólido de los óxidos precursores de alta pureza: Tb_4O_7 (99.998%), MnO_2 (99.998%) y Al_2O_3 (99.98%). Las muestras fueron primero sinterizadas a 1200°C en atmósfera de aire durante 12 horas y posteriormente caracterizadas estructural, composicional y magnéticamente, para determinar la mejor concentración de aluminio en el sistema TbMnO_3 para la fabricación del target del magnetron *Sputtering*. A partir del target compuesto de $\text{Tb}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{MnO}_3$ se fabricaron las películas delgadas del material $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ sobre sustratos amorfos como el vidrio

y cristalinos como Si, Cuarzo, LaAlO_3 y SrTiO_3 . Las películas depositadas fueron caracterizadas estructuralmente por medio de difracción de rayos x, en la configuración de Bragg-Bretano y haz rasante, y con mediciones de perfilometría se evaluó el efecto en el espesor de las películas que tienen las variables de crecimiento del sistema de *Sputtering*. Los objetivos específicos planteados fueron:

Adquirir los targets de TbMnO_3 dopados con Aluminio en diferentes proporciones dadas por la formula molecular: $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$.

Crear películas delgadas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$, sobre sustratos adecuados según sus parámetros de red utilizando el método de pulverización catódica.

Caracterizar estructuralmente, las películas delgadas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$, mediante medidas de Difracción de Rayos X, DRX.

Caracterizar eléctricamente las películas delgadas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$, mediante medidas de la resistividad y la polarización eléctrica en función de la temperatura

Caracterizar magnéticamente las películas delgadas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$, mediante medidas de magnetización y susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

2. MARCO TEÓRICO

CAMPOS MAGNÉTICOS: DEFINICIONES Y UNIDADES.

La fuerza sobre una carga eléctrica no depende únicamente de donde este, sino también de su estado de movimiento. Cada punto en el punto esta caracterizado por dos cantidades vectoriales que determinan la fuerza sobre cualquier carga; primero, esta la fuerza eléctrica que se describe con el campo eléctrico \vec{E} . Segundo, hay una fuerza adicional llamada fuerza magnética que depende de la velocidad de la carga.

Ampere, Biot, Savart y Oersted fueron los primeros en demostrar que los conductores que transportan carga producen campos magnéticos, y establecieron que un flujo de cargas en una espira conductora se comporta como un imán, con un momento magnético μ . Esto permitió sugerir que el origen del efecto magnético en los materiales se daba por pequeñas corrientes que circulaban en cada átomo.

Tanto los movimientos orbitales como los de *spin* electrónico tienen asociado momento magnético dipolar (μ). El momento magnético debido al *spin* es una cantidad fundamental conocido como, *el magnetón de Bohr* (μ_B):

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

Donde e y m son la carga y masa del electrón, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz. El comportamiento magnético en sólidos implica, generalmente, la orientación de los momentos magnéticos. Los momentos magnéticos de los átomos libres tienen varias fuentes: el *spin* electrónico, que es un elemento cuántico que algunas veces puede ser

considerado como un vector clásico, el momento orbital angular alrededor del núcleo, el cambio en el momento orbital inducido en un campo magnético aplicado y el *spin* nuclear. Como el momento magnético nuclear es más pequeño que el momento magnético electrónico (por tres órdenes de magnitud), cuando se investiga el magnetismo macroscópico en sólidos, el momento nuclear puede ser omitido y se considera solamente los momentos electrónicos. Además, en compuestos magnéticos de metales de transición, el momento orbital es despreciado, ya que en estos materiales el momento magnético es proporcionado principalmente por el *spin* electrónico debido a los electrones desapareados.

En algunos materiales los momentos magnéticos de cada uno de los átomos o moléculas pueden aumentar la densidad de magnetización neta del sólido al sumarse unos con otros. De ser así, el ordenamiento magnético microscópico es revelado por una magnetización macroscópica del material en bloque, e incluso en la ausencia de campo aplicado, y se conoce como *magnetización espontánea*.

Tabla 2.1.1: Definiciones y unidades magnéticas en el sistema CGS

Parámetro	Unidades (CGS)	Definición
H	<i>Oersted (Oe)</i>	Intensidad de campo magnético. Campo Aplicado.
M	emu/cm^3	Intensidad de Magnetización o Magnetización. El momento magnético por unidad de volumen. $M = \frac{m}{v}$ $m = \text{momento magnético, } v = \text{volumen.}$ $emu = \text{unidades electromagnéticas} = erg/Oe$
$4\pi M$	<i>Gauss (G)</i>	
σ	emu/g	Magnetización específica. $\sigma = \frac{m}{w} = \frac{m}{v\rho} = \frac{M}{\rho}$ $w = \text{masa, } \rho = \text{densidad.}$
B	<i>Gauss (G)</i>	Inducción magnética. $B = H + 4\pi M$
Φ	<i>Maxwell</i>	Flujo magnético. $\Phi = BA$ $A = \text{Área de la sección atravesada por el campo } B.$
χ	$\frac{emu}{Oe \text{ cm}^3}$	Susceptibilidad magnética. $\chi = M/H$
χ_{mas}	$\frac{emu}{Oe \text{ g}}$	Susceptibilidad másica. $\chi_{mas} = \chi/\rho$

χ_{molar}	$\frac{\text{emu}}{\text{Oe gmol}}$	Susceptibilidad molar. $\chi_{\text{molar}} = \chi_{\text{mas}} W$ $W = \text{peso molecular}$
κ	sin dimensiones	Susceptibilidad volumétrica. $\kappa = 4\pi\chi$
μ	sin dimensiones	Permeabilidad magnética. $\mu = B/H$ μ_r : permeabilidad relativa $\mu_r = \mu / \mu_0$ μ_0 : permeabilidad vacío. En el CGS, $\mu_0 = 1$ <i>Relación permeabilidad-susceptibilidad magnética</i> $\mu = 1 + 4\pi\chi$

Tabla 2.1.2: Equivalencias entre unidades magnéticas.

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

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.
B	Tesla (T)	Inducción magnética. $B = \mu_0(H + M)$ $1 T = 1 \text{ Weber/m}^2 = 1 \text{ Wb/m}^2$ $\mu_0 = \text{permeabilidad vacío} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Wb/Am}$
Φ	Weber (Wb)	Flujo magnético. $\Phi = B \cdot A$ $A = \text{Área de la sección atravesada por el campo } B.$
χ	sin dimensiones	Susceptibilidad magnética.
κ	Wb/Am	Susceptibilidad volumétrica.
μ	Henry/m (H/m)	Permeabilidad magnética. $\mu = \text{Wb/Am}$ μ_r : permeabilidad relativa. En el sistema CGS $\mu_r = \mu / \mu_0$ Relación permeabilidad-susceptibilidad magnética $\mu = \mu_0(1 + \chi)$

TIPOS DE MAGNETISMO

Hay cinco tipos diferentes de comportamiento magnético en los materiales: Diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

DIAMAGNETISMO

Los átomos contienen muchos electrones, cada uno con un *spin* y moviéndose en su propia orbita. El momento magnético asociado al átomo es el vector suma de todos los momentos electrónicos y surgen dos posibilidades:

Si los momentos magnéticos de todos los electrones están orientados de tal forma que se cancelan unos con otros, y el átomo como un todo no tiene un momento magnético neto, esta condición conduce a la definición de diamagnetismo.

Si se cancelan parcialmente los momentos magnéticos de los átomos, quedando un momento magnético neto se da origen a algún tipo de ordenamiento magnético: para-, ferro-, antiferro- o ferrimagnetismo.

Las propiedades magnéticas del diamagnetismo se deben completamente a los momentos magnéticos de los electrones orbitando alrededor de los átomos. Por lo tanto todos los tipos de materiales presentan un grado de diamagnetismo.

Las sustancias diamagnéticas presentan una susceptibilidad negativa y aunque están compuestas de átomos sin momento magnético neto, reaccionan ante un campo aplicado. Si se la analogía del electrón orbitando como una espira de corriente (Teoría de Langevin) al aplicar un campo magnético al sistema el movimiento del electrón es perturbado,

dando origen a una modificación de su momento y a la aparición de un momento inducido. 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.

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.

CARACTERÍSTICAS DE LAS SUSTANCIAS DIAMAGNÉTICAS

Debido a que las cantidades presentes en la expresión (1.2) no varíen mucho con la temperatura y que la expresión tenga un signo negativo coincide con los hechos experimentales de que la susceptibilidad de sustancias diamagnéticas, en general, es independiente de la temperatura, es negativa y muy pequeña.

Teniendo en cuenta que la relación entre permeabilidad y susceptibilidad magnética es $\mu_r = 1 + \chi$, se tiene que la permeabilidad relativa de los materiales diamagnéticos: $0 < \mu_r < 1$ y $\mu_r \approx 1$.

En los materiales diamagnéticos cuando todos los electrones de las capas atómicas están apareados no se presenta un momento neto, como es el caso de los gases nobles He, Ne, Ar, etc. Tampoco se generan momentos moleculares netos cuando el proceso de formación de moléculas se llenan todos los niveles de energía, como sucede en el H₂, N₂, C (diamante), Si, Ge, NaCl y la mayoría de compuestos orgánicos entre otros.

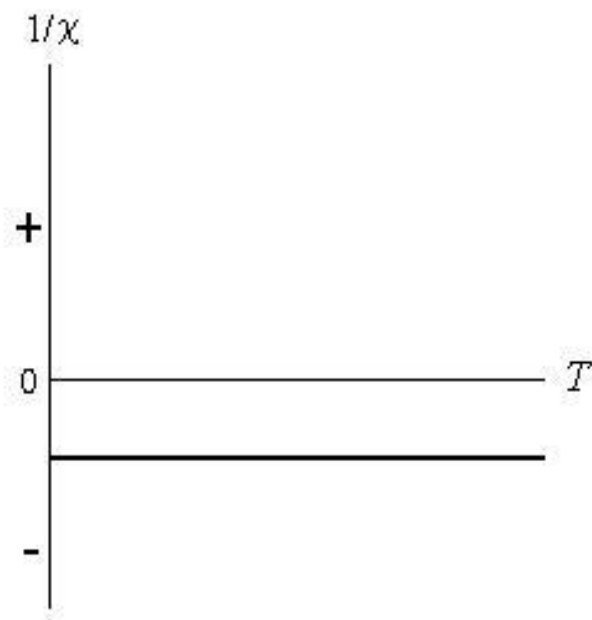


Figura 2.1.1: Comportamiento del inverso de la susceptibilidad al variar la temperatura en un material diamagnético

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
Plomo	-2.9
Mercurio	-2.6
Agua	-0.91

PARAMAGNETISMO

Para algunos materiales cada átomo posee un momento magnético permanente por la incompleta cancelación de *spines* electrónicos y momentos magnéticos orbitales. En la ausencia de un campo magnético aplicado, la orientación de estos momentos magnéticos atómicos es aleatoria, por lo que el material como un todo no posee una magnetización macroscópica. Pero estos momentos magnéticos son libres de rotar, y el paramagnetismo se da cuando ellos se alinean con el campo externo aplicado, pero cuando el campo es retirado el efecto desaparece.

TEORÍA CLÁSICA DEL PARAMAGNETISMO

Las primeras mediciones de la susceptibilidad magnética realizadas por Pierre Curie, y reportadas en 1895, mostraron que esta variaba inversamente con la temperatura para los materiales paramagnéticos de la siguiente forma:

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

Donde C es la constante de Curie del material. La expresión (1.3) se conoce como la ley de Curie.

Solo hasta 1905 Langevin, presentó una explicación teórica a este comportamiento en el mismo artículo donde presentaba su teoría del diamagnetismo [17].

La idea es que cada momento atómico del material gira hacia la dirección del campo, pero la agitación térmica de los átomos se opone a este movimiento manteniendo los momentos magnéticos orientados aleatoriamente.

Cuantitativamente, cada átomo en un campo magnético posee una energía potencial E_p :

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

Donde μ es el momento magnético y α es el ángulo entre μ y H . La teoría de Langevin [13] llega a que la magnetización M es:

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

Donde $a = \mu H / kT$, k es la constante de Boltzman. La expresión del lado derecho de la expresión (1.6) es llamada la función de Langevin o $L(a)$, que en forma de series es:

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

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, lo que conduce a dos conclusiones:

La saturación ocurre cuando $a = \mu H / kT$, es lo suficientemente grande. Lo que tiene mucho sentido, porque un gran H aplicado o bajas temperaturas, o las dos condiciones, son necesarias para alinear todos los momentos magnéticos atómicos.

Con pequeños valores de $a = \mu H / kT$, se tiene que la magnetización varía linealmente con H , lo que lleva a que la expresión (1.6) toma la forma de la Ley de Curie:

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

Como $\chi = M/H$, entonces:

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

Donde N es el número de Avogadro, ρ es la densidad, A es el peso atómico. La teoría de Langevin del paramagnetismo, está basada en la suposición de que los portadores de momentos magnéticos del material no interactúan entre ellos. Posteriormente se

descubrió que algunos paramagnetos no obedecían a la ley de Curie sino a una ley más general llamada la ley de Curie-Weiss:

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

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, Fig. 2.1.2. (B). Si θ es positivo, el campo molecular refuerza al campo aplicado con el fin de alinear paralelos 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.

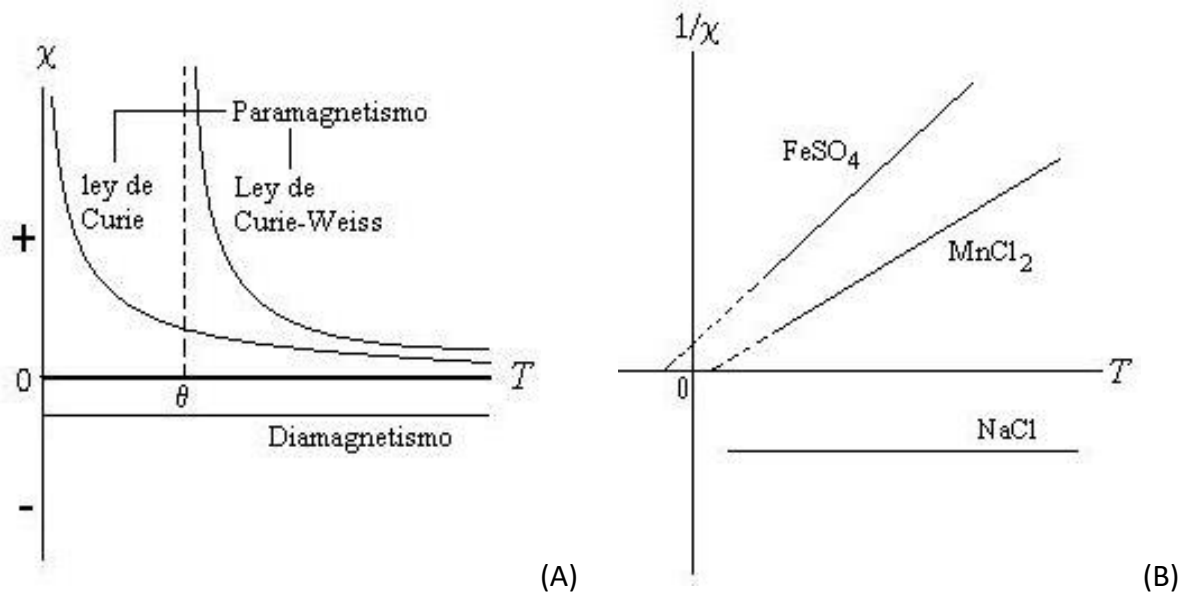


Figura 2.1.2: (A) Susceptibilidad en función de la temperatura para los materiales diamagnéticos y los paramagnéticos que se comportan según la Ley de Curie y según la ley de Curie-Weiss. (B) Inverso de la susceptibilidad de dos materiales paramagnéticos y un diamagnético.

En 1907 Pierre Weiss, propuso que los momentos magnéticos interactuaban entre ellos, y que lo hacían por medio de un campo interno que él llamó “campo molecular” H_m . Weiss supuso que H_m era directamente proporcional a la magnetización y estaban relacionados por la constante γ (constante de campo molecular), $H_m = \gamma M$. Por consiguiente el campo total que actúa en el material sería $H_t = H + H_m$ y entonces,

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

De la ecuación (1.10) y la ley de Curie (1.3), se obtiene:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \rho C \gamma} = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.11)$$

TEORÍA CUÁNTICA DEL PARAMAGNETISMO

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 lo anterior y encontrando la relación entre el momento magnético orbital y el momento de *spin* y la ecuación (1.1), se obtiene el momento magnético neto del átomo, usualmente llamado momento efectivo μ_{eff} :

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

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 de 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.

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

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} en la dirección del campo. 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 $1.3806 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$).

CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES PARAMAGNÉTICOS

Su susceptibilidad magnética es positiva y pequeña, mientras su permeabilidad relativa es mayor que 1.

Al retirar el campo magnético aplicado los momentos magnéticos se reorientan al azar por efecto de la agitación térmica.

Las sales y óxidos de tierras raras 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

Un grupo de materiales conocidos como ferromagnéticos presentan propiedades magnéticas diferentes 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.

Los materiales ferromagnéticos presentan una transición de fase desde una fase que no tiene un momento magnético macroscópico (paramagnetismo) a alta temperatura, a una fase a baja temperatura que presenta una magnetización espontánea incluso en la ausencia de campo magnético aplicado (ferromagnetismo), Fig. 2.1.3. La temperatura en la que ocurre la transición de fase magnética se conoce como *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 θ aproximadamente igual a T_c . Para $T < T_c$, la relación entre magnetización M y el campo aplicado H se hace más compleja, por lo tanto la susceptibilidad magnética χ 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.

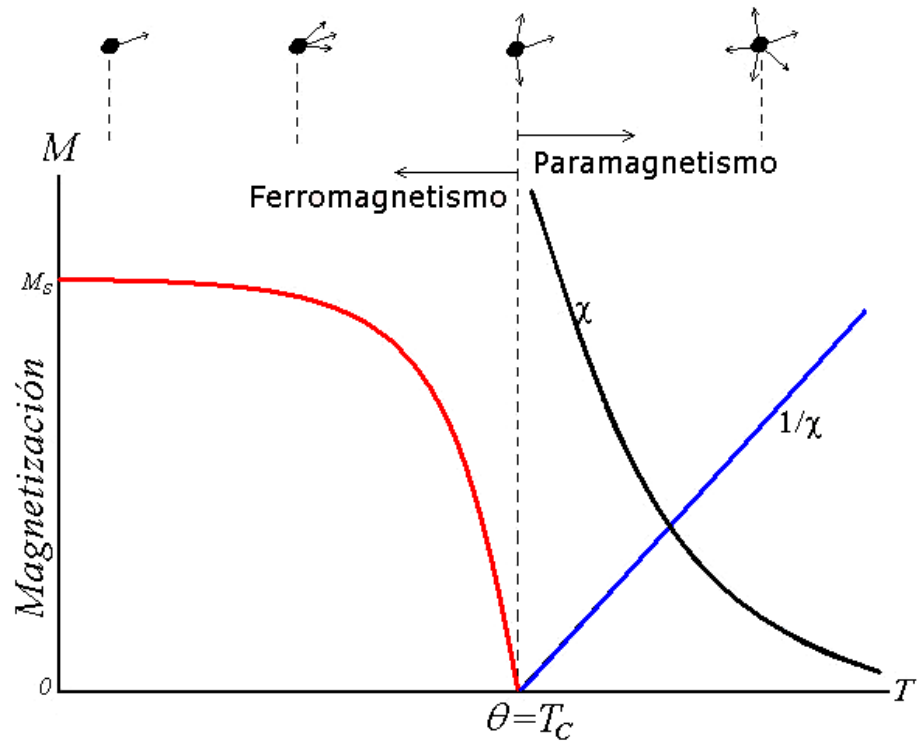


Figura 2.1.3: Curvas de magnetización, susceptibilidad e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferromagnético. En la parte superior se observa el proceso de magnetización por la orientación de los momentos magnéticos de los dominios.

Un material ferromagnético está dividido en pequeñas regiones, cada una con un momento magnético espontáneo, denominadas *dominios magnéticos*, y la frontera entre los dominios es conocida como *pared de dominio*, Fig. 2.1.4.(i). Pero el material como un todo no presenta magnetización, ya que los dominios están orientados aleatoriamente. Por lo tanto el proceso de magnetización consiste en convertir un sistema de múltiples dominios en un mono-dominio orientado en la dirección del campo magnético aplicado. Fig. 2.1.4.

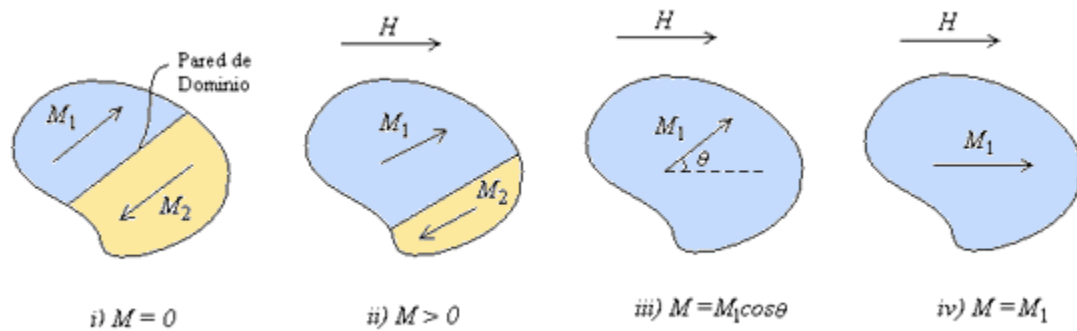


Figura 2.1.4: Proceso de magnetización de una porción de cristal con dos dominios magnéticos.

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.

Átomo	Número de electrones	Electrones 3d desapareados	Configuración electrónica de orbitales 3d					M_s , magnetización de saturación (emu/g)
			u	d	u	d	u	
Fe	26	4	u	d	u	u	u	221.9
Co	27	3	u	d	u	u	u	162.5
Ni	28	2	u	d	u	d	u	57.50

ANTIFERROMAGNETISMO

En la presencia de campo magnético, los momentos magnéticos de los átomos en algunos materiales se alinean en direcciones opuestas, de ahí que no presenten un momento magnético neto.

Los materiales antiferromagnéticos tienen susceptibilidades pequeñas y positivas para todas las temperaturas. A alta temperatura estos materiales se comportan como materiales paramagnéticos pero estudios demostraron que por debajo de cierta temperatura la estructura magnética cambia. Cuando disminuye la temperatura, Fig. 2.1.5, la χ aumenta hasta llegar a un máximo a la temperatura crítica T_N llamada temperatura de Néel.

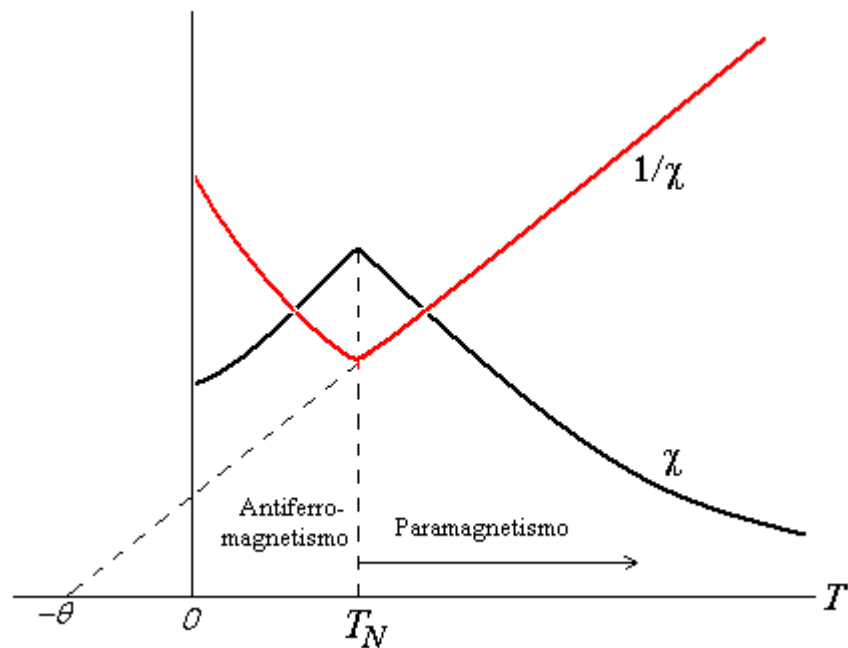


Figura 2.1.5: Variación de la susceptibilidad y el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.

Por debajo de la T_N , la tendencia de los momentos magnéticos de alinearse antiparalelamente es lo suficiente fuerte que actúa incluso en la ausencia de campo aplicado, porque el efecto de desorden debido a la energía térmica kT es bajo.

La red de iones magnéticos en algunos cristales antiferromagnéticos como el MnO, se pueden dividir en dos sub-redes, con momentos magnéticos opuestos. Los momentos en el plano [111] son paralelos, Fig. 2.1.6., pero son antiparalelos con los planos [111] adyacentes.

Las sustancias antiferromagnéticas típicas son el Cr, Mn, y los óxidos MnO, CrO, CoO, otros antiferromagnetos se presentan en la Tabla 2.1.6.

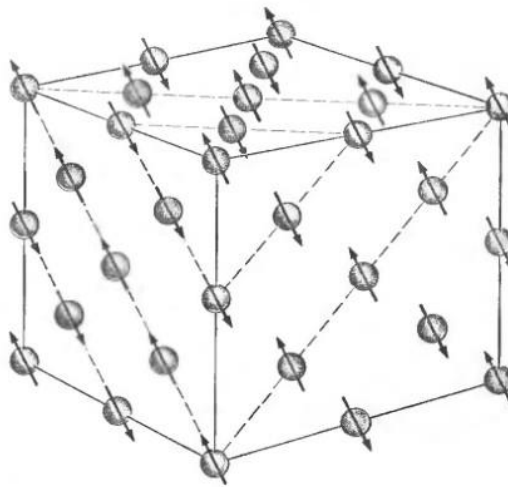


Figura 2.1.6: Arreglo de momentos magnéticos de iones Mn^{2+} en el óxido de manganeso MnO (no se muestran los iones O^{2-})

Tabla 2.1.6: Materiales antiferromagnéticos [18]. 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.

<i>Material</i>	<i>Tipo de red</i>	$T_N(K)$	$\theta(K)$
<i>Cr</i>	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

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 arreglan antiparalelos.

A diferencia de los antiferromagnéticos los momentos no son iguales y aparece una magnetización neta. Además, para los ferrimagnéticos hay otras configuraciones de *spin* como la helicoidal, de *spines* canteados, espiral y tipo-sombrilla.

La magnetización macroscópica es similar a la de los ferromagnetos, pero los materiales ferromagnéticos generalmente son metales mientras que los materiales ferrimagnéticos son no-metales, Fig.2.1.7.

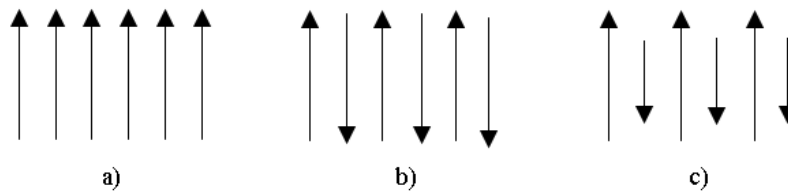


Figura 2.1.7: Alineamiento de momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo y (c) ferrimagnetismo.

Otra diferencia importante con los ferromagnéticos es que para la mayoría de ferrimagnéticos la relación entre la susceptibilidad y la temperatura no obedece a la ley de Curie-Weiss en un gran rango de temperaturas por encima de T_C , Fig.2.1.8. Únicamente para $T > 2T_C$ la dependencia de χ^{-1} se aproxima a la linealidad.

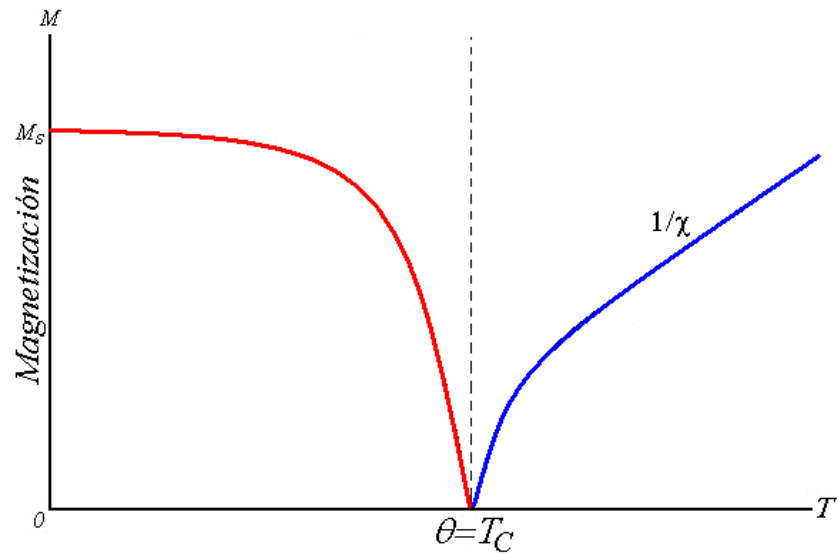


Figura 2.1.8: Curvas de magnetización e inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para un material ferrimagnético.

Los materiales ferrimagnéticos más importantes son algunos óxidos del hierro y de otros metales, llamados ferritas. Las ferritas magnéticas se dividen en dos grupos principales con diferentes estructuras cristalinas: Cúbica (Tabla 2.1.7) y Hexagonal.

Tabla 2.1.7: Datos magnéticos de algunas ferritas y el hierro metálico. [15]

Ferritas Cúbicas.	Parámetro de red: a (Amstrongs)	Densidad (g/cm^3)	[0°K] M_0 (emu/cm^3)	[20°C] M_s (emu/cm^3)	$T_c(^{\circ}C)$
$MnO. Fe_2O_3$	8.50	2.00	560	400	300
$FeO. Fe_2O_3$	8.39	5.24	510	480	585
$NiO. Fe_2O_3$	8.34	5.38	300	270	585
Fe	2.87	7.87	1747	1714	770

CURVAS DE MAGNETIZACIÓN Y LAZOS DE HISTÉRESIS

La propiedad característica de los materiales ferromagnéticos y los ferrimagnéticos, es la relación entre B y H (o M y H) en el proceso de magnetización de un cristal con múltiples dominios. El alineamiento y reorientación de los dominios al aplicar un campo magnético resulta en un lazo o ciclo de histéresis, Fig. 2.1.9.

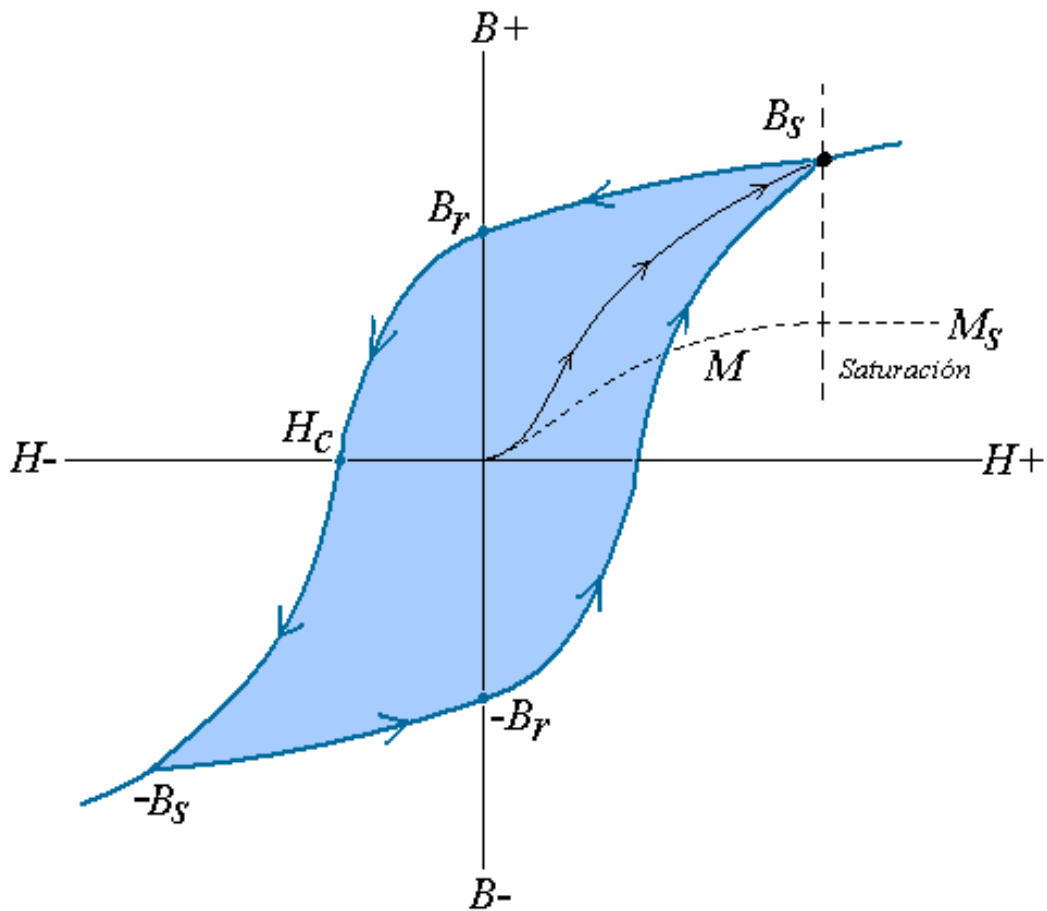



Figura 2.1.9: Curva de magnetización (línea punteada) y lazo de histéresis.

El ciclo de histéresis se genera de la siguiente forma:

El material ferromagnético empieza en un estado desmagnetizado ($H=0, B=0$), cuando el campo empieza a aumentar en dirección positiva, la inducción magnética B aumenta desde cero hasta la inducción de saturación, B_s . En este punto todos los momentos magnéticos del material han sido orientados en la dirección del campo (dirección positiva) por lo tanto M se vuelve constante y se llega al estado de *saturación magnética* ($H, M=M_s$), ver la línea punteada en la Fig.2.1.9. Pero B continúa aumentando con el campo H porque:  .

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 ($B=0, H=H_c$).

Si el campo en dirección negativa se aumenta, la inducción magnética alcanzará un nuevo estado de saturación $-B_s$ ($-H, B=-B_s$), pero de dirección opuesta a B_s .

Continuando con el proceso se obtendrán entre el tercer y cuarto cuadrante, en la Fig. 2.1.9. una inducción remanente negativa $-B_r$ ($H=0, B=-B_r$) y un campo coercitivo H_c ($H=H_c, B=0$). Finalmente se obtiene una curva cerrada que es conocida como lazo de histéresis.

Los materiales magnéticos son generalmente clasificados como “duros” o “blandos” dependiendo de la magnitud de sus campos coercitivos. La Fig.2.1.10., 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.

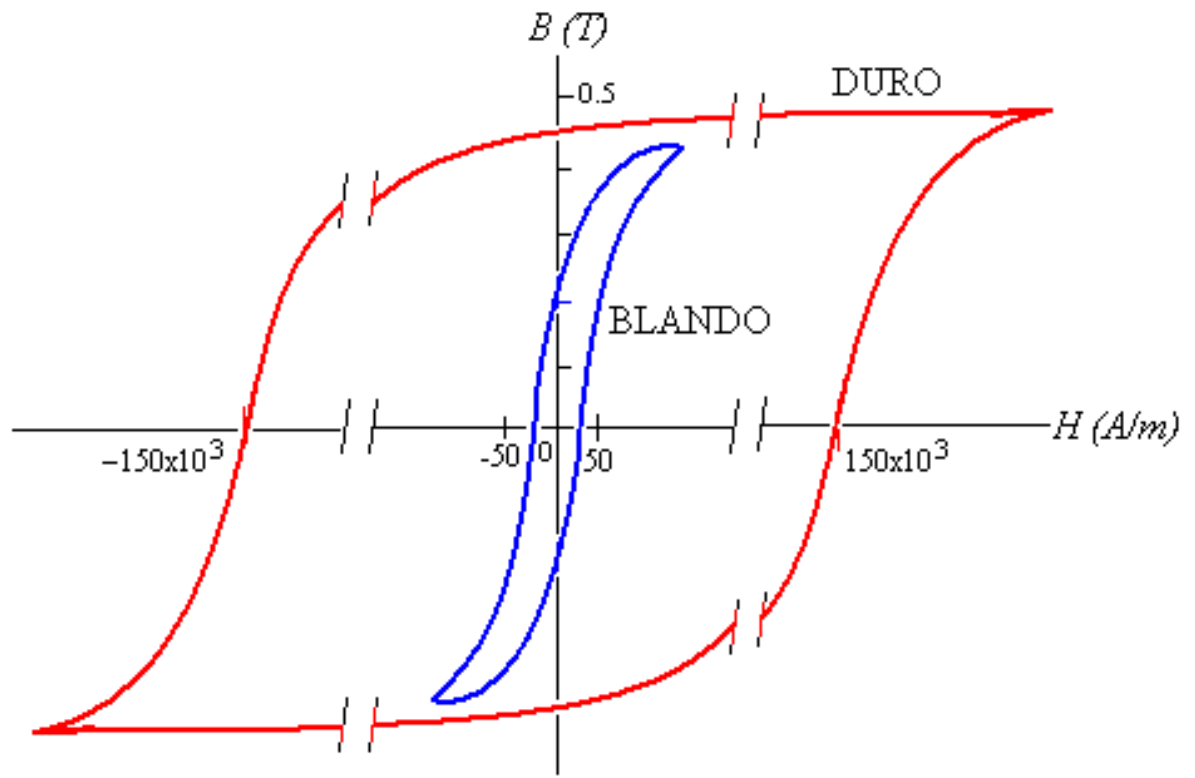


Figura 2.1.10: Lazos de histéresis para un material duro y uno blando.

Tabla 2.1.8: Propiedades típicas de algunos materiales magnéticos blandos y duros importantes.

Materiales blandos	$\mu_r \text{ max}$	$H_c(A/m)$	$B_s(T)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\rho(\Omega m)$
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	$(BH)_{max} (kJ/m^3)$	$H_c(kA/m)$	$B_s(T)$	$T_c(^{\circ}C)$	
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	

ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN

Las memorias de los computadores se clasifican como “volátiles” y “no volátiles”. Las memorias volátiles mantienen almacenada la información incluso en la ausencia del suministro eléctrico. Aunque la no volatilidad es una propiedad muy atractiva, otros factores como el tamaño, la velocidad y el costo deben ser considerados. Hace dos décadas los núcleos de ferritas dominaban en las memorias de acceso aleatorio RAM (Random Acces Memories) de los computadores comerciales; pero actualmente han sido remplazadas por elementos semiconductores. Protecciones contra las fallas de las fuentes, tales como fuentes back-up, han sido integradas a los computadores.

