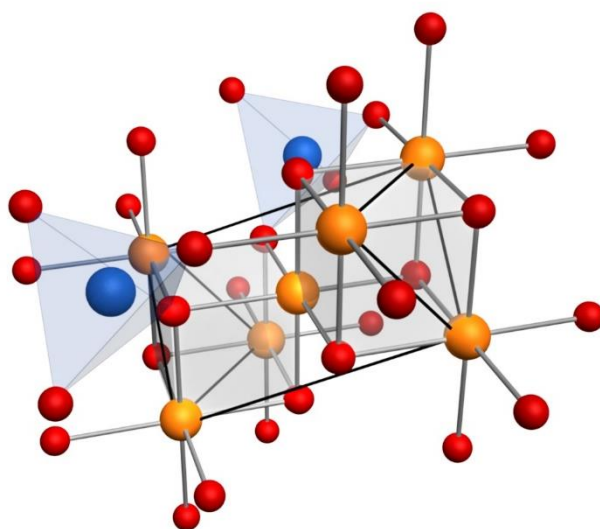


SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS POR MÉTODOS QUÍMICOS

Trabajo de fin de Grado



Noa Varela Domínguez

2018

GRADO EN QUÍMICA
Departamento de Química Física
Universidad de Santiago de Compostela

Dr. José Francisco Rivadulla Fernández, Profesor Titular del Departamento de Química Física en la Universidad de Santiago de Compostela, y **Dr. Elías Ferreiro Vila**, Investigador Postdoctoral de la Xunta de Galicia en el Departamento de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela, como tutores docentes del Trabajo de Fin de Grado en Química de **Noa Varela Domínguez**,

AUTORIZAN la presentación del trabajo titulado “Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxidos por métodos químicos” como conclusión de la labor realizada por esta alumna en el Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares de la Universidad de Santiago de Compostela durante el curso 2017-2018.

Para que así conste, firmamos a presente en Santiago de Compostela, a 5 de julio de 2018.

José Francisco Rivadulla Fernández

Elías Ferreiro Vila

ÍNDICE

1. RESUMEN/ ABSTRACT/ RESUMO	6
2. INTRODUCCIÓN.....	8
2.1. Ferrita de cobalto: estructura, propiedades y aplicaciones	8
2.1.1. <i>Hipertermia magnética</i>	<i>10</i>
2.1.2. <i>Espintrónica.....</i>	<i>10</i>
2.2. Películas delgadas de CoFe_2O_4.....	10
3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	14
3.1. Objetivos	14
3.2. Plan de trabajo	14
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	15
4.1. Deposición Asistida por Polímero	15
4.1.1. <i>Preparación de las disoluciones</i>	<i>16</i>
4.1.2. <i>Deposición de la capa polimérica: spin-coating</i>	<i>19</i>
4.1.3. <i>Tratamiento térmico.....</i>	<i>20</i>
4.2. Deposición por Láser Pulsado	21
4.3. Estudios de Rayos X	24
4.3.1. <i>Reflectividad de Rayos X.....</i>	<i>24</i>
4.3.2. <i>Difracción de Rayos X</i>	<i>26</i>
4.4. Magnetómetro SQUID	28
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	29
5.1. Films sintetizados por PAD.....	29
5.1.1. <i>Reflectividad de Rayos X.....</i>	<i>29</i>
5.1.2. <i>Difracción de Rayos X</i>	<i>30</i>
5.1.3. <i>Magnetómetro SQUID</i>	<i>32</i>
5.2. Films depositados por PLD	33

<i>5.2.1. Reflectividad de Rayos X</i>	34
<i>5.2.2. Difracción de Rayos X</i>	34
<i>5.2.3. Magnetómetro SQUID</i>	39
5.3. Comparación de los resultados	39
6. CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS/ CONCLUSIÓN	42
7. BIBLIOGRAFÍA	44

1. RESUMEN/ ABSTRACT/ RESUMO

Las ferritas con estructura tipo espinela ($A^{+2}Fe_2O_4$) han despertado un gran interés en el ámbito del magnetismo gracias a sus posibles usos en dispositivos espintrónicos¹, requiriendo algunas de estas aplicaciones el crecimiento de películas epitaxiales sobre sustratos adecuados². En el presente trabajo se ha desarrollado la síntesis de películas delgadas de la ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$, CFO), sobre sustratos $MgAl_2O_4$ (MAO) mediante la técnica Deposición Asistida por Polímero (PAD), variando la temperatura de deposición. Las propiedades de las películas obtenidas por PAD fueron comparadas con las sintetizadas mediante el método físico de Deposición por Láser Pulsado (PLD), a temperaturas similares. Las películas depositadas por PAD crecen próximas a una situación de equilibrio termodinámico, que se encuentra condicionada por la tensión epitaxial debida al sustrato, temperatura, atmósfera, etc. Esto constituye una diferencia fundamental con respecto a PLD, donde el control del crecimiento de la capa es puramente cinético^{3,4}.

La caracterización estructural de estos films incluye estudios de difracción de rayos X y reflectividad. Asimismo, se ha realizado una caracterización magnética mediante un magnetómetro SQUID⁵. Observamos una disminución sistemática en el parámetro de red fuera del plano al aumentar la temperatura de deposición. La evolución de la anisotropía magnética con el parámetro de red nos permite concluir que se produce una transición espinela inversa-directa al aumentar la temperatura de síntesis. La conclusión fundamental de este trabajo es que la temperatura de deposición de películas epitaxiales de CFO determina la distribución de cationes Co^{+2} en los sitios tetraédricos y octaédricos de la espinela y, por tanto, la anisotropía magnética del cristal.

Spinel ferrites ($A^{+2}Fe_2O_4$) have become of great interest to the magnetism community due to their potential application in spintronic devices¹, and some of these applications require growth of epitaxial layers of these materials on suitable substrates². The present work describes the synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$, CFO) thin films on $MgAl_2O_4$ (MAO) substrates using the Polymer Assisted Deposition (PAD) technique, at different deposition temperatures. The properties of these films obtained by PAD were compared with those synthesized by a physical method, Pulsed Laser Deposition (PLD), at similar temperatures. The films deposited by PAD grow close to thermodynamic equilibrium conditions, which are determined by the epitaxial strain imposed by the substrate, thermal

annealing, atmosphere, etc. This poses an important difference with respect to PLD, where growth is controlled by kinetics^{3,4}.

The structural characterization of these thin films includes studies of X-ray diffraction and reflectivity. In addition, a magnetic characterization was made using a SQUID⁵ magnetometer. We observed a systematic decrease in the out-of-plane lattice parameter as the deposition temperature is increased. The evolution of the magnetic anisotropy with this lattice parameter suggests that a reverse-direct spinel transition occurs when the synthesis temperature increases. The fundamental conclusion of this work is that the deposition temperature of epitaxial CFO films determines the distribution of Co^{2+} cations in the tetrahedral and octahedral sites of the spinel and, therefore, the magnetic anisotropy of the crystal.

As ferritas con estrutura tipo espinela ($\text{A}^{+2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) despertaron un gran interese no ámbito do magnetismo grazas aos seus posibles usos en dispositivos espintrónicos¹, requirindo algunhas destas aplicacións o crecemento de películas epitaxiais sobre substratos adecuados². No presente traballo desenvolveuse a síntese de películas delgadas da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 , CFO), sobre substratos MgAl_2O_4 (MAO) mediante a técnica Deposición Asistida por Polímero (PAD), variando a temperatura de deposición. As propiedades das películas obtidas por PAD foron comparadas coas sintetizadas mediante o método físico de Deposición por Láser Pulsado (PLD), a temperaturas semellantes. As películas depositadas por PAD crecen próximas a unha situación de equilibrio termodinámico, que se atopa condicionada pola tensión epitaxial debida ao substrato, temperatura, atmosfera, etc. Isto constitúe unha diferenza fundamental con respecto a PLD, onde o control do crecemento da capa é puramente cinético^{3,4}.

A caracterización estrutural destes filmes inclúe estudos de difracción de raios X e reflectividade. Igualmente, realizouse unha caracterización magnética mediante un magnetómetro SQUID⁵. Observamos unha diminución sistemática no parámetro de rede fóra do plano ao aumentar a temperatura de deposición. A evolución da anisotropía magnética co parámetro de rede permítenos concluír que se produce unha transición espinela inversa-directa ao aumentar a temperatura de síntese. A conclusión fundamental deste traballo é que a temperatura de deposición de películas epitaxiais de CFO determina a distribución de catións Co^{+2} nos sitios tetraédricos e octaédricos da espinela e, por tanto, a anisotropía magnética do cristal.

2. INTRODUCCIÓN

Los óxidos con estructura tipo espinela son uno de los compuestos más estudiados en las ciencias de estado sólido debido a su amplia gama de aplicaciones: materiales magnéticos, semiconductores, catalizadores, pigmentos, etc. Además, son uno de los materiales más abundantes en el manto superior terrestre.

Las espinelas pueden definirse mediante la fórmula general AB_2O_4 , donde A representa un catión divalente (A^{II}) y B se corresponde con un catión trivalente (B^{III}). La estructura de las espinelas es la responsable de las interesantes propiedades físicas y químicas exhibidas por estos compuestos, pues pueden acomodar muchos cationes diferentes (algunos en más de un estado de oxidación), en sus sitios tetraédricos y octaédricos.

Dentro de las estructuras tipo espinela, pueden distinguirse dos disposiciones diferentes, que dan lugar a las espinelas inversas y directas. En las espinelas directas, los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por los cationes divalentes A, y los cationes B se sitúan en los sitios octaédricos. Sin embargo, en las espinelas inversas los cationes A se acomodan en sitios octaédricos, mientras que los cationes trivalentes se distribuyen en los sitios tetraédricos y octaédricos. En ambos casos, los cationes se sitúan en una red cúbica compacta de aniones oxo (O^{2-}), dando lugar a una celda unidad cúbica compuesta por ocho unidades fórmula. La determinación de la distribución de cationes es de gran importancia, pues las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen de su estructura atómica⁶.

En el presente proyecto nos centraremos en la síntesis por métodos químicos de películas delgadas (espesor nanométrico) de la ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$, así como en la caracterización de su estructura y propiedades mecánicas y magnéticas.

2.1. Ferrita de cobalto: estructura, propiedades y aplicaciones

La ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) es un óxido mixto que, a temperatura ambiente, cristaliza con estructura de espinela inversa⁷. Esto implica que los cationes Co^{+2} se acomodan en los sitios octaédricos de la espinela, mientras que los cationes Fe^{+3} se distribuyen en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura. En la **Figura 1a** podemos observar una estructura simplificada de la ferrita de cobalto.

La presencia de los cationes Co^{+2} en los sitios octaédricos provoca la aparición de un campo trigonal (**Figura 1b**) que fija la magnetización en la dirección (1 1 1). Como

consecuencia, la ferrita de cobalto se caracteriza por presentar una elevada anisotropía magnética y, por tanto, ser un material magnéticamente duro.

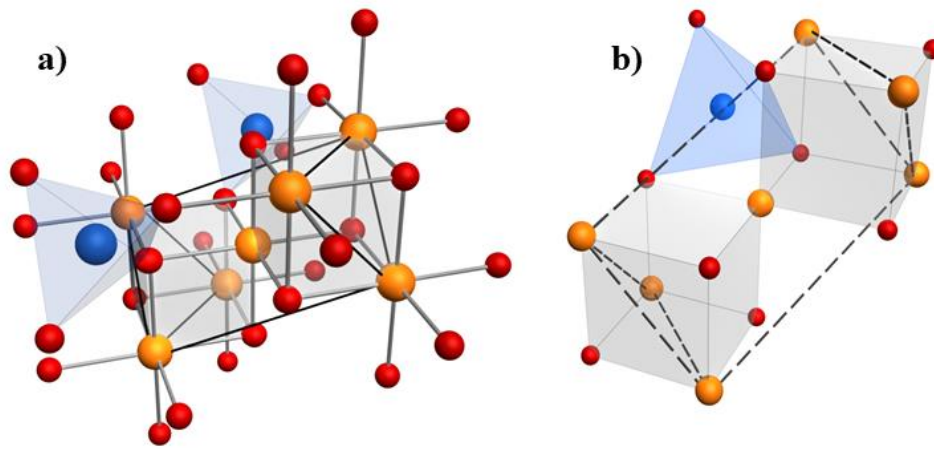


Figura 1. A) Estructura simplificada de la celda unidad de la ferrita de cobalto. B) Campo trigonal originado por la presencia de cationes Co^{+2} en los sitios octaédricos. En ambos casos, el color rojo se corresponde con el oxígeno, mientras que los colores naranja y azul hacen referencia a los cationes Co^{+2} y Fe^{+3} , respectivamente.

