
*OPTIMIZACIÓN DE MAGNETORRESISTENCIA
Y EFECTO HALL EN PELÍCULAS MAGNÉTICAS.*



PABLO ANTONIO MASCARÓ RIVERA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**OPTIMIZACIÓN DE MAGNETORRESISTENCIA Y EFECTO HALL EN
PELÍCULAS MAGNÉTICAS**

PABLO ANTONIO MASCARÓ RIVERA

Este trabajo fue elaborado bajo la supervisión y guía del profesor Dr. Juliano Casagrande Dernardin, de la Facultad de Ciencia, Departamento de Física. Este trabajo es conducente al grado de ingeniero físico de la facultad de ciencia, del departamento de física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión evaluadora siguiente: Dr. Juan Escrig y Dr. Singh Dinesh.

Dr. Juan Escrig

Dr. Singh Dinesh

Jefe Carrera: Roberto Bernal

Guía: Dr. Juliano C. Denardin

OPTIMIZACIÓN DE MAGNETO RESISTENCIA Y EFECTO HALL EN PELÍCULAS MAGNÉTICAS.

Pablo Antonio Mascaró Rivera

Profesor guía: Dr. Juliano C. Denardin

Profesores Comisión: Dr. Juliano Casagrande Denardin.

Dr. Juan Escrig Murúa

Dr. Dinesh Pratap Singh

Santiago de Chile, 2014.

"Si quieres que las cosas salgan bien, hazlas tu mismo".

Tabla de contenidos

Índice de figuras.	10
Agradecimientos.	16
Resumen.	18
Capítulo 1: Introducción.	20
- 1.1 Propiedades Magnéticas.	20
- 1.1.1 Diamagnetismo.	21
- 1.1.2 Paramagnetismo.	22
- 1.1.3 Ferromagnetismo.	24
- 1.1.4 Antiferromagnetismo.	26
- 1.1.5 Ferrimagnetismo.	26
- 1.1.6 Superparamagnetismo.	27
- 1.2 Efecto Hall.	28
- 1.3 Magneto resistencia (MR).	29
- 1.3.1 MR en metales ordinarios.	30

- 1.3.2 MR en metales ferromagnéticos.	31
- 1.3.2.1 MR anisotrópica (AMR).	31
- 1.3.2.2 MR por magnetización espontanea.	33
- 1.3.3 Magneto Resistencia Gigante (GMR).	34
- 1.3.4 GMR en películas Granulares.	37
-1.4 Catálisis.	38
- 1.6 Hipótesis de trabajo.	39
-1.7 Objetivos.	39
- 1.7.1 Objetivos Generales.	41
- 1.7.2. Objetivos Específicos.	41
Capítulo 2: Método Experimental.	42
- 2.1 Fabricación de Películas delgadas.	42
- 2.2 Equipos de Caracterización.	47
- 2.2.1 Caracterización eléctrica.	47

- 2.2.2 Caracterización morfológica y espesor.	48
- 2.2.3 Caracterización elemental y estructural.	50
- 2.2.4 Caracterización magnética.	52
- 2.2.5 Catálisis electroquímica.	55
Capítulo 3: Resultados Experimentales.	57
- 3.1 Propiedades eléctricas en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$.	57
- 3.1.1 Mediciones de GMR para películas granulares de Ag-Co preparadas con distintas potencias de co-sputtering.	57
- 3.1.2 Estudio de la influencia temporal de co-sputtering en la GMR para películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$.	58
- 3.1.3 Efecto Hall para películas granulares de $Ag_{50W}Co_{100W}$.	59
-3.2 Morfología Superficial y espesor de películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ preparadas por co-sputtering.	62
-3.2.1 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $Ag_{50W}Co_{100W}$ fabricadas por co-sputtering durante 5 min.	65

-3.2.2 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{50\text{W}}\text{Co}_{100\text{W}}$ fabricadas por co-sputtering durante 10 min.	68
-3.2.3 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{50\text{W}}\text{Co}_{100\text{W}}$ fabricadas por co-sputtering durante 15 min.	71
-3.2.4 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{50\text{W}}\text{Co}_{100\text{W}}$ fabricadas por co-sputtering durante 15 min.	74
- 3.3 Análisis elemental y estructural de películas granulares de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ preparadas por co-sputtering.	75
- 3.3.1 Análisis elemental de películas granulares de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ preparadas por co-sputtering.	75
- 3.3.2 Análisis estructural de películas granulares de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ preparadas por co-sputtering.	78
- 3.4 Caracterización Magnética de películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ preparadas por co-sputtering.	79
- 3.4.1 Análisis magnético de películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$	

Índice de figuras

Figura 1.1 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material diamagnético en ausencia y presencia de un campo magnético externo.

Figura 1.2 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material paramagnético en ausencia y presencia de un campo magnético externo.

Figura 1.3 Comportamiento típico de un material paramagnético y diamagnético (I) y (II), respectivamente, frente a un campo magnético externo aplicado.

Figura 1.4 Medición de la curva de magnetización típica de un material ferromagnético. M_s representa la magnetización de saturación, mientras que H_c representa el campo coercitivo.

Figura 1.5 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético.

Figura 1.6 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético.

Figura 1.7 Esquema efecto Hall en un conductor.

Figura 1.8 Esquema de la trayectoria de un electrón en un metal en ausencia de un campo magnético externo.

Figura 1.9 Esquema de la trayectoria ondulatoria individual de un electrón en un metal “real” en presencia de un campo magnético externo.

Figura 1.10 Magnetorresistencia anisotrópica en un metal ferromagnético como el permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). La resistividad, ρ , es mostrada para un campo aplicado de forma transversal y paralela a la dirección de la corriente.

Figura 1.11 Origen de la magnetorresistencia anisotrópica.

Figura 1.12 Esquema de la resistencia como función de la temperatura en un metal no magnético (Pd) y en un metal magnético (Ni). Notar la caída de la resistencia en el níquel a su temperatura de Curie.

Figura 1.13 Primera demostración de la magnetorresistencia gigante en sistemas de multicapas. (a)^[13] Magneto resistencia a temperatura ambiente en una estructura de 5 multicapas, 3 capas de Fe separadas por Cr. (b)^[12] Datos a 4.2 K para 3 diferentes sistemas. En ambos casos la corriente y el campo aplicado son en la dirección del plano de las capas.

Figura 1.14 Esquema de los estados de GMR de alta y baja resistencia para un sistema de multicapas.

Figura 1.15 Esquema simplificado del fenómeno de magneto resistencia gigante en películas granulares. A la izquierda se observa que cuando los momentos magnéticos están orientados al azar la dispersión de los electrones de conducción es mayor que en el caso de estar orientados de forma paralela.

Figura 2.1 Sistema de deposito por pulverización catódica.

Figura 2.2 Esquema ilustrativo del proceso de deposito por pulverización catódica.

Figura 2.3 Sistema de medición de transporte.

Figura 2.4 Representación esquemática del método de van der Pauw.

Figura 2.5 Equipo Carls Zeiss EVO 10 MA.

Figura 2.6 Equipo Nanoscope III-A multimodo.

Figura 2.7 Equipo SHIMATZU XRD 6000

Figura 2.8 Visión esquemática de la muestra y el VSM con las bobinas puestas encima y abajo. Las flechas indican la dirección del campo dipolar.

Figura 2.9 Curvas ZFC-FC típicas para un material con alta dispersión de tamaños, mediana y poca: (c), (b) y (a), respectivamente

Figura 2.10 Equipo VSM CRYOGENIC.

Figura 2.11 Montaje experimental para mediciones electrocatalíticas con un contra electrodo de platino.

Figura 3.1 Resultados de GMR obtenidos para cada una de las potencias de depósito de co-sputtering de $Ag_{1-x}Co_x$ preparadas con un tiempo de depósito de 15 min.

Figura 3.2 Variación de GMR para distintos tiempos de co-sputtering con potencias de Ag_{100w}Co_{50w}.

Figura 3.3 Medidas de resistividad Hall para las distintas muestras.

Figura 3.4 Imagen SEM del espesor de la película de Ag_{100w}Co_{50w} preparada con 5 min de co-sputtering.

Figura 3.5 Imagen SEM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering

Figura 3.6 Imagen SEM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering.

Figura 3.7 Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 5 min de co-sputtering.

Figura 3.8 Imagen MFM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering.

Figura 3.9 Imagen SEM del espesor de la película de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.10 Imagen SEM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.11 Imagen SEM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.12 Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.13 Imagen MFM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.14 Imagen SEM del espesor de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.15 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.16 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.17 Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.18 Imagen MFM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.19 Imagen SEM del espesor de la película de 20 min de co-sputtering.

Figura 3.20 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.21 Imagen SEM del espesor de la película de 20 min de co-sputtering.

Figura 3.22 Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 20 min de co-sputtering.

Figura 3.23 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.24 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.25 Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.26 Espectro EDS para la muestra de 5 min de co-sputtering.

Figura 3.27 Espectro EDS para la muestra de 10 min de co-sputtering.

Figura 3.28 Espectro EDS para la muestra de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.29 Espectro EDS para la muestra de 20 min de co-sputtering.

Figura 3.30 Difracción de Rayos X para todas las películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

Figura 3.31 Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 5 min.

Figura 3.32 Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 10 min.

Figura 3.33 Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 15 min.

Figura 3.34 Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 20 min.

Figura 3.35 Campo de Coercividad en función de la temperatura en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

Figura 3.36 Campo de Saturación como función de la temperatura en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

Figura 3.37: Curva ZFC-FC para la muestra de 15 min de co-sputtering.

Figura 3.38 Respuesta Voltamperométrica para la reducción de O_2 obtenida para las diferentes superficies. Medidas efectuadas en una solución de NaOH 0,1 M saturada con O_2 . $dE/dt = 0,05$ V/s.

Agradecimientos

Como resumir 6 años y medio de tu vida en tan solo unas cuantas palabras que logren plasmar todos los sentimientos que te invaden en un momento tan personal como este y que le debes a tanta gente que probablemente olvides por la presión en la que te ves envuelto en este minuto.

Primeramente quisiera agradecer al profesor Dr. Juliano Denardin por su entrañable, inagotable y sincera dedicación para con sus alumnos. He sido observador privilegiado del esfuerzo y cariño que dedica en la formación profesional y humana de cada uno de ellos. Muchas gracias por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su dirección, ha sido un verdadero privilegio.

En segundo lugar, dedicar unas palabras a probablemente una de las partes fundamentales de tu equilibrio como alumno, las personas que codo a codo estuvieron contigo todo este tiempo y que son testigos de tus logros al mismo tiempo que alcanzan los suyos, muy afectuosamente dedico estas líneas para: Juan Pablo García, Cesar Mellafe, Ricardo Valenzuela, Juan Francisco Maldonado, Esteban Vargas y Angelina Bustos. Palabras aparte merece quien probablemente ha sido una de las personas más influyentes de mi vida: Nicolás Parra, amigo, confidente y hermano elegido, cuya amistad sincera y desinteresada ha sido testigo de todo tipo de anécdotas, de triunfos y fracasos todo este periodo, mis más humildes y afectuosos agradecimientos para ti y tu familia por el honor de tenerlos cerca.

Finalmente dedicar este trabajo a quienes son incondicionales en el éxito y el fracaso, a quienes sueñan, comparten y hacen propias las mismas metas personales: mi familia. No hay palabras que puedan describir cuan agradecido, orgulloso y feliz me siento de poder tenerlos. Mirta, Ricardo, Ricardo, Alejandra

y Nicole, quien fui, soy y seré es fruto de su paciencia inagotable, de su trabajo incansable, de su dedicación y amor por mantener este grupo unido y dichoso. Los amo mucho y gracias totales!

Resumen.

Mediante la utilización de la técnica de pulverización catódica (sputtering) se desarrollaron películas magnéticas con composiciones granulares de plata y cobalto con crecimientos altamente controlables y reproducibles en atmósfera inerte que presentaron los efectos magnetorresistivos, efecto Hall ordinario y efecto hall Extraordinario. El control en los parámetros de fabricación permitió modular la magnetorresistencia hasta alcanzar un máximo de 16% en presencia de un campo externo de 2T. Se evidenció a su vez la obtención de resistividad Hall extraordinaria para la muestras.

Mediante voltamogramas cíclicos de reducción de O_2 en NaOH 0.1 M se determinó que superficies granulares de cobalto-plata actúan como catalizadores en el proceso de reducción de oxígeno molecular, desplazando el potencial electroquímico de reducción del mismo.

Con el uso de un espectrómetro de energía dispersada acoplado a un microscopio electrónico de barrido se obtuvieron las composiciones en peso de las distintas muestras. A su vez, mediante un difractómetro de rayos X se obtuvieron los espectros de difracción de las mismas, determinando la presencia de plata en su fase cristalina FCC para todas las muestras, verificando el carácter cristalino de las películas granulares.

Respecto a la caracterización morfológica-estructural de las películas se correlacionaron técnicas de microscopía electrónica de barrido con imágenes tomadas por microscopía de fuerza atómica con el fin de determinar el tamaño efectivo de los granos constituyentes a cada muestra.

Con el uso de un microscopio de fuerza magnética se determinó la presencia de material magnético en toda la muestra, así como también la determinación de que las fuerzas magnéticas de la muestra son de largo alcance, atribuible a la dispersión homogénea de cobalto en la misma.

Mediante un magnetómetro de muestra vibrante se obtuvieron las curvas de magnetización de la muestra arrojando ciclos ferromagnéticos para 3 de las muestras de interés y un ciclo superparagmético para la muestra que presentó mayor magnetorresistencia y efecto Hall.

Una vez caracterizadas las muestras y realizando los ensayos de catálisis electroquímica, es posible asegurar que la investigación apunta al desarrollo de un sensor de campo magnético. A su vez, las mismas muestras cimentan las bases para explorar el desarrollo de dispositivos electroquímicos que funcionen mediante la obtención de energía eléctrica por medio de la reducción de oxígeno molecular.

Capítulo 1

Introducción

En la última década el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos ha permitido un avance sin precedentes en el desarrollo tecnológico. Este auge nace como consecuencia de la mixtura entre las distintas ciencias básicas e investigaciones interdisciplinarias impulsadas por la necesidad de comprender los fenómenos involucrados en el desarrollo de aplicaciones específicas. En esta línea la fabricación y caracterización de materiales nano estructurados ha permitido un avance significativo en sensores más robustos y sensibles así como también en el estudio de nuevas aplicaciones asociadas a la nanotecnología.

A su vez que la tecnología avanza de forma acelerada, es imperativo señalar que lo hace de la mano con el descubrimiento de nuevos fenómenos naturales que nacen producto de la necesidad de contar con nuevos materiales con propiedades específicas para labores cada vez más complejas. Así, un ejemplo de lo anterior, es el descubrimiento de la Magneto Resistencia Gigante (GMR) en 1988 de forma independiente por parte de los equipos liderados por Peter Grünberg del Jülich Research Centre y por Albert Fert de la Universidad de París-Sur, que trajo como consecuencia inmediata la visualización del efecto como base de un sensor de campo magnético por parte de Stuart Parkin. De esta forma en 1989 se replicó el efecto en capas policristalinas y para diciembre de 1997 IBM lanzó al mercado el primer dispositivo comercial basado en magneto resistencia gigante.

De esta forma, la GMR es el sustento empírico de los avances en discos duros que han permitido tener aparatos más pequeños y con mayor capacidad de almacenamiento.

Otros avances tecnológicos de interés apuntan al desarrollo de sistemas de “conversión de energía”, por ejemplo celdas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos en donde la energía química asociada a la reacción de reducción de O₂ es convertida directamente en energía eléctrica, agua y calor,^[1] combinando hidrógeno molecular y oxígeno molecular electroquímicamente, sin ningún tipo de combustión.

Por medio de la pulverización catódica (*sputtering*)^[2] es posible obtener películas granulares que presentan el efecto de magnetorresistencia gigante^[3-6]. Conforme a esto, se propone un estudio de las propiedades eléctricas, magnéticas, electrocatalíticas, morfológicas y de estructura cristalina que presenten las películas granulares con el objetivo de estimar las potenciales aplicaciones como sensores de campo magnético, sensores de efecto hall y celdas de combustión en el proceso de reducción de O₂.

1.1 Propiedades Magnéticas.

Cualquier descripción de los fenómenos magnéticos trae consigo ciertos conceptos que es conveniente definir previamente para no tener problemas de interpretación más adelante.

Magnetización (M), corresponde al momento dipolar (m) por unidad de volumen (V) que presente un material, definida de la siguiente forma:

$$M = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Inducción Magnética (B) se define como la respuesta magnética que tendrá un material ante la exposición a un campo magnético externo (H), expresada según:

$$B = H + 4\pi M \quad (2)$$

La relación entre la magnetización de un material (M), debida a la exposición a un campo magnético externo (H), se define como **Susceptibilidad Magnética (χ)**, la cual da cuenta de la respuesta del material ante la presencia de un campo magnético, formulada acorde a:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

Cabe destacar que el tipo de material depende del valor de la susceptibilidad, siendo paramagnetismo y/o ferromagnetismo para valores positivos de susceptibilidad, mientras que para valores negativos se habla de materiales diamagnéticos.