Sin embargo, el uso de los computadores en diferentes condiciones necesita de sistemas más resistentes y seguros, que sean estables ante vibraciones, golpes y ambientes hostiles sometidos a altas temperaturas o radiación. Para tales aplicaciones las ferritas pueden ser más indicadas.

LAS FERRITAS Y EL ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN

Un material con un lazo de histéresis cuadrado (ó casi cuadrado), Fig. 2.1.11, tiene la propiedad de que su estado remanente se altera poco al aplicar o quitar campos pequeños de hasta $\pm(1/2)H_m$, pero si se aplica un campo mayor a $\pm H_c$ el estado remanente (B_r) cambia al sentido opuesto ($-B_r$). Esta es la base de operación de las memorias de ferrita, donde los estados $\pm B_r$ representan los dígitos 0 y 1.

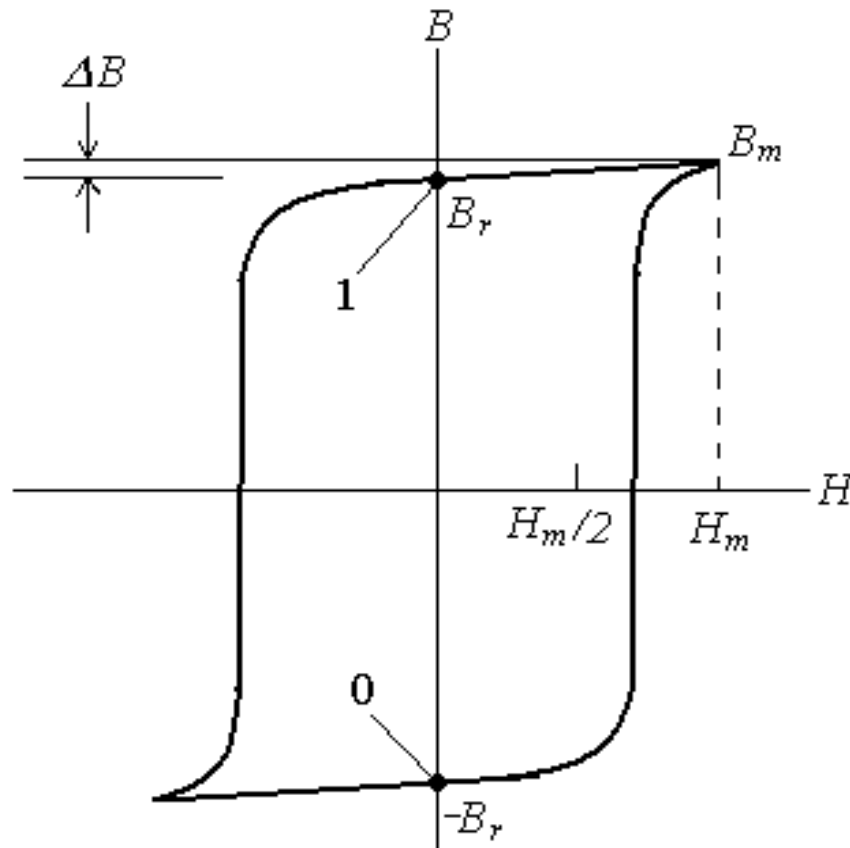


Figura 2.1.11: Lazo de histéresis cuadrado.

Una memoria es una matriz compuesta de miles, o millones, de núcleos de ferritas en un arreglo como el de la Fig. 2.1.12. Cada núcleo es atravesado con tres alambres, dos de ellos; los X y Y, son alambres controladores con los que se escribe la información y el otro es un alambre que pasa por todos los núcleos para leer la información. Si la magnetización de cada núcleo en el sentido contrario a las manecillas del reloj representa el estado 0, entonces toda la matriz puede adquirir el estado 0 enviando una corriente suficiente, a través de todos los alambres Y desde arriba hacia abajo, para producir el campo magnético H_m que genere la saturación de todos los núcleos de ferrita. El proceso de “escribir” la información consiste en cambiar los estados de ciertos núcleos de una manera lógica.

Para cambiar el estado de algún núcleo, por ejemplo del núcleo X_2Y_2 , se envía una corriente de $(I/2)$ por Y_2 -desde abajo hacia arriba- y por X_2 - de derecha a izquierda-, recordando que las ferritas propuestas presentan una histéresis cuadrada que no altera su estado de magnetización al cambiar la magnitud de campo aplicado mas de $(I/2)H_m$. Por lo tanto los núcleos adyacentes al núcleo de interes no cambiarán de estado.

Para leer la información de la memoria se envía una señal a los XY, y el estado del núcleo se puede reconocer por la magnitud de voltaje resultante en el alambre lector de información.

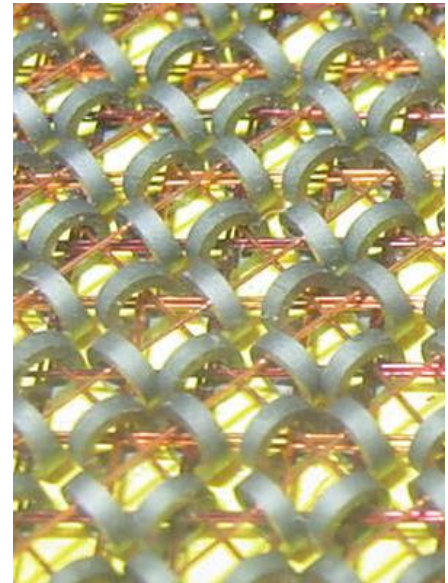
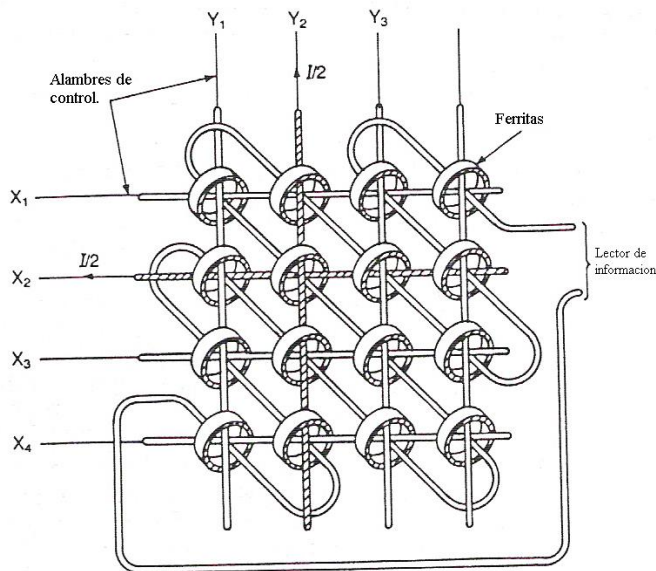


Figura 2.1.12: Parte de una memoria compuesta de una matriz de núcleos de ferritas

Tomado de: *Electroceramics Materials-properties-applications*, página 434.

En la Fig. 2.1.11, ΔB es una medición de la desviación del comportamiento ideal con un lazo de histéresis totalmente cuadrado, que presentan las ferritas magnéticas, por esta razón un objetivo es minimizar su valor.

La máxima velocidad a la que un computador puede operar está determinada por el tiempo que toma acceder a la información almacenada en la memoria. El tiempo empleado en cambiar los estados del núcleo disminuye si H_c disminuye, pero en la práctica H_c debe estar limitado por la disipación.

H_m puede ser aumentado, para una misma corriente aplicada, reduciendo el tamaño del núcleo porque el campo magnético aumenta al disminuir la distancia entre el alambre y la ferrita. La reducción de los tamaños de núcleo aparte de permitir mayores velocidades también resulta en mayores capacidades de almacenamiento al mejorar su densidad de información.

MEMORIAS DE PELÍCULAS PLANAS (Flat films)

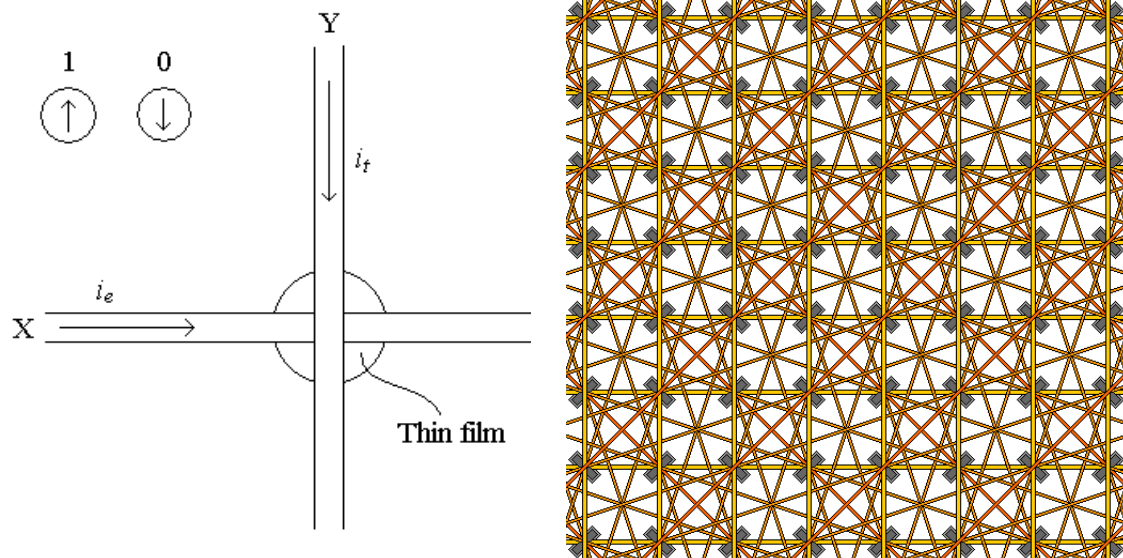


Figura 2.1.13: Operación de un elemento de una memoria flat-film.

Las memorias flat-films están compuestas del arreglo de “puntos” con unos pocos milímetros de diámetro de 80 Permalloy (Aleación de 80% Ni y 20%Fe). En forma de películas de alrededor de 100 nm de espesor, depositadas por evaporación en vidrio o en un sustrato metálico. Ubicados bajo y sobre cada película están unos conductores planos, que actúan como líneas de control (escritura) y sensores (lectura), Fig 2.1.13. La operación de las memorias flat films es similar a la de los núcleos de ferritas, pero hay una diferencia geométrica muy marcada. Debido a que la película es tan delgada los momentos magnéticos pueden rotar en cualquier dirección en todo el plano de la película.

Tomando la magnetización hacia arriba de un elemento de una memoria de flat-film como el estado 1, y hacia abajo como el estado 0. Al aplicar una corriente i_e en la línea X, se aplica un campo magnético H_e a la película, y una corriente i_t en la línea Y aplica el campo cruzado H_t , la escritura se logra por la aplicación simultánea de i_e e i_t . Por ejemplo, si la película está en un estado 0, esta puede pasar al estado 1 enviando la corriente i_e de izquierda a derecha, y una corriente i_t de arriba hacia abajo. La corriente i_e sola no es suficiente para cambiar el estado de la flat film porque el H_e que genera es menor a H_c [12, 13, 20].

2.2. CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS

Los dieléctricos se definen como materiales con altas resistividades eléctricas, son usados principalmente para mantener los elementos conductores en alguna posición y evitar el contacto entre ellos.

2.2.1. 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 [19, 21].

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 esta dada por,

$$\vec{j} = nQ\vec{v}_d \quad (2.1)$$

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

$$\vec{v}_d = \mu_q \vec{E} \quad (2.2)$$

Donde la constante de proporcionalidad μ_q es llamada la movilidad. De (2.1) y (2.2) se tiene:

$$\vec{j} = nQ\mu_q\vec{E} \quad (2.3)$$

Se define la conductividad eléctrica del material como $\sigma = nQ\mu_q$. La relación (2.3) escrita en función de σ es más conocida como la *ley de ohm*:

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

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

$$\rho = 1/\sigma \quad (2.5)$$

Se puede mostrar fácilmente que la expresión (2.5) se puede ver como la ley de ohm típica para los circuitos eléctricos:

$$V=IR \quad (2.6)$$

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 2.2.1, se presentan las cantidades eléctricas fundamentales y sus unidades en el sistema internacional.

Tabla 2.2.1: 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), ($\Omega^{-1}m^{-1}$)
resistividad	ρ	(Ω/m)
Resistencia	R	ohm (Ω)
Conductancia	G	$1/\Omega =$ Siemen (S)

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La resistividad eléctrica ρ es un parámetro dependiente de la temperatura, y los materiales se pueden clasificar como conductores, semiconductores o aislantes teniendo en cuenta el comportamiento de ρ en un rango de temperaturas, Fig. 2.2.1.

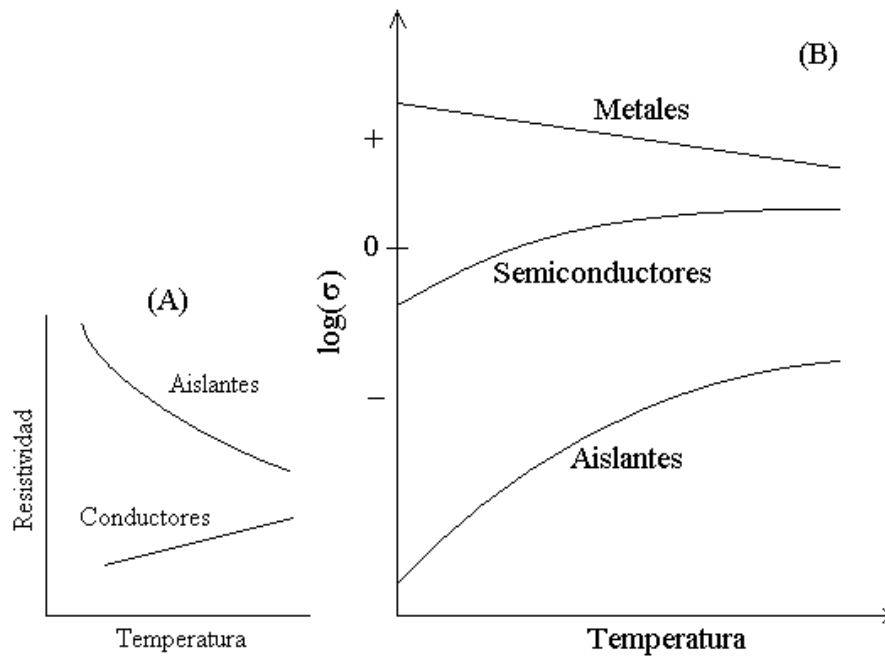


Figura 2.2.1: Dependencia de la resistividad (A) en función de la temperatura, y del $\log(\sigma)$ en función de la temperatura para un metal, un semiconductor y un aislante.

Para los metales, Fig. 2.2.1 (A) la resistividad varía aproximadamente de manera lineal con la temperatura de la siguiente forma:

$$\rho_t = \rho_0 + aT \quad (2.7)$$

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:

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \quad (2.8)$$

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, esta dada por (2.9) que es una gráfica semi-logarítmica da una línea recta con pendiente positiva.

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

En la Tabla 2.2.2 se presentan las resistividades de algunos materiales con diferentes tipos de transporte eléctrico.

Tabla 2.2.2: Resistividades típicas para varios tipos de materiales [12]

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	$>10^{14}$		

2.2.2. FERROELECTRICIDAD

Muchas propiedades de los materiales ferroeléctricos son análogas a las de los materiales ferromagnéticos, donde la polarización P correspondería a la magnetización M , el campo eléctrico E al campo magnético H , y el desplazamiento eléctrico D a la inducción magnética B (En la Tabla 2.2.3 se presentan las unidades de las variables eléctricas). Los materiales ferroeléctricos también tienen dominios y muestran una histéresis de la polarización y el desplazamiento eléctrico al aplicar un campo eléctrico. Como resultado, ellos también son útiles en aplicaciones de almacenamiento de datos y son usados como transductores y actuadores electromecánicos, debido a que el cambio en la polarización eléctrica generalmente está acompañado de un cambio de forma.

Tabla 2.2.3: Unidades para varios parámetros y vectores de campo eléctricos.

<i>Cantidad</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Unidades - SI</i>
Potencial eléctrico	V	Voltio (V)
Corriente eléctrica	I	Ampere (amp)
Campo eléctrico	E	V/m
Carga	Q	Coulomb (C)
Capacitancia	C	Faradio ($F=s^2C^2/kg.m^2$)
Permitividad	ϵ	F/m
Constante dieléctrica, permitividad relativa	κ, ϵ_r	--
Desplazamiento eléctrico	D	$F.V/m^2$
Polarización eléctrica	P	$F.V/m^2$

Los materiales ferroeléctricos presentan una transición de fase desde una fase que se comporta como dieléctrico a alta temperatura, a una fase a baja temperatura que presenta una polarización espontánea cuya dirección puede ser reorientada por un campo eléctrico aplicado. La temperatura a la que ocurre la transición de fase se conoce como *temperatura crítica* T_c .

A. EL COMPORTAMIENTO FERROELÉCTRICO Y LA TEMPERATURA

La ferroelectricidad de los materiales esta limitada a ciertos materiales y en particular a ciertos rangos de temperatura. Por lo tanto los materiales ferroeléctricos presentan un temperatura crítica o temperatura de Curie T_c , a $T > T_c$ se dice que son *paraeléctricos* (dieléctricos) y cuando $T < T_c$ presentan su comportamiento *ferroeléctrico* (polarización espontanea).

Los ferroeléctricos poseen altos valores e permitividad que varían considerablemente con el campo aplicado H y la temperatura. La permitividad tiene un pico en la temperatura de Curie y se comporta, a altas temperaturas, de acuerdo a:

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - T_c} \quad (2.10)$$

Donde A es una constante para cada material y T_c es una temperatura cercana, pero no la misma, a la temperatura de Curie.

B. ANTECEDENTES DE LA FERROELECTRICIDAD

En 1920, J. Valasek descubrió que la *sal de Rochelle* $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tenía un comportamiento ferroeléctrico, enfocando las primeras investigaciones sobre materiales ferroeléctricos en este material. Aunque los estudios en las siguientes décadas de la sal de Rochelle fueron fundamentales para reportar muchas de las propiedades básicas de la ferroelectricidad como la histéresis y la función dieléctrica, al tener una estructura tan compleja y un gran número de iones por celda unitaria no permitía establecer un modelo teórico para los materiales ferroeléctricos a partir de los resultados experimentales. En los años 30s, otro grupo de materiales ferroeléctricos fueron descubiertos, basados en el KH_2PO_4 , y la teoría de transición de fases fue desarrollada. Posteriormente, en la década de los 40s, la ferroelectricidad fue observada en el BaTiO_3 y fue relacionada con la estructura tipo perovskita de este material. La presencia de ferroelectricidad en compuestos más sencillos estimuló la investigación y aumentó los esfuerzos en el descubrimiento, la caracterización y el entendimiento del fenómeno. En los últimos 20 años ha aumentando la comprensión de la física fundamental de los ferroeléctricos contribuyendo a la optimización de materiales para aplicaciones específicas en dispositivos [7].

C. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

Los materiales con estructura semejante al BaTiO_3 son conocidos como óxidos tipo perovskita, o solo perovskitas, y presentan una estructura tipo ABO_3 como se ve en la Fig. 2.2.2.(1). Las perovskitas se caracterizan por un catión B pequeño centrado en un octaedro de aniones de oxígeno, y con grandes cationes A, ubicados en las esquinas de la

celda unitaria. Para temperaturas menores a la temperatura de Curie hay una distorsión estructural a una fase de baja simetría acompañada por un corrimiento del centro del catión B, Fig. 2.2.2.(2), lo que crea un momento dipolar eléctrico de la estructura y por consiguiente la polarización espontánea.

Cualquier estructura compuesta de cargas opuestamente cargadas es inherentemente inestable. Pero los materiales iónicos son estables debido a las repulsiones de corto alcance entre las nubes electrónicas adyacentes. La existencia o ausencia de ferroelectricidad esta determinada por el balance entre las repulsiones de corto alcance, las que favorecen la estructura simétrica no ferroeléctrica, y las consideraciones adicionales de enlace que favorecen la ferroelectricidad. En los ferroeléctricos las repulsiones a corto alcance dominan a altas temperaturas, resultando en un estado no polarizado. Cuando se disminuye la temperatura, las fuerzas asociadas con la polarización de los iones se vuelven más fuertes que las repulsiones entre iones, y el estado polarizado se vuelve estable, incluso en la ausencia de campo aplicado.

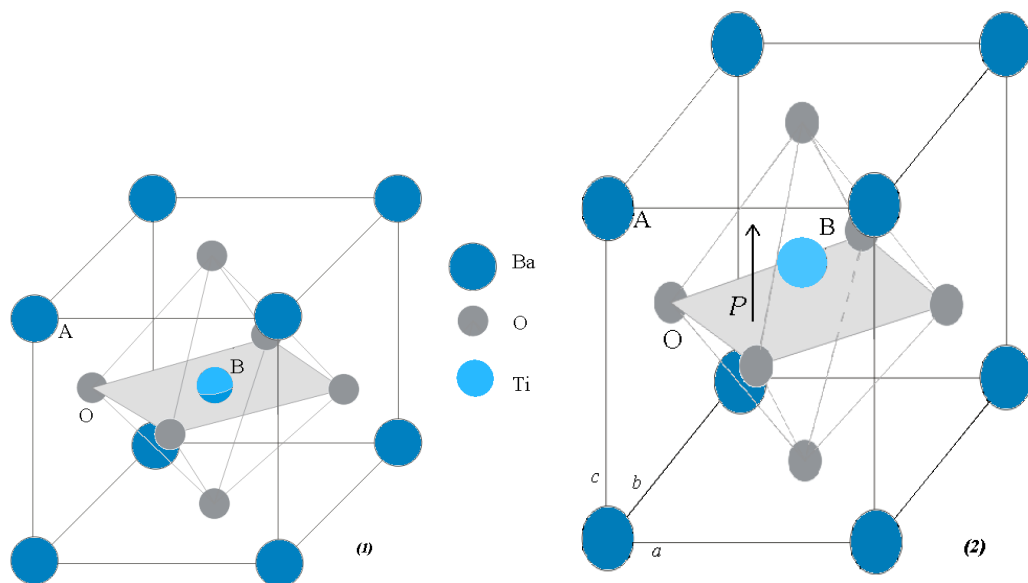


Figura 2.2.2: Celda unitaria cúbica $a=b=c$ (1) del BaTiO₃, con estructura tipo perovskita ABO₃. Estructura distorsionada $a=b \neq c$ (2) con polarización espontánea.

2.3. MATERIALES MULTIFERROICOS

El término multiferroico es empleado para describir materiales en los que ocurren por lo menos dos de las tres propiedades; ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad, en la misma fase. Esto significa que ellos pueden tener una magnetización espontánea que puede ser reorientada por un campo magnético aplicado, una polarización eléctrica que puede ser reorientado por un campo eléctrico aplicado y una deformación espontánea que puede ser reorientada por una fuerza aplicada. Los materiales multiferroicos tienen aplicación en dispositivos como: *elementos de memorias de múltiples estados, dispositivos ferromagnéticos controlados por campo eléctrico y transductores con piezoelectricidad modulada magnéticamente.*

Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos presentan simultáneamente -en la misma fase- ferroelectricidad y algún tipo de ordenamiento magnético, y adicionalmente tienen la habilidad de acoplar su magnetización y su polarización en campos eléctricos o magnéticos aplicados. Esto les da un grado extra de libertad en el diseño de actuadores convencionales, transductores, y dispositivos de almacenamiento de información.

2.3.1. ANTECEDENTES DE LOS MATERIALES MULTIFERROICOS.

El primer material multiferroico que fue descubierto fue la *boracita de yodo níquel* ($\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{13}\text{I}$). Este descubrimiento fue seguido por la síntesis de varias boracitas multiferroicas, todas con estructuras complejas, con muchos átomos por fórmula unidad y

mas de una fórmula unidad por celda. El gran número de interacciones iónicas en estos materiales evitaba el aislamiento de los factores esenciales que causaban “multiferricidad” y el acople entre la magnetización y la polarización eléctrica.

La $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_{13}\text{I}$ es la Sal de Rochelle de los multiferroicos magnetoeléctricos, invaluable para demostrar el concepto pero poco útil para contribuir en el entendimiento del fenómeno o en las aplicaciones en dispositivos [22].

La investigación de otros tipos de materiales multiferroicos empezó en Rusia, a inicios de los 50s, con la sustitución de los cationes B con d^0 por cationes magnéticos d^n en perovskitas ferroeléctricas. El primer material multiferroico sintetizado, $\text{PbFe}_{0.66}\text{W}_{0.33}\text{O}_3$ - $x\text{PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$, fue producido a principios de los 60s [23].

En este caso, los iones Mg^{2+} y W^{6+} son diamagnéticos y causan la ferroelectricidad mientras que los iones d^5 del Fe^{3+} son los responsables del orden magnético. Otro ejemplo es el $\text{Pb}_2(\text{Fe,Ta})\text{O}_6$ que es ferroeléctrico y antiferromagnético con un ferromagnetismo débil alrededor de 10K [24].

En los últimos años se han estudiado las manganitas de tierras raras, RE-MnO_3 o $\text{RE-Mn}_2\text{O}_5$ (*RE: rare earth*): TbMnO_3 , TbMn_2O_5 , YMnO_3 y BiMnO_3 . Las que tienen una alta temperatura de Curie y grandes efectos magnetoeléctricos. En general, las manganitas de tierras raras cristalizan en la estructura perovskitas con un ordenamiento antiferromagnético entre los iones adyacentes Mn^{3+} causado por el mecanismo de intercambio [25, 26].

2.3.2. CONDICIONES PARA LA “MULTIFERRICIDAD”

Por definición un material multiferroico magnetoeléctrico debe presentar simultáneamente características ferroeléctricas y algún tipo de ordenamiento magnético. Por lo tanto sus propiedades físicas, estructurales y electrónicas están restringidas a las que ocurren en las dos clases de materiales.

Simetría: un requisito para la existencia de ferroelectricidad es la distorsión estructural de una fase de alta simetría, que cambie el centro simetría y que permita la polarización eléctrica espontánea.

Hay 31 grupos puntuales cristalográficos, de los 122 grupos puntuales existentes, que permiten polarización eléctrica espontánea, P , y 31 grupos que permiten polarización magnética espontánea, M , pero solo tienen 13 grupos puntuales en común (1, 2, 2', m , m' , 3, 3 m' , 4, 4 $m'm'$, $m'm2'$, $m'm'2'$, 6 y 6 $m'm'$). Con alguna de estas 13 simetrías ambas propiedades pueden coexistir en la misma fase pero no necesariamente todos los materiales con algunos de estos grupos presentan las características ferromagnéticas o ferroeléctricas.

Propiedades eléctricas: Por definición un ferroeléctrico debe ser un aislante eléctrico. Por otro lado, los materiales ferromagnéticos aunque no requieren tener una propiedad eléctrica específica, a menudo son metales. Por lo tanto se puede suponer que la falta de una ocurrencia simultánea de ferroelectricidad y ferromagnetismo es el resultado de la escasez de “aislantes magnéticos”. Y aunque entre los materiales magnéticos están los

ferrimagnéticos, los ferromagnéticos débiles, y los antiferromagnéticos que de hecho son aislantes, aun así son pocos los materiales encontrados que acoplen la ferroelectricidad y algún ordenamiento magnético. Por lo tanto las propiedades eléctricas del material no son suficientes para esperar el comportamiento multiferroico.

Ocupación de las capas d: En general las perovskitas, de fórmula ABO_3 , tienen el catión B con una configuración d^0 . Pero si no hay electrones d (o f) creando los momentos magnéticos, entonces no se puede dar ningún tipo de ordenamiento magnético. Sin embargo en la mayoría de los casos cuando se utilizan cationes B con capas d parcialmente ocupadas, la tendencia a causar la distorsión que remueve el centro de simetría es eliminada.

Tamaño del catión B: El radio iónico de Shannon de algunos cationes pequeños con capas d^0 para algunas perovskitas ferroeléctricas son: Ti^{4+} , 74.5 pm; Nb^{5+} , 78 pm; Zr^{4+} , 86 pm. Algunas perovskitas no ferroeléctricas con cationes pequeños con capas d^n incluyen: $Mn^{3+}(d^4)$, $Ti^{3+}(d^1)$ y $V^{4+}(d^1)$ con radios de 78.5 pm, 81 pm y 72 pm, respectivamente. Por lo tanto no hay una diferencia considerable de radios entre los cationes B con capas d vacías o parcialmente ocupadas así que el tamaño del catión B no es un factor relevante en la existencia o no de la ferroelectricidad.

2.4. INTRODUCCIÓN A LOS PLASMAS

Un plasma es un gas que contiene especies cargadas y neutras, incluyendo algunas o todas de las siguientes: electrones, iones positivos, iones negativos, átomos y moléculas. En promedio un plasma es eléctricamente neutro, porque un desbalance de cargas generaría campos eléctricos que tenderían a mover las cargas de tal forma que se elimine el desbalance. Como resultado, la densidad de electrones más la densidad de iones negativos será igual a la densidad de iones cargados positivamente [27, 28].

Un parámetro importante de un plasma es su *grado de ionización*, que representa la fracción de especies originalmente neutras (átomos o moléculas) que se ionizan. Los plasmas con un grado de ionización mucho menor a la unidad se dice que están *débilmente ionizados* por lo tanto la presencia de una relativamente gran cantidad de especies neutras dominará el comportamiento de estos tipos de plasma. En los plasmas fuertemente ionizados, el grado de ionización se aproxima a la unidad, y las partículas neutras no juegan un papel importante.

Para formar y mantener un plasma se requiere de alguna fuente de energía que produzca la ionización requerida. En un estado estable, la tasa de ionización debe compensar las pérdidas de iones y electrones del plasma por recombinación o difusión a las fronteras.

El plasma a menudo es llamado el cuarto estado de la materia, porque presenta propiedades magnéticas y eléctricas diferentes a los otros estados de la materia. Mas sin embargo no hay un cambio de fase definido al pasar de gas neutro a plasma; el proceso es más continuo.

2.4.1. COMO HACER UN PLASMA

Los plasmas no son generalmente hechos por el calentamiento de un gas, porque la mayoría de contenedores y sistemas de calentamiento no soportan la temperatura que necesita el plasma para ser ionizado.

La forma típica de iniciar y mantener un plasma es aplicar a un gas un campo eléctrico el cual puede ser producido por una fuente de corriente directa (DC) o una de corriente alterna (AC). Generalmente las frecuencias de excitación AC son de 100 kHz, 13.56 MHz – en la radio frecuencia RF-, y 2.45 GHz –en la región de las microondas- estos plasmas también son conocidos como *descargas eléctricas*, *descargas gaseosas*, o *descargas brillantes*.

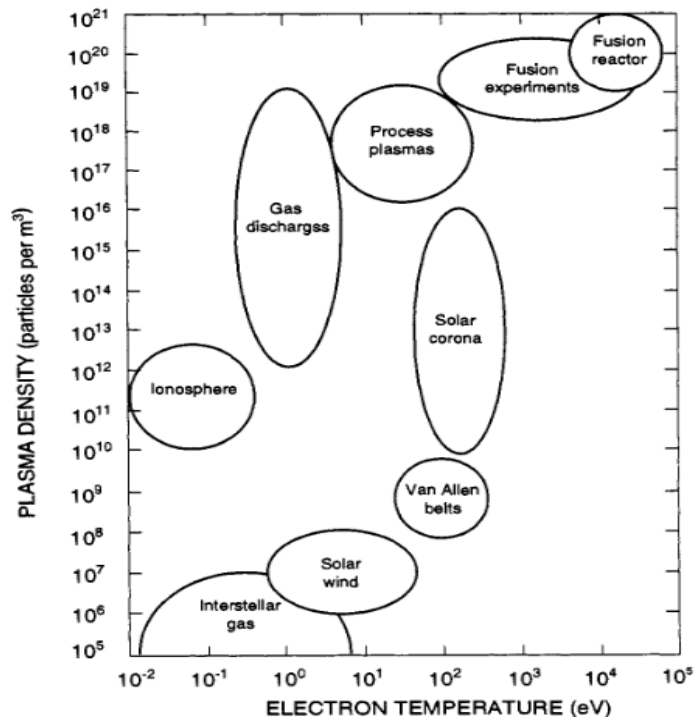


Figura 2.4.1: Parámetros típicos de plasmas naturales y de laboratorio.

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

Pero no solo se producen plasmas en los laboratorios para estudiarlos, el sol también es un plasma, y el viento solar es una corriente de plasma que llena todo el sistema solar, otros ejemplos se ven en la Fig. 2.4.1. Donde una unidad conveniente para la temperatura del electrón es el electrón-voltio (eV).

2.4.2. LOS PLASMAS EN LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.

El gran uso de los plasmas para la deposición de películas delgadas 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.

2.4.3. CONFIGURACIONES DE GENERADORES DE PLASMA

CONFIGURACIÓN PLANA

Quizá la clase 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. 2.4.2.; una donde se generan las especies activas y otra región “libre de plasma” de un campo eléctrico fuerte.

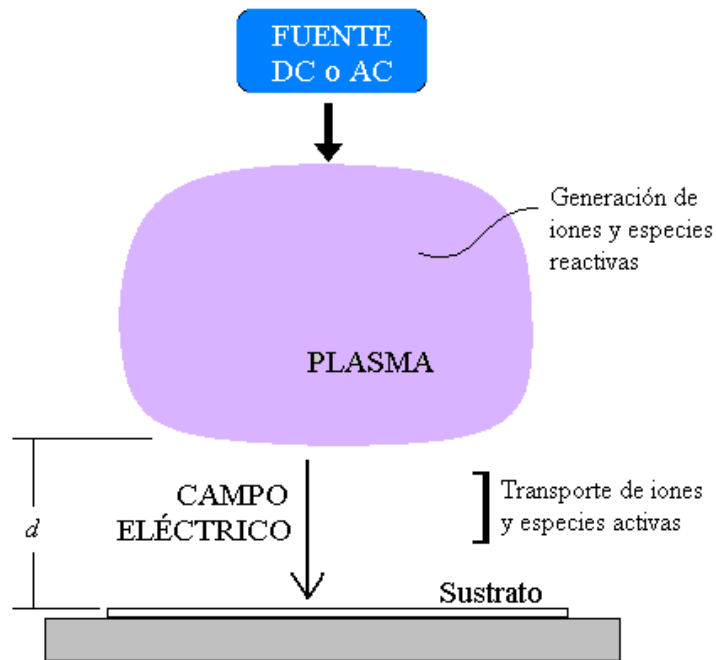


Figura 2.4.2: Reactor de plasma para la deposición de películas delgadas.

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.

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.

CONFIGURACIÓN TIPO BARRIL

Estos reactores tienen estructura en forma tubular, o de barril, en la que el plasma es mantenido inductivamente acoplando una fuente AC a través de un enrollamiento que rodea al reactor, Fig. 2.4.3.a., o capacitivamente acoplando unos anillos en el exterior del reactor, Fig. 2.4.3.b. Para este tipo de configuración, el campo eléctrico es establecido dentro del recipiente vacío no conductor sin electrodos internos.

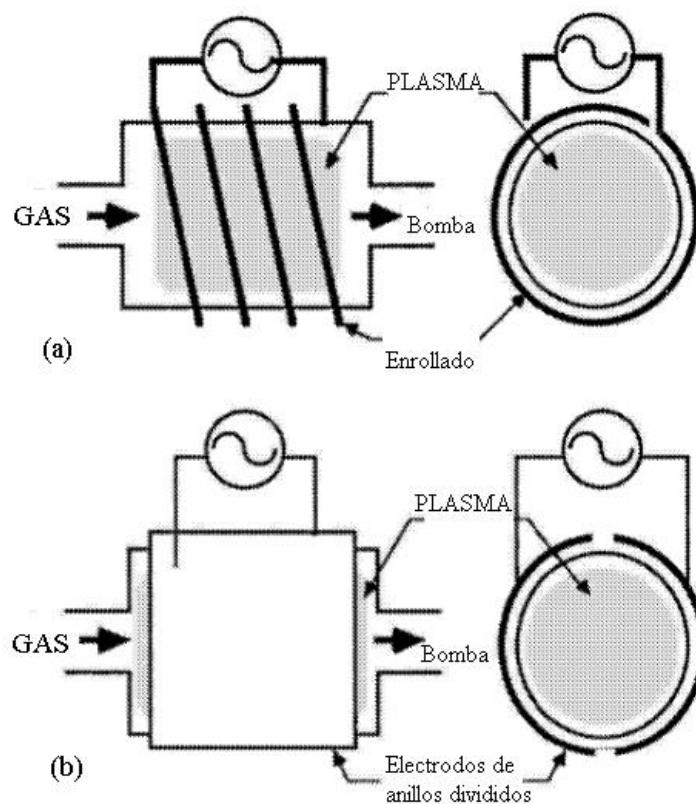


Figura 2.4.3: Reactores tipo barril. a) Reactor de plasma acoplado inductivamente, b) reactor de plasma acoplado capacitivamente.

2.5. SISTEMA MAGNETRÓN *SPUTTERING* RF

La técnica de crecimiento de películas delgadas MAGNETRÓN *SPUTTERING* RF [27, 29] se encuentra dentro de los procesos de crecimiento de películas llamado Deposición Física por Vapor, o PVD (Physical Vapor Deposition). Este proceso se basa en la formación de vapor del material por métodos físicos, con el propósito de que este se condense sobre la superficie de un sustrato formando una capa o película delgada del material.

PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL *SPUTTERING* RF:

El *Sputtering* o deposición por pulverización catódica se rige por el principio físico general de transferencia de momento de los iones con altas velocidades en un plasma a los átomos del blanco (target) que son desalojados y luego se depositan sobre el *sustrato*.

Los magnetrones son un tipo de cátodo frío. El plasma se inicia entre el cátodo y el ánodo a presiones alrededor de 10^{-6} mbar por la aplicación de un alto voltaje ac con una frecuencia RF (13.56MHz), para el caso de MAGNETRÓN DE *SPUTTERING* RF. El plasma es mantenido por la ionización causada por electrones secundarios emitidos desde el cátodo que son acelerados en el plasma y bombardean los átomos y moléculas dentro del plasma. Lo que diferencia un sistema con magnetrón de un sistema con cátodo convencional es la presencia de campos magnéticos. El campo magnético del magnetrón está orientado paralelo a la superficie del cátodo. Este campo es orientado de tal forma que el producto $\vec{E} \times \vec{B}$ conduzca los electrones emitidos en caminos cerrados en la vecindad del cátodo, Fig. 2.5.1 (a). En el sistema magnetrón los imanes se ubican permanentemente por debajo del cátodo de tal forma que el campo magnético sobre la superficie de este electrodo sea de unos pocos miles de gauss Fig. 2.5.1 (b).

