



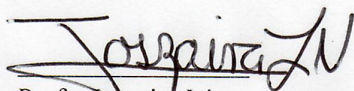
### VEREDICTO

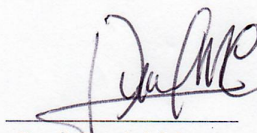
Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **Víctor Clarizio**, Cédula de Identidad **V-26040299**, bajo el título "**Resistencia Eléctrica en Películas de Sistemas Granulares Magnéticos**", a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de Licenciado en Física, dejan constancia de lo siguiente:


1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 22 de Octubre de 2019, a las 9:00 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo **APROBADO** por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 22 días del mes de Octubre de 2019, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinador del jurado el tutor del Trabajo Especial de Grado, Prof. Carlos Rojas.

Firma del jurado evaluador:

  
Prof. Joszairá Lárez  
UCV

  
Prof. Daniel Macero  
UCV

  
Prof. Carlos Rojas  
UCV



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA



**RESISTENCIA ELÉCTRICA EN PELÍCULAS  
DE SISTEMAS GRANULARES MAGNÉTICOS**

Trabajo Especial de Grado presentado por  
Victor Clarizio  
ante la Facultad de Ciencias de la  
Ilustre Universidad Central de Venezuela  
como requisito parcial para optar al título  
de: **Licenciado en Física**  
Con la tutoría de: Prof. Carlos Rojas

Octubre-2019  
Caracas-Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA



**RESISTENCIA ELÉCTRICA EN PELÍCULAS  
DE SISTEMAS GRANULARES MAGNÉTICOS**

Trabajo Especial de Grado presentado por  
Victor Clarizio  
ante la Facultad de Ciencias de la  
Ilustre Universidad Central de Venezuela  
como requisito parcial para optar al título  
de: **Licenciado en física**  
Con la tutoría de: Prof. Carlos Rojas

Octubre-2019  
Caracas-Venezuela



Caracas, 6 de Octubre de 2019

Consejo de la Escuela de Física  
Facultad de Ciencias  
Universidad Central de Venezuela

Estimados miembros del Consejo de Escuela

Reciban un cordial saludo. Conforme a lo establecido en el artículo 13 de la "Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV" les remito como archivo pdf la monografía de TEG del estudiante **Victor Clarizio, CI: 26040299, titulado Resistencia Eléctrica en Películas de Sistemas Granulares Magnéticos**, la cual he revisado y considero listo para su evaluación por parte del jurado.

Agradeciendo la consideración que sirvan perstar a la presente, me despido atentamente,



Dr. Carlos Rojas (tutor)  
Dpto. De Física  
Fac. Ciencias, UCV







Antes de empezar mi carrera universitaria, deseaba con todas mis ganas estudiar ingeniería mecánica. Sin embargo, fui admitido en la Facultad de Ciencias en la licenciatura de física. Muchos compañeros de semestres avanzados me decían, de manera algo hilarante, que me enamoraría de la carrera. Con cada semestre me di cuenta de que no podían estar más acertados, y que estaba justo donde debía.

Agradezco a mi tutor, el Dr. Carlos Rojas, por ser mi guía y mi mentor en este capítulo de mi vida universitaria. Los conocimientos que con su ayuda he adquirido los considero invaluable, y formarán parte de mi vida de ahora en adelante.

Agradezco a todas esas personas que, sin decir siquiera una palabra, me apoyaron incondicionalmente en mi decisión de convertirme en científico, así como a esas otras que me sirvieron de guías en mi camino a lo largo de la carrera.

Agradezco a mis padres, a mi hermano, y a mis amigos más cercanos por enseñarme el valor de una buena compañía y de un abrazo oportuno.

Agradezco lo bueno, lo amargo, lo complicado y lo mágico; agradezco cada experiencia que forjó mi criterio como persona y como hombre de ciencia. Llego a este punto siendo fiel creyente de que como científico me sentiría incompleto si no parto de lo humanista, entendiendo que el trayecto habría sido menos llevadero de no ser por ese conjunto invaluable de personas que mantuvieron firme su estima y fe en mi.

Por todo, gracias a todos.

Mediante la técnica de pulverización catódica se elaboraron películas de aleaciones depositadas sobre sustratos de vidrio. Las aleaciones binarias se elaboraron a partir de cátodos mixtos de los dos componentes, preparados a partir de placas metálicas de los elementos puros, exponiendo diferentes áreas relativas y usando Argón como gas de trabajo. Se prepararon seis muestras, con tres pares de aleaciones de  $Fe/Au$  de composición variable a partir de cátodos mixtos con relaciones de área:  $A_{Fe}/A_{Au} = 10.42$ ,  $A_{Fe}/A_{Au} = 16.40$  y  $A_{Fe}/A_{Au} = 33.20$ . Simultáneamente, las películas también fueron depositadas sobre sustratos de Si, para ser caracterizadas en cuanto a su morfología, espesor y composición, mediante Microscopía Electrónica de Barrido Analítica (MEB-EDX). Para ello se usó el Microscopio JEOL JSM-6390 con un analizador INCA X-Sight del Centro de Ingeniería de Superficies de la Universidad Simón Bolívar. Una vez elaboradas las muestras, se les somete a tratamiento térmico a tres de ellas con diferentes composiciones, a una temperatura de  $300^{\circ}C$  durante 15 minutos, esto con la intención de promover la difusión de los átomos y producir nanocristales de hierro embebidos en la matriz de oro. Posterior al tratamiento térmico dado a estas tres películas, todas fueron caracterizadas en cuanto a su resistividad con la Fuente-Multímetro Modelo 2400 - Keithley, haciendo uso de un dispositivo diseñado para contener las películas y medir su resistencia laminar por el "método de las cuatro puntas", suministrando corriente DC al sistema y midiendo la caída de potencial producida simultáneamente. Para estudiar las variaciones magneto-resistivas de las películas, se utilizó un electroimán con una corriente de  $1.5A$  que genera un campo magnético uniforme y constante de  $6.5kG$ , de tal manera que sea de fácil manipulación y que las corrientes puedan ser aplicadas perpendicularmente al mencionado campo. A las muestras ya sometidas a tratamiento térmico, se les dio otro, de 120 minutos a  $300^{\circ}C$ , siendo también caracterizadas en cuanto a su resistividad. Los resultados de dicha caracterización muestran que las películas poseen una estructura columnar, con espesores entre los 250nm y 350nm y composiciones atómicas  $Au_{88\%}Fe_{12\%}$ ,  $Au_{83\%}Fe_{17\%}$  y  $Au_{74\%}Fe_{26\%}$  respectivamente. Los resultados de la caracterización resistiva indicaron un incremento en la resistencia eléctrica conforme la cantidad de hierro aumentaba, y una disminución de la misma cuando aumentaba el tiempo en el que la muestra se sometió al tratamiento térmico.

Índice de Figuras	5
Índice de Tablas y Gráficas	7
Introducción	8
Objetivo General	10
Objetivos Específicos	10

## **Capítulo 1**

### **Marco Teórico: Definiciones y fenomenología**

1.1 Películas delgadas depositadas sobre sustratos	11
1.2 Metales termodinámicamente inmiscibles	20
1.3 Aleaciones en equilibrio meta-estable	20
1.4 Resistencia laminar	22
1.5 Técnicas experimentales para la medición de resistencia laminar	24
1.6 Propiedades magnéticas de los sólidos	26
1.7 Anisotropía magnética	34
1.8 Magneto-resistencia / el Modelo de Mott de las dos corrientes	35

## **Capítulo 2**

### **Marco Metodológico: Descripción de los equipos**

2.1 Pulverizador catódico (Sputtering)	40
2.2 Microscopio Electrónico de Barrido con EDX	45
2.3 Fuente-Multímetro Keithley 2400	49
2.4 Montaje experimental para la medición de magneto-resistencia	53

<b>Capítulo 3</b>	
<b>Marco Metodológico: Proceso experimental</b>	
3.1 Preparación de los substratos de vidrio	58
3.2 Elaboración de las películas de Fe/Au por pulverización catódica	60
3.3 Tratamiento térmico de las películas	65
3.4 Utilización del montaje para la medición de magneto-resistencia	67
3.5 Caracterización morfológica y composicional con el MEB/EDX	69
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Resultados y Discusión</b>	71
<b>Conclusiones</b>	78
<b>Bibliografía</b>	79

*Palabras clave:* Películas delgadas, Magneto-resistencia, Resistencia laminar, Pulverización catódica, MEB/EDX.

---

• Figura 1.1. Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas mediante las técnicas de deposición en fase vapor[1]	14
• Figura 1.2. Modos de crecimiento[1]	16
• Figura 1.3. Esquema de la morfología en cada una de las zonas	19
• Figura 1.4. Diagrama de las geometrías de (izq) Resistencia Volumétrica y (der) Resistencia Laminar	23
• Figura 1.5. Cargas en movimiento a través de un dispositivo LED	25
• Figura 1.6. Esquema del método de las cuatro puntas	27
• Figura 1.7. Magnetización en función de la temperatura en un material ferromagnético	30
• Figura 1.7. Crecimiento preferencial de los dominios magnéticos	31
• Figura 1.8. Comparación de los momentos magnéticos entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético	32
• Figura 1.9. a) Material magnético con multidominios. b) Partículas magnéticas monodominio en un material no magnético	33
• Figura 1.10. Comportamiento del campo coercitivo de un material super-paramagnético	35
• Figura 1.11. Curvas de magnetización del hierro	36
• Figura 1.12. Magneto-resistencia en sistemas granulares	39

---

• Figura 1.13. Canales de conducción de la corriente	40
• Figura 2.1. Esquema de la configuración electrónica del Pulverizador Catódico con Magnetron	43
• Figura 2.2. Pulverizador Catódico QUORUM Q150RS	46
• Figura 2.3. Componentes del Espectrómetro EDX	47
• Figura 2.4. Espectro EDX de una muestra patrón de Cobre	49
• Figura 2.5. Panel frontal de la Fuente-Multímetro Keithley	52
• Figura 2.6. Conexiones del método de cuatro puntas	53
• Figura 2.7. Cableado fuente-portamuestras	54
• Figura 2.8. Esquema del porta-muestras	56
• Figura 2.9. Contactos del porta-muestras	56
• Figura 2.10. Porta-muestras	57
• Figura 2.11. Esquema de la fuente de campo magnético	58
• Figura 3.1. Banco cortador con punta de diamante	59
• Figura 3.2. Substrato de vidrio	60
• Figura 3.3. Substratos de vidrio lavados	61
• Figura 3.4. Pulverizador Catódico QUORUM Q150RS	62

- 
- Figura 3.5. Cátodos mixtos colocados en el pulverizador 64
  - Figura 3.6. Horno utilizado para el tratamiento térmico 67
  - Figura 3.7. Montaje para el tratamiento térmico 67
  - Figura 3.8. Montaje para la medición de magneto-resistencia 68
  - Figura 3.9. Montaje para la medición de espesores de películas 71
  - Figura 4.1. Imagen de electrones secundarios de la vista superior de las películas de Fe/Au 72
  - Figura 4.2. Imagen de electrones secundarios de la sección transversal de las películas de Fe/Au 73

• Gráfica 1.1. Esquema del estado meta-estable	22
• Tabla 1.1. Zonas de crecimiento de capa según Movcham y Demchysim[1] ( $T_m = T_{fus}$ )	18
• Tabla 3.1. Descripción de los cátodos mixtos	65
• Tabla 3.2. Composición atómica de Fe y Au sobre el substrato	67
• Gráfica 3.1 Curva de calibración H(i)	70
• Gráfica 4.1. Espectros de rayos-X de las muestras estudiadas	75
• Tabla 4.1. Picos de rayos-X característicos	75
• Gráfica 4.2. %Fe vs Relación de áreas (C)	76
• Tabla 4.2. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 1 (12%Fe)	77
• Tabla 4.3. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 2 (17%Fe)	77
• Tabla 4.4. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 3 (26%Fe)	77

Las películas delgadas depositadas sobre sustratos constituyen sistemas físicos de gran interés por la gran diversidad de aplicaciones tecnológicas en las que son utilizadas, las cuales abarcan funciones tales como las decorativas, protectoras, ópticas, aislantes y las de servir como medios de grabación y de lectura de información.

Existe un interés especial en las películas constituidas por aleaciones y compuestos, pues las variaciones en su composición y espesor permiten estudiar un mayor número de propiedades, las cuales pueden conducir a un mayor número de posibles aplicaciones. Entre los métodos físicos de elaboración de películas se destaca por su versatilidad el de Pulverización Catódica DC, en el que los átomos que constituirán la película se extraen de un blanco o cátodo sólido por bombardeo con iones de Argón, pasando de la fase sólida a la fase vapor, para ser luego depositados sobre un sustrato que se interpone en su camino. En el caso de aleaciones, comúnmente se utiliza un cátodo cuya composición es la misma de la aleación buscada como película, lo que implica adquirir o fabricar un cátodo para cada composición deseada, lo que puede resultar muy costoso y consumir demasiado tiempo. Con el interés de ganar versatilidad en la elaboración de películas de aleaciones, con los mismos elementos químicos constituyentes pero con diferente composición, decidimos ensayar con cátodos mixtos, formados por placas de los metales puros, con diferentes áreas expuestas al bombardeo. Se utilizaron entonces blancos mixtos compuestos por hierro y oro para generar aleaciones del tipo inmiscibles sobre los sustratos de vidrio previamente tratados para evitar toda impureza en las muestras.

La combinación en un solo instrumento de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la Espectroscopía de Emisión de Rayos-X por Dispersión de Energías (EDX) constituye una técnica bastante utilizada para la micro-caracterización de materiales en cuanto a morfología y composición. En un MEB convencional la máxima penetración del haz de electrones en la muestra puede variar desde aproximadamente  $1\mu m$  en metales pesados como el Au hasta unos  $8\mu m$  en metales livianos como el Al. En el caso de aleaciones cuya composición es homogénea dentro del volumen sondeado por el haz, existen métodos de cuantificación ampliamente aceptados y normalmente usados, incluidos en los programas de análisis adquiridos con el espectrómetro. No es este el caso cuando la muestra no

es homogénea, como cuando se tiene una película delgada de espesor sub-micrométrico, depositada sobre un substrato grueso y el espectro contiene señales características tanto de la película como del substrato.

Una vez elaboradas las películas de aleaciones binarias con diferentes proporciones de hierro y oro, se sometieron a tratamiento térmico la mitad de las muestras para promover el proceso de difusión atómica entre los átomos de hierro y así generar partículas magnéticas embebidas en una matriz no magnética, como lo es el oro.

La resistencia laminar es una propiedad muy importante en las películas, que determina la dificultad del paso de la corriente eléctrica a través de las mismas. Ahora bien, existen diversos métodos para determinar la resistencia laminar en una película, pero el que resulta más conveniente en términos geométricos y simpleza matemática es el *método de las cuatro puntas colineales*. Más aún, como las muestras con las que trabajaremos poseen partículas magnéticas embebidas en un material no magnético se constituye un sistema super-paramagnético, lo cual es una característica indispensable para encontrar magneto-resistencia gigante.

**OBJETIVO GENERAL**

Determinar por medio de la *técnica de las cuatro puntas* la resistencia eléctrica, en presencia y en ausencia de campo magnético, en películas compuestas por una matriz de oro con partículas de hierro embebidas en ella.

**OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1 Elaborar películas de Fe/Au sobre sustratos de vidrio mediante pulverización catódica de blancos mixtos con diferentes áreas relativas para formar con ellas sistemas granulares mediante un posterior tratamiento térmico.
- 2 Diseñar y construir un montaje experimental para medir de manera simple y cómoda la resistencia eléctrica y magneto-resistencia en películas.
- 3 Caracterizar una selección de los sistemas elaborados y determinar sus propiedades resistivas, así como su morfología y composición.

## Marco Teórico: Definiciones y fenomenología

### 1.1 Películas delgadas depositadas sobre substratos

El vocablo de "película" proviene del latín *pellicŭla* (diminutivo de *pellis*, piel), "pielecita", "piel de la fruta". Al objeto que está recubierto por la película lo denominamos substrato y a la capa que sobre él se deposita la denominamos ya sea "película delgada", si su espesor va desde una monocapa hasta  $1\mu m$ [1] o "recubrimiento", si su espesor va desde  $1\mu m$  hasta  $1mm$ . En un MEB la máxima energía del haz de electrones es de unos 30 keV, lo que hace que el haz pueda penetrar hasta una profundidad de aproximadamente  $1\mu m$  en metales pesados como el Au, por lo que si queremos detectar señales de Rayos-X provenientes del substrato debemos limitar a este valor el espesor de las películas de aleaciones con número atómico promedio  $< 80$ .

La formación de las películas delgadas desde una fase de vapor depende de diversos parámetros tales como la naturaleza, orientación cristalográfica, temperatura y polarización del substrato, la naturaleza de los átomos a ser depositados, su energía cinética, la presión y temperatura de la fase gaseosa y la separación fuente-substrato. Para comprender el proceso de formación de la película debemos considerarlo desde el momento en que el primer átomo llega al substrato y la serie de etapas que se dan a nivel microscópico tales como la adsorción y posterior difusión superficial, la nucleación, el crecimiento de los núcleos formados, la formación de una capa continua, etc[1]. El desarrollo de cada etapa depende de la etapa previa y también de los parámetros de deposición.

Tomando en cuenta todas las etapas se puede, en principio, determinar la morfología y la estructura de la película formada. A pesar de que los materiales a utilizar y los métodos de deposición sean diferentes, los mecanismos de formación y crecimiento son muy similares.

Una forma muy simple para iniciar la explicación de la formación de películas delgadas, es con la condensación de un gas o vapor sobre una superficie. Aunque consideramos que es un fenómeno simple, en realidad es muy complejo, siendo un proceso termodinámico donde se suceden distintas etapas microscópicas, que comienzan con la llegada a la superficie del substrato de los átomos del vapor para la formación de pequeñas estructuras de forma no necesariamente ordenada a las que se les llama núcleos de crecimiento, que van a determinar la morfología y cristalinidad de la película. En el proceso de formación, cada uno de los átomos que va llegando a la superficie interacciona con los otros que se encuentran de forma individual o que ya son parte de los núcleos de crecimiento, habiendo entre ellos un intercambio de energía, permitiendo que los átomos se difundan en la superficie y sean adsorbidos en posiciones definidas. Este proceso se va repitiendo a medida que transcurre el tiempo durante el que continúa el proceso de deposición de los átomos.

En la Figura 1.1 se esquematizan las principales etapas presentes en la formación de una película delgada, las cuales resumimos de la siguiente manera:

- Llegada y acomodo de los átomos sobre la superficie.
- Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie.
- Difusión superficial de los átomos sobre la superficie.
- Nucleación, con formación de agregados atómicos.
- Crecimiento de la película.

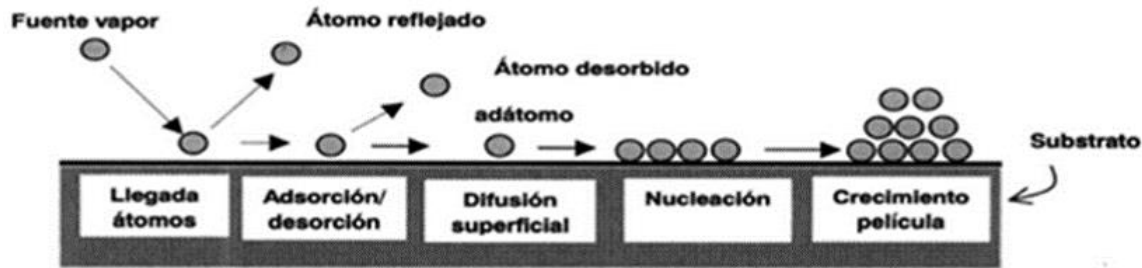


Figura 1.1. Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas mediante las técnicas de deposición en fase vapor[1]

Ahora bien, al llegar los átomos a la superficie del sustrato, dependiendo de su energía y tipo de interacción adsorbato/adsorbente, puede ocurrir desde su fijación en la superficie hasta el choque elástico del átomo con el sustrato (átomo desorbido). En los distintos métodos de formación de películas la velocidad de deposición varía; así por ejemplo en los casos de deposición química y evaporación térmica su velocidad es del orden de los  $0.14\text{nm}/\text{seg}$ , mientras que en el caso del pulverizador catódico es de mayor magnitud, del orden de  $1$  a  $8\text{nm}/\text{seg}$ , y podemos considerar que a las velocidades con las que inciden los átomos no se va a modificar ni alterar la superficie del sustrato, sino que su energía cinética es transmitida a los átomos que se encuentran en la superficie, transformándose en calor [1].