Finalmente la **Permeabilidad Magnética (μ)** da cuenta de la capacidad de un material para permitir un flujo magnético a través de él sin alterar su estructura interna. Definida por:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (4)$$

Tomando como referencia los conceptos anteriores, es posible describir los fenómenos magnéticos involucrados en este estudio.

1.1.1 Diamagnetismo

El acoplamiento electrónico total de estos materiales, a nivel atómico, es nulo, lo que da como resultado que en ausencia de un campo magnético externo, estos materiales no presenten magnetización intrínseca. Lo interesante viene al momento de exponer estos materiales a un campo magnético externo, ya que este induce un pequeño momento magnético asociado al orbital, el cual es opuesto al campo magnético aplicado y manifiesta una repulsión de estos materiales al campo externo. La magnitud de este momento magnético inducido es extremadamente pequeña y debido a la oposición de los momentos magnéticos al campo externo, es que la susceptibilidad magnética toma un valor negativo de -10^{-5} para sólidos diamagnéticos^[4].

Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son: bismuto metálico, hidrógeno, gases nobles, cloruro de sodio, cobre, oro, silicio, germanio, grafito, bronce y el azufre.

La figura 1 ilustra el fenómeno de diamagnetismo en ausencia y presencia de un campo magnético externo aplicado al material.

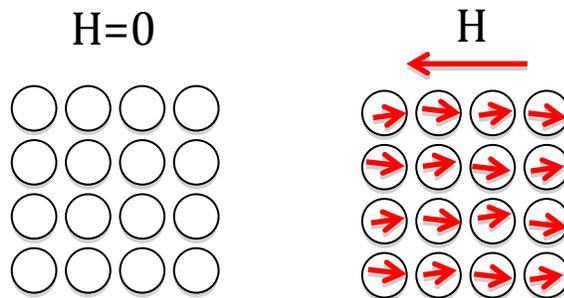


Figura 1.1 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material diamagnético en ausencia y presencia de un campo magnético externo.

1.1.2 Paramagnetismo

Este fenómeno aparece en materiales que poseen momentos magnéticos en ausencia de campo externo, pero que dichos momentos están orientados de formas aleatorias y sin interacción entre ellos. Esto genera que la magnetización intrínseca del material sea cero, debido a la cancelación de la contribución de los distintos momentos. Al momento de exponer este tipo de materiales a un campo magnético externo, tienden a alinearse los momentos magnéticos en la misma dirección del campo, arrojando un valor de susceptibilidad magnética positiva pero muy baja (en torno a los 10^{-5} y 10^{-2}). Es importante destacar que una vez que el campo magnético externo es retirado, los momentos magnéticos vuelven a su configuración magnética aleatoria ^[4].

Ejemplo de materiales paramagnéticos son: aire, aluminio, magnesio, titanio, wolframio.

De la misma forma anterior, la figura 2 da cuentas de este fenómeno de forma esquemática.

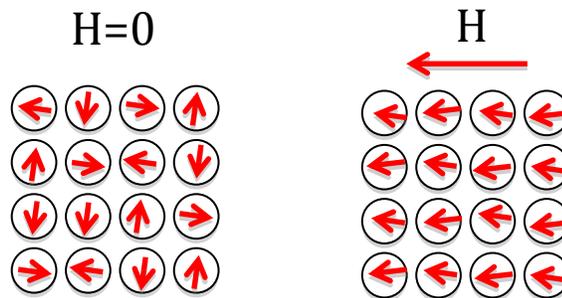


Figura 1.2 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material paramagnético en ausencia y presencia de un campo magnético externo.

Para comprender el comportamiento “opuesto” de estos materiales frente a un campo magnético externo se presenta la curva de magnetización típica de este tipo de materiales.

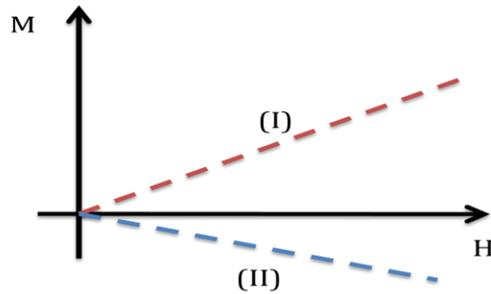


Figura 1.3 comportamiento típico de un material paramagnético y diamagnético (I) y (II), respectivamente, frente a un campo magnético externo aplicado.

1.1.3 Ferromagnetismo

La presencia de electrones desapareados a nivel atómico en este tipo de materiales genera la aparición de dipolos magnéticos permanentes. Estos materiales exhiben una orientación definida de los momentos magnéticos que incluso se evidencia en ausencia de un campo magnético externo. Esta magnetización es estable siempre que el material no sea llevado por sobre la temperatura de Curie (T_c), una vez sobrepasado este umbral de temperatura la energía térmica vibracional se impone por sobre la interacción magnética propia de los materiales ferromagnéticos y genera que los momentos magnéticos intrínsecos del material se orienten en direcciones aleatorias. Esto trae como consecuencia que una vez que el material se enfríe pierda su condición de orientación preferencial lo que genera que a temperatura ambiente el material no presente magnetización, dando como resultado un material con comportamiento paramagnético ^[4].

Debido a que estos materiales presentan momentos magnéticos orientados, que a su vez lo hacen en regiones relativamente amplias en el material denominadas dominios magnéticos, se observa que al ser sometidos a un campo magnético externo opuesto a la dirección preferencial de los dominios aparecen 2 valores de campo de interés: la magnetización de Saturación y el campo Magnético Coercitivo.

El primero da cuentas del valor de magnetización que posee el material una vez que todos los momentos magnéticos se orientaron en la misma dirección, mientras que el segundo determina el valor de campo magnético externo que debe ser aplicado al material para que la magnetización “interna” de este sea nula, es decir, el mismo número de momentos magnéticos apuntando en direcciones opuestas. La figura 1.3 muestra una medición de estos valores.

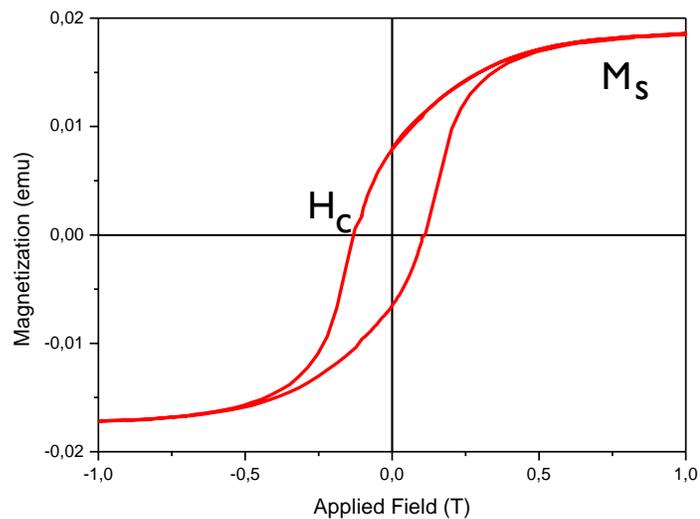


Figura 1.4 Medición de la curva de magnetización típica de un material ferromagnético. M_s representa la magnetización de saturación, mientras que H_c representa el campo coercitivo.

1.1.4 Antiferromagnetismo

Cuando cada uno de los momentos magnéticos de un material se orienta en direcciones opuestas respecto de sus vecinos (como lo presenta la figura 1.4) se habla de materiales antiferromagnéticos, cuya principal propiedad es que a temperatura ambiente, y bajo una mirada macroscópica, presentan un momento magnético neto cero, debido a la cancelación de cada momento con su vecino inmediato ^[4-5].

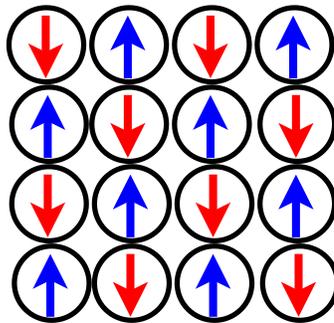


Figura 1.5 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético.

Es importante señalar que este fenómeno, al igual que el caso de ferromagnetismo, se presenta en un rango de temperatura inferior a la temperatura a la cual la vibración térmica desordene los momentos magnéticos. Para el caso del antiferromagnetismo se conoce como temperatura de Néel.

1.1.5 Ferrimagnetismo

Este fenómeno es similar al antiferromagnetismo, con la diferencia que en este caso el valor del dominio magnético en una dirección es mayor al otro. Esto trae como consecuencia que, a temperatura ambiente, el material presente un valor magnetización distinto de cero, lógicamente menor que en el caso de un

ferromagnetismo debido a la cancelación parcial de los momentos magnéticos [4-5].

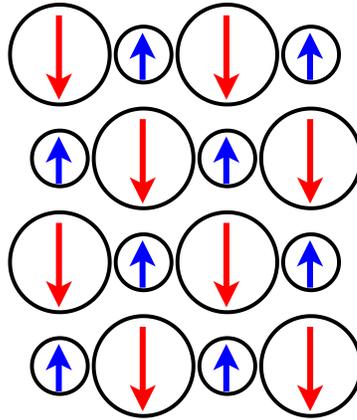


Figura 1.6 Esquema de la configuración de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético.

1.1.6 Superparamagnetismo.

Como se mencionó anteriormente, los materiales ferromagnéticos poseen la característica que sus dominios magnéticos están orientados en una dirección particular. Ahora bien, una vez que comienza a reducirse el tamaño de estos materiales hasta niveles nanométricos [1-100 nm], cada una de estas partículas tiene suficiente material magnético como para presentar una magnetización preferencial, pero a su vez son tan pequeñas que las interacciones magnéticas entre vecinos son prácticamente nulas. Esto trae como consecuencia que cada una de las nanopartículas se comporte como un dominio magnético aislado por debajo de cierta temperatura crítica o temperatura de bloqueo^[18]. En efecto, un número importante de investigaciones científicas actuales buscan la obtención de un material superparamagnético con una temperatura de bloqueo por sobre la temperatura ambiente.

1.2 Efecto Hall

En 1879 E. H. Hall descubrió mientras experimentaba con materiales conductores, que al aplicar un campo magnético externo perpendicular a la dirección en la cual circulaba una corriente, generaba la aparición de un voltaje transversal perpendicular a la corriente y al campo magnético aplicado [9].

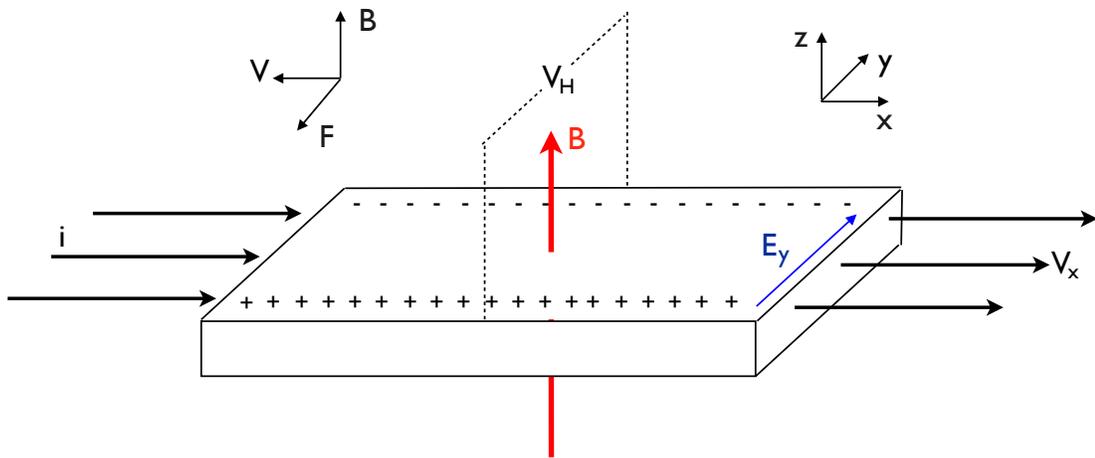


Figura 1.7 Esquema efecto Hall en un conductor.

Este efecto comúnmente es llamado “efecto Hall ordinario” en cuyo caso los electrones son deflectados en la dirección $\mathbf{E}_{ext} \times \mathbf{H}_{ext}$ dada la fuerza de Lorentz involucrada en el proceso.

En metales Ferromagnéticos [10], el efecto Hall consiste en dos contribuciones: el efecto Hall ordinario y el efecto Hall anómalo que no es proporcional al campo magnético externo \mathbf{H}_{ext} pero si a la magnetización \mathbf{M} del ferromagneto. De esta manera, la resistividad Hall ρ_H es dada por:

$$\rho_H = R_0 H + 4\pi R_S M \quad (5)$$

El primer y segundo término son el efecto Hall ordinario y anómalo respectivamente, a su vez que los coeficientes R_0 y R_s son llamados coeficientes Hall ordinario y anómalo, respectivamente.

Experimentalmente, con un incremento en H_{ext} , ρ_H cambia rápidamente en un comienzo, y luego tiende a incrementar proporcionalmente con H . El cambio inicial acelerado en ρ_H es causado por el alineamiento de los dominios magnéticos. Una vez que estos se alinean, ρ_H cambia en proporción con H_{ext} . El incremento constante arroja el valor R_0 , y extrapolando el valor de ρ_H a $H_{ext}=0$ se obtiene el valor de $4\pi R_s M$.

1.3 Magnetorresistencia.

El término “magnetorresistencia” se refiere al cambio en la resistencia de un material cuando es sometido a un campo magnético externo^[7-8]. La razón de cambio de magnetorresistencia se define por:

$$MR \text{ ratio} = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} \quad (6)$$

Donde R_H representa el valor de resistencia eléctrica que posee el material una vez que es sometido al campo magnético externo. Para fines prácticos, en este trabajo se está interesado en saber el cambio porcentual de la misma, por lo que se tomará el valor en términos porcentuales.

De esta manera para materiales donde la resistencia aumente en presencia de un campo magnético externo se tendrá un valor positivo de magnetorresistencia, mientras que si este valor disminuye se tendrá valor negativo.

El fenómeno como tal ha sido motivo de un gran número de investigaciones, a su vez que materiales magnetorresistivos son usados hoy en día en variados aspectos de la industria, tecnología, sensores de campo magnético, componentes de los dispositivos de grabación magnética, memorias magnéticas, etc [7].

1.3.1 Magnetorresistencia en metales ordinarios (no magnéticos).

En metales ordinarios así como en gases de electrones libres, los electrones pueden moverse libremente en línea recta entre eventos de dispersión (scattering), como se muestra a continuación:



Figura 1.8 Esquema de la trayectoria de un electrón en un metal en ausencia de un campo magnético externo.

Para el caso de un gas de electrones este comportamiento se mantiene aun en presencia de un campo magnético aplicado, debido a que el campo ejerce una fuerza (fuerza de Lorentz) sobre los electrones que los desvía en su camino recto, el campo eléctrico generado por el desplazamiento de los electrones balancea la fuerza de Lorentz y, en equilibrio, los electrones se mueven de la misma manera. Aquí los electrones se mueven con una velocidad v en la dirección x y son inicialmente desviados en la dirección y por la acción de un campo H aplicado en la dirección z . Como resultado existe un equilibrio entre la fuerza de Lorentz y el campo eléctrico inducido E_y en un gas ideal y por ende, su resistencia no variará con la aplicación de un campo magnético [7].

Ahora bien en un metal “real” la velocidad media de los electrones es distinta y aunque el campo eléctrico Hall se equilibra con el campo magnético externo aplicado, los electrones viajan de forma individual en trayectorias onduladas.

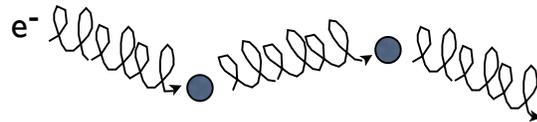


Figura 1.9 Esquema de la trayectoria ondulatoria individual de un electrón en un metal “real” en presencia de un campo magnético externo.

La componente magnética de la fuerza de Lorentz ($q\vec{v} \times \vec{B}$) provoca este desplazamiento en la órbita de los electrones haciendo que viajen una distancia mayor y, a su vez, incrementando la cantidad de eventos de dispersión, y un aumento en la resistencia. De esta manera en metales normales la magnetorresistencia es positiva. El efecto es en consecuencia muy pequeño y no tiene una potencial aplicación tecnológica.

1.3.2 Magnetorresistencia en metales ferromagnéticos.

1.3.2.1 Magnetorresistencia anisotrópica (AMR).

Efectos magnetorresistivos mayores, alrededor del 2%, son observados en metales ferromagnéticos^[10] y sus aleaciones. El fenómeno es llamado magnetorresistencia anisotrópica (**AMR**) debido a que el cambio en la resistencia, cuando el campo magnético externo es aplicado de forma perpendicular, es distinto a que si este mismo fuera aplicado de forma paralela. Esta dependencia de la resistencia en la orientación del campo fue observada por primera vez por W. Thomson en 1850, a su vez que fue el primero en tildar este efecto con el nombre de “magneto resistencia”.