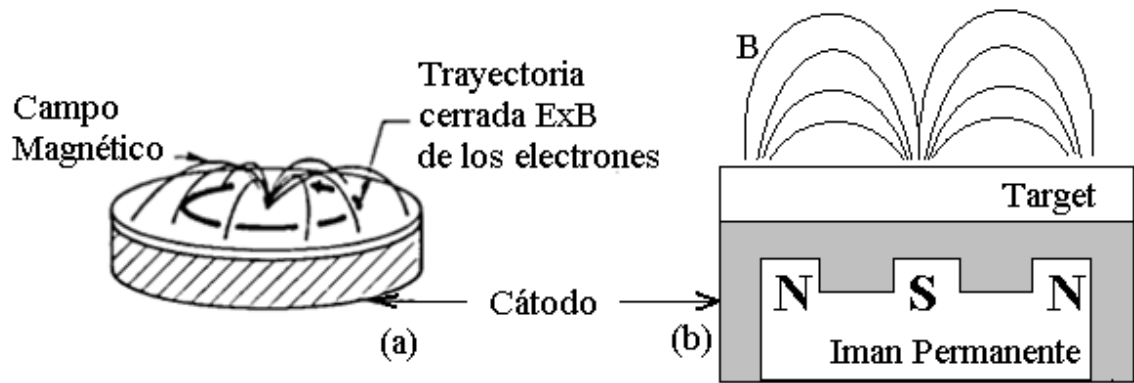


Figura 2.5.1: Cátodo circular-planar de un sistema magnetrón *Sputtering*

El sistema Magnetron *Sputtering* RF posee una cámara de alto vacío del orden de 10^{-6} mbar con atmósfera controlada, un target del material a depositar y un sustrato donde es crecida la película, así como un horno donde se calienta el sustrato, Fig. 2.5.2. Para generar y mantener el plasma dentro de la cámara de vacío el sistema emplea una fuente de voltaje alterno de radiofrecuencias (con una frecuencia de 13.56Mhz) aplicado entre el cátodo “target” el cual va a tierra y el ánodo “sustrato”. La diferencia de potencial permite llevar los electrones hacia el gas, ionizando los átomos del mismo, lo cual produce iones que son acelerados contra el target de tal forma que desprendan los átomos del material que este contiene. Teniendo, entonces, las condiciones de temperatura, presión y potencia adecuadas, los átomos desprendidos deberían adherirse al sustrato de manera ordenada y periódica formando una película epitaxial.

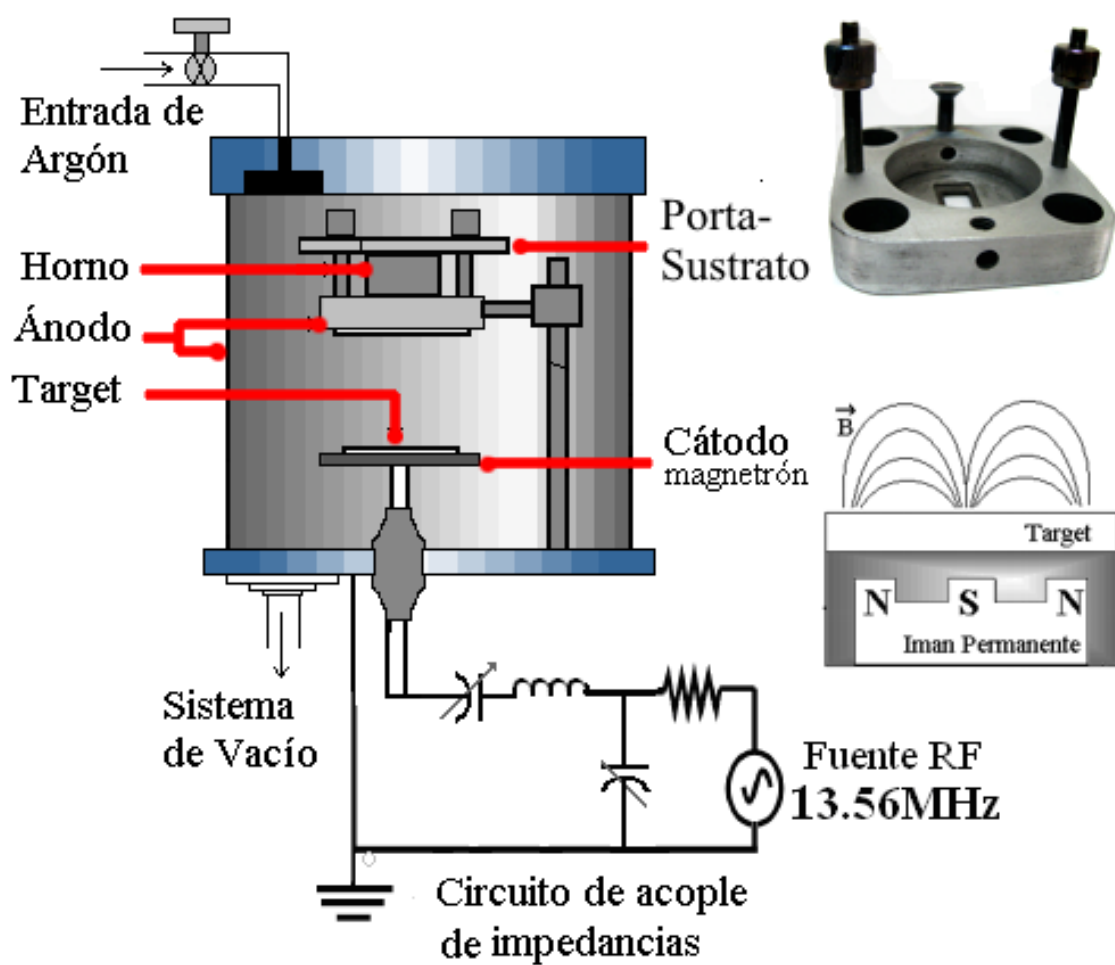


Figura 2.5.2: Sistema magnetrón Sputtering RF.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de películas delgadas de TbMnO_3 dopado con aluminio por el método de *Sputtering* RF, fue primero obtenido e investigado el material policristalino en bloque $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ con $x=0; 0.05; 0.07; 0.1$ y 0.3 para conocer sus propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas. Posteriormente, con la composición que presentó las mejores de estas propiedades fue fabricado el *target* de diámetro= 5.1 cm del *Sputtering*. Finalmente, se buscaron las condiciones del *Sputtering* para crecer las películas delgadas.

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.

El proceso de fabricación tiene algunas etapas básicas como:

Compra y almacenamiento de materiales precursores

Preparación de la composición estequiométrica en forma de polvo

Conformado del material y calcinación

Sinterización

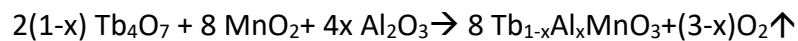
Caracterización de los materiales

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 [12].

3.1.1. FABRICACIÓN DEL MATERIAL EN BLOQUE POLICRISTALINO $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0; 0.05; 0.07; 0.1$ y 0.3

En el presente trabajo se sintetizó el material en bloque $TbMnO_3$ policristalino puro y dopado con aluminio $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x= 0.05, 0.07, 0.1, 0.3$) por el método de sinterización reactiva de la mezcla de los óxidos precursores de alta pureza Tb_4O_7 (99.998%), MnO_2 (99.998%), Al_2O_3 (99.98%), de acuerdo a la reacción:



La estequiometria fue calculada para obtener 1 g del material. Los polvos fueron pesados, mezclados y posteriormente molidos en un mortero de ágata (Fig. 3.1.) durante 40 minutos para eliminar agregados, reducir el tamaño de las partículas e introducir defectos en los cristales que aumentarían la difusión y favorezcan el sinterizado. Para mejorar la compactación de los polvos se agregó un agente aglomerante, alcohol polivinilo (1% de la masa de la mezcla de los óxidos).



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

Después de mezclar los polvos y el aglomerante, estos fueron prensados para formar las pastillas del material, Fig. 3.2(a). Se utilizó un troquel de diámetro interno 1.3 cm y se aplicó una presión de 440 MPa durante 5 minutos con una prensa Carver de hasta 11 toneladas, Fig. 3.2(b).

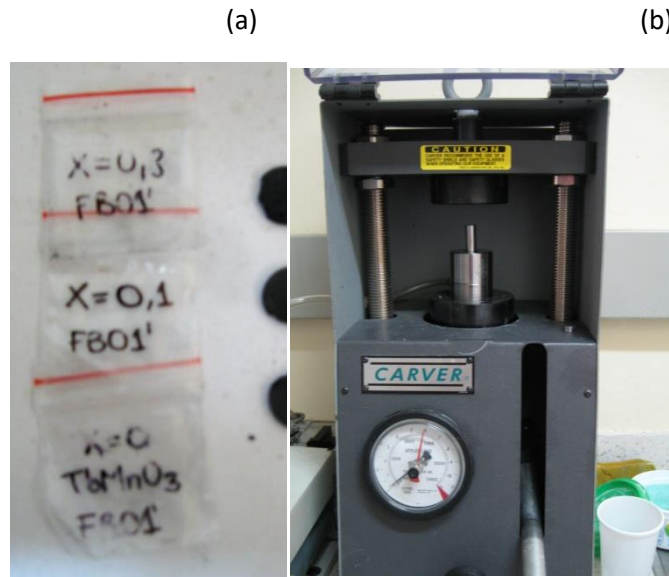


Figura 3.2: (a) Pastillas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ (b) Prensa CARVER de hasta 11 Ton.

Las pastillas obtenidas fueron sinterizadas *en atmósfera de aire* de acuerdo al perfil térmico presentado en la Fig. 3.3 teniendo en cuenta las investigaciones realizadas anteriormente del $TbMnO_3$ policristalino en bloque [30]. El tratamiento térmico fue programado en el *horno Carbolite model RH 1600* del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca. Como se ve en la Fig. 3.3 el calentamiento fue muy lento, 1-2 °C/min; primero se llevaron las pastillas hasta 800°C para eliminar el alcohol polivinilo y otros compuestos orgánicos que pudieran estar presentes. Luego se llevó el horno hasta la temperatura de sinterización 1200°C donde permaneció 12 horas.

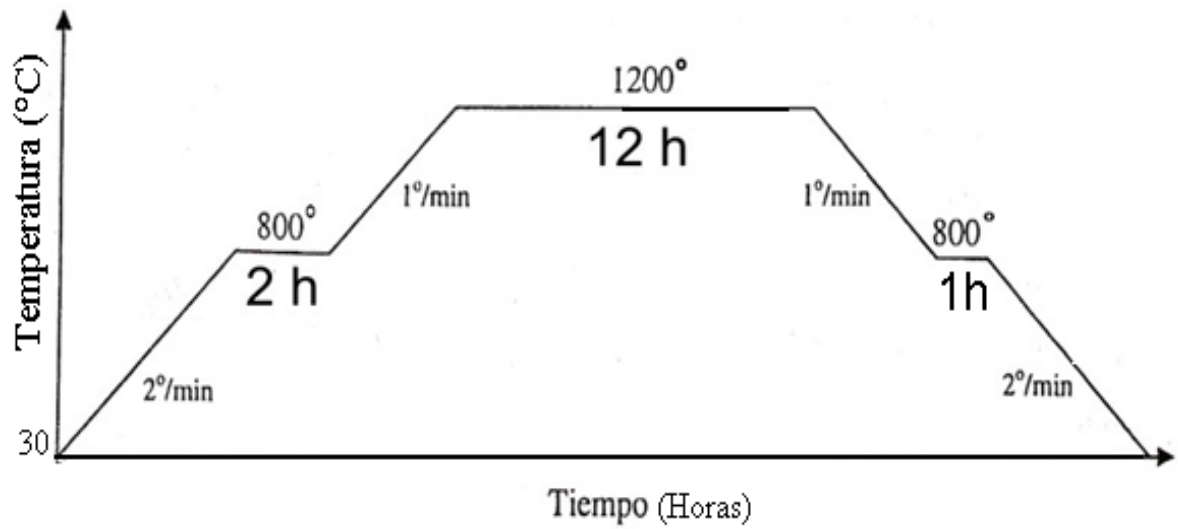


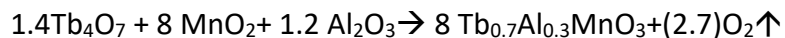
Fig. 3.3: Tratamiento térmico para el material $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$.

3.1.2. FABRICACIÓN DEL TARGET DE $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$

Para la fabricación de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio por el método de magnetrón *Sputtering* RF, se necesita de un target compuesto bien sea del sistema de interés o de un precursor que puede producir la composición deseada por la reacción con una gas durante el proceso de *Sputtering*.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las muestras policristalinas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0.05, 0.07, 0.1$ y 0.3 , evaluadas en la sección 4.1, se decidió que el *target* para el proceso de *Sputtering* estaría compuesto por el material $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$, $TbMnO_3$ dopado con una concentración de aluminio de 30%, por presentar las mejores propiedades magnéticas según los resultados de $M(T)$ y $M(H)$, y por mantener la estructura Perovskita ortorrómbica propia del $TbMnO_3$ a pesar de la “alta cantidad” de aluminio. Además es de esperar que durante la pulverización del *target* la estequiometría no se conserve al crecer la película, por lo tanto al escoger el material con la mayor concentración de aluminio, se intenta garantizar que el aluminio pase al plasma y sea depositado junto con el Tb, Mn y O.

Se fabricó un *target* del material en bloque $TbMnO_3$ policristalino dopado con el 30% de aluminio $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ por el método de reacción de estado sólido de los óxidos precursores de alta pureza Tb_4O_7 (99.998%), MnO_2 (99.998%), Al_2O_3 (99.98%), de acuerdo a la reacción:



La estequiometría fue calculada para obtener 15 g del material. Los polvos fueron pesados, mezclados y posteriormente molidos en un mortero de ágata durante 40 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. Para mejorar la compactación de los polvos se agregó el agente aglomerante, alcohol polivinilo (1% de la masa de la mezcla de los óxidos). 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 3.4).

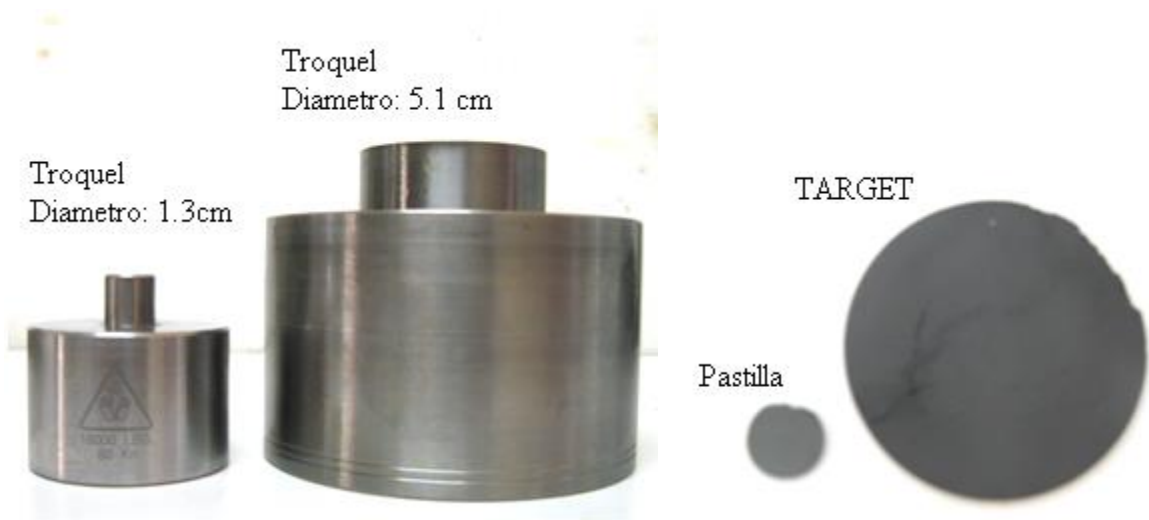


Figura 3.4: Comparación entre los troqueles utilizados para la fabricación de las pastillas y el target.

El *target* en verde obtenido fue sinterizado en atmósfera de aire de acuerdo al mismo perfil térmico utilizado para las pastillas y presentado en la Fig. 3.3. El tratamiento térmico fue programado en un horno tubular *GERO* (Fig. 3.5), de hasta 1300 °C.

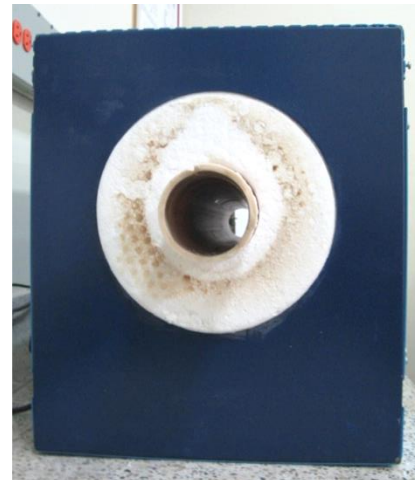


Figura 3.5: Controlador del Horno tubular GERO (izquierda), y tubo cerámico y sistema de calentamiento (derecha)

3.2. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

3.2.1. FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $TbMnO_3$ DOPADO CON Al POR EL MÉTODO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA, MAGNETRÓN *SPUTTERING* RF

La técnica implementada para la fabricación de las películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio fue el 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. 3.6.



Figura 3.6: Equipo de pulverización Catódica; Magnetron Sputtering RF.

La cámara de Vacío es de acero y tiene un diseño en forma de barril, Fig. 3.7. El sistema de vacío consta de dos bombas conectadas en serie. Una bomba mecánica la cual hace vacíos de hasta 8×10^{-2} mbar, seguida por una bomba turbomolecular la cual llega a un Vacío máximo de 1×10^{-5} mbar. El proceso comienza ubicando el sustrato en el porta sustrato, a continuación el horno es asegurado de tal forma que el sustrato quede inmóvil, garantizando un crecimiento uniforme. Luego se cierra la cámara, dando paso al funcionamiento de la bomba mecánica. Cuando esta llega a su máximo Vacío (8×10^{-2} mbar) se enciende la bomba turbomolecular, el valor de presión es monitoreado permanentemente por un manómetro Pirani. Una vez alcanzada la presión de 9×10^{-3} mbar se enciende la fuente de corriente que permite al horno calefactor calentar el sustrato hasta la temperatura deseada. Entonces, el argón es suministrado hasta una determinada presión continuamente durante todo el proceso.

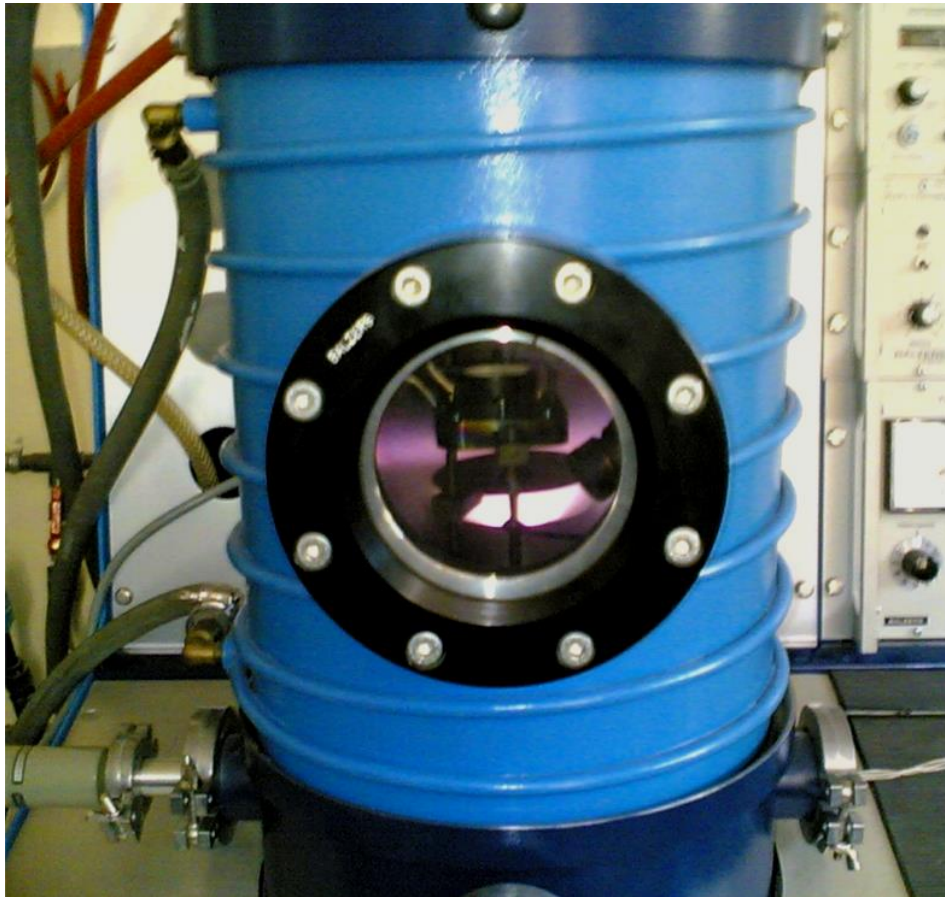


Figura 3.7: Plasma generado en la cámara –campana de vacío- del Sputtering.

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 Advanced Energy, que a través de dos servomotores mueve un grupo de capacitores variables.

3.2.2. PARÁMETROS INVOLUCRADOS EN EL CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO_3 DOPADO CON Al.

Los variables más importantes que se deben tener en cuenta para el crecimiento, son los siguientes:

Elección de sustrato: inicialmente se utilizaron sustratos de vidrio, para definir los parámetros básicos del *Sputtering* para el crecimiento de las películas, estos son: presión de argón, potencia, distancia *target*-sustrato y espesor de las películas. Debido a que el vidrio es un material amorfo, se utilizaron sustratos cristalinos con la intención de crecer películas con una orientación preferencial. En el laboratorio de FISBATEM, se contaba con sustratos cristalinos de cuarzo- SiO_2 [110], LaAlO_3 [100], Si [100] y SrTiO_3 [100] con los que fueron crecidas las películas.

Teniendo en cuenta la gran cantidad de variables involucradas en el crecimiento de películas delgadas por el método de *Sputtering*, se utilizaron los parámetros reportados en trabajos previos desarrollados en el grupo. En el caso de los sustratos de vidrio se manejaron los parámetros de la Tabla 3.1. y aunque no se pudieron realizar todas las combinaciones con las películas fabricadas, se escogieron algunos parámetros con base en lo observado para crecer las películas sobre los sustratos cristalinos, los cuales son presentados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1: Parámetros utilizados para la fabricación de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio sobre sustratos de vidrio

SUSTRATO: VIDRIO		
Presión de argón	P	1×10^{-2} mbar
Temperatura del sustrato	T	400°C
tiempo de deposición	t	2h
Separación <i>target</i> -sustrato	x_1	4cm
	x_2	5cm
Potencia	W1	45W
	W2	55W
	W3	65W

Tabla 3.2: Variables de la fabricación de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio.

Presión de argón	P1	1×10^{-2} mbar
	P2	1×10^{-1} mbar
Temperatura del sustrato	T	750°C
tiempo de deposición	t1	1h
	t2	2h
Separación <i>target</i> -sustrato	x	4cm
Potencia	W	65W
Sustratos	Cuarzo, Silicio, $LaAlO_3$ (100), $SrTiO_3$ (100)	

3.3. CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN BLOQUE Y PELÍCULAS DELGADAS

3.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos x son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía y por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en 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.

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. 3.8 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 ($n\lambda$):

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

La relación (3.1) es conocida como la *ley de Bragg*. De este modo, sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrán reflexiones desde los planos paralelos y estando todas ellas en fase se tendrá un intenso haz de rayos reflejados en esa dirección particular. Si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para cualquier longitud de onda se tendría un haz reflejado. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Esta es la razón de porque no se puede usar luz visible ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) ya que la distancia interplanar d esta alrededor de los 10 Å.

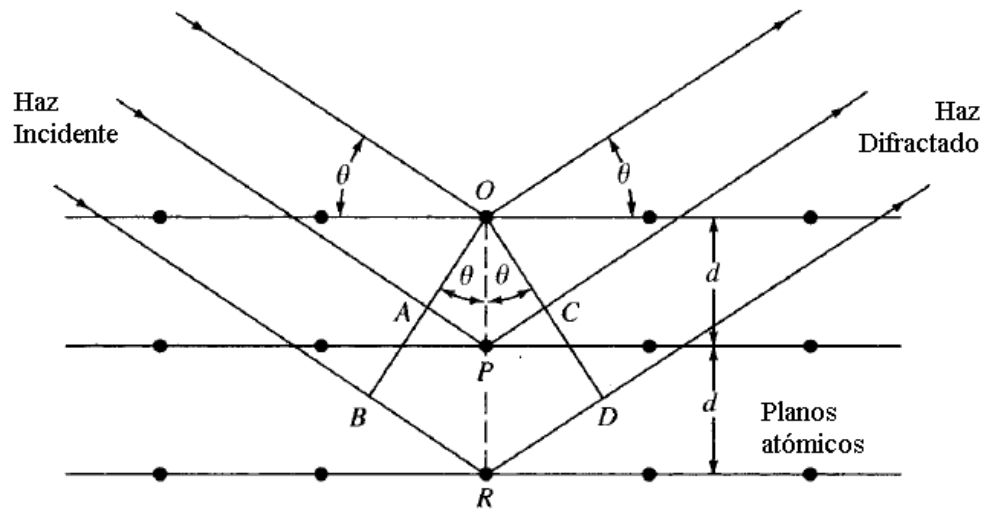


Figura 3.8: Difracción de rayos x producida por un cristal

TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X [31]

Para la caracterización estructural de materiales en polvo, en bloque y en películas delgadas los difractogramas utilizan la configuración *Bragg-Bretano* ($\theta-2\theta$). Adicionalmente, en este trabajo, se realizaron los patrones de difracción de rayos x a las películas delgadas con la técnica de *haz rasante* (ϕ), para encontrar los picos propios del material depositado y no los del sustrato.

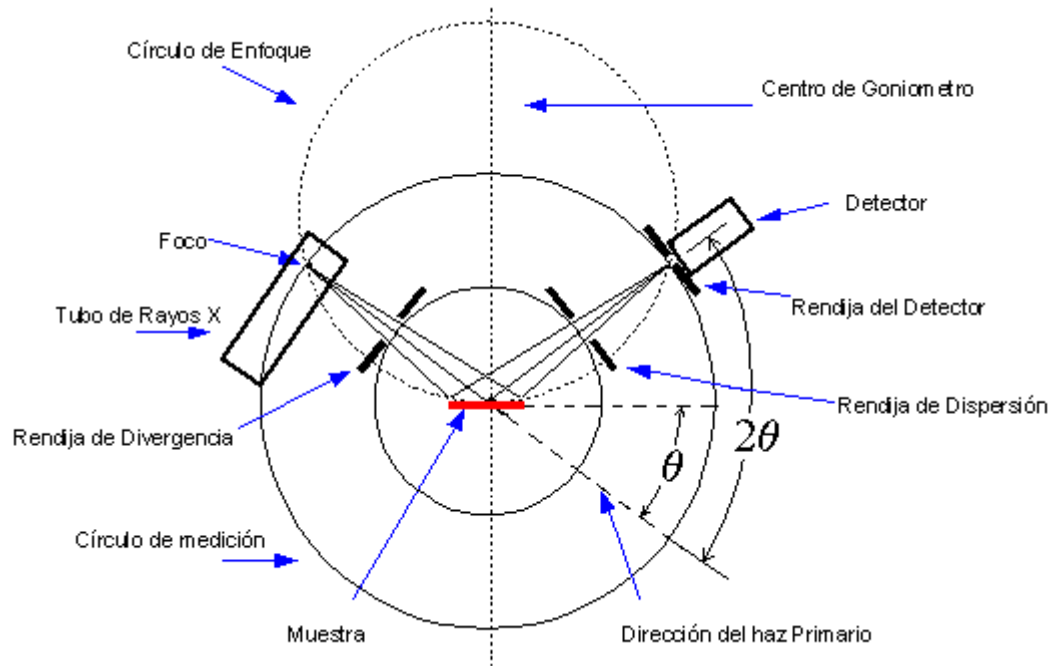


Figura 3.9: Técnica de difracción de rayos x con la configuración Bragg-Bretano ($\theta-2\theta$)

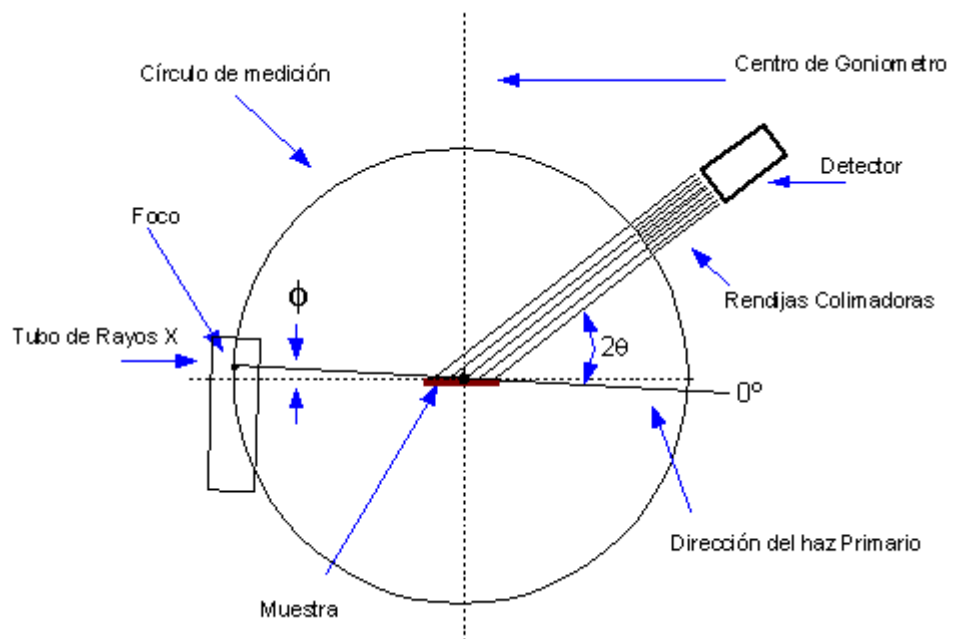


Figura 3.10: Técnica de difracción de rayos x con la configuración de haz rasante (ϕ)

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

Esta configuración es usada principalmente para muestras en forma de polvo. Idealmente la superficie de la muestra debería seguir la curvatura del círculo de enfoque, Fig. 3.9, pero, lo habitual es que la muestra sea plana y no muy extensa.

En esta configuración hay por lo menos una restricción geométrica importante: la distancia Foco-Muestra debe ser la distancia Muestra-Rendija del detector. En este tipo de configuración el grado de penetración de los rayos X en la muestra es grande (mayor a medida que el ángulo de incidencia crece).

CONFIGURACIÓN HAZ RASANTE

Esta configuración es particularmente útil para estudiar recubrimientos de pequeño espesor y películas delgadas, Fig. 3.10. Dado que el haz recorre una mayor distancia por el material, para un ángulo pequeño entre $0.1^\circ < \phi < 3^\circ$ aproximadamente y un barrido del detector entre 0° y 180° , es posible mejorar la razón señal/ruido comparado con la configuración Bragg-Bretano.

Caracterización estructural de películas delgadas de TbMnO₃ dopado con aluminio.

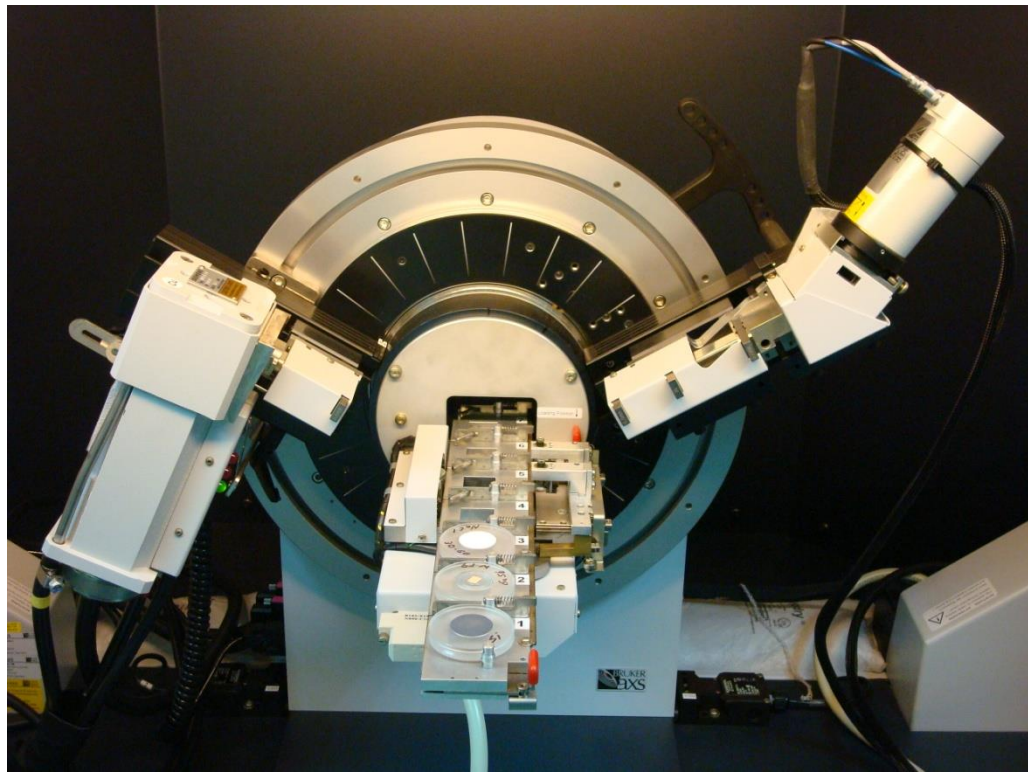


Figura 3.11: Difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE

Para la caracterización estructural de las películas delgadas se utilizó el difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE del departamento de Física de la Universidad del Quindío, 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 ($\theta-2\theta$), y en el modo de barrido del detector para un ángulo de incidencia fijo (detector scan), Fig. 3.11.

3.3.2. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL: ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO [31]

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 $0.78\text{ }\mu\text{m}$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$, desde el punto de vista de las aplicaciones es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

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.

El uso de la región del espectro del infrarrojo lejano, aunque potencialmente bastante útil, ha estado limitado por las dificultades experimentales. Los espectrómetros de transformada de Fourier, con un rendimiento superior, hacen a la región espectral del infrarrojo lejano mucho más accesible. 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} ($>15\text{ }\mu\text{m}$). 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. 3.12.

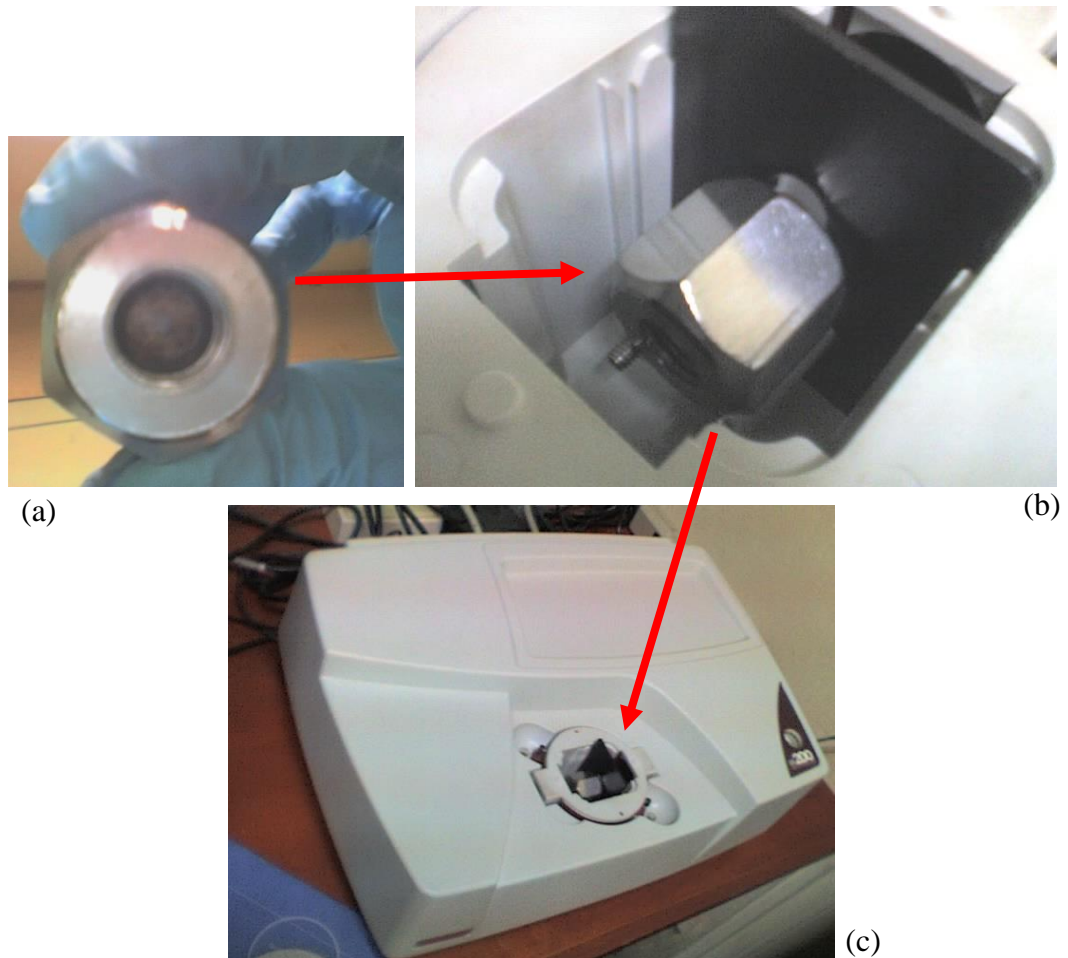


Figura 3.12: (a) Preparación de las muestras y (b) montaje de las muestras en el equipo de espectrometría infrarroja (c).

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

Normalmente, de un SEM se obtienen imágenes sobre las superficies con 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. El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección x), vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo (dirección y) un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. 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.

El microscopio electrónico de barrido es entonces un microscopio que utiliza electrones en lugar de luz para formar la imagen. En la Fig. 3.13 se ven las partes más importantes que conforman un SEM. El haz de electrones es generado en el cañón de electrones por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es de tungsteno, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial de 1000 a 30000 voltios en un sistema de alto vacío. Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadoras y lentes objetivo, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más fino posible. Con las bobinas deflectoras se barre con el haz toda la muestra.