En el proceso de llegada y de acomodo de los átomos, pueden ocurrir dos casos extremos de interacción; el primero es cuando la energía de llegada del átomo a la superficie es muy pequeña, pudiendo el átomo salir de la superficie, fenómeno al que se le llama reflexión especular. El segundo caso es cuando su energía es lo suficientemente alta como para que se dé una difusión superficial, quedando el átomo adsorbido sobre la superficie en un sitio energéticamente favorable.

La adsorción es el proceso por el cual un átomo o molécula se adhiere a la superficie de un sólido. Es un fenómeno esencialmente bidimensional y se debe a la fuerza de atracción resultante de discontinuidades en la estructura. En consecuencia la adsorción hace que disminuya la energía libre.

Como mencionamos al principio, los átomos o moléculas al llegar a la superficie, debido a su energía cinética, generan vibraciones en los átomos de la red cristalina de la superficie y parte de esa energía se transforma en calor. El proceso de adsorción procede hasta tanto la energía haya llegado hasta su mínimo. Cuando todos los sitios del substrato están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas produce fuerzas contrarias, la adsorción llega a su equilibrio. Esto constituye un fenómeno dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción. El proceso de desorción puede ocurrir por distintas razones, cuando la energía de adsorción es pequeña en comparación con su energía cinética, por el aumento de la temperatura del proceso, etc. Cuanto mayor es el valor de la energía de adsorción y menor es la temperatura de la red (menor energía de vibración de la red), menor es la frecuencia de desorción siendo mayor el tiempo medio de residencia. La energía de adsorción depende de diversos factores, relacionados sobre todo con el tipo de enlace entre el átomo y el substrato y/u otros átomos (cuando se adsorbe sobre capas ya formadas) [1].

Ahora, es necesario hablar de la nucleación y los primeros estadios de crecimiento en una película delgada. Los núcleos de crecimiento pueden estar constituidos por átomos individuales o por pequeñas agrupaciones de átomos, dependiendo de los parámetros que se encuentren en el proceso. En condiciones dadas de deposición, como temperatura, tasa de deposición, presión de los gases en la cámara, etc., los factores más importantes que controlan la cinética de formación de los núcleos son la naturaleza y el estado de la superficie, así como las energías de adsorción de los átomos a la superficie [1]. Existen tres modos de crecimiento, dependiendo de los valores relativos entre la energía de enlace adátomo-adátomo,  $E_{enl}$ , y la energía de enlace de los átomos a la superficie,  $E_{ads}$ . A continuación, se muestra en la Figura 1.2 la representación esquemática de los modos de crecimiento:

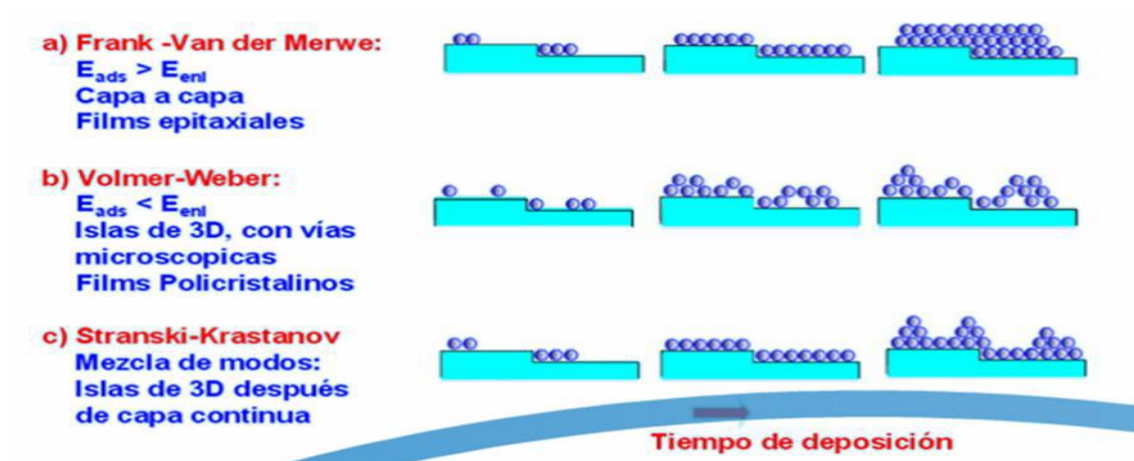


Figura 1.2. Modos de crecimiento[1]

- a) **Modo de Frank-Van der Merwe** ( $E_{ads} > E_{enl}$ ): Este modo prevalece cuando el material depositado y el sustrato presentan un tipo de enlace y una estructura cristalina similar. Los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden de forma homogénea en toda la superficie, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de monocapa en monocapa. Este modo de formación de capas está favorecido en sistemas epitaxiales cuando la interacción entre el sustrato y los átomos de la película es favorable, es decir, cuando la energía interfacial es baja y al mismo tiempo el desajuste de la red cristalina al pasar del sustrato a la película es pequeño. Las películas resultantes del mecanismo de Frank van der Merwe son cristalinas, con superficies atómicamente planas, con la misma orientación cristalina del sustrato. Si la capa depositada y el sustrato tienen la misma estructura cristalina, es decir son isomorfos, el desajuste de red es pequeño y el crecimiento se realiza como si se tratase de un mismo cristal.
- b) **Modo de Volmer-Weber** ( $E_{ads} < E_{enl}$ ): Al tener una energía de adsorción baja, los átomos que alcanzan la superficie tienden a difundirse sobre ella, interaccionando más entre sí que con el sustrato y dando lugar a pequeños núcleos de crecimiento. El crecimiento se inicia a partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que

coalescen para acabar formando una capa continua. Este es el modelo más frecuente y ocurre cuando la película y el sustrato están formados por materiales muy diferentes.

- c) **Modo de Stranski-Krastanov:** Se forman una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas. Este tipo de formación está dado por las tensiones originadas durante el crecimiento como consecuencia de las diferencias entre los parámetros de red del sustrato y del material depositado.

Una vez que las islas coalescen y se forma una capa continua del material depositado sobre el sustrato, los átomos que van llegando a la nueva superficie se incorporan a la microestructura de la capa mediante procesos de adsorción y de difusión superficial, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión de los adátomos a lo largo de las fronteras de grano o bien hacia el interior de los mismos, para llenar los poros y las vías que se hayan formado en la película en crecimiento. Estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas, siendo activados térmicamente. Sin embargo las correspondientes energías de activación suelen ser más elevadas que las de difusión superficial.

Empíricamente se ha demostrado que todas las energías que intervienen en el proceso se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión del material que forma la capa. Esto quiere decir, que los materiales con temperatura de fusión alta son los que tienen energías de activación más elevadas en cada uno de los procesos mencionados. Además, según sea la temperatura del proceso de deposición, predominará uno u otro de los mecanismos de nucleación y crecimiento citados. Así, a temperaturas bajas predomina la difusión superficial, mientras que si el depósito se obtiene a temperaturas más elevadas los procesos dominantes pueden ser la desorción, la difusión a lo largo de las fronteras de grano o hacia el interior, en orden creciente de temperatura.

Cada uno de estos mecanismos, a su vez, determina el modo de crecimiento, por lo que es lógico esperar que la morfología y estructura de las capas, y por lo tanto sus propiedades, dependan en última instancia de la relación  $T/T_{fus}$ , (donde  $T$  es la temperatura del sustrato y  $T_{fus}$  es la temperatura de fusión del material depositado) independientemente de la naturaleza del material que se está depositando.

Las micro-estructuras formadas en el crecimiento de las películas van a depender de la relación mencionada en el párrafo anterior, lo que constituye el llamado modelo de Movcham y Demchysim, o modelo MD, que fue desarrollado en 1968, donde se considera la evolución de la micro-estructura en las capas obtenidas por evaporación térmica al vacío a diferentes valores de la relación  $T/T_{fus}$ [1]. Este modelo clasifica la estructura en cuatro tipos de zonas, como se recoge en la Tabla 1.1, lo cual se esquematiza en la Figura 1.3.

Zona	$T_s/T_m$	Características estructurales	Propiedades de la capa delgada
1	$0 < T/T_m < 0.1$	Fronteras de grano con vacíos, granos fibrosos. Esta zona es generada por la rugosidad del sustrato y la deposición oblicua	Dureza
Transición	$0.1 < T/T_m < 0.3$	Granos fibrosos Fronteras de grano densas	Alta densidad de dislocaciones Dureza, elevada resistencia, baja ductilidad
2	$0.3 < T/T_m < 0.5$	Granos columnares Fronteras de grano densas	Dureza Baja ductilidad
3	$0.5 < T/T_m < 1$	Granos largos equiaxiales Superficie brillante	Baja densidad de dislocaciones Granos suaves recristalizados

Tabla 1.1. Zonas de crecimiento de capa según Movcham y Demchysim[1] ( $T_m = T_{fus}$ )

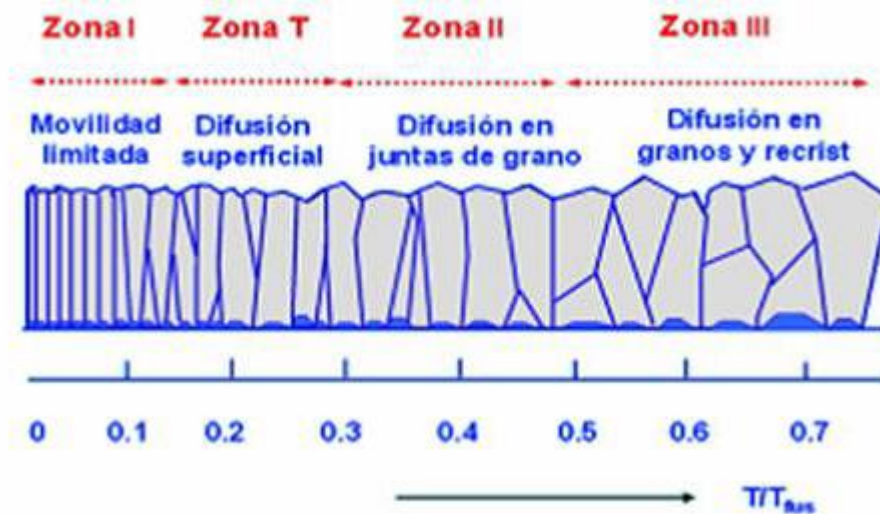


Figura 1.3. Esquema de la morfología en cada una de las zonas [1]

- **Zona I** ( $0 < T/T_{fus} < 0.1$ ): a temperaturas bajas de deposición, los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada a la superficie, por la poca energía para desorberse o difundirse, dando así una alta densidad de nucleación. Esto se debe a la inhibición de los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos. Se producen efectos de sombreado en la superficie, originados por la rugosidad de la misma. Cuando los átomos alcanzan la superficie con una cierta inclinación, los puntos más elevados de la superficie obstaculizan la llegada de los átomos sobre las áreas situadas detrás de ellos. Se obtienen así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno es favorecido cuando la presión de la fase vapor es alta; debido a la interacción con los átomos del gas, los átomos llegan a la superficie con menos energía. Estas estructuras alargadas se presentan tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos.
- **Zona T, o de transición** ( $0.1 < T/T_{fus} < 0.3$ ): la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad. En esta región de transición de la temperatura puede existir una cierta difusión superficial, superando incluso la posible rugosidad introducida por los núcleos iniciales. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños, reflejando la densidad

inicial de núcleos debido a la inmovilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V invertida, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

- **Zona II** ( $0.3 < T/T_{fus} < 0.5$ ): En esta región de temperaturas el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación  $T/T_{fus}$ . La superficie tiende a estar facetada. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas.
- **Zona III** ( $0.5 < T/T_{fus} < 1$ ): La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a esto, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar, en el lado de T bajas, a tipo equiaxial, en el lado de T altas, acercándose a la que existe en un material masivo.

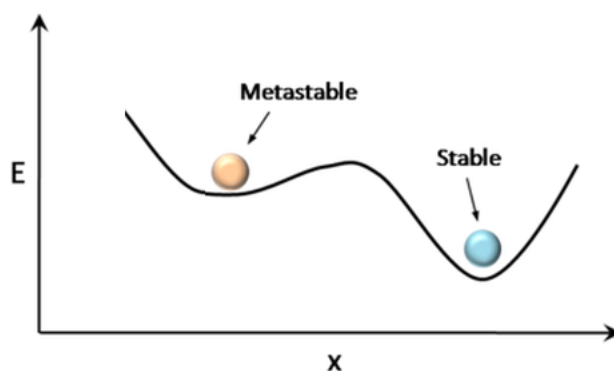
## 1.2 Metales termodinámicamente inmiscibles

Se dice que dos o más metales son termodinámicamente inmiscibles cuando no pueden formar aleaciones. Típicamente, una mezcla será posible en el estado de fundición, pero al solidificarse, los metales componentes se separan en zonas que poseen diagramas de fase individuales. Esta propiedad permite la formación de precipitados sólidos por medio de la solidificación rápida de una mezcla fundida de metales inmiscibles. Unos ejemplos de inmiscibilidad en metales: Cu/Co, Cu/Fe, Cu/Ni, Au/Fe, Au/Ni, Ag/Fe, Ag/Ni, entre otros. A nivel experimental, las aleaciones termodinámicamente inmiscibles son de gran utilidad, ya que se pueden depositar nanocristales de un metal embebidos en una matriz de otro metal, pudiéndose producir fenómenos como la Magneto-Resistencia Gigante (MRG).

## 1.3 Aleaciones en equilibrio meta-estable

El estudio de los aceros endurecido por temple en agua y el descubrimiento en el año 1906 del endurecimiento por envejecimiento de las aleaciones de aluminio (p.e. *Al – 4, 5%p.Cu*), mostraron que numerosos sistemas importantes no están estrictamente en equilibrio, en el sentido de corresponder a un mínimo absoluto de la energía libre de Gibbs. Este estado se debe a que, a temperaturas suficientemente bajas, el movimiento atómico (difusión) en un sólido se hace tan lento que los átomos están congelados en sus posiciones y el sistema queda impedido de evolucionar. Esta especie de instantánea fotográfica es actualmente considerada como un estado de enorme importancia en ingeniería y ciencia de los materiales. Wilhelm Ostwald (1853-1932), un profesor de la Universidad de Leipzig, premio Nobel de Química (1909), fue el primero en reconocer claramente este tema, introduciendo el concepto de meta-estabilidad[7].

Podemos representar esquemáticamente la meta-estabilidad en la Gráfica 1.1, y definir dicho estado como una propiedad que exhibe un sistema con varios estados de equilibrio, cuando permanece en un estado de equilibrio llamado débilmente estable durante un considerable período de tiempo.



Gráfica 1.1. Esquema del estado meta-estable

Sin embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la meta-estabilidad es debida a transformaciones de estado lentas. Si representamos un sistema físico-químico por su energía potencial, un estado meta-estable estará caracterizado por un estado que corresponde a un mínimo local de energía. Para que el sistema pueda alcanzar el estado de energía mínima que corresponde al estado de equilibrio termodinámico, es necesario suministrarle una cantidad de energía llamada energía de activación[7].

## 1.4 Resistencia laminar

Consideremos una barra metálica de longitud  $L$  y sección transversal  $A$  a través de la cual circula una corriente  $I$ , tal como se esquematiza en la Figura 1.5 (izquierda).

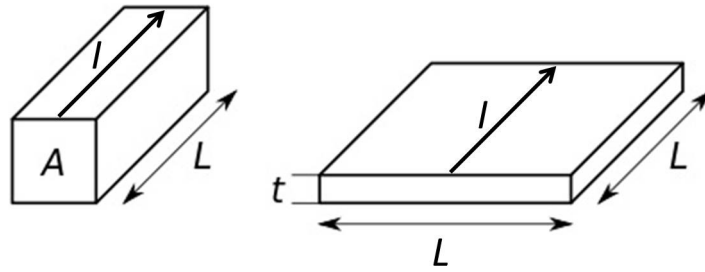


Figura 1.4. Diagrama de las geometrías de (izq) Resistencia Volumétrica y (der) Resistencia Laminar

La resistencia eléctrica  $R$  es directamente proporcional a la longitud  $L$  e inversamente proporcional al área de la sección transversal  $A$ , siendo definida la resistividad  $\rho$  como la constante de proporcionalidad que relaciona  $R$  con el cociente ( $L/A$ ):

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

La resistividad  $\rho$  depende de la composición y estructura del material, así que midiendo la resistencia  $R$  y las dimensiones del objeto se puede obtener este importante parámetro usando la expresión:

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

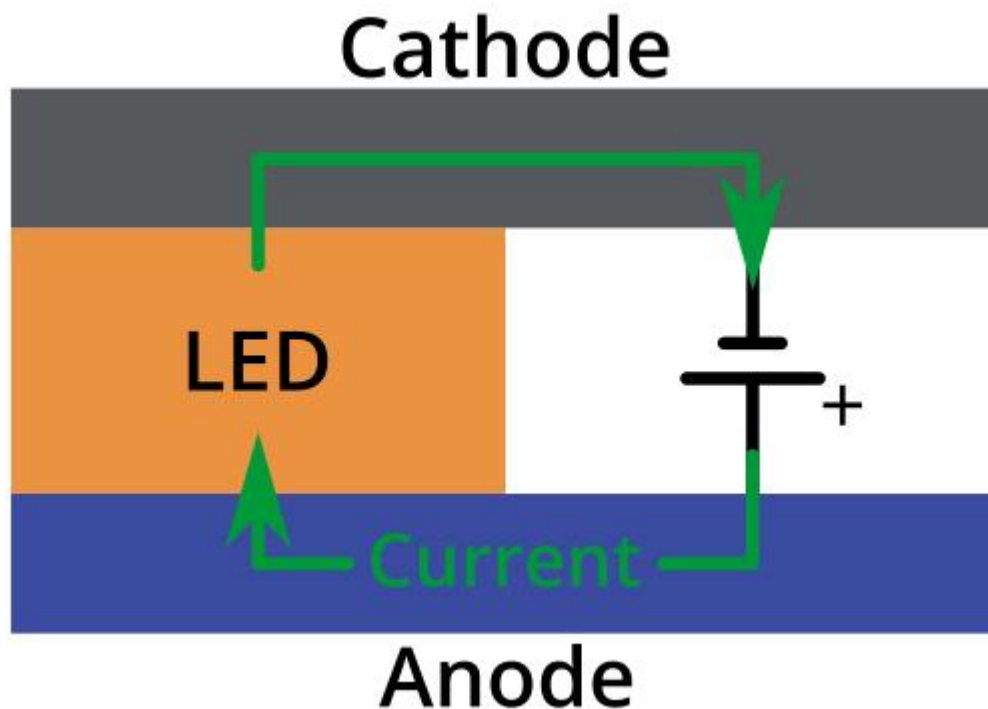
La resistencia laminar  $R_s$  (también conocida como resistencia superficial) es una propiedad eléctrica muy común en la caracterización de películas de materiales conductores y semiconductores. Resulta de la medición de la resistencia lateral a través de una lámina delgada del material, de forma cuadrada, tal como se muestra en la Figura 1.5 (derecha), es decir, la resistencia entre dos lados opuestos del cuadrado. Lo ventajoso de la resistencia laminar sobre las medidas de resistencia usualmente utilizadas es que es independiente del tamaño del cuadrado, permitiendo así la fácil comparación entre diferentes muestras. La resistencia laminar se expresa en unidades de  $\Omega/sq$ , u ohmios por cuadrado, para diferenciarla de la resistencia volumétrica  $R$ .