En la figura 1.10 se observa que la resistencia para un flujo de corriente paralelo a la dirección del campo aplicado, $\rho_{parallel}$, se incrementa cuando el campo es aplicado, mientras que para la resistencia cuando el flujo es

perpendicular a la dirección del campo, $\rho_{perpendicular}$, disminuye por aproximadamente la misma cantidad. El efecto es observable incluso para campos pequeños. En efecto, por la década de los 90 materiales con magnetorresistencia anisotrópica fueron bastante usados para leer elementos en cabezas de grabación. Es importante mencionar que la magnetorresistencia satura para campos alrededor de 5-10 Oe.

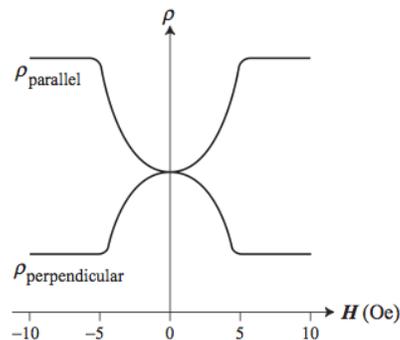


Figura 1.10 Magnetorresistencia anisotrópica en un metal ferromagnético como el permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$). La resistividad, ρ , es mostrada para un campo aplicado de forma transversal y paralela a la dirección de la corriente.

El origen de la AMR yace en el acoplamiento espín-orbita, y fue explicado por primera vez por Kondo cerca de 1960. Los electrones s, quienes son responsables por la conducción, son dispersados por el momento angular orbital de los electrones 3d. Existe evidencia experimental que soporta esta aseveración, en el hecho de que la magnetorresistencia observada se correlaciona con la desviación de la razón giromagnética. Como la dirección de la magnetización rota en respuesta al campo magnético aplicado, los electrones 3d pueden deformarse, y cambiarla cantidad de desviaciones de los electrones de conducción. El proceso es mostrado de forma esquemática en la figura 1.11 donde la dirección de la magnetización es perpendicular a la dirección de la corriente, esto reduce la desviación a través de la sección, comparada con el caso de un campo magnético paralelo a la dirección de la corriente.

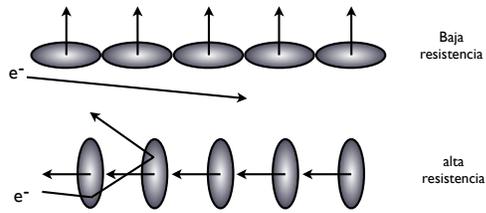


Figura 1.11 Origen de la magnetorresistencia anisotrópica.

1.3.2.2 Magnetorresistencia por magnetización espontánea.

En metales no magnéticos, la resistencia eléctrica decae suavemente a medida que se disminuye la temperatura. Este comportamiento es debido al decaimiento en las vibraciones térmicas de los átomos generando que el metal en su estructura se presente más ordenado. Como consecuencia de esto, el *scattering* de los electrones de conducción es menor.

Para el caso del mismo fenómeno pero en un metal ferromagnético, existe una reducción adicional en la resistencia que se debe a la alineación de los momentos magnéticos del ferromagneto a medida que se reduce la temperatura, que a su vez resulta en una disminución en el scattering de los electrones de conducción. Esquemáticamente este comportamiento es el siguiente:

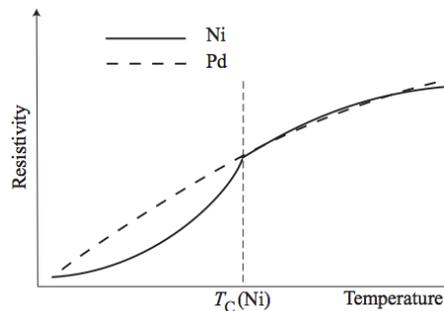


Figura 1.12 Esquema de la resistencia como función de la temperatura en un metal no magnético (Pd) y en un metal magnético (Ni). Notar la caída de la resistencia en el níquel a su temperatura de Curie.

1.3.3 Magnetorresistencia Gigante (GMR) .

Campos magnéticos pueden inducir un cambio sustancial en la resistencia de arreglos en los cuales las películas delgadas de metales magnéticos son separadas por materiales no magnéticos colocados de forma alternada. Este fenómeno (conocido como GMR) es de tremenda importancia, ya sea por sus aplicaciones tecnológicas, como también en sus conceptos fundamentales de física. El fenómeno fue observado en multicapas metálicas de Fe/Cr^[12-13] y los datos de las publicaciones originales de los grupo de Grünberg y Fert son mostrados a continuación:

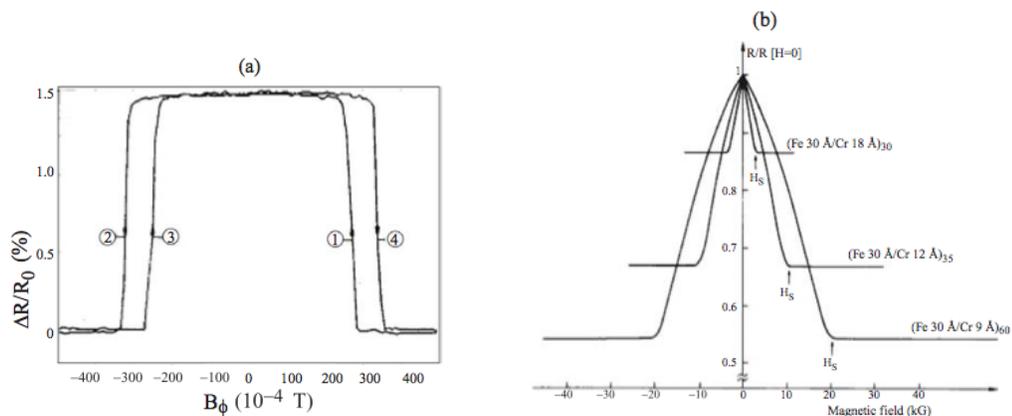


Figura 1.13 Primera demostración de la magnetorresistencia gigante en sistemas de multicapas. (a)^[13] Magnetorresistencia a temperatura ambiente en una estructura de 5 multicapas, 3 capas de Fe separadas por Cr. (b)^[12] Datos a 4.2 K para 3 sistemas diferentes. En ambos casos la corriente y el campo aplicado están en la dirección del plano de las capas.

Es importante notar que el valor de la GMR típicamente es un orden de magnitud mayor que los valores obtenidos para materiales que presenten AMR.

Se habla de GMR cuando el arreglo de multicapas se presenta como un metal no magnético separando capas de material magnético. Mientras que si la capa

que separa el material magnético es un aislante eléctrico, la magneto resistencia recibe el nombre de magnetorresistencia por efecto túnel (TMR)^[8].

Los arreglos de multicapas magnéticas presentan dos características importantes:

I. La alineación de la magnetización de las capas magnéticas es fácilmente controlada por un campo magnético externo, ya que el acoplamiento entre las magnetizaciones de las capas magnéticas es débil debida a la presencia de un material no magnético entre ellas.

II. Cada capa es lo suficientemente delgada como para transportar electrones y experimentar un cambio en la dirección de magnetización de la capa.

Dependiendo del espesor de la capa no-magnética las capas magnéticas se orientan entre ellas de forma ferromagnética o antiferromagnética. Datos originales del grupo de Grünberg muestran variaciones oscilatorias en la constante de intercambio como función del espacio entre las capas. Para pequeñas capas de material no magnético las capas magnéticas se orientan de forma ferromagnética, mientras que cuando se aumenta el espesor de la capa no magnética, la orientación es del tipo antiferromagnético. Esto puede ser explicado en el hecho de que a medida que se incrementa la distancia entre las capas magnéticas la fuerza del acoplamiento comienza a reducirse, así la diferencia entre energía de un arreglo ferro- y antiferromagnético es menor.

La GMR ocurre cuando el espesor escogido es tal que las capas magnéticas se orientan de forma antiferromagnéticamente en ausencia de un campo magnético externo aplicado [fig. 1.14 (a)]. El efecto de aplicar un campo magnético externo es cambiar la orientación relativa de las capas magnéticas a una alineación paralela [fig. 1.14 (b)].

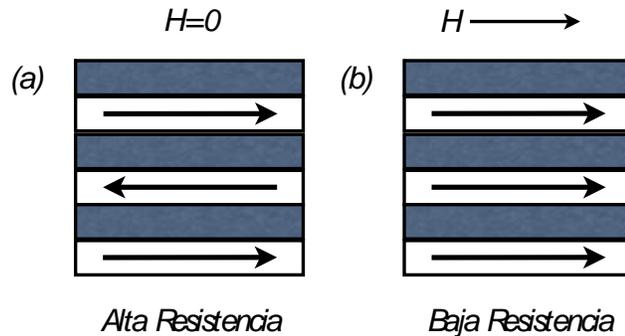


Figura 1.14 Esquema de los estados de GMR de alta y baja resistencia para un sistema de multicapas.

El cambio en la resistencia con la aplicación de un campo magnético externo resulta de la diferencia de resistencia entre las orientaciones paralelas y antiparalelas de las capas magnéticas. Cuando el sistema se encuentra en un estado anti paralelo posee una alta resistencia debida a que los electrones con espín *up* son fuertemente dispersados en regiones con una magnetización espín *down* y viceversa. En contraste, cuando las capas magnéticas se encuentran alineadas de manera ferromagnética, los electrones de conducción que poseen un espín compatible con el tipo de magnetización son capaces de moverse a través de las estructuras heterogéneas con una mínima dispersión, en consecuencia la resistencia del material es menor.

Una forma de entender lo anterior es el hecho de que en un metal normal hay igual número de estados de *espín up* y *down* para el nivel de Fermi; entonces electrones con *espín up* y *down* viajan a través de un metal normal con igual probabilidad. Sin embargo, en un metal con espín polarizados hay mas estados de una dirección de espín que de otra en el nivel de Fermi lo que favorece la conducción eléctrica de los electrones que presenten ese mismo espín.

1.3.4 GMR en películas Granulares.

No solo en sistemas de multicapas ha sido observada la magnetorresistencia gigante. En arreglos de películas metálicas no magnéticas (Ag, Cu) que presenten granos de material magnéticos (Co, Fe, Ni, etc.) también es posible observar el fenómeno. Es importante mencionar que para que el efecto sea mayor, el tamaño del grano de material magnético tiene que ser del orden nanométrico y a su vez, cada grano debe estar prácticamente aislado uno de otro.

Cuando un campo magnético externo es aplicado la orientación de los momentos magnéticos aleatorios de los granos es forzada a ser paralela resultando en una disminución en la resistencia de la misma forma que ocurre para un sistema de multicapas (fig. 1.15). Para estos tipos de sistemas la resistencia es afectada fuertemente por la temperatura a la cual se encuentra la muestra. Cuando la temperatura a la cual se aplica el campo magnético externo es baja, la magneto resistencia no satura incluso para campos magnéticos altos.

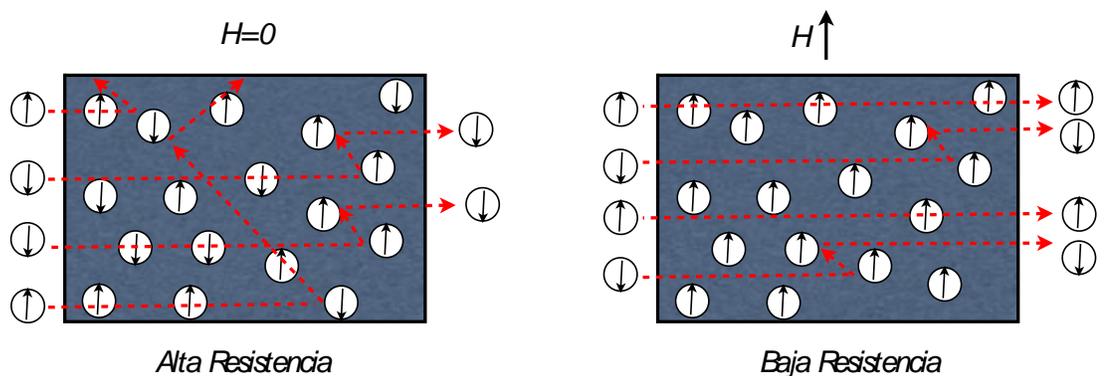


Figura 1.15 Esquema simplificado del fenómeno de magnetorresistencia gigante en películas granulares. A la izquierda se observa que cuando los momentos magnéticos están orientados al azar, la dispersión de los electrones de conducción es mayor que en el caso de estar orientados de forma paralela.

1.5 Catálisis.

La catálisis se refiere a la aceleración de la tasa de una reacción química mediante una sustancia llamada catalizador que no es modificada por la reacción.

Es importante mencionar al respecto que el catalizador no es necesario para que la reacción química ocurra, solo acelera el proceso.

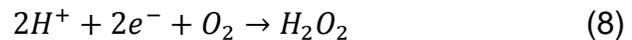
En particular, la reacción de reducción de Oxígeno molecular (RRO) es un proceso de vital importancia debido a que está involucrado en múltiples sistemas de interés, ya sea por su rol en reacciones biológicas, así como también en procesos de conversión de energía en dispositivos electroquímicos, por ejemplo en celdas de combustible^[14], donde la energía química de la reacción de reducción de O₂ es convertida directamente en energía eléctrica, agua y calor, combinando hidrógeno molecular y oxígeno molecular electroquímicamente, sin ningún tipo de combustión.

Estudios llevados a cabo sostienen que el Pt es uno de los mejores materiales para catalizar las reducciones de O₂, pero debido a su alto costo y escases han originado la búsqueda de nuevos materiales alternativos para llevar a cabo la reducción. En esta línea, y como parte de este trabajo, se estudiarán superficies de plata modificadas con granos de cobalto con el fin de establecer si se favorece o no la reducción de oxígeno molecular en un medio básico.

A modo muy general, la reducción de oxígeno obedece a llevar un oxígeno de estado de oxidación 0 a -1. Debido a que en esta reducción de captan electrones, se genera una corriente y como subproductos agua y calor.



Equilibrando esta ecuación:



Estos dos electrones son los encargados de equilibrar la transferencia de carga en la reacción de reducción.

Es importante destacar que el proceso de reducción puede ser por 2 o 4 electrones, de esta manera explotar todo el potencial reductor del oxígeno obedece a una reducción por 4 electrones en un medio básico.

1.6 Hipótesis de trabajo.

La variación en los parámetros de fabricación de películas granulares de plata-cobalto influyen en la obtención del efecto de magnetorresistencia gigante y efecto hall de la muestra.

1.7 Objetivos.

1.7.1 Objetivos Generales.

Estudiar la fabricación de películas granulares de Plata-Cobalto mediante *co-sputtering* que presenten magnetorresistencia gigante y efecto Hall.

1.7.2 Objetivos Específicos.

- Evaluar el efecto de las condiciones de fabricación de películas granulares de Ag/Co con el fin de maximizar el efecto magnetorresistivo.
- Determinar si las películas granulares presentan el efecto Hall extraordinario debido a la presencia de material magnético nano estructurado en la película.

- Determinar la composición, tamaño de nanopartícula y morfología superficial de las muestras.
- Evaluar el comportamiento del potencial de reducción de oxígeno al implementar las películas granulares como catalizadores de la reducción de O₂.

Capítulo 2

Método Experimental.

Técnicas Experimentales.

2.1 Fabricación de Películas Delgadas

Para la fabricación de películas delgadas existen varios métodos entre los cuales es posible destacar: evaporación térmica, electroquímica, epitaxia molecular, depósito de capas atómicas y pulverización catódica. Esta última permite la fabricación de sistemas de multicapas así como también películas granulares^[6].

La fabricación de películas por depósito catódica o *sputtering*, requiere la aplicación de una gran diferencia de potencial entre el target (disco sólido de material que se quiere depositar) y el sustrato (donde se deposita el material). Este crecimiento de material se lleva a cabo en una cámara de alto vacío.

A raíz de que el grado de homogeneidad de la película depende –entre otras razones- del vacío de la cámara, se utilizó para la fabricación de las mismas una presión del orden de 10^{-7} Torr.

A modo de evitar que existan reacciones de oxidación dentro de la cámara, el depósito fue realizado en condiciones de atmósfera inerte, con gas de argón.

Una vez alcanzado el vacío requerido es aplicada una diferencia de potencial entre substrato-target y luego de la inyección de un flujo de argón de 20 sccs en la cámara se crea un plasma en el interior. Básicamente consiste en gas de argón en estado de alta energía que durante este proceso colisiona con el target desprendiendo átomos del mismo, los que a su vez son depositados (entre otros lugares de la cámara) en el substrato deseado.

Cuando se hace incidir el plasma en dos sustratos simultáneamente se habla de *co-sputtering*.

Para la creación de plasma es necesario el control de, a lo menos, 3 variables: El flujo y presión de argón, además de la potencia eléctrica de la fuente que acelera el plasma hacia el target. Las dos primeras son controladas por medio de las válvulas que regulan la conexión bomba de vacío–cámara, y la válvula de ingreso de argón, respectivamente.

