

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA



# Caracterización Eléctrica y Magnética en Películas Delgadas

Una Potente Aplicación a la Industria de la Electrónica

**Laboratorio de Magnetismo**

**Autor: Daniel Arturo Montofré Poblete**

**Profesor Guía: Samuel Baltazar Rojas**

**Profesor Patrocinante: Juliano Denardin Casagrande**

Este trabajo de Tesis tiene por objetivo la obtención por parte del autor del título profesional de Ingeniero Físico.

Santiago-Chile  
10 de Abril del 2014



## Agradecimientos

Antes de presentar este trabajo, me gustaría agradecer sinceramente a las personas quienes me ayudaron a lo largo de este periodo a desarrollarme como investigador en las áreas de magnetismo y ciencia de los materiales, entre los que destaco a los profesores Samuel Baltazar, Juliano Denardin, del Departamento de Física; y Nicolás Arancibia del Departamento de Química y Biología. Por otro lado, quiero agradecer a todos mis compañeros del laboratorio de magnetismo, en quienes pude muchas veces delegar mis funciones en los momentos en que fue necesario y con quienes pude tener charlas en las cuales aprendí mucho sobre el tema investigado.

Agradezco también el financiamiento entregado por CONICYT por medio del **Proyecto 11100439**, lo que me permitió enfocarme de mejor manera en este trabajo. También agradezco a CEDENNA y el Núcleo Milenio de Magnetismo Básico y Aplicado que por medio del **Fondo de Innovación para la Competitividad-Minecon (ICM P10-061-F)** y **Basal Funding for Scientific and Technological Centers (FB0807)**, me permitieron participar en eventos de divulgación científica los que nutrieron considerablemente mi perfil de investigador.

## Resumen

Desde su descubrimiento en la década de los 80, la magneto resistencia gigante, ha sido un tema de profundo estudio para la ciencia de los materiales. Este interés emana de las múltiples aplicaciones que tiene en sistema de grabación de información y electrónica. En particular, en este trabajo de tesis se estudió de forma experimental las propiedades de transporte eléctrico y comportamiento magnético, en películas delgadas granulares de Co/Ag, bajo distintas condiciones de fabricación. Esto se llevó a cabo considerando los siguientes puntos:

- a) Se sintetizaron películas delgadas, mediante co-sputtering, con distintas potencias relativas de los cañones del sputtering, lo cual repercute directamente en las concentraciones relativas de Co y Ag.
- b) Se midieron las propiedades de transporte eléctrico para observar si los materiales presentan o no magneto resistencia y de presentarse este efecto, se determinó cual es la configuración que alcanza un mayor valor de este efecto.
- c) Se estudió el comportamiento magnético de estas muestras, con el fin de dar una explicación de por qué una variación en las concentraciones relativas de Co y Ag repercute de manera tan abrupta en el valor de la magneto resistencia de la muestra. De esta manera, mediante la observación del comportamiento de la temperatura de bloqueo para cada muestra, se logró determinar que a mayor potencia relativa del target de Co (y por ende mayor concentración de este metal), mayor es el tamaño de las partículas de Co en la muestra.
- d) Finalmente, se estudiaron las curvas de coercitividad en función de la temperatura para cada muestra, lo que permitió determinar que a concentraciones bajas de Co, la muestra corresponde a un sistema granular de nanopartículas de Co en una matriz de Ag. Si la concentración de Co aumenta demasiado, entonces se pierde el carácter granular de la muestra, y solo se tiene una simple aleación de Co y Ag.

A raíz de estos estudios podemos concluir que por medio del depósito simultáneo de Co y Ag, bajo distintas potencias relativas de sus cañones, presenta una influencia directa en las propiedades magnéticas y en el efecto de magneto resistencia de las muestras. Por ende, es posible modificar las propiedades de transporte eléctrico y las propiedades magnéticas de una película magnética con carácter granular, mediante la variación de sus parámetros de síntesis.

# Contenidos:

1. Introducción.
  - 1.1. Estado del Arte de la Magneto Resistencia.
  - 1.2. Motivación y objetivos específicos.
  
2. Marco Teórico.
  - 2.1. ¿Qué es el magnetismo en la materia?
  - 2.2. Tipos de comportamiento magnético.
  - 2.3. Superparamagnetismo (SPM)
  - 2.4. ¿Qué es la Magneto resistencia?
  - 2.5. Magneto Resistencia Gigante en sistemas magnéticos granulares.
  - 2.6. Aplicaciones de la Magneto resistencia.
  
3. Métodos Experimentales
  - 3.1. Síntesis de las películas delgadas.
  - 3.2. Caracterización Eléctrica.
  - 3.3. Caracterización Magnética.
  - 3.4. Remoción de las películas delgadas.
  
4. Resultados Experimentales.
  - 4.1. Experimento
  - 4.2. Caracterización Eléctrica.
  - 4.3. Caracterización Magnética.
  
5. Conclusiones.
  - 5.1. Conclusiones preliminares.
  - 5.2. Desarrollo de la tinta conductora.
  
6. Referencias.

# 1. Introducción

## 1.1 Estado del Arte de la Magneto Resistencia.

La Magneto Resistencia <sup>[1-2]</sup> es la propiedad, que poseen todos los metales, de cambiar su resistencia eléctrica cuando son sometidos a un campo magnético externo. A mayor campo aplicado, mayor será la variación porcentual (tanto negativa como positiva) en el cambio de resistencia eléctrica experimentada por el material hasta que este alcance su punto de saturación. Si bien este efecto se observa en la mayoría de los metales, es en los materiales ferromagnéticos donde este efecto adquiere una utilidad práctica, ya que es posible lograr cambios considerables en la resistencia eléctrica con campos magnéticos pequeños.