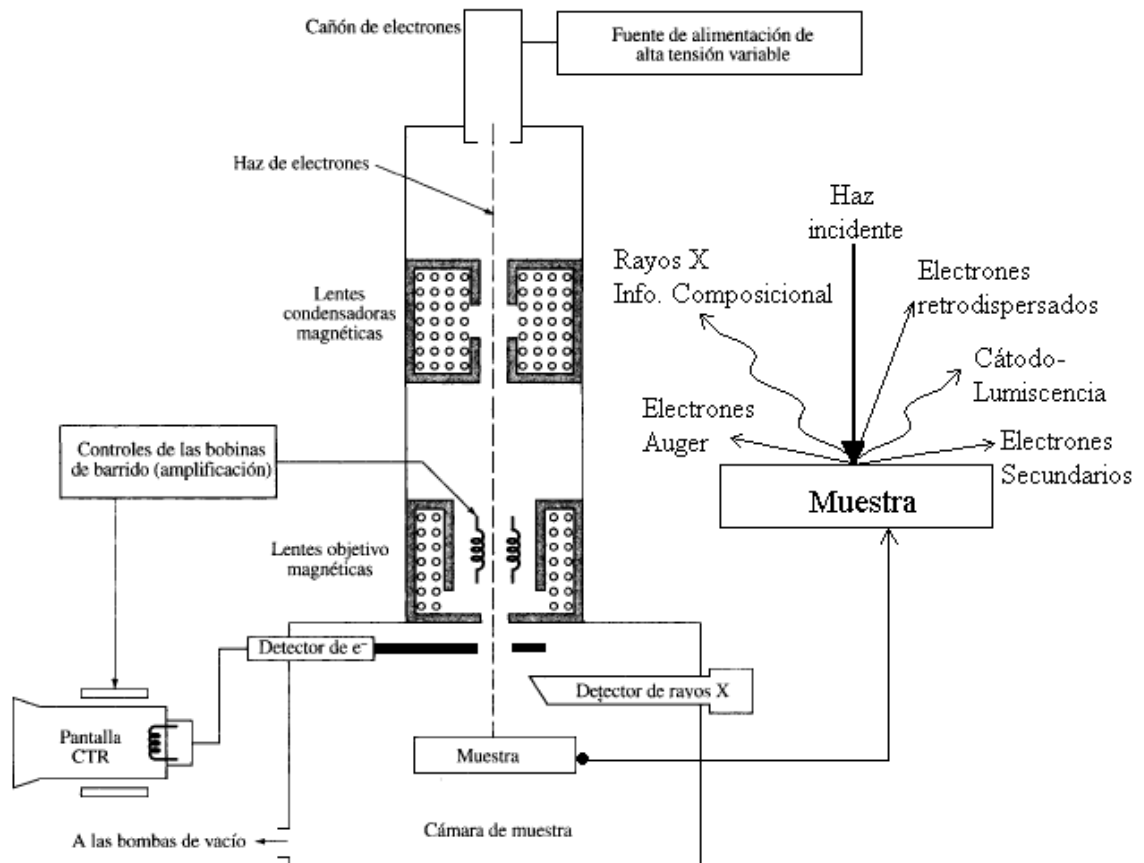


Figura 3.13: Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM, más interacciones haz de electrones – muestra.

Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda más largas. Los electrones secundarios son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados. La imagen es construida de la intensidad de electrones emitidos que corresponden a la topografía de la muestra.

3.3.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: MAGNETÓMETRO SQUID [30]

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 ($\pm 5.5T$). 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.

3.3.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA: RESISTENCIA VS. TEMPERATURA CON $B=0$ y $B=1T$.

Para el análisis de transporte eléctrico se efectuaron medidas de R_T y R_T con campo magnético $B=1T$. Las medidas fueron realizadas en el grupo de física de bajas temperaturas FISBATEM de la Universidad del Cauca, el equipo esta 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. 3.14. Por medio de una unidad de compresión modelo HC-2 se baja la temperatura del dedo frio por extracción de calor del *Dewar* (recipiente con paredes adiabáticas que impide el transporte de calor al medio).

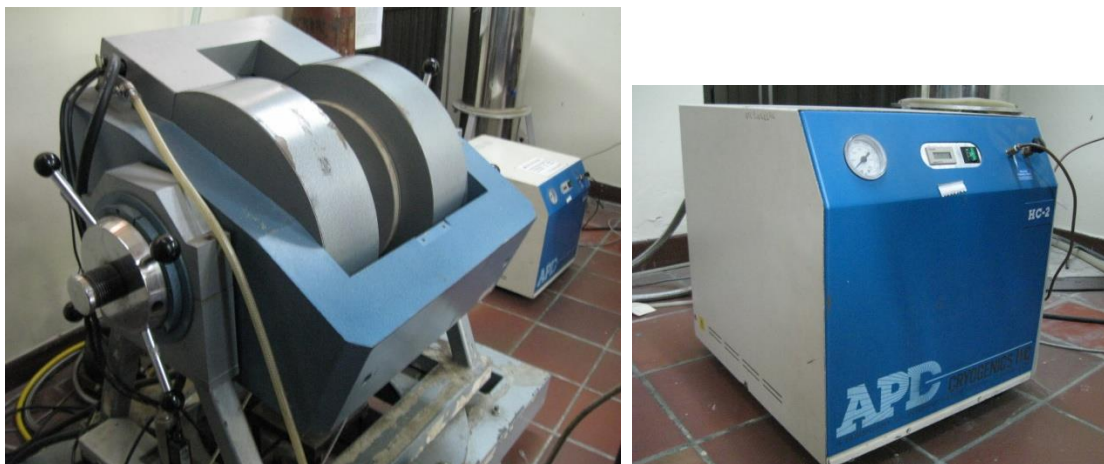


Figura 3.14: Electroimán (izquierda) y criostato (derecha) del grupo FISBATEM.

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. 3.15.

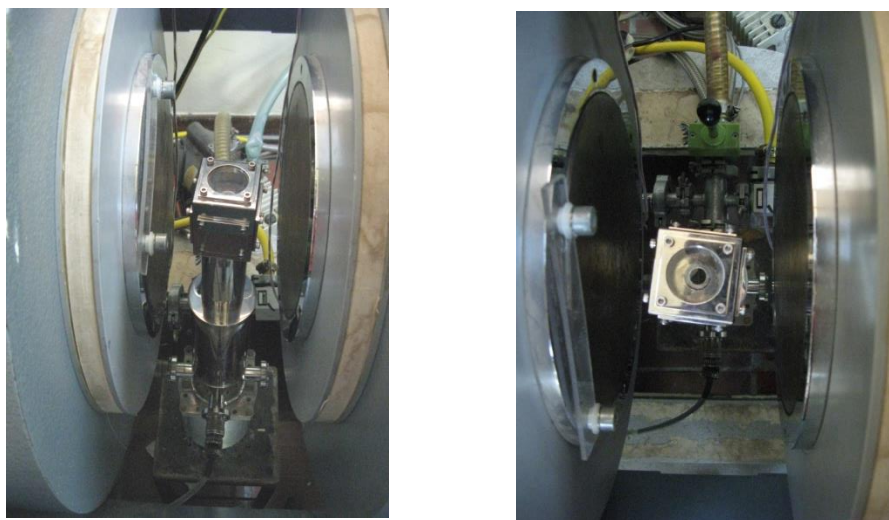


Figura 3.15: Dedo frío (+ Dewar) en medio del electroimán, vista lateral y superior.

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 (Fuente de corriente y voltímetro), realización de los RT (+ controlador del horno del dedo frío) y de los RT som campo (+ generador de campo magnético)

Las muestras medidas, en forma de pastillas, se llevan al portamuestras (una pieza de cobre) donde se le conectan 4 hilos de cobre por medio de contactos de plata dos de los hilos están conectados a una fuente de corriente y los otros dos a un voltímetro de alta precisión. Por consiguiente de la relación voltaje medido-corriente enviada se obtiene la

resistencia del material, Fig. 3.16. Luego la muestra contactada sobre el portamuestras se introduce en el dedo frio, se hace vacío y posteriormente se empieza el enfriamiento.

Para controlar la temperatura se utilizó un controlador LAKESHORE 330, donde el sensor de temperatura está pegado al portamuestras muy cerca de la muestra. La muestra está dispuesta paralela al campo magnético. Este campo magnético es producido por un electroimán de hasta 1.2T.

3.3.6. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA: PERFILOMETRÍA



Figura 3.17: Perfilometro AMBIOS (izquierda) y vista de la sonda del perfilometro (derecha).

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D –análisis topográfico- basada en una sonda (una punta). La técnica consiste en la medida del

desplazamiento vertical que se produce en la sonda mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La resolución vertical esta dada en nanómetros y puede medir pasos entre 10 nm y 1 mm, aunque tiene una baja resolución lateral. Este sistema es útil para determinar el espesor de las películas y los “pasos” pero la resolución es inferior a la de un microscopio de fuerza atómica

En la Fig. 3.17 se presenta una imagen tomada a la punta del perfilometro AMBIOS de la Universidad del Valle durante el barrido de la superficie de una película delgada, el equipo puede ser programado para detectar un paso en bajada o en subida. En el caso de la imagen, la punta va a pasar de la película al sustrato por lo tanto va a bajar, al disminuir la altura en el borde de la película. Por medio del programa del perfilometro se determina el valor promedio de alturas que mide el equipo respecto a la región más baja detectada.

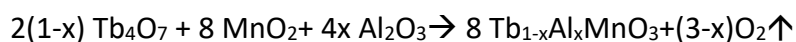
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. RESULTADOS: SISTEMA $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ EN BLOQUE.

En general, se presentarán los resultados de las muestras fabricadas ya sinterizadas. A las muestras en verde solo se les realizó espectrometría en el infrarrojo, y mediciones de parámetros característicos como las dimensiones y la resistencia. En estos casos se especifica que el material no ha sido sinterizado.

4.1.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL EN BLOQUE

Se fabricó el material en bloque $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$; $TbMnO_3$ policristalino puro, $x= 0$, y dopado con aluminio en diferentes concentraciones, $x= 0.05$; 0.07 ; 0.1 ; 0.2 y 0.3 , mezclando los precursores óxidos de alta pureza Tb_4O_7 (99.998%), MnO_2 (99.998%), Al_2O_3 (99.98%). Se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 1 g del material con cada concentración x , de acuerdo a la siguiente reacción:



Las mezclas conseguidas a partir de los reactivos fueron molidas, y luego prensadas a 440 MPa para formar pastillas de 13.1 mm de diámetro; después de varias pruebas a diferentes presiones se determinó que este valor era suficiente para formar las pastillas sin que se agrietaran o desintegraran al sacarlas del troquel. Posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico hasta 1200°C [32, 33] durante 12 horas para generar las reacciones requeridas simultáneamente con el proceso de densificación.

Después de la obtención del material se realizaron mediciones del diámetro, grosor y resistencia para cada pastilla ya que al sinterizarlas estas cambiaron de tamaño, como se aprecia en los resultados de la Tabla 4.1.1. La disminución en masa esta asociada a la pérdida de sustancias orgánicas, agua y el aglomerante alcohol polivinilo durante el proceso térmico, y las variaciones en las dimensiones están asociadas con la densificación. Con los datos medidos se calcularon la densidades de las pastillas en verde (sin sinterizar) y sinterizadas, Tabla 4.1.2, y se compararon los valores entre ellos y respecto a la densidad teórica del $TbMnO_3$ (7.605 g/cm^3), para determinar la efectividad del proceso para densificar estos materiales.

Tabla 4.1.1: Mediciones de masas y dimensiones de las pastillas sinterizadas.

Muestra (x)	Muestras en verde*		Muestras sinterizadas		
	Masa (g)	Grosor (cm)	Masa (g)	Grosor (cm)	Diámetro (cm)
0	1.0276	0.166	0.9733	0.166	1.313
0.05	0.9029	0.163	0.8555	0.154	1.302
0.07	0.9049	0.160	0.8422	0.157	1.299
0.1	0.8867	0.165	0.8415	0.163	1.306
0.2	0.8458	0.165	0.7930	0.162	1.300
0.3	0.7980	0.160	0.7481	0.160	1.303

* Diámetro de las pastillas sin sinterizar: 1.31 cm.

La Tabla 4.1.2. Muestra que al aumentar la cantidad de aluminio al $TbMnO_3$, los materiales ya sinterizados van disminuyendo progresivamente su densidad, es decir se da una baja densificación, siendo la densidad más alta para el material $TbMnO_3$ puro (4.330 g/cm^3) y la más baja para la muestra con mayor cantidad de aluminio (3.506 g/cm^3). Respecto a la

relación entre las densidades de las muestras fabricadas y la densidad teórica de la manganita de terbio se confirma que hay una muy baja densificación, lo que es común en este tipo de manganitas según los reportes [32, 34].

Tabla 4.1.2: Cálculo de densidades y relaciones de densidades

Muestra (x)	Densidad en verde (g/cm ³)	Densidad - sinterización (g/cm ³)	Relación densidades- teórica* (%)
0	4.593	4.330	56.94
0.05	4.187	4.172	54.86
0.07	4.196	4.048	53.23
0.1	3.987	3.854	50.68
0.2	3.803	3.688	48.49
0.3	3.700	3.506	46.10

* Densidad de las pastillas cilíndricas: $\rho = m / \pi r^2 h$, r : 0.655 cm, h : grosor. Relación entre las densidades de las muestras sinterizadas y a la densidad teórica del TbMnO₃= 7.605g/cm³

4.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Fig. 4.1.1 muestra el patrón de difracción del $TbMnO_3$ teórico, que será utilizado como referencia para analizar los resultados de los procedimientos de sinterización realizados, y el efecto que tiene la concentración de aluminio en el $TbMnO_3$.

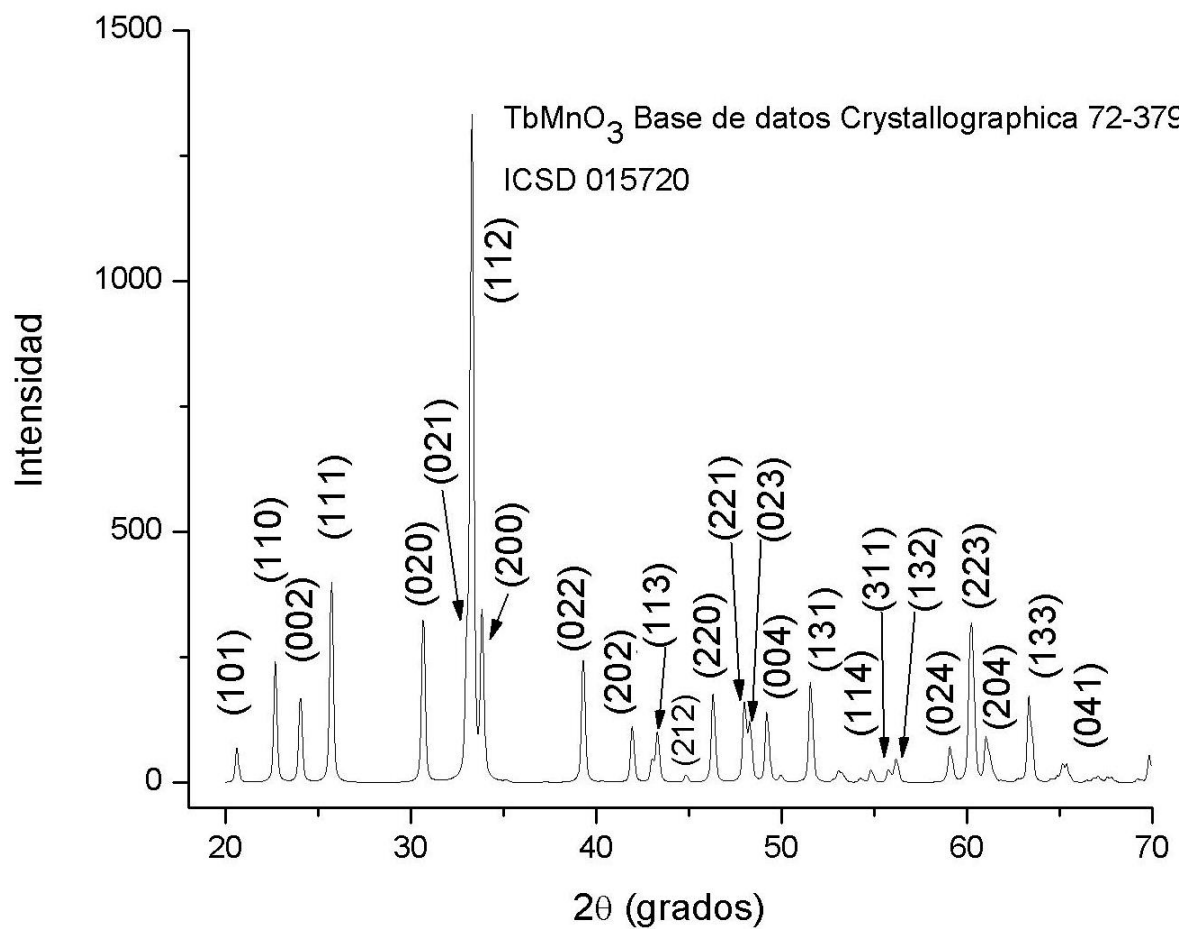


Figura 4.1.1: Patrón de difracción de rayos x para $TbMnO_3$ de referencia. Base de datos Crystallographica 72-379, ICSD 015720.

En la Fig. 4.1.2 se presentan a la vez, el difractograma de referencia del $TbMnO_3$ y los difractogramas obtenidos para los compuestos $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con concentraciones $x=0.3$ y

$x=0.05$. Los difractogramas obtenidos para las muestras fabricadas de TbMnO_3 dopadas con aluminio al 5% y 30% son muy limpios; con poco ruido, y los picos muy bien definidos, lo que permite decir que se consiguió el material en fase policristalina gracias al tratamiento térmico realizado.

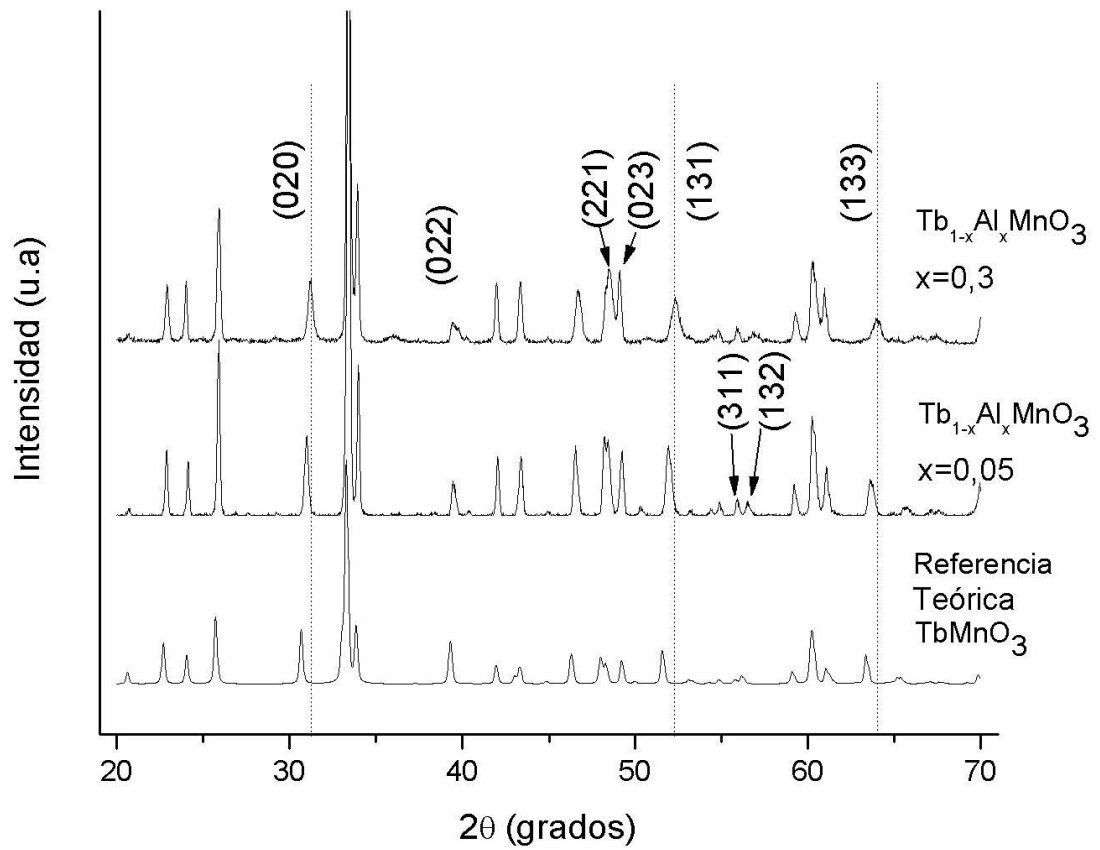


Figura 4.1.2: Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ con $x=0.3$ (arriba) y $x=0.05$ (en el medio) respecto a la referencia TbMnO_3 (abajo).

Se ve claramente que casi todos los picos de la referencia del TbMnO_3 , se encuentran en los difractogramas de las muestras fabricadas, y se dan unas leves variaciones que permiten analizar el efecto del aluminio en el TbMnO_3 :

- En la Fig. 4.1.2 están trazadas tres líneas verticales cerca de $2\theta = 31^\circ$, 62.5° y 64.5° , de los planos (020), (131) y (133) respectivamente, que sirven para notar que cuando se aumenta la concentración de aluminio en el TbMnO_3 , se da 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 (solo fueron trazadas tres líneas pero se puede comprobar que todos los picos sufren el corrimiento a la derecha).
- Cuando se aumenta la concentración de aluminio alrededor del pico relacionado con el plano (022) aparecen nuevos picos cerca de 36° y 40° ; en los picos designados con los planos (221) y (023), alrededor de 49° , se aprecia un acercamiento de ellos; y alrededor de 56° , ocurre un desdoblamiento de los picos correspondientes a los planos (311) y (132). Estos resultados significan que un plano en el TbMnO_3 que no satisfacía la condición de Bragg, o la satisfacía destructivamente, al introducir el aluminio empieza a satisfacer la condición de Bragg para la interferencia constructiva, por lo tanto se produce un desplazamiento de los átomos.
- Se aprecia que el difractograma obtenido para la muestra de TbMnO_3 dopado con aluminio al 5%, tiene menos diferencias respecto a la referencia teórica de TbMnO_3 que la muestra dopada al 30%, lo que sugiere que a bajas concentraciones se mantiene la estructura de la perovskita ortorrómbica de la manganita de terbio.

Con las observaciones anteriores se tiene que las muestras de TbMnO_3 dopadas al 5% y 30% sinterizadas con el mismo perfil térmico, si afectan la estructura del TbMnO_3 puro, y con la intención de evaluar si el aluminio esta presente en la estructura se puede tomar como referencia $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ para la concentración $x=1$, y notar las diferencias con los difractogramas obtenidos para el TbMnO_3 dopada con aluminio al 5% y 30%. En la base de datos no se encuentra el AlMnO_3 pero si la Galaxita, con fórmula MnAl_2O_4 .

- Observando las líneas verticales de la Fig. 4.1.3 como referencia, se ve que los picos de la galaxita que corresponden a algún pico de las muestras de TbMnO_3 dopadas están más hacia la derecha. Lo que concuerda con la observación de que al aumentar la cantidad de aluminio ($X \rightarrow 1$) en el TbMnO_3 se corren todos los picos a la derecha, tendiendo a los picos de una estructura como la galaxita. De hecho la densidad teórica de la galaxita 4.15 gr/cm^3 y la de TbMnO_3 es 7.605 g/cm^3 .
- Se había observado que los difractogramas de las muestras TbMnO_3 dopadas presentaban algunos picos alrededor de los 36° y 55° , que no se ven en la referencia teórica del TbMnO_3 puro. Al observar la Fig. 4.1.3 se ve que alrededor de 36° y 55° la Galaxita si presenta unos picos, que podrían asociarse a la presencia de Aluminio en el TbMnO_3 .

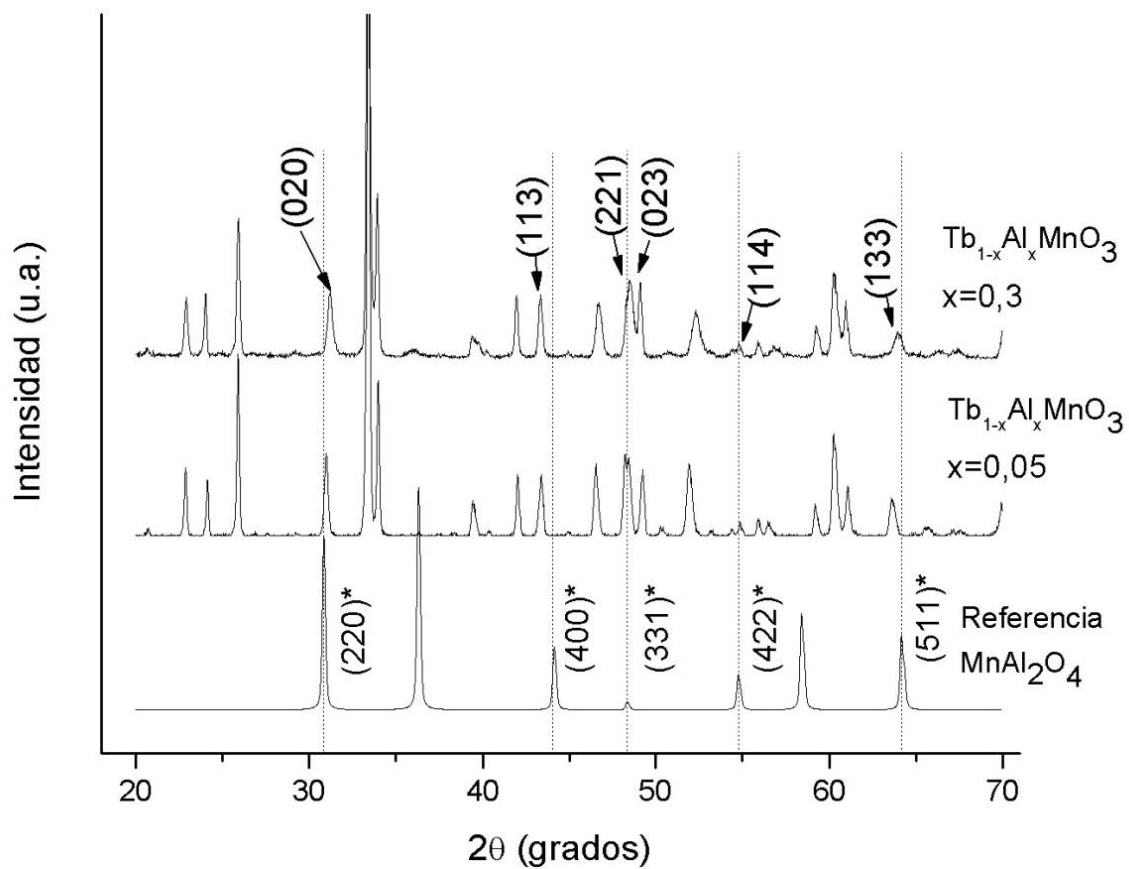


Figura 4.1.3: Comparación de difractogramas obtenidos para muestras de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0.3$ (arriba) y $x=0.05$ (en el medio) respecto a una referencia de $MnAl_2O_4$ -Galaxita- (abajo). Los planos con * corresponden a los picos del referencia $MnAl_2O_4$

REFINAMIENTO RIETVELD

Con el fin 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 TbMnO_3 dopado con aluminio al 5% y 30%. En las Figuras 4.1.4 y 4.1.5 se presentan los patrones de difracción resultantes del refinamiento, donde Y_{obs} : Patrón de rayos X obtenido experimentalmente; Y_{calc} : patrón calculado teóricamente; $Y_{\text{obs}}-Y_{\text{calc}}$: Diferencia entre los patrones experimental y teórico; y Bragg position: son las posiciones de Bragg.

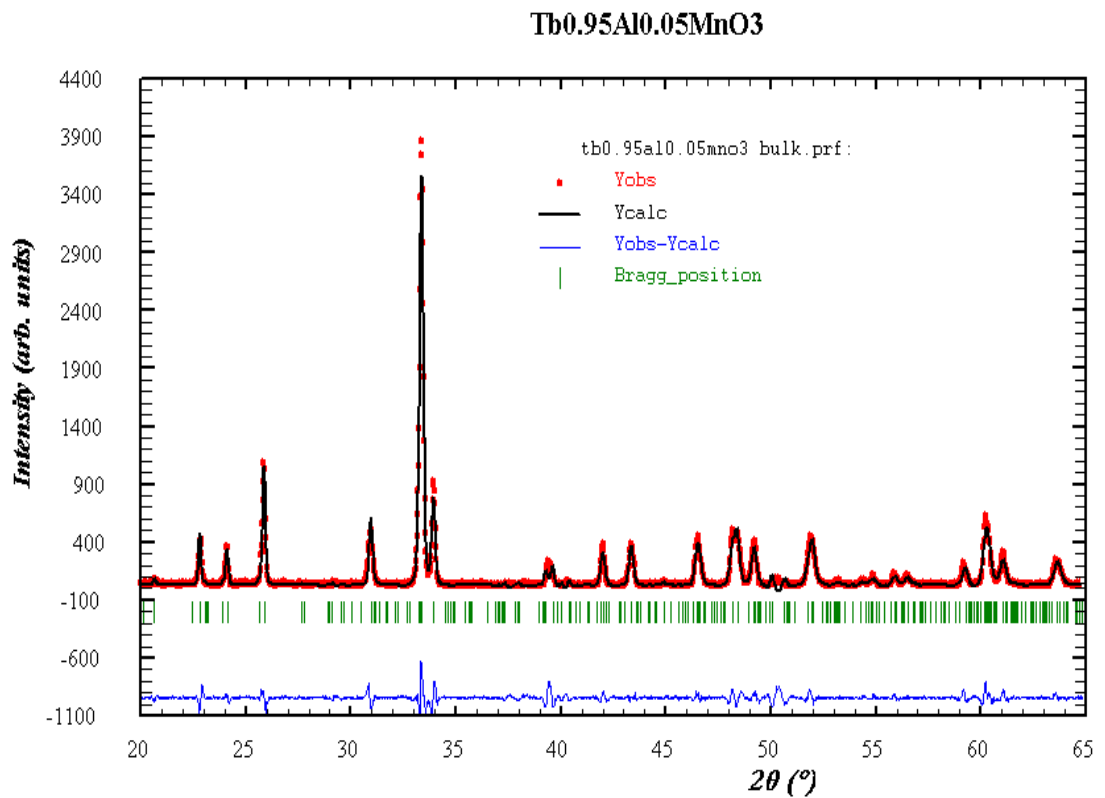


Figura 4.1.4: Resultado del refinamiento RIETVELD para la muestra $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$.

En la Tabla 4.1.3 se muestran los picos encontrados en el proceso indexación (realizado en el programa *Fullproof*) con los que se llevó a cabo el proceso de refinamiento *Rietveld*. En la tabla se presentan solo 15 picos y aunque *Fullproof* puede determinar muchos más –por lo menos alrededor de 20 picos observables en los difractogramas del material $TbMnO_3$ teórico puro y dopado-, para realizar el refinamiento el programa con más de 16-17 picos se sobrecarga. Por lo tanto se debe hacer una indexación que incluya los picos más representativos y que puedan tener la información particular de cada patrón de difracción. En la Tabla 4.1.4, se presentan los valores de los parámetros de red obtenidos por el Refinamiento *Rietveld*. R_f y χ^2 son factores de calidad del refinamiento y entre más pequeños es mejor el refinamiento.

Tabla 4.1.3: Picos encontrados para la muestra $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$

Número	Posición (2 θ)	Intensidad
1	22,8655	423,71542
2	24,12018	355,43509
3	25,88117	1080,32397
4	30,96629	499,10614
5	33,39286	3853,51978
6	33,97156	924,10382
7	42,0301	377,55228
8	43,37405	379,3457
9	46,53841	435,34177
10	48,22147	502,66449
11	49,23238	410,33115
12	51,93111	444,15231
13	60,25761	610,40149
14	60,3875	519,21893
15	61,07249	316,11011

Tabla 4.1.4: Parámetros de red determinados por el refinamiento *Rietveld* para $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$

Grupo espacial	P B N M
Simetría del Cristal	Ortorrómbica
a	22.9792 Å
b	15.5796 Å
c	3.0918 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Volumen	1106.8895 Å³
R_f	14.9; 23.2
χ^2	5.3

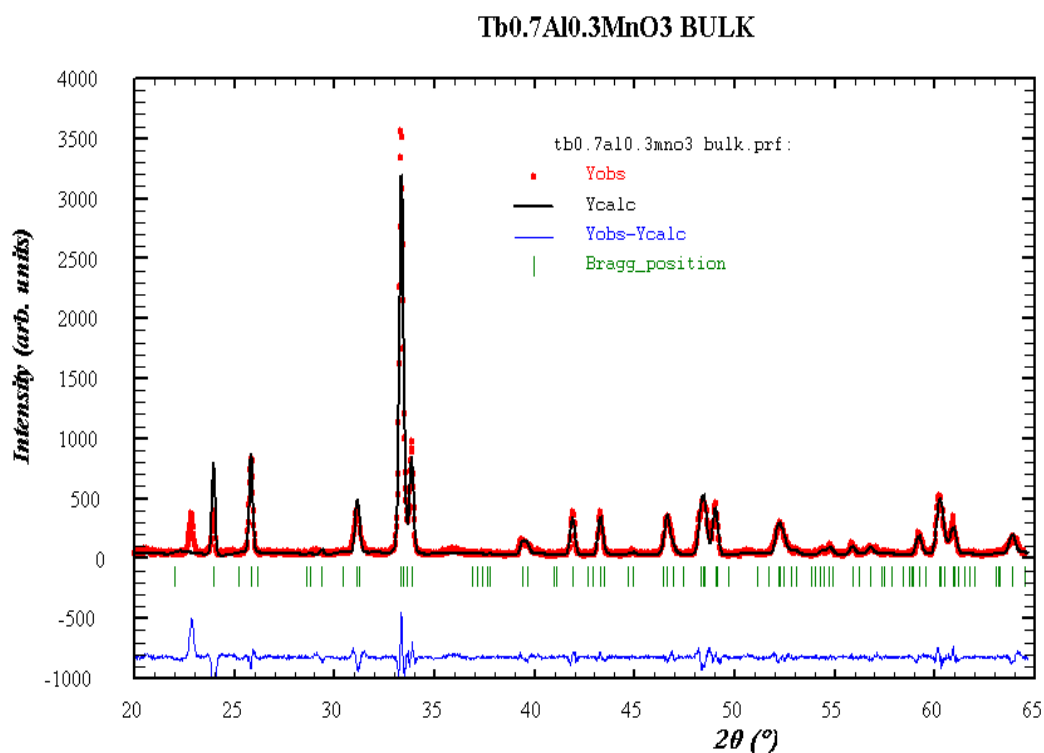


Figura 4.1.5: Resultado del refinamiento RIETVELD para la muestra Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO₃

De las Tablas 4.1.4 y 4.1.6 se confirma que la estructura obtenida en las muestras de Tb_{1-x}Al_xMnO₃ con x=0.3 y x=0.05, es ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm* como lo es la TbMnO₃. Los factores R_f y χ^2 son altos, pero aceptables, en relación a refinamientos hechos para manganitas de Terbio [30]. Es importante notar los valores y variaciones de los parámetros de red, y por lo tanto de volumen. Realmente los valores determinados para los parámetros a y b, de los patrones de rayos x experimentales, son muy altos para los parámetros de red típicos para una celda con una fórmula sencilla ABO₃, lo que se pudo dar por no haber tomado más picos para refinamiento. Pero cabe resaltar la disminución de los parámetros de red al aumentar la concentración de aluminio.

Tabla 4.1.5: Picos encontrados para la muestra $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$

Número	Posición (2 θ)	Intensidad
1	22,90136	375,841
2	24,00557	395,69333
3	25,89549	822,35156
4	31,18729	378,20325
5	33,38248	3571,74219
6	33,91636	962,9823
7	39,42789	146,21915
8	41,95949	384,08914
9	43,33781	397,50394
10	46,6881	335,01465
11	48,50029	470,8454
12	49,09584	453,08237
13	59,27779	200,93993
14	60,26676	505,86728
15	60,95958	346,09695

Tabla 4.1.6: Parámetros de red determinados por el refinamiento Rietveld para $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$.

Grupo espacial	P B N M
Simetría del Cristal	Ortorrómbica
a	11.4906 Å
b	7.4281 Å
c	5.2946 Å
α	90°
β	90°
γ	90°
Volumen	451.9117 Å³
R _f	16.1; 25.1
χ^2	6.74

4.1.3. ANÁLISIS COMPOSICIONAL: ESPECTROMETRÍA EN EL INFRARROJO

Después de haber obtenido las pastillas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ a 1200°C en atmósfera de aire, durante 12 horas, de nuevo se realizaron las espectrometrías de IR, y se obtuvieron los resultados de la Fig. 4.1.6 para las diferentes concentraciones de Al: 0%, 5%, 7%, 10% y 30%.