Para el caso de la potencia eléctrica, existen dos tipos de fuentes: Una fuente DC, que utiliza corriente continua, y una fuente RF que utiliza radio frecuencias típicamente del orden de 13,6 MHz, las que son utilizadas en materiales metálicos y materiales aislantes, respectivamente.

Como en la preparación de las muestras se buscaba películas granulares constituidas por Cobalto y Plata solo se utilizaron fuentes DC.

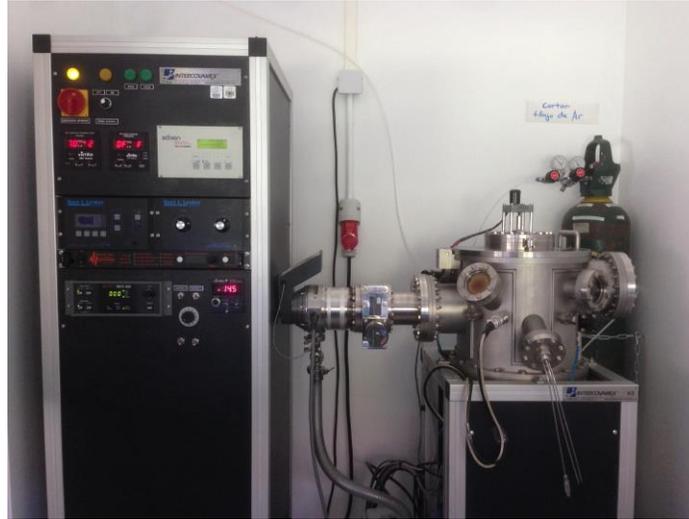


Figura 2.1 Sistema de depósito por pulverización catódica

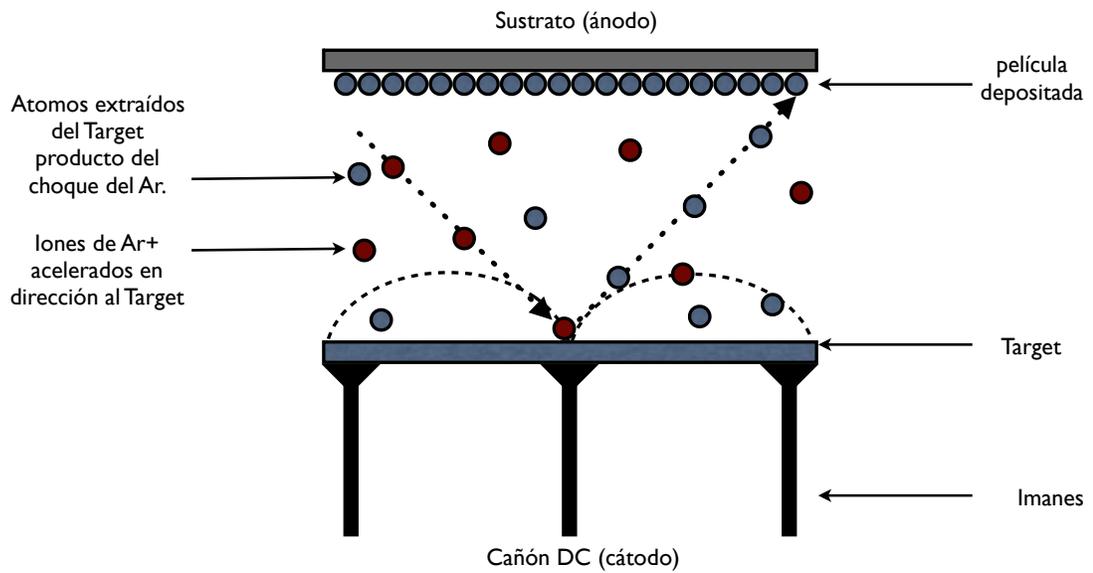


Figura 2.2 Esquema ilustrativo del proceso de depósito por pulverización catódica

El objetivo fundamental de la fabricación de películas granulares era modelar la magnetorresistencia, apuntando a lograr maximizar el fenómeno en las muestras preparadas por *co-sputtering*. Trabajos al respecto hablan de composiciones de $\text{Ag}_{78\%}\text{Co}_{22\%}$ que deberían tener las películas para alcanzar un máximo de GMR, así como también un espesor cercano a los 300 nm^[6-15]. Variando las tasas de depósito del cobalto y plata se apuntó a obtener los resultados esperados.

Se midió la GMR por medio de un equipo de caracterización eléctrica usando el método convencional de 4 terminales a temperatura ambiente, a su vez que se determinó que el máximo de GMR se obtenía con una potencia eléctrica de 50 [W] para la Plata y de 100 [W] para el Cobalto, en un tiempo de *co-sputtering* de 15 min.

La caracterización morfológica se efectuó en un Microscopio electrónico de barrido (SEM) con el fin de determinar si efectivamente las muestras presentaban una estructura granular de Cobalto inmersa en una matriz de Plata^[6-15-16], así como también con el objetivo de establecer el espesor que dichas muestras alcanzaban.

Con el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) se determinó el tamaño aproximado de grano que presentó la muestra, a su vez que se correlacionaron con las imágenes obtenidas por SEM.

Mediante el uso del AFM en su modo de microscopio de fuerza magnética (MFM), se buscó determinar la presencia y tamaño de grano de cobalto en la muestra.

Por medio del uso de un Espectroscopio de Energía Dispersada (EDS) acoplado a un SEM, se obtuvo el patrón de dispersión de las muestras, el cual corroboró la presencia de Co y Ag, así como también el porcentaje de estos materiales en la película.

Para el caso de la caracterización micro-estructural se utilizó un Difractómetro de Rayos X (XRD) con el propósito de obtener las estructuras cristalinas de los elementos constitutivos de la muestra.

Para la caracterización magnética se utilizó un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) con el fin de obtener la coercividad y saturación de las muestras.

Cabe destacar que estas medidas se realizaron a 5, 10, 50, 100, 200 y 300 K. Adicionalmente se realizaron curvas ZFC-FC con el fin de determinar la dispersión de tamaños de las partículas de cobalto, así como también las temperaturas de bloqueo de las mismas.

Según antecedentes disponibles en la literatura^[17] la disminución en el espesor de las películas aumenta la GMR. Bajo esta premisa, la investigación contempla un estudio temporal de depósito preparando una muestra durante 5, 10, y 20 minutos de *co-sputtering*, realizando la misma caracterización anterior a cada muestra.

Finalmente se llevaron a cabo mediciones de voltametría cíclica con el fin de obtener la respuesta de la reducción de O₂ en las diferentes superficies. Técnicamente solo se está interesado en obtener el pie de onda catódico (potencial al que se inicia el proceso de reducción).

2.2 Equipos de caracterización

2.2.1 Caracterización eléctrica.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en un equipo de medición de transporte con una capacidad de generar campos magnéticos de 1.8 T.

Se utilizó el método de *van der Pauw* o técnica de 4 puntas, cuya ventaja es que permite obtener la resistividad de la muestra sin importar los parámetros geométricos de la misma. La figura 2.4 presenta un esquema de dicha configuración.

Si bien esta técnica ofrece amplias ventajas en términos de sus resultados, es extremadamente complejo realizar las soldaduras para montar la muestra en el equipo. Para esta labor se utilizó pintura conductora de plata con el fin de adherir los cables de cobre a la muestra, que luego son conectados por soldadura de estaño a la probeta que, a su vez, va soportada al equipo de medición. Una fuente de poder (*6221 DC and AC current source, KEITHLEY*) brinda la corriente necesaria para lograr la medición de voltaje realizada por un nano voltímetro (*2182A nanovoltimeter, KEITHLEY*) y finalmente el intercambio de los contactos es logrado mediante una tarjeta matricial (*multimeter data acquisition, KEITHLEY*). El sistema completo de medición es programado mediante Labview.

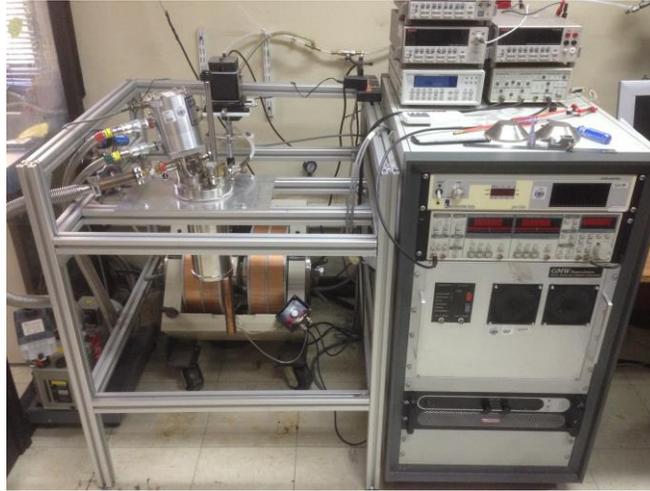


Figura 2.3: Sistema de medición de transporte.

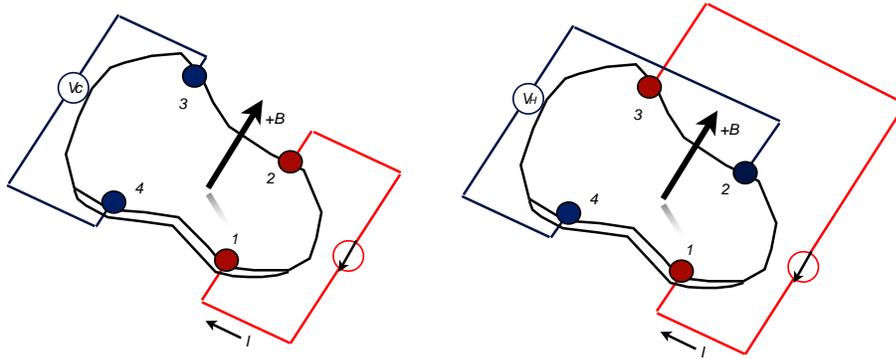


Figura 2.4 Representación esquemática del método de van der Pauw.

2.2.2 Caracterización morfológica y espesor.

Para llevar a cabo la caracterización morfológica de las muestras, así como también la medida del espesor de las mismas, se utilizó el microscopio electrónico de barrido, *Carls Zeiss EVO 10 MA*, en condiciones experimentales de 15 KV de EHT, una magnificación de 100.000X, *spot size* de 175 para asegurar la mejor resolución del equipo y un filamento con uso de

aproximadamente 30 horas, con el fin de no tener problemas con la cantidad de electrones emitidos por el mismo.

Este instrumento utiliza electrones emitidos por un filamento de tungsteno que son acelerados a través de una columna que presenta distintos electro-imanés con el fin de alinear el haz de electrones que incide sobre la muestra a analizar. Al incidir los electrones generan diferentes efectos en la muestra, los cuales, dependiendo del detector que se posea, es el análisis que se tendrá. Para este caso se utilizó un detector de electrones secundarios con el fin de obtener una imagen del espesor de la muestra, la que fue soportada en un pin con un ángulo de 45° respecto de la incidencia de los electrones en la muestra. Posteriormente a esto, la misma se soportó en un pin plano para analizar su morfología con vista superior.



Figura 2.5 equipo Carls Zeiss EVO 10 MA.

Con el fin de ratificar los resultados morfológicos superficiales obtenidos por SEM, y lograr determinar el tamaño de grano de cobalto-plata en la superficie, se utilizó el equipo Nanoscope III-A multimodo en modo Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopio de Fuerza Magnética (MFM), en condiciones

experimentales de lift (distancia cantilever muestra) de 100 y 200 nm. El segundo valor de lift se utiliza generalmente para asegurar que el cantilever no toque la muestra en modo AFM y para determinar interacciones magnéticas de largo alcance en modo MFM,. El cantilever utilizado es el modelo multi 75M-G de Budget Sensors cuya frecuencia de resonancia es de 78 kHz y una constante de fuerza de 3 N/m. Destacar que si bien el cantilever posee un recubrimiento magnético para realizar las mediciones magnéticas, el mismo es magnetizado previo al estudio.

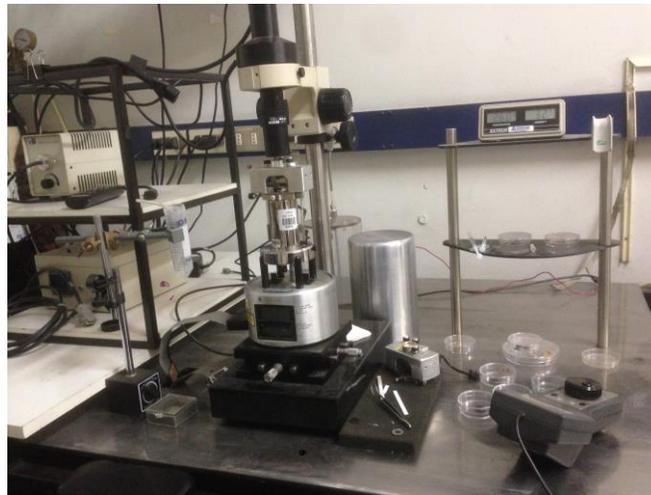


Figura 2.6 equipo Nanoscope III-A multimodo.

2.2.3 Caracterización elemental y estructural.

Con la utilización del equipo *SEM Carls Zeiss EVO 10 MA* bajo las condiciones experimentales de 25 KV de EHT, un *spot size* de 450, una magnificación de 10.000X y un filamento con 40 horas de uso, se obtuvieron los patrones EDS de las muestras. Es importante mencionar que si bien son resultados coherentes a lo esperado, el tamaño del *spot size* no permite focalizar los electrones a una región de 50 X 50 nm, esto para efecto de determinar fehacientemente la presencia de Cobalto en algunas regiones específicas.

Respecto de la caracterización cristalina-estructural de la muestra, esta se realizó por medio de un Difractómetro de Rayos X, *SHIMATZU XRD 6000*, en condiciones experimentales de paso de barrido de $0,002^\circ$ y un conteo por paso de 3 segundos.

Es importante mencionar que el cátodo que utiliza este equipo para generar los rayos X es de Cu, lo que no favorece la detección de Cobalto debido a que al ser irradiado por estos fotones florece haciendo difícil su detección. Además, hay que considerar que este equipo es usado para medir muestras de polvo y no de películas, lo que a su vez también presenta un problema en las mediciones. Como resultado de esto sólo se tuvo información de la estructura cristalina de la Plata y no del Cobalto.



Figura 2.7 equipo SHIMATZU XRD 6000

2.2.4 Caracterización magnética.

Para la caracterización magnética se utilizó el equipo *CRYOGENIC* en su modalidad de *Vibrating Sample Magnetometer*. Este modo usa una técnica de inducción para la medida del momento magnético mediante la detección de un campo AC producido por la oscilación de la magnetización de la muestra.

La muestra es colocada en la parte baja de una columna y puesta a oscilar de forma vertical, típicamente entre 0.1 y 1.5 mm a una frecuencia de 10 a 100 Hz, usualmente 21 Hz. Si la muestra es magnética, ya sea permanente o en respuesta a la aplicación de un campo magnético externo, las oscilaciones inducirán una señal AC en el set de bobinas de medida, cuya amplitud de señal es proporcional al momento magnético de la muestra. Todos los análisis de señales asumen que el momento es un dipolo magnético y que el tamaño de la muestra es mucho menor que la dimensión de las bobinas puestas encima y debajo de la muestra.

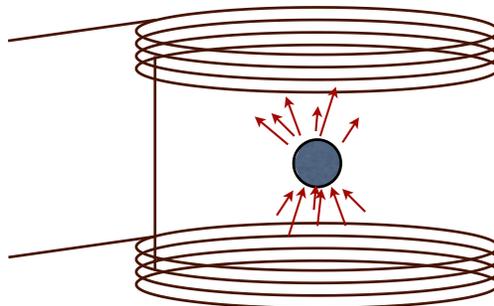


Figura 2.8 Visión esquemática de la muestra y el VSM con las bobinas puestas encima y abajo. Las flechas indican la dirección del campo dipolar.

Las bobinas son alineadas y conectadas en un sistema de lentes opuestos.

Sin una muestra en posición, un campo externo será inducido de igual forma en las bobinas, lo que generará que voltajes opuestos sean inducidos no produciendo una sobre señal. Ahora bien, una vez que una muestra esté en posición, el movimiento hacia arriba de la muestra magnética causa un incremento en el flujo a través de la bobina superior y lógicamente un decrecimiento en el flujo de la bobina inferior. La reversión se consigue gracias al movimiento hacia debajo de la muestra. De esta forma el voltaje inducido, cuando la muestra está vibrando, es proporcional al momento magnético de la muestra, m .

Las medidas de magnetización fueron realizadas a 5, 50, 100, 200 y 300 grados Kelvin, y se realizaron curvas de enfriamiento sin campo y enfriamiento con campo (*zero-field cooling/field cooling*) ZFC-FC con el fin de determinar la dispersión de tamaños de las nanopartículas magnéticas en las muestras.

La técnica ZFC-FC consiste básicamente en llevar la muestra en ausencia de campo magnético externo a una temperatura mínima, que para el caso del equipo CRYOGENIC es de 5 K, y luego aplicar un campo magnético externo pequeño de 100 Oe, y comenzar a calentar la muestra hasta los 300 K. Posteriormente a esto, enfriar la muestra en presencia del mismo campo magnético externo, para alinear los momentos magnéticos de la muestra. Típicamente la forma de un gráfico ZFC-FC es el siguiente dependiendo del carácter mono o poli disperso de la muestra^[18].