Si bien este fenómeno fue observado por vez primera por William Thompson en el año 1857, este no fue capaz de dar una explicación teórica del efecto ni una utilidad práctica. El efecto se mantuvo en segundo plano para los científicos hasta 1988, cuando A. Fert y P. Grünberg reportan por vez primera un efecto de Magneto Resistencia de hasta un 50%, respecto al valor de la resistencia eléctrica en ausencia de campo magnético externo, en sistemas de multicapas magnéticas (actualmente se han alcanzado valores de hasta un 600%). Pocos años después del descubrimiento de esta "gigante" variación porcentual de la resistencia (he ahí el nombre de *Magneto Resistencia Gigante*), fue posible construir los primeros sistemas de grabación y lectura magnética, lo que dio origen a los discos duros tal y como los conocemos en la actualidad.

Hoy en día, la magneto resistencia es un efecto bien comprendido con diversos modelos que dan cuenta de su magnitud. Las técnicas de fabricación de materiales con esta propiedad han sido optimizadas y la espintrónica, que es la principal área para potenciales aplicaciones de este efecto, es un campo que está en constante crecimiento.

A pesar de que la Magneto Resistencia es un efecto bien comprendido, constantemente surgen nuevas combinaciones de materiales y nuevas técnicas de síntesis. Estos materiales pueden aportar (dependiendo de la originalidad y factibilidad del proceso) a la automatización de la producción y la reducción de los costos asociados, teniendo como meta hacer de la innovación científica un negocio rentable.

## 1.2 Motivación y Objetivos Específicos.

En los últimos años, el campo de la *electrónica imprimible* <sup>[3]</sup> ha emergido como un punto clave para satisfacer los requerimientos de la electrónica moderna. Los logros de este campo se deben a los grandes esfuerzos realizados por parte de la ciencia de los materiales para fabricar dispositivos electrónicos que sean eficientes en términos de costos. Sin embargo la fabricación de sensores electrónicos imprimibles e interruptores carentes de contactos que operen en combinación de campos magnéticos, es un desafío aún sin resolver. Esto se debe a la falta de componentes que actúen como sensores y que trabajen a temperatura ambiente <sup>[4-5]</sup>.

Recientemente, se ha logrado construir el primer sensor magnético imprimible <sup>[6]</sup>, el cual funciona usando el efecto de *Magneto Resistencia Gigante (GMR)*. Este sensor exhibe un efecto GMR de hasta un 8% a temperatura ambiente, lo cual es lo suficientemente alto como para fabricar un circuito electrónico imprimible que sea capaz de responder a un campo magnético externo. Esto se logró mediante la fabricación de una tinta magnética conductora, la cual puede ser fácilmente aplicada sobre distintas superficies, tales como papel, polímeros o cerámicos. Para la fabricación de esta tinta, se utilizó como materia prima un sistema de películas delgadas, compuesta por multicapas magnéticamente acopladas de Co/Cu sintetizado mediante sputtering.

Si bien, un efecto de un 8% a temperatura ambiente es bueno, un sistema de multicapas es muy difícil de sintetizar, ya que las respectivas capas tienen espesores del orden de los nanómetros, lo cual hace que se pierda el control a la hora de su fabricación. Por otro lado, es posible usar un metal que sea mejor que el Cu, como por ejemplo la plata, para incrementar el efecto GMR. Teniendo estos dos puntos en cuenta, es posible definir de manera clara los objetivos de este trabajo de tesis, los cuales son:

- Estudiar si es posible sintetizar, mediante un método alternativo que sea más simple y económico, películas delgadas para utilizar como materia prima en la fabricación de la tinta.
- Caracterizar eléctrica y magnéticamente el material sintetizado y comprobar si presentan GMR.
- Establecer los parámetros experimentales que permitan optimizar el efecto GMR en este nuevo material.
- Estudiar las potenciales aplicaciones del material sintetizado.

## 2. Marco Teórico

### 2.1. ¿Qué es el Magnetismo en la Materia?

El pensamiento cotidiano relaciona el concepto de "magnetismo" solo con imanes, agujas magnéticas y el polo norte (entre otros); sin embargo, ni uno de estos conceptos tiene una clara relación con el hecho de que los campos magnéticos se originan por cargas en movimiento <sup>[7]</sup>. Si fuese posible examinar una pequeña parte de un material magnético a escala atómica se encontrarían pequeñas corrientes producidas por el movimiento de los electrones alrededor del núcleo y por los electrones girando sobre su propio eje, dando una clara evidencia de la relación entre el magnetismo y las cargas en movimiento.

Para propósitos macroscópicos, estos loops de corriente atómicos son tan pequeños que deben ser tratados como dipolos magnéticos. Comúnmente, estos se cancelan unos con otros debido a la aleatoriedad de la orientación de los átomos. Pero cuando un campo magnético es aplicado, un alineamiento neto de estos dipolos magnéticos ocurre y el material se torna magnéticamente polarizado o **magnetizado**.

#### Vectores de Magnetización e intensidad de campo magnético

El estado magnético de un material está descrito por una cantidad llamada **vector de magnetización  $M$**  <sup>[8]</sup>. La magnitud de este vector se define como el momento magnético por unidad de volumen. Como es de esperarse, el campo magnético neto  $B$  al interior de un material, dependerá tanto del campo aplicado  $B_0$  como del campo producto de la magnetización del material  $B_m$ , en términos matemáticos:

$$B=B_0+B_m \quad (1)$$

Es posible demostrar que la relación entre  $B_m$  y  $M$  está dada por:

$$B_m=\mu_0M, \quad (2)$$

donde  $\mu_0$  corresponde a la permeabilidad magnética del vacío. Reemplazando la (2) en (1), se obtiene que la relación entre el campo neto en un material y su magnetización, está dada por:

$$B=B_0+\mu_0M \quad (3)$$

Al analizar los campos magnéticos creados por la magnetización, es conveniente introducir una cantidad llamada **intensidad de campo magnético  $H$**  en el interior



de un material. Este vector de intensidad de campo magnético corresponde al momento magnético por unidad de volumen, y tiene las mismas unidades que **M**.