El desdoblamiento de los orbitales T_{2g} debido al campo trigonal se esquematiza en la **Figura 2.**

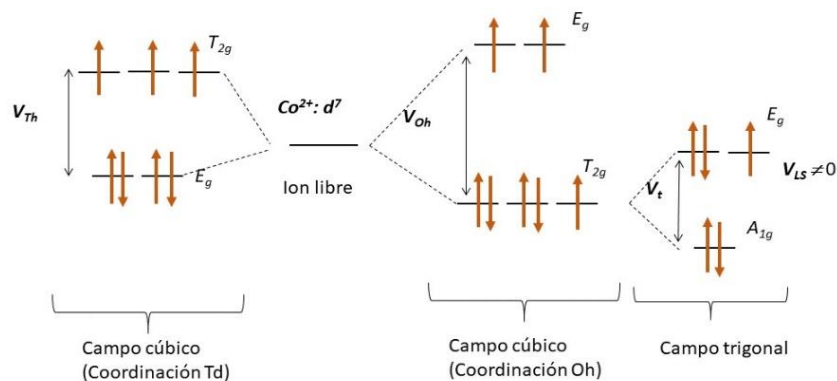


Figura 2. Desdoblamiento de los orbitales d del Co(II) en un campo cristalino cúbico (octaédrico o tetraédrico), con una distorsión trigonal adicional sobre los sitios octaédricos.

Dentro de las principales aplicaciones de la ferrita de cobalto destacamos su uso en nanomedicina (como agente de hipertermia magnética cuando es sintetizado en forma de nanopartículas) y espintrónica (cuando la espinela es sintetizada en forma de películas delgadas). Aunque en el presente trabajo nos centraremos en la síntesis de películas delgadas de CoFe_2O_4 , a continuación se proporciona una breve descripción de ambas aplicaciones.

2.1.1. Hipertermia magnética

La ferrita de cobalto presenta unas propiedades específicas que la han convertido en una candidata adecuada para diferentes aplicaciones médicas⁸. Entre estas propiedades, podemos destacar su elevada anisotropía magnética, elevada coercitividad, magnetización moderada, y magnetostricción⁹. Además, el CoFe_2O_4 muestra una excelente estabilidad química, dureza mecánica y una elevada compatibilidad biológica¹⁰. Las propiedades previamente mencionadas han convertido a la ferrita de cobalto en una de las candidatas más prometedoras para su utilización como agente de hipertermia magnética⁹.

La hipertermia magnética consiste en la generación de calor por un conjunto de nanopartículas magnéticas, que se encuentran sometidas a un campo magnético oscilante con una radiofrecuencia de decenas-centenares de kHz¹¹. Esta técnica permite elevar la temperatura local unos 3-10°C, por lo que se aplica a la eliminación controlada de células tumorales¹². La hipertermia magnética actúa de manera selectiva sobre el tejido dañado.

2.1.2. Espintrónica

En la electrónica convencional, la información se encuentra codificada por la carga de los electrones. Sin embargo, la espintrónica utiliza el spin del electrón como un grado adicional de libertad para realizar operaciones lógicas, almacenar información, etc. La espintrónica utiliza las propiedades electrónicas dependientes de spin de los materiales magnéticos y semiconductores¹³.

La espintrónica es un campo de gran interés en la actualidad. Los principales estudios se entran en: (a) la búsqueda de nuevos materiales metálicos en los que la polarización de spin (magnetización de los electrones de conducción) sea elevada y (b) identificación de materiales aislantes con una elevada magnetización y anisotropía, capaces de aumentar la magnetorresistencia de efecto túnel. Las ferritas con estructura tipo espinela presentan múltiples aplicaciones en dispositivos de alta frecuencia, y se han convertido en grandes candidatos para los estudios de espintrónica ya que sus propiedades magnéticas se pueden diseñar en función del tamaño¹⁴.

2.2. Películas delgadas de CoFe_2O_4

Las películas delgadas son estructuras en dos dimensiones de un material masivo, que presentan una relación superficie/volumen diferente y, por tanto, nuevas funcionalidades.

El crecimiento epitaxial de una película delgada consiste en el crecimiento de una fase monocristalina con una coherencia estructural y orientación idénticas a la estructura del sustrato. La tensión inducida por este sustrato modula la celda unidad de la película delgada, ya sea por tensión o compresión. Sin embargo, el crecimiento epitaxial es posible incluso cuando existe una diferencia considerable en los parámetros de red de la película y sustrato, pues la estructura del film se puede ajustar al sustrato mediante diferentes mecanismos (**Figura 3**).

Las películas delgadas pueden crecer sobre un sustrato determinado de tres maneras diferentes:

- i. Si la celda unidad del film es inferior a la celda unidad del sustrato, la película delgada experimentará un crecimiento epitaxial bajo tensión (**Figura 3a**).
- ii. En el caso de que la celda unidad del film sea superior a la del sustrato, este crecerá bajo un estrés compresivo (**Figura 3b**).
- iii. Si la celda unidad de la película delgada es considerablemente superior/inferior a la del sustrato, puede producirse la relajación del film, que se acercará a los parámetros de red del material masivo. Esta situación también puede darse cuando el espesor de una película delgada supera un determinado valor límite (**Figura 3c**).

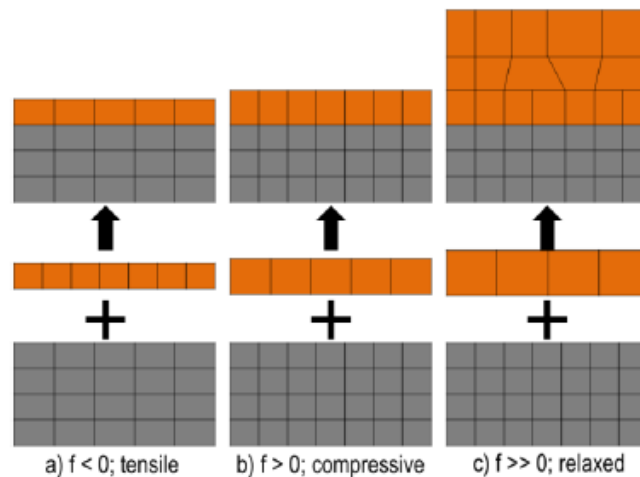


Figura 3. Mecanismos de crecimiento epitaxial en función del parámetro de red film/sustrato. A) $a_{film} < a_{sustrato}$. B) $a_{film} > a_{sustrato}$. C) $a_{film} \gg a_{sustrato}$, y gran espesor³.

El estrés inducido por el sustrato presenta una gran influencia en las propiedades del material, dado que modifica su estructura cristalina³.

En el presente proyecto se han sintetizado películas delgadas de CoFe_2O_4 sobre el sustrato MgAl_2O_4 . Ambas especies presentan una estructura tipo espinela con una celda unidad cúbica. Sin embargo, el sustrato MAO presenta un parámetro de red inferior, por lo que impone a la ferrita de cobalto un estrés compresivo.

La respuesta mecánica de la película delgada al estrés epitaxial impuesto por el sustrato puede cuantificarse mediante el coeficiente de Poisson (ν), que representa la relación existente entre el esfuerzo de compresión o transversal (ϵ_t) y el esfuerzo de extensión o axial (ϵ_l) en la dirección de la fuerza aplicada. De esta manera, el coeficiente ν se define como:

$$\nu = - \frac{\epsilon_t}{\epsilon_l} \quad -1 < \nu < 0,5$$

donde el esfuerzo de extensión es positivo y el de compresión negativo.

Aunque el coeficiente de Poisson puede variar entre 0,5 y -1, la mayoría de los materiales exhiben un $\nu > 0$, de manera que la aplicación de presión/tensión en una dirección resulta en una elongación/contracción en la dirección perpendicular. Estos materiales responden al esfuerzo de deformación realineando sus enlaces atómicos, con el objetivo de mantener su volumen más o menos constante, y minimizar así la energía elástica¹⁵.

Los materiales con un coeficiente de Poisson negativos se conocen como auxéticos, y estos se caracterizan por experimentar una contracción en la dirección perpendicular a la dirección de compresión¹⁶ (**Figura 4**).

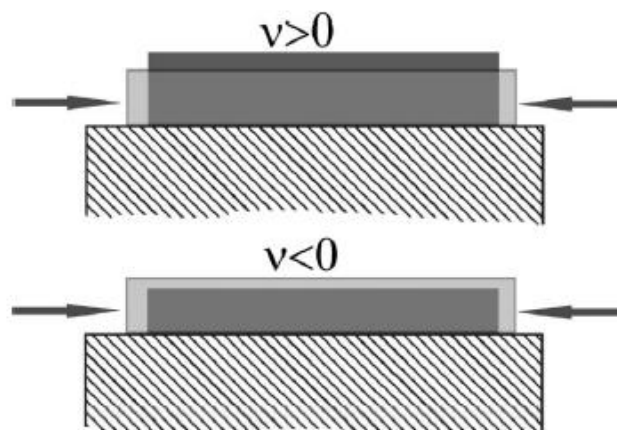


Figura 4. Distorsión experimentada por películas delgadas que se encuentran sometidas a un estrés compresivo, en función de si presentan un comportamiento no-auxético o auxético¹⁵.

A pesar de que la mayoría de los films sometidos a un estrés compresivo por el sustrato experimentan una expansión en la dirección transversal, Valant *et col* (2010)¹⁵ descubrieron un comportamiento auxético en los films de CoFe_2O_4 .

Los resultados publicados por Foerster *et col* (2012)¹⁷ ponen en entredicho el descubrimiento previamente descrito, de manera que existe una cierta controversia acerca del comportamiento elástico de las películas delgadas de la ferrita de cobalto.

3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

3.1. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es la síntesis de películas delgadas (espesores inferiores a 20 nm) epitaxiales de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sobre el sustrato MgAl_2O_4 mediante Deposición Asistida por Polímero (PAD). Se pretende caracterizar este material estructural y magnéticamente, de manera que podamos alcanzar un buen control sobre la estequiometría y propiedades físicas. Además, los resultados obtenidos se compararán con las propiedades de films de este mismo material, pero sintetizados mediante un método físico (PLD).

3.2. Plan de trabajo

Para alcanzar el objetivo descrito, el trabajo se dividió en las siguientes tareas:

- a) Preparación y purificación de las disoluciones acuosas de cationes metálicos para las deposiciones por PAD.
- b) Deposición de las disoluciones sobre MgAl_2O_4 mediante spin-coating, y posterior descomposición y cristalización del film inorgánico a diferentes temperaturas, dentro del intervalo $\approx 600\text{-}750^\circ\text{C}$.
- c) Deposición de películas de CoFe_2O_4 sobre MgAl_2O_4 mediante PLD a diferentes temperaturas, dentro del intervalo $\approx 600\text{-}750^\circ\text{C}$.
- d) Caracterización estructural de las películas mediante:
 - i. Difracción de Rayos X: barrido $2\theta\text{-}\omega$ y Mapas de Espacio Recíproco (RSM). Confirmación de la cristalización de la fase pura de CFO. Determinación de la orientación y crecimiento epitaxial. Determinación de los parámetros de red.
 - ii. Reflectividad de Rayos X: estudio del espesor y rugosidad del film.
- e) Caracterización magnética de las películas: estudio de la anisotropía magnética de los films mediante la medida de los ciclos de histéresis magnética $M(H)$ a distintas temperaturas, utilizando un equipo SQUID.
- f) Tratamiento de datos e interpretación de los resultados obtenidos.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. Deposición Asistida por Polímero

La Deposición Asistida por Polímero es una técnica muy versátil, que permite sintetizar diferentes fases estructurales como perovskitas o espinelas. Este método presenta una elevada competitividad en la producción de películas delgadas de óxidos metálicos con los métodos de deposición físicos habituales (como PLD) que, al emplear sistemas de ultra alto vacío (UHV), constituyen un gasto muy elevado. Una de las principales desventajas asociadas a los métodos químicos de deposición de películas delgadas es la dificultad de controlar el espesor y rugosidad superficial del film, así como la baja calidad cristalina⁴.

La deposición por PAD es un método químico que emplea disoluciones acuosas para la síntesis de películas delgadas^{3,4}. Los precursores utilizados en esta técnica son estables, y pueden ser depositados mediante spin o dip coating sobre un sustrato¹⁸. El proceso de PAD consta de tres etapas fundamentales, que se esquematizan en la **Figura 5**.



Figura 5. Etapas del proceso de PAD.

El primer paso para la síntesis de películas delgadas por PAD consiste en preparar disoluciones acuosas estables que contienen un polímero y los iones metálicos adecuados. A continuación, esta disolución metal-polímero es purificada por filtración, y posteriormente se determina la concentración final de cationes por ICP. La disolución es depositada sobre un sustrato adecuado mediante spin coating. Por último, esta capa polimérica se somete a un tratamiento térmico, para que tenga lugar la evaporación del disolvente y descomposición del polímero, y la posterior cristalización de la película inorgánica³. Este proceso se representa en la **Figura 6**.



Figura 6. Descripción gráfica de la Deposición Asistida por Polímero³

4.1.1. Preparación de las disoluciones

Para preparar las disoluciones, se disuelven en agua sales metálicas de los cationes correspondientes (nitratos, cloruros o acetatos), siendo estabilizadas por la presencia de un polímero, que juega dos papeles fundamentales en este proceso. En primer lugar, controla la viscosidad de la disolución, un parámetro crucial durante la deposición por spin-coating. Además, los polímeros con grupos amino terminales ($-NH_2$) como la polietilenimina (PEI) se coordinan directamente a muchos de los iones metálicos, previniendo la hidrólisis u otras reacciones no deseadas^{3,19}. De esta manera, se asegura una distribución metálica homogénea, evitando la formación de fases secundarias²⁰.