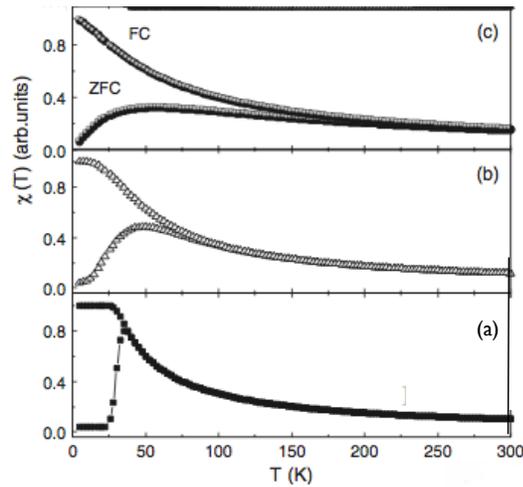


Figura 2.9 Curvas ZFC-FC típicas para un material con alta dispersión de tamaños (c), mediana (b) y poca (a).

Para el caso de partículas superparamagnéticas cuyo rango de tamaño se encuentre en el intervalo de [1-15] nm, el intercepto de la curva ZFC-FC se produce para valores bajos de temperatura, a su vez que si este intercepto es exclusivamente en el máximo de la curva ZFC se habla de una mono dispersión en el tamaño de las partículas constitutivas de la muestra [fig 3.9 (a)]. Si el intercepto se encuentra desplazado al *peak* de la curva ZFC se distingue una dispersión en el tamaño de las nanopartículas [fig 3.9 (b)]. Ahora si no hay un intercepto en valores bajos de temperatura así como también el valor del mismo no es claro, se tiene una dispersión alta de tamaño de partículas. Esto no significa que en la muestra no hay partículas del orden nanométrico, solo que la dispersión de tamaños de las partículas de la misma es muy alto [fig 3.9 (c)].



Figura 2.10 Equipo VSM CRYOGENIC.

2.2.5 Catálisis electroquímica.

Con el fin de determinar los potenciales de reducción de O_2 en NaOH 0.1 M se llevaron a cabo las mediciones de voltametría cíclica con un potenciostato de marca Autolab, con módulos PGSTAT303N, ADC164, DIO48. A su vez, los datos experimentales se adquirieron con el programa Nova, 1.9.16. En condiciones experimentales de $dE/dt = 0,05$ V/s y un medio básico de NaOH 0.1 M saturadas con O_2 .

La forma de saturar el medio es mediante la inyección controlada de O_2 durante 20 min antes de exponer las superficies al medio.

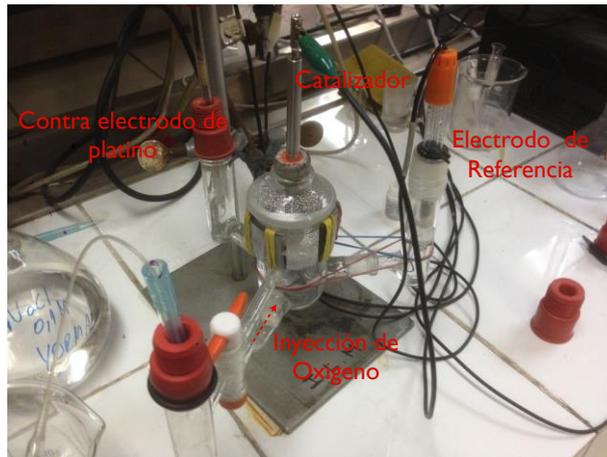


Figura 2.11 Montaje experimental para mediciones electrocatalíticas con un contra electrodo de platino.

Capítulo 3

Resultados Experimentales.

3.1 Propiedades eléctricas en películas granulares de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$.

3.1.1 Mediciones de GMR en películas granulares de Ag-Co preparadas con distintas potencias de co-sputtering.

Conforme al método experimental en sus puntos 2.1 y 2.2.1 se varió la potencia relativa de los cañones hasta obtener el máximo de GMR de acuerdo a la variación en las potencias y tiempos de depósito.

Los resultados obtenidos para GMR de cada una de las películas se encuentran en el siguiente gráfico:

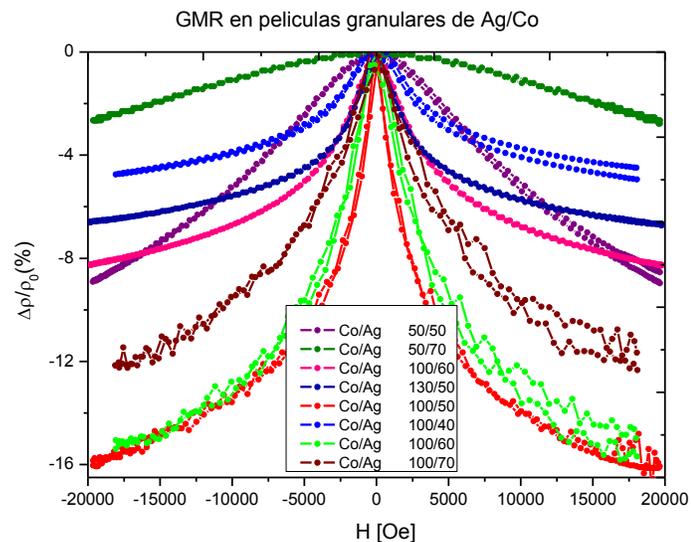


Figura 3.1: Resultados de GMR obtenidos para cada una de las potencias de depósito de co-sputtering de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ preparadas con un tiempo de 15 min.

De acuerdo a los valores obtenidos de la figura 3.1 es evidente que el máximo de GMR se alcanza para una potencia de 100 [Watts] de Plata y de 50 [Watts] de Cobalto. Si bien la muestra de $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{60\text{w}}$ alcanza aproximadamente el mismo valor de 16% de GMR a 2T, es importante apreciar que la variación de la resistencia en la muestra $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{50\text{w}}$ es ligeramente más rápida entre 0 y 0,5 T, además que para la preparación de la misma se necesita menos potencia de cobalto, lo que da cuenta de un proceso menos costoso en términos energéticos para un mismo resultado. Conforme a esto todos los estudios posteriores se hicieron para muestras preparadas con potencias de: $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{50\text{w}}$.

3.1.2 Estudio de la influencia temporal de co-sputtering en la GMR para películas granulares de $\text{Ag}_{50\text{w}}\text{Co}_{100\text{w}}$.

Variando el tiempo de co-sputtering pero manteniendo las mismas potencias de depósito ($\text{Ag}_{50\text{w}}\text{Co}_{100\text{w}}$) se obtuvieron los siguientes valores de GMR:

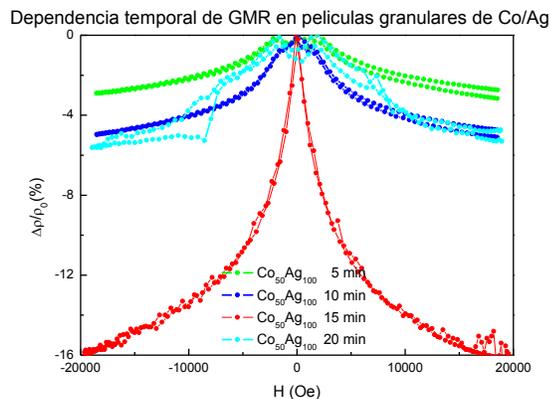


Figura 3.2: Variación de GMR para distintos tiempos de co-sputtering con potencias de $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{50\text{w}}$.

Los valores obtenidos de GMR para los distintos tiempos de depósito alcanzados a un campo magnético aplicado de 2T, se encuentran en la siguiente tabla.

Tiempo de Depósito	GMR (%)
5 minutos	2,89
10 minutos	4,95
15 minutos	16,00
20 minutos	5,62

Tabla 3.1.1: valores de GMR obtenidos para distintos tiempos de depósito en películas de $Ag_{100w}Co_{50w}$ sometidas a la acción de un campo magnético de 0 a 2 T.

De los resultados de transporte eléctrico, es notoria la influencia temporal de depósito en el valor alcanzado de GMR, mostrándose que el valor máximo es obtenido para un tiempo de depósito de 15 min con un valor de magnetorresistencia gigante de 16% a 2T de campo magnético externo.

Comparando las muestras de 20 y 10 min, se observa que la primera muestra una mayor GMR a los 2T, pero a su vez es apreciable que entre 0 y 0.5T la muestra de 10 min presenta una caída en la resistencia más rápida que la muestra de 20 min conforme se aumenta el campo magnético externo. Para el caso de la muestra de 5 min, si bien el efecto existe, es bastante reducido comparado con el resto de las muestras.

3.1.3 Efecto hall para películas granulares de $Ag_{50w}Co_{100w}$.

Los resultados de resistividad Hall para las películas de 5, 10, 15 y 20 minutos de co-sputtering se presentan a continuación:

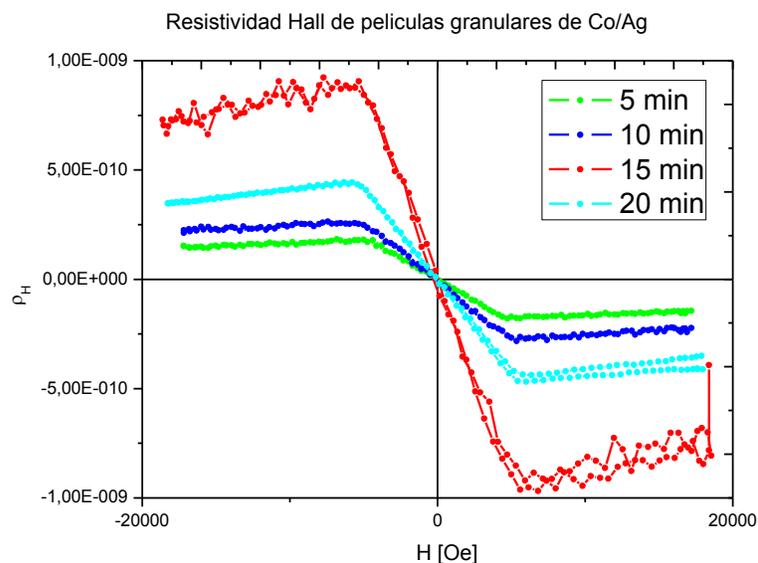


Figura 3.3: Medidas de resistividad Hall para las distintas muestras.

Para valores entre 0 y 5000 Oe aprox. se observa un aumento en la resistividad de la muestra debido a la magnetización interna de la misma que comienza a aumentar a medida que los momentos magnéticos de la muestra comienzan a alinearse con el campo magnético externo aplicado. Como se observará de las curvas de histéresis magnética, el valor al cual se obtiene una saturación en la muestra (todos los momentos magnéticos alineados con el campo externo) es de aproximadamente 5000 Oe (0.5 T). Con esto, es posible afirmar que para valores de campo magnético externo aplicado en la muestra menores que 5000 Oe se observa el efecto Hall anómalo. O dicho de otra forma, se observa el cambio en la resistividad Hall debido a la alineación de los momentos magnéticos con el campo magnético externo.

Una vez que los momentos magnéticos se alinean, la resistividad hall se presenta como un metal no magnético, que para este caso corresponde a la resistividad Hall de la Plata.

Si bien el efecto es medible, tanto para el HE como para el AHE, no tiene un cambio considerable en la resistividad de la muestra aun en presencia de un campo magnético externo alto.

A su vez conviene destacar que el valor máximo se obtiene para la muestra de 15 min.

3.2 Morfología superficial y espesor de películas granulares de $\text{Ag}_{1-x}\text{-Co}_x$ preparadas por co-sputtering.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización morfológica, determinación de la distribución de tamaños granulares de Co y espesor de las distintas muestras preparadas durante distintos tiempos de co-sputtering, sin variar las potencias $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{50\text{w}}$ de depósito.

3.2.1 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{50\text{w}}\text{Co}_{100\text{w}}$ fabricadas por co-sputtering durante 5 minutos.

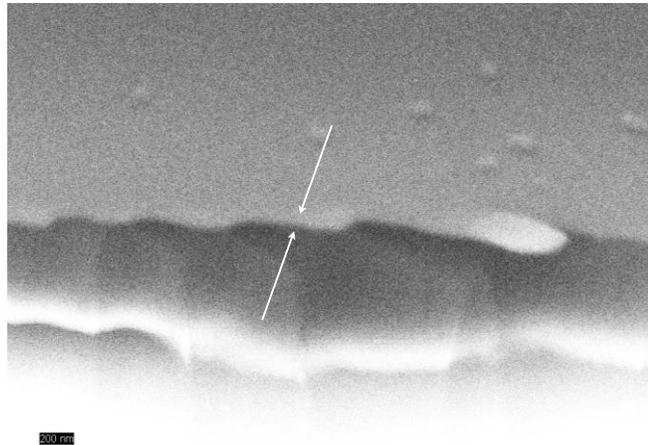


Figura 3.4: Imagen SEM del espesor de la película de $\text{Ag}_{100\text{w}}\text{Co}_{50\text{w}}$ preparada con 5 min de co-sputtering.

De la figura 3.4, no es posible obtener un valor efectivo de espesor de la película. Solo es posible decir al respecto que es menor a los 50 nm, esto es debido principalmente al poder de resolución del microscopio.

Una imagen superior de la muestra se presenta a continuación:

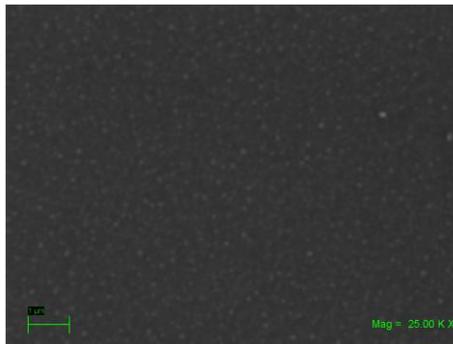


Figura 3.5: Imagen SEM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering.

Debido a que la conductividad eléctrica del Cobalto es menor a la de la Plata^[19], se aprecia que los puntos más brillantes vendrían a constituir granos de cobalto, una imagen aumentada a 50.000X arroja la presencia de los granos de cobalto de aprox. 50 nm de diámetro.

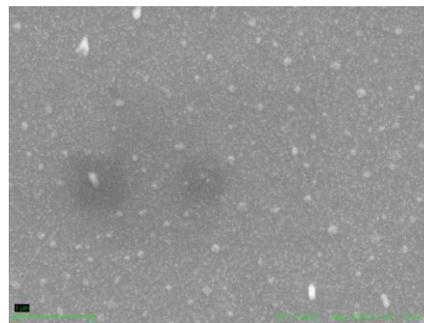


Figura 3.6: Imagen SEM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering.

Correlacionando estas imágenes con las imágenes obtenidas por AFM (figura 3.7) es posible afirmar que el tamaño de grano de la muestra es del orden de 50 nm, a su vez que se presenta la topografía superficial irregular típica de una preparación por co-sputtering.

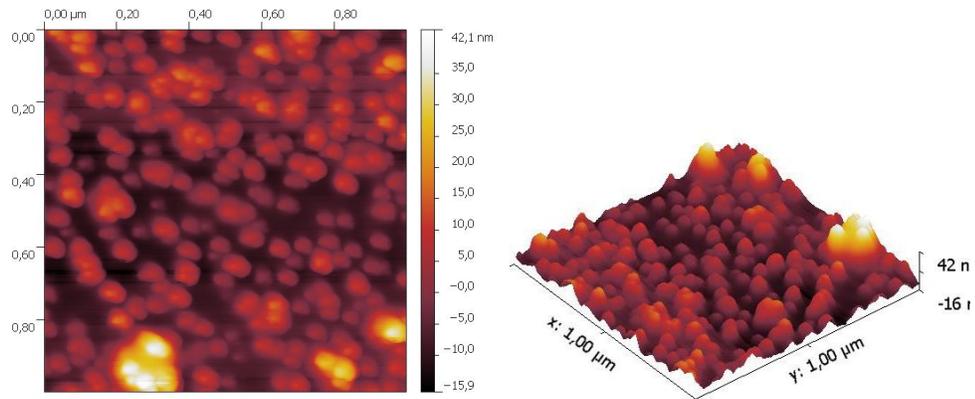


Figura 3.7: Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 5 min de co-sputtering.

Mediante el modo MFM del equipo es posible distinguir las zonas en las cuales hay mayor desviación magnética de la punta del cantiléver. (fig 3.8)

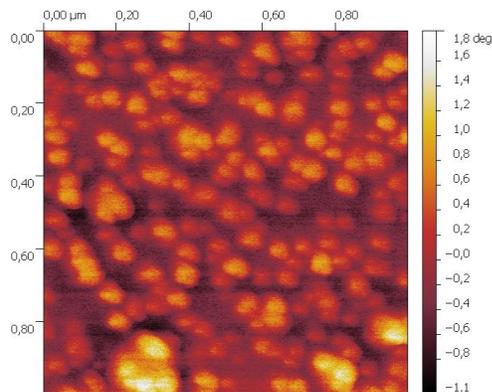


Figura 3.8: Imagen MFM con vista superior de la película de 5 min de co-sputtering.