Reconociendo la similitud entre **M** y **H** es posible definir:

$$H \equiv B_0 / \mu_0 \quad (4)$$

Por lo tanto, es posible escribir la ecuación como:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (5)$$

## 2.1. Tipos de Comportamiento Magnético

Como ya se ha mencionado, las cargas eléctricas en movimiento crean campo magnético. Además, existen materiales, naturales o sintetizados, que emiten de manera espontánea un campo magnético. Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes atómicas: **los momentos angulares orbitales** y del **espín de los electrones**. Ambas fuentes inducen fuerzas ante la presencia de un campo magnético aplicado debido al movimiento continuo de los electrones en el material. Por lo tanto, las características magnéticas de un material pueden cambiar por aleación con otros elementos, ya que su configuración electrónica se verá modificada. Por ejemplo, un material no magnético como el aluminio puede comportarse como un material magnético en materiales como AlNiCo (aluminio-níquel-cobalto) o manganeso-aluminio-carbono. También es posible que un material adquiera estas propiedades mediante trabajo mecánico u otra fuente de tensiones que modifique la geometría de la red cristalina<sup>[9-11]</sup>.

A nivel atómico, la superposición de todos los momentos magnéticos (orbital, debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo, e intrínseco o de espín) aportados por los electrones al átomo o molécula del cual forman parte, da como resultado un momento magnético neto al átomo o la molécula. Cuando hay un momento neto (atómico o molecular), los momentos magnéticos tienden a alinearse con el campo aplicado (o con los campos creados por momentos magnéticos vecinos), dado lugar al efecto del **paramagnetismo**. Simultáneamente, la energía térmica, omnipresente en todos los materiales, tiende a orientar al azar (o simplemente desorientar) a los momentos magnéticos, de manera que a la hora de cuantificar el momento magnético neto de un material, se debe tener en cuenta esta contribución térmica.

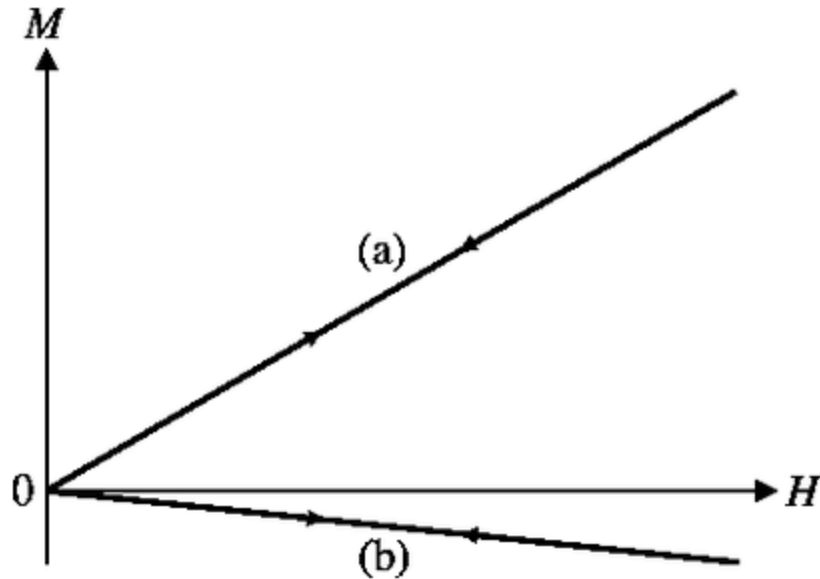


Figura.1- Comportamiento de la magnetización de un material paramagnético y diamagnético (a y b respectivamente) en presencia de un campo magnético externo.

Para materiales paramagnéticos y diamagnéticos <sup>[12-13]</sup>, la magnetización **M** es linealmente proporcional a la intensidad de campo magnético **H**, tal como se muestra en la figura 1. Cuando estos tipos de materiales son puestos en un campo externo, se tiene que:

$$M = \chi H, \quad (6)$$

donde  $\chi$  corresponde a la susceptibilidad magnética del material. Esto puede ser entendido como una medida de lo susceptible que es un material para su magnetización.

Sin embargo, existen aún más tipos que de comportamientos magnéticos <sup>[14]</sup> que los dos descritos anteriormente. A continuación, se presentan cada uno de ellos con sus características principales:

### **a) Diamagnetismo:**

Como todo material está compuesto por átomos que contienen electrones móviles, un campo magnético aplicado actúa siempre sobre dichos electrones de manera individual. Esto da origen al efecto universal llamado diamagnetismo (ya que está presente en todos los materiales). Este es un efecto clásico y depende solamente del movimiento de los electrones

El diamagnetismo queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo, salvo en elementos formados por átomos o iones que se disponen en capas electrónicas

cerradas, ya que en estos casos la contribución paramagnética se anula. Las características esenciales del diamagnetismo son:

- Los materiales diamagnéticos se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al del campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es negativa y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente menor que 1.
- La intensidad de la respuesta es muy pequeña.

Ejemplos de materiales diamagnéticos son el cobre y el helio.

### **b) Paramagnetismo:**

Los materiales paramagnéticos se caracterizan por átomos con un momento magnético neto, que tienden a alinearse paralelo a un campo aplicado. Distintas variantes del paramagnetismo se dan en función de la estructura cristalina del material, que induce interacciones magnéticas entre átomos vecinos. Las características esenciales del paramagnetismo son:

- Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1.
- La intensidad de la respuesta es muy pequeña, y los efectos son prácticamente imposibles de detectar excepto a temperaturas extremadamente bajas o campos aplicados muy intensos.

Debido a la debilidad de la respuesta, a menudo los materiales paramagnéticos se asimilan al aire ( $\mu = \mu_0$ ) en el diseño magnético. Ejemplos de materiales paramagnéticos son el aluminio y el sodio.