En el caso de una película de espesor  $t$ , la resistencia laminar ( $R_s$ ) es igual a:

$$R_s = \rho_s \frac{L}{Lt} = \frac{\rho_s}{t}$$

Ahora bien, para un material dado  $\rho_s$  puede ser diferente a  $\rho$  porque la película puede tener una estructura y densidad diferentes a la del mismo material de dimensiones volumétricas. Además, si la película es muy delgada, la dispersión de los electrones de conducción por la superficie misma puede tener un efecto notable. La resistencia laminar es una propiedad sumamente importante para cualquier película hecha a partir de un material por el cual se tiene pensado que circulen cargas eléctricas. Por ejemplo, los dispositivos que constan de películas requieren electrodos conductores que tienen por lo general espesores en los rangos desde nanométrico hasta micrométrico.

La Figura 1.5 muestra como las cargas se mueven a través de un dispositivo LED.



*Figura 1.5. Cargas en movimiento a través de un dispositivo LED*

Los electrodos deben transportar carga eléctrica de manera lateral y necesitan una baja resistencia laminar para reducir las pérdidas en el proceso. Esto se vuelve mucho más importante cuando se trata de incrementar el tamaño de dichos dispositivos, ya que las cargas eléctricas tendrán que viajar un trayecto más largo a través de los electrodos. La resistencia laminar de dichos electrodos afectará la cantidad de corriente que llega al LED, afectando entonces su funcionamiento.

Más aún, la resistividad y la conductividad pueden ser calculadas si la resistencia laminar y el espesor de un material son datos conocidos. Esto permite que los materiales sean eléctricamente caracterizados, únicamente determinando el valor de la resistencia laminar.

## 1.5 Técnicas experimentales para la medición de resistencia laminar

La resistencia laminar de una película puede ser determinada recurriendo a diferentes métodos, cada uno de ellos con diferentes requerimientos y tratamientos matemáticos[6]. A continuación, se presentan algunos de ellos:

- **Método de las dos puntas:** Este método utiliza contactos paralelamente alineados o en un patrón en forma cuadrada que tocan la superficie del material a estudiar, y es popular debido a que se minimizan los efectos parasitarios de las resistencias en los contactos. Consiste en dos contactos que se colocan sobre la superficie de la película haciéndole circular una corriente DC, midiendo posteriormente la caída de potencial generada a través de los mismos. La resistencia resultante es

$$R_{total} = 2R_c + 2R_{sp} + R_s$$

Donde  $R_c$  es la resistencia parasitaria de contactos existente entre la superficie del material y las puntas de prueba,  $R_{sp}$  es la resistencia parasitaria causada por el flujo de corriente en la superficie de la muestra, y  $R_s$  es la resistencia superficial del material.

- **Método de las cuatro puntas:** A pesar de que el método de dos puntas es capaz de calcular la resistencia superficial, el método de cuatro puntas de prueba es superior debido al uso de dos puntas de prueba adicionales. En contraste con el método de dos puntas, este método utiliza dos puntas de prueba adicionales para medir la caída de potencial en la superficie del material. Estas dos puntas adicionales son colocadas de manera co-lineal a las dos ya existentes, teniendo ahora 4 puntas de prueba co-lineales. Las puntas en los extremos son los canales de la corriente DC, mientras que las puntas internas son con las que se mide la caída de potencial, como se muestra en la Figura 1.6.

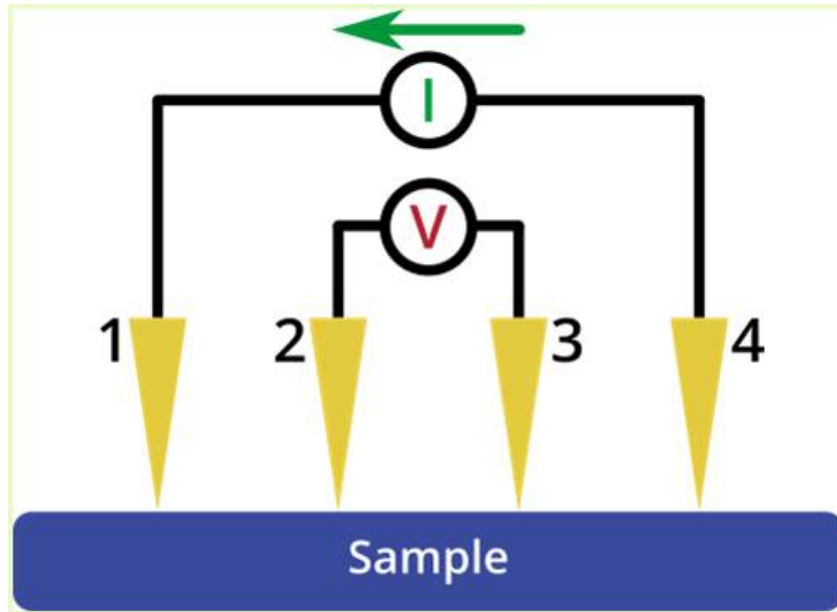


Figura 1.6. Esquema del método de las cuatro puntas

La principal ventaja de este método sobre el anteriormente mencionado es que se eliminan las resistencias parasitarias  $R_c$  y  $R_{sp}$ . Más aún, si las puntas de prueba están equidistantes unas de otras por una distancia  $s$  y son colocadas alejadas de los bordes de la película, la resistividad de la muestra será[6]:

$$\rho_s = 2\pi s \frac{V}{I} = 2\pi s R_s$$

La mayoría de las medidas de resistividades superficiales son realizadas sobre hojas semiconductoras o películas en una pequeña porción de la superficie. Debido a esto, los factores de corrección tienen que ser usados basados en la geometría de la muestra. Este factor de corrección depende del espesor de la muestra, los efectos de borde, los efectos debido al espesor, y la ubicación de las puntas de prueba sobre la muestra. Para películas con superficie cuadrada con  $s \gg t$ , la resistencia laminar es la siguiente:

$$R_s = \left(\frac{\pi}{Ln(2)}\right)\left(\frac{V}{I}\right) \approx 4.53236\left(\frac{V}{I}\right)$$

Donde  $\frac{\pi}{Ln(2)}$  es el factor de corrección geométrico correspondiente a las dimensiones cuadradas de la muestra[6]. Ahora, la resistividad  $\rho_s$  viene dada por:

$$\rho_s = tR_s = \left(\frac{\pi}{Ln(2)}\right)\left(\frac{Vt}{I}\right) \approx 4.53236\left(\frac{Vt}{I}\right)$$

Es importante destacar que cuando se trabaja con películas delgadas, las puntas de prueba no pueden ser colocadas con demasiada fuerza sobre su superficie, ya que esto podría fracturarlas con relativa facilidad. Además, la superficie de las puntas de prueba deben tener geometría semi-esférica, en vez de tener forma afilada, ya que esto incrementaría la presión en puntos muy pequeños sobre la muestra.

## 1.6 Propiedades magnéticas de los sólidos

Los materiales pueden tener momentos dipolares magnéticos intrínsecos, o pueden tener momentos dipolares magnéticos inducidos en ellos debidos a un campo magnético externo aplicado. En presencia de un campo magnético de inducción los dipolos magnéticos elementales, ya sean permanentes o inducidos, actuarán para establecer para ellos mismos un campo de inducción que modificará el campo original. Los momentos magnéticos dipolares que se pueden considerar como corrientes microscópicas (por ejemplo en átomos), son una fuente de inducción magnética  $B$  así como lo son las corrientes macroscópicas (por ejemplo en devanados de electroimanes) [4]. De hecho  $B$  se puede escribir de la siguiente forma:

$$B = \mu_o(M + H)$$

Donde  $M$ , llamada la magnetización, es la densidad volumétrica de momento magnético dipolar, y  $H$ , llamada la intensidad de campo magnético, sólo está asociada con las corrientes macroscópicas. El vector magnético  $M$ , que se puede escribir como  $\mu/V$ , que es el momento dipolar magnético por unidad de volumen y tiene las mismas dimensiones que  $H$ . Ahora bien, para ciertos materiales magnéticos se encuentra, empíricamente, que la magnetización  $M$  es proporcional a  $H$ . Por lo tanto se puede escribir de la siguiente forma:

$$M = \chi H$$

Siendo la cantidad adimensional  $\chi$  conocida como susceptibilidad magnética. El problema principal en el estudio de propiedades magnéticas de esos materiales es el de determinar  $\chi$  para ellos y encontrar la manera cómo depende de la temperatura  $T$  y del valor de  $H$ .

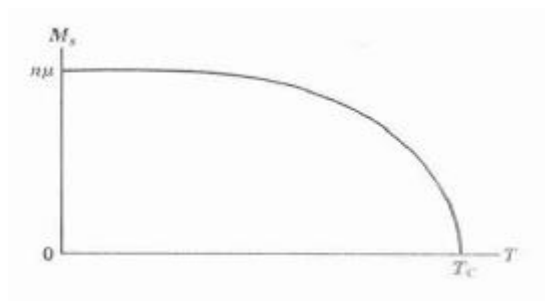
Existe una clasificación de los sólidos en función de sus propiedades magnéticas intrínsecas, las cuales pueden atribuirle al material un comportamiento paramagnético, diamagnético, ferromagnético, antiferromagnético y superparamagnético [4].

- **Diamagnetismo:** En los materiales diamagnéticos la magnetización está en dirección opuesta al campo de inducción de manera que  $\chi$  es negativa. El valor de  $B$  es mayor en la región del material diamagnético de lo que sería si el material no estuviera allí. El momento magnético dipolar que proviene de las corrientes inducidas por un campo aplicado se opone a dicho campo. Un material diamagnético perfecto, tal como un superconductor, excluye todo flujo de su interior de modo que  $B = 0$  y  $\chi = -1$  para estos materiales. Sin embargo, para materiales diamagnéticos no superconductores, la magnitud de  $\chi$  es generalmente igual a  $10^{-5}$ .
- **Paramagnetismo:** En un material paramagnético los átomos contienen momentos magnéticos dipolares permanentes. Estos momentos están asociados con el espín intrínseco del electrón y con el movimiento orbital de los electrones. Un campo de inducción  $B$  aplicado externamente, tenderá a alinear estos momentos dipolares paralelamente al campo. Debido a que la energía es menor cuando el momento magnético dipolar es paralelo al campo que cuando es antiparalelo, se prefiere el alineamiento

paralelo. El resultado es un campo inducido que ayuda al campo aplicado, de modo que la susceptibilidad es positiva. La tendencia de los momentos magnéticos dipolares a alinearse con la dirección del campo es contrarrestada por el movimiento térmico que tiende a hacer aleatorias las direcciones de los dipolos magnéticos. Por lo tanto, la susceptibilidad es dependiente de la temperatura y su valor está determinado por la intensidad relativa de la energía térmica  $kT$  y la energía de interacción magnética  $-\mu B$ . Se espera que la susceptibilidad decrezca con el incremento de la temperatura y, con base en ello Curie encontró, para campos pequeños y temperaturas no muy bajas la siguiente relación, conocida como la Ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

- **Ferromagnetismo:** El ferromagnetismo es una magnetización espontánea en regiones pequeñas de un material y que existe aún en ausencia de un campo de inducción externa. Podemos resumir los principales hechos conocidos del ferromagnetismo. Primero, la magnetización espontánea en materiales ferromagnéticos varía con la temperatura. La magnetización es un máximo para  $T = 0^{\circ}K$  y cae a cero para una temperatura  $T_c$ , llamada la temperatura ferromagnética de Curie como se muestra en la Figura 1.7.



*Figura 1.7. Magnetización en función de la temperatura en un material ferromagnético*

Segundo, a temperaturas mayores que  $T_c$  los materiales se hacen paramagnéticos y tienen una susceptibilidad magnética que está dada por la relación  $\chi = C/(T - T_c)$  que es una modificación de la relación de Curie para materiales paramagnéticos, en

la cual  $\chi$  no está definida para temperaturas menores que  $T_c$  donde el material tiene una magnetización permanente. Tercero, un material ferromagnético no se magnetiza en la misma dirección a lo largo de todo su volumen, sino que tiene muchas regiones más pequeñas de magnetización de dirección uniforme, llamadas dominios, que están orientadas de tal manera que minimizan el campo externo generado por la muestra.

En los materiales ferromagnéticos no se observa que sean magnetizados a menos que se les ponga previamente en un campo magnético externo. Es decir, que a menos que exista magnetización espontánea, la magnetización en una región pequeña, o dominio (Figura 1.8), de un material ferromagnético se puede orientar en una dirección diferente a la que tiene en otro dominio, de modo que la magnetización macroscópica resultante puede ser cero. Los dominios aparecen en primer lugar debido a que la energía de un cristal grande no es un mínimo cuando éste se encuentra magnetizado uniformemente. Cuando todos los dominios se orientan en la dirección del campo magnético externo aplicado, el material ferromagnético entra en un estado de saturación magnética [4].

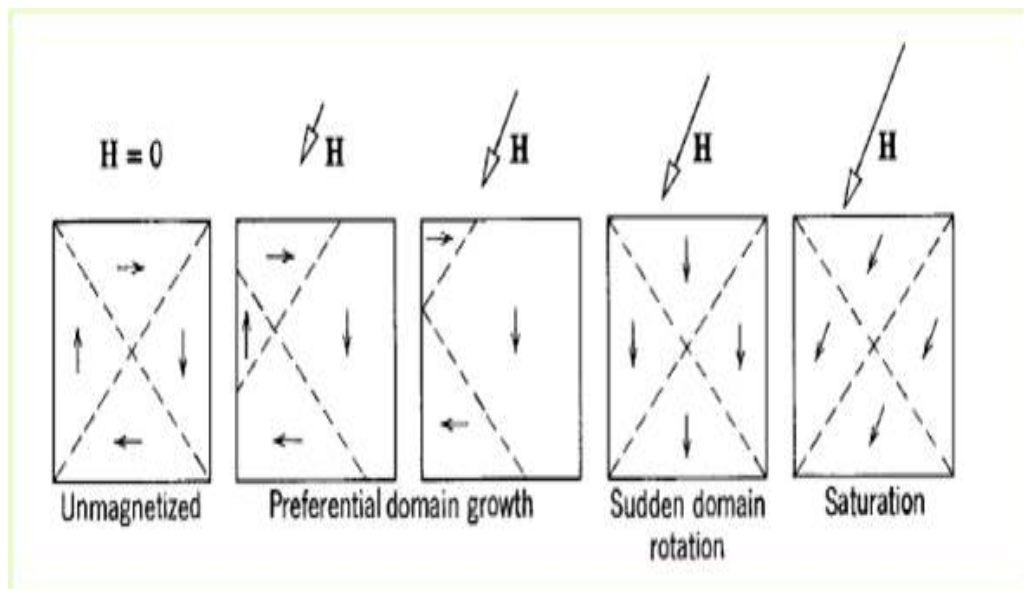
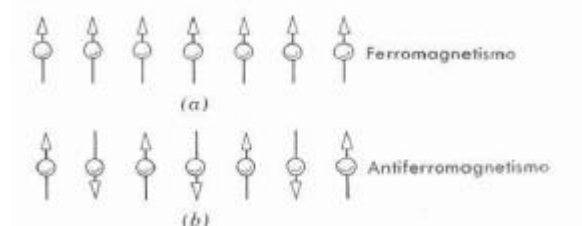


Figura 1.7. Crecimiento preferencial de los dominios magnéticos

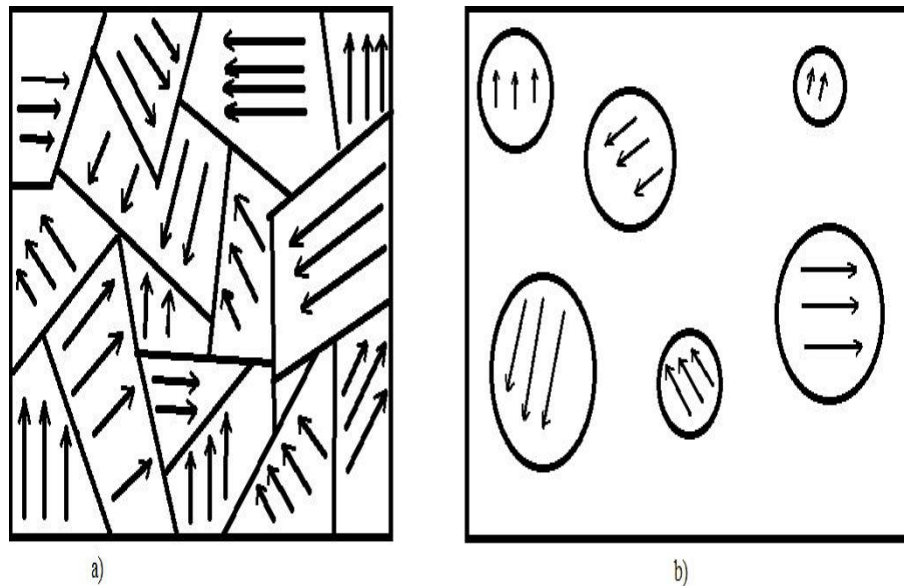
- **Antiferromagnetismo:** En los materiales antiferromagnéticos, las fuerzas de interacción de intercambio entre átomos adyacentes tienen orientaciones de espín "antiparalelas", como se muestra en la Figura 1. 8. Estos materiales muestran un magnetismo externo muy pequeño. Si se les calienta lo suficiente, los materiales se hacen paramagnéticos y la interacción de intercambio deja de actuar.



*Figura 1.8. Comparación de los momentos magnéticos entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético*

- **Superparamagnetismo:** Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético se convierte en paramagnético por encima de su temperatura de Curie (temperatura de transición entre un estado de magnetismo permanente a un magnetismo inducido paramagnético, en el que los dominios magnéticos están desordenados, pero se ordenan si se aplica un campo magnético externo). Sin embargo, el superparamagnetismo ocurre por debajo de la temperatura de Curie.

Concretamente sucede en nanopartículas, ya que se consideran de monodominio y se supone que la magnetización es debida a un momento magnético gigante único, suma de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos de la nanopartícula, como se indica en la Figura 1.9:



*Figura 1.9. a) Material magnético con multidominios. b) Partículas magnéticas monodominio en un material no magnético*

En estos sistemas de nanopartículas magnéticas embebidas en un material no magnético, si no hay un campo magnético externo aplicado, la magnetización parece ser cero, ya que el tiempo de medida es mucho mayor que el tiempo medio entre dos rotaciones (el momento magnético de la partícula rotará muchas veces durante la medida, luego su valor medio será cero). Esto se denomina estado superparamagnético, ya que un campo magnético externo es capaz de orientar los momentos magnéticos de las nanopartículas de manera que se comportan como si fueran paramagnéticas, aunque con una susceptibilidad magnética mucho mayor que la de los materiales paramagnéticos.

En términos de películas magnéticas, existen dos tipos: monocristalinas y policristalinas. Para las películas monocristalinas la inversión de la magnetización es conducida por el movimiento de la pared del dominio. En las películas policristalinas la inversión de la magnetización depende del mecanismo de acoplamiento entre los granos. El acoplamiento de intercambio intergranular promueve el alineamiento de la magnetización de los granos en la misma dirección. Esto se traduce en un proceso de inversión de la pared de dominio. Las paredes de dominio pueden fijarse a defectos como límites de grano e inclusiones, lo cual resulta en una mayor coercitividad comparada a las películas monocristalinas. Para granos magnéticos que no están acoplados por un acople de intercambio intergranular, la interacción dipolar domina en el proceso de inversión de la magnetización.

Existe una temperatura para la cual las nanopartículas presentan una magnetización instantánea, conocida como temperatura de bloqueo, la cual es muy importante, ya que los resultados experimentales dependerán claramente de la temperatura a la que se lleve a cabo. Como ejemplo, en un superparamagnético el campo coercitivo debe ser cero, ya que no hay ninguna irreversibilidad que origine un ciclo de histéresis, y por tanto la forma de la curva  $M(H)$  tendrá forma de sigmoide ( $S$  muy estrecha). Sin embargo, si el experimento se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de bloqueo se observará un campo coercitivo que disminuye al aumentar el tamaño, siguiendo el mismo comportamiento que un sistema multidominio, y esto se puede explicar debido a que en lugar de rotar los espines de la pared de dominio, se ha de rotar la partícula completa, lo cual incrementa este campo.