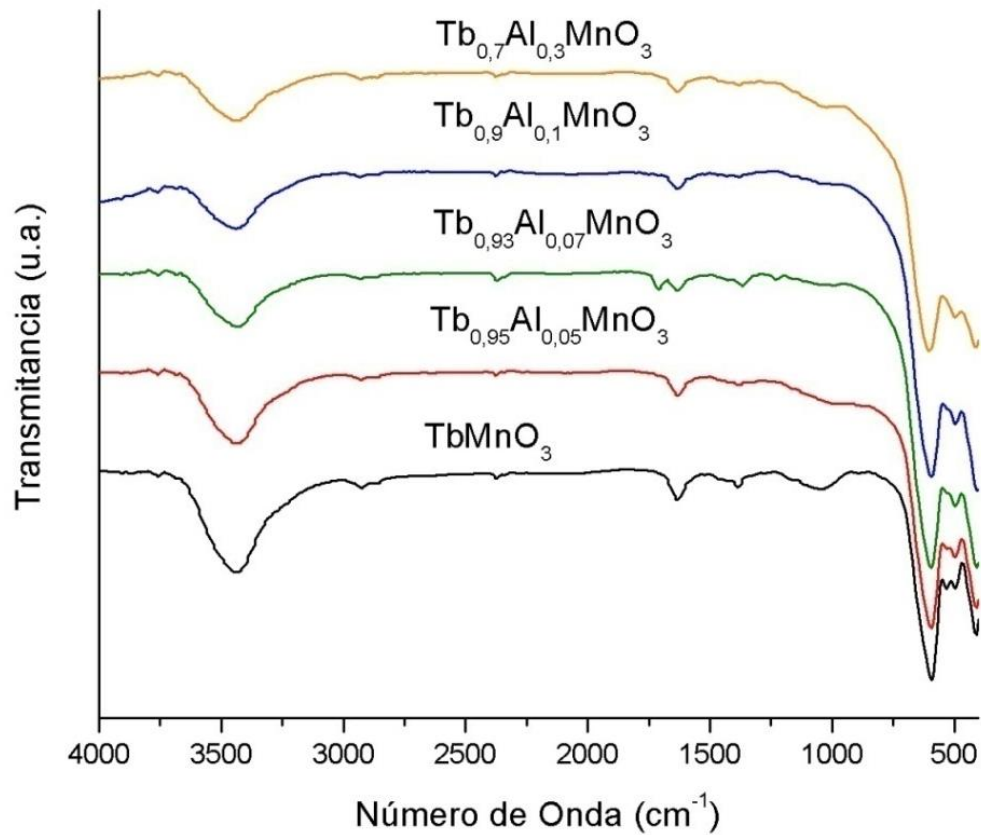


Figura 4.1.6: Espectros IR para las muestras en bloque sinterizadas a 1200°C de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$)

El análisis y comparación de resultados se hará por regiones del infrarrojo: Cercano/Medio y Lejano.

4.1.3.1. REGION DEL INFRARROJO CERCANO-MEDIO

En la Fig. 4.1.7 la presencia de la banda del agua entre los 3000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} y de la banda del CO_2 cerca a los 1400 cm^{-1} es de esperarse a pesar de haber llevado las muestras a 1200°C, porque se supone que las pastillas siguen absorbiendo la humedad del medio, a pesar de haber sido guardadas en un desecador, después de la sinterización.

La disminución y desaparición de irregularidades y las bandas entre 1000cm^{-1} y 3000cm^{-1} son una buena señal de que el alcohol polivinil salió de las pastillas durante la etapa de calcinación, porque quiere decir que alcohol polivinil sirve para compactar los polvos durante el prensado y luego se elimina durante el tratamiento térmico.

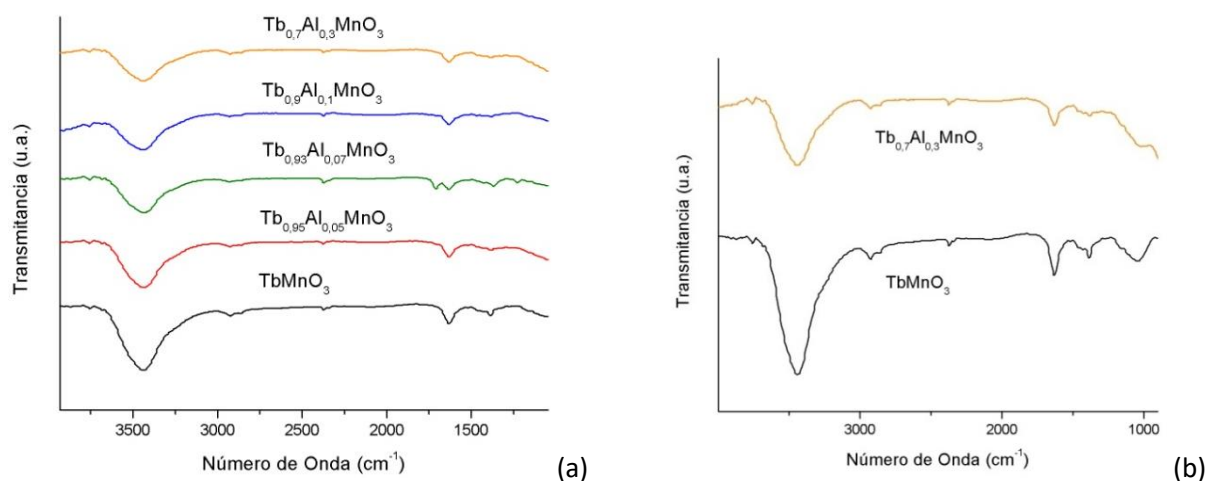


Figura 4.1.7: Espectros (a) en el infrarrojo medio y cercano para las muestras en bloque de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$), (b) ampliación del espectro IR para dos muestras para ver más definidamente la forma de las bandas.

4.1.3.2. REGION DEL INFRARROJO LEJANO

Como se aprecia en la Fig. 4.1.6 se da un cambio significativo en la forma de la banda inorgánica para cada muestra. Después de obtenido el material se distinguen 3 bandas alrededor de 600 cm^{-1} , 520 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} (Fig 4.1.8) que según las referencias [35] son características de los enlaces Tb-O-Mn, Tb-O y Mn-O respectivamente, por lo tanto las espectrometrías en el IR permiten confirmar junto con los difractogramas de rayos x la presencia del TbMnO_3 con ciertas variaciones atribuidas seguramente al dopante, aluminio.

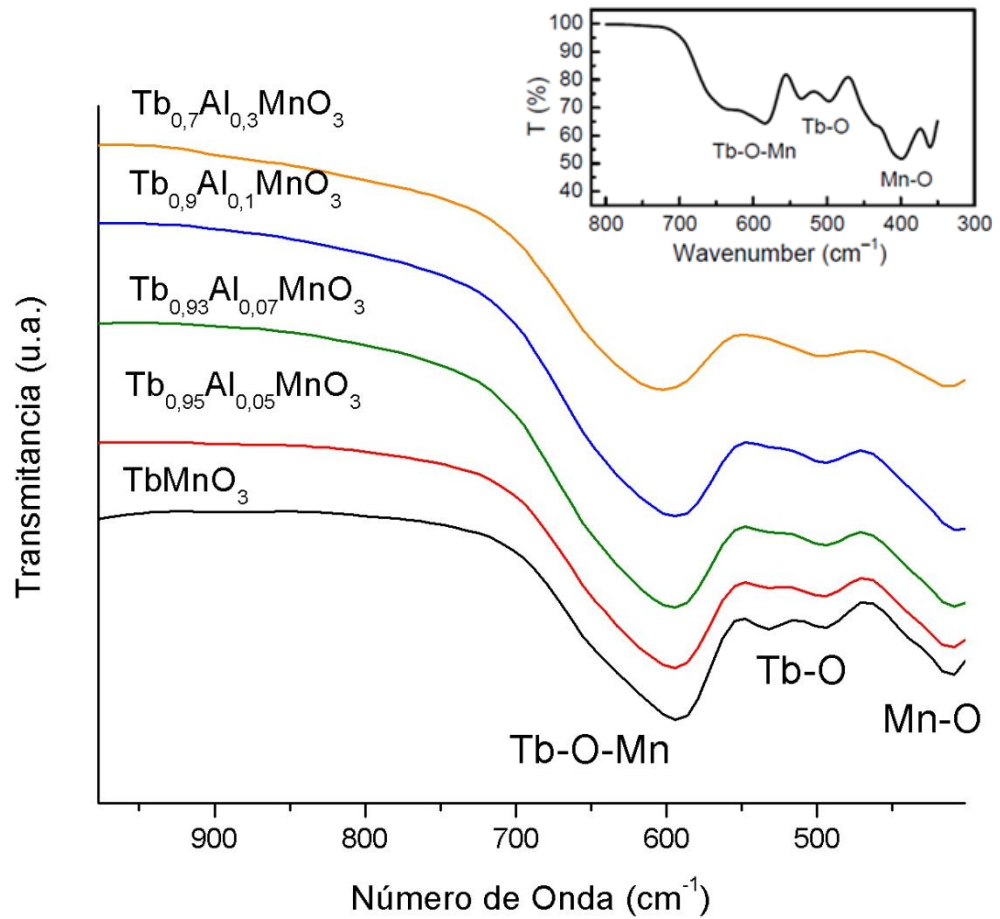


Figura 4.1.8: Espectros en el infrarrojo lejano para las muestras en bloque sinterizadas a $1200^\circ C$ de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$). Inset: referencia [35] de bandas características para los enlaces Tb-O-Mn; Tb-O y Mn-O.

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

En las Figuras 4.1.9 y 4.1.10 Se muestran las micrografías obtenidas para $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ y $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$. En las imágenes se puede ver que el tamaño de grano esta entre $1\ \mu m$ y $4\ \mu m$. También se observa la gran porosidad de las muestras que esta relacionada con la baja densificación obtenida para las manganitas fabricadas (Tabla 4.1.2) Las micrografías no muestran fases secundarias en el material.

En la Fig. 4.1.10, se presenta un espacio vacío muy grande, con una dimensión de casi $10\ \mu m$, que en caso de repetirse en el material puede justificar la mala densificación de la muestra con mayor concentración de aluminio, $x=0.3$. Por otro lado la micrografía del $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ (Fig. 4.1.9) se observa una porosidad regular, y espacios menores a los $5\ \mu m$.

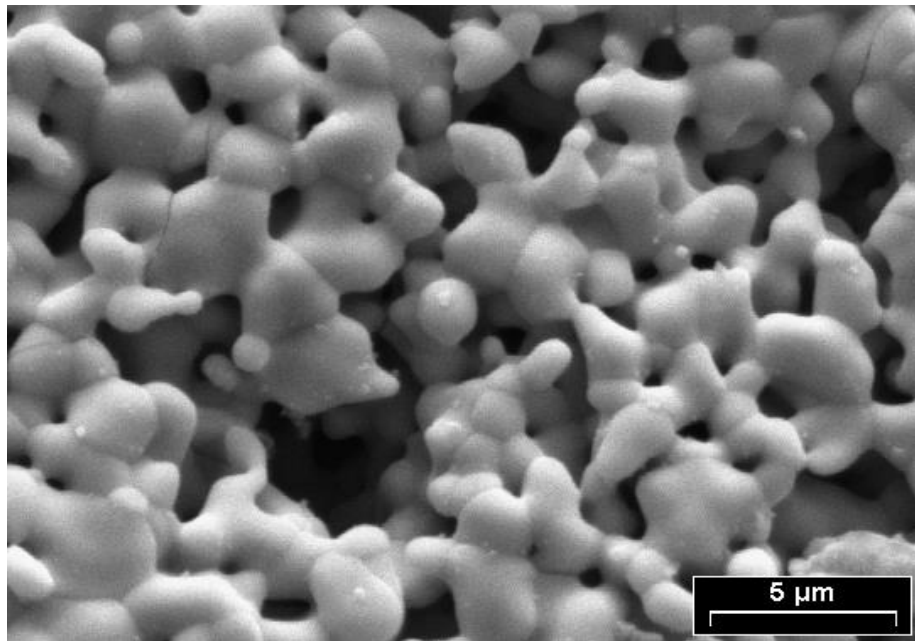
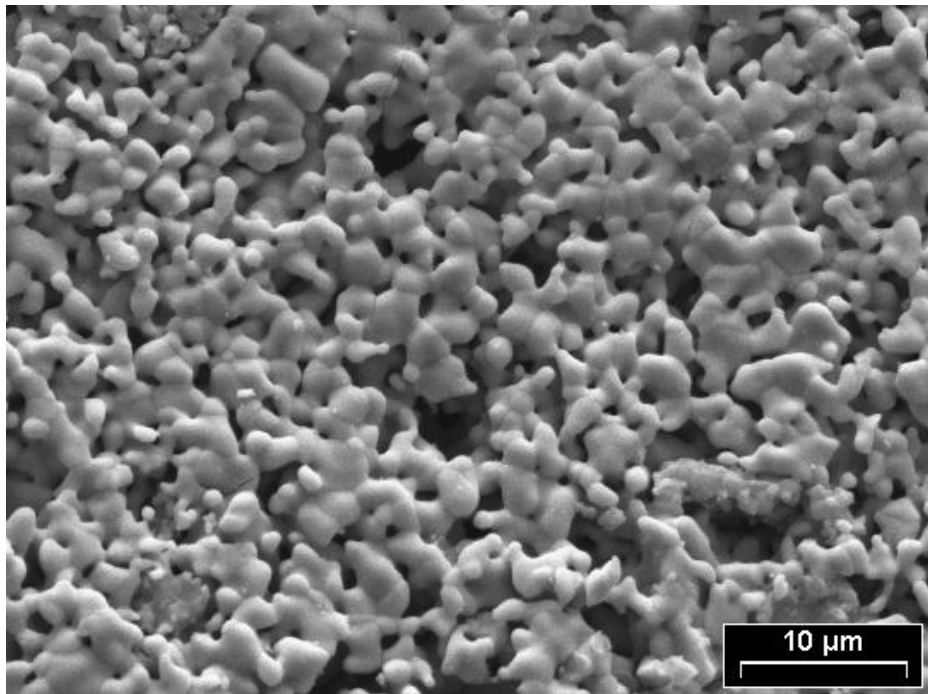


Figura 4.1.9: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$.

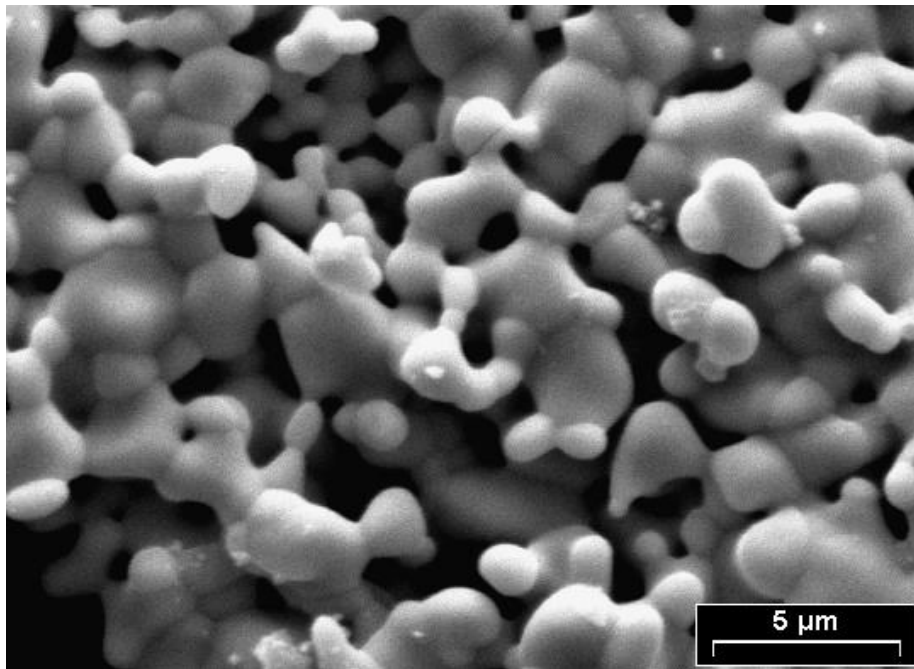
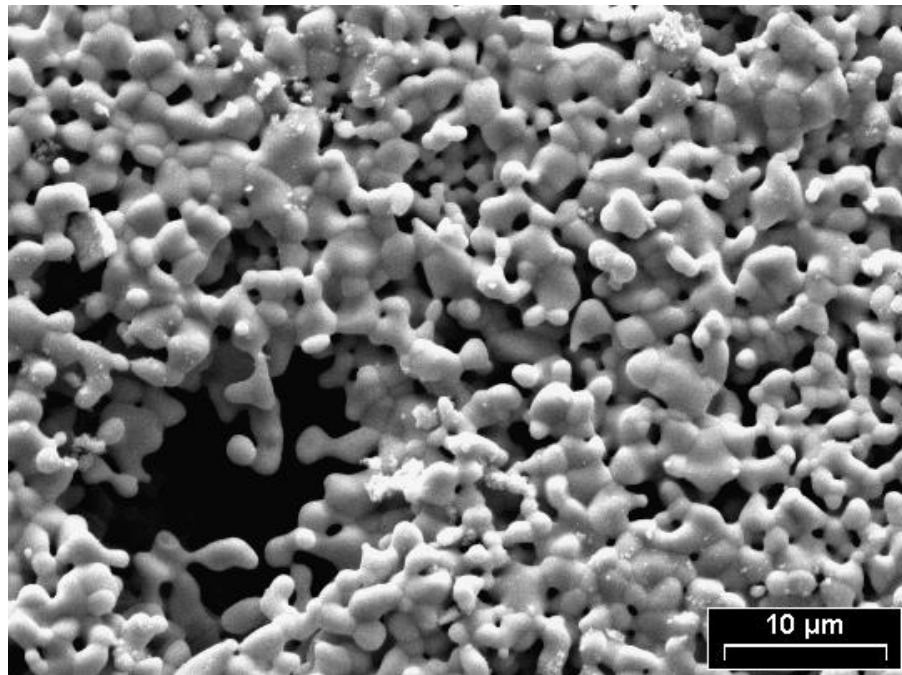


Figura 4.1.10: Micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) para Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO₃.

4.1.5. ANÁLISIS MAGNÉTICO: MAGNETÓMETRO SQUID.

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

Las muestras de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$) 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). En la Fig. 4.1.11 Se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura, entre 5K y 80K con campo aplicado de 200 Oe, para el $TbMnO_3$ puro y dopado con diferentes concentraciones de aluminio.

- Se puede ver en la Fig. 4.1.11 (a,b) que las muestras de $TbMnO_3$ pura y dopadas con aluminio a temperaturas mayores a los 60K tiene una magnetización prácticamente constante y cercana a cero, por lo tanto las muestras no presentan un ordenamiento magnético. Pero a temperaturas menores a los 50K se nota el incremento en la magnetización del material. Este comportamiento es característico de un material ferro- o de un ferrimagnético.
- Aunque el material presenta temperaturas de transición desorden-orden magnético bajas para aplicaciones directas en la tecnología, se ve que al aumentar la cantidad de aluminio la temperatura de transición aumenta, a pesar de que el aluminio es un material no-magnético.

- Se aprecia que aumentar la concentración de aluminio tiende a incrementar las características magnéticas del $TbMnO_3$. La magnetización pasa de ser menor a 1 emu/g para la muestra pura, a casi 8 emu/g para la muestra con mayor cantidad del dopante, Al, siendo este aumento progresivo.
- Teniendo en cuenta que los elementos ferromagnéticos Fe, Co y Ni tienen unas magnetizaciones de saturación 221.9 emu/g; 162.5 emu/g y 57.5 emu/g, Tabla 2.1.5, se puede decir que el valor de magnetización obtenido para el $TbMnO_3$ dopado con aluminio es considerable.

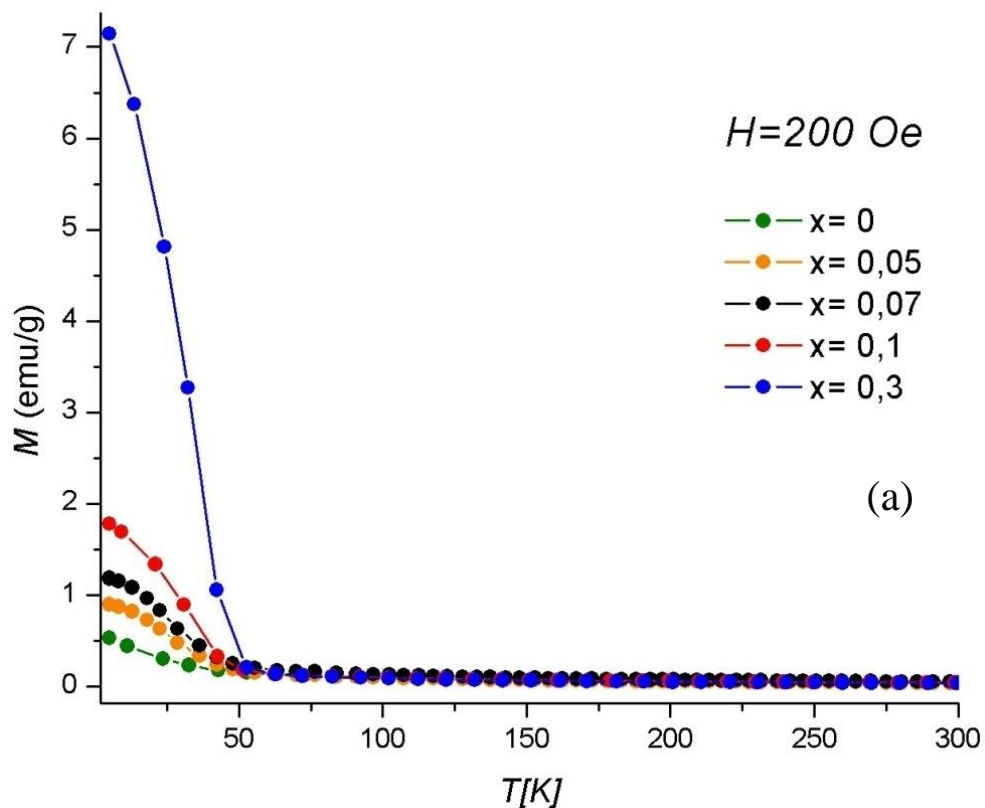


Figura 4.1.11 (a): Dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$)

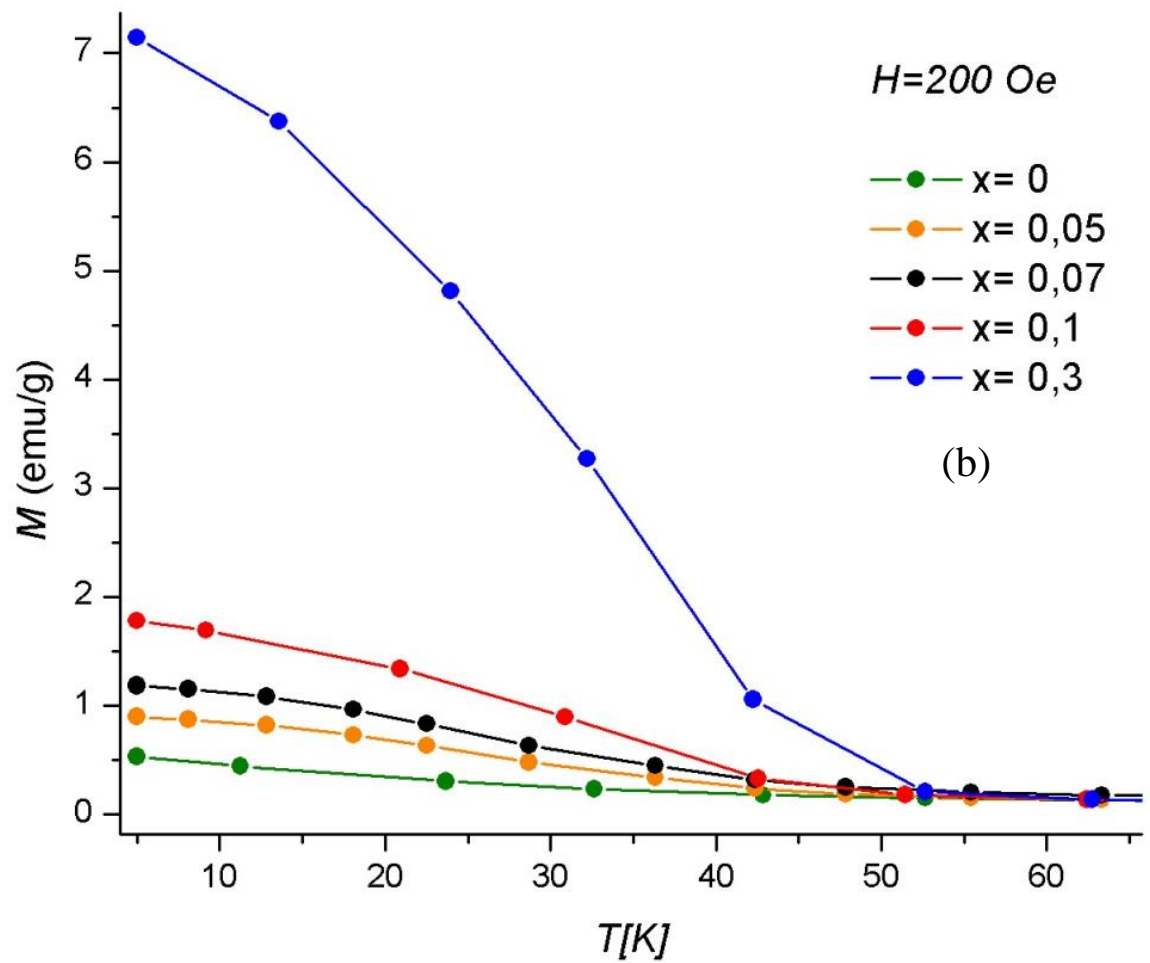


Figura 4.1.11 (b): Ampliación de región entre los 5K y los 60K de la dependencia de la magnetización con la temperatura $M(T)$ para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$)

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

Con la intención de analizar el comportamiento de las muestras en temperaturas mayores a la temperatura de transición para determinar el tipo de ordenamiento que se presenta, se encontró la relación entre la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura, ver Fig. 4.1.12. Las curvas obtenidas son características de un comportamiento antiferro- o de un ferrimagnético, ver Fig. 2.1.5 y Fig. 2.1.8, 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 calcular parámetros magnéticos propios de cada muestra. Se observa que la parte recta de estas curvas obedece a la ley de Curie –Weiss (1.4) entre los 100 K y los 350 K, por lo que se pueden encontrar las constantes C y θ , a partir de la expresión:

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

Conociendo las constantes anteriores, y empleando la expresión (1.14) se pueden calcular los momentos magnéticos efectivos μ_{eff} de las muestras. En la Tabla 4.1.7 se presentan los valores calculados.

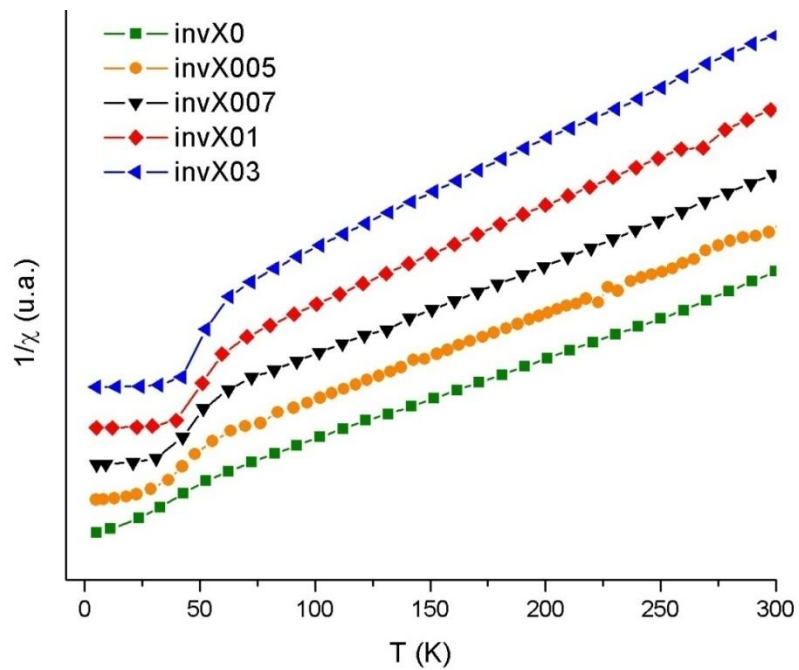
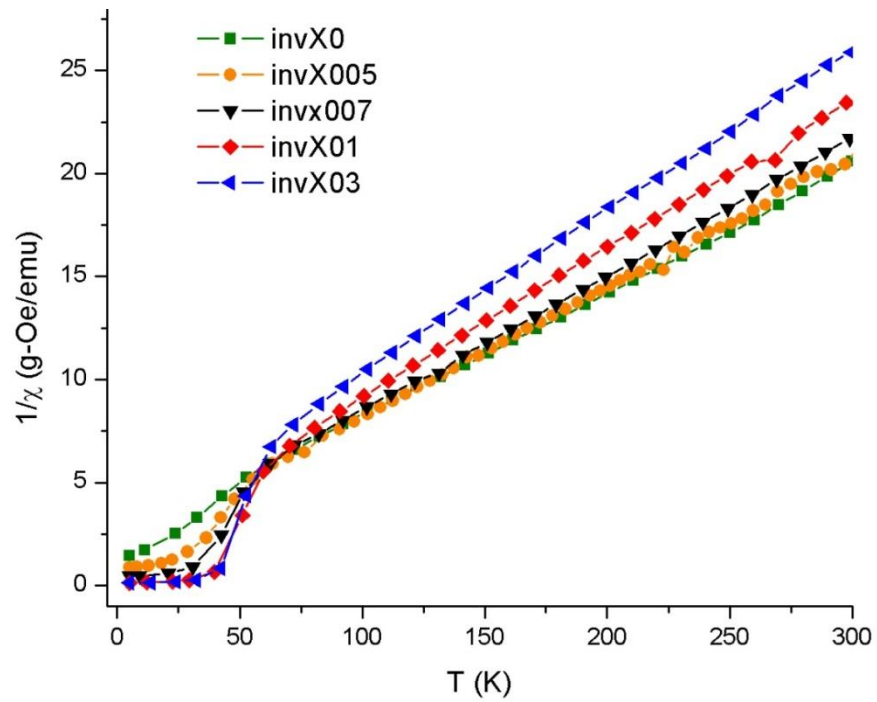


Figura 4.1.12: Dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con la temperatura $1/\chi(T)$ -calculada- para $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).

Tabla 4.1.7: Parámetros magnéticos calculados para el sistema $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ($x=0; 0.05; 0.07; 0.1; 0.3$).

Muestra (x)	C (emu K/ mol)	θ (K)	μ_{eff} (erg/Oe)	μ_{eff} (μ_B^*)
0	16.4311	-34.7528	1.0630×10^{-19}	11.47
0.05	15.6055	-26.7292	1.0359×10^{-19}	11.17
0.07	20.4039	-26.7327	1.1846×10^{-19}	12.78
0.1	15.0875	-27.7115	1.0186×10^{-19}	10.98
0.3	12.6039	-29.7087	9.3105×10^{-20}	10.04

* $1 \mu_B = \text{Magneton de Bohr} = 9.274 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$.

Como resultado se tiene que las temperaturas paramagnéticas de Curie del $TbMnO_3$ puro y dopado son negativas, por lo que en la región paramagnética el campo molecular se opone al campo aplicado desordenando los momentos de spin, efecto que se ve favorecido por la energía térmica. Por debajo de la temperatura crítica, los momentos tienden a alinearse antiparalelos. Este comportamiento es común para los materiales antiferro- y los ferrimagnéticos, pero complementado con el comportamiento de $M(T)$ presentado en la Fig. 4.1.11, donde el material se magnetiza a temperaturas menores a 60K, se tiene que el material es posiblemente ferrimagnético, o presenta un antiferromagnetismo débil; un comportamiento magnético con ciertas desviaciones del antiferromagnetismo ideal (que es difícil de encontrar) debido a la presencia de una pequeña magnetización.

En los antiferromagnéticos las fuerzas de intercambio [13], para los cationes poseen el mecanismo de super – intercambio. En el cual los momentos magnéticos al estar muy separados entre si las fuerzas de intercambio directa entre ellos son débiles, por lo tanto a través de los iones oxígeno O^{2-} , lo cual se basa en estudios realizados del Mn-O-Mn (Fig. 4.1.13). En una estructura con formula MnO , se tiene la disposición de los momentos como en la Fig. 4.1.13-(ii). En este caso los espines de los cationes no son exactamente

antiparalelos sino que están inclinados o *canteados*, lo que genera una pequeña magnetización del material.

Investigaciones en el TbMnO_3 proponen distribuciones de los espines más complejas como en forma de hélice- o espiral- o en forma de cicloide, Fig. 4.1.14 [36].

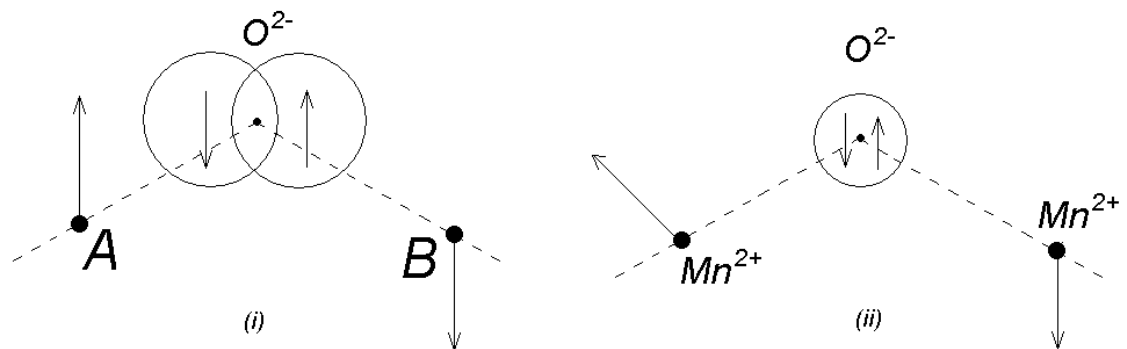


Figura 4.1.13: (i) fuerzas de intercambio; (ii) intercambio para el MnO con espines canteados.

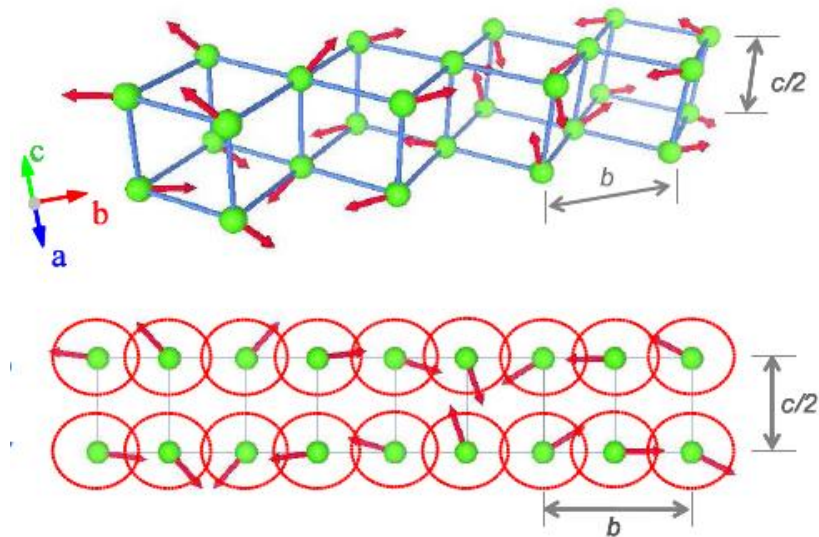


Figura 4.1.14: (Arriba) Estructura magnética de espiral transversa (cicloide) del TbMnO_3 .
(Abajo) Proyección sobre el plano b-c

Los momentos magnéticos efectivos presentados en la Tabla 4.1.7 son mayores a los momentos magnéticos de los elementos Tb y Mn, ver Tabla 4.1.8 pero más cercanos al momento magnético del terbio, lo que puede sugerir un gran efecto de este elemento en el ordenamiento magnético.

Basados en los resultados obtenidos se propone que el aluminio, a pesar de ser un material no magnético, mejora las propiedades de ordenamiento magnético por causa de dos efectos (a) sustitución de alguno de los cationes de la manganita de terbio con estructura tipo perovskita y (b) la modificación de los parámetros de red y por lo tanto del volumen de la celda unitaria del material.

Tabla 4.1.8. Momentos magnéticos efectivos del Tb y Mn.

Ion	Tb ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺
$\mu_{eff} (\mu_B)$	9.72	3.87	4.90	5.92

Tabla 4.1.9. Radios iónicos de Shannon

Ion	Carga	Coordinación	Radio Iónico (nm)
Tb	3+	VI	0.923
	4+	VI	0.76
Mn	2+	VI	0.83 (High spin)
			0.67 (Low spin)
	3+	VI	0.58 (High spin)
			0.645 (Low spin)
	4+	VI	0.67
Al	3+	VI	0.535
O	2-	VI	1.4

Aunque los cálculos estequiométricos fueron hechos para la obtención del sistema $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, no hay garantía de que el aluminio solo sustituya cationes de terbio porque también se puede dar el caso en que el aluminio se ubique en los sitios octaédricos de los manganesos (de coordinación 6) rodeados por oxígenos, al ser estos dos elementos (Mn y Al) aliovalentes con carga 3+ y tener radios iónicos semejantes (Tabla 4.1.9) dos condiciones para que sea posible la sustitución de iones en un material cristalino. Pero la sustitución del tipo $Tb_{1-x}Al_{xy}Mn_{1-y}O_3$ puede disminuir el carácter antiferromagnético del material favoreciendo que no se cancelen totalmente los momentos magnéticos de los cationes base de la matriz, provocando una magnetización espontánea mayor, a la presentada si no estuviera el aluminio. Los valores de los momentos efectivos calculados para el material podrían indicar que el aluminio sustituye al manganeso y que el carácter magnético del terbio es dominante.

Adicionalmente el aluminio causa la variación de los parámetros de red, como se evidencia en el corrimiento a la derecha de los picos de los difractogramas y en los parámetros determinados por el refinamiento *RIETVELD*. Si el aluminio sustituye al terbio en las posiciones A de la perovskita ortorrómbica $TbMnO_3$, como es de esperar por la estequiometría, este puede causar que el octaedro BO_6 se incline o cambie de dimensiones para llenar el espacio provocando mayores interacciones –o fuerzas de intercambio- entre los momentos magnéticos en un mismo volumen de las muestras, lo que podría aumentar la relación entre la cantidad de momentos magnéticos por unidad de volumen, o magnetización.

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

Se presentan los resultados de la caracterización isotérmica de la magnetización M en función del campo magnético aplicado H , entre -3000 Oe y 3000 Oe, para las muestras de $TbMnO_3$ pura y $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$, $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$, Fig. 4.1.15.