### **c) Ferromagnetismo:**

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí, aún en ausencia de un campo aplicado, producto de un fuerte acoplamiento entre estos. Estos grupos se denominan **dominios magnéticos** (o simplemente dominios), y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios tienen tamaños entre  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$  ( $m^3$ ) y contienen entre  $10^{21}$  y  $10^{27}$  átomos. Los dominios se forman para minimizarla energía magnética entre ellos. En ausencia de campo aplicado, los dominios están orientados aleatoriamente. Cuando se aplica un campo externo, los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede presentar, en

algunos casos, un muy fuerte acoplamiento cuando se retira el campo, creando un imán permanente. Las características esenciales del ferromagnetismo son:

- Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Dando como resultado la aparición de una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.
- La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1.
- La agitación térmica tiende a desalinearse los dominios. A temperatura normal, la energía térmica no es en general suficiente para desmagnetizar un material magnetizado. Sin embargo, por encima de una cierta temperatura, llamada **temperatura de Curie**, el material se vuelve paramagnético, debido a que los efectos térmicos de desorden son mayores que los efectos de alineamiento de la interacción magnética entre dominios.

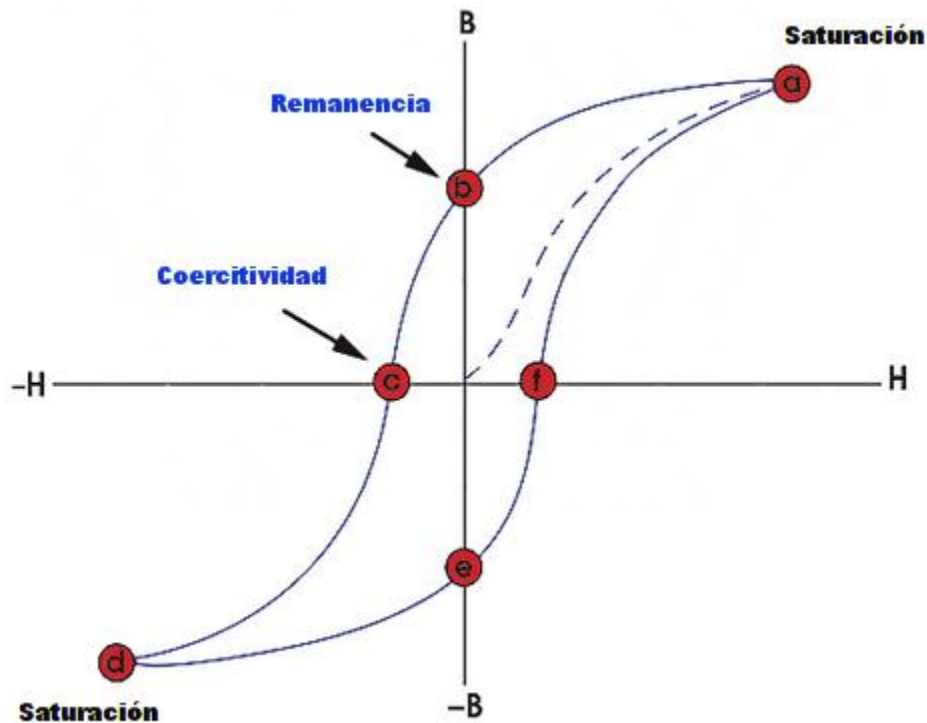


Figura.2- Comportamiento de la magnetización de un material ferromagnético en presencia de un campo magnético externo. Los puntos  $a$  y  $d$  corresponden a la saturación de la magnetización; los puntos  $b$  y  $e$  a al campo remanente; y los puntos  $c$  y  $d$  al campo coercitivo.

Una forma de desmagnetizar un material ferromagnético es entonces calentarlo por encima de su temperatura de Curie.

Material	T <sub>c</sub> (K)	Material	T <sub>c</sub> (K)
<b>Fe</b>	1043	<b>Cu<sub>2</sub>MnIn</b>	500
<b>Co</b>	1388	<b>EuO</b>	77
<b>Ni</b>	627	<b>EuS</b>	16.5
<b>Gd</b>	293	<b>MnAs</b>	318
<b>Dy</b>	85	<b>MnBi</b>	670
<b>CrBr<sub>3</sub></b>	37	<b>GdCl<sub>3</sub></b>	2.2
<b>Au<sub>2</sub>MnAl</b>	200	<b>Fe<sub>2</sub>B</b>	1015
<b>Cu<sub>2</sub>MnAl</b>	630	<b>MnB</b>	578

Tabla.1- Temperaturas de Curie para diversas especies ferromagnéticas.

En la tabla 1 se presentan las temperaturas de Curie (T<sub>c</sub>) de algunos materiales ferromagnéticos elementales y aleaciones. Se ve que estas temperaturas son en casos muy altas y cercanas a la temperatura de fusión del elemento, por lo que en la práctica la desmagnetización por temperatura es en general un proceso parcial.

Cuando se habla de ferromagnetismo, es necesario tener en cuenta dos puntos muy importantes en la curva de la figura 2, los cuales corresponde a: **remanencia** y **coercitividad**. La **remanencia** corresponde a la intersección de la curva con el eje de la ordenada (puntos b y e en la figura 2) y nos da una medida de la magnetización del material en ausencia del campo externo. Por otro lado, la **coercitividad** es la intersección de la curva con el eje de la abscisa (puntos c y f en la figura 2) y corresponde a un índice de la habilidad del material para soportar factores desmagnetizantes.

#### d) Antiferromagnetismo:

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos (ver figura 3), de manera que el momento magnético neto es nulo. Este estado natural hace difícil que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1.

El fluoruro de manganeso (MnF), cuya estructura se esquematiza en la parte derecha de la figura 3, es un ejemplo simple. Los momentos de los átomos de Mn en las esquinas del cubo apuntan en una dirección, y los que se hallan en el centro del cubo apuntan en la dirección opuesta. Dado que hay igual número de cada uno, cuando muchas de estas celdas unitarias de agrupan, los momentos magnéticos se cancelan exactamente.