La técnica PAD requiere la utilización de un polímero que establezca relaciones apropiadas con los iones metálicos, y que además experimente una descomposición limpia bajo las condiciones de calcinación, previniendo así la incorporación de impurezas al film inorgánico²⁰. El polímero empleado en el presente proyecto ha sido polietilenimina (PEI).

La polietilenimina es un polímero hidrosoluble compuesto por grupos amino que presenta un grado de ramificación y peso molecular variables³. Aunque la proporción de aminas primarias-secundarias-terciarias no es fija, un polímero típico de PEI con peso molecular 60000 contiene una proporción de aminas primarias:secundarias:terciarias próxima a 1:2:1, de manera que presenta sitios de coordinación tanto en la cadena principal como en las cadenas laterales²¹. La estructura tipo de este polímero puede verse en la **Figura 7**.

Normalmente, la PEI se disuelve inicialmente en agua para dar una disolución básica de $\text{pH} \approx 11$. La adición de EDTA en proporción 1:1 provoca una disminución del pH hasta $\approx 7,60$. El pH inicialmente básico de la disolución de PEI favorece la disolución de EDTA.

Una de las claves de la formación de estos complejos es la aplicación de ultrafiltración para eliminar las especies no coordinadas¹⁸. En el presente trabajo se ha utilizado una celda de ultrafiltración Amicon (**Figura 9**), que emplea una membrana semipermeable (tamaño de poro de 10kDa) y presión para separar especies en función de su tamaño¹⁸. De esta manera, los cationes y aniones no coordinados, junto con las fracciones poliméricas de bajo peso molecular, son eliminados a través de la fracción permeada. La porción retenida y, por tanto, purificada, será la utilizada en la síntesis de los films.

La fuerza impulsora durante este proceso es la presión aplicada a la celda (≈ 30 psi) con nitrógeno gas, que permite el paso de la disolución a través de la membrana gota a gota, hasta que se alcanza un volumen final de ≈ 40 ml. Esta operación se repite dos veces más, añadiendo agua desionizada hasta 80ml antes de cada filtración. La velocidad de agitación se ajusta generalmente mediante un agitador magnético, fijado en 60rpm ^{3,18}. El montaje experimental se esquematiza en la **Figura 9**.

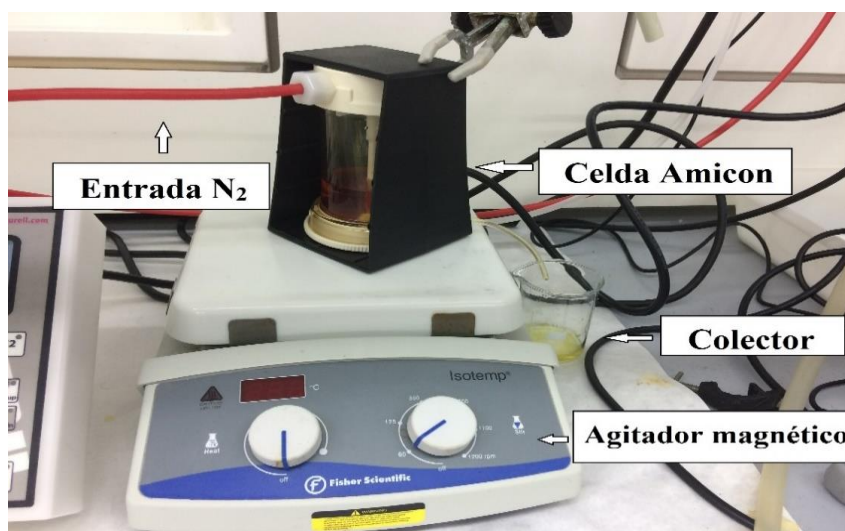


Figura 9. Montaje experimental durante el proceso de ultrafiltración.

La concentración de las disoluciones retenidas se analiza finalmente mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)^{20,22}. Es importante destacar que, en el caso de sintetizar films multicatiónicos, estas disoluciones precursoras se preparan de manera individual para cada metal. Una vez

purificadas, se mezclan en la proporción estequiométrica conveniente para su posterior deposición⁴.

4.1.2. Deposición de la capa polimérica: spin-coating

Spin-coating es una técnica de deposición comúnmente utilizada en nanotecnología. Es una técnica simple y asequible, pero que presenta el inconveniente de una eficiencia considerablemente baja, pues menos del 5% de la disolución permanece sobre el sustrato.

La síntesis de películas delgadas requiere la dispensación de las disoluciones previamente preparadas sobre el sustrato, controlando ciertos parámetros del spin-coater, como la velocidad de giro del sustrato, tiempo, aceleración y volumen de deposición. En el presente trabajo se ha utilizado un spin-coater modelo WS-650-23 NPP (**Figura 10a**), que permite desempeñar diferentes programas de deposición.

Durante esta etapa, el sustrato se encuentra fijado al spin-coater mediante vacío, la disolución se deja caer sobre el sustrato utilizando una micropipeta y se extiende convenientemente para cubrir toda su superficie. A continuación, el sustrato rota con una velocidad, aceleración y tiempo determinados, que permiten esparcir la disolución gracias a la fuerza centrífuga generada durante la rotación. Parte de la disolución se evapora durante este proceso³. Esta secuencia de operaciones se resume gráficamente en la **Figura 10b**.



Figura 10. A) Spin-coater utilizado en este proyecto. B) Etapas de deposición³.

La calidad de la deposición depende de varios factores: disolución (volumen, viscosidad), sustrato (rugosidad, hidrofobia), parámetros de deposición (velocidad, aceleración, tiempo) y condiciones medioambientales (humedad y temperatura); los cuales deben ser convenientemente optimizados³. Para el desarrollo de este proyecto, se dispensaron 35 μ l de una disolución Co:Fe (1:2) 199,36mM sobre sustratos MgAl₂O₄ monocristalinos (orientación (001), dimensiones 5x5x0,5 mm) previamente sometidos a un tratamiento térmico a 1000°C durante una hora, para favorecer una superficie atómicamente plana y eliminar posibles restos de impurezas orgánicas superficiales, así como la humedad adsorbida. Los parámetros del programa de deposición del spin-coater se presentan en la siguiente figura.

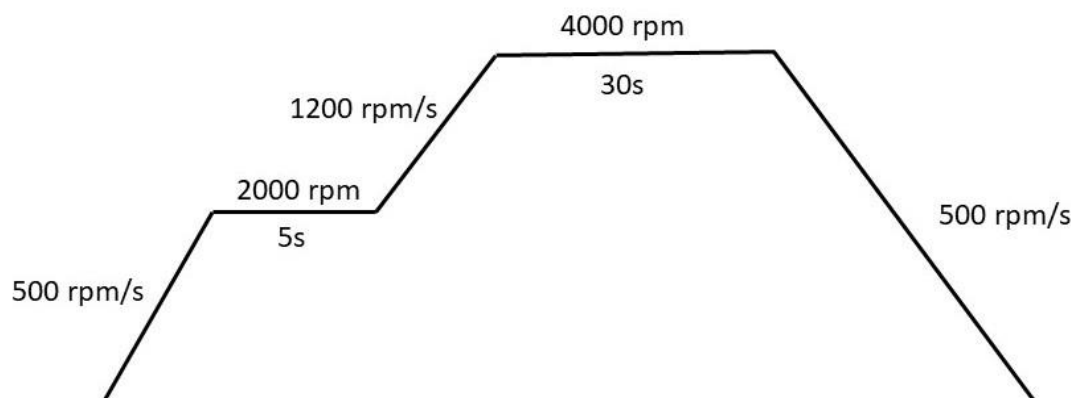


Figura 11. Parámetros de deposición empleados en este proyecto.

El proceso de deposición debe realizarse con una gran precaución, pues este paso es el que define en gran medida la uniformidad de la película inorgánica final³. Una de las principales complicaciones asociadas a esta etapa consiste en la aparición de defectos en los bordes del film.

4.1.3. Tratamiento térmico

La película polimérica homogénea se somete posteriormente a un tratamiento a alta temperatura para obtener el film inorgánico final. A temperaturas inferiores a la despolimerización térmica del polímero, este protege a los metales de la condensación prematura. Sin embargo, cuando el polímero se calienta por encima de 350°C, despolimeriza para dar NH₂CH=CH₂^{18,23}. Por encima de 575°C, el polímero se descompone completamente³ (ver **Figura 12**). El agente complejante EDTA se descompone también, formando ácido acético, ácido fórmico y/o etilendiamina²². Estos

procesos de descomposición proporcionan películas delgadas de óxidos metálicos de alta pureza y cristalinidad, incluso en atmósferas inertes o reductoras¹⁸.

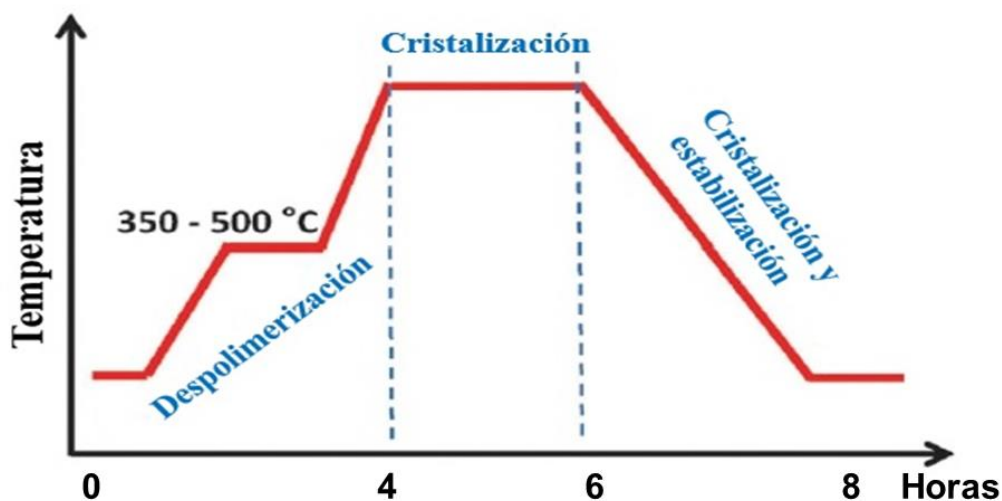


Figura 12. Perfil del tratamiento térmico empleado en PAD²².

La estabilidad térmica de la PEI constituye una gran ventaja, pues presenta una descomposición controlable y evita la formación de óxidos individuales cuando se requiere un compuesto multicatiónico. Dado que durante este tratamiento térmico están en contacto dos materiales con diferentes coeficientes de expansión, se deben utilizar rampas de calentamiento/enfriamiento no superiores a 3°C/min, para evitar la aparición de grietas en la película³. Los films estudiados en este proyecto fueron tratados térmicamente en el intervalo $\approx 600-750^\circ\text{C}$.

4.2. Deposición por Láser Pulsado

La Deposición por Láser Pulsado (PLD) es una técnica de fabricación de películas delgadas que emplea un haz de láser pulsado de alta energía para bombardear uno o más materiales diana (targets). Las áreas de dichos targets en las que ha incidido el láser experimentan una transición desde la fase sólida a la fase vapor, depositándose posteriormente sobre el sustrato elegido²⁴.

En la **Figura 13** se muestra un esquema de un sistema de PLD típico. Los equipos de PLD constan de dos componentes principales: la fuente de láser y la cámara de vacío. Esta última puede situarse directamente frente al pulso del láser de salida, o puede encontrarse formando un ángulo determinado, de manera que será necesario un espejo reflectante. Dentro de la cámara de PLD se sitúan el target y sustrato, que deben estar alineados y separados por una distancia de 3-5 cm²⁴. Dado que la ablación repetitiva

puede provocar la aparición de picaduras superficiales en el target, este se encuentra generalmente rotando de manera continua²⁵.

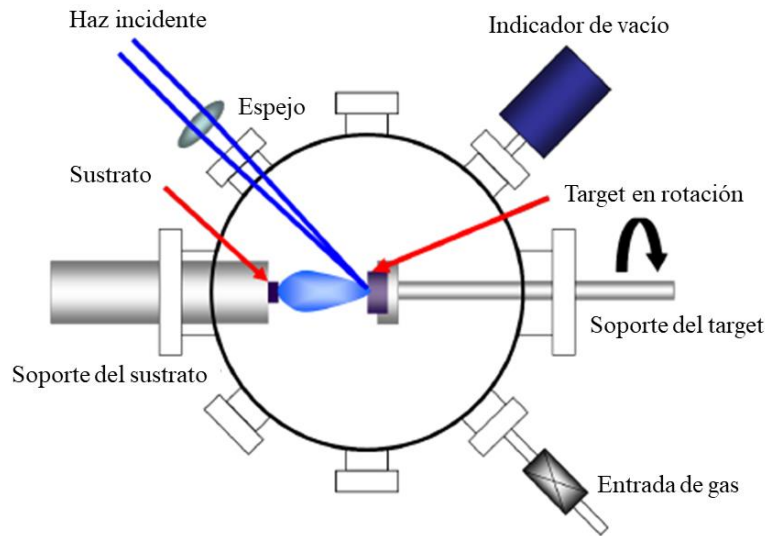


Figura 13. Montaje experimental de un sistema de Deposición por Láser Pulsado²⁴.