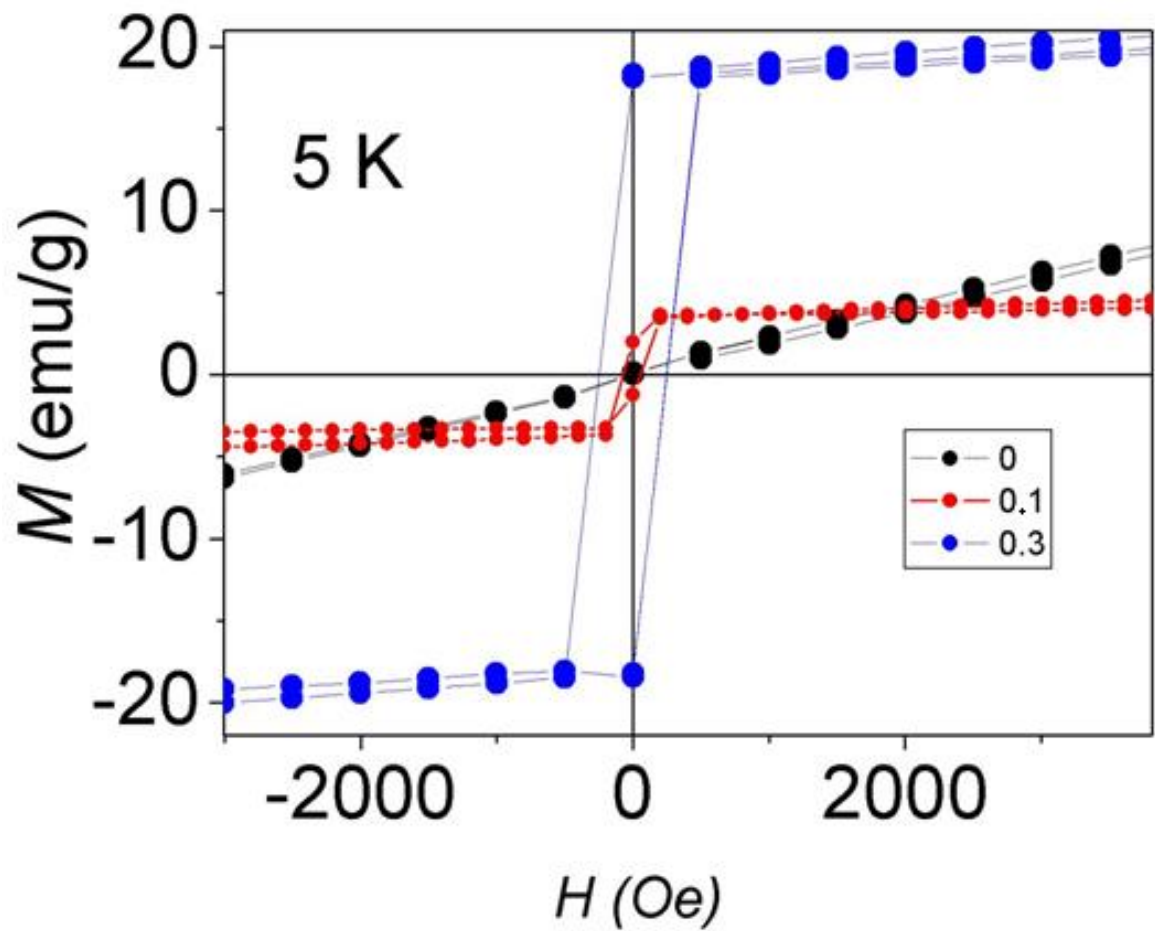


Figura 4.1.15: Magnetización (M) vs. Campo aplicado (H) isotérmicamente a 5K.

De la Fig. 4.1.15 se tienen dos características magnéticas importantes para las muestras medidas:

1. La curva $M(H)$ para el $TbMnO_3$ no presenta una histéresis magnética, a una temperatura tan baja como 5K y con la aplicación de campo magnético. Pero cuando se introduce aluminio en la estructura se presentan los campos coercitivos, campos remanentes y la magnetización de saturación. Esto confirma que el $TbMnO_3$ dopado con aluminio presenta un ordenamiento magnético.
2. Cuando aumenta la concentración de aluminio en el $TbMnO_3$ mejoran las propiedades magnéticas del material lo que se ve representado en una mayor magnetización de las muestras. De 3 emu/g para $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ a casi 20 emu/g para $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$.

Es importante aclarar que la forma del lazo de histéresis obtenida para $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$, en la Fig. 4.1.15, aunque parece ser cuadrada, no es necesariamente así. En este caso, la forma cuadrada se atribuye a la poca cantidad de puntos tomados durante la medición en esta región. Para campos altos aplicados el paso (ΔH) con el que aumenta el campo H, o disminuye, parece no afectar considerablemente la respuesta de la magnetización, pero en campos cercanos a cero el paso debe ser más fino para ver los detalles en el comportamiento de histéresis de este material. Se observa solo entre 500 Oe y -500 Oe un cambio en la magnetización de 20 emu/g a -20 emu/g.

4.1.6. ANÁLISIS DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO.

Para determinar el carácter eléctrico del material: conductor-semiconductor-aislante no es suficiente (pero si necesario) para determinar el comportamiento ferroeléctrico. Pero 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, de las muestras.

4.1.6.1. RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, RT.

En la Fig. 4.1.16 se presenta el comportamiento RT para el sistema TbMnO₃ puro y dopado con aluminio en diferentes concentraciones (5%, 10% y 30%). En la imagen se ve que todas las muestras presentan un carácter aislante ya que al disminuir la temperatura aumenta la resistencia eléctrica. La resistencia permanece casi constante desde temperatura ambiente hasta cerca a los 200K, y por debajo de esta temperatura la resistencia aumenta considerablemente en varios órdenes de magnitud. Este gran aumento de R hace llegar al sistema de medición a su límite de escala igual a 2x10⁹Ω.

Teniendo en cuenta la expresión (3.9), se observa que la resistividad eléctrica tiene una dependencia con la temperatura, por lo tanto la resistencia también.

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_g}{2k_B} \frac{1}{T} \quad (3.9)$$

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. 4.1.16 se los lleva a la forma de la expresión (4.1.2), entonces se obtiene una gráfica como se ve en la Fig. 4.1.17. 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 0.007 1/K aproximadamente, entonces se puede realizar una linealización y calcular los valores presentados en la Tabla 4.1.10. 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. A temperaturas menores a 140K la resistencia del TbMnO₃ dopado con aluminio superó los 200 MΩ y hasta temperaturas alrededor de 20K no se presentan transiciones eléctricas.

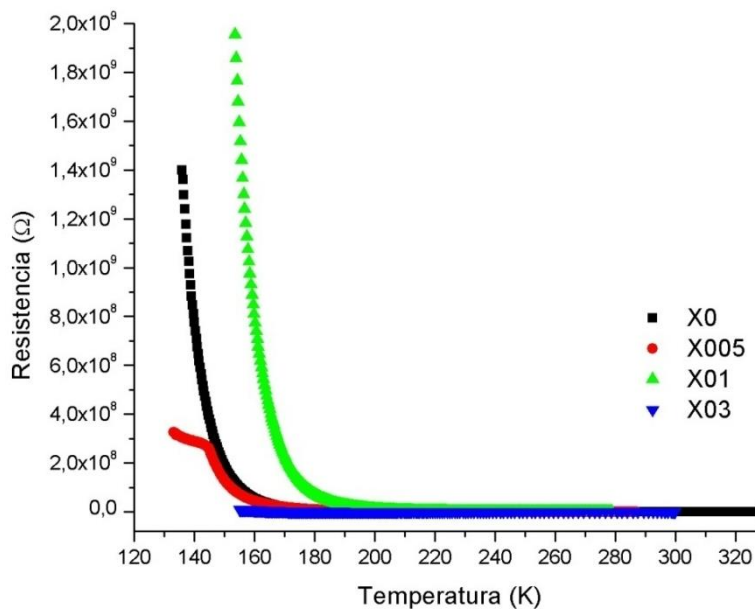


Figura 4.1.16: Resistencia en función de la temperatura para TbMnO₃ puro y dopado con Al.

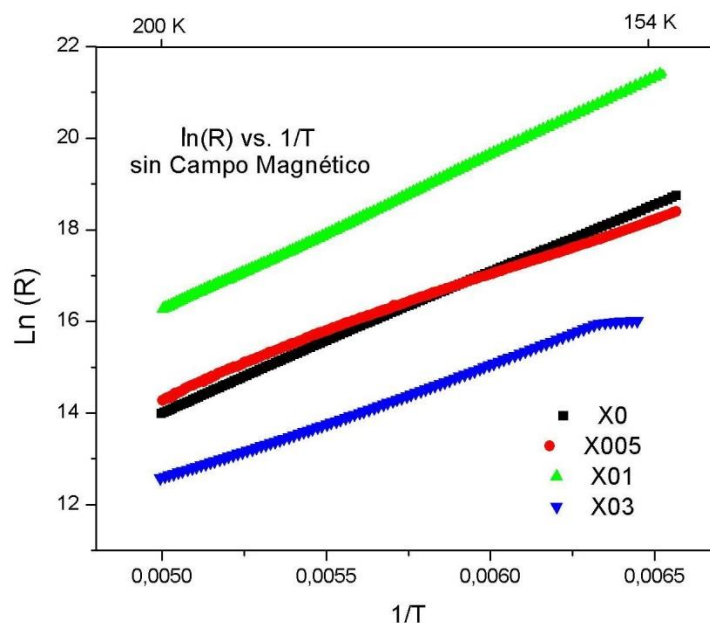


Figura 4.1.17: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los datos R-T.

Tabla 4.1.10: Valores determinados por la linealización de las curvas $\ln(R)$ y $1/T$.

MUESTRA (x)	Corte en $\ln(R)$	Pendiente	R_0	E_g (eV)
0	-1.06275	3021.27	0.345	0.52074
0.05	1.6674	2557.38919	5.298	0.44079
0.1	-0.77429	3401.24074	0.461	0.58624
0.3	-0.05179	2515.81226	0.595	0.43362

El aumento en la concentración de aluminio en el $TbMnO_3$ no permite hacer generalizaciones sobre el comportamiento eléctrico de acuerdo a las gráficas 4.1.16 – 4.1.17 y los datos E_g (Energía del gap) de la Tabla 4.1.10

EFFECTO DEL CAMPO MAGNÉTICO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

Con la intención de encontrar algún acople entre las propiedades eléctricas y las magnéticas, se realizaron mediciones de RT con un campo magnético de 1T. En la Fig. 4.1.21 se ve que los materiales siguen siendo muy resistivos, y que hay una temperatura donde se incrementa en grandes proporciones la resistencia de las muestras. Lo más particular de los resultados es que la temperatura para que se inicie este comportamiento se redujo de 200K a 180K para la muestra $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ y las otras parecen aumentar un poco su temperatura.

Determinando la relación del $\ln(R)$ vs. $1/T$ para las muestras, Fig. 4.1.22 y al linealizar los datos de las regiones donde se presenta un comportamiento aproximadamente lineal se obtienen los valores de la Tabla 4.1.11 donde se observa que todas las E_g menos la del $Tb_{0.9}Al_{0.1}MnO_3$ aumentan su valor aunque estos valores siguen siendo típicos de los semiconductores.

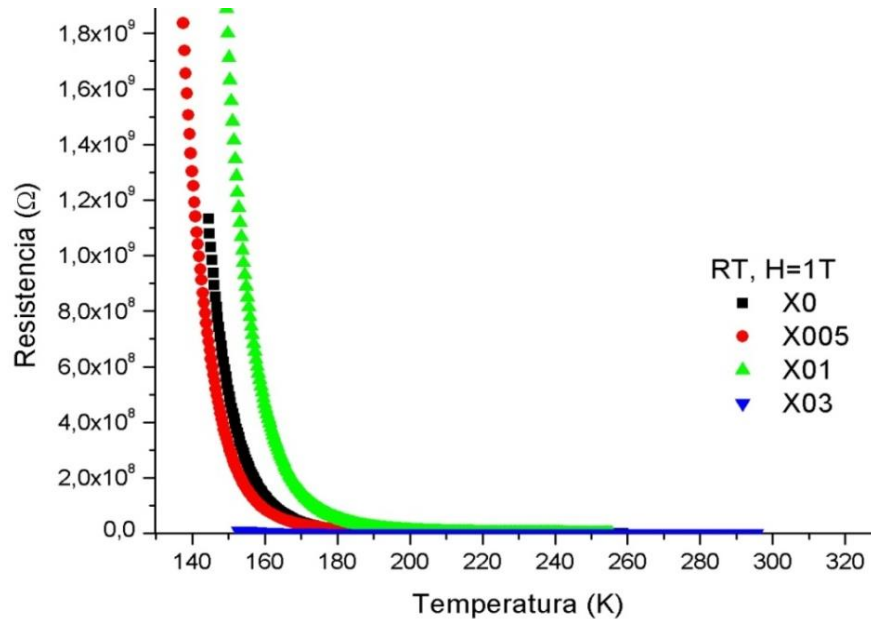


Figura 4.1.21: Resistencia en función de la temperatura con una campo magnético aplicado de 1T, para $TbMnO_3$ puro y dopado con Al.

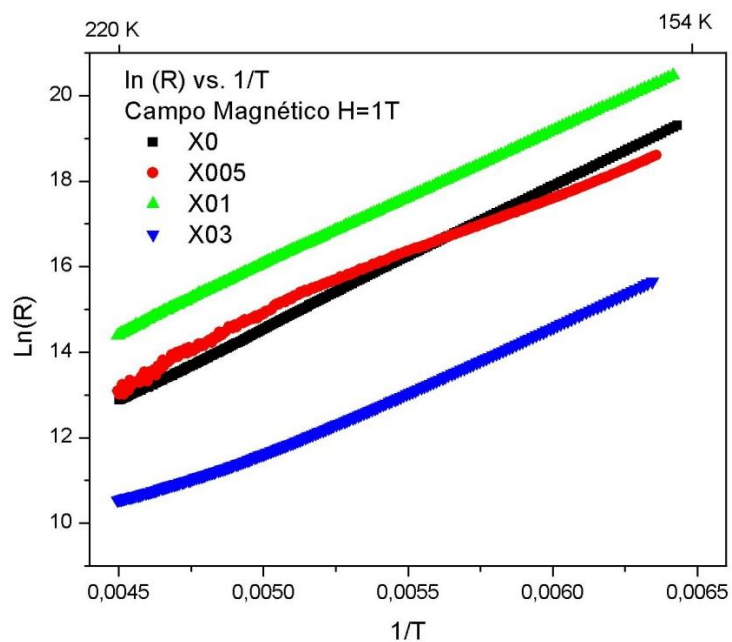


Figura 4.1.22: Región lineal de la relación entre el $\ln(R)$ y $1/T$, calculada a partir de los RT con un campo B de 1T.

Tabla 4.1.11: Valores determinados por la linealización de las curvas $\ln(R)$ y $1/T$ con campo aplicado $B=1T$.

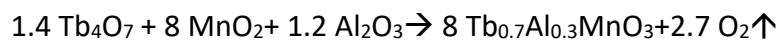
MUESTRA (x)	Corte en $\ln(R)$	Pendiente	R_0	E_g (eV)
0	-2.2284	3354.0376	0.1077	0.5781
0.05	0.3747	2887.8026	1.45455	0.49774
0.1	0.34576	3140.778	1.41306	0.54134
0.3	-2.3499	2811.0144	0.09538	0.48451

4.2. RESULTADOS: TARGET DE $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$.

Para la fabricación de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopado con aluminio por el método de magnetrón *Sputtering* RF, se necesita de un target compuesto bien sea del sistema de interés o de un precursor que puede producir la composición deseada por la reacción con una gas durante el proceso de *Sputtering*.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las muestras policristalinas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ con $x=0.05, 0.07, 0.1$ y 0.3 , evaluadas en la sección 4.1, se decidió que el target para el proceso de *Sputtering* estaría compuesto por el material $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$, $TbMnO_3$ dopado con una concentración de aluminio de 30%, por presentar las mejores propiedades magnéticas según los resultados de $M(T)$ y $M(H)$, y por mantener la estructura Perovskita ortorrómbica propia del $TbMnO_3$ a pesar de la “alta cantidad” de aluminio. Además es de esperar que durante la pulverización del target la estequiometría no se conserve al crecer la película, por lo tanto al escoger el material con la mayor concentración de aluminio, se intenta garantizar que el aluminio pase al plasma y sea depositado junto con el Tb, Mn y O.

Se fabricó un *target* del material en bloque $TbMnO_3$ policristalino dopado con el 30% de aluminio $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ por el método de reacción de estado sólido de los óxidos precursores de alta pureza Tb_4O_7 (99.998%), MnO_2 (99.998%), Al_2O_3 (99.98%), de acuerdo a la reacción:



La mezcla obtenida a partir de los reactivos fue molida, y prensada a 50 MPa dentro de un troquel de 5.14 cm de diámetro. Posteriormente el target fue sometido a un tratamiento térmico para garantizar la reacción entre los óxidos constituyentes y simultáneamente la densificación del material hasta 1200°C durante 12 horas.

Previa y posteriormente a la obtención del target se midieron y calcularon características como la resistencia, la masa, las dimensiones y la densidad (Tabla 4.2.1). Como las primeras muestras fabricadas (pastillas pequeñas con de varias concentraciones de Al) el target perdió masa y cambiaron sus dimensiones, pero en este caso la densificación aumentó.

Aunque el comportamiento de los parámetros medidos al target son diferentes a los esperados, es necesario confirmar si su estructura y composición coinciden con la obtenida para la pastilla $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$. Se puede pensar, que por ciertas etapas durante la fabricación del material o por el cambio en las dimensiones de la muestra se hayan dado las variaciones observadas entre el target y las pastillas. Es importante tener en cuenta que si se tiene la estructura deseada se pueden esperar las propiedades ya observadas, de lo contrario se tendría que volver a analizar un nuevo sistema.

Tabla 4.2.1: Características del target antes y después de la sinterización.

	Target en verde	Target sinterizado
Masa	12.98 g	12.47 g
Resistencia	Infinito	550 kΩ -600 kΩ
Diámetro	5.14 cm	5.05 cm
Grosor	0.195 cm	0.145cm
Densidad	3.20 g/cm ³	4.43 g/cm ³

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL

Se presenta en la Fig. 4.2.1 el patrón de rayos x obtenido para el target $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$, comparado con el patrón de rayos x de la pastilla $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ y la referencia $TbMnO_3$ teórica (Fig. 4.1.1) Si se analizan los tres difractogramas se ve las grandes coincidencias entre la pastilla y el target con la misma composición, aunque se dan algunos corrimientos leves hacia la derecha, como el pico entre 50° y 55° o el cercano a 65° ; y un acercamiento de picos alrededor de 50° .

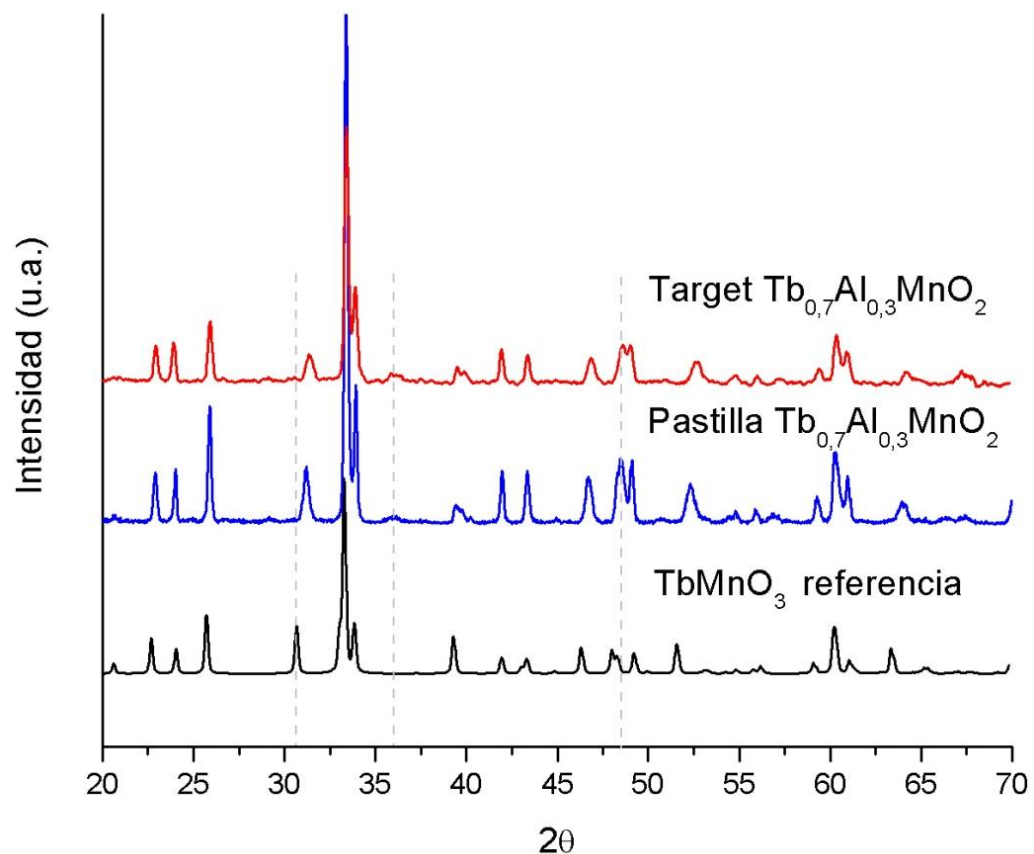


Figura 4.2.1: Patrón de difracción de rayos x del target $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ comparado con los DRX de las pastillas $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ y el $TbMnO_3$ teórico de referencia.

Es lógico que no se puedan tener dos difractogramas iguales porque las muestras fueron hechas en momentos y bajo condiciones diferentes, pero se puede asegurar que el target y la pastilla de $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$ tienen estructuras semejantes. Por lo tanto se espera que el target tenga las propiedades propias de la Perovskita ortorrómbica.

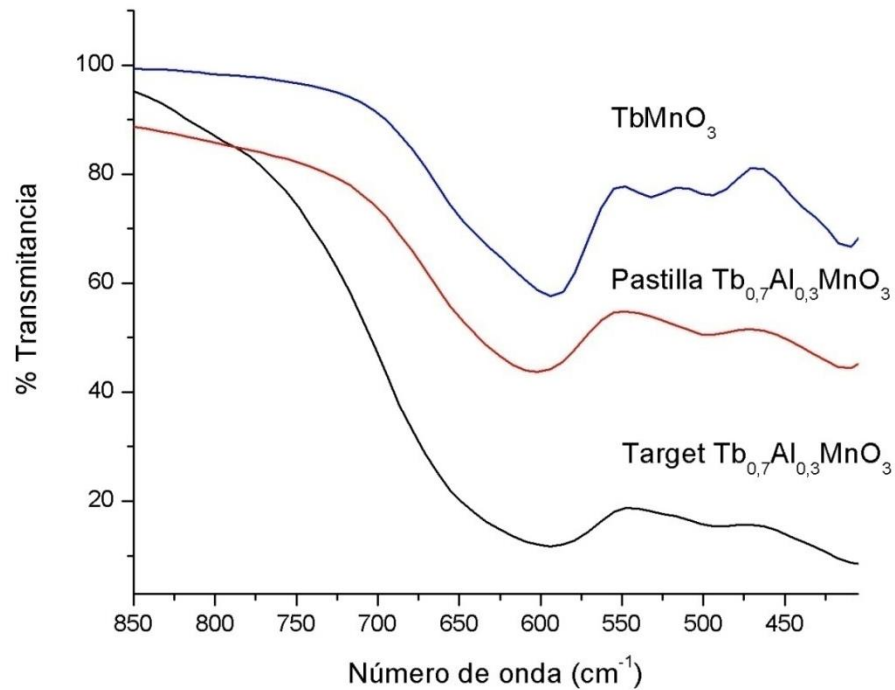


Figura 4.2.2: Espectros en el infrarrojo lejano para las pastillas de $TbMnO_3$ puro y dopado con Al ($x=0.3$) y del target $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$.

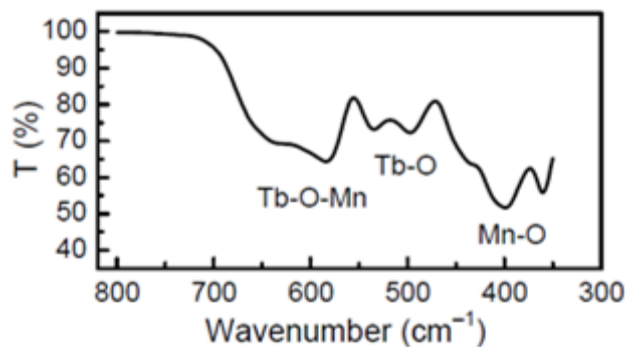


Figura 4.2.3: Bandas características Tb-O-Mn, Tb-O y Mn-O en el infrarrojo.

En la Fig. 4.2.2 se ve el espectro IR del target sinterizado, comparado con los espectros de pastillas de TbMnO_3 puro y con una concentración de 30% de Al. Primero se puede verificar que las bandas en la Fig. 4.2.2 corresponden a las bandas características de los enlaces Tb-O-Mn, Tb-O y Mn-O reportadas en la literatura (Fig. 4.2.3) por lo tanto se puede asegurar que el target está compuesto por lo menos de TbMnO_3 ; también se nota que los espectros de la pastilla con composición $\text{Tb}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{MnO}_3$ y el target tienen una respuesta en el IR-lejano más parecida que el TbMnO_3 puro y el target. Por consiguiente se dice que el target tiene una composición semejante a la pastilla sinterizada y que el procedimiento de fabricación del material en bloque $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ presenta una reproducibilidad estructural y composicional.

4.3. RESULTADOS: PELÍCULAS DELGADAS DE TbMnO₃ DOPADAS CON ALUMINIO.

Fueron crecidas películas delgadas de TbMnO₃ dopadas con aluminio, por el método de sputtering RF; un target de Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO₃; en atmósfera de Argón; sobre sustratos de vidrio, cuarzo-SiO₂ [110], LaAlO₃ [100], Si [100] y SrTiO₃ [100].

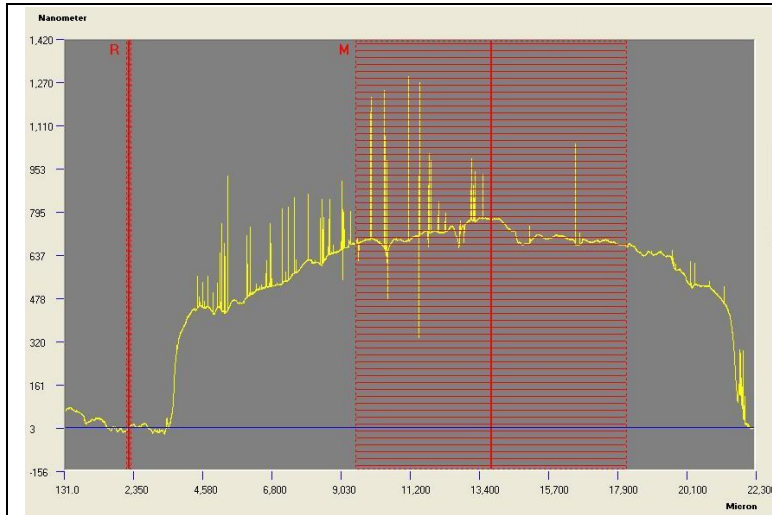
Las películas obtenidas presentaron resistencias muy altas y por esta razón no se pudieron realizar mediciones de RT.

4.3.1. PERFILOMETRÍA

Con el propósito de determinar el espesor de las películas y relacionarlo con los parámetros de crecimiento se realizaron perfilometrías a varias muestras. Con estos resultados se evaluaron los efectos de la potencia suministrada al plasma, de la presión de argón en la cámara, de la presencia de oxígeno en la cámara y del sustrato.

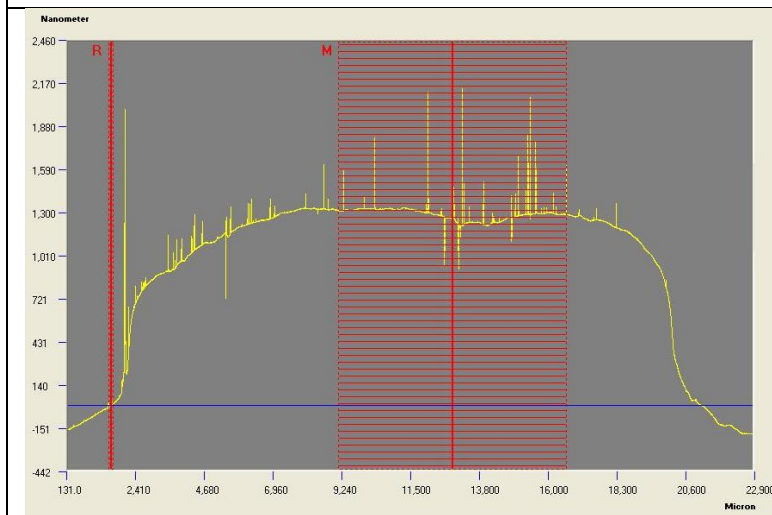
4.3.1.1. EFECTO DE LA POTENCIA

Las películas fueron crecidas a partir del mismo target durante 2 horas; sobre sustratos de vidrio calentados a la misma temperatura (380°); a una presión de argón de 1×10^{-2} mbar y con una distancia entre target-sustrato de 5 cm (Fig. 4.3.1). Estas películas aumentaron su espesor con el aumento de la potencia, lo que se confirma con los resultados de la Fig. 4.3.2. Este comportamiento es de esperar porque al aumentar la potencia del plasma, se favorece la formación y el movimiento de los iones de argón y por lo tanto aumenta la cantidad de colisiones contra el target y la erosión del material. Se puede ver que solo se obtiene un espesor menor a $1 \mu\text{m}$ con potencias cercanas y menores a los 33W.



Características Película
Delgada (A)
Sustrato: Vidrio
Temperatura-sustrato: 380°C
Presión-Argón: 1×10^{-2} mbar
Tiempo-Deposición: 2h
Distancia Target-sustrato: 5cm
Potencia: 33W

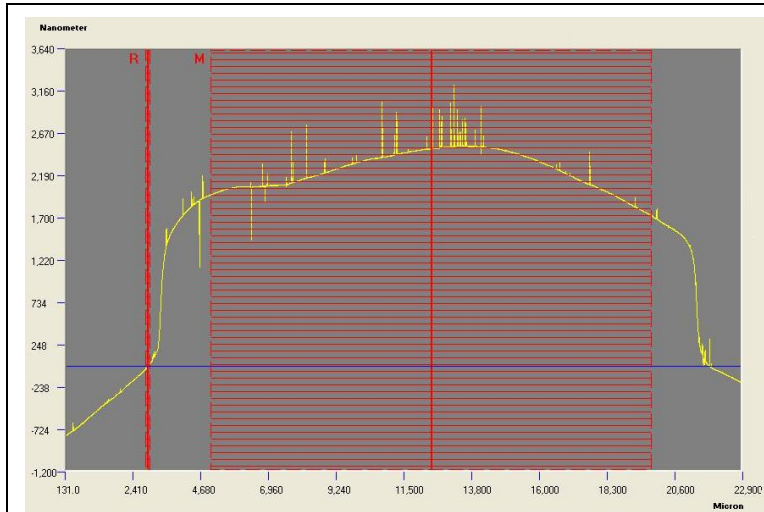
Espesor: 712 nm



Características Película
Delgada (B)
Sustrato: Vidrio
Temperatura-sustrato: 380°C
Presión-Argón: 1×10^{-2} mbar
Tiempo-Deposición: 2h
Distancia Target-sustrato: 5cm
Potencia: 44W

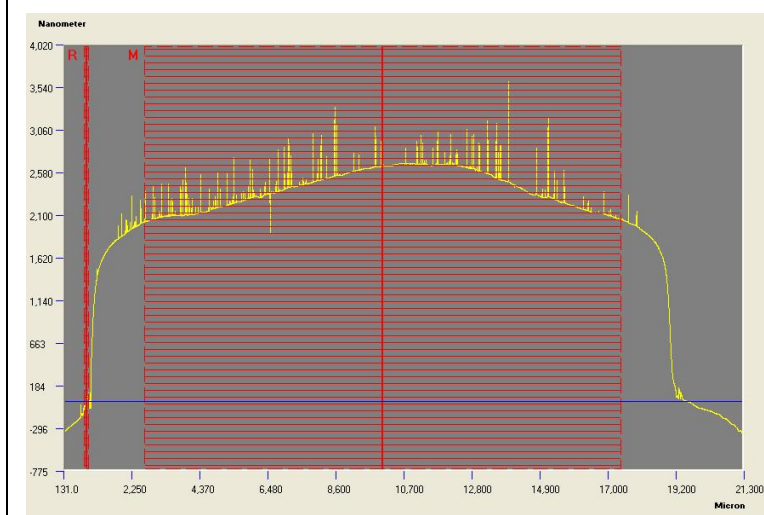
Espesor: 1298 nm

Figura 4.3.1: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes potencias: (A) 33W y (B) 44W, separadas 5cm del target..



Características Película
Delgada (A)
Sustrato: Vidrio
Temperatura-sustrato: 380°C
Presión-Argón: 1×10^{-2} mbar
Tiempo-Deposición: 2h
Distancia Target-sustrato: 4cm
Potencia: 55W

Espesor: 2261 nm



Características Película
Delgada (B)
Sustrato: Vidrio
Temperatura-sustrato: 380°C
Presión-Argón: 1×10^{-2} mbar
Tiempo-Deposición: 2h
Distancia Target-sustrato: 4cm
Potencia: 65W

Espesor: 2411 nm

Figura 4.3.2: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes potencias: (A) 55W y (B) 65W, separadas 4cm del target.

4.3.1.2. EFECTO DE LA PRESIÓN DE ARGÓN

Las películas crecidas a partir del mismo target durante 2 horas; sobre sustratos de vidrio calentados a la misma temperatura (750°); con una potencia de 65W y una distancia entre target-sustrato de 4cm, Fig. 4.3.3 disminuyen su espesor con el aumento de la presión de argón. Esto se puede dar porque al aumentar la cantidad de gas es necesario realizar más trabajo para ionizar y mover todo el conjunto, pero como no se entrega más potencia al plasma entonces este queda débilmente ionizado y con partículas neutras de argón en la cámara que pueden desviar el material erosionado del target cuando se dirige al cátodo.

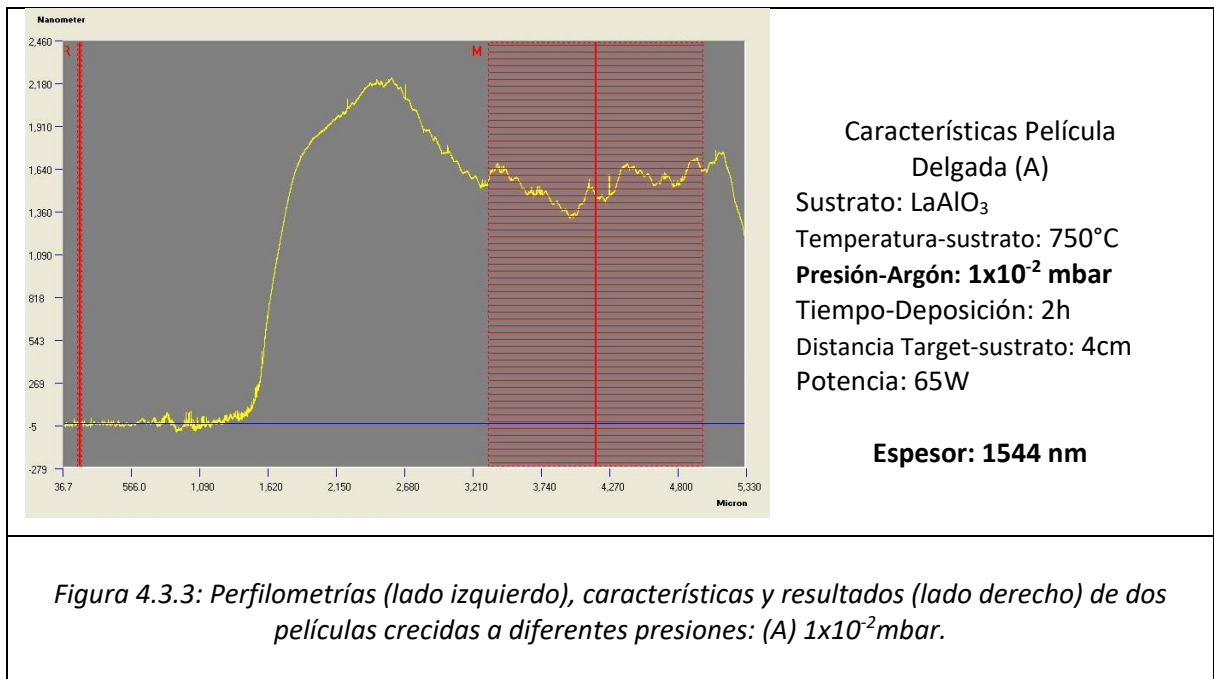


Figura 4.3.3: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes presiones: (A) 1×10^{-2} mbar.

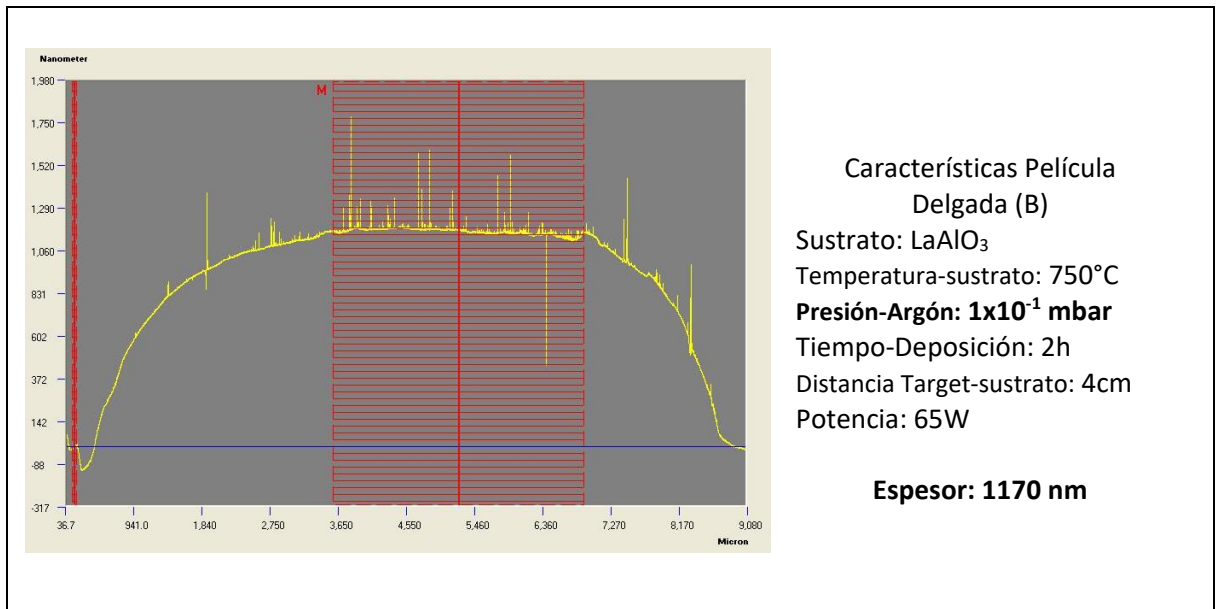


Figura 4.3.3: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas crecidas a diferentes presiones: (B) 1×10^{-1} mbar.