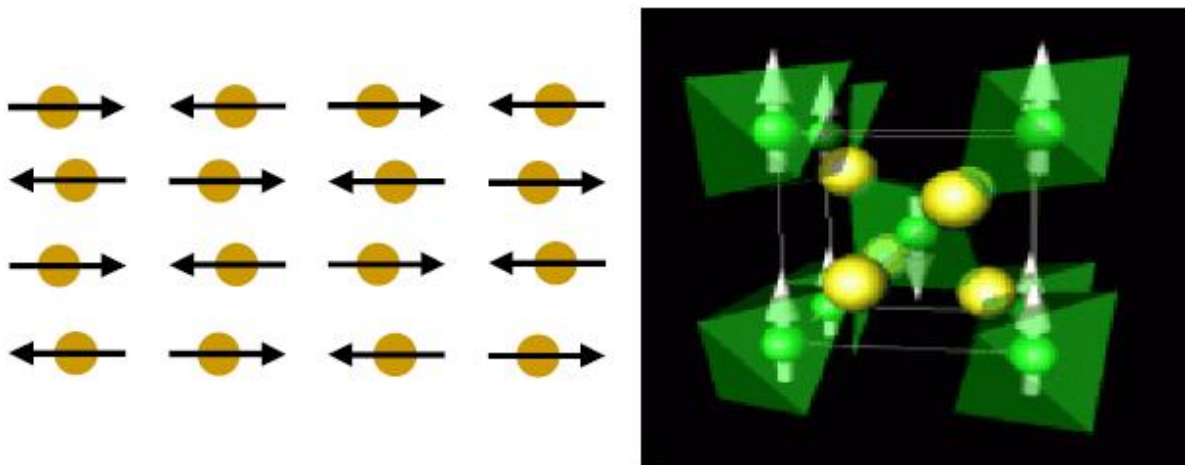


Figura.3- Izquierda: configuración atómica de los momentos magnéticos de un material antiferromagnético. Derecha: estructura esquematizada del MnF.

Al igual que los materiales ferromagnéticos, por encima de una temperatura crítica, llamada **temperatura de Neel ( $T_N$ )**, un material antiferromagnético se vuelve paramagnético. La tabla 2 muestra la temperatura de Neel de varios compuestos.

Compuesto	$T_N(K)$	Compuesto	$T_N(K)$
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	25	<b>MnO</b>	122
<b>CoF<sub>2</sub></b>	38	<b>MnSe</b>	173
<b>CoO</b>	291	<b>MnTe</b>	310-323
<b>Cr</b>	475	<b>NiCl<sub>2</sub></b>	50
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	307	<b>NiF<sub>2</sub></b>	78-83
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	70	<b>NiFeO</b>	180
<b>FeF<sub>2</sub></b>	79-90	<b>NiO</b>	533-650
<b>FeO</b>	198	<b>TiCl<sub>3</sub></b>	100
<b>FeMn</b>	490	<b>UCu<sub>5</sub></b>	15
<b>a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	953	<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	170
<b>MnF<sub>2</sub></b>	72-75		

Tabla.2- Temperaturas de Neel para diversos compuesto antiferromagnéticos.

### e) Ferrimagnetismo :

Los materiales ferrimagnéticos son similares a los antiferromagnéticos, salvo que las especies de átomos alternados son diferentes (por ejemplo, por la existencia de dos subredes cristalinas entrelazadas) y tienen momentos magnéticos diferentes. Existe entonces una magnetización neta, que puede ser en casos muy intensa. La magnetita se conoce como imán desde la antigüedad. Es uno de los óxidos comunes del hierro ( $Fe_3O_4$ ) y también es cúbico. Otros ejemplos de materiales ferrimagnéticos son las ferritas.

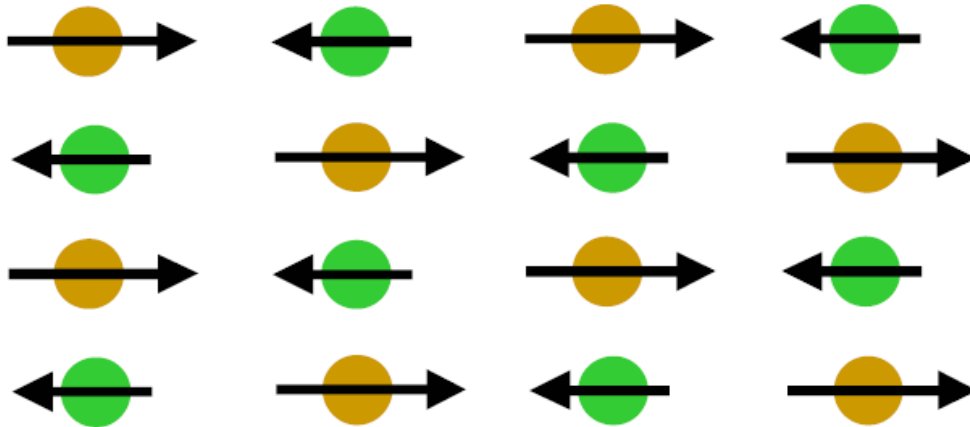


Figura.4- Configuración atómica de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético. Los distintos colores representan distintas especies atómicas.

Cabe destacar que todos estos tipos de respuesta magnética han sido observados en materiales con dimensiones macroscópicas, sin embargo, cuando las dimensiones del sistema entran al rango nanométrico, es posible observar un nuevo tipo de comportamiento: el **Superparamagnetismo**.

### 2.3. Superparamagnetismo (SPM)

El Superparamagnetismo <sup>[15-16]</sup> es un tipo de respuesta magnética que ocurre en materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos, cuando estos están formados por partículas muy pequeñas. Esto ocurre a escala nanométrica en un rango de 1-100 (nm), dependiendo del material. Estas nanopartículas poseen dominio magnético simple (o mono dominio).

En una primera aproximación, es posible considerar que el momento magnético total de estas nanopartículas puede ser considerado como un momento magnético gigante, proveniente de la contribución de cada uno de los momentos de los átomos que componen la nanopartícula. A menudo, estas nanopartículas muestran una cierta dirección preferencial en la cual su magnetización se alinea (eje fácil), si este es el caso, entonces es posible hablar de una **anisotropía uniaxial** <sup>[17]</sup>.