Para la fabricación de películas delgadas, el láser se enfoca hacia un target del material que se pretende depositar. En general, el target no tiene que estar formado exactamente por el mismo material que queremos depositar, aunque la proporción estequiométrica de los cationes sí debe coincidir²⁶. Si la energía del láser es lo suficientemente elevada, cada pulso vaporiza o ablaiona una pequeña cantidad de material, creando una pluma de plasma²⁶. Las especies presentes en el plasma se desplazan rápidamente, perdiendo su energía cinética por colisiones para formar partículas en fase gaseosa. Si estas partículas son interceptadas por el sustrato, tendrá lugar la deposición de la película sobre el mismo²⁷. La acumulación de material tras un gran número de pulsos conduce al crecimiento de películas con espesores en el rango de nanómetros-micrómetros^{28,29}. Este proceso se esquematiza en la **Figura 14**.

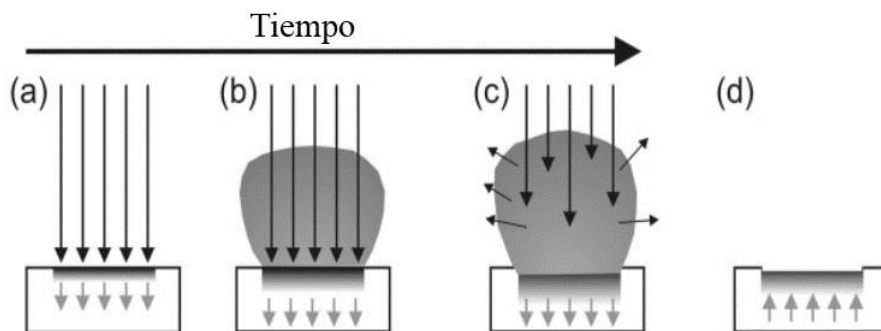


Figura 14. Secuencia del proceso de ablación. A) Absorción inicial de radiación láser. Comienza la fusión y evaporación del material diana (target). B) El frente fluido se desplaza hacia el sólido, continúa la evaporación y las interacciones láser-pluma comienzan a ser significativas. C) La pluma absorbe la radiación láser incidente, y tiene lugar la formación del plasma. D) Resolidificación del target.³⁰

Una de las características más importantes de la Deposición por Láser Pulsado es la capacidad de realizar una transferencia estequiométrica de material ablacionado desde el target al sustrato. Esto es debido a que el proceso de ablación no tiene lugar en condiciones de equilibrio. Para una baja fluencia de láser, la incidencia de pulsos sobre el target únicamente provoca el calentamiento y evaporación térmica de las especies, de manera que el flujo de evaporación de los targets con más de un componente se encontrará condicionado por las presiones de vapor de cada uno de los constituyentes. A medida que aumenta la fluencia del láser, se alcanza un umbral de ablación. A fluencias todavía más elevadas, la especie ablacionada absorbe energía, lo que da lugar a la formación de la pluma en la superficie del target²⁶. El grosor de las películas delgadas puede controlarse de manera precisa mediante la calibración de la velocidad de deposición por pulso y el número de pulsos³⁰.

Aunque la síntesis de películas delgadas puede realizarse en alto vacío, generalmente el crecimiento tiene lugar en presencia de un gas reactivo, como el oxígeno (necesario para la producción de óxidos) o nitrógeno (utilizado en la síntesis de nitruros)²⁸. Este gas reactivo presenta dos funciones diferenciadas: participa activamente en la química del crecimiento de la película delgada, y además permite la reducción de la energía cinética de las especies ablacionadas²⁶.

La Deposición por Láser Pulsado es una técnica muy versátil para la fabricación de materiales. Existen numerosos parámetros que se pueden variar durante la producción de películas delgadas, entre los que destacamos: características del láser (fluencia, longitud de onda de la radiación, número de pulsos...), distancia sustrato-target, temperatura, presión, etc. Dado que el láser se sitúa fuera del sistema de vacío, es posible trabajar tanto en condiciones de ultra alto vacío (UHV) como ambientales. La deposición por PLD permite el crecimiento de materiales muy variados, como óxidos, nitruros, carburos, metales, etc²⁴.

Para el desarrollo del presente proyecto, se han depositado films de CoFe_2O_4 sobre sustratos MgAl_2O_4 (tratados térmicamente a 1000°C durante una hora) mediante la aplicación de 2550 y 9000 pulsos, a una presión $P_{\text{O}_2} = 1,2$ mTorr. La energía del láser se ha fijado en el rango 40-43 mJ y la temperatura de deposición ha variado en el intervalo $\approx 600\text{-}750^\circ\text{C}$, similar al utilizado en PAD.

4.3. Estudios de Rayos X

Los rayos X son fotones con energía $\approx 125\text{eV}-125\text{keV}$ ($\lambda \approx 0.01-10\text{nm}$). Cuando los rayos X inciden sobre un material, tienen lugar diferentes procesos de interacción: los rayos X pueden ser dispersados elástica o inelásticamente por los electrones del material. La dispersión elástica (responsable de la difracción), ocurre cuando la energía de los fotones incidentes y salientes es la misma. Por el otro lado, en la dispersión inelástica la energía del fotón emitido es inferior a la del fotón entrante. La dispersión elástica e inelástica pueden ser utilizadas en el análisis de materiales³¹.

En este proyecto nos centraremos fundamentalmente en la dispersión de rayos X, concretamente en la reflectividad (XRR) y difracción (XRD). Ambas técnicas son idóneas para el análisis de películas delgadas ya que:

- a) La longitud de onda de los rayos X es del orden de las distancias atómicas en la materia condensada.
- b) Estas técnicas son no destructivas, de manera que no alteran la muestra a analizar³².

4.3.1. Reflectividad de Rayos X

La Reflectividad de Rayos X (XRR) es una técnica de caracterización basada en la dispersión de las ondas de rayos X en la superficie de los materiales. Dado que la reflectividad no depende de la cristalinidad, esta técnica puede ser también utilizada en el análisis de películas amorfas.

La clave de la reflectividad de rayos X reside en el uso de un haz de rayos X con un ángulo de incidencia ω muy bajo (desde cero a $\approx 2-3^\circ$), de manera que es un método muy sensible a las características de superficie por a la baja penetración de los rayos. El escáner de XRR se lleva a cabo mediante barridos $2\theta/\omega$ a ángulos muy bajos (desde cero a 4 o 6° , dependiendo de la complejidad estructural). Dado que las medidas se realizan cerca de $2\theta=0$, uno de los principales problemas asociados a esta técnica es la saturación del detector. Para solucionarlo, la gran mayoría de instrumentos modernos emplean atenuadores que se activan una vez que la intensidad de los rayos X en el detector supera cierto límite.

La región de la **Figura 15** próxima a cero (alrededor de $0,4^\circ$) se corresponde con la zona de reflexión total, donde el haz de rayos X se refleja por completo en la superficie de la muestra. Esto es debido a la diferencia entre los índices de refracción del material y aire,

lo que provoca que el haz de incidencia se refleje sin absorción para ángulos inferiores al ángulo crítico (θ_c)³¹. La posición del ángulo crítico depende de la densidad electrónica del sustrato y de la película delgada³². Por encima del ángulo crítico, la curva de reflectividad muestra una caída abrupta: parte de la radiación es absorbida, por lo que la intensidad reflejada disminuye drásticamente³².

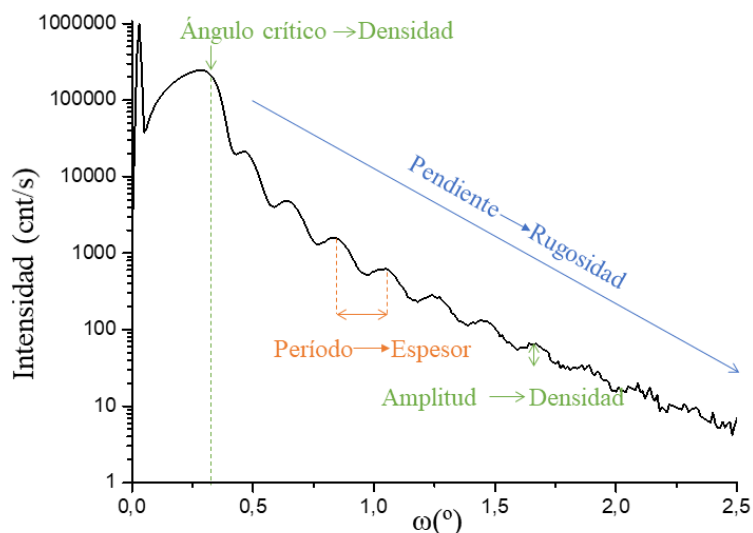


Figura 15. Curva de reflectividad de un film de CoFe_2O_4 depositado sobre MgAl_2O_4 por PLD a $\approx 675^\circ\text{C}$. En la figura se muestran los parámetros que se pueden obtener a partir de estudios de XRR.

A medida que la penetración de los rayos X en el material aumenta, aparecen en la curva de reflectividad unas oscilaciones características, conocidas como oscilaciones de Kiessig³². Estas oscilaciones son el resultado de las interferencias constructivas y destructivas de la radiación³ (**Figura 16**).

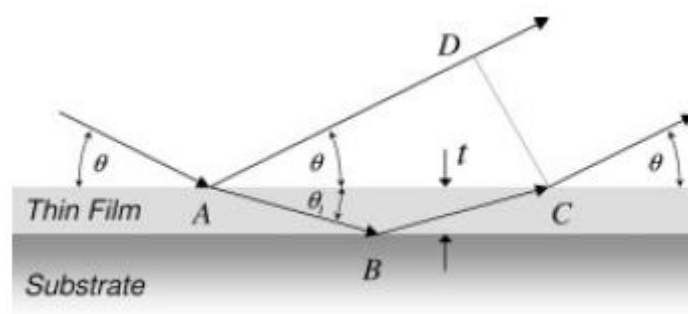


Figura 16. Representación esquematizada de la radiación refractada y reflejada³².

Los principales parámetros que proporciona la reflectividad de rayos X son:

- Rugosidad en la superficie del material
- Rugosidad en la interfase film/sustrato.
- Densidad de los materiales (film/sustrato). La relación entre la densidad medida y densidad del material masivo puede emplearse para estimar la porosidad.

- Medida del espesor del film.

Las mediciones del espesor requieren que la interfase film/sustrato presente una rugosidad relativamente baja, de manera que puedan observarse las oscilaciones de Kiessig. En general, la reflectividad de rayos X nos permite determinar espesores de películas desde 2nm hasta aproximadamente 300nm.

La pendiente de la curva de reflectividad se encuentra relacionada con la rugosidad en la superficie superior y en la interfase film/sustrato. La amplitud de las ondas es proporcional a la diferencia de densidades existente entre los dos materiales involucrados. Por tanto, en un sistema donde exista una gran diferencia de densidad entre el film y sustrato, las oscilaciones de Kiessig presentarán una gran amplitud, lo que permite que la determinación del espesor sea más precisa³¹.

4.3.2. Difracción de Rayos X

Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide sobre estructuras periódicas con variaciones geométricas del mismo orden que la longitud de onda de la radiación. La Difracción de Rayos X (XRD) es una de las principales técnicas de caracterización empleadas en el estudio de películas delgadas³².

La Ley de Bragg es uno de los pilares del análisis por difracción de rayos X, pues establece que el espaciado entre planos atómicos (d) se puede determinar midiendo el ángulo 2θ entre la radiación incidente y difractada, con una longitud de onda λ ³¹.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

En la **Figura 17** puede observarse una demostración gráfica de la Ley de Bragg.

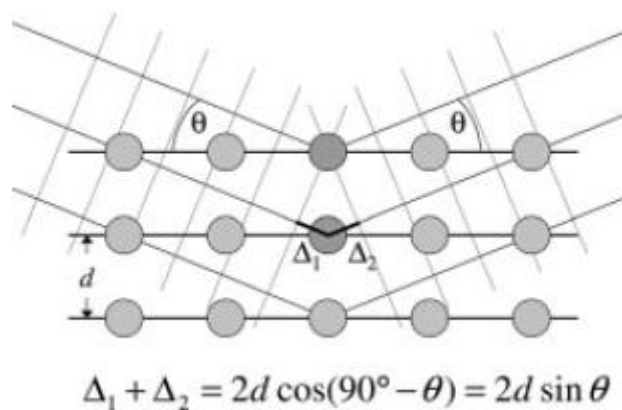


Figura 17. Visualización de la Ley de Bragg. El máximo de dispersión únicamente se observa si el desplazamiento de fase es múltiplo de la longitud de onda de la radiación incidente³².

La simplicidad de esta relación jugó un papel fundamental en el desarrollo de las técnicas analíticas basadas en la difracción, pues permite la determinación de entidades microscópicas (como la distancia entre planos) simplemente mediante la medición del ángulo de radiación difractada en relación a la radiación incidente. Los valores de d obtenidos pueden utilizarse como huellas digitales en la identificación de la composición química y fase polimórfica del material de estudio³¹.

El análisis de XRD más utilizado (y el empleado en este proyecto) es el barrido $2\theta-\omega$ (también conocido como $\theta-2\theta$), donde el detector escanea con una rotación 2θ , mientras que el ángulo incidente ω presenta una rotación simultánea. El ángulo de incidencia ω varía típicamente al rotar la muestra o la fuente de rayos X, dependiendo del tipo de instrumento que se esté utilizando. Por lo general, el detector gira al doble de la velocidad de rotación de la muestra³¹.