4.3.1.3. EFECTO DEL OXÍGENO

Las películas crecidas a partir del mismo target durante 2 horas; sobre sustratos de vidrio calentados a la misma temperatura (750°); con una potencia de 65W y una distancia entre target-sustrato de 4cm, Fig. 4.3.4 aumentan su espesor al introducir oxígeno, junto con argón, a la cámara. Se puede ver que la presión total en la cámara aumenta al aumentar la cantidad de gas oxígeno, lo que inicialmente llevaría a pensar que el grosor de la película debe disminuir, como se discutió anteriormente, y según los resultados obtenidos esto no ocurre. Esto puede ser por los tipos de gases, el argón es un gas más pesado y con un potencial de ionización más alto que el del oxígeno. Por lo que la potencia aplicada al plasma puede ionizar y transportar más oxígenos favoreciendo el proceso sputtering.

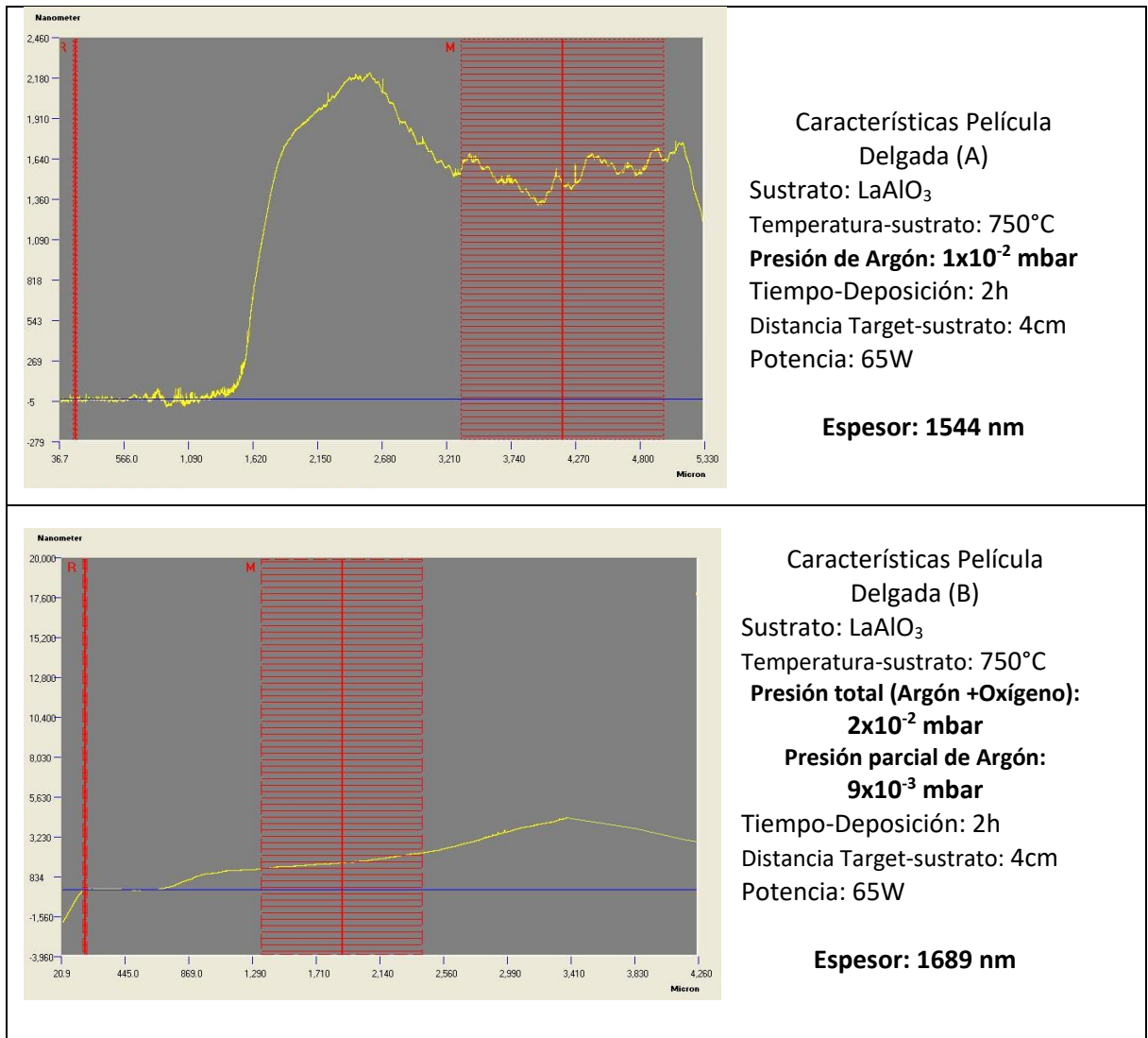
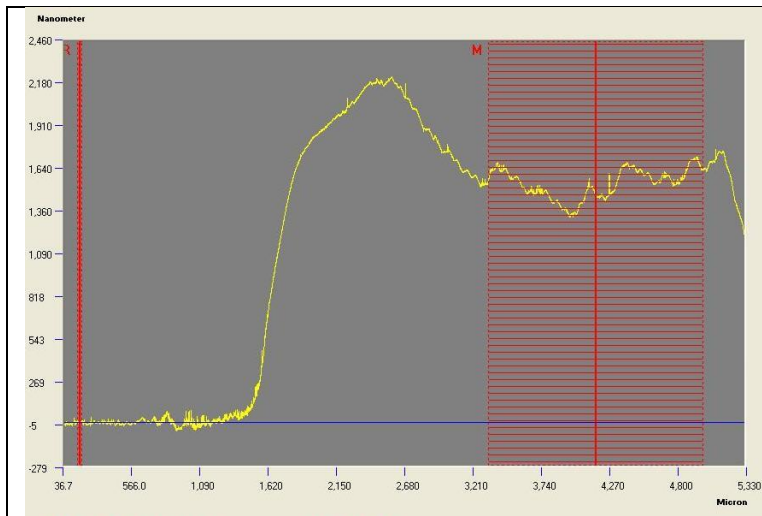


Figura 4.3.4: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas solo argón (A) 1×10^{-2} mbar y con oxígeno (B) $P_T = 2 \times 10^{-2}$ mbar.

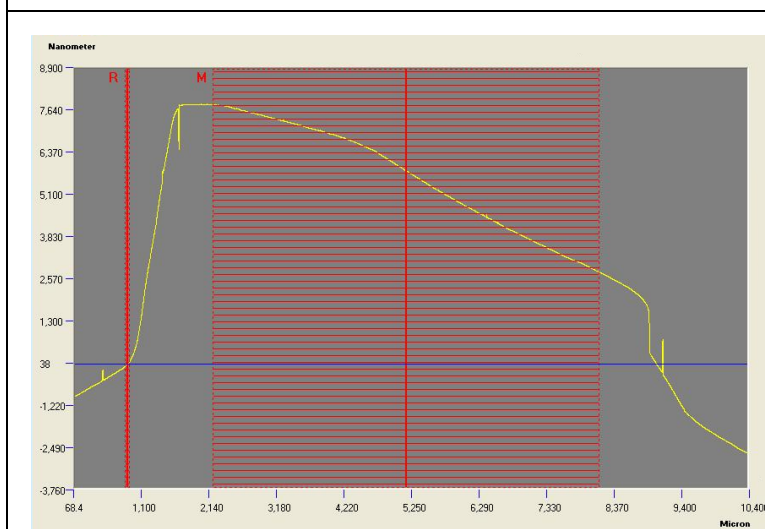
4.3.1.4. EFECTO DEL SUSTRATO

2 películas crecidas a partir del mismo target durante 2 horas con las mismas condiciones de presión, potencia, temperatura y distancia entre el target y el sustrato, Fig.4.3.5 presentan diferentes espesores al variar el sustrato; donde en estos casos las películas sobre silicio resultan más gruesas que las crecidas sobre LaAlO₃.



Características Película Delgada (A)
Sustrato: LaAlO₃
 Temperatura-sustrato: 750°C
 Presión de Argón: 1×10^{-2} mbar
 Tiempo-Deposición: 2h
 Distancia Target-sustrato: 4cm
 Potencia: 66W

Espesor: 1544 nm



Características Película Delgada (B)
Sustrato: Silicio
 Temperatura-sustrato: 750°C
 Presión de Argón: 1×10^{-2} mbar
 Tiempo-Deposición: 2h
 Distancia Target-sustrato: 4cm
 Potencia: 66W

Espesor: 5000 nm

Figura 4.3.5: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas depositadas en diferentes sustratos: (A) LaAlO₃ y (B) Silicio.

4.3.1.5. EFECTO SUSTRATO-TEMPERATURA DEL SUSTRATO

Variar dos parámetros a la vez para analizar un sistema no da la seguridad de cual es el responsable el efecto evaluado, pero en el caso del crecimiento de películas por el método de sputtering se involucran muchas variables importantes. Usualmente se maneja

que si el sustrato es estructuralmente más organizado y esta más caliente entonces permitirá una mejor adherencia y un crecimiento más ordenado de la película, favoreciendo la densificación del material. La Figura 4.3.6 presenta las perfilometrías de dos películas crecidas bajo las mismas condiciones pero sobre sustratos diferentes a diferentes temperaturas. Como resultado se tiene que la película más delgada se consigue con el sustrato cristalino a altas temperaturas.

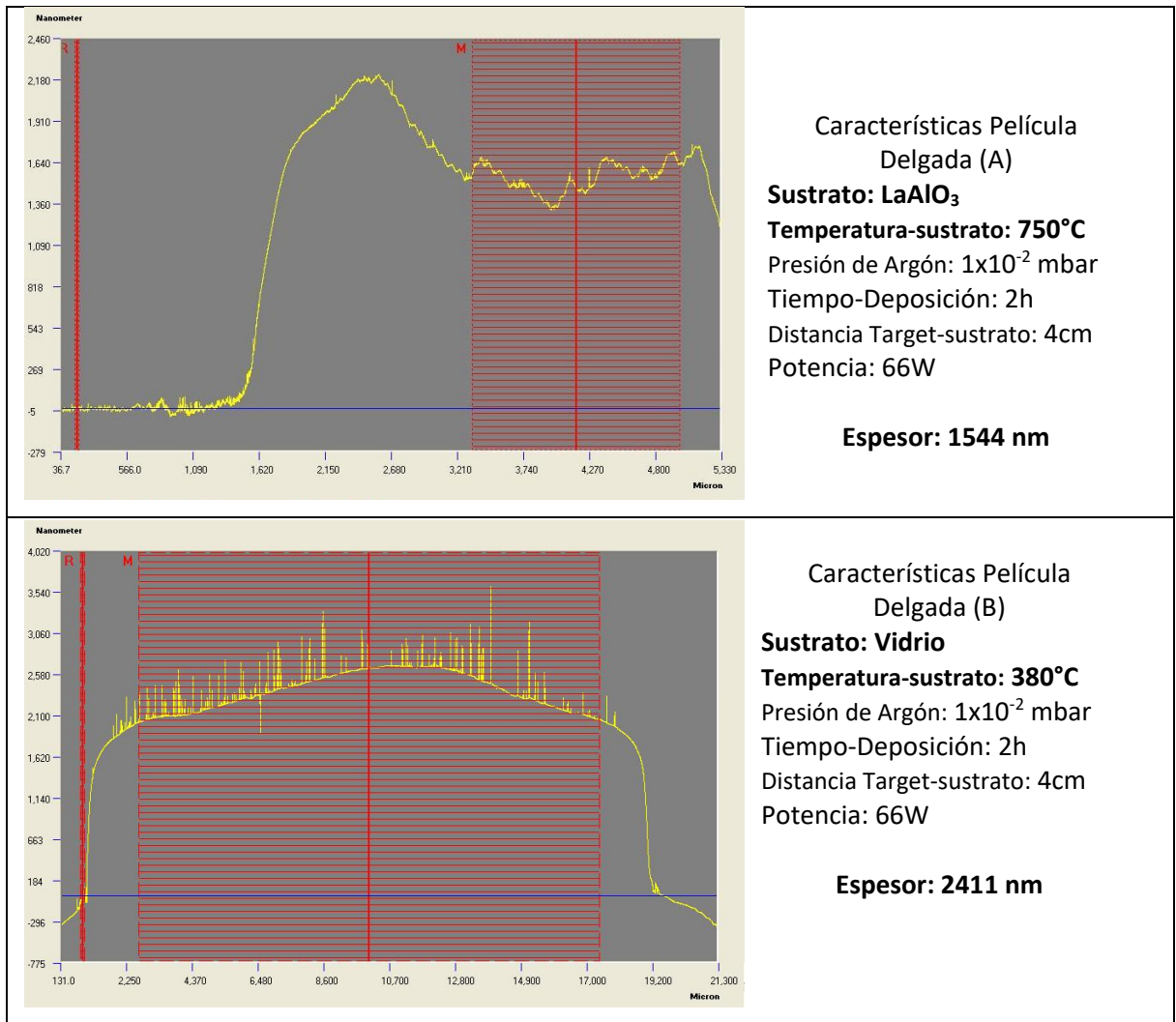


Figura 4.3.6: Perfilometrías (lado izquierdo), características y resultados (lado derecho) de dos películas depositadas en diferentes sustratos y crecidas a diferentes temperaturas: (A) LaAlO₃ a 750° y (B) vidrio a 380°

4.3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL: DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Las películas fabricadas fueron caracterizadas por medio de un difractómetro D8 Advance, con ánodo de cobre; de radiación CuK_{α} ; muestra rotante y detector de centelleo. Se realizó un barrido con la configuración Bragg-Bretano entre $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ con pasos de 0.02° . Adicionalmente se realizaron difractogramas de ángulo rasante con $\phi=0.3^{\circ}$; 0.5° ; 1° y 3° .

La Fig. 4.3.7 presenta el difractograma para dos películas de $TbMnO_3$ dopadas con Al crecidas sobre vidrio, a dos potencias diferentes 55W y 65W. El resultado es un conjunto de bandas gruesas y ruido, típicos de los materiales amorfos, pero aun así se observan unos picos que sobresalen alrededor de 60° y por encima de 70° que no pertenecen al vidrio y corresponden a algunos picos del $TbMnO_3$ dopado con aluminio.

El vidrio por ser amorfo puede permitir que la película crezca porque se pueden reajustar sus parámetros para disminuir las tensiones superficiales, pero como no puede generar un crecimiento en una dirección preferencial el material depositado puede ser también amorfo, con pequeñas zonas orientadas lo que se vería representado en los picos que aparecen en la Fig. 4.3.7.

Se nota que la potencia del plasma tiene un efecto en el crecimiento de las películas porque a menor potencia los picos son más agudos y detallados, lo que está relacionado con un mejor ordenamiento de la película.

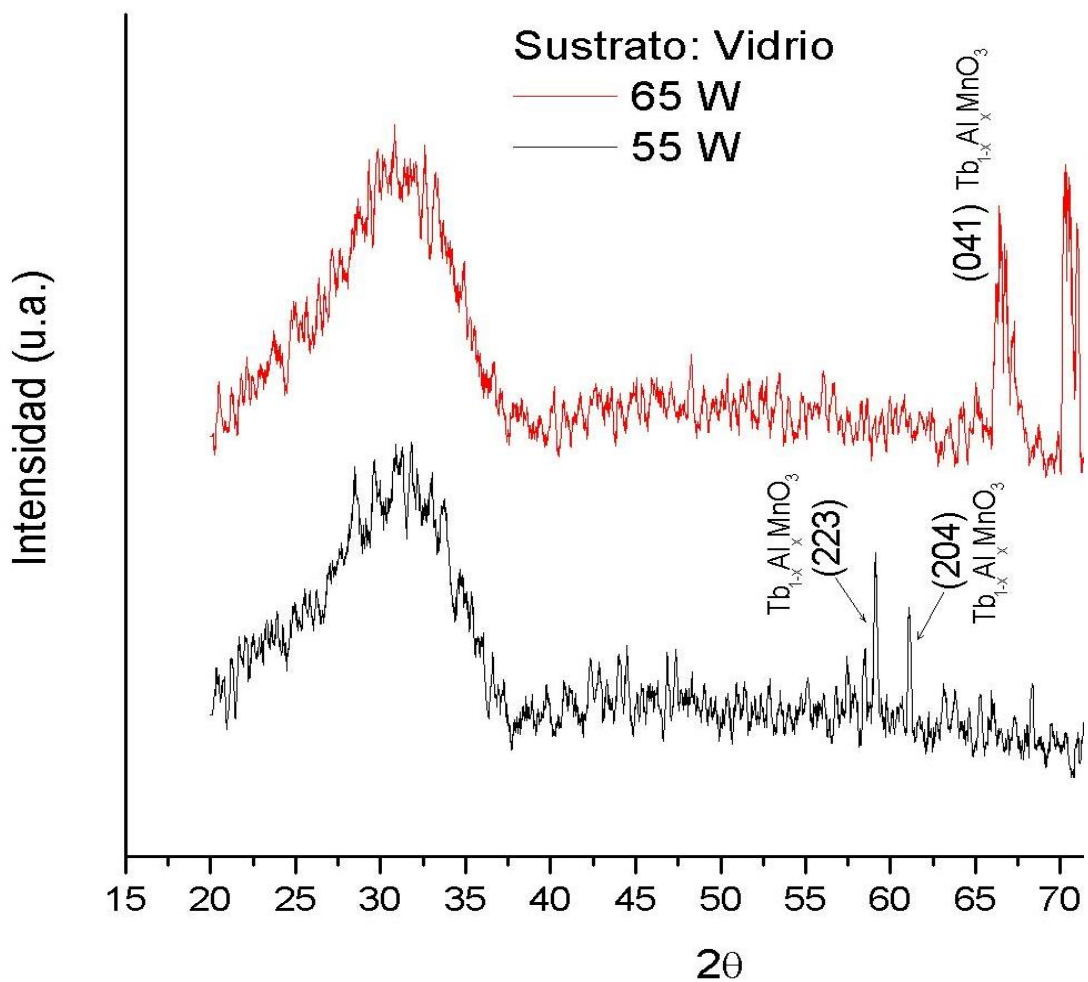


Figura 4.3.7: Difracción de rayos X de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopadas con Al, sobre sustratos de vidrio. ($Tiempo_{Deposición}= 2h$; $Temp_{Sustrato}=380^{\circ}C$; $Presión_{Argón}=1 \times 10^{-2} mbar$; $Dist_{Target-sust}=4cm$.)

En la Fig. 4.3.8 se tiene el difractograma de una película de $TbMnO_3$ dopado con aluminio sobre un sustrato de Cuarzo (SiO_2). En él se ven dos picos grandes que son propios del sustrato [37] y que corresponden a sus planos (110) y (220). Entre los 64° y 72° se encuentran unos pequeños picos pertenecientes al sistema $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ identificados con

los planos (041) y (042), de acuerdo a los patrones de difracción de rayos x de el target, las pastillas y la referencia teórica del TbMnO₃ dopado con Al.

La poca intensidad de los picos encontrados para el Tb_{1-x}Al_xMnO₃ y la forma del difractograma por debajo de 34°, indican que se esta dando, principalmente, un crecimiento amorfo de las películas lo que se atribuye a los parámetros de crecimiento.

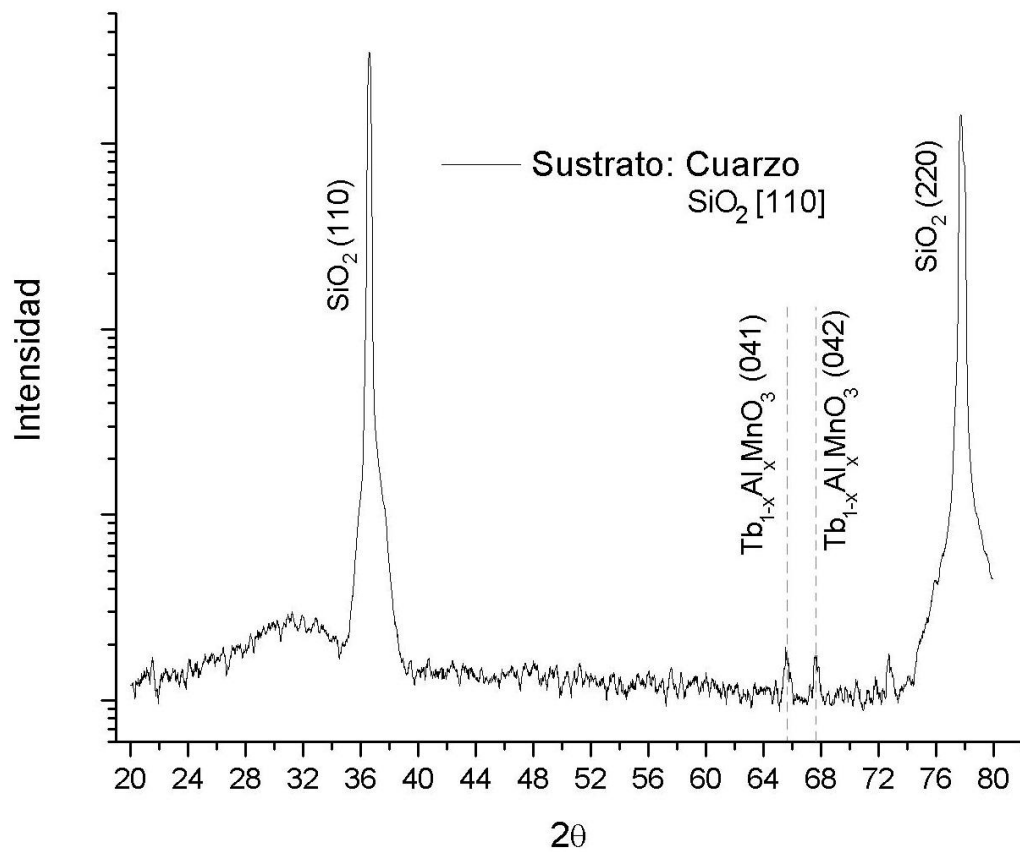


Figura 4.3.8: Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO₃ dopadas con Al, sobre un sustrato de cuarzo. ($P= 55W$; $t_{\text{Deposición}}= 2h$; $T_{\text{Sustrato}}=500^{\circ}C$; $P_{\text{Argón}}=1 \times 10^{-2} \text{mbar}$; $D_{\text{Target-sust}}=4 \text{cm}$.)

En la Fig. 4.3.9 se comparan dos películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ crecidas a diferentes temperaturas de deposición sobre sustratos de silicio. Se obtuvieron los picos típicos del silicio (211) y (422). En la película depositada durante una hora se ve un pico muy definido alrededor de los 60° correspondiente al plano (204) del $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, mientras que para la película crecida durante dos horas el pico mencionado desaparece y se ve una banda alrededor de los 33° , como se mencionó anteriormente, esta relacionada con un crecimiento desordenado de la película. También empiezan a definirse picos como el de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ (004), y otros cercanos.

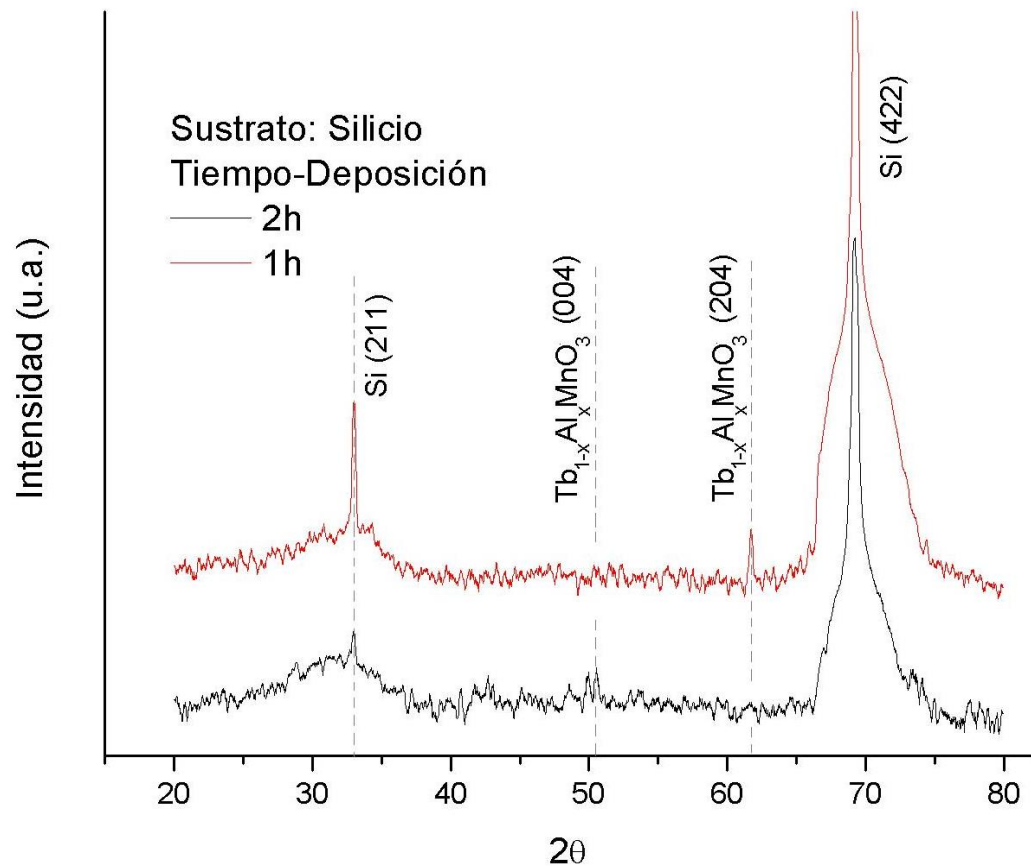


Figura 4.3.9: Difracción de rayos X de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopadas con Al, sobre sustratos de silicio. ($P=65W$; $T_{Sustrato}=750^\circ C$; $P_{Argón}=1 \times 10^{-2} mbar$; $D_{Target-sust}=4cm$.)

Adicionalmente a los patrones de DRX observados anteriormente se hicieron difractogramas de haz rasante para algunas de las películas fabricadas. Los difractogramas de la película de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ sobre silicio durante 2 horas se presentan en la Fig. 4.3.10, y fueron tomados para tres ángulos: 0.3° ; 0.5° y 3° . Para una incidencia a 3° aparece un pico que corresponde al plano (311) o al plano (132) del material $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$, lo que indica el crecimiento preferencial en alguna de estas direcciones. Es difícil signar un plano con exactitud por la cercanía de los picos correspondientes a estos planos en las referencias.

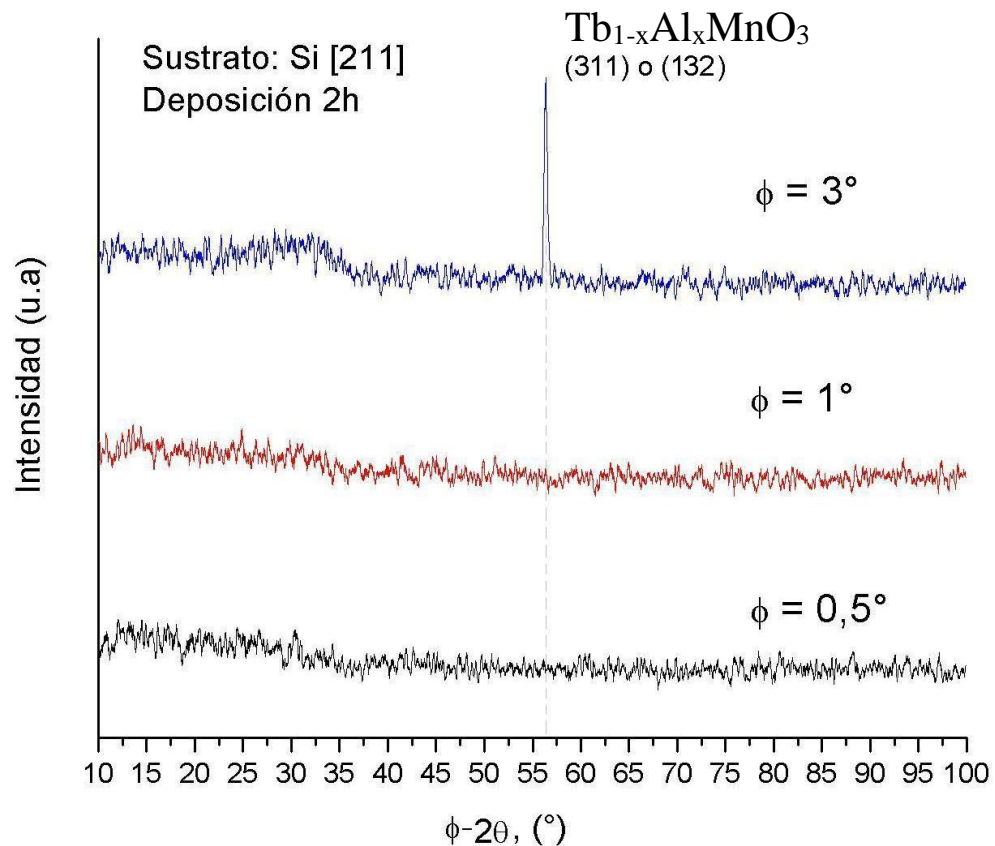


Figura 4.3.10: Difracción de rayos X- configuración; haz rasante con $\phi=0.5^\circ, 1^\circ$ y 3° , de la película delgada de $TbMnO_3$ dopada con Al, sobre silicio. ($t_{dep}=2h$; $P=65W$; $T_{Sustrato}=750^\circ C$; $P_{Argón}=1 \times 10^{-2} mbar$; $D_{Target-sust}=4cm$.)

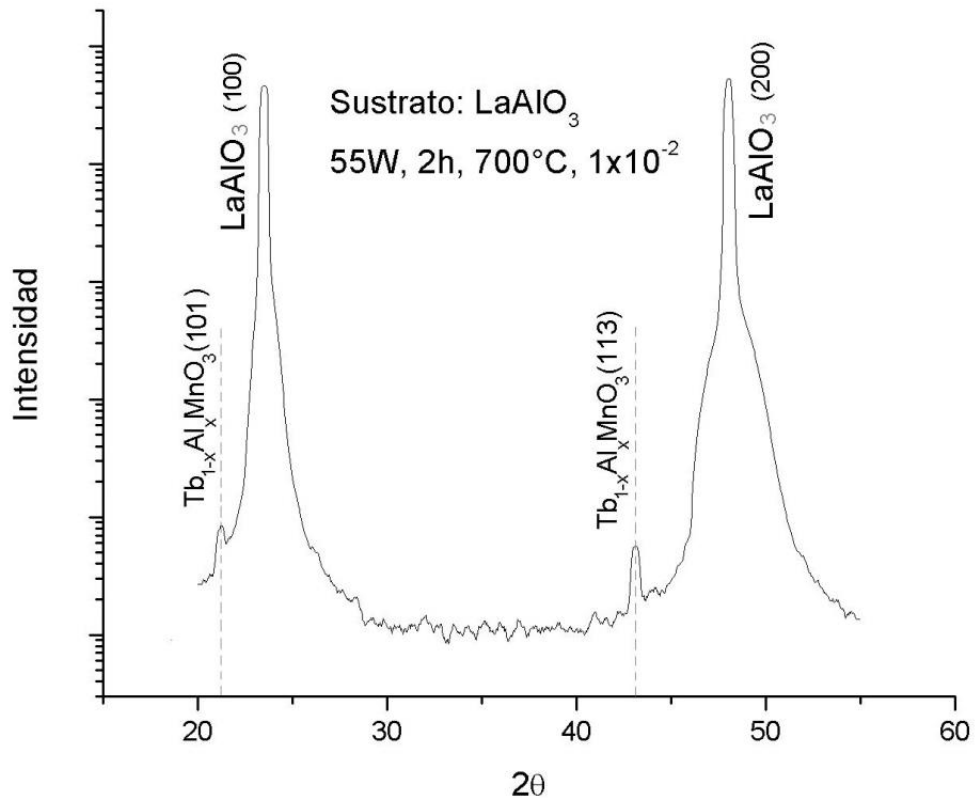


Figura 4.3.11: Difracción de rayos X de una película delgada de TbMnO_3 dopada con Al, sobre un sustrato de LaAlO_3 (100). ($t_{dep}=2h$; $P=55W$; $T_{Sustrato}=700^\circ\text{C}$; $P_{Argón}=1 \times 10^{-2}\text{mbar}$; $D_{Target-sust}=4\text{cm}$.)

Se fabricaron películas delgadas sobre sustratos de LaAlO_3 (100), con diferentes condiciones de crecimiento del sistema de sputtering RF. Donde se obtuvieron picos del sistema $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ alrededor de los mismos ángulos para todas las películas depositadas en los sustratos de LaAlO_3 , a pesar de cambiar las condiciones de crecimiento. De la Fig. 4.3.11 a la 4.3.14 se ve el pico $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ (113), pero también se presenta el $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ (101) en todas las películas solo que el ángulo de barrido presentado en las ultimas tres figuras esta entre $40^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Los picos (101) se presentan en la Fig. 4.3.15.

Se ve que los picos obtenidos sobre los sustratos de LaAlO_3 son diferentes a los picos sobre silicio y cuarzo, lo que esta relacionado con la orientación propia de cada sustrato, lo que favorece el crecimiento en ciertas direcciones preferenciales. Los picos más pronunciados de los difractogramas $\theta-2\theta$ analizados pertenecen a los sustratos.

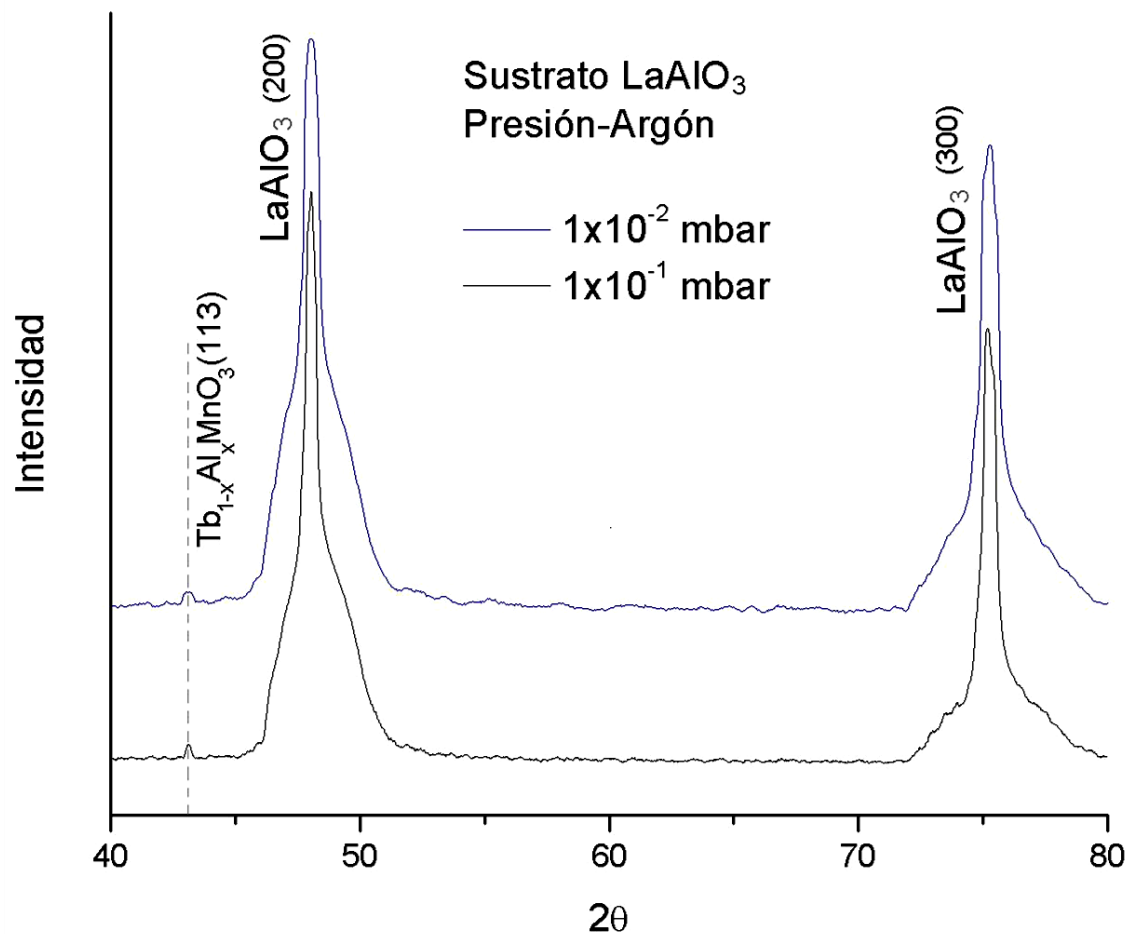


Figura 4.3.12: Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3(100)$, a diferentes presiones de argón: 1×10^{-2} mbar y 1×10^{-1} mbar ($t_{\text{dep}}=2\text{h}$; $P=55\text{W}$; $T_{\text{Sustrato}}=700^\circ\text{C}$; $D_{\text{Target-sust}}=4\text{cm}$.)

De las Fig. 4.3.12; 4.3.13 y 4.3.14 se comparan difractogramas por parejas de películas crecidas sobre LaAlO_3 variando sólo un parámetro de crecimiento. No se pueden observar cambios significativos en la estructura al variar estos parámetros, tampoco se observan bandas relacionadas con un crecimiento amorfo.