Al igual que otros tipos de respuesta magnética, la temperatura también juega un rol importante en el SPM. En este caso, imaginemos por ejemplo un sistema de nanopartículas con anisotropía uniaxial y con sus momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente. En la presencia de un campo externo, estos momentos tenderán a alinearse con el campo externo, sin embargo, la temperatura induce en las nanopartículas fluctuaciones térmicas, las cuales producen vibraciones respecto a su dirección de equilibrio. A mayor temperatura, mayor será la fluctuación y por ende menor será la magnetización del sistema. El tiempo promedio de una fluctuación  $\tau$  producto de la temperatura es descrito por la ecuación de Néel-Arrhenius<sup>[18]</sup>:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / K_B T) \quad (7)$$

Donde  $\tau_0$  es el tiempo característico de un material de prueba,  $\Delta E$  es la energía de barrera asociada con la magnetización moviéndose desde su eje fácil hacia otra dirección,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

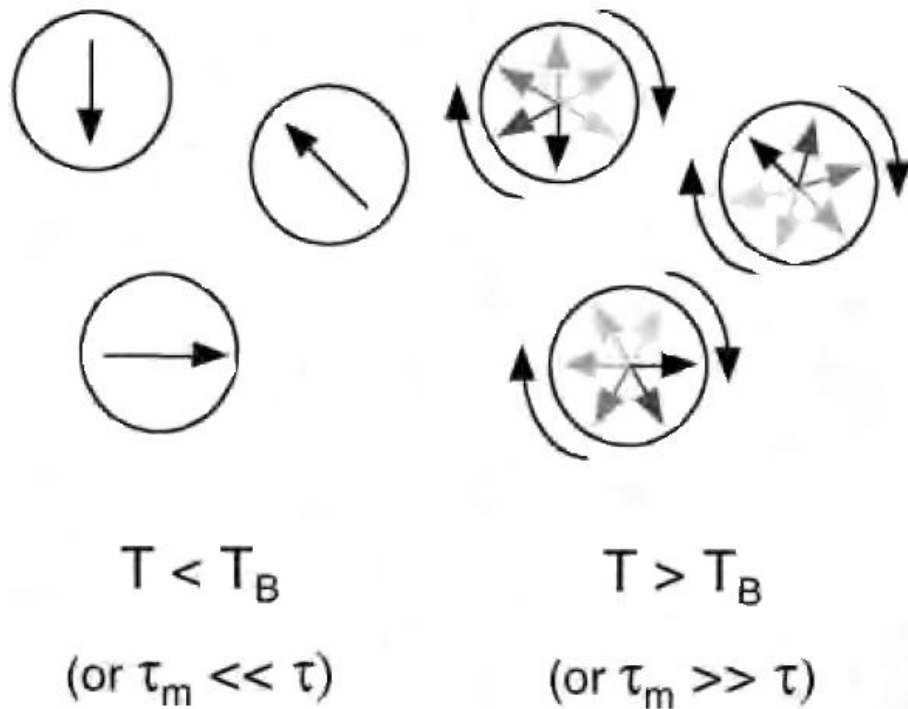


Figura.5- Orientación de la magnetización para un sistema de nanopartículas en la cual la temperatura del sistema está por debajo de la temperatura de bloqueo (lado izquierdo) y por encima de la temperatura de bloqueo (lado derecho).



Sin embargo, el estado SPM no solo depende de la temperatura y la energía de barrera, sino también del tiempo de medición sobre las nanopartículas  $\tau_m$ . Dependiendo de la magnitud de este tiempo, dos escenarios pueden surgir:

- $\tau_m \ll \tau$ : el tiempo de medición es mucho menor que el tiempo entre fluctuaciones. Esto hace que las partículas se encuentren en un estado bien definido y comúnmente se hace referencia a este estado como **estado de bloqueo** del sistema.
- $\tau_m \gg \tau$ : el tiempo de medición es mucho mayor que el tiempo entre fluctuaciones. Esto implica que las mediciones realmente observan estados fluctuantes con direcciones de magnetización aleatorias. Mientras no se aplique un campo externo, el momento magnético medio promediado en el tiempo es cero. Esto corresponde al estado de **Superparamagnetismo**.

De la ecuación (7) es posible obtener una relación entre la temperatura y  $\tau$ . Es posible definir un nuevo parámetro llamado temperatura de bloqueo  $T_B$ , imponiendo la condición  $\tau_m = \tau$ , con lo cual se tiene:

$$T_B = \Delta E / K_B \ln(\tau_m / \tau_0) \quad (8)$$

Consecuentemente, es posible redefinir los dos estados anteriores con este nuevo parámetro, de la siguiente manera:

- Estado de Bloqueo :  $T < T_B$
- Estado Superparamagnetico:  $T > T_B$

Cuando un sistema se encuentra en estado SPM y no hay un campo externo, el momento magnético neto es cero. Tan pronto como un campo externo es aplicado, las nanopartículas reaccionan similar a un paramagneto, con la particularidad que su susceptibilidad magnética es mucho mayor que la de un paramagneto, como se muestra en la figura 6.

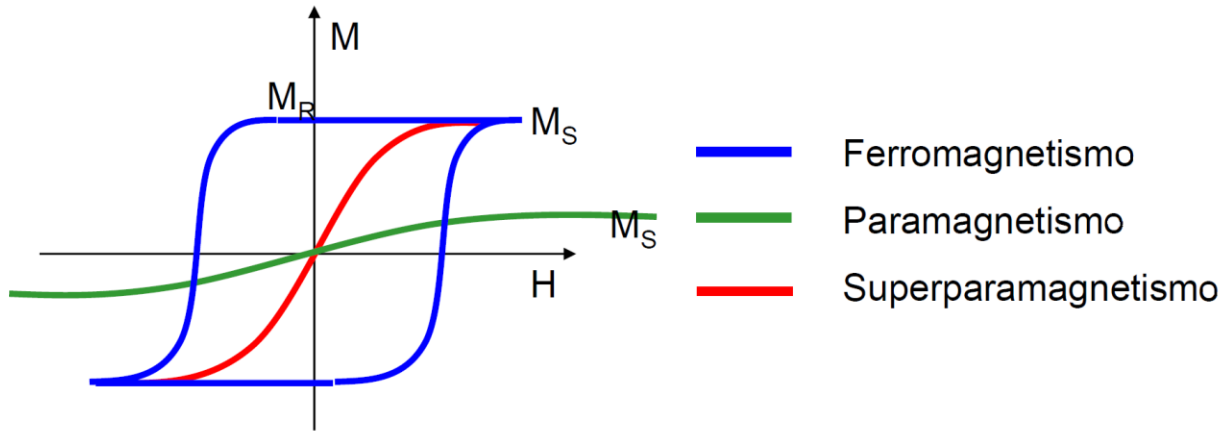


Figura.6- Comparación entre un comportamiento paramagnético (curva verde), ferromagnético (curva azul) y superparamagnético (curva roja).