En el escáner $2\theta-\omega$, solamente los planos que son paralelos a la superficie contribuyen a una reflexión de Bragg. Por lo tanto, en el análisis las películas delgadas este barrido proporciona información sobre la orientación y parámetro de red fuera del plano. Cuando existe una elevada coherencia cristalina a lo largo de la película, pueden observarse oscilaciones de Laue en la vecindad de los picos de difracción más intensos. Las oscilaciones de Laue aportan información acerca del espesor de la película cristalina³.

Para completar los datos obtenidos mediante el escáner $2\theta-\omega$, se han medido mapas de espacio recíproco (Reciprocal Space Map, RSM), que muestran una imagen en dos dimensiones del pico de difracción del sustrato y film, de manera que aportan información acerca de los parámetros de red fuera del plano (c) y en el plano (a,b)³.

En comparación con los barridos $2\theta-\omega$, los mapas de espacio recíproco proporcionan una visión más completa de los picos de difracción, por lo que aportan más detalles e información. Los mapas de espacio recíproco muestran una representación más directa de la posición y forma de los picos de difracción³¹.

Los RSM registran una serie de escáneres en 2θ para un rango de valores de ω , alrededor de una reflexión asimétrica que contiene los picos de difracción de sustrato y film. Los vectores de espacio recíproco paralelos a la superficie (Q_x) y perpendiculares a la superficie (Q_z) se obtienen a partir de los ángulos de incidencia y salida mediante las ecuaciones:

$$Q_x = \sin \theta^* \sin (\theta - \omega)$$

$$Q_z = \sin \theta^* \cos (\theta - \omega)$$

En una estructura cúbica, los parámetros de red fuera del plano (c) y en el plano (a) pueden determinarse a partir de los vectores de espacio recíproco:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{2Q_x}$$

$$c = \frac{\lambda l}{2Q_z}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y h, k y l son los índices de Miller para un determinado pico.

Dado que los mapas de espacio recíproco se suelen aplicar a picos de difracción débiles, la óptica utilizada tiende a maximizar la señal³.

4.4. Magnetómetro SQUID

Un magnetómetro es un dispositivo capaz de medir la magnetización de un material, así como la dirección y fuerza de un campo magnético. Para el desarrollo de este proyecto se ha utilizado un magnetómetro SQUID⁵ (Superconducting QUantum Interference Device), un dispositivo muy sensible que permite medir campos magnéticos muy pequeños³³.

Los dispositivos SQUID están formados por dos bobinas con dos semiconductores que se encuentran separados por dos capas aislantes, de manera que miden la magnetización de una muestra mediante un proceso de inducción magnética (Ley de Faraday). La principal ventaja asociada a su uso es que este tipo de magnetómetros permiten detectar campos increíblemente pequeños³⁴.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. Films sintetizados por PAD

Para el desarrollo de este proyecto, se sintetizaron varios films de CoFe_2O_4 sobre MgAl_2O_4 , tratados a 600°C , 650°C , 700°C , 750°C y 800°C . El análisis de resultados detallado a continuación se centra en las cuatro películas que presentaron una mayor calidad, sintetizadas a las cuatro temperaturas más bajas de esa serie.

5.1.1. Reflectividad de Rayos X

La Reflectividad de Rayos X (XRR) es una técnica de caracterización que aporta información acerca de la densidad, espesor y rugosidad de nuestros films. En la **Figura 18** podemos observar la curva de reflectividad de una película tratada a 750°C , junto con el ajuste de un espesor de 12nm.

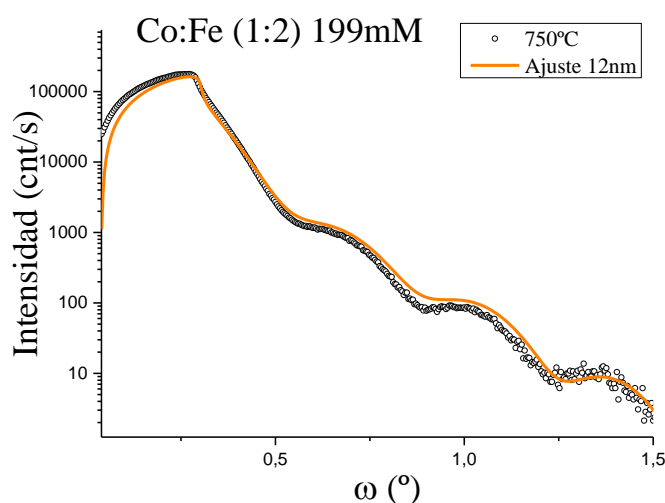


Figura 18. Curva de reflectividad de un film de CoFe_2O_4 sobre MgAl_2O_4 sintetizado por PAD a 750°C .

Como se observa en la **Figura 18**, por debajo del ángulo crítico (θ_c) los rayos X se reflejan por completo, de manera que tiene lugar una reflexión externa total. A ángulos superiores a θ_c , la penetración del haz de rayos X aumenta y aparecen unas oscilaciones características conocidas como oscilaciones de Kiessig³.

Las oscilaciones de Kiessig son el resultado de las interferencias constructivas y destructivas de los rayos X, y su período se encuentra inversamente relacionado con el espesor de las películas. De esta manera, el espesor puede obtenerse mediante el ajuste de las curvas de reflectividad utilizando el método de Fourier. Dado que todas las

películas fueron sintetizadas mediante la deposición de una disolución de igual concentración ($[\text{cationes}] = 199 \text{ mM}$), presentan un espesor similar, próximo a 12 nm .

La pendiente de las curvas de reflectividad se encuentra directamente relacionada con la rugosidad de los films.

5.1.2. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (XRD) es la principal técnica de caracterización empleada para estudiar la estructura cristalina de nuestras películas delgadas, pues aporta información sobre los parámetros de red de la espinela, orientación, calidad cristalina (tamaño de dominios cristalinos), presencia de impurezas, etc. Esta técnica nos permitió comprobar que las fases de CFO son puras y crecen orientadas en la dirección $(0\ 0\ 1)$, siguiendo la orientación del sustrato MAO.

Para la obtención del parámetro de red fuera del plano de nuestros films, se han realizado barridos $2\theta-\omega$ centrados en el pico $(0\ 0\ 4)$ del sustrato. Los difractogramas obtenidos se muestran en la **Figura 19**. Como podemos observar, se produce un desplazamiento del pico de difracción del film hacia ángulos mayores a medida que aumenta la temperatura de crecimiento, de manera que se aproxima al pico del sustrato.

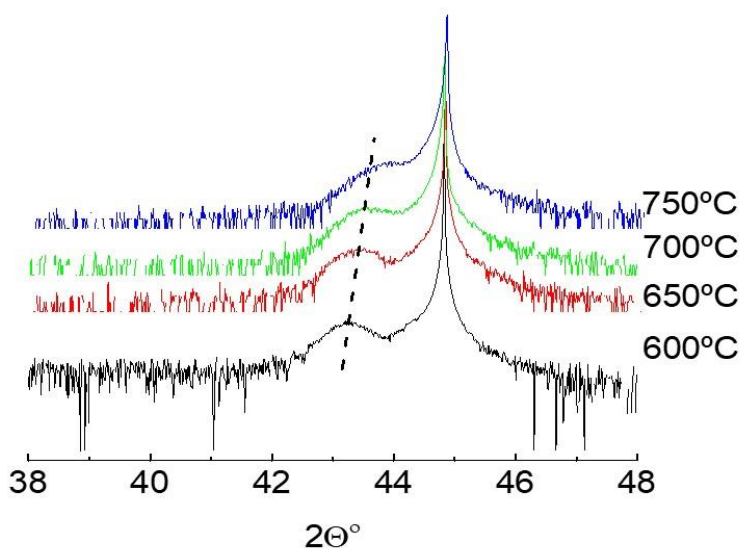


Figura 19. Picos de difracción de los films depositados por PAD.

El ángulo de difracción se encuentra relacionado con el parámetro de red mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n es un número adimensional, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre planos y θ se corresponde con el ángulo de difracción, expresado en grados.

Para el desarrollo de este proyecto se ha empleado un difractómetro *PANalytical* con una longitud de onda incidente: $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$. Ya que nos situamos en el pico de difracción (0 0 4) del sustrato, $n=4$ y los planos de difracción serán los (0 0 1), de manera que d se corresponde con el parámetro de red fuera del plano (c).

Dado que los picos de difracción se desplazan hacia ángulos superiores al aumentar la temperatura, el parámetro c disminuirá. Como se muestra en la **Figura 20**, esta disminución sigue una tendencia lineal con la temperatura de deposición.

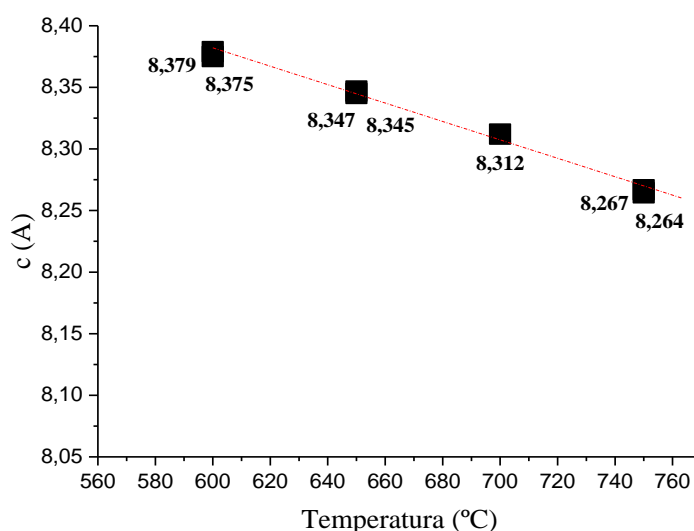


Figura 20. Variación del parámetro de red fuera del plano con la temperatura de deposición del film.

Como podemos observar en la **Figura 20**, a 600°C el parámetro de red fuera del plano es similar al del material masivo, $8,38 \text{ \AA}$ ⁶. Sin embargo, al aumentar la temperatura el parámetro c disminuye, lo que podría indicar la existencia de una transición espinela inversa-directa con la temperatura de síntesis, tal y como expuso Sawatzky *et col* (1968)³⁵. Todos los films se encuentran sometidos a un estrés compresivo impuesto por el sustrato, que presenta un parámetro de red $8,09 \text{ \AA}$ ³⁶.

Para confirmar que las películas crecen manteniendo el parámetro de red del sustrato en el plano (sin efectos de relajación de tensión epitaxial), se han medido mapas de rayos X bidimensionales (Reciprocal Space Maps, RSM, aunque en este trabajo los presentaremos en espacio real) de nuestros films alrededor del pico (1 1 5) del sustrato. Estos mapas

proporcionan una imagen de dos dimensiones del pico de difracción, aportando información sobre los parámetros de red dentro y fuera del plano. Como vemos en la **Figura 21**, mientras que el parámetro de red en el plano permanece constante con la temperatura (y muy parecido al del sustrato, como se espera en un crecimiento epitaxial), el parámetro de red fuera del plano sí aumenta, lo que concuerda con los resultados previamente mostrados. Esta confirmación nos hace creer que efectivamente se produce una inversión de la espinela con la temperatura de síntesis, lo cual debería reflejarse en sus propiedades magnéticas.

El parámetro de red en el plano de nuestra espinela es ligeramente superior al del sustrato, lo que nos indicaría que los films sintetizados por PAD se encuentran parcialmente relajados.

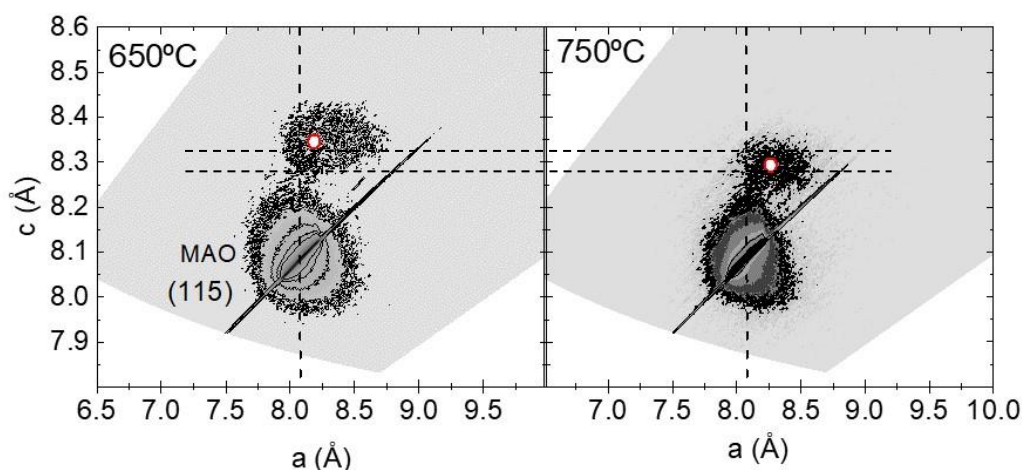


Figura 21. Mapas de RX bidimensionales alrededor del pico (1 1 5) del sustrato.