En la Figura 1.10 se presentan las características magnéticas del estado superparamagnético en comparación con las del ferro y superparamagnético, y se puede observar lo expresado anteriormente, resaltando el campo coercitivo y remanencia cero para superparamagnetismo, y existencia de curvas de histéresis únicamente en muestras ferromagnéticas.

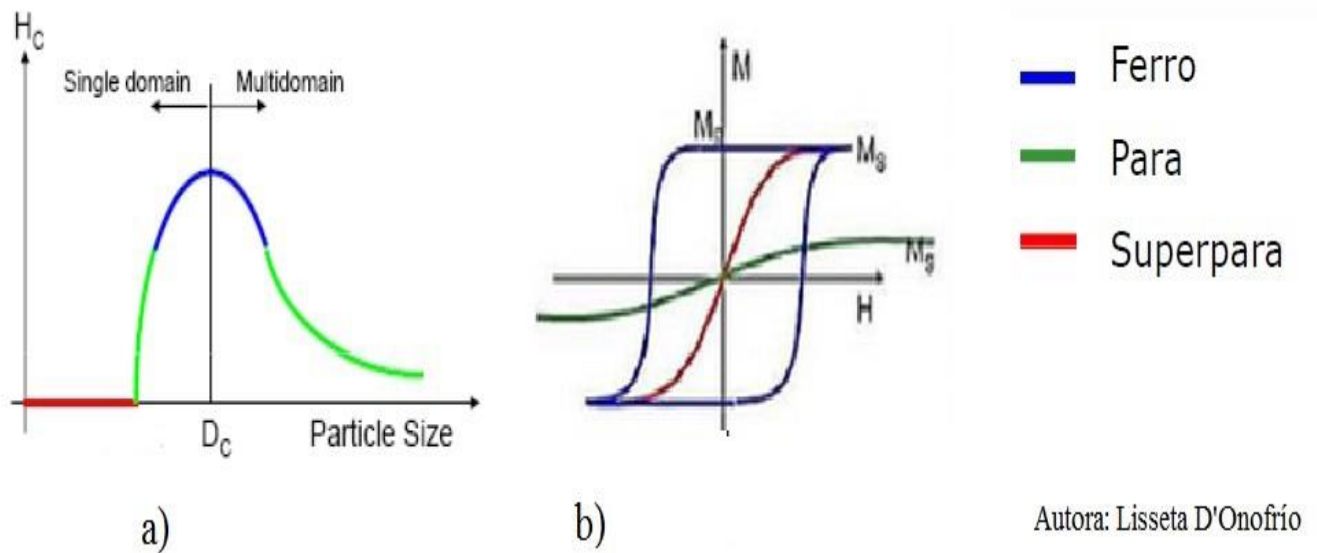


Figura 1.10. Comportamiento del campo coercitivo de un material super-paramagnético

## 1.7 Anisotropía magnética

La anisotropía en el magnetismo significa que la energía del momento magnético en un material depende de su dirección con relación a la forma y ejes cristalinos del material. Las direcciones con la energía más baja (más alta) se llaman ejes fáciles (duros) y los momentos tienden a alinearse espontáneamente en las direcciones fáciles. La anisotropía uniaxial se define a través de una densidad de energía de anisotropía  $K$ . Esta cantidad da lugar al incremento del campo de anisotropía en el modelo de Stoner-Wohlfarth. La anisotropía se puede medir por diferentes métodos, por ejemplo midiendo las curvas de magnetización  $M(H)$ , con  $H$  aplicado en diferentes direcciones. El trabajo de la magnetización por unidad de volumen de una parte infinitesimal de la curva se puede calcular a partir de:  $dW = HdM$ . El trabajo para un pequeño ciclo cerrado de una curva  $M(H)$  es igual al área encerrada por la histéresis. Este trabajo es llamado pérdida por histéresis. Las diferentes pérdidas en diferentes direcciones son debido a diferentes energías anisotrópicas. La mayoría de los materiales magnéticos poseen estructura cristalina definida. Es razonable esperar que la simetría del cristal sea reflejada en la anisotropía magneto-cristalina del material. Por ejemplo, el hierro bajo condiciones estándar tiene una estructura bcc (body-centered cubic) y también presenta 3 ejes anisotrópicos, como se indica en la Figura 1.11.

Esta figura muestra las curvas de magnetización de un cristal de hierro en diferentes direcciones, mostrando los ejes de fácil, mediana y difícil magnetización. El eje de fácil magnetización resulta ser el eje (1 0 0), y el de más difícil magnetización es el eje (1 1 1).

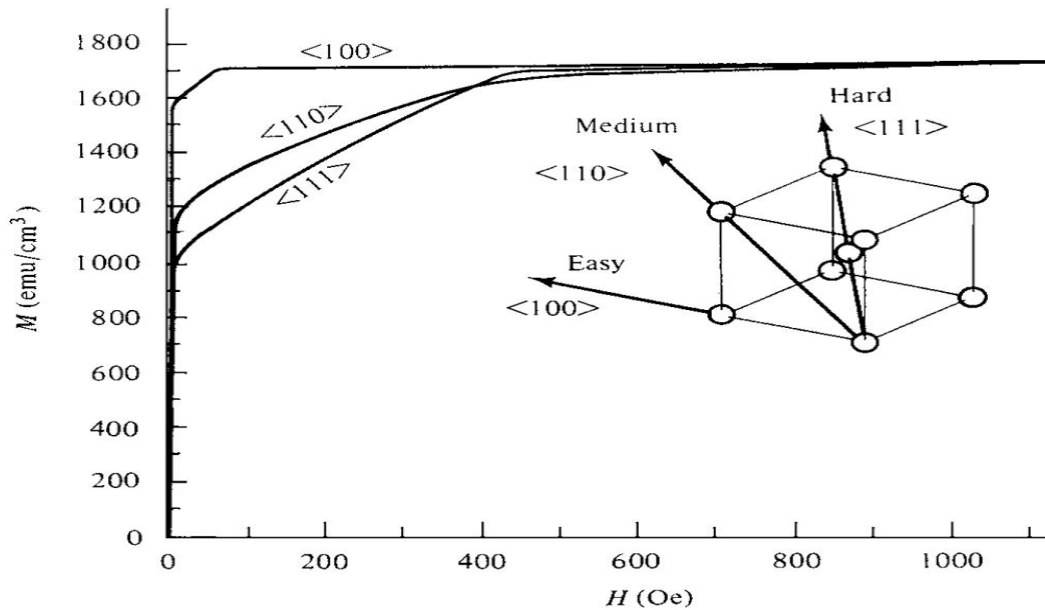


Figura 1.11. Curvas de magnetización del hierro

### 1.8 Magneto-resistencia / el Modelo de Mott de las dos corrientes

La magneto-resistencia es la variación de la resistencia eléctrica en un sólido como resultado de la aplicación de un campo magnético externo. Puede ser producida por la interacción de las cargas eléctricas en movimiento con el campo magnético y por la interacción del espín electrónico con momentos magnéticos localizados en el material. Todos los materiales conductores muestran un cambio en la resistencia en presencia de un campo magnético debido a la fuerza de Lorentz[8]. Este cambio es muy pequeño en metales a menos que el campo sea muy grande. Un campo magnético  $\vec{B}$  causa una fuerza de Lorentz  $\vec{F}$  en un portador de carga cuando dicha carga  $q$  se mueve a una velocidad  $\vec{V}$ .

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \frac{\vec{V}}{C_o} \times \vec{B})$$

Con  $\vec{E}$  el campo eléctrico y  $C_o$  la velocidad de la luz en el vacío. Esta fuerza es perpendicular a la dirección del movimiento y como consecuencia causa un alargamiento del paso que un electrón tiene a través de un material. Esto significa que la probabilidad de dispersión incrementa con el campo magnético y por ende también la resistencia  $R$ . La resistencia  $R(B)$  es proporcional al cuadrado de  $B$ .

$$R(B) = R_o \frac{\rho_B}{\rho_o} (1 + \mu^2 B^2 C_{MR})$$

Donde  $R_o$  es la resistencia sin campo magnético, lo siguiente es el coeficiente magneto-resistivo,  $\mu$  la movilidad de los portadores, y  $C_{MR}$  es un coeficiente que depende de la geometría de la muestra.

Existen diferentes tipos de magneto-resistencia, entre los cuales destacan principalmente los siguientes:

- OMR (magneto-resistencia ordinaria)
- AMR (magneto-resistencia anisotrópica)
- GMR (magneto-resistencia gigante)
- TMR (magneto-resistencia por efecto túnel)
- GGMR (magneto-resistencia granular gigante)

En el caso de la GGMR, la resistencia depende de la orientación relativa de los momentos magnéticos de los granos, lo cual resulta en una dependencia del espín de los electrones transportados. Numéricamente, la GMR puede ser expresada como:

$$GMR = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}}$$

Donde  $R_{min}$  es la resistencia mínima obtenida en saturación magnética y  $R_{max}$  es la máxima resistencia para un campo magnético externo nulo[8].

Un campo externo puede forzar a que los momentos magnéticos de los granos se alineen paralelamente y esto reduce la resistencia de dicho material, como se muestra en la Figura 1.12.

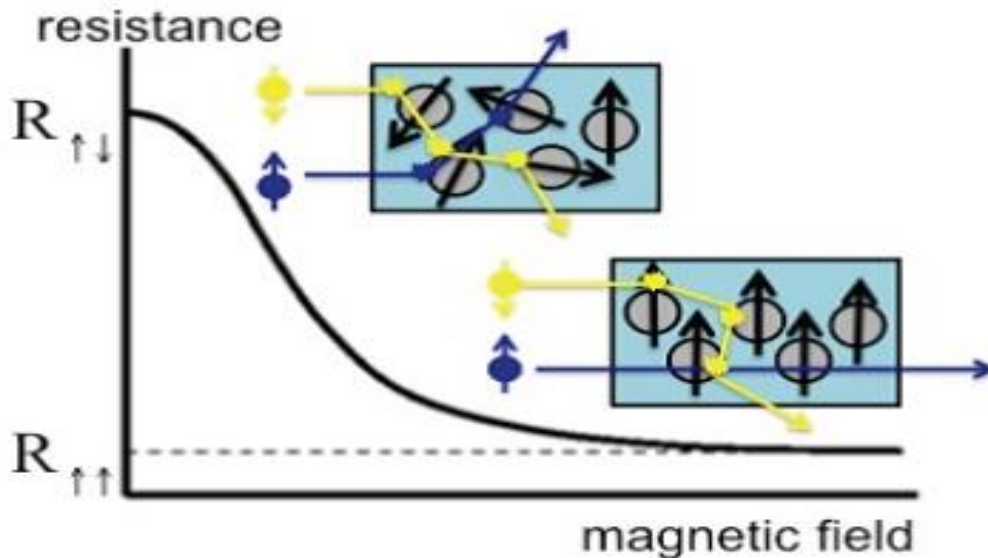


Figura 1.12. Magneto-resistencia en sistemas granulares

Los granos magnéticos están típicamente bien separados e interactúan entre ellos sólo a través de interacciones dipolo-dipolo. Sus tamaños son típicamente unos pocos nanómetros. Generalmente estos granos son superparamagnéticos y sin un campo magnético externo estos poseen orientaciones relativas aleatorias debido a la energía térmica del sistema. El tamaño de estos granos determina la magnitud del campo magnético externo necesario para alinear sus momentos magnéticos[8].

El origen de la GMR ha sido explicada en términos de la dispersión de los electrones de conducción dependiente de los espines, y puede ser entendida a través del **modelo de Mott de las dos corrientes**[8].

De acuerdo con este modelo, la conducción eléctrica en metales ferromagnéticos puede ser expresada como la suma de dos grandes canales de conducción independientes, correspondientes a la contribución de los espines up y espines down de los electrones, respectivamente, como se muestra en la Figura 1.13.

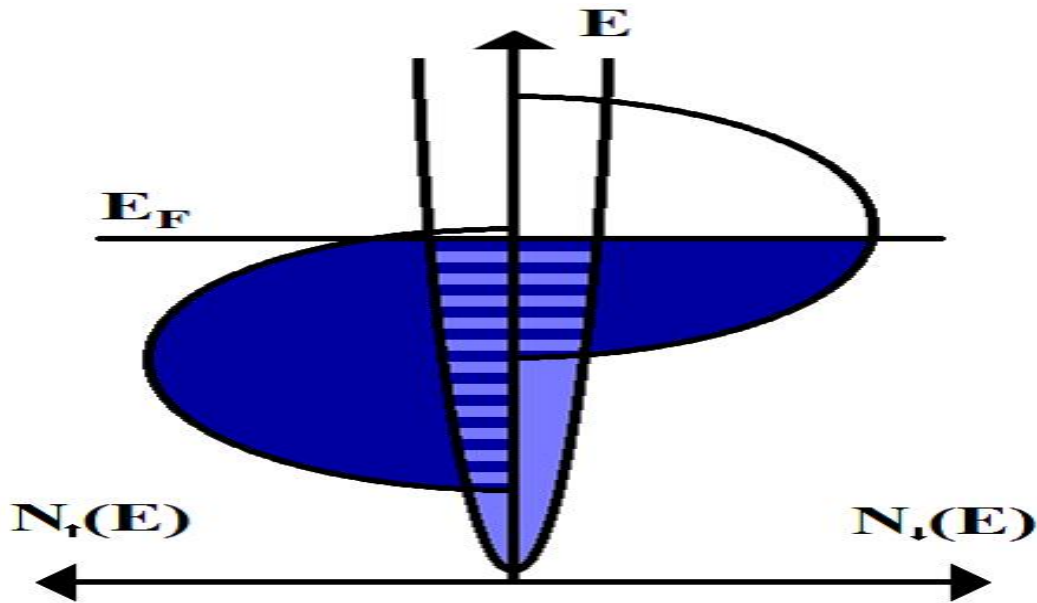


Figura 1.13. Canales de conducción de la corriente

En la figura se muestra esquemáticamente un diagrama de la densidad de estados del hierro. En azul claro están representados los electrones ligeros de la banda 4s (electrones con menor masa efectiva), y en azul oscuro están los electrones pesados de la banda 3d. Los electrones están en los niveles de total energía en las energías de Fermi  $E_f$ . El lado izquierdo nos muestra estados de espín mayoritarios (spín up) y el lado derecho estados de espín minoritarios (spín down), cuando el material está uniformemente magnetizado. La masa efectiva de estos electrones en el sólido influye en la movilidad de los electrones que conducen a través del material. Además, Mott establece que en los metales ferromagnéticos las tasas de dispersión de espín up y espín down son diferentes, dependiendo de la magnetización de los centros de dispersión. La estructura de la banda en un ferromagneto se divide por intercambio. Esto significa que la densidad de estados y por consiguiente las tasas de dispersión, así como las resistencias, no son las mismas para electrones de diferentes espines

en las energías de Fermi, siendo mayores para los electrones que llevan un espín contrario al del centro dispersor.

Cualitativamente se puede entender el fenómeno de la GGMRM en términos de la dispersión que sufren los electrones de conducción dependiendo de la orientación de su espín respecto a la orientación de los momentos magnéticos de los granos embebidos en la matriz. Cuando los momentos magnéticos de los granos están orientados al azar, la dispersión que sufren los electrones de conducción de espín up es, en promedio, igual a la dispersión que sufren los electrones de espín down. Sin embargo, cuando todos los momentos magnéticos de los granos se alinean en una misma dirección (digamos up) por efecto de la aplicación de un campo magnético externo, el promedio de las dispersiones magnéticas que sufren los electrones de conducción es menor para los electrones de conducción de espín up que para aquellos de espín down. Ya que la corriente de los electrones de conducción de espín up se suma en paralelo a la de los electrones de conducción de espín down, tendríamos una especie de “corto circuito” que llevaría a observar una menor resistencia.

En términos de aplicaciones, los materiales y estructuras magneto-resistivas son usados como sensores para campos magnéticos. Estos son usados para almacenar datos magnéticamente, MRAM, sensores de movimiento o simplemente medir la intensidad de campos magnéticos. Las propiedades de estos materiales determinan en cual rango de campos magnéticos pueden ser usados. La resistencia determina qué tan rápido puede medir un sensor. Materiales magneto-resistivos con baja resistencia serán utilizados como MRAM. Debido al gran cambio en su resistencia, la magneto-resistencia gigante y la magneto-resistencia de efecto túnel son de gran interés.

## Marco Metodológico: Descripción de los equipos

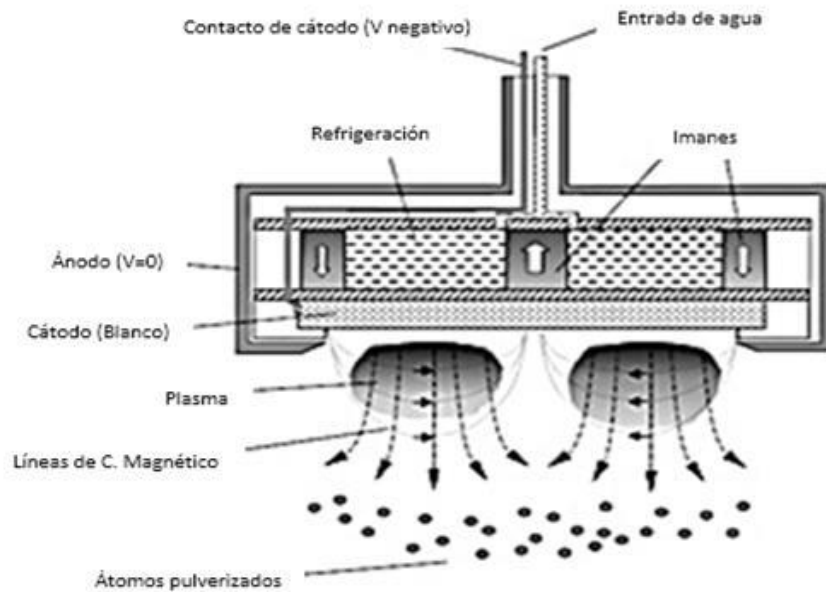
### 2.1 Pulverizador catódico (Sputtering)

La deposición de películas sobre sustratos mediante el método de Pulverización Catódica se lleva a cabo en un equipo conocido como Cubridor Iónico o Pulverizador Catódico. El Pulverizador Catódico DC es un sistema que se compone de un cátodo (que sería el blanco a pulverizar) y de un ánodo que está conectado a potencial de tierra, los cuales están contenidos en una cámara de vacío que permite que el sistema de cátodo y ánodo estén a bajas presiones, en el régimen de vacío medio [2]. En algunos casos el ánodo es la carcasa que rodea al cátodo y en otros es la base donde se coloca el sustrato o las paredes de la cámara misma.

En el mercado existen distintos tipos de pulverizadores catódicos, desde el más sencillo como el de corriente directa o DC, hasta los más complejos como el Pulverizador Catódico DC con Magnetron o el de Radiofrecuencia o RF con Magnetron. Para el desarrollo de esta investigación trabajamos con el Pulverizador Catódico DC con Magnetron. Este tipo de pulverizador tiene la característica de presentar un campo magnético cercano al blanco, de unos cientos de Gauss; lo bastante débil para no afectar de manera importante la trayectoria de los iones, pero suficientemente intenso como para producir el efecto Magnetron sobre los electrones del plasma, confinándolos en una región con forma de anillo, cercana al cátodo. Debido a que los electrones describen esa trayectoria confinada en el gas, en esa región anular aumenta la probabilidad de ionizar el gas de trabajo, con el consiguiente aumento de la corriente de iones. El efecto final es un aumento de la tasa de eyección de átomos desde el blanco. Además, el plasma queda separado del sustrato por lo que se reduce el posible daño producido en él por la radiación.