3.2.2 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ fabricadas por co-sputtering durante 10 minutos.

El espesor de la muestra de 10 min obtenido mediante microscopía electrónica (fig 3.10) es de 150 nm aprox. bastante mayor al resultado obtenido para la muestra de 5 min.

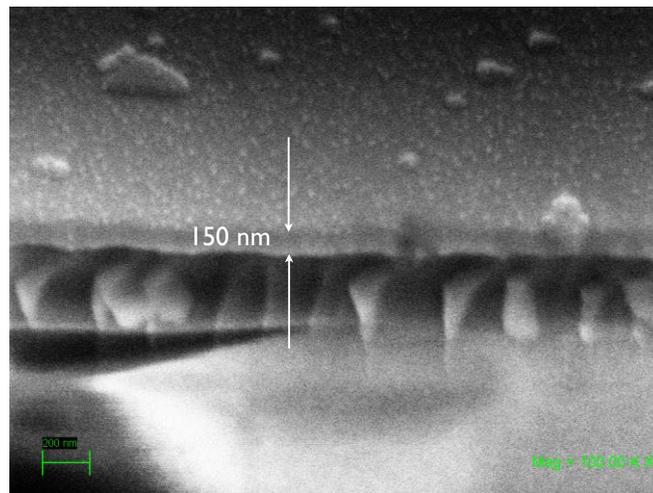


Figura 3.9: Imagen SEM del espesor de la película de 10 min de co-sputtering.

La imagen con vista superior de la muestra evidencia nuevamente la formación de estructuras granulares en una matriz de plata distribuidas por toda la superficie de la muestra.

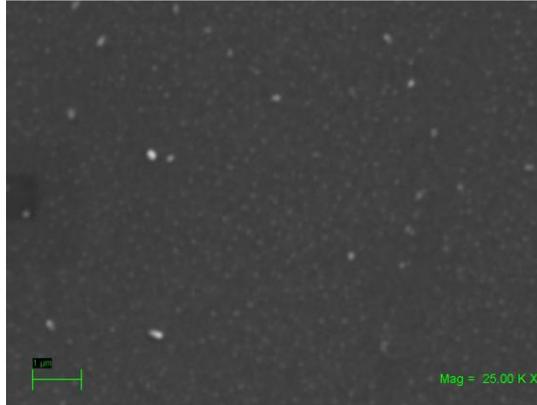


Figura 3.10: Imagen SEM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering

Una imagen de la misma muestra con un aumento de 50.000X muestra la presencia de granos de cobalto de aproximadamente de 50 nm, y una superficie irregular producto del proceso de depósito.

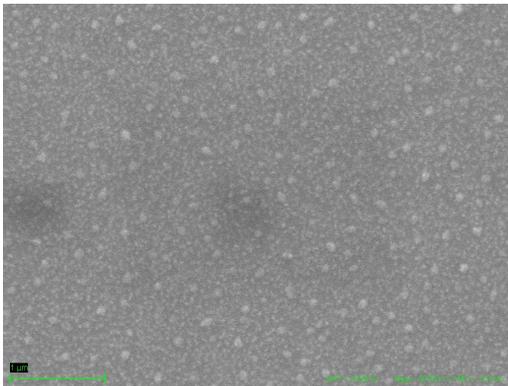


Figura 3.11: Imagen SEM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering.

Comparando estos resultados con las imágenes obtenidas por AFM, se evidencia que nuevamente el tamaño de grano de la película es del orden de los 50 nm, a su vez que se observa la topografía irregular ya exhibida por la muestra de 5 min.

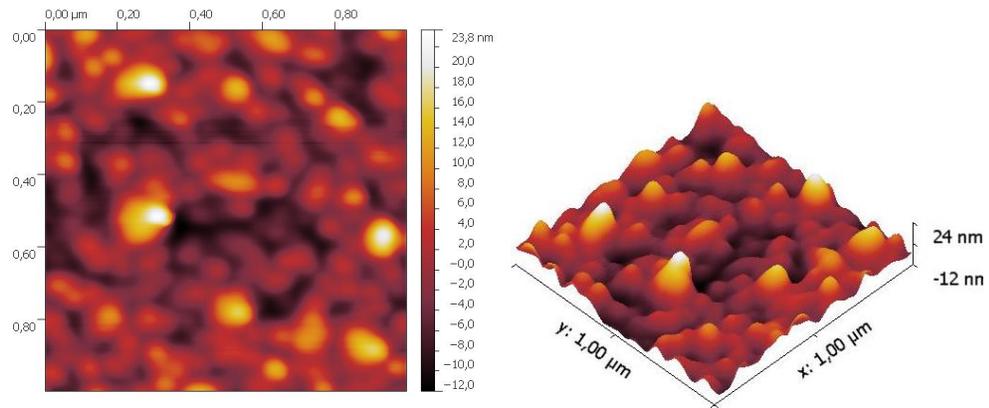


Figura 3.12: Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 10 min de co-sputtering.

De la imagen de AFM se establece la presencia de material magnético en toda la muestra, a su vez que se distingue que la punta del cantilever se desvía más en las zonas granulares.

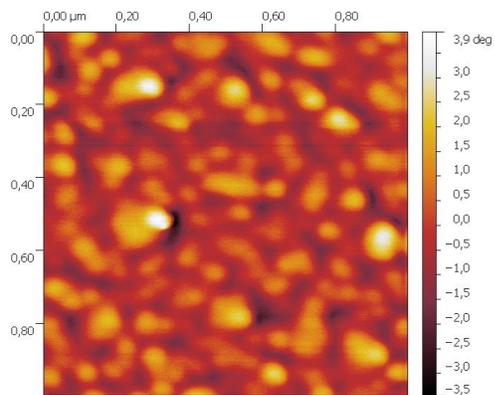


Figura 3.13: Imagen MFM con vista superior de la película de 10 min de co-sputtering.

3.2.3 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ fabricadas por co-sputtering durante 15 minutos.

Para el caso de la muestra de 15 min se obtuvo un espesor de 220 nm aprox. (fig 3.16) a su vez que es apreciable la presencia de granos en la topografía de la muestra.

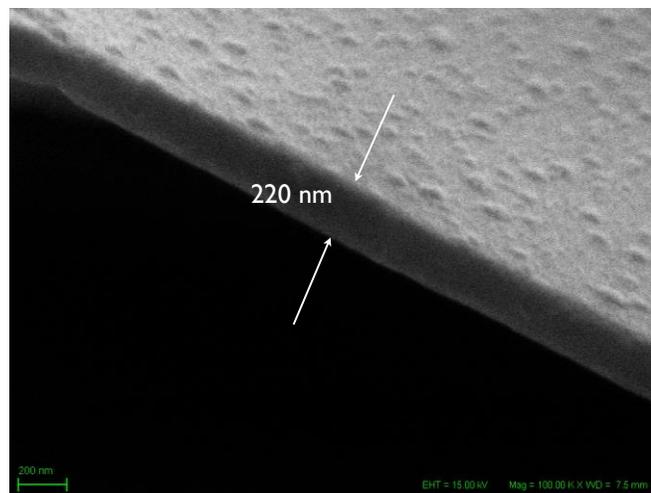


Figura 3.14: Imagen SEM del espesor de la película de 15 min de co-sputtering.

Una imagen superior de la misma constata la presencia de estructuras granulares en toda la superficie de la muestra.

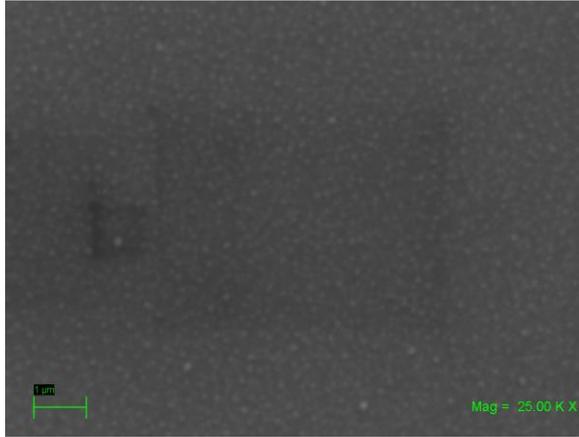


Figura 3.15: Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Mediante un aumento en la resolución del equipo se aprecia de mejor manera la distribución homogénea de los granos en la superficie de la muestra, a su vez que se observa una distribución de tamaños de grano en la misma.

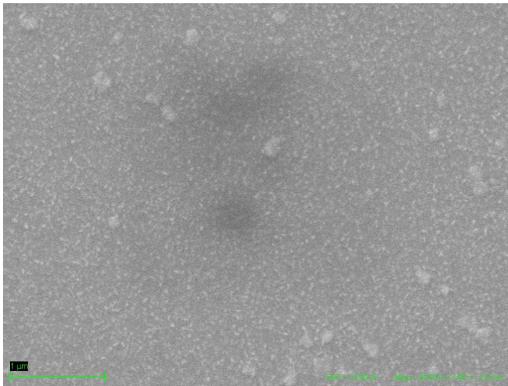


Figura 3.16: Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Cotejando estos resultados con los obtenidos por AFM (fig 3.19) es apreciable la formación granular de aproximadamente 50 nm, a su vez que se aprecia la topografía irregular presentada por las muestras anteriores. Es importante

destacar que en esta muestra la distribución granular se presenta de forma más homogénea que en los dos casos anteriores.

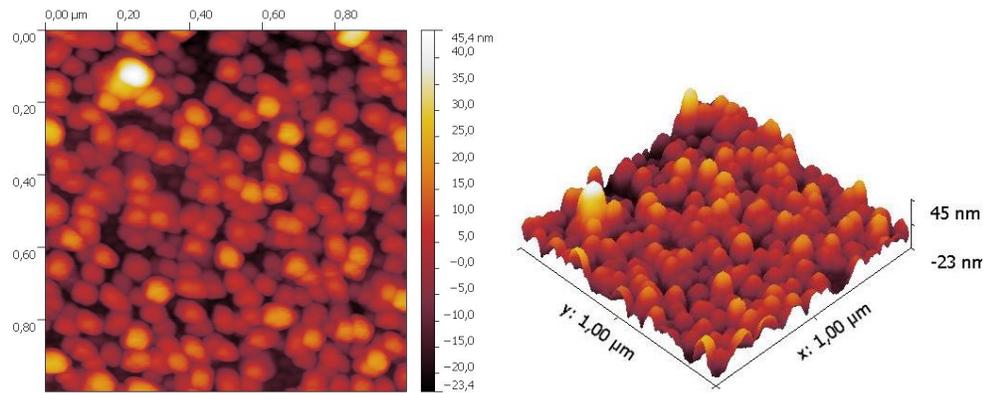


Figura 3.17: Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 15 min de co-sputtering.

La respuesta en modo de fuerza magnética indica nuevamente una desviación en la punta magnética atribuible en primera instancia a la presencia de Co en la muestra.

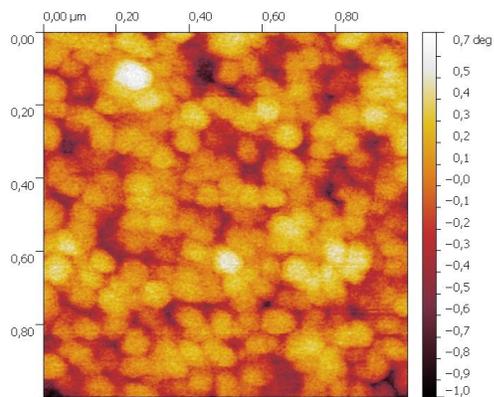


Figura 3.18: Imagen MFM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

3.2.4 Morfología superficial, espesor y distribución de tamaños granulares de cobalto en películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ fabricadas por co-sputtering durante 20 minutos.

Para el caso de la muestra de 20 min se determinó mediante SEM un espesor de aprox 250 nm, a la vez que se distinguen formaciones granulares en la superficie de la muestra.

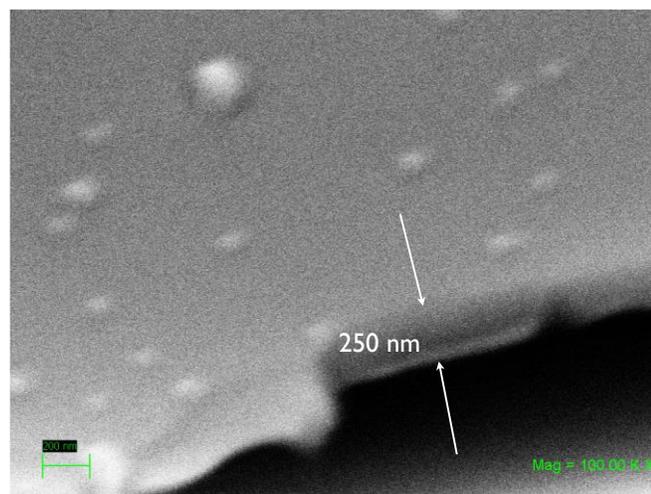


Figura 3.19: Imagen SEM del espesor de la película de 20 min de co-sputtering.

La imagen superior de la muestra indica la formación granular ya enunciada por las muestras anteriores.

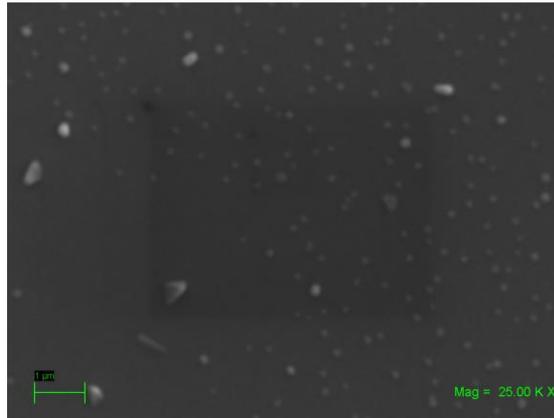


Figura 3.20: Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering.

Aumentando la magnificación del equipo es posible distinguir efectivamente la formación granular distribuida en toda la superficie de la muestra, a la vez, que se observa que los granos presentan una distribución en su tamaño.

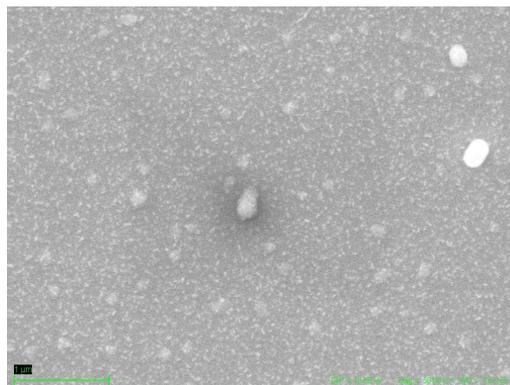


Figura 3.21: Imagen SEM del espesor de la película de 20 min de co-sputtering.

Correlacionando estas imágenes con las obtenidas por AFM es posible distinguir tamaños de granos típicos del orden de 50 nm, a su vez que también se presentan estructuras de mayor tamaño. Es interesante destacar que la irregularidad en la topografía de esta muestra es menor que todas las

presentadas anteriormente, si bien se exhibe la presencia irregular, es más bien una superficie pareja comparada a los casos anteriores.

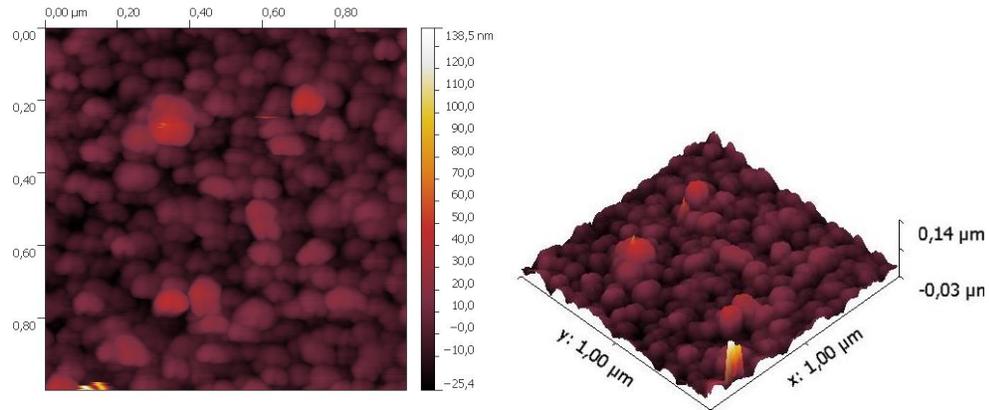


Figura 3.22: Imagen AFM con vista superior y lateral de la película de 20 min de co-sputtering.

La imagen en modo MFM correspondiente a esta muestra arroja nuevamente la presencia en toda la superficie de material magnético.