## 2.4. ¿Qué es la Magneto Resistencia?

La magneto resistencia (MR) es el cambio de la resistencia eléctrica de un material cuando a este se le aplica un campo magnético externo <sup>[19]</sup>. Este es un fenómeno bien conocido y ha sido usado en la industria para almacenamiento de información.

La explicación física de la magneto resistencia se basa en el acoplamiento spin-orbita. La nube electrónica alrededor de cada núcleo se deforma ligeramente cuando la magnetización rota, y esta deformación cambia la tasa de scattering experimentado por los electrones de conducción cuando estos atraviesan la red. Una explicación heurística, es que la dirección de la magnetización rota la orientación de las orbitas electrónicas cerradas con respecto a la dirección de la corriente. Si el campo y la magnetización están orientadas transversales a la corriente, entonces las orbitas electrónicas están en el plano de la corriente, y entonces hay una pequeña sección transversal para el scattering, dando un estado de baja resistividad. En el caso de campos aplicados paralelos a la corriente, las orbitas electrónicas están orientadas perpendicular a la corriente y la sección transversal para el scattering incrementa, dando un estado de alta resistividad; esta idea se esquematiza en la figura 7.

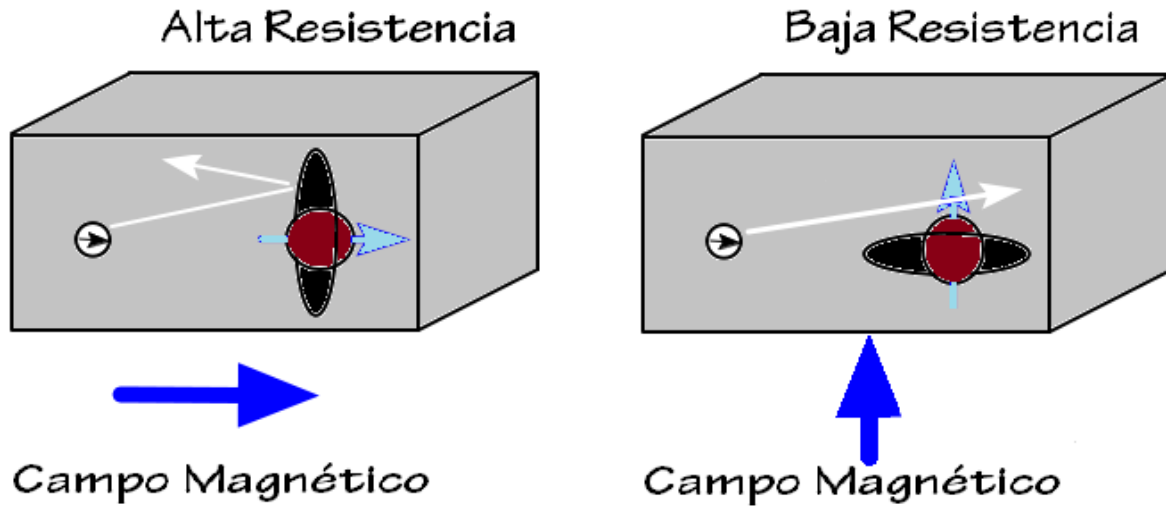


Figura.7- Modelo simple para explicar el fenómeno de la magneto resistencia. En el lado izquierdo se puede apreciar que la sección transversal de la nube electrónica de un núcleo es mayor que en la figura de la derecha (respecto a un electrón desplazándose horizontalmente), esto es producto de la dirección en la que el campo magnético externo es aplicado, lográndose así un estado de alta y baja resistividad.

Este es un fenómeno que ocurre en todos los metales. Clásicamente, la MR depende tanto de la intensidad del campo magnético aplicado como de la dirección relativa entre el campo aplicado y la corriente. En general, es posible definir cuatro distintos tipos de MR: **magneto resistencia ordinaria**, **magneto resistencia anisotrópica**, **magneto resistencia gigante** y **magneto resistencia colosal**. Los materiales en los cuales estos efectos están presentes, así como también los mecanismos como se producen varían enormemente de un tipo a otro.

#### a) Magneto Resistencia Ordinaria (OMR)

Para metales no magnéticos, la magneto resistencia alcanza valores muy pequeños a campos pequeños, aunque el efecto es grande para campos magnéticos altos. El cambio de resistividad  $\Delta\rho$  es positivo (ósea que la **resistencia aumenta**) para campos magnéticos paralelos ( $\Delta\rho_{||}$ ) y transversales ( $\Delta\rho_{\perp}$ ) a la dirección de la corriente con  $\rho_{\perp} > \rho_{||}$ . Dependiendo de la estructura electrónica en el nivel de Fermi, se distinguen tres casos:

- Metales con superficies de Fermi cerradas: los electrones están restringidos a sus orbitas en el espacio recíproco y el efecto del campo magnético es incrementar la frecuencia ciclotrónica del electrón en su órbita cerrada. En

este caso las resistencia se satura a campos muy altos. Metales que exhiben este comportamiento son: In, Al, Na y Li.