Para el funcionamiento del Pulverizador Catódico con Magnetron se requiere de algunos dispositivos complementarios, tales como como un sistema de bombeo que permita alcanzar el vacío requerido en la cámara, un sistema de admisión del gas de trabajo, un sistema de medición de la presión del gas de trabajo, refrigeración para el cátodo de ser

necesaria, un sistema de control de voltaje y corriente y la posibilidad de movimiento del sustrato durante el proceso de deposición, entre otros. En algunos Pulverizadores Catódicos se trabaja con una bomba turbo molecular, pero en el caso del presente trabajo sólo se manejó una bomba mecánica de paletas. En la Figura 2.1 podemos observar de forma esquemática la configuración electrónica del cátodo en el Pulverizador Catódico con Magnetrón.



*Figura 2.1. Esquema de la configuración electrónica del Pulverizador Catódico con Magnetrón [2]*

La preparación de películas por pulverización catódica es un proceso complejo, donde se tiene que considerar la composición, morfología, microestructura, espesor y propiedades, las cuales están ligadas a un gran número de parámetros, tales como la energía cinética de los átomos que llegan a la superficie, la velocidad de crecimiento, la temperatura y el estado de la superficie, la geometría de la cámara, etc. Es decir, es un proceso muy sensible a diversos parámetros y por lo tanto, para obtener muestras con propiedades específicas y/o reproducibles, es necesario tener un buen control de dichos parámetros.

Dentro de los parámetros que podemos controlar y sus posibles mecanismos de control se nombran a continuación los siguientes:

- **Voltaje del cátodo:** cuanto mayor sea el voltaje, la ionización del gas del trabajo es mayor y las partículas pulverizadas tendrán inicialmente más energía, ya que los iones atraídos hacia el cátodo lo impactan con más energía cinética. Una mayor cantidad de iones y que incidan sobre el blanco con más energía también implica una mayor tasa de pulverización, dando un aumento de la velocidad de crecimiento. Hay que tomar en cuenta que a mayor pulverización también hay una mayor densidad de partículas y con ello más colisiones, por lo tanto menos recorrido libre, reduciendo tanto la tasa de depósito como la energía de llegada de los átomos a la superficie. Es decir, hay que buscar un valor de voltaje óptimo.
- **Corriente de descarga del plasma:** cuanto mayor sea la corriente, mayor será la ionización, por lo tanto es mayor la tasa de pulverización. No obstante, como en el caso anterior, ello no implica un aumento de la tasa de depósito y es necesario encontrar un valor óptimo. El producto de estas corrientes por el voltaje del cátodo es lo que se denomina potencial del plasma.
- **Presión del gasde trabajo:** A presiones más elevadas, habrá mayor densidad atómica, dando así un mayor número de colisiones que hacen disminuir la energía de llegada de los átomos a la superficie. Además, habrá un mayor número de iones bombardeando el cátodo, dando como resultado un aumento en la tasa de pulverización. Sin embargo, como en los casos anteriores, esto no implica en sí un aumento de la tasa de depósito. Por otro lado, el aumento de la concentración atómica en fase gaseosa hace que el recorrido libre medio de los electrones disminuya, por la pérdida de energía entre choque y choque, de manera que el número de átomos ionizados se reduce y por tanto la tasa de crecimiento. Todo esto implica que nuevamente es necesario encontrar un valor óptimo de presión de trabajo.

- **Gas de trabajo:** este es un factor que condiciona el rendimiento de la pulverización, la tasa de pulverización y la energía con la que salen las partículas arrancadas. Además, también condiciona la pérdida de energía de los átomos pulverizados en cada una de las colisiones previas a su llegada a la superficie del sustrato.
- **Distancia entre el blanco y el sustrato:** a mayor distancia, la probabilidad de colisiones entre partículas en fase vapor aumenta, disminuyéndose la energía de llegada de las partículas a la superficie. El mayor número de colisiones también disminuye la tasa de depósito.
- **Polarización del sustrato:** Una polarización negativa permite el bombardeo iónico del sustrato.
- **Temperatura:** los átomos pulverizados que inciden sobre la superficie, así como los electrones y las moléculas del gas de trabajo, liberan su energía y producen un aumento de la temperatura del sustrato. Las características de la película están influenciadas significativamente por la temperatura. Por lo tanto, se puede favorecer un tipo de crecimiento u otro si se decide o no enfriar los sustratos. En algunos casos, por el contrario, se instalan sistemas de calentamiento.
- **Estado de la superficie:** la presencia de impurezas y de rugosidades (escalones, defectos de superficie, etc.) tiene un papel muy importante en la adhesión entre la película y el sustrato, así como en el resto de características de la película. Es por ello que, previo a la introducción del gas de trabajo, ha de realizarse un vacío en la cámara de depósito para evitar la presencia de componentes gaseosos presentes en el aire que puedan interactuar con el gas del pulverizador catódico (gas de trabajo más los átomos pulverizados) y/o la superficie del sustrato, quedándose adsorbidos. Además, el estado de la superficie se puede modificar: limpiando los sustratos para eliminar la suciedad más superficial y atacando el sustrato con un plasma.

- **Tiempo de crecimiento:** según la tasa de depósito, el tiempo de crecimiento determina el espesor de las películas. Mayores espesores implican generalmente, mayor acumulación de defectos cristalográficos y por lo tanto mayores tensiones internas. Todos estos parámetros son intrínsecos de cada sistema de deposición. Es decir, no se pueden extrapolar unas condiciones de depósito particulares a otro sistema esperando obtener películas con las mismas propiedades.

El Pulverizador Catódico con magnetrón utilizado es el QUORUM modelo Q150RS, mostrado en la Figura 2.2 [3].



*Figura 2.2. Pulverizador Catódico QUORUM Q150RS [3]*

## 2.2 Microscopio Electrónico de Barrido con EDX

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) un haz de electrones energético y finamente enfocado hace un barrido sobre una pequeña zona rectangular de la muestra, y una imagen de dicha zona es presentada de manera ampliada en un monitor, gracias a la detección de electrones que emanan de la muestra y que determinan el brillo en los diferentes puntos de la pantalla del monitor. Por efecto de la interacción del haz de electrones con la muestra, de cada punto de la superficie barrida por el haz salen electrones de baja energía, denominados electrones secundarios ( $0 \leq E \leq 50eV$ ) y electrones de mayor energía, denominados electrones retrodispersados ( $50 \leq eV \leq E \leq E_o$ ). Mediante el empleo de detectores apropiados, los primeros son usados para producir imágenes asociadas a la topografía de la muestra y los segundos para producir imágenes asociadas a su número atómico.

Además de las referidas señales electrónicas, por efecto del haz de electrones incidente, de la muestra también emanan Rayos-X característicos que pueden ser usados para un análisis cualitativo y/o cuantitativo de la muestra. La combinación en un solo instrumento de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la Espectroscopía de Emisión de Rayos-X por Dispersión de Energías (EDX) constituye una técnica bastante generalizada para la micro-caracterización de materiales en cuanto a morfología y composición.

La forma en que el Espectrómetro EDX detecta los Rayos-X generados por el material es gracias a un detector que contiene un cristal de Silicio (Si), el cual absorbe la energía de los fotones de Rayos-X que penetran en él, generando pares electrón-hueco al promover electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Cada par electrón-hueco es separado por un voltaje de polarización para evitar su recombinación. El número de pares electrón-hueco creados depende de la energía del fotón absorbido, generándose un pulso de carga cuya altura es proporcional a la energía de dicho fotón. Cada pulso de carga es convertido en un pulso de voltaje amplificado, también proporcional a la energía del fotón absorbido, de tamaño y forma adecuado para su conteo y ubicación en un analizador multicanal, en el que se coloca como una cuenta en el canal de energía

que le corresponda, de acuerdo a su altura. Tras acumular cuentas durante un tiempo de adquisición predeterminado, que puede ir desde varios segundos hasta varios minutos, se genera un histograma del número de cuentas obtenidas en cada uno de los diferentes canales, el cual constituye el espectro de Rayos-X, separados o “dispersados” de acuerdo a su energía. Los principales componentes de este sistema de detección y análisis se presentan en la Figura 2.3.

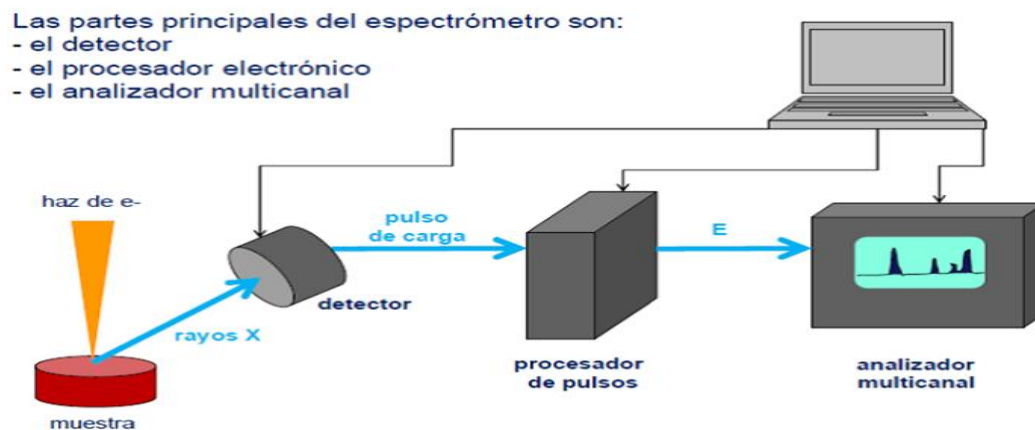


Figura 2.3. Componentes del Espectrómetro EDX

De forma esquemática podemos decir que el Espectrómetro EDX adquiere la información del material a estudiar de la siguiente manera:

- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del Rayo-X.
- Este pulso se convierte en voltaje.
- La señal se amplifica mediante un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un Rayo-X con una energía específica.
- La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal

El análisis cualitativo a partir de los espectros EDX consiste en identificar los elementos químicos presentes en la zona de la muestra irradiada por el haz de electrones. Una vez que los elementos presentes han sido identificados, se pueden comparar las intensidades relativas de los picos de una manera gruesa para tener una idea de la concentración, que nos lleve a clasificar a los elementos presentes en categorías tales como “mayor”, “menor” o “rastros”. Obsérvese que los términos “mayor”, “menor” y “rastros”, tal como se aplican a la concentración de constituyentes de una muestra, no están estrictamente definidos y, por lo tanto son algo subjetivos, entonces los consideramos como parte de un análisis cualitativo.

Un análisis cualitativo preciso de Rayos-X depende de diferentes tipos de información. En primer lugar, debido a que la energía de los picos es la información crítica necesaria para identificar al elemento, el espectrómetro EDX debe calibrarse con una muestra de composición conocida para proporcionar posiciones del máximo de pico dentro de unos 10 eV por canal, aunque en este tipo de espectrómetro la resolución energética es tal que el ancho a media altura de los picos es de unos 120 eV. En la Figura 2.4 podemos observar el espectro generado por una muestra patrón de Cu metálico irradiada por un haz de electrones de 30 keV, el cual fue usado para calibrar la escala de energías del espectrómetro. En el espectro se distinguen claramente tres picos:  $Cu_{L,\alpha}$ ,  $Cu_{K,\alpha}$  y  $Cu_{K,\beta}$ , cuyas energías son conocidas.

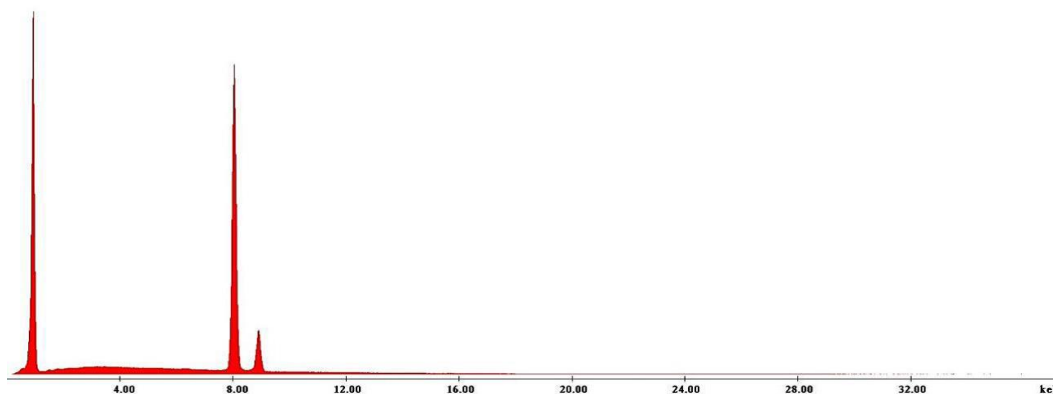


Figura 2.4. Espectro EDX de una muestra patrón de Cobre

Con el espectrómetro EDX correctamente calibrado, se mide la energía de cada uno de los picos generados por la muestra incógnita, comparándolos con la base de datos que normalmente está cargada en el programa de análisis del espectrómetro, el cual puede proponer una identificación visual en términos del correspondiente símbolo químico y de líneas marcadoras KLM. Otra información importante para facilitar la identificación es estar familiarizado con el concepto de familia de picos de Rayos X. Cuando la energía del haz excede la energía crítica de ionización para que una capa o subcapa sea ionizada, se producirán todas las transiciones posibles que impliquen la vacuidad de la capa, produciendo una familia de transiciones. Esta estructura de familias se hará más complicada a medida que la estructura electrónica del átomo aumenta en complejidad con el aumento del número atómico. La detección de la presencia en el espectro de todos los miembros posibles de una familia de picos aumenta la confianza que se puede tener en la identificación de ese elemento. Debido a que todos los miembros de la familia tienen que estar presentes, la ausencia de un pico en particular debe despertar inmediatamente la sospecha de que una identificación errónea puede haber sido hecha y otros posibles elementos en ese rango de energía deben ser considerados. Lo más importante es que todos los miembros de la familia de Rayos X que pueden ocurrir deben ser cuidadosamente localizados y anotados o marcados adecuadamente para evitar la identificación errónea de un pico como correspondiente a como otro elemento. Como la intensidad relativa que tienen los picos de una familia es conocida, este hecho sirve también para identificar los picos del espectro. Por ejemplo, la intensidad relativa de los picos  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  es como la que se aprecia en el espectro de la Figura 2.4 en la zona espectral entre 8 y 9 keV. La existencia de artefactos espectrales propios del espectrómetro EDX, tales como los picos suma y los picos de escape de Si, aumentan la complejidad del espectro, por lo que hay que estar alerta con su posible presencia.

### 2.3 Fuente-Multímetro Keithley 2400

Los instrumentos de fuente de medición (SMU) Keithley 2400 están diseñados específicamente para aplicaciones de prueba que demandan fuentes y mediciones altamente acoplados. Proporciona voltaje de precisión y generación de corriente, así como capacidades de medición. Cada instrumento de SMU de SourceMeter es una fuente de alimentación de CC altamente estable y un verdadero multímetro de  $6\frac{1}{2}$  dígitos de grado instrumental. Las características de la fuente de alimentación incluyen bajo nivel de ruido, precisión y lectura. Las capacidades del multímetro incluyen gran repetibilidad y bajo nivel de ruido [5]. El resultado es un probador paramétrico de CC compacto de un solo canal. En la operación, estos instrumentos pueden actuar como fuente de voltaje, fuente de corriente, medidor de voltaje, medidor de corriente y ohmímetro. Algunas otras características adicionales son:

- Mediciones concurrentes de las tres funciones a través de la interfaz remota
- Capacidades de barrido de medida de fuente (barridos escalonados lineales y logarítmicos, lista de barridos de origen de hasta 2500 puntos, barrido de memoria de hasta 100 configuraciones del instrumento)
- Mediciones con cables de  $6\Omega$ , con una fuente de voltaje y corriente programable.
- Fuente de 4 cuadrantes y operación de sumidero.
- Hasta 12 etapas de prueba de límite con un comparador incorporado para prueba de aprobación / falla.
- Expresiones matemáticas: cinco funciones integradas, hasta cinco definidas por el usuario.

En la Figura 2.5 se muestra el panel frontal del equipo.



Figura 2.5. Panel frontal de la Fuente-Multímetro Keithley 2400[5]

Los diferentes botones definen una serie de aplicaciones en términos de medición, suministro de energía y programación del equipo, y se dividen en las siguientes categorías:

- 1 **Teclas de medición:** Le indican al equipo que cantidad física queremos medir, ya sea caída de potencial, corriente o resistencia eléctrica.
- 2 **Teclas de la fuente:** Le indican al equipo que cantidad física queremos suministrar al sistema, ya sea voltaje o corriente eléctrica.
- 3 **Teclas de operación:** Son teclas utilizadas para la calibración de operaciones del equipo, ya sean operaciones de medición, de suministro de energía o configuración de la interfaz gráfica.
- 4 **Teclas de rango:** Son teclas de calibración del rango de medición/fuente, incrementan o disminuyen los dígitos mostrados en la interfaz gráfica, y sirven de teclas selectoras.

Ahora bien, si se quiere realizar una medición de resistencia eléctrica mediante el método de las 4 puntas se debe proceder con las conexiones esquemáticas mostradas en la Figura 2.6.

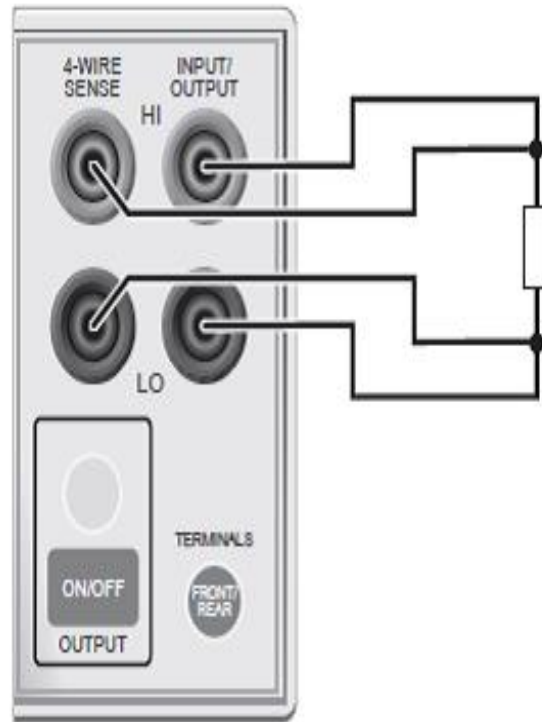


Figura 2.6. Conexiones del método de las puntas[5]

Cuando se suministra o mide el voltaje, puede haber errores asociados con las caídas de potencial en las puntas de prueba. La fuente de voltaje y la precisión de la medición están optimizadas por el uso de conexiones de detección remota de 4 puntas. Al obtener voltaje, este método asegura que la detección del voltaje programado se suministra a la carga de prueba. Cuando se mide el voltaje, sólo existen caídas de potencial a través de la carga de prueba. La impedancia del circuito de prueba no puede exceder  $1k\Omega$ .