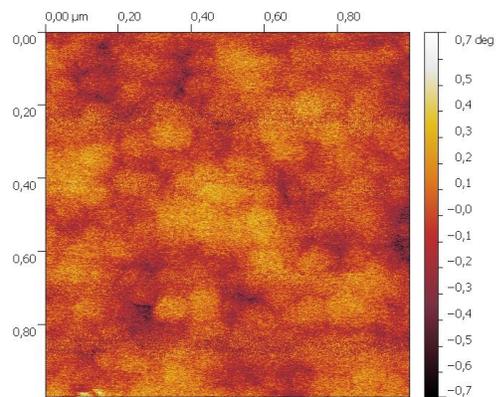


Figura 3.23: Imagen SEM con vista superior de la película de 20 min de co-sputtering.

Si bien hasta ahora se ha descrito la presencia de cobalto en la fabricación de las muestras, aun no es concluyente que este elemento sea el responsable del corrimiento en la fase del microscopio de fuerza magnética. Para comprobar lo

anterior, se propuso la fabricación de una muestra solo de plata por 15 min de sputtering, a la que posteriormente se estudiaría en AFM y MFM, respectivamente.

Por AFM la imagen obtenida para la muestra de plata es la siguiente:

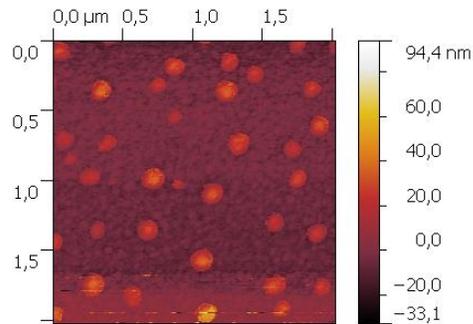


Figura 3.24: Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering

Es apreciable la formación de granos en la muestra, lo cual es típico de un proceso de *sputtering*. Dichos granos tienen un tamaño aproximado de 200 nm y están distribuidos de forma aleatoria en la superficie de la muestra.

Analizando la imagen de MFM obtenida para esta muestra no es posible apreciar una deformación en la punta del *cantilever*, lo cual era un resultado esperado ya que la plata no es un material magnético.

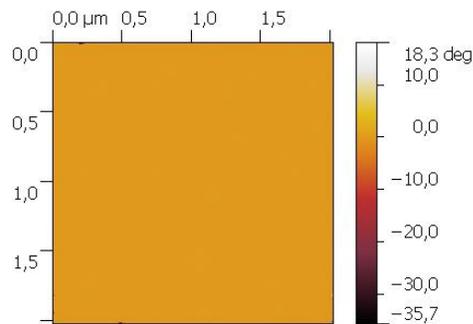


Figura 3.25: Imagen SEM con vista superior de la película de 15 min de co-sputtering

Esta imagen demuestra que la desviación de fase en las imágenes de las muestras preparadas por *co-sputtering* de Ag-Co durante 5, 10, 15, y 20 minutos, respectivamente, se debe a la presencia de cobalto en la muestra, a su vez que permite afirmar que los granos de la misma están formados en su composición por un porcentaje del mismo elemento magnético. Es importante mencionar que los granos observados en las muestras no necesariamente corresponden a granos puramente de Cobalto, más bien corresponden a aglomeraciones con un porcentaje de plata y cobalto desconocido. Para determinar esta composición sería necesario realizar un análisis elemental a un grano de forma individual, lo cual es prácticamente imposible con los equipos que se cuentan.

3.3 Análisis elemental y estructural de películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ preparadas por *co-sputtering*.

3.3.1 Análisis elemental de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por *co-sputtering*.

Los resultados obtenidos de EDS para cada una de las muestras es el siguiente:

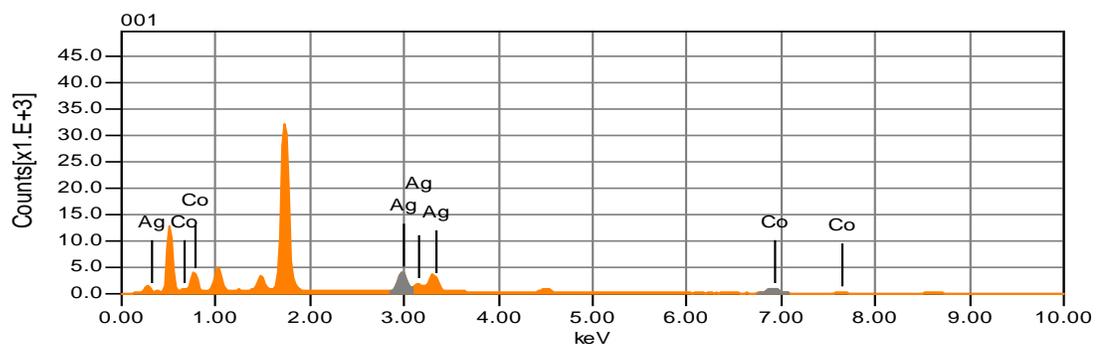


Figura 3.26: Espectro EDS para la muestra de 5 min de *co-sputtering*.

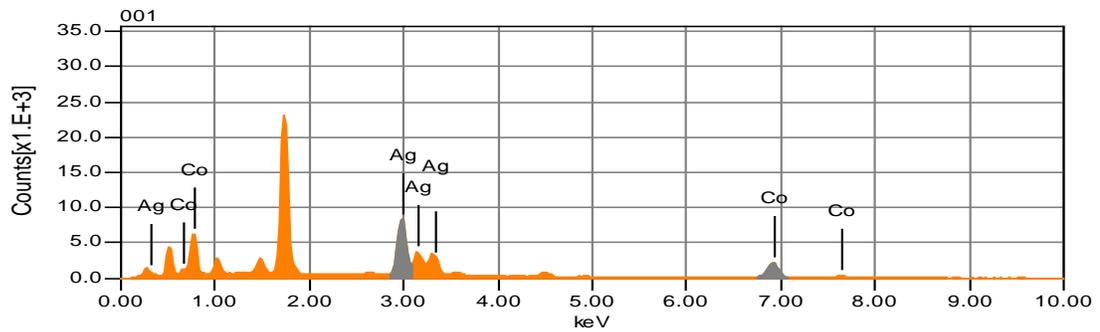


Figura 3.27: Espectro EDS para la muestra de 10 min de co-sputtering.

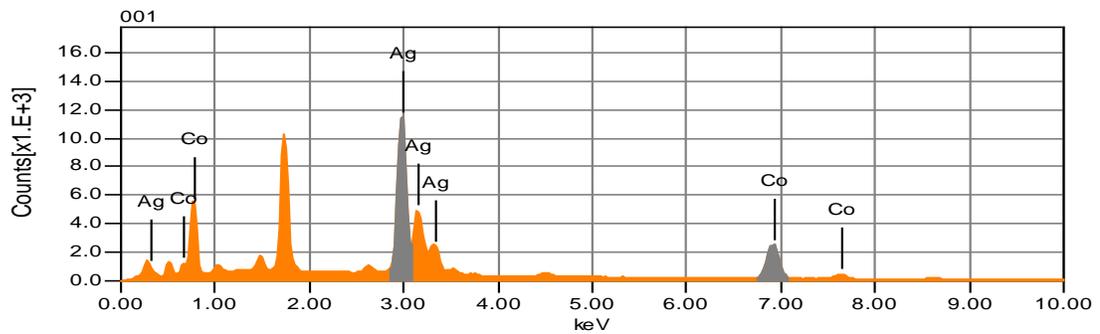


Figura 3.28: Espectro EDS para la muestra de 15 min de co-sputtering.

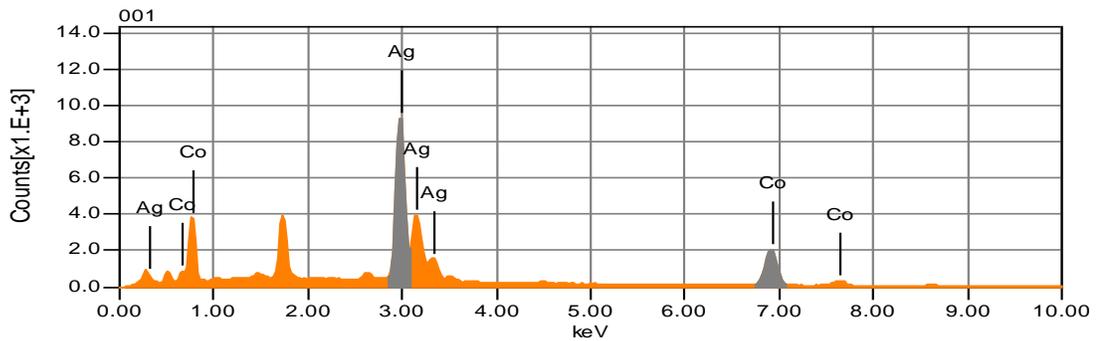


Figura 3.29: Espectro EDS para la muestra de 20 min de co-sputtering.

De los espectrogramas de energía dispersada mostrados anteriormente se obtienen las composiciones en peso de las muestras presentadas en la siguiente tabla:

Tiempo de co-sputtering	Ag \pm 4%	Co \pm 4%
5 min	59,45	40,55
10 min	59,61	40,39
15 min	63,35	36,65
20 min	63,59	36,41

Tabla 3.3.1: *Porcentajes en peso de Plata y Cobalto en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering normalizada para estos elementos.*

Conforme a estos datos es posible afirmar que la variación porcentual en peso de la composición elemental de plata y cobalto de las distintas muestras no es superior a un 4%. Lo que da como resultado un proceso reproducible en el tiempo con escasa variación en la composición elemental (en peso).

Es importante mencionar que estos resultados son generales y fueron obtenidos para una superficie de aprox $50 * 50 \mu\text{m}$ en 3 zonas aleatorias de cada muestra de forma que el valor obtenido fue un promedio de los valores adquiridos con la respectiva desviación estándar.

Debido a que el *spot size* del microscopio al momento de realizar la medición debe ser ampliado (reduciendo su poder de resolución) a fin de aumentar el número de cuentas para los espectrogramas, no es posible realizar el análisis elemental a cada grano de forma individual con el objetivo de obtener la composición en peso de cada grano de forma particular.

Acoplado estos resultados con los obtenidos por microscopía SEM y AFM es posible afirmar que la composición elemental de las muestras no varía más que un 4%, a su vez que el tamaño promedio de grano de las mismas se mantiene en 50 nm.

3.3.2 Análisis estructural de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

A continuación se presentan los resultados de difracción de rayos X para cada una de las muestras.

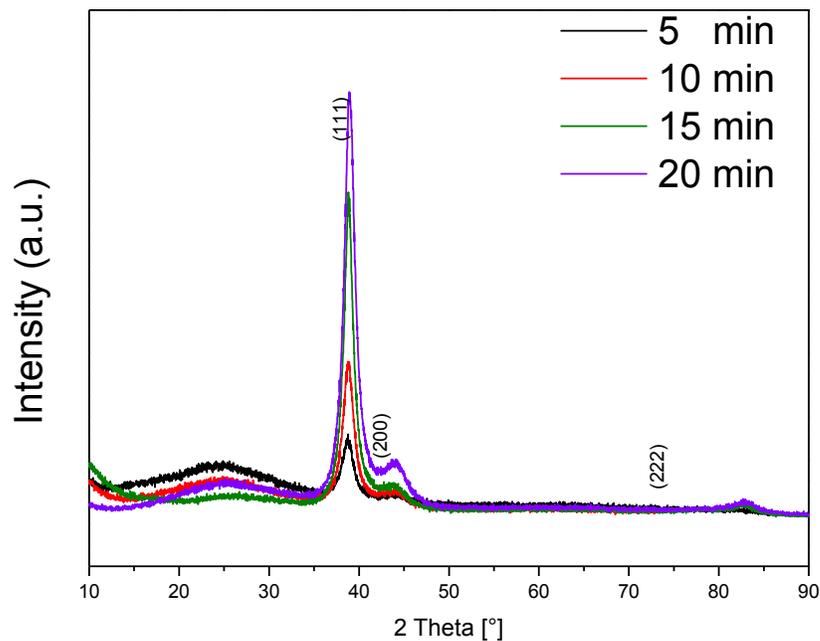


Figura 3.30: *Difracción de Rayos X para todas las películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.*

Del difractograma se reconocen los picos asociados a las estructuras fcc de la Plata indexadas usando PDF-2 de estructuras inorgánicas. Se distingue además que conforme aumenta el tiempo de depósito los picos comienzan a aumentar de tamaño, esto se debe principalmente a la presencia de mayor material en la muestra. Para el caso de la muestra de 20 minutos, los picos son más definidos determinado la presencia de los planos cristalinos (111), (200) y (222) de la plata.

Lo más destacable de estos resultados es la repetitividad de los patrones obtenidos, dando cuentas de las mismas fases cristalinas para distintos espesores de películas.

3.4 Caracterización Magnética de películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ fabricadas por co-sputtering.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones magnéticas para cada una de las muestras. Dichos valores fueron obtenidos en un rango de temperatura de 5 a 300 K y mediante la aplicación de un campo magnético externo de 1 T perpendicular a la muestra.

3.4.1 Análisis magnético de películas de $\text{Ag}_{1-x}\text{Co}_x$ fabricadas por co-sputtering durante 5 minutos.

El ciclo de histéresis obtenido para la muestra de 5 min es típico de materiales ferromagnéticos, lo que da cuentas de la influencia de los granos de cobalto en la magnetización de la muestra. Se aprecian campos magnéticos de coercividad similares para cada una de las temperaturas de medición, lo que supone la influencia de partículas magnéticas de tamaño superior al límite superparamagnético, valores constatados por la microscopía electrónica y AFM. El campo magnético de saturación para esta muestra se encuentra en el orden de los 0,0045 y 0,006 (emu).

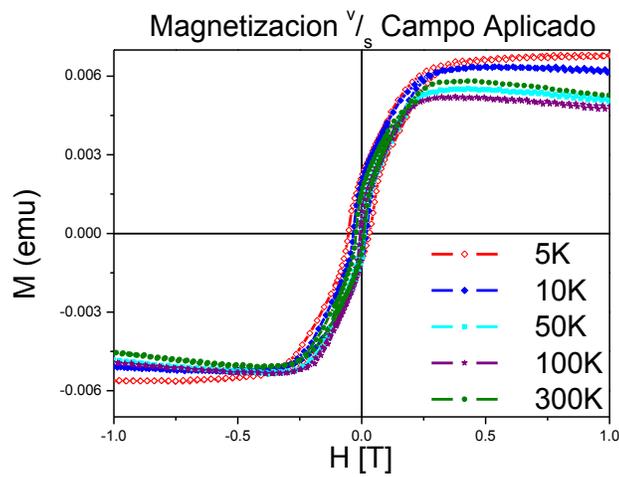


Figura 3.31: Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 5 min.

En el caso del campo magnético de saturación para esta muestra se encuentra en el orden de los 0,0045 y 0,006 (emu).

3.4.2 Análisis magnético de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering durante 10 minutos.

Las curvas de magnetización obtenidas de la muestra preparada durante 10 dan cuenta nuevamente de un ciclo de histéresis ferromagnético, además de campos magnéticos de coercividad similares para cada una de las temperaturas de medición, de acuerdo a las imágenes de la sección 4.2.2 esto se debe a que el tamaño de grano aproximado es de 50 nm superior al límite superparamagnético.

En el caso del campo magnético de saturación para esta muestra se encuentra en el orden de los 0,0075 y 0,012 (emu).

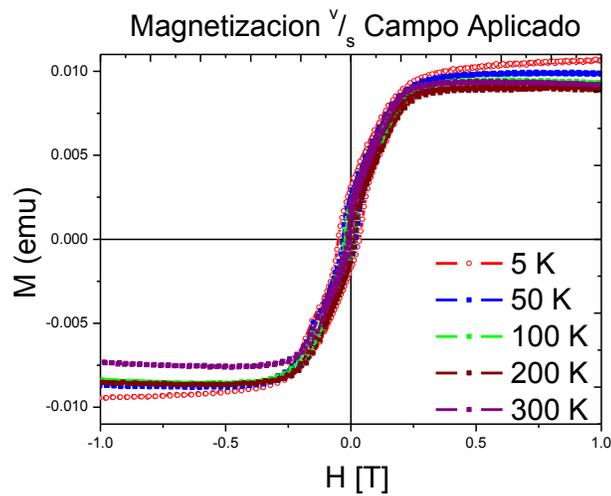


Figura 3.32: Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 10 min.

3.4.3 Análisis magnético de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering durante 15 minutos.

El ciclo de histéresis nuevamente es de carácter ferromagnético a temperatura ambiente, a su vez que se aprecia un notorio incremento en el ancho del campo magnético de coercividad para 5 K. Es importante apreciar la notoria diferencia que aparece en la coercividad conforme baja la temperatura. Este comportamiento es típico de partículas nanométricas con propiedades superparamagnéticas, debido a que a medida que se enfría la muestra los momentos magnéticos aislados comienzan a anclar su magnetización aumentando de forma considerable la coercividad. Este comportamiento solo se aprecia en esta muestra. Si bien en la imagen de SEM y AFM no es posible (por resolución del equipo) apreciar el tamaño de dichos granos, es importante mencionar que en su composición deben haber granos de cobalto con un tamaño entre 5 y 15 nm^[19].