5.1.3. Magnetómetro SQUID

Para caracterizar magnéticamente nuestros films se ha recurrido a un magnetómetro SQUID, donde se han medido los ciclos de histéresis a temperaturas de 10 y 300K. La ferrita de cobalto es un material magnéticamente duro (presenta una gran coercitividad) debido a la presencia de los cationes Co^{+2} en los sitios octaédricos, que origina una distorsión trigonal y fija la magnetización en la dirección (1 1 1). Este desdoblamiento de los orbitales T_{2g} debido al campo trigonal se esquematiza en la **Figura 2**.

Los ciclos de histéresis mostrados en la **Figura 22** confirman este comportamiento magnético. Sin embargo, en los films sintetizados a elevadas temperaturas (700 y 750°C) los ciclos de histéresis a 10K muestran una doble caída. Esto sugiere que dichos films están compuestos por dos fases magnéticamente diferentes: una fase magnéticamente

dura (la espinela inversa, que presenta los cationes Co^{+2} en los sitios octaédricos) y una fase magnéticamente blanda (espinela directa). Así, estos resultados concuerdan con nuestra hipótesis inicial.

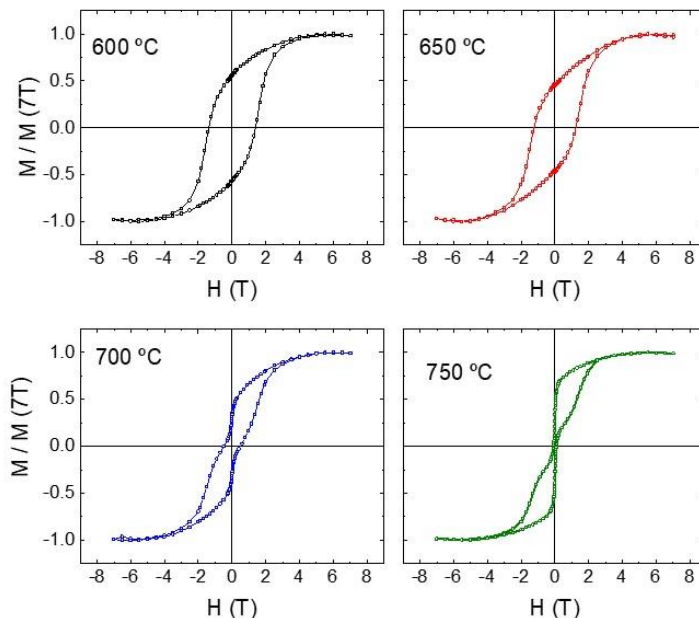


Figura 22. Ciclos de histéresis a 10K de films sintetizados por PAD.

Tomando el ciclo de histéresis a 300K de la espinela crecida a 750°C como fase blanda, y el ciclo a 10K de la espinela depositada a 600°C como fase magnéticamente dura, podemos ajustar la fracción de fase dura/blanda (X_{sp}) en aquellos ciclos con dos caídas y, por tanto, con dos fases magnéticas. Estos ajustes se muestran en la **Figura 23**. Queremos resaltar que para el film crecido a 750°C obtenemos un 40% de fase magnéticamente blanda.

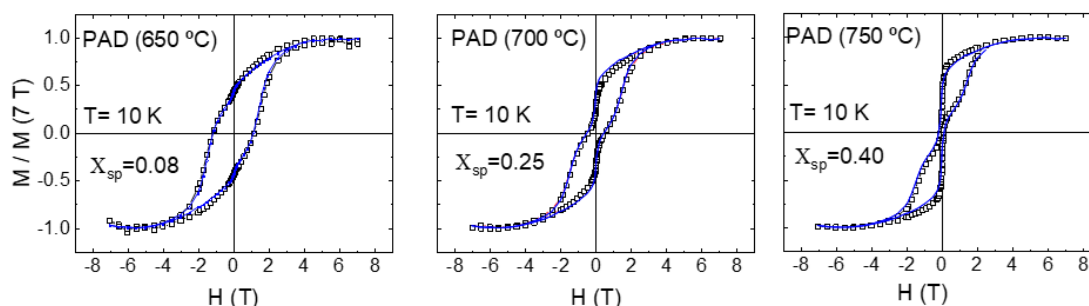


Figura 23. Ajuste de los ciclos de histéresis para una determinada fracción de fase dura/blanda.

5.2. Films depositados por PLD

Para la comparación de los resultados obtenidos mediante PAD, se han depositado films de CoFe_2O_4 sobre MAO utilizando la técnica de Deposición por Láser Pulsado (PLD).

Concretamente, se han sintetizado seis films de CFO de dos espesores distintos (mediante el control del número de pulsos de deposición del láser) y a temperaturas de deposición similares a las empleadas en PAD ($\approx 600-750^\circ\text{C}$).

5.2.1. Reflectividad de Rayos X

Al igual que ocurría con las películas depositadas por PAD, la Reflectividad de Rayos X nos permite determinar el espesor y rugosidad de nuestros films. En la **Figura 24** se muestran los ajustes y curvas de reflectividad de dos films crecidos a $\approx 650^\circ\text{C}$, con dos espesores diferentes.

Como podemos observar en la **Figura 24**, las películas crecidas por PLD presentan una pendiente inferior a las curvas mostradas en la **Figura 18**, lo que permite concluir que los films depositados por PLD presentan una menor rugosidad superficial y, por tanto, una mayor calidad cristalina.

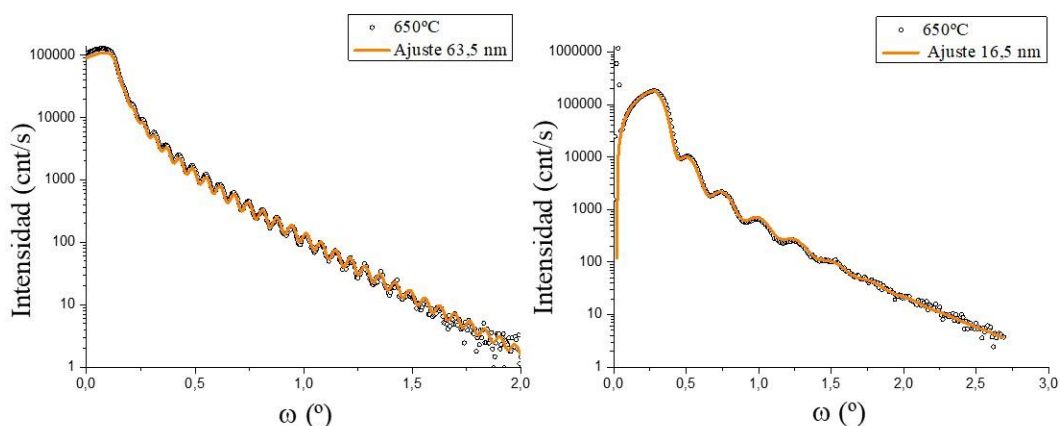


Figura 24. Curvas de reflectividad de films depositados por PLD.

La curva de reflectividad de los films más gruesos (63nm) presenta oscilaciones de Kiessig con un período considerablemente inferior a aquellos más finos (16,5nm).

5.2.2. Difracción de Rayos X

De nuevo se recurre a la Difracción de Rayos X para comprobar la pureza de nuestras películas inorgánicas y determinar sus parámetros de red. En la **Figura 25** se muestran las curvas de difracción de films sintetizados a $\approx 650^\circ\text{C}$ y $\approx 750^\circ\text{C}$, con espesores de 16,5 y 63nm, aproximadamente. Al igual que ocurría con los films depositados por PAD, podemos observar que a medida que aumenta la temperatura se produce un desplazamiento del pico de difracción hacia ángulos superiores, aproximándose al del sustrato. Esto implica que el parámetro de red fuera del plano disminuye con la

temperatura de deposición, tal y como se demostró anteriormente. Esto es además independiente del espesor del film.

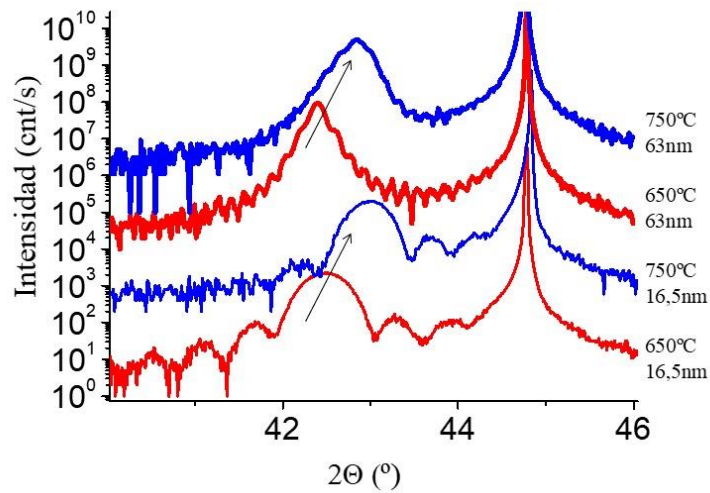


Figura 25. Curvas de difracción de films depositados por PLD, con espesores $\approx 63\text{nm}$ y $\approx 16,5\text{nm}$.

A diferencia de los films depositados por PAD, en los picos de difracción de las películas sintetizadas por PLD se encuentran bien definidas las oscilaciones de Laue, pues este tipo de oscilaciones únicamente son apreciables cuando existe un elevado grado de cristalinidad. El ajuste de las oscilaciones de Laue nos aporta un método alternativo para la determinación del espesor de los films.

El espesor de los films depositados por PLD puede determinarse a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta\theta_m = \lambda \frac{1}{2 \cos\theta * t} m$$

donde t representa el espesor del film, θ se corresponde con el ángulo de difracción del film (en radianes), λ es la longitud de onda de la radiación incidente [$\lambda(\text{Cu-K}\alpha_1) = 1,54056\text{\AA}$], m es la posición de las oscilaciones de Laue consideradas y $\Delta\theta_m$ representa la diferencia entre el ángulo de difracción y los ángulos a los cuales aparecen estas oscilaciones.

La representación de $\Delta\theta_m$ frente a m proporcionará una línea recta a partir de cuya pendiente podremos determinar el espesor del film:

$$\text{pendiente} = \lambda \frac{1}{2 \cos\theta * t} \longrightarrow t = \frac{\lambda}{2 \cos\theta * \text{pendiente}}$$

En la **Figura 26** se muestra el ajuste para el film depositado a $\approx 650^\circ\text{C}$, con un espesor de $\approx 63\text{nm}$.

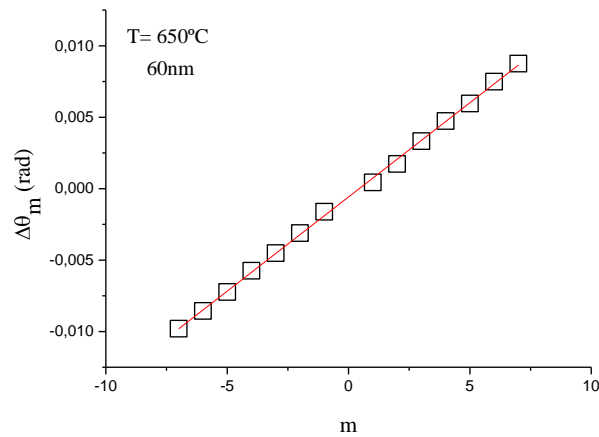


Figura 26. Determinación del espesor mediante el ajuste de las oscilaciones de Laue.

El espesor obtenido a partir de las oscilaciones de Laue ha sido $62,59\text{nm}$, mientras que la Reflectividad de Rayos X aporta un valor de $66,2\text{nm}$. Como vemos, aunque ambos valores son próximos, las oscilaciones de Laue proporcionan un resultado inferior. Esto es debido a que los planos de difracción pueden no encontrarse totalmente paralelos, por lo que se pierden interferencias constructivas y, por tanto, se reduce el resultado real del espesor.

Para confirmar que las películas crecen sin efectos de relajación epitaxial, se han medido mapas de rayos X bidimensionales alrededor del pico (1 1 5) del sustrato para los films con espesores de $\approx 63\text{nm}$ (**Figura 27**) y $\approx 16,5\text{nm}$ (**Figura 28**).

Como se observa en la **Figura 27**, el parámetro de red en el plano de las películas con espesores mayores de 60nm es considerablemente superior al del sustrato, lo que los indicaría que estos films se encuentran parcialmente relajados.

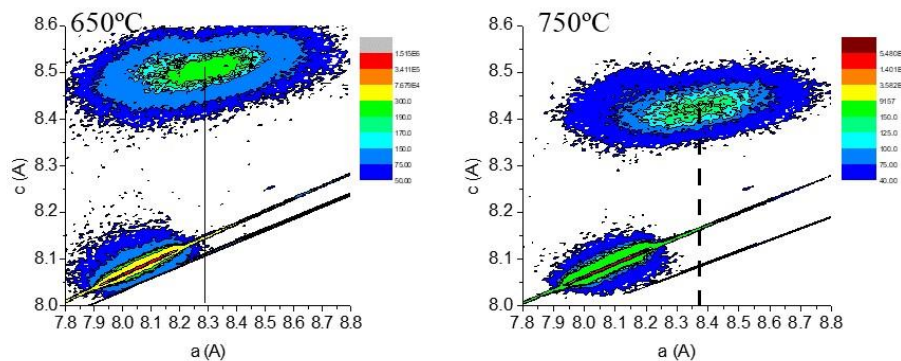


Figura 27. Mapas de rayos X bidimensionales de films con espesores próximos a 63nm .