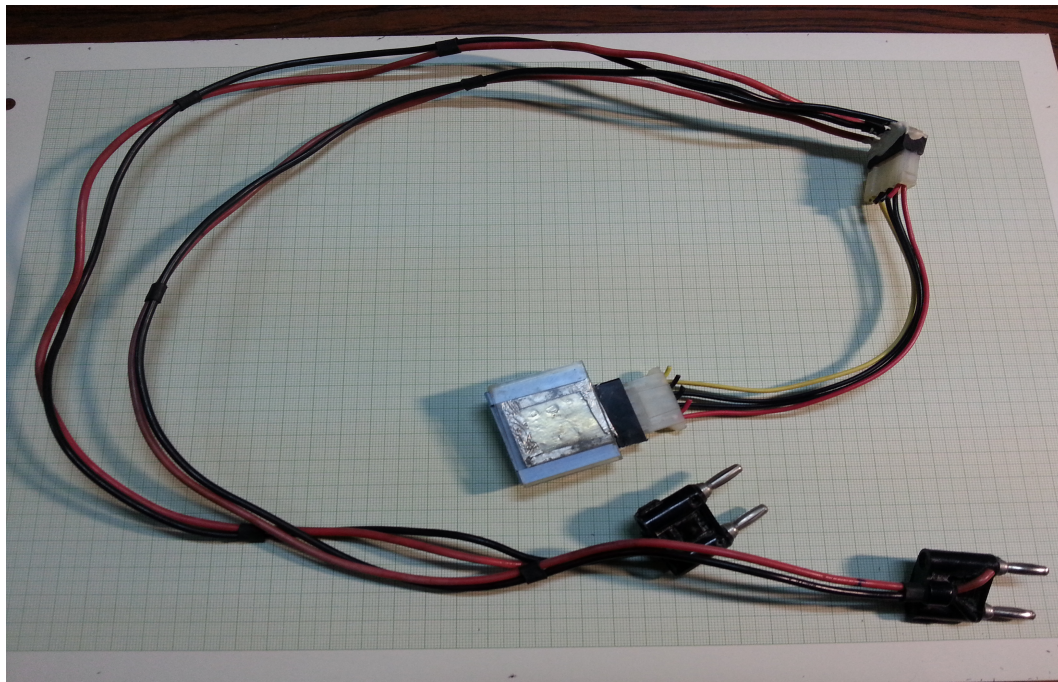
## 2.4 Montaje experimental para la medición de magneto-resistencia

Debido a la fragilidad de las películas realizadas mediante la técnica de Sputtering, es necesario evitar cualquier tipo de contacto superficial que pueda comprometer su integridad por accidente. Es por esto que se realizó un montaje experimental que facilita la manipulación de las muestras y agiliza el proceso de medición de sus propiedades magneto-resistivas.

Este montaje experimental está compuesto principalmente por 3 partes:

- Cableado fuente-portamuestras.
- Sonda porta-muestras.
- Fuente de campo magnético.

El montaje experimental cuenta con un cableado fuente-portamuestras compuesto por los siguientes elementos mostrados en la Figura 2.7:



*Figura 2.7. Cableado fuente-portamuestras*

- 1 Un par de conectores “tipo banana” a través de los cuales circula la corriente eléctrica desde el Fuente-Multímetro de 4 puntas hasta la muestra.
- 2 Un par de conectores “tipo banana” conectados directamente al porta-muestras, el cual irá conectado a la Fuente-Multímetro y nos indicará la medida de la caída de potencial en la película.
- 3 Un conector macho de alimentación de periféricos de PC que va directamente al porta-muestras.

Requerimos que circule una corriente eléctrica DC a través de nuestra película de  $Fe/Au$  y medir la caída de potencial producida, para luego obtener la resistencia laminar. Es conveniente que la corriente circule en ambos sentidos, puesto que se puede realizar un promedio entre las medidas obtenidas con la corriente circulando en un sentido y en el otro. Por esta razón, una vez realizadas las medidas en un sentido de la corriente, se conmutaran manualmente las conexiones correspondientes de tal manera que dicha corriente sea invertida. Además, esta etapa posee dos conexiones extra que serán utilizadas para determinar simultáneamente la caída de potencial.

Ahora bien, para proteger nuestras muestras, se diseñó un porta-muestras a partir de un estuche de plástico usado para contener rejillas utilizadas en microscopia de transmisión. A continuación, la representación esquemática del porta-muestras se muestra en la Figura 2.9:

- 1 Conector macho de alimentación de periféricos de PC.
- 2 Cuatro contactos esféricos de estaño soldados en los extremos de cuatro pequeños resortes de material no magnético, dispuestos colinealmente en perforaciones hechas en el estuche plástico. Estos resortes se obtuvieron a partir de cilindros para cerraduras.
- 3 Pieza de plástico transparente utilizada para proteger la muestra y presionarla sobre los cuatro contactos.

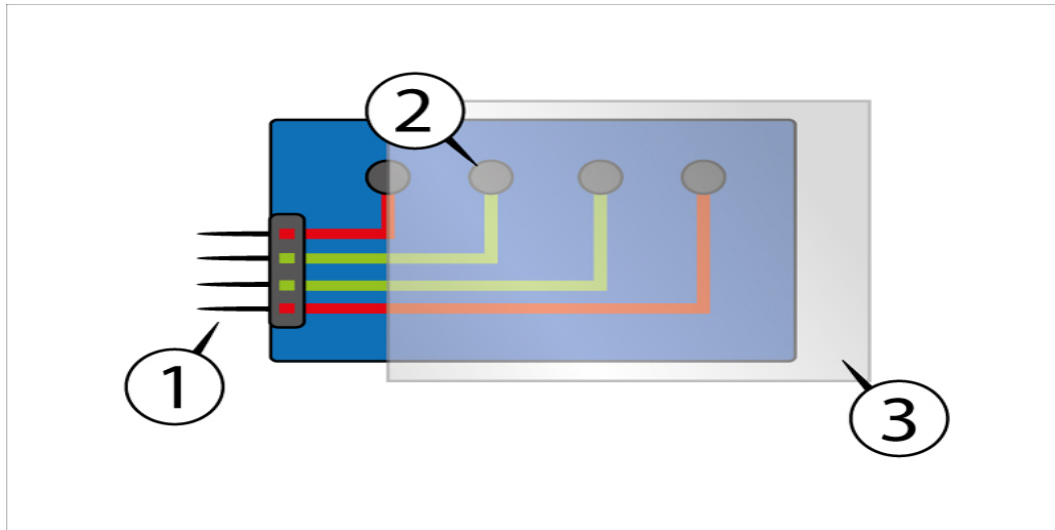


Figura 2.8. Esquema del porta-muestras

Partimos de un porta-rejillas de 50 ranuras usado para microscopía electrónica de transmisión, como se mencionó anteriormente. Fue cortado en dos partes iguales, de tal manera que cada una tuviera 25 ranuras equidistantes entre sí. Luego, se perforaron 4 orificios colineales de  $2,7\text{mm}$  de diámetro, dentro de los cuales se introdujeron 4 resortes de  $5\text{mm}$  de largo (Figura 2.9), con una gota solidificada de estaño en el extremo que estará en contacto con la película. Estos resortes tienen una constante de elasticidad  $K$  igual a  $83\text{N/m}$ , la cual fue determinada experimentalmente.

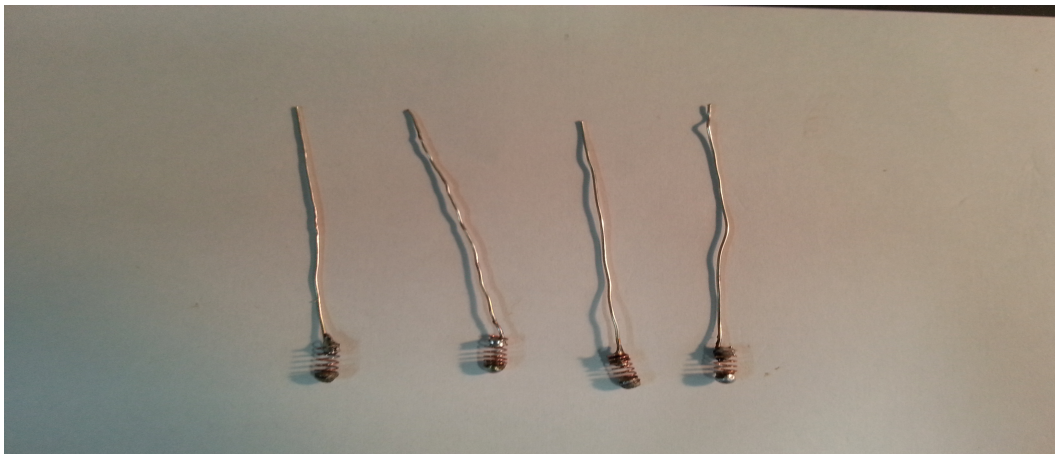
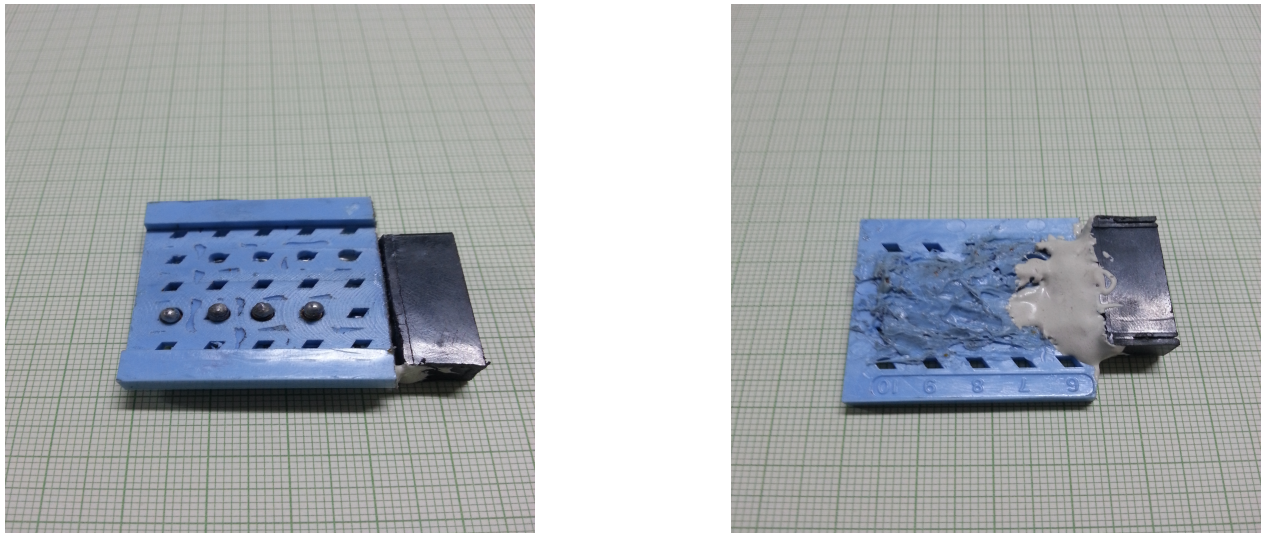


Figura 2.9. Contactos del porta-muestras

Estos contactos están separados una distancia de 5mm entre ellos, y son ideales por varias razones: la geometría esférica de la gota de estaño y el hecho de que estén soldadas en resortes garantiza la correcta y uniforme distribución de presión sobre la película. En el otro extremo de los resortes, se soldaron alambres de cobre recubiertos con plata para interconectarlos con los contactos del cable macho de la alimentación de periféricos. Haciendo alusión al método de Kelvin para la determinación de la resistencia laminar en películas, los dos contactos más externos representan los puntos en donde circula la corriente, mientras que los dos contactos más internos representan los puntos en donde se medirá la caída de potencial. Las Figuras 2.10 muestran el resultado final del porta-muestras.



*Figura 2.10. Porta-muestras*

Finalmente, viene la etapa de generación de campo magnético, representada esquemáticamente en la Figura 2.11:

- 1 Bobinas de alambre de cobre esmaltado.
- 2 Soporte de acrílico.
- 3 Fuente de voltaje DC.

Esta etapa consta de un electroimán con bobinas separadas una distancia de  $1,5\text{cm}$ . Entre las bobinas, está colocado un soporte hecho con láminas de acrílico y anime que servirá de base para la colocación del porta-muestras en el campo magnético. El acrílico es un material diagnético, por lo tanto no genera perturbaciones significativas en el campo magnético generado, además que resulta cómoda y práctica la colocación y remoción del porta-muestras. El electroimán es alimentado por una fuente de voltaje DC, generando una diferencia de potencial tal que circule a través de las bobinas (cuya resistencia es de  $60\Omega$ ) una corriente de  $1,5\text{A}$ , lo cual es suficiente para producir un campo magnético uniforme de  $6,5\text{kG}$ . Este será el campo magnético utilizado a lo largo de los experimentos realizados para medir magneto-resistencia.

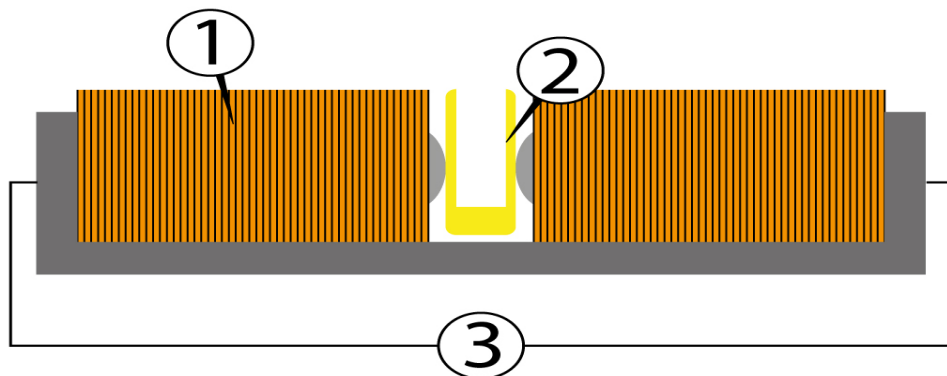


Figura 2.11. Esquema de la fuente de campo magnético

## Marco Metodológico: Proceso experimental

### 3.1 Preparación de los substratos de vidrio

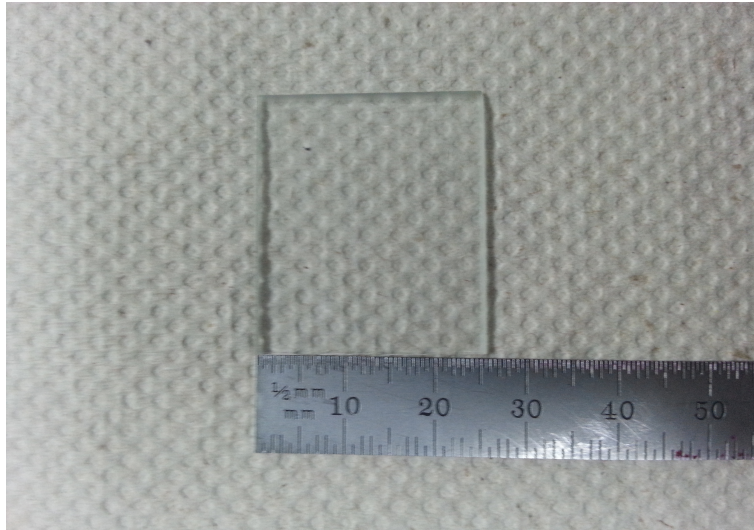
El primer paso a nivel experimental fue la preparación de los substratos que posteriormente serían utilizados para la elaboración de las películas de  $Fe/Au$  y  $Fe/Cu$ . Dichos substratos se obtuvieron a partir de vidrios portaobjetos de  $26 \times 75mm$ . Los vidrios portaobjetos fueron cortados utilizando un banco cortador con punta de diamante como se muestra en la Figura 3.1., quedando substratos con medidas de  $26 \times 31mm$ . Es importante recalcar que se selecciona este material debido que posteriormente someteremos las muestras a un tratamiento térmico.



*Figura 3.1. Banco cortador con punta de diamante*

Estas medidas son las idóneas para que dichos substratos sean insertados en porta-rejillas usados en microscopía electrónica de transmisión que facilitan su manipulación y que posteriormente serán utilizados para la determinación de la magneto-resistencia.

En total se obtuvieron 11 substratos de vidrio con las mencionadas medidas, como indica la Figura 3.2.



*Figura 3.2. Substrato de vidrio*

El siguiente paso es la correcta limpieza de los substratos de vidrio para eliminar toda grasa o impureza que pueda alterar desfavorablemente las propiedades mismas de las películas que serán depositadas. Este proceso se dividió en 3 pasos:

- Primero, se colocaron los substratos en una superficie limpia y seca. Uno por uno, fueron lavados con agua y lavaplatos líquido.
- Se sumergieron los substratos en agua destilada. Luego de escurrirse, se colocaron de manera inclinada sobre un recipiente de vidrio dentro de la estufa durante 20 minutos a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ .
- Para eliminar rastros de humedad y grasas, se sumergieron los substratos de vidrio en acetona. Finalmente, fueron secados con un papel utilizado para limpiar lentes que no deja residuos de ningún tipo.

Debido a que necesitamos manipular la muestra sin alterar la película una vez sea depositada, se cubre con *magic tape* una parte de cada substrato, de tal manera que el área descubierta forme un cuadrado de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$  y el área cubierta facilite dicha manipulación. Adicionalmente, el hecho que la película tenga una geometría cuadrada facilita los cálculos en cuanto a resistencia laminar utilizando el método de las cuatro puntas.



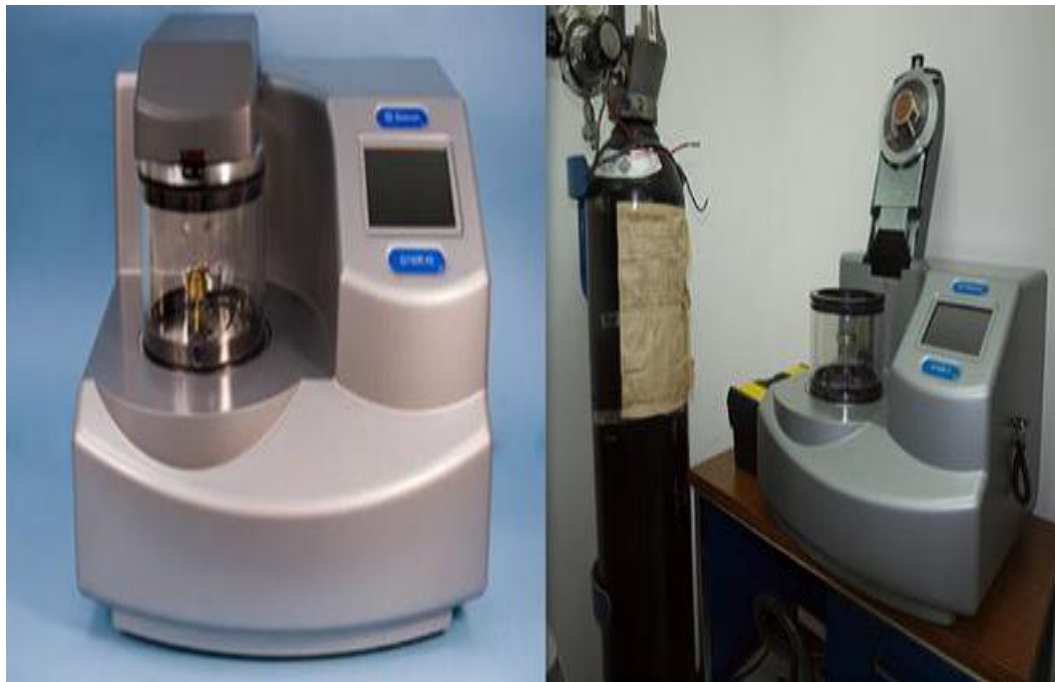
*Figura 3.3. Substratos de vidrio lavados*

### 3.2 Elaboración de las películas de Fe/Au por pulverización catódica

Para la elaboración de las películas de aleaciones binarias se escogió el método de Pulverización Catódica DC con Magnetron. Para las películas se utilizaron cátodos mixtos preparados a partir de metales nobles y hierro, en particular, las combinaciones *Fe/Au*. Se usaron metales nobles para evitar la oxidación de las películas dado que la cámara de pulverización catódica utilizada tiene sellos a nivel de vacío medio, no de vacío alto o ultra-alto, por lo que la ausencia de oxígeno en el gas de trabajo no puede ser garantizada. Además de utilizar los substratos de vidrio, se colocaron pedazos de silicio, con superficies

de acabado especular, obtenidos mediante la fractura de obleas de silicio de las utilizadas en la industria electrónica, rayadas previamente con un buril de punta de diamante. Estos pedazos de silicio serán utilizados como muestras testigo para visualizar el espesor de las películas producidas.

Como pulverizador catódico se utilizó un equipo comercial de la casa Quorum Technologies, modelo QUORUM Q150RS, existente en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias-UCV, normalmente utilizado para el recubrimiento con Au o Pt de muestras aislantes a ser observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido, utilizando cátodos circulares de  $57\text{mm}$  de diámetro. Este equipo es totalmente automatizado, pudiendo programarse con un perfil de trabajo definido por el usuario. La unidad cuenta con una mesa de muestras giratoria para garantizar depósitos uniformes. Su cámara de vacío es evacuada mediante una bomba mecánica. El proceso es controlado automáticamente por el programa a lo largo de todo el ciclo de recubrimiento. Como gas de trabajo se utiliza Argón, suministrándolo con una presión de entrada de 4psi. En la Figura 3.4 se muestra una fotografía del sistema de pulverización catódica QUORUM Q150RS.