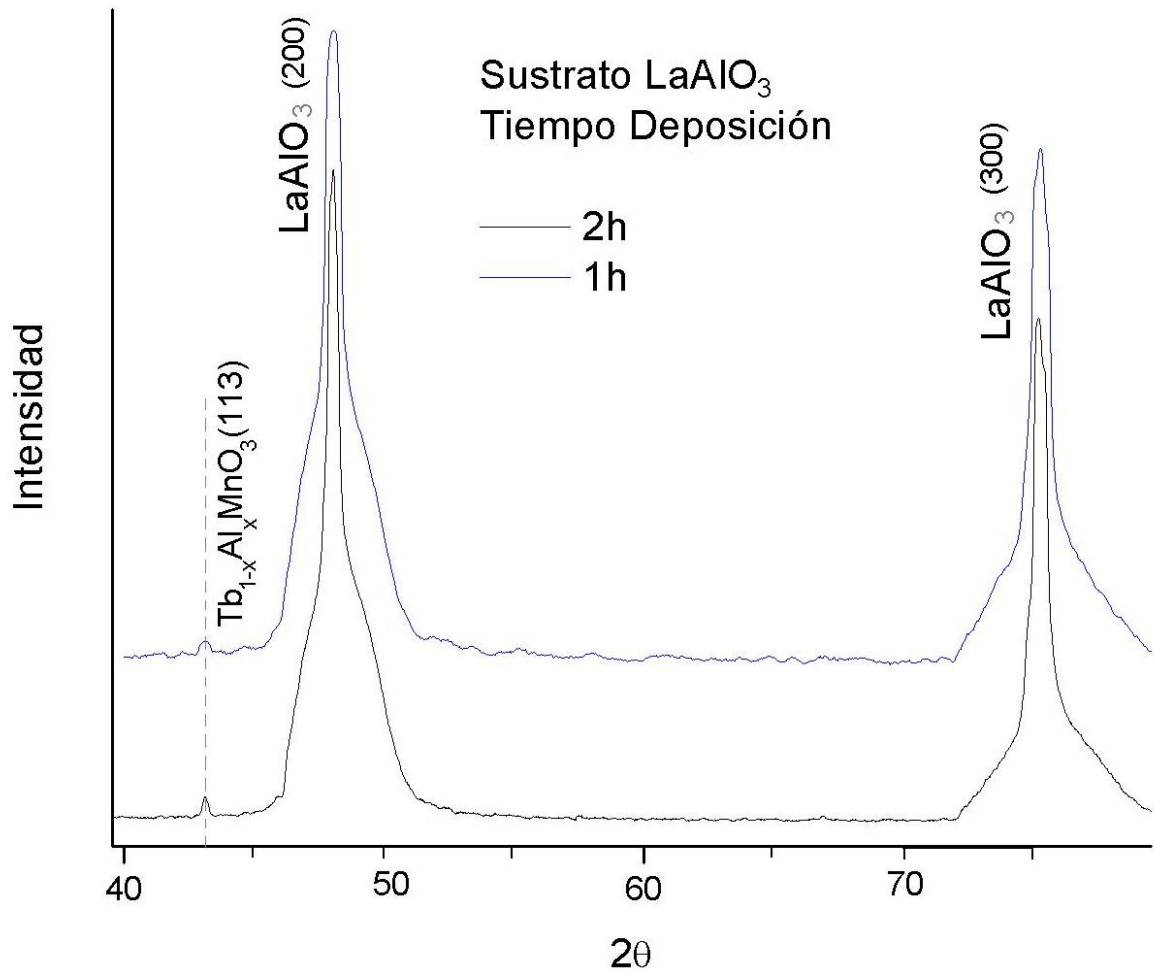


Figura 4.3.13: Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de LaAlO_3 (100), con diferentes tiempos de deposición: 1h y 2h ($t_{\text{dep}}=2\text{h}$; $P=55\text{W}$; $T_{\text{Sustrato}}=700^\circ\text{C}$; $P_{\text{argón}}=1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$; $D_{\text{Target-sust}}=4\text{cm}$.)

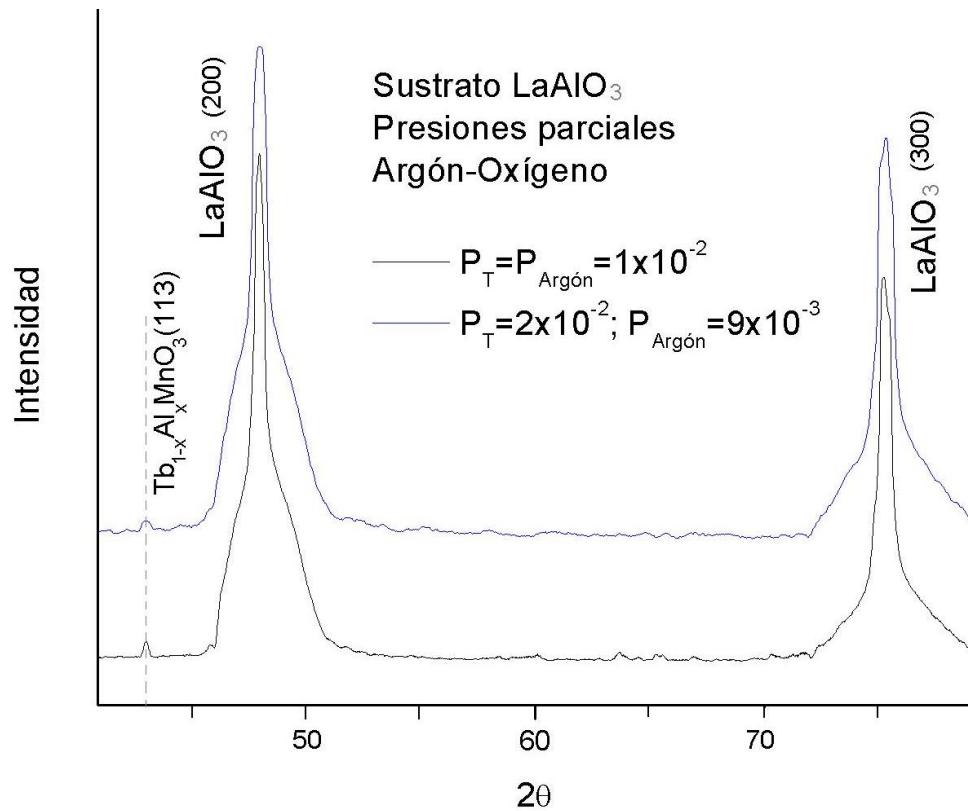


Figura 4.3.14: Difracción de rayos X de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al, sobre sustratos de LaAlO_3 (100), con y sin oxígeno ($t_{\text{dep}}=2\text{h}$; $P=55\text{W}$; $T_{\text{sustrato}}=700^\circ\text{C}$; $D_{\text{Target-sust}}=4\text{cm}$.)

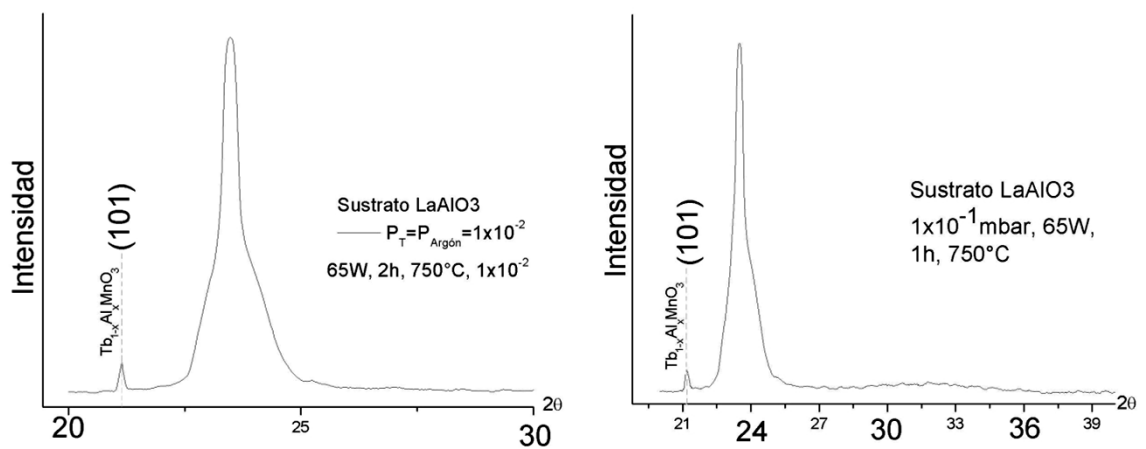


Figura 4.3.15: Picos (101) de las películas fabricadas en sustratos de LaAlO_3 , entre $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$

En la Fig. 4.3.16 se ve el difractograma de haz rasante a tres diferentes ángulos 0.3° , 0.5° y 3° para la película de TbMnO_3 crecida sobre LaAlO_3 , con baja potencia y temperatura (55W , $1 \times 10^{-2}\text{mbar}$, 2h , 700°C). Sólo se obtiene respuesta en 55° con un ángulo de incidencia de 0.3° que también se presenta en la película crecida sobre silicio, con $\phi=3^\circ$ Fig. 4.3.10.

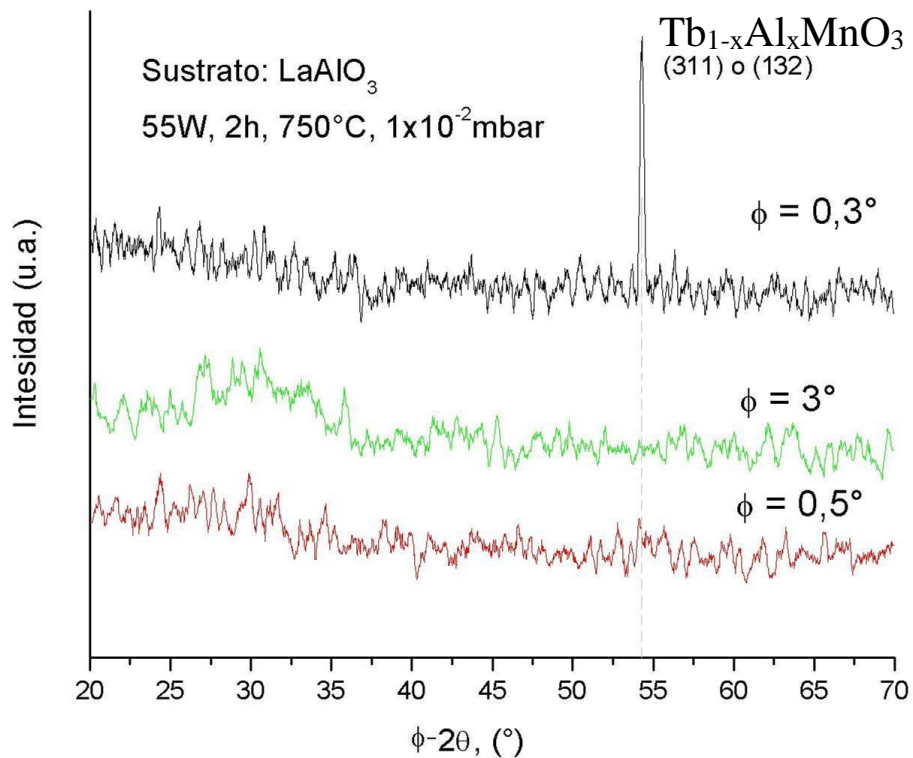


Figura 4.3.16: Difracción de rayos X- configuración: haz rasante con $\phi=0.3^\circ$, 0.5° y 3° , de la película delgada de TbMnO_3 dopada con Al, sobre $\text{LaAlO}_3(100)$.

Los picos que aparecen en los difractogramas de haz rasante no deben necesariamente aparecer en los DRX obtenidos, puesto que con la configuración de haz rasante se hace un mayor barrido de la película y en la configuración $\theta-2\theta$ domina la información del sustrato porque la medición es más profunda.

En las Fig. 4.3.17 y 4.3.18 se comparan los difractogramas de haz rasante correspondientes a las comparaciones de los patrones de DRX $\theta-2\theta$ de películas crecidas sobre LaAlO_3 de las figuras 4.3.12 y 4.3.13 respectivamente. Se presentan directamente los difractogramas haz rasante que presentaron respuesta, pero para todas las películas se hizo incidir la radiación de rayos x en ángulos $\phi=0.3^\circ$, 0.5° y 3° . Como resultado general se tiene un pico alrededor de 55° a pesar de variar las condiciones y a diferentes ϕ , por lo tanto este pico es característico del $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$.

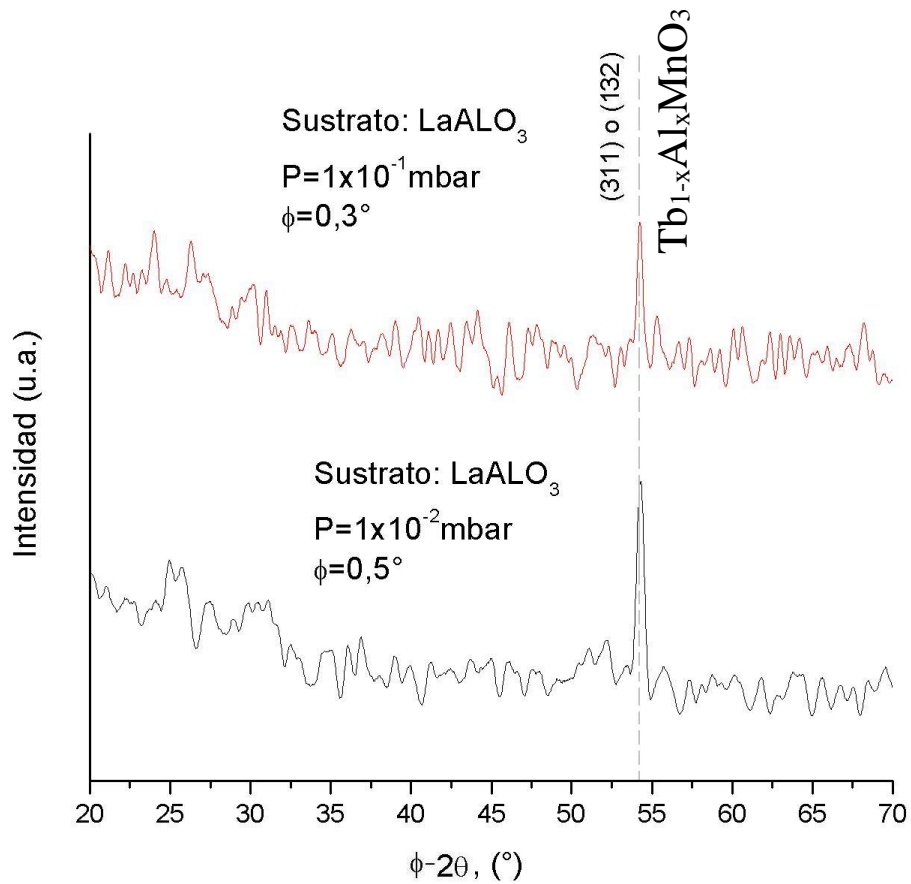


Figura 4.3.17: Comparación de patrones de rayos X- configuración haz rasante de películas delgadas de TbMnO_3 dopadas con Al sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3(100)$, crecidas con diferentes presiones de argón.

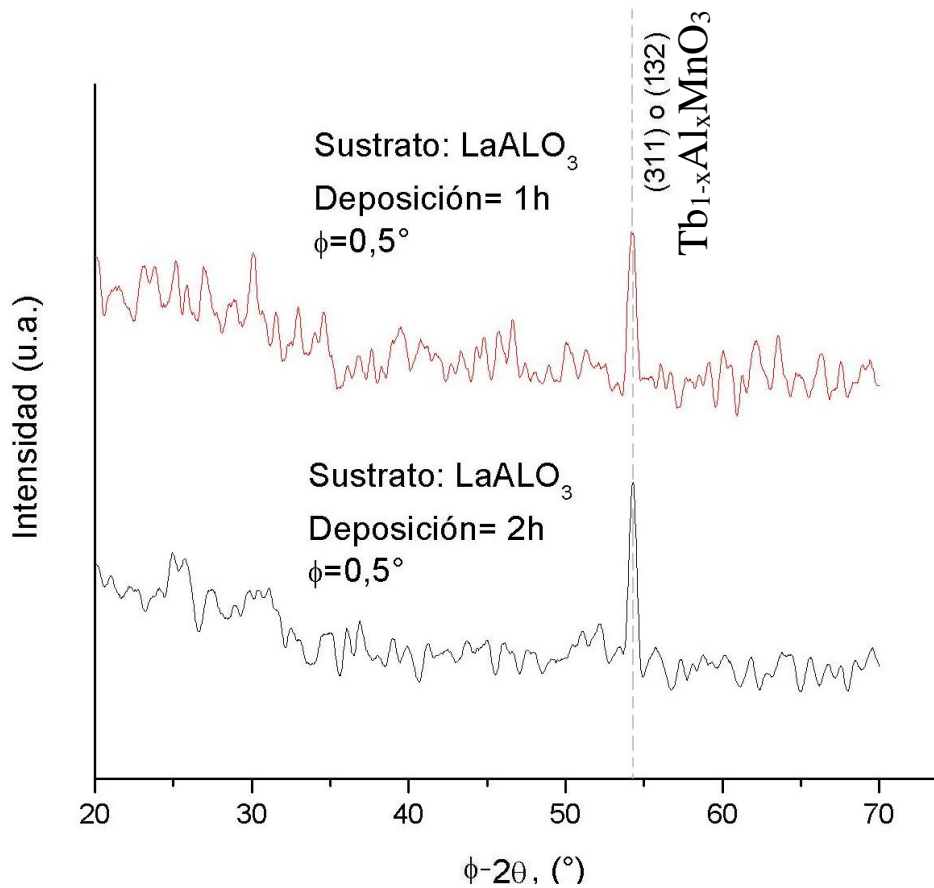


Figura 4.3.18: Comparación de patrones de rayos X- configuración haz rasante de películas delgadas de $TbMnO_3$ dopadas con Al sobre sustratos de $LaAlO_3(100)$, con diferentes tiempos de deposición.

En el difractograma de la Fig. 4.3.19 se ven los picos del sustrato $SrTiO_3$ (100), pero no se encuentran picos asociados con el sistema $TbMnO_3$ dopado con Al aunque si una gran cantidad de ruido en la línea base del patrón de difracción. Esto significa que la película no creció ordenadamente con las condiciones de crecimiento utilizadas para los otros sustratos, a pesar de que el sustrato tiene una orientación preferencial y que es la misma del sustrato $LaAlO_3$ (100).

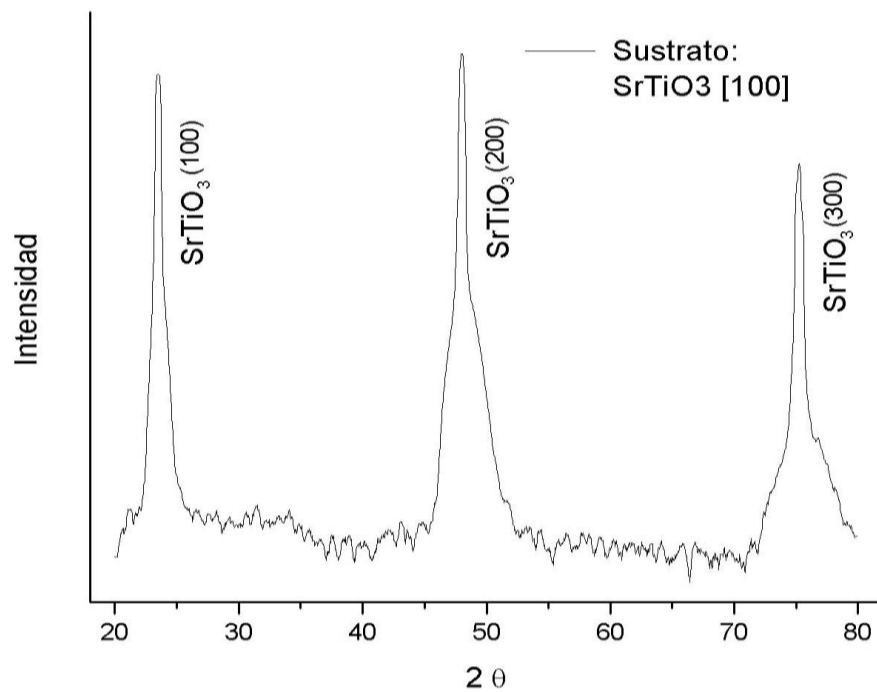


Figura 4.3.19: Difracción de rayos X de una película delgada de $TbMnO_3$ dopada con Al, sobre un sustrato de $SrTiO_3$ (100). ($t_{dep}=2h$; $P=65W$; $T_{Sustrato}=700\text{ }^\circ C$; $P_{Argón}=1 \times 10^{-1}\text{ mbar}$; $D_{Target-sust}=4cm$.)

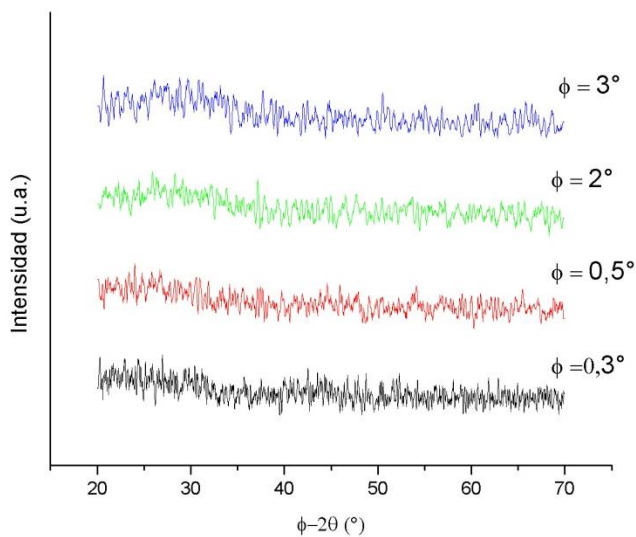


Figura 4.3.20: Difracción de rayos X- configuración: haz rasante con $\phi=0.3^\circ$, 0.5° , 2° y 3° , de la película delgada de $TbMnO_3$ dopada con Al, sobre $SrTiO_3(100)$.

Se observó que los difractogramas de haz rasante para las películas crecidas sobre Silicio y LaAlO_3 con diferentes condiciones de crecimiento presentaban el pico alrededor de los 55° , asociado con el plano (311) o (132), con diferentes ángulos rasantes, en unas condiciones aparecía con $\phi=3^\circ$ (Fig. 4.3.16); otras con $\phi=0.3^\circ$ o $\phi=0.5^\circ$ (Fig. 4.3.17) y quizá no se puede ver en los patrones de difracción intensidad vs. 2θ porque se solapa con los picos del sustrato que son muy intensos y están cerca de los 55° . En la Fig. 4.3.20 que presenta el DRX-haz rasante para la película de TbMnO_3 dopado con Al, no se encuentra ningún pico en particular, a pesar de intentar con un ángulo incidente adicional: $\phi=2^\circ$. Lo que puede corroborar que las condiciones necesarias para crecer películas delgadas sobre el sustrato de SrTiO_3 son diferentes a la de los otros sustratos utilizados.

4.3.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO DE LAS PELÍCULAS A TEMPERATURA AMBIENTE

De la figura 4.3.21 a la figura 4.3.24 se observa que la respuesta de la magnetización de las películas, crecidas sobre sustratos de LaAlO_3 y SrTiO_3 , es directamente proporcional con el campo magnético aplicado a temperatura ambiente. Adicionalmente, si se hace la linealización los datos obtenidos se puede determinar la susceptibilidad magnética a partir de la pendiente de la recta (Tabla 4.3.1 y 4.3.2), según los valores de susceptibilidad calculados (pequeños y positivos) se tiene que el material depositado presenta un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, este comportamiento es de esperar ya que el sistema TbMnO_3 en bloque, según los resultados obtenidos para este trabajo, presenta una transición de ordenamiento magnético pero a temperaturas cercanas y menores a los 50K.

No se observa una diferencia considerable en los valores de la susceptibilidad al aplicar un campo magnético paralelo y perpendicular, teniendo en cuenta que el ordenamiento magnético presenta valores de susceptibilidad mayores.

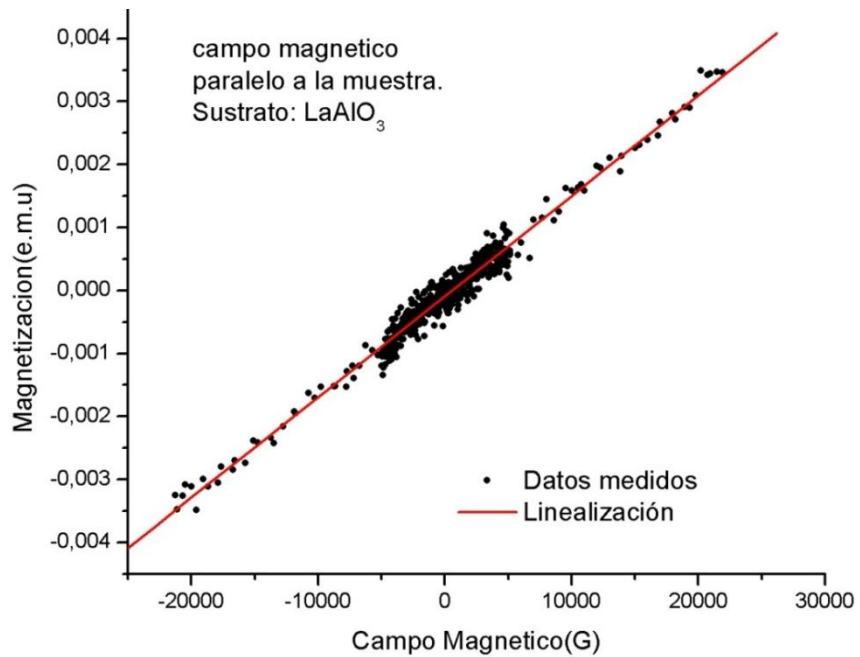


Figura 4.3.21: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado paralelo a una película de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ crecida sobre LaAlO₃.

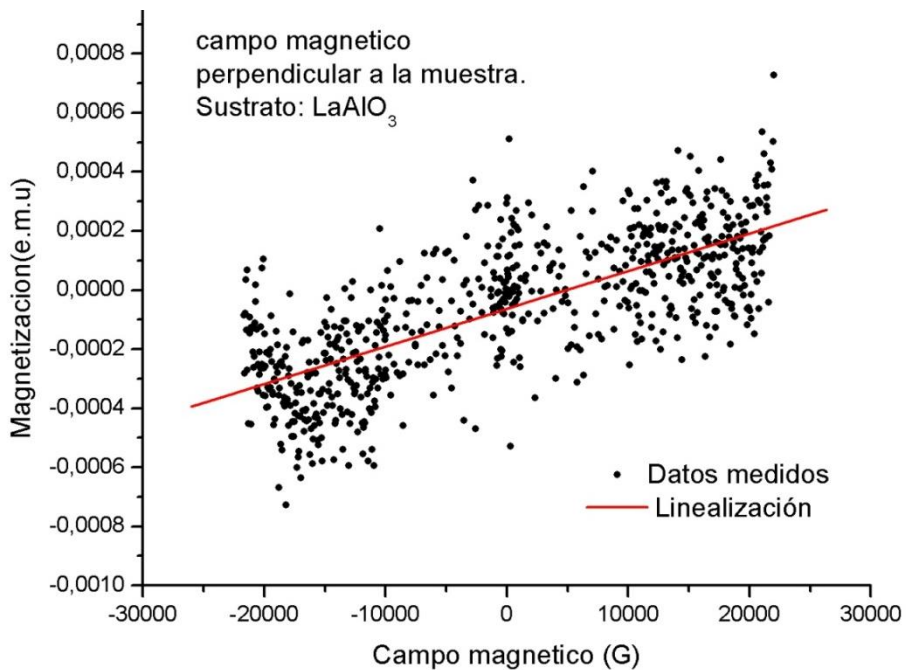


Figura 4.3.22: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado perpendicular a una película de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ crecida sobre LaAlO₃.

Tabla 4.3.1: Susceptibilidad magnética calculada de una película crecida sobre LaAlO₃.

Parámetro	Con campo paralelo	Con campo perpendicular
Pendiente (Susceptibilidad, emu/G)	$1,59624 \times 10^{-7}$	$1,27021 \times 10^{-8}$
Corte en el eje magnetización (Magnetización remanente, emu)	$-9,48787 \times 10^{-5}$	$-6,33375 \times 10^{-5}$

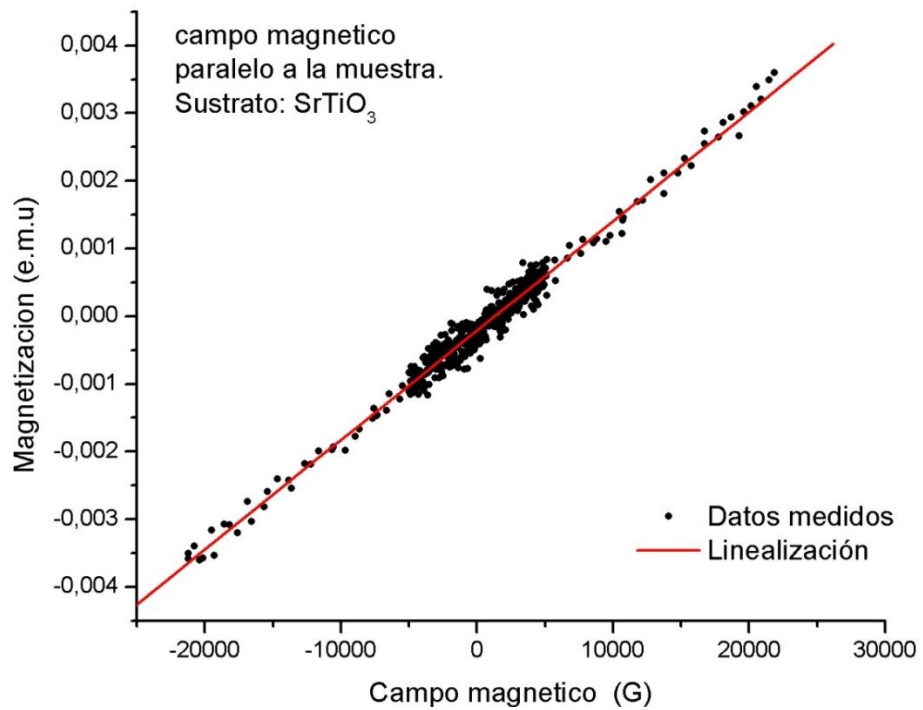


Figura 4.3.23: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado paralelo a una película de Tb_{1-x}Al_xMnO₃ crecida sobre SrTiO₃.

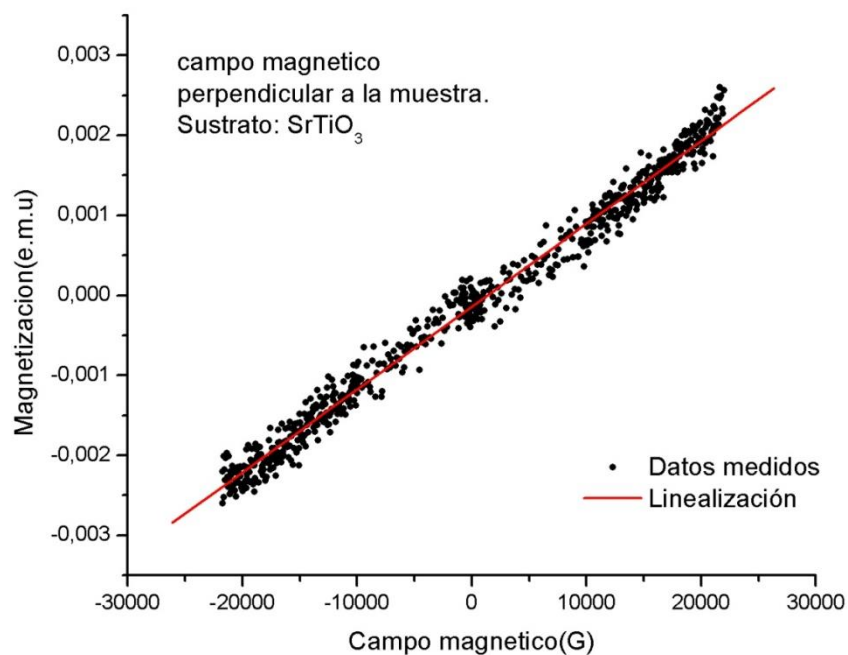


Figura 4.3.24: Medición, a temperatura ambiente, de la Magnetización vs. Campo magnético aplicado perpendicular a una película de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ crecida sobre $SrTiO_3$.

Tabla 4.3.2: Susceptibilidad magnética calculada de una película crecida sobre $SrTiO_3$.

Parámetro	Con campo paralelo	Con campo perpendicular
Pendiente (Susceptibilidad, emu/G)	$1,61653 \times 10^{-7}$	$1,03515 \times 10^{-7}$
Corte en el eje magnetización (Magnetización remanente, emu)	$-2,11027 \times 10^{-4}$	$-1,41523 \times 10^{-4}$

5. CONCLUSIONES

- Se fabricaron películas delgadas de TbMnO_3 dopado con aluminio por el método de pulverización catódica, magnetron sputtering RF, sobre sustratos de vidrio, cuarzo, silicio y LaAlO_3 , a partir de un target del material policristalino $\text{Tb}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- La película más delgada y con la superficie mas homogénea se obtuvo sobre un sustrato de LaAlO_3 , con una temperatura de sustrato de 750°C , presión de argón igual a 1×10^{-2} mbar, Distancia entre el target y el sustrato de 4 cm, y a una potencia de 65 W. La película tuvo un espesor de 1170 nm.
- Las películas crecidas del material TbMnO_3 dopado con aluminio presentan crecimiento en algunas direcciones preferenciales dependiendo del sustrato empleado. De acuerdo a los difractogramas de haz rasante en las películas de silicio y LaAlO_3 se crece el TbMnO_3 dopado con Al en una dirección preferencial entre las direcciones (311) o (132).
- Las películas delgadas crecidas sobre LaAlO_3 y SrTiO_3 presentaron un carácter paramagnético a temperatura ambiente.
- Las mediciones de $M(T)$ y $M(H)$ permitieron comprobar que el material policristalino TbMnO_3 puro y dopado con aluminio a diferentes concentraciones presenta un ordenamiento magnético de tipo ferrimagnético o antiferromagnético débil. El material $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ presentó un ordenamiento magnético del tipo ferrimagnético con una temperatura de Curie paramagnética cercana y menor a los 50 K.
- El aumento en la concentración de aluminio cambia progresivamente los parámetros de red y mejora las propiedades magnéticas del sistema $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ en bloque.
- El $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ sinterizado presenta una alta porosidad alrededor de $4 \mu\text{m}$, y una baja densificación respecto a la densidad teórica del material: 7.60 g/cm^3 .

TRABAJOS FUTUROS

1. Fabricar películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ por el método de pulverización catódica sputtering y a partir de un target de $Tb_{0.7}Al_{0.3}MnO_3$.
2. Determinar las condiciones de crecimiento para obtener una película con una mejor orientación preferencial.
3. Realizar caracterizaciones estructurales a las películas delgadas para determinar la presencia de enlaces entre el Terbio, el manganeso y el aluminio.
4. Caracterizar magnéticamente las películas delgadas fabricadas a temperaturas por debajo de los 50 K.
5. Realizar mediciones de polarización eléctrica en función del campo eléctrico.

REFERENCIAS

- [1] Ramesh R and Spaldin N. A. *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature materials. Vol 6. 2007
- [2] Eerenstein W, Mathur N D and Scott J F. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature* **442**, 759. 2006
- [3] Fiebig M. *Revival of the magnetoelectric effect*. *J. Phys. D* **38**, R123, 2005
- [4] Schmid H., *Ferroelectrics* 162 (1994) 317
- [5] N.A. Hill, *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* *J.Phys. Chem. B* 104, 6694-6709 (2000).
- [6] Ve.E. Wood. A. E, Austin, *Magnetoelectrics Interaction Phenomena in Crystal*, Gordon and Breach, London 1975.
- [7] Nicola A. Hill. Density. *Functional Studies of Multiferroic Magnetoelectrics*. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2002. 32: 1-37.
- [8] W.prellier, MP Singh and P Murugavel. *The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film*. *J. phys. Chem.. B.* vol. 104. No. 29
- [9] Yimin Cui, Rongming Wang, Jianqiang Qian. *Effect of cation addition on dielectric properties of TbMnO₃*. *Physics B.* 2007
- [10] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature* 426, 55 (2003).
- [11] Schlom, D.G. et al. *Oxide nano-engineering using MBE*. *Mater. Sci.Eng.* B87, 282-291 (2001)
- [12] Moulson A. J., Herbert J. M. (1990) *Electroceramics Materials-properties-applications*, Chapman and Hall. Reading, mass
- [13] Cullity B.D. *Introduction to magnetic materials*; Addison-Wesley. Reading, mass. (1972)
- [14] Heck C. *Magnetic Materials and their applications*, Butterworths, London (1974)
- [15] Smit J. and Wijin H. P. J. *Ferrites*, Philips technical library, (1959)
- [16] Kittel C., *Introduction to solid state physics*. Seventh edition. Jhon Wiley and sons. 415-480
- [17] Langevin P. "*Magnetisme et theorie des electrons*" *Annales de Chemie et de Physique* [8], 5, 70-127(1905)
- [18] Nagamiya T. Yosida K and Kubo R., "*Antiferromagnetism*", *advances in physics*, 4, 1-112.
- [19] Callister W.D. *Fundamentals of materials science and engineering*, Fith edition, John Wiley and Sons.
- [20] Overn, William M, *Sattus of planar film memory*, *IEEE trans. Magnetic*, 4, 308-312

- [21] Askeland D.R. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercera edición. International Thomson
- [22] Asher E, Rieder H, Schmid H and Stossel H 1966 J.Appl. phys. 37.1404
- [23] Smolensky G A, Isupov V A, Krainik N N, and Agranovskaya A I, 1961 ISV. Akad. Nauk sssr, ser fiz. 25 1333
- [24] Drovichev L A, Alshin B I, Tomashpolski Y V, and Venevtsev Y N, 1969 sov. Phys.-JETP 28 1123
- [25] Cai N, Zhai J, Nan C.W. Lon Y and Zhi Z 2003 phys. Rev. B 68 224103
- [26] Zeng M, Wan J. G., Wang Y, Yu H, Liu J-M, Jiang X. P. and Nan C. W. 2004 j. appl. Phys. 95 8069
- [27] Rossnagel S.M., Cuomo J.J., Westwood W.D. *Handbook of plasma processing technology* (1990)
- [28] B.A. Movchan and A.V. Demchishin, *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxide*. Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653 A969.
- [29] García J. A., Garcés J. A. *Efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂) crecidas por magnetron sputtering RF*. Universidad del Cauca, Colombia.
- [30] Osuna F. P. *Propiedades magnéticas y dieléctricas del multiferroico TbMnO₃ dopado con Al*. Universidad nacional autónoma de México. 2007
- [31] Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. Mc Graw Hill.
- [32] Cui Y, Zhang Liuwang, Xie G and Wang R. *Magnetic and transport and dielectric properties of polycrystalline TbMnO₃*. Solide state communications. 2006
- [33] Cui Y. *Decrease of loss in dielectric properties of TbMnO₃ by adding TiO₂*. Physica B. 2008
- [34] 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
- [35] Kharrazo S, Kundaliya D. C., Gosavi S. W. Kulkarni S.K. *Multiferroic TbMnO₃ nanoparticles*. Solid state communications. 2006
- [36] Yamasaki Y, Sagayama H, Goto T. *Electric Control of Spin Helicity in a Magnetic Ferroelectric*. Cond-mat, 2008
- [37] Cui Y, Wang C, Cao B. *TbMnO₃ epitaxial thin films by pulsed laser deposition*. Solide state communications. 2005