En el caso de los films de menor espesor (**Figura 28**), el parámetro de red en el plano es solo ligeramente superior al del sustrato, indicando un mayor grado de compresión epitaxial. Sin embargo, este pico de difracción es muy ancho, lo que podría indicarnos que mientras una fracción del film sí experimenta un crecimiento comprimido, otra fracción podría haber relajado, al menos parcialmente.

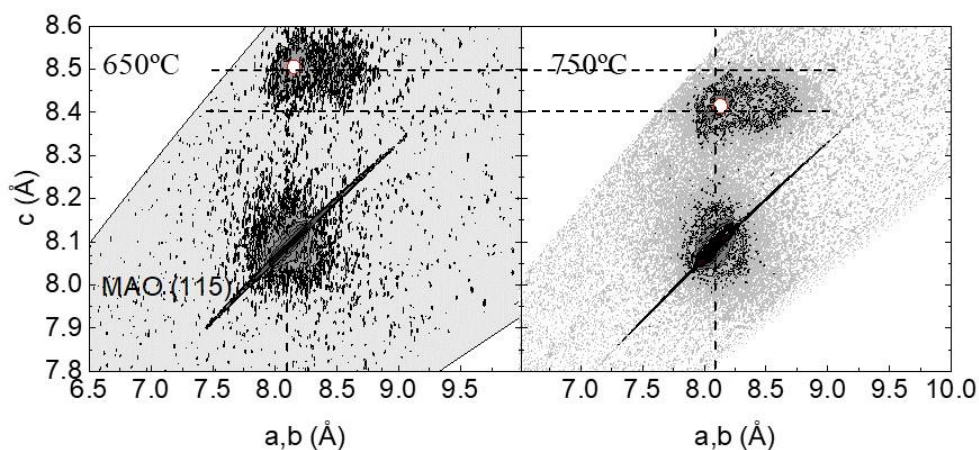


Figura 28. Mapas de rayos X bidimensionales de films con espesores próximos a 16,5nm.

Para confirmar esta hipótesis, se han realizado medidas de microscopía electrónica de transmisión (STEM) en los films de menor espesor ($\approx 16,5\text{nm}$). Estas medidas se han llevado a cabo en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Como se observa en la **Figura 29**, solo una fracción del film próxima a la interfase con el sustrato mantiene la tensión epitaxial. El resto del film se encuentra relajado, lo que nos permite explicar la existencia de un pico muy ancho en los mapas de rayos X bidimensionales.

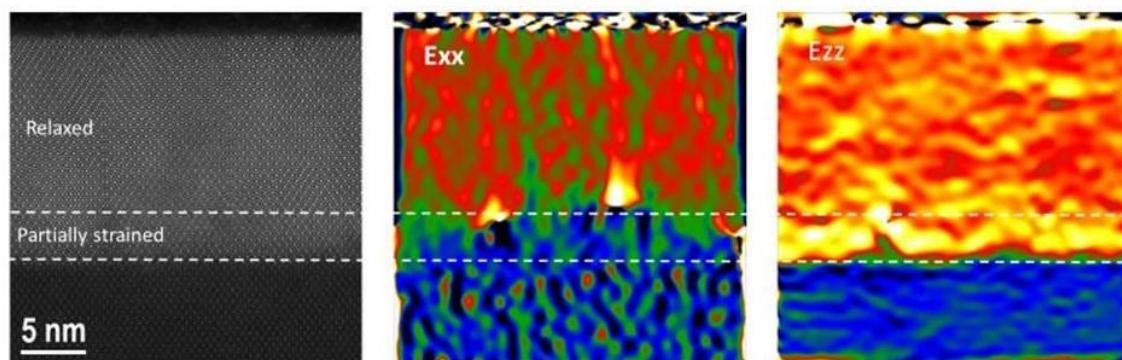


Figura 29. Medidas de microscopía electrónica de transmisión (Scanning transmission electron microscopy, STEM) de la muestra sintetizada por PLD a 750°C. Los mapas de colores del centro y de la derecha, muestran la variación en los parámetros de red (en x y z, respectivamente) respecto al sustrato. El color azul en Exx en la zona del film cercana a la interfase con el sustrato indica que la película se acomoda a la compresión epitaxial inducida por el MAO. A partir de unos 3nm, el film se encuentra totalmente relajado de esa tensión.

Dado que los films de mayores espesores ($\approx 63\text{nm}$) se encuentran relajados, centraremos nuestro estudio en aquellos de espesores próximos a $16,5\text{nm}$. Como podemos ver en la **Figura 30**, el pico de difracción se desplaza hacia ángulos mayores a medida que aumenta la temperatura de deposición. Es decir, los films sintetizados por PLD presentan el mismo comportamiento que aquellos depositados por PAD.

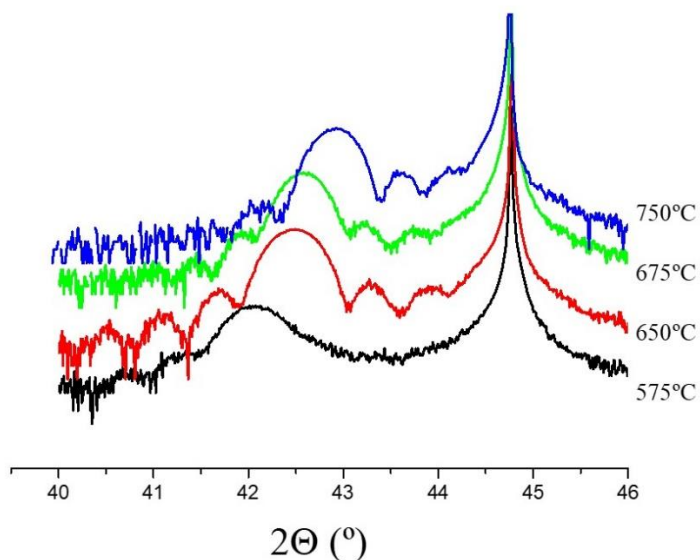


Figura 30. Picos de difracción de films depositados por PLD, con espesores próximos a $16,5\text{nm}$.

Aplicando la Ley de Bragg, podemos determinar el parámetro de red fuera del plano de los films depositados por PLD. Como vemos en la **Figura 31**, al igual que en el caso de las películas sintetizadas por PAD, la disminución del parámetro de red sigue una tendencia lineal.

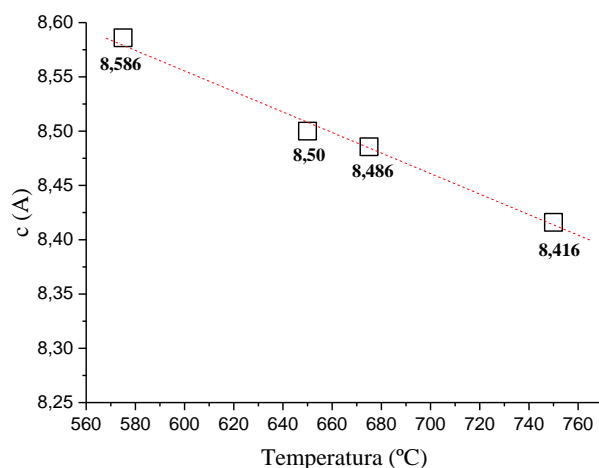


Figura 31. Variación del parámetro de red c con la temperatura de deposición para los films sintetizados por PLD.

De nuevo, esta disminución del parámetro de red con la temperatura parece ser provocada por la existencia de una transición espinela inversa-directa, que podría correlacionarse con las dos fases observadas en microscopía: la fase cercana al sustrato sería una espinela directa y la más relajada una espinela inversa.

5.2.3. Magnetómetro SQUID

La medida de los ciclos de histéresis a 10K (**Figura 32**) muestran que, mientras que los films depositados a bajas temperaturas solo presentan una caída (una única fase magnética, CoFe_2O_4 con estructura de espinela inversa), los ciclos de histéresis de las películas depositadas a alta temperatura presentan una doble caída (al igual que ocurre con aquellas sintetizadas por PAD). Es decir, a elevadas temperaturas los films están formados por dos fases magnéticamente diferentes: CFO con estructura de espinela inversa, y con estructura de espinela directa. Todos los resultados previamente expuestos nos permiten confirmar la hipótesis inicialmente planteada.

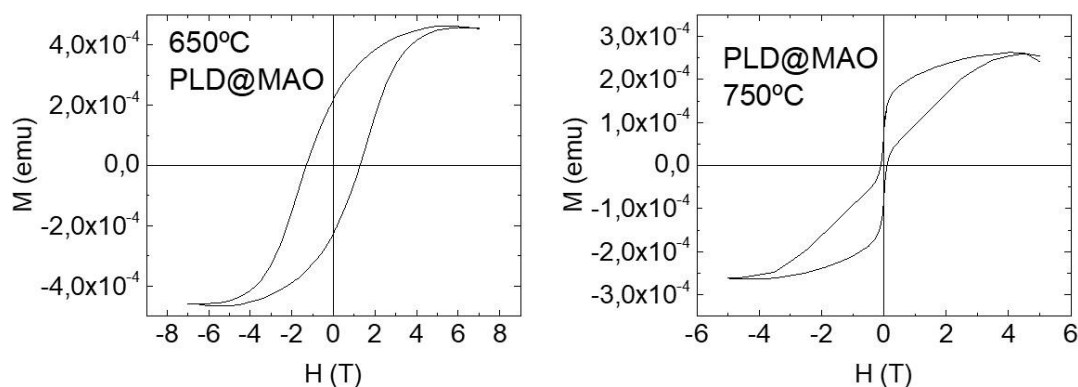


Figura 32. Ciclos de histéresis a 10K de films depositados por PLD a 650°C y 750°C.

5.3. Comparación de los resultados

Como se ha analizado previamente, tanto los films sintetizados por PAD como por PLD experimentan una reducción sistemática en su parámetro de red fuera del plano con la temperatura de síntesis (**Figura 33**). Sin embargo, mientras que el parámetro c de los films depositados por PLD se mantiene siempre por encima del correspondiente al material masivo ($8,38\text{Å}^6$), los films depositados por PAD presentan valores inferiores.

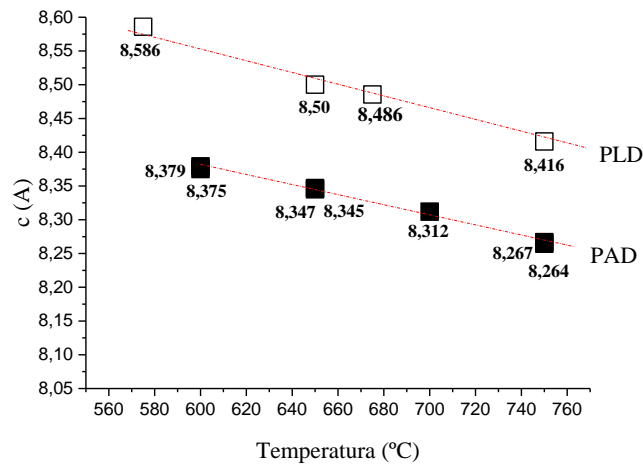


Figura 33. Variación del parámetro de red con la temperatura de síntesis para los films depositados por PAD y PLD.

El sustrato $MgAl_2O_4$ presenta un parámetro de red de $8,09\text{Å}^{36}$, por lo que impone al film un estrés compresivo³. Es decir, el $CoFe_2O_4$ se comprime en el plano debido a la tensión ejercida por el sustrato.

El coeficiente de Poisson aporta información acerca de la elasticidad de los materiales. Si el coeficiente de Poisson es $\nu > 0$, una compresión en el plano provocará un aumento del parámetro de red c , de manera que el volumen se conserva (comportamiento elástico convencional). Este es el caso de los films depositados por PLD. Sin embargo, los films depositados por PAD presentan un comportamiento anómalo, con $\nu < 0$ (auxético). Esto sería equivalente a una situación en la que una compresión en el plano produce la compresión fuera del plano¹⁷.

En los films epitaxiales que se encuentran sometidos a un estrés en dos dimensiones, el coeficiente de Poisson aparente ν^* viene determinado por:

$$\nu^* = \frac{2\nu}{1-\nu} \quad -1 < \nu^* \leq 2$$

En la **Figura 34** puede observarse el coeficiente de Poisson aparente para los diferentes films sintetizados por PAD y PLD: mientras que los primeros presentan un comportamiento auxético, los segundos se caracterizan por presentar un comportamiento no-auxético.