*Figura 3.4. Pulverizador Catódico QUORUM Q150RS*

Para la elaboración de las películas, una vez escogido el cátodo y colocado en la mesa giratoria los substratos, quedando éstos separados del cátodo por una distancia previamente ajustada a  $37mm$ , se trabajó bajo las siguientes condiciones:

- **Presión de trabajo (Ar):**  $1 \times 10^{-1}mBar$ .
- **Corriente de iones:**  $40mA$ .
- **Velocidad de rotación de la mesa porta substratos:**  $18rpm$ .
- **Tiempo de exposición:** Esta variable dependerá de los distintos cátodos mixtos utilizados, siempre en función de obtener espesores similares en cada película.

El voltaje Ánodo-Cátodo no es indicado por el equipo, pero suponemos que es de unos  $600V$ , valor que suele ser un estándar.

Para producir películas de aleaciones binarias se prepararon cátodos mixtos a partir de placas de los metales puros, en los que diferentes áreas de cada metal son expuestas al bombardeo iónico. Así, como el pulverizador catódico contaba originalmente sólo con un cátodo de oro y uno de platino, tuvimos que elaborar a mano cátodos circulares compuestos por una superficie mayoritariamente de hierro con 3 orificios circulares de igual área, detrás de los cuales se colocarían posteriormente trozos de oro, de manera individual para cada muestra.

Los cátodos mixtos elaborados se muestran en la siguiente Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Descripción de cátodos mixtos						
Muestra	Elemento 1	Elemento 2	Área $E_1$	Área $E_2$	Relación $C = A_1/A_2$	T. Deposición
1, 1 <sub>BIS</sub>	Fe	Au	1204mm <sup>2</sup>	115mm <sup>2</sup>	10	3600s
2, 2 <sub>BIS</sub>	Fe	Au	1242mm <sup>2</sup>	77mm <sup>2</sup>	16	3900s
3, 3 <sub>BIS</sub>	Fe	Au	1281mm <sup>2</sup>	38mm <sup>2</sup>	33	4500s

Las áreas  $E_1$  corresponden a las del anillo formado sobre el elemento 1 (en este caso, sobre el hierro) como resultado de la colisión de los iones de argón. Las áreas  $E_2$  corresponden a las áreas de los orificios de 7mm de diámetro, detrás de los cuales se coloca el elemento 2 (oro). Las muestras marcadas con un subíndice "BIS" serán las que se someterán a tratamientos térmicos posteriormente. En la Figuras 3.5 se muestran los cátodos mixtos compuestos por hierro y oro, colocados en el magnetrón.



Figura 3.5. Cátodos mixtos colocados en el pulverizador

Esta manera de preparar el blanco es muy poco conocida en trabajos previos, por lo tanto vamos a desarrollar un poco de qué se trata el proceso de producción de una película delgada binaria mediante el uso de cátodos mixtos.

Cuando queremos depositar una película de una aleación mediante Pulverización Catódica DC comúnmente se parte de un cátodo de esa aleación. De no tenerlo, habría que preparar la aleación y a partir de ella hacer el cátodo. Por consiguiente, al usar cátodos mixtos pensamos ahorrarnos el paso de fabricar la aleación del cátodo, concentrándonos formar la aleación sobre el sustrato. Para ello colocamos los elementos puros en el cátodo en una proporción tal que nos permita obtener la película con la composición deseada. Para llevar a cabo este proceso hay que considerar varios aspectos, principalmente el rendimiento de "sputtering" relativo entre ambos componentes y el camino libre medio de los átomos eyectados del blanco, procurando que sea lo suficientemente corto como para que en fase gaseosa los dos componentes estén mezclados en la proporción deseada, y que se deposite la película como aleación y no como dos componentes segregados.

Cada sólido elemental tiene un rendimiento de "sputtering"  $S$  particular, dependiente del tipo de ion incidente y de su energía. Experimentalmente, la relación entre los rendimientos del hierro y el oro es:  $S_{Au}/S_{Fe} = 54$ . Implicaría que, bajo el bombardeo con iones de  $Ar^+$  de  $600eV$ , el blanco de Au desprende 54 veces la cantidad de átomos que un blanco de Fe. Pero esto es sin considerar las áreas relativas de cada elemento si ambos conforman un cátodo mixto. Empíricamente, tenemos una ecuación que estima la composición porcentual de cada elemento presente en la película, mediante la relación entre sus áreas y sus rendimientos relativos. Esta expresión viene descrita por:

$$\left(\frac{A_{Au}}{A_{Fe}}\right) \times \left(\frac{S(Au)}{S(Fe)}\right) = \frac{x}{100\% - x}$$

Donde  $x$  representa la cantidad porcentual de oro en la película, y  $100\% - x$  representa la cantidad porcentual de hierro. Los resultados obtenidos teóricamente se muestran en la Tabla 3.2:

<b>Tabla 3.2. Composición atómica de Fe y Au sobre el sustrato</b>		
Muestra	Composición porcentual (Fe)	Composición porcentual (Au)
1, 1 <sub>BIS</sub>	16, 31%	83, 68%
2, 2 <sub>BIS</sub>	23, 58%	76, 41%
3, 3 <sub>BIS</sub>	38, 16%	61, 83%

Esto refleja que a pesar de que las áreas relativas entre el oro y el hierro difieran tanto, la matriz de la película corresponderá al elemento con mayor rendimiento. En este caso, las películas depositadas poseerán una matriz de oro, con átomos de hierro como impurezas en la red cristalina. Al variar la relación de áreas entre los elementos, reduciendo el área correspondiente al elemento con mayor rendimiento, se corre el riesgo de reducir a su vez el espesor de la película. Por esta razón, se decide aumentar los tiempos de pulverización, tratando de que al reducir el área correspondiente al elemento con mayor rendimiento se obtengan espesores comparables para todas las muestras.

### 3.3 Tratamiento térmico de las películas

Una vez realizadas las películas con diversas composiciones porcentuales de hierro y oro, el siguiente paso fue el tratamiento térmico de las películas tildadas con "Bis". Esto es necesario para promover el proceso de difusión atómica de los átomos de hierro embebidos en la matriz de oro y así formar nanocristales de hierro. El horno utilizado para realizar el tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.6:



Figura 3.6. Horno utilizado para el tratamiento térmico

Las tres muestras "Bis" fueron colocadas sobre una lámina de aluminio adaptada dentro de una base de acero inoxidable, como se muestra en la Figura 3.7.

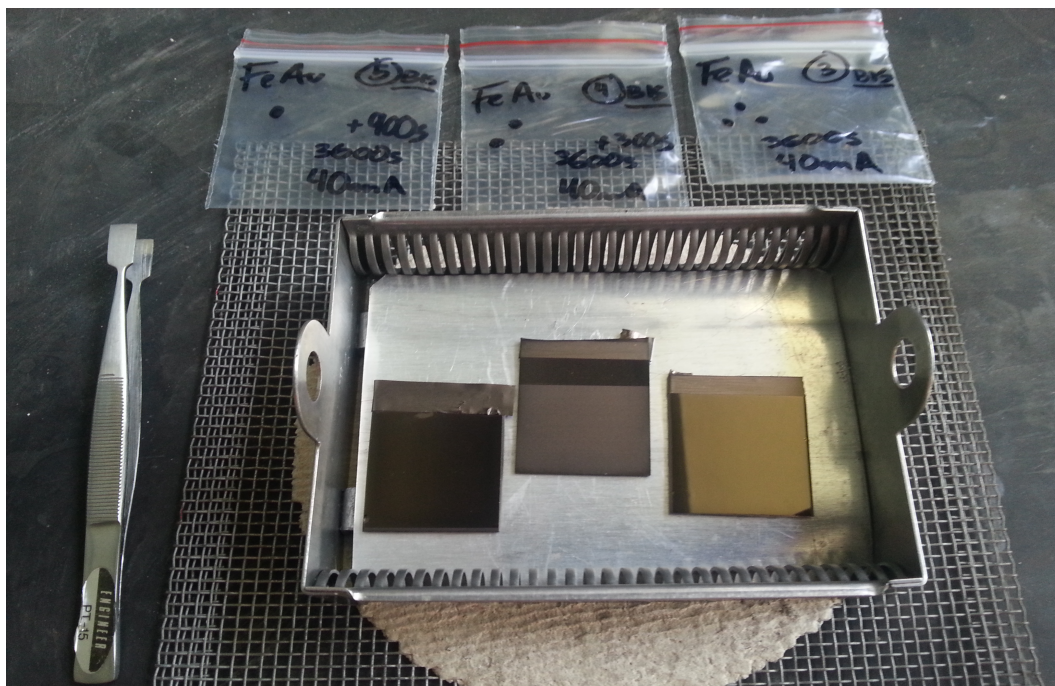


Figura 3.7. Montaje para el tratamiento térmico

Se realizaron dos tratamientos térmicos a cada muestra "BIS" con diferentes tiempos. En el primer tratamiento, la base metálica junto con las muestras es introducida dentro del horno a una temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo de 900s. El segundo tratamiento térmico tuvo una duración de 8100s a  $300^{\circ}\text{C}$ . y es realizado posterior a las respectivas mediciones de resistencia laminar, de lo cual se hablará en el siguiente punto. Una vez culminados los tiempos de los tratamientos térmicos, se coloca la base sobre una cerámica y una malla metálica para disipar el calor de manera eficiente y rápida.

La razón del porqué se realizaron dos tratamientos térmicos con diferentes tiempos es que resulta conveniente tener una comparación resistiva en términos de la formación de nanocristales de hierro en la matriz de oro. Ahora contamos con seis muestras, tres de las cuales fueron sometidas a dicho tratamiento térmico.

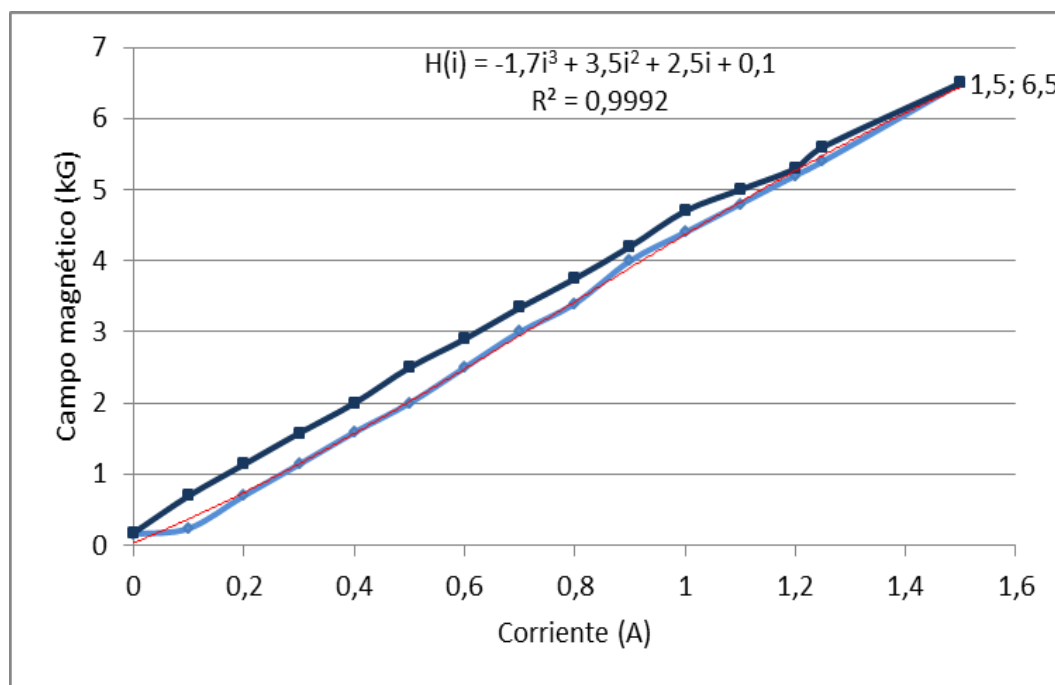
### 3.4 Utilización del montaje para la medición de magneto-resistencia

Se ensambla el montaje experimental para medir magneto-resistencia con sus respectivas partes, ya mencionadas en el Capítulo 2.



*Figura 3.8. Montaje para la medición de magneto-resistencia*

En la Figura 3.8 se muestra el montaje experimental. En la Gráfica 3.1 se muestra la curva de calibración  $H(i)$  del electroimán con un ajuste polinomial de tercer grado. La línea de color azul claro representa el incremento del campo magnético cuando la corriente circula en un sentido. Al llegar a un máximo, se invierte el sentido de la corriente, y se produce un campo magnético diferente (línea azul oscura). Cuando la corriente vuelve a ser cero, queda un campo magnético remanente de unos  $20G$ , lo cual resulta despreciable en relación al campo magnético que utilizaremos. Esta brecha entre ambas líneas se debe a la histéresis magnética de los núcleos de hierro del electroimán.



Gráfica 3.1. Curva de calibración  $H(i)$

El electroimán es alimentado con una corriente de  $1,5A$ , por una fuente de voltaje DC cuya potencia máxima es de  $120V \times 1,5A$ . Esto produce un campo magnético constante y uniforme de  $6,5kG$  entre las bobinas, el cual es lo suficientemente grande como para orientar los momentos magnéticos de los nanocristales de hierro inmersos en la matriz de oro. La sonda porta-muestras se conecta a la Fuente-Multímetro Keithley utilizando la configuración del método de cuatro puntas, y es posicionada entre las bobinas para estudiar

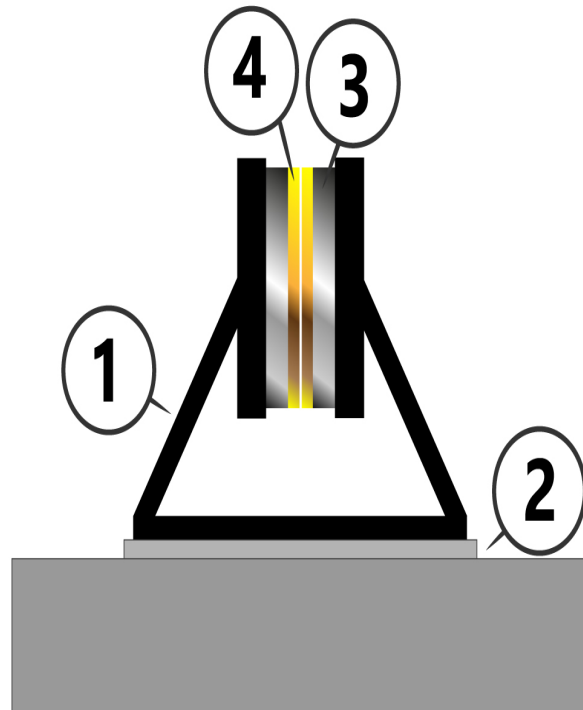
cambios magneto-resistivos. Se siguieron los siguientes pasos para realizar las mediciones de resistencia y magneto-resistencia eléctrica:

- Se coloca la muestra con cuidado sobre los contactos y se asegura la sonda porta-muestras.
- Se mide la caída de potencial entre los contactos más internos haciendo circular la corriente de  $1mA$  en un sentido, luego repetir la medición con la corriente circulando en sentido contrario.
- Se coloca la sonda entre las bobinas (campo magnético de  $6,5kG$ ) Se mide la caída de potencial entre los contactos más internos haciendo circular la corriente en un sentido, luego repetir la medición con la corriente circulando en sentido contrario.
- Se retira la muestra de la sonda, sin deslizarla sobre los contactos para no deteriorarla.
- Las muestras "BIS" son nuevamente sometidas a un tratamiento térmico. Esta vez, el tiempo no será de 15 minutos (900s) sino de un tiempo acumulado de 135 minutos (los 900s iniciales más 7200s), para promover aún más el proceso de difusión atómica. Una vez hecho esto, se procede a realizar las mediciones previamente mencionadas.

### 3.5 Caracterización morfológica y composicional

El proceso experimental culminó con el análisis de la morfología y composición de las muestras mediante el uso del *Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6390 Scanning Electron Microscope*, con *Analizador INCA X-Sight*, utilizando un haz de electrones de 20keV y 30keV. Para esto, recurrimos al uso de unos testigos de silicio recubiertos con las mismas películas correspondientes a las muestras 1, 2 y 3. Estos testigos fueron rayados longitudinalmente con un cortador de diamante y posteriormente fracturados para revelar con el estudio morfológico el espesor de las películas. Para el análisis composicional y morfológico, los testigos se colocaron horizontalmente en la cámara de análisis del Microscopio Electrónico de Barrido.

Para determinar el espesor de las películas, se usó el montaje mostrado en la Figura 3.9.



*Figura 3.9. Montaje para la medición de espesores de películas*

Para determinar el espesor de las películas contamos con el MEB, pero necesitamos presentar los substratos de canto. Los testigos de Silicio son fracturados en dos piezas (3), y se enfrentan cara a cara de tal manera que las películas se toquen entre ellas (4). Se utiliza un clip metálico de oficina como soporte de los testigos (1). El clip es colocado verticalmente sobre la base de la cámara del MEB (2). De esta manera el haz de electrones incide perpendicularmente a la sección transversal de las películas. El montaje cara a cara de los substratos evita tener un brillo exagerado en los bordes verticales debido a la incidencia rasante del haz de electrones, lo cual dificultaría la observación. Además, duplicamos la cantidad de película a observar, pues cada mitad de substrato expone lateralmente un borde de la película.

## Resultados y Discusión

Podemos dividir los resultados obtenidos en tres principales categorías:

- Resultados morfológicos.
- Resultados composicionales.
- Resultados resistivos.

La Figura 4.1 se muestran las imágenes obtenidas de la superficie de las películas con los electrones secundarios.