En el caso del campo magnético de saturación para esta muestra se encuentra en el orden de los 0,0075 y 0,012 (emu).

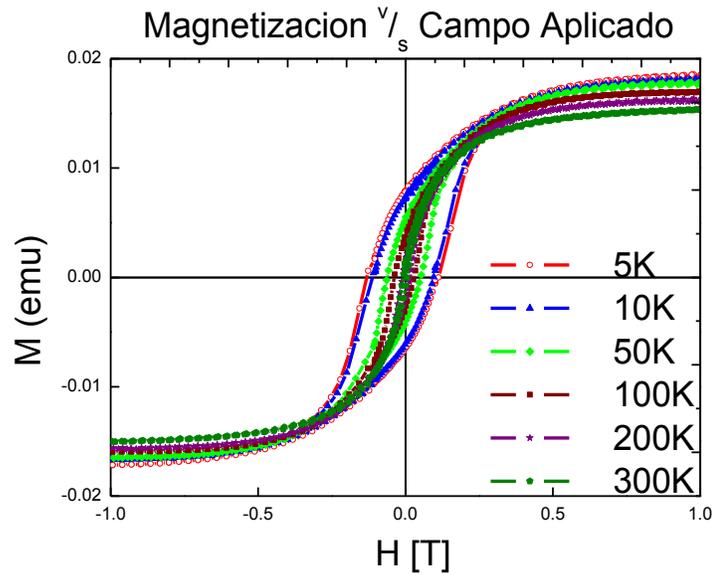


Figura 3.33: Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 15 min.

3.4.4 Análisis magnético de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering durante 20 minutos.

Para el caso de la muestra de 20 min efectivamente se distingue un ciclo de histéresis ferromagnético al igual que los casos anteriores. La poca variación en la coercividad de la muestra conforme esta se enfría arroja información acerca del tamaño aproximado de grano de cobalto, el cual no está en el rango de un superparamagneto. Las imágenes de AFM muestran que el tamaño de grano es aproximado a los 50 nm.

El campo magnético de saturación varía en el rango de 0,010 a 0,015 (emu).

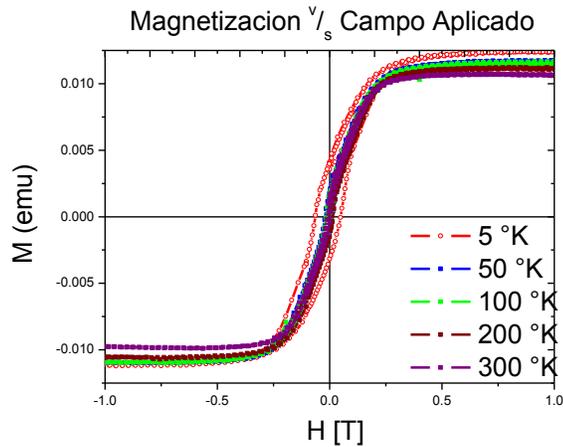


Figura 3.34: Curvas de histéresis magnéticas para la muestra de 20 min.

3.4.5 Resultados y análisis magnético de coercividad y campo de saturación de películas de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

Si bien a temperatura ambiente todas las muestras presentan un campo coercitivo similar, es la muestra de 15 min la que aumenta su magnetización y coercividad en forma considerable respecto del resto a medida que disminuye la temperatura. Para el resto de las muestras el incremento en la magnetización es de forma más suave pero siempre creciente respecto del mismo parámetro. En principio no se puede establecer una relación del campo coercitivo con el tiempo de preparación de las muestras. Solo se puede atribuir el aumento notable en la coercividad de la muestra de 15 min a la presencia de partículas de cobalto del orden de 12 nm las cuales serían de carácter superparamagnéticas, y cuyo comportamiento es típico de este fenómeno.

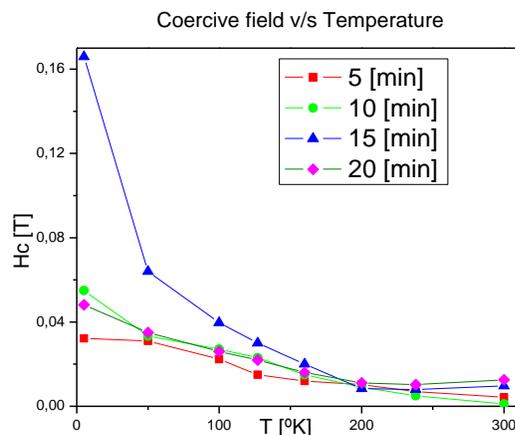


Figura 3.35: Campo de Coercividad en función de la temperatura en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

La saturación de la muestra respecto a la temperatura se presenta a continuación:

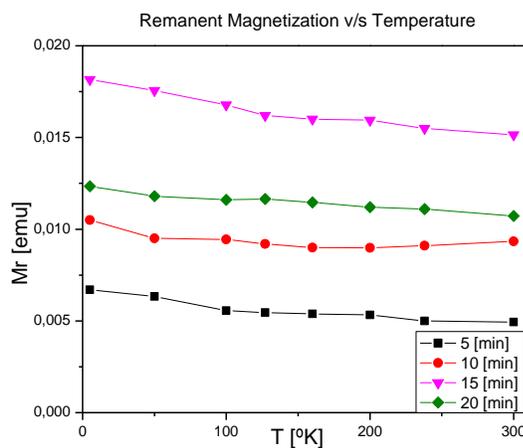


Figura 3.36: Campo de Saturación como función de la temperatura en películas granulares de $Ag_{1-x}Co_x$ fabricadas por co-sputtering.

Como se aprecia de los ciclos de histéresis, el campo de saturación no varía de forma considerable conforme disminuye la temperatura, esto se debe a que el

número de granos de cobalto no varía frente a un cambio en la temperatura por tanto la cantidad de momentos que se deben revertir no varía.

Como se mencionó anteriormente y analizando el caso particular de la muestra de 15 min de preparación, se observa un ensanchamiento en su magnetización a medida que se baja su temperatura. Analizando la curva ZFC-FC de la muestra no es apreciable una temperatura de bloqueo particular, por tanto y correlacionando estos datos con la microscopía, es posible afirmar que la muestra presenta partículas superparamagnéticas de cobalto (responsables del ensanchamiento en la curva de histéresis magnética) y grano ferromagnéticos de tamaño mayor.

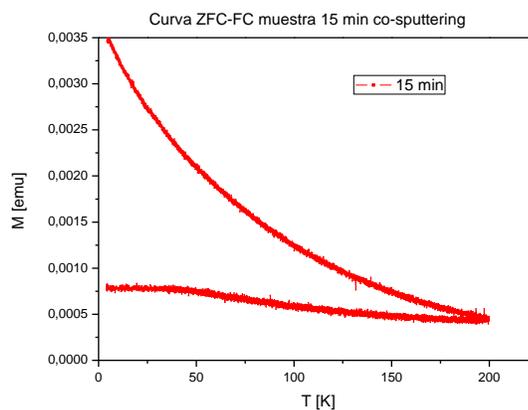


Figura 3.37: Curva ZFC-FC para la muestra de 15 min de co-sputtering.

3.5 Catálisis electroquímica.

Se realizó la técnica de voltametría ciclica para obtener la respuesta de la reducción de O_2 en las diferentes superficies, sin embargo, en la gráfica solo se incluye el barrido hacia sobrepotenciales negativos, que es precisamente donde se produce la reducción de O_2 . Corresponde hacer hincapié en que los resultados solo se presentan en el trayecto hacia potenciales negativos pues se

está interesado sólo en la obtención del pie de onda catódico, el cual corresponde al potencial donde comienza el proceso de reducción. Como regla general, cuanto más desplazado esté el potencial de inicio del pie de onda hacia potenciales más positivos, menor es la energía que hay que entregarle al sistema para que comience el proceso de reducción.

Conforme a lo anterior el voltamograma cíclico obtenido para la reducción de O_2 en NaOH 0,1M se presenta a continuación:

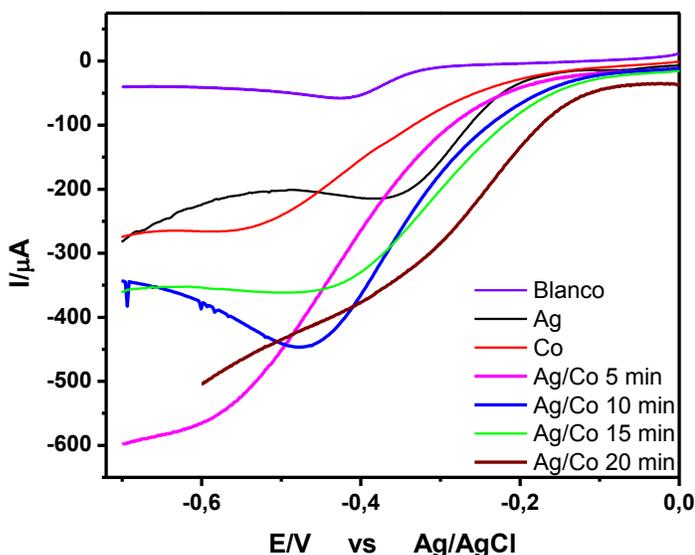


Figura 3.38 Respuesta Voltamperométrica para la reducción de O_2 obtenida para las diferentes superficies. Medidas efectuadas en una solución de NaOH 0,1 M saturada con O_2 . $dE/dt = 0,05$ V/s

Conforme al Voltamograma es posible determinar que en el caso de la muestra solo de Plata el proceso favorece la reducción más que si se tratase de una película de Cobalto puro. Ahora bien, la inclusión de Cobalto en la Plata en forma granular desplaza los pie de onda catódicos a potenciales positivos conforme aumenta el tiempo de depósito de *co-sputtering*, siendo la muestra de 20 min la que favorece mayormente la reducción de O_2 . Es decir, como

potencial celda de combustión la muestra de 20 min se presenta como la mejor candidata.

Capítulo 4

Conclusión general y perspectivas.

En la presente investigación se estudió de forma sistemática el efecto de las condiciones experimentales de pulverización catódica (*co-sputtering*) en fabricación de películas magnéticas granulares de plata-cobalto, a su vez que variando las potencias de los cañones en el proceso de co-depósito se logró modelar la magnetorresistencia hasta alcanzar un valor máximo de 16% a 2T. La película granular que presentó este valor fue fabricada durante 15 minutos de co-depósito y con potencias de 50 y 100 [Watts] para la plata y cobalto, respectivamente.

Una vez establecidas las condiciones experimentales que optimizaron el efecto magnetorresistivo, se propuso la fabricación de 3 películas granulares adicionales con distintos tiempos de co-depósito: 5, 10 y 20 min respectivamente, a su vez que se estudiaron la GMR y efecto Hall de estas muestras apuntando a determinar si el espesor de la muestra aseguraba el máximo de ambos fenómenos. Conforme a estos estudios se concluye que el máximo de GMR se obtiene para la película fabricada durante 15 min.

Se estudió el efecto Hall que presentaron las muestras con máxima magneto resistencia, constatando de forma experimental la obtención de efecto Hall ordinario y extraordinario a la vez. Si bien es apreciable la inclinación en la

curva de resistividad hall producto de la alineación de los momentos magnéticos de todas las muestras (magnetización interna), el valor máximo que alcanzan de resistividad es muy bajo para valores de campo externo altos (aprox 1.7 T), por lo que el efecto Hall presentado por las muestras no tendría una aplicación tecnológica aplicable (sensor efecto Hall).

Por medio de los datos obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y correlacionándolos con los resultados adquiridos en el microscopio de fuerza atómica, fue posible determinar que el tamaño promedio de grano que presentaron todas las muestras es aproximadamente 50 nm. Por medio de SEM se obtuvieron los espesores efectivos de cada una de las muestras, determinando que las películas de 5, 10, 15 y 20 min presentan espesores de <50, 150, 220 y 250 nm, respectivamente.

Mediante el uso del espectroscopio de energía dispersada (EDS) se obtuvieron los valores porcentuales (en peso) de los elementos que constituyen las películas magnéticas determinando valores similares en cada una de ellas: aproximadamente 60% de Plata y 40% de Cobalto.

El análisis microestructural de la muestra llevado a cabo mediante difracción de rayos X, arroja la presencia de las fases cristalinas de plata (111), (200) y (222). Es importante mencionar que el patrón de rayos X es el mismo para todas las muestras.

De las curvas de magnetización de las muestras se distinguen claramente ciclos ferromagnéticos en las muestras de 5, 10 y 20 min, debido a que el valor de los campos coercitivos no varía de forma abrupta a medida que se disminuye la temperatura. Correlacionando estos datos con los obtenidos por medio de SEM y AFM se puede hablar efectivamente de la presencia de granos

con un tamaño superior al límite superparamagnético para las muestras de 5, 10 y 20 min.

Para el caso de la muestra de 15 min, se observa un ensanchamiento típico de un material superparamagnético en la curva de histéresis. Debido a que la microscopía SEM y AFM no tiene la suficiente resolución, no es posible determinar el tamaño de grano superparamagnético de la muestra. Por medio de la curva ZFC-FC solo se puede establecer una dispersión en el tamaño de las partículas muy alta. En conclusión, la muestra presenta granos del orden de 50 nm (granos ferromagnéticos) a su vez que se presentan también granos del orden de 15 nm (granos superparamagnéticos).

Por medio de microscopio de fuerza magnética se determinó que la interacción magnética de la película es de largo alcance, a su vez que se constata la presencia de cobalto en toda la muestra. Este dato fue corroborado al comparar el diagrama de fase de la muestra con cobalto frente al diagrama de una muestra solo de plata, debido a que en la última no se evidencia la desviación de la punta magnética debida a una interacción magnética.

Finalmente estudios electrocatalíticos sobre reducción de oxígeno molecular (O_2) en un medio NaOH 0.1 M saturado con O_2 determinaron que la modificación superficial de películas de Ag y Co puras por medio de estructuras granulares, disminuye el potencial de reducción de O_2 llevando a valores más positivos. La película de 20 min de preparación fue la que desplazó el pie de onda catódico más a la derecha, lo que da cuentas que es un mejor catalizador para esta reacción.

A modo de proyección, y en el contexto de investigaciones interdisciplinarias físico-químicas, se propone el estudio de propiedades electro catalíticas en películas fabricadas por *co-sputtering* de otros elementos con el fin de

maximizar los efectos catalíticos en la reducción de oxígeno apuntando a la fabricación de un electrodo en una celda de combustión.

En el contexto físico-experimental, se propone por medio del presente estudio la fabricación de un sensor de campo magnético compacto mediante el uso de litografía electrónica.

Referencias

[1] Liu, B., Bard, A. J. (2002). *Scanning electrochemical microscopy. 45. Study of the kinetics of Oxygen Reduction on Platinum with Potential Programming of the Tip*, *J. Phys. Chem. B.* 106, 12801 – 1806.

[2] Sarkar, J. (2014). *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices, Chapter 2 – sputtering and thin Film Deposition*, 93-170.

[3] Rubin, S., Holdenried, M., Micklistz, H. (1999) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203. *A model system for the GMR in granular Systems: well-defined Co Clusters embedded in an Ag matrix.* 97-99.

[4] William D. Callister, Jr. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, University of Utah.

[5] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed Matter*, University of Oxford, 2001.

[6] Sang H., Xu N. *Physical Review B*, *Giant magnetoresistance and microstructures in CoAg granular films fabricated using ion-beam co-sputtering technique.* June 1996.

[7] Spaldin N. *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*, Cambridge UP, Cambridge University United Kingdom, 2003.

[8] Inoue J. *2 GMR, TMR, BMR, and Related Phenomena*, department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya, Japan.

[9] Hall E. *American Journal of Mathematics*, On a new Action of the Magnet on Electric Currents, 287-292 (1879).

[10] eHow.com/info_8479101_list-ferromagnetic-metals.html

[11] Kondo, J. *Prog. Theor. Phys.* Anomalous Hall effect and magnetoresistance of ferromagnetic metals. 22:772, 1962.

[12] Baibich M., Broto J., Fert A., *Phys Rev. Lett.*, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, 61:2472, 1988.

[13] Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zin W., *Phys. Rev. B*, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer Exchange, 39:4828, 1989.

[14] Sharaf O., Orhan M., *Renewable and Sustainable Energy Reviews. An Overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications*, 32, 810-853, 2014.

[15] N. Cang, X. Qingyu, Y. Xiaobo, S. Hai, T. Shaolong, D. Youwei, *Scripta mater.* 44, 1437-1441, (2001).

[16] J. Garcia-torres, E. Vallés, E. Gómez, *Journal of magnetism and Magnetic Materials* 322, 3186-3191, (2010).

[17] J. Inoue, Department of Applied Physics, Nagoya university, Nagoya, Japan

[18] N. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, J. C. Denardin, *Journal of nanotechnology*, vol. 8, 2836-2857, (2008)

[19] J. C. Denardin, A.B. Pakhomov, A.L. Brandi, L.M. Socolovsky, M. Knobel, X. X. Zhang, *Applied Physics Letters*, col. 82 numer 5, 2003