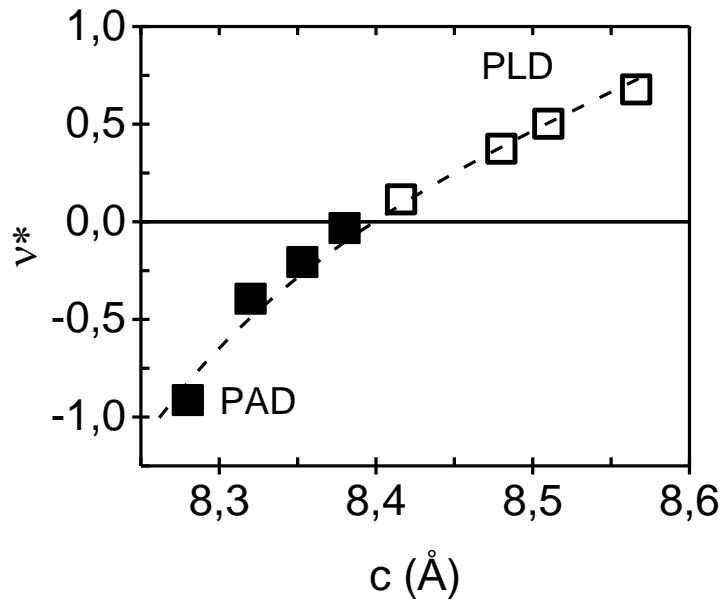


Figura 34. Coeficiente de Poisson aparente de los diferentes films sintetizados por PAD y PLD.

Las películas de CoFe_2O_4 , al ser sometidas a un estrés compresivo, responden a la deformación mediante una reorganización de su estructura, por lo que no mantienen su volumen constante. Este comportamiento auxético de los films sintetizados por PAD nos permiten confirmar nuestra hipótesis inicial: el CoFe_2O_4 , al ser sometido a una tensión compresiva por el sustrato MgAl_2O_4 , reorganiza su estructura, de manera que los cationes Co^{+2} comienzan a distribuirse entre los sitios tetraédricos, produciéndose por tanto una conversión de la espinela inversa en directa. Este proceso de inversión es más favorable a elevadas temperaturas, donde la movilidad iónica es mayor.

6. CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS/ CONCLUSIÓNS

Durante el desarrollo de este proyecto hemos conseguido sintetizar películas delgadas CoFe_2O_4 con una elevada calidad cristalina mediante métodos químicos, concretamente, utilizando la técnica de Deposición Asistida por Polímero (PAD). Se ha observado una disminución sistemática en el parámetro de red fuera del plano con la temperatura de deposición, lo que nos ha permitido concluir que la temperatura de deposición de películas epitaxiales de CFO determina la distribución de los cationes Co^{2+} en los sitios tetraédricos y octaédricos de la espinela. Es decir, la temperatura de síntesis determina el grado de inversión de la espinela. Esto provoca la aparición de un comportamiento auxético en el material: los films de CoFe_2O_4 , al ser sometidos a un estrés compresivo por el sustrato MgAl_2O_4 (que presenta un parámetro de red inferior) emplean parte de la energía de deformación en reorganizar su estructura atómica, produciéndose la transición espinela inversa-directa, que se encuentra favorecida al aumentar la temperatura. El grado de inversión de la espinela afecta a las propiedades magnéticas del material, que pasará de ser una especie magnéticamente dura (elevada coercitividad, espinela inversa) a una especie magnéticamente blanda (espinela directa). Este mismo comportamiento se ha observado en los films de CoFe_2O_4 sintetizados mediante el método físico de Deposición por Láser Pulsado (PLD), demostrando que es un comportamiento intrínseco del material y no depende del método de preparación.

During this project we have synthesized CoFe_2O_4 thin films with a high crystalline quality by a chemical method, the Polymer Assisted Deposition (PAD) technique. We observed a systematic decrease in the out-of-plane lattice parameter as the deposition temperature is increased, which suggests that the deposition temperature of epitaxial CFO thin films determines the distribution of the Co^{2+} cations in the tetrahedral and octahedral sites of the spinel. This means that the synthesis temperature determines the degree of inversion of the spinel. This causes the appearance of an auxetic behavior in the material: CoFe_2O_4 , when subjected to a compressive stress by the substrate MgAl_2O_4 (which presents a lower lattice parameter), uses the deformation energy in reorganizing its atomic structure, producing the inverse-direct spinel transition, favored by increasing the temperature. The degree of inversion affects the magnetic properties of the material, transforming a magnetically hard specie (high coercitivity, inverse spinel) into a soft one (direct spinel). This same behavior has been observed in CoFe_2O_4 thin films synthesized by the physical

method Pulsed Laser Deposition (PLD), demonstrating that it is an intrinsic behavior of the material, and does not depend on the preparation method.

Durante o desenvolvemento deste proxecto conseguimos sintetizar películas delgadas de CoFe_2O_4 cunha elevada calidade cristalina mediante métodos químicos, concretamente, utilizando a técnica de Deposición Asistida por Polímero (PAD). Observamos una diminución sistemática no parámetro de rede fóra do plano coa temperatura de deposición, o que nos permite concluír que a temperatura de deposición de películas epitaxiais de CFO determina a distribución dos catións Co^{+2} nos sitios tetraédricos e octaédricos da espinela. É dicir, a temperatura de síntese determina o grao de inversión da espinela. Isto provoca a aparición dun comportamento auxético no material: os filmes de CoFe_2O_4 ao ser sometidos a un estrés compresivo polo substrato MgAl_2O_4 (que presenta un parámetro de rede inferior) empregan parte da enerxía de deformación en reorganizar a súa estrutura atómica, producíndose a transición espinela inversa-directa, que se atopa favorecida ao aumentar a temperatura. O grao de inversión da espinela afecta ás propiedades magnéticas do material, que pasará de ser unha especie magnéticamente dura (elevada coercitividade, espinela inversa) a unha especie magnéticamente branda (espinela directa). Este mesmo comportamento se pode observar nos filmes de CoFe_2O_4 sintetizados mediante o método físico de Deposición por Láser Pulsado (PLD), demostrando que é un comportamento intrínseco do material e non depende do método de preparación.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Ramos, A.V.; Matzen, S.; Moussy, J.; Ott, F.; Viret, M. 2009. Artificial Antiphase Boundary at the Interface of Ferrimagnetic Spinel Bilayers. *Physical Review B*, **79**, 014401.
2. Rigato, F.; Geshev, J.; Skumryev, V.; Fontcuberta, J. 2009. The magnetization of epitaxial nanometric CoFe_2O_4 (001) layers. *Journal of Applied Physics*, **109**, 113924.
3. Vila-Fungueiriño, J.M. 2016. *Synthesis and Properties of Epitaxial Oxide Thin Films Prepared by Polymer Assisted Deposition* (tesis doctoral). Universidade de Santiago de Compostela. España.
4. Vila-Fungueiriño, J.M.; Rivas-Murias, B., Rubio-Zuazo, J.; Carretero-Genevriér, A.; Lazzari, M; Rivadulla, F. 2018. Polymer Assited Deposition of Epitaxial Thin Films. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 3834-3844.
5. QUANTUM DESIGN [sitio web]. San Diego, USA [consultado 21 de junio 2018]. Disponible en: <https://www.qdusa.com/>
6. Ferreira, T.A.S; Waerenborgh, J.C.; Mendonça, M.H.R.M; Nunes, M.R.; Costa, F.M. 2003. Structural and Morphological Characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 Spinels Prepared by a Coprecipitation Method. *Solid State Sciences*, **5**, 383-392.
7. Rooksby, H.P.; Willis, B.T.M. 1953. Crystal Structure and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite at Low Temperatures. *Nature*, **172**, 1054-1055.
8. Kashevsky, B.E.; Agabekov, V.E.; Kashevsky, S.B.; Kekalo, K.A; Yu. Manina, E.; Prokhorov, I.V.; Ulashchik, V.S. 2008. Study of Cobalt Ferrite Nanosuspensions for Low-Frequency Ferromagnetic Hyperthermia. *Particuology*, **6**, 322-333.
9. Amiri, S.; Shokrollahi, H. 2013. The Role of Cobalt Ferrite Magnetic Nanoparticles in Medical Science. *Materials Science Engineering C*, **33**, 1-8.
10. Won Lee, S.; Bae, S.; Takemura, Y.; Shim, I.; Min Kim,T; Kim, J.; Jae Lee, H.; Zurn, S.; Sung Kim, C. 2007. Self-Heating Characteristics of Cobalt Ferrite Nanoparticles for Hyperthermia Application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 2868-2870.
11. Lavorato, G.; Jima Jr., E.; Vasquez Mansilla, M.; Troiani, H.; Zysler, R.; Winkler, E. 20181. Bifunctional $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ Core/Shell Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia with Controlled Optical Response. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 3047-3057.

12. Habib, A.H.; Ondeck, C.L.; Chaudhary, P.; Bockstaller, M.R.; McHenry, M.E. 2008. Evaluation of Iron-Cobalt/Ferrite Core-Shell Nanoparticles for Cancer Thermo-therapy. *Journal of Applied Physics*, **103**, 07A307.
13. Bibes, M.; Barthélémy, A. 2007. Oxide Spintronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **54**, 1003-1023.
14. Tomar, M.S.; Singh, S.P.; Perales-Perez, O.; Guzman, R.P.; Calderon, E.; Rinaldi-Ramos, C. 2005. Synthesis and Magnetic Behavior of Nanostructured Ferrites for Spintronics. *Microelectronics Journal*, **36**, 475-479.
15. Valant, M.; Axelsson, A.; Aguesse, F.; Alford, N.M. 2010. Molecular Auxetic Behavior of Epitaxial Co-Ferrite Spinel Thin-Film. *Adv. Funct. Mater*, **20**, 644-647.
16. Stavroulakis, G.E. 2005. Auxetic Behavior: Appearance and Engineering Applications. *Phys. Stat. Sol.*, **242**, 710-720.
17. Foerster, M.; Iliev, M.; Dix, N.; Martí, X.; Barchuk, M.; Sánchez, F.; Fontcuberta, J. 2012. The Poisson Ratio in CoFe_2O_4 Spinel Thin Films. *Adv. Funct. Mater*, **22**, 4344-4351.
18. Burrell A.K.; McCleskey, T.M., Jia, Q. 2013. Polymer-Assisted Deposition. En: Schneller, T; Waser, R; Kosec, M.; Payne, D. (editores) *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer, Vienna.
19. Zou, G.F.; Zhao, J.; Luo, H.M.; McCleskey, T.M.; Burrell, A.K., Jia, Q.X. 2013. Polymer-Assisted Deposition: a Chemical Solution Route for a Wide Range of Materials. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 439-449.
20. Jia, Q.X.; McCleskey, T.M.; Burrell, A.K.; Lin, Y.; Collis, G.E.; Wang, H.; Li, A.D.Q.; Foltyn S. R. 2004. Polymer-Assisted Deposition of Metal-Oxide Films. *Nature Materials*, **3**, 529-532.
21. Kadioglu, S.I.; Yilmaz, L.; Ozbelge, H.O. 2009. Estimation of Binding Constants of Cd(II), Ni(II) and Zn(II) with Polyethyleneimine (PEI) by Polymer Enhanced Ultrafiltration (PEUF) Technique. *Separation Science and Technology*, **44**, 2559-2581.
22. McCleskey, T.M.; Shi, P.; Bauer, E.; Highland, M.J.; Eastman, J.A.; Bi, Z.X.; Fuoss, P.H.; Baldo, P.M.; Ren, W.; Scott, B.L.; Burrell, A.K.; Jia, Q.X. 2014. Nucleation and growth of epitaxial metal-oxide films based on polymer-assisted deposition. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2141-6.
23. Burrell, K.A.; McCleskey, T.M.; Jia, Q.X. 2008. Polymer Assisted Deposition. *Chem. Commun*, **0**, 1271-1277.
24. Wang, K. 2013. Lased Based Fabrication of Graphene. En: Aliofkhaezrai, M. (editor). *Advances in Graphene Science*. IntechOpen.

25. Cheung, J.T. 1998. Pulsed Laser Deposition. En: Hoffman, D.M; Singh, B.; Thomas, J.H. (editores). *Handbook of Vacuum Science and Technology*. Academic Press, San Diego.
26. Norton, D.P. 2007. Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Towards Applications. En: Eason, R. (editor). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley, New Jersey.
27. Boyd, I.W. 1996. Thin Film Growth by Pulsed Laser Deposition. *Ceramics International*, **22**, 429-434.
28. Schou, J. 2009. Physical Aspects of the Pulsed Laser Deposition Technique: The Stoichiometric Transfer of Material from Target to Film. *Applied Surface Science*, **255**, 5191-5198.
29. Lowndes, D.H.; Geohegan, D.B.; Puretzky, A.A.; Norton, D.P.; Rouleau, C.M. 1996. Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition. *Science*, **273**, 898-903.
30. Ashfold, M.N.R.; Claeysens, F.; Fuge, G.M.; Henley, S.J. 2004. Pulsed Laser Ablation and Deposition of Thin Films. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 23-31.
31. Sardela Jr., M.R. 2014. X-Ray Diffraction and Reflectivity. En: Sardela Jr., M.R. (editor). *Practical Materials Characterization*. Springer-Verlag, New York.
32. Birkholz, M. 2006. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
33. Clarke, J.; Braginski, A.I. 2004. *The SQUID Handbook. Vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID systems*. Wiley- VCH, Weinheim, Germany.
34. INDIAN INSTITUTE OF GEOMAGNETISM. [sitio web]. Department of Science and Technology, Government of India. [consultado 4 julio 2018]. Disponible en: <http://www.iigm.res.in/>
35. Sawatzky, G.A.; Van der Woude, F.; Morrish, A.H. 1968. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*, **39**, 1204-1206.
36. Sickafus, K.E.; Willis, J.M. 1999. Spinel Compounds: Structure and Property Relations. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 3279-3292.