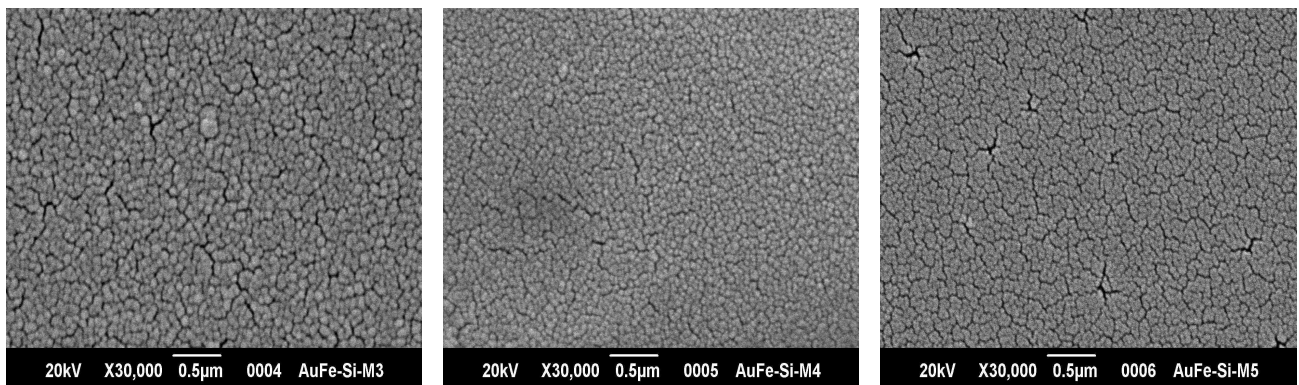
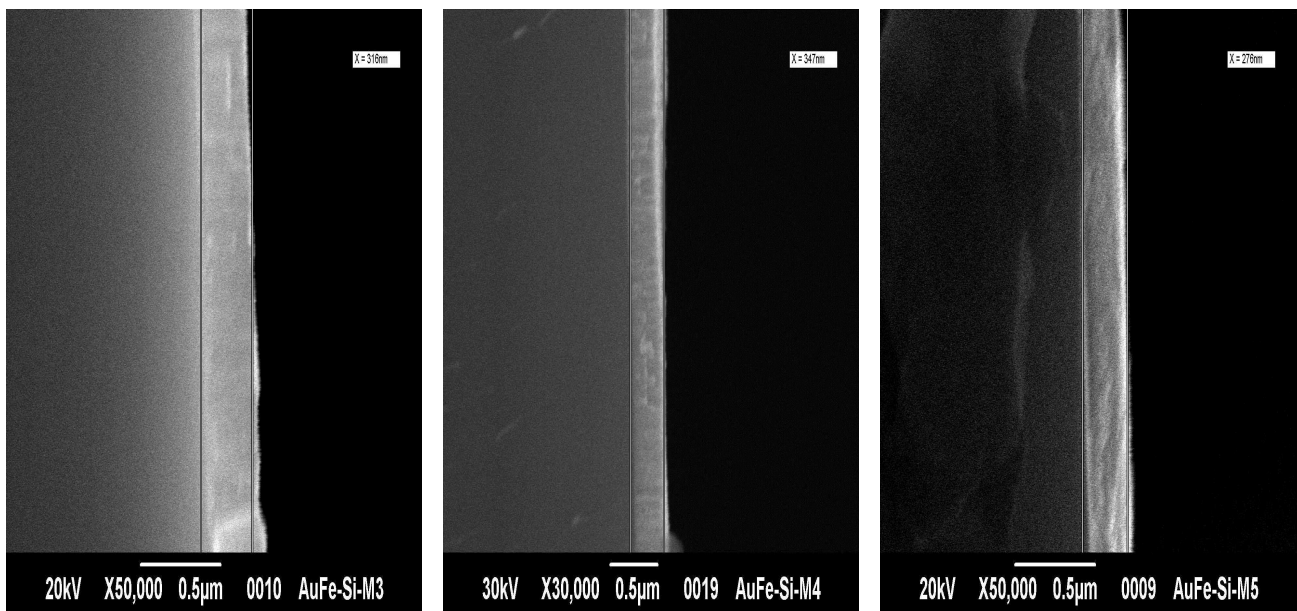


Figura 4.1. Imagen de electrones secundarios de la vista superior de las películas de Fe/Au

Cada imagen corresponde a las películas depositadas con diferentes áreas relativas de cada elemento en el cátodo mixto. La imagen de la izquierda corresponde a la película con áreas relativas  $A_{Fe}/A_{Au} = 10.42$ , la del centro corresponde a la película con áreas relativas  $A_{Fe}/A_{Au} = 16.4$ , y la de la derecha corresponde a la película con áreas relativas  $A_{Fe}/A_{Au} = 33.2$ . Esto nos permite apreciar mejor el hecho de que no estamos obteniendo películas totalmente compactas. Se observa una estructura aparentemente granular, la cual corresponde a un crecimiento columnar donde vemos el tope de las columnas y la aparición de grietas o separaciones entre ellas del orden nanométrico.

A partir de las observaciones hechas con el MEB, sabemos que la película no es compacta sino que posee una estructura columnar, con espacios vacíos entre las columnas, dando una formación tipo Zona I (Movilidad Limitada).

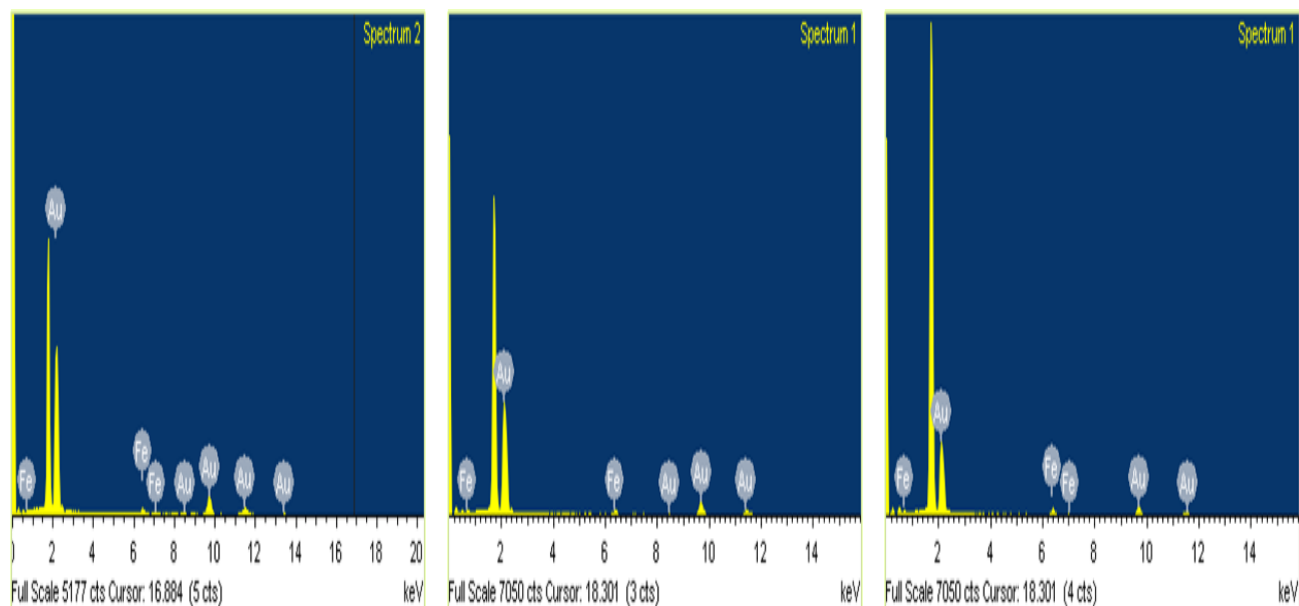
Ahora bien, en la Figura 4.2 son presentadas las imágenes obtenidas de las secciones transversales de las películas.



*Figura 4.2. Imagen de electrones secundarios de sección transversal de las películas de Fe/Au*

Las imágenes corresponden a las películas con el mismo orden de áreas relativas mencionado anteriormente. Se puede corroborar desde esta perspectiva que las tres películas presentan una estructura columnar. También se aprecia en esta figura que los espesores de las películas son  $t_1 = 316nm$ ,  $t_2 = 347nm$  y  $t_3 = 276nm$  respectivamente. Estos espesores serán usados posteriormente para determinar la resistividad superficial característica  $\rho$  de cada película.

En la Figura 4.3 se muestran los espectros presentados en la pantalla del espectrómetro para las tres muestras de películas delgadas depositadas sobre Silicio.



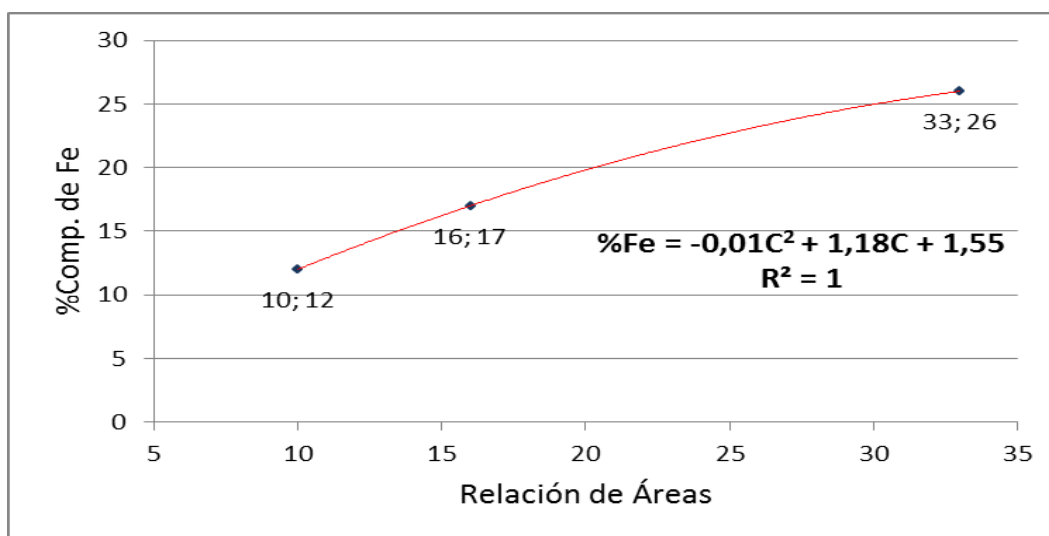
Gráfica 4.1. Espectros de rayos-X de las muestras estudiadas

De los espectros fueron excluidos los picos característicos de Si, C y O para tener mayor precisión a la hora de estudiar la relación entre hierro y oro en la película. Los espectros muestran los siguientes picos característicos del hierro y del oro:

Tabla 4.1. Picos de rayos-X característicos								
Pico	$FeL_{\alpha}$	$AuM$	$FeK_{\alpha}$	$FeK_{\beta}$	$AuL_I$	$AuL_{\alpha}$	$AuL_{\beta}$	$AuL_{\gamma}$
Energía	0,6keV	2,15keV	6,5keV	7,1keV	8,5keV	9,7keV	11,5keV	13,4keV

En los espectros podemos observar una disminución gradual en la intensidad del pico  $AuM$ , esto como consecuencia de que en el proceso de manufactura de las películas se disminuye el área expuesta de oro en el cátodo mixto utilizado para producir las muestras y, por lo tanto, disminuye la cantidad de oro depositado en el sustrato.

El análisis composicional mostró los resultados de los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras 1,2 y 3, siendo  $Au_{88\%}Fe_{12\%}$ ,  $Au_{83\%}Fe_{17\%}$  y  $Au_{74\%}Fe_{26\%}$  respectivamente. Era de esperarse que la muestra 1 tuviese la mayor concentración de oro en relación a las demás, ya que para este caso el cátodo mixto se preparó con mayor área relativa de oro. La siguiente Gráfica 4.1 muestra una relación entre la composición porcentual de hierro existente en las películas vs la constante C (relación entre áreas en el cátodo mixto  $A_{Fe}/A_{Au}$ ).



Gráfica 4.2. %Fe vs Relación de áreas (C)

Notamos que el ajuste polinomial de segundo grado resulta ser ideal en este rango, y la línea de tendencia posee una ecuación característica de la forma:

$$\%Fe = -001C^2 + 1,18C + 1,55$$

Es importante resaltar que en la preparación de cada muestra se incrementó el tiempo de deposición, siendo 3600 segundos para la muestra 1, 3900 segundos para la muestra 2, y 4500 segundos para la muestra 3. Esta variación en los tiempos de deposición fue requerida ya que si bien el oro posee un alto rendimiento en relación al hierro, su área de exposición en el cátodo mixto disminuye 1/3 del valor inicial por cada muestra producida y, por tanto, disminuye la cantidad de átomos de oro desprendidos y posteriormente depositados en el sustrato.

Pasamos ahora al análisis resistivo. El máximo campo magnético generado por el electroimán fue de  $6,5kG$ , obtenido a partir de una corriente DC de  $1,5A$  proveniente de una fuente de voltaje DC, que circula a través de las bobinas de resistencia total igual a  $60\Omega$ . El campo magnético nulo se establece retirando la muestra del electroimán, despreciando el campo magnético producido por la Tierra. La corriente que circula a través de la muestra es de  $1mA$ . En las siguientes tablas se muestran los resultados de las resistencias eléctricas obtenidas de cada película en presencia y ausencia de campo magnético, y la relación entre dichas resistencias y los tratamientos térmicos realizados. Los valores  $V/I$  obtenidos fueron multiplicados por el factor de corrección geométrico correspondiente al estudio de películas con geometría cuadrada ( $4,532336$ ).

<b>Tabla 4.2. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 1 (<math>12\%Fe</math>)</b>			
T.Térmico	Tiempo = 0s	Tiempo = 900s	Tiempo = 8100s
$R_s(0G)$	$87,11\Omega$	$37,21\Omega$	$27,06\Omega$
$R_s(6,5kG)$	$87,06\Omega$	$37,16\Omega$	$26,33\Omega$
$\%MR$	$-0,06\%$	$-0,1\%$	$-3\%$

<b>Tabla 4.3. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 2 (<math>17\%Fe</math>)</b>			
T.Térmico	Tiempo = 0s	Tiempo = 900s	Tiempo = 8100s
$R_s(0G)$	$152,24\Omega$	$129,22\Omega$	$99,57\Omega$
$R_s(6,5kG)$	$152,1\Omega$	$129,08\Omega$	$98,50\Omega$
$\%MR$	$-0,1\%$	$-0,1\%$	$-1\%$

<b>Tabla 4.4. Resultados de resistencias eléctricas en la muestra 3 (<math>26\%Fe</math>)</b>			
T.Térmico	Tiempo = 0s	Tiempo = 900s	Tiempo = 8100s
$R_s(0G)$	$3151,1\Omega$	$2503,44\Omega$	$1814,75\Omega$
$R_s(6,5kG)$	$3149,8\Omega$	$2499,60\Omega$	$1809,22\Omega$
$\%MR$	$-0,04\%$	$-0,2\%$	$-0,3\%$

Podemos destacar las siguientes observaciones:

- La resistencia eléctrica de la muestra 1 presentó una disminución del 57% frente a un tratamiento térmico de 900 segundos, y del 69% frente a un tratamiento térmico de 8100 segundos. La resistencia eléctrica de la muestra 2 presentó una disminución del 15% frente a un tratamiento térmico de 900 segundos, y del 34% frente a un tratamiento térmico de 8100 segundos. La resistencia eléctrica de la muestra 3 presentó una disminución del 20% frente a un tratamiento térmico de 900 segundos, y del 42% frente a un tratamiento térmico de 8100 segundos. Los mayores cambios porcentuales en términos de resistencia eléctrica fueron los de la muestra 1.
- Hubo un incremento porcentual en la resistencia eléctrica de un 42% entre la muestra 1 y la muestra 2, y de un 95% entre la muestra 2 y la muestra 3.
- Se evidencia un pequeño pero apreciable cambio resistivo al ser aplicado un campo magnético, y este incrementa en relación a los tratamientos térmicos realizados.
- La magneto resistencia disminuye a medida que se incrementa la concentración de hierro en la muestra, y aumenta en relación a la duración de los tratamientos térmicos realizados.

La resistividad específica del hierro es de ( $\rho_{Fe} = 10 \times 10^{-8} m\Omega$ ), siendo esta 4 veces mayor que la del oro ( $\rho_{Au} = 2,44 \times 10^{-8} m\Omega$ ). Las resistividades específicas de las películas elaboradas resultan ser 3 ordenes de magnitud mayor que las mencionadas anteriormente, con valores entre los  $\rho_{Fe/Au} = 2,75 \times 10^{-5} m\Omega$  y los  $\rho_{Fe/Au} = 50,1 \times 10^{-5} m\Omega$ , lo cual era de esperarse

El sistema que estamos trabajando se compone inicialmente de átomos de hierro embebidos en una matriz de oro. Posterior al tratamiento térmico, obtenemos un sistema compuesto de granos ferromagnéticos embebidos en una matriz no magnética debido a que se promovió el proceso de difusión atómica.

Los átomos de hierro se desplazan dentro de la matriz de oro a causa de la energía térmica insertada en el sistema y forman nanocristales con sus átomos vecinos, lo cual incrementa el paso libre efectivo de los electrones de conducción y estos sufren menos dispersión, reduciendo la resistencia eléctrica. Ahora bien, al incrementar la cantidad de hierro en la muestra, también incrementa la cantidad de nanocristales de hierro formados. A esta escala, estos nanocristales de hierro actúan como monodominios magnéticos y a medida que aumenta la cantidad de estos también aumenta la dispersión electrónica debido a la interacción espín-órbita.

En ausencia de un campo magnético externo las direcciones de magnetización de los momentos magnéticos de cada grano son aleatorias. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos teóricos relacionados con magneto-resistencia, todos los granos ferromagnéticos sólo poseen dos direcciones de magnetización ("up" y "down"), con los ejes cuantificados a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado. Más aún, en la Figura 1.12 (pag. 37) se muestra esquemáticamente lo que ocurre cuando es aplicado el campo magnético perpendicular al plano de las películas. Los momentos magnéticos de los granos fueron alineados en la dirección del campo magnético producido por el electroimán, que es lo suficientemente grande como para llevar a la muestra a un estado de saturación magnética. Cuando circuló la corriente de 1mA a través de la muestra, esta lo hizo de manera perpendicular al campo magnético aplicado, con electrones de conducción en espín "up" y espín "down" (según el Modelo de las dos corrientes de Mott), esto produjo una mayor dispersión a los electrones con espín anti-paralelo a los momentos magnéticos granulares y una menor dispersión a los electrones con espín paralelo a los mismos, lo cual finalmente se tradujo en una disminución en la resistencia eléctrica.

Finalmente, los efectos magneto-resistivos no fueron tan notables, y esto puede deberse a 3 principales factores: El tamaño de los granos magnéticos no fue lo suficientemente óptimo como para producir cambios notables en la resistencia al interactuar con el campo magnético externo, y la concentración de hierro no fue lo suficientemente grande como para producir la cantidad de nanocristales necesarios para evidenciar este fenómeno.

- Las películas mostraron un crecimiento en forma de columnas, características del tipo de crecimiento Stranski-Krastanov.
- Los espesores de las películas 1, 2 y 3 fueron de 316nm, 347nm y 276nm respectivamente, siendo la de menor espesor la muestra con menos oro presente.
- Las muestras 1, 2 y 3 poseen un porcentaje atómico de hierro del 12%, 17% y 26% respectivamente.
- Se obtuvo una relación empírica entre el porcentaje atómico de cada elemento en la película, y las áreas relativas de oro y hierro en el cátodo mixto:

$$\%Fe = -0,01C^2 + 1,18C + 1,55$$

$$\%Au = 100\% - (\%Fe)$$

- El tratamiento térmico promovió la producción de nanocristales de hierro embebidos en la matriz de oro, lo cual provocó una disminución de la resistencia eléctrica.
- La resistencia eléctrica aumenta conforme aumenta la presencia de hierro en cada película, dando un salto importante cuando el porcentaje de hierro está entre el 17% y el 26% de la totalidad.
- En una escala logarítmica, las resistencias de las películas muestran un decrecimiento lineal con respecto los tiempos del tratamiento térmico.
- El efecto magneto-resistivo se evidenció en todas las muestras, logrando saturar los momentos magnéticos de los monodominios con un campo magnético menor a los 6.5kG.
- Los valores de magneto-resistencia obtenidos van desde  $-0,04\%$  hasta un  $-3\%$ , siendo valores pequeños de magneto-resistencia.
- Los valores de magneto-resistencia aumentan conforme es aplicado un tratamiento térmico en las muestras.

- 1 *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Sputtering de Aleaciones y Compuestos. Editor José María Albella Martín, Biblioteca de Ciencias, Madrid 2003.*
- 2 *Handbook of thin film deposition processes and technologies. Sputtering: Introduction and General Discussion. Editado por Krishna Seshan, IOP Publishing Ltd 1995.*
- 3 *Q150R S/E/ES Sample Preparation System Instruction Manual 10621 Issue 1. Quorum Technologies, [www.quorumtech.com](http://www.quorumtech.com).*
- 4 *Robert Eisberg and Robert Resnick. (1985). Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. Chapter 14: Magnetic properties (pp. 484-504). California: John Wiley & Sons, Inc.*
- 5 *(2011) 2004 Series SourceMeter User's Manual. Clevelant, Ohio: Keithley Instruments, Inc.*
- 6 *Maria P. Gutiérrez, Haiyong Li and Jeffery Patton. (2002). Thin Film Surface Resistivity. United States: Profesor G. Selvaduray.*
- 7 *R.W. Cahn, "The Coming of Materials Science", Pergamon Materials Series, Vol 5, Pergamon, Amsterdam, 2001.*
- 8 *O.P. Tkach, L.V. Odnodvoretz, M.O. Shumakova, I.Yu. Protsenko, "Magnetoresistance of Film Materials Based on Iron and Noble Metals", Department of Electronic, General and Applied Physics, Sumy State University. Sumy, Ukraine, 2017.*