- Metales con igual número de electrones y agujeros: la magneto resistencia aumenta tanto como el campo externo aumenta sin alcanzar saturación y es independiente de la dirección cristalográfica. Metales que exhiben este comportamiento son: Bi, Sb, W y Mo.
- Metales que contienen superficies de Fermi con orbitas abiertas en ciertas direcciones cristalográficas: estos metales exhibirán grandes cambios para campos aplicados en estas direcciones, mientras que el efecto se saturará para direcciones cristalográficas donde las orbitas sean cerradas. Este comportamiento es encontrado en: Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb y Pt.

### b) Magneto Resistencia Anisotrópica (AMR)

En metales ferromagnéticos y aleaciones, un efecto de magneto resistencia del orden de  $\Delta\rho/\rho \sim 2\%$  es obtenido a campos bajos. En contraste a OMR, este efecto es anisotrópico, donde  $\Delta\rho_{\parallel}$  aumenta con el campo y  $\Delta\rho_{\perp}$  disminuye con el campo, tal como se aprecia en la figura 8.

Este efecto se presenta en materiales magnéticos y una combinación muy usada es la aleación de Ni-Fe (permalloy), ya que presenta un efecto AMR relativamente alto a temperatura ambiente ( $\Delta\rho/\rho \sim 2\%$ ) y un campo de saturación bajo ( $H \sim 5-10$  Oe) para obtener este efecto.

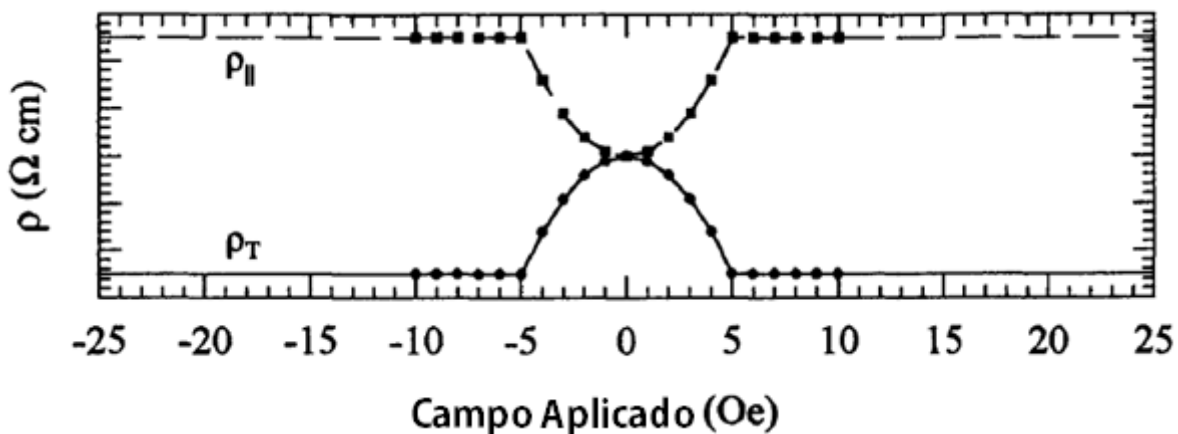


Figura.8- Comportamiento de la resistencia en un material con AMR <sup>[17]</sup>.

### c) Magneto Resistencia Gigante (GMR)

La magneto resistencia gigante fue descubierta en 1988 por Peter Grünberg y Albert Fert, por lo cual se les galardonó con el premio Nobel en Física en el año 2007. Este efecto fue observado por vez primera en películas de multicapas de Fe/Cr acopladas antiferromagnéticamente, lo cual corresponde a capas muy delgadas de metales magnéticos que están separadas por capas de metales no magnéticos (sin embargo, más adelante veremos que GMR también se presenta en otro tipo de sistemas). Las capas magnéticas están acopladas a través de las no magnéticas en una configuración ferromagnética o antiferromagnética, dependiendo del espesor de las capas no magnéticas. Como su nombre lo dice, GMR alcanza valores de  $\Delta\rho/\rho \sim 80\%$  a bajas temperaturas (ver figura 9).

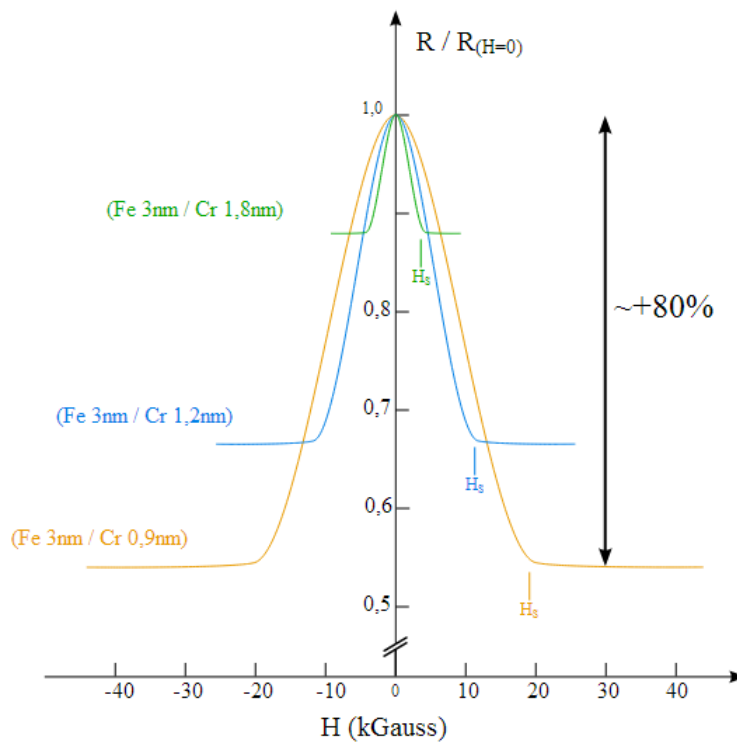


Figura.9- Representación gráfica de la variación porcentual de la resistencia en GMR [20].

Este efecto requiere de la existencia de un método para cambiar las orientaciones relativas de la magnetización en capas adyacentes de metales magnéticos y que el espesor de la película en sí sea menor que el camino libre medio de los electrones. Un modelo heurístico para explicar el efecto GMR se basa en el proceso de conducción eléctrica para metales magnéticos, como se muestra en la figura 10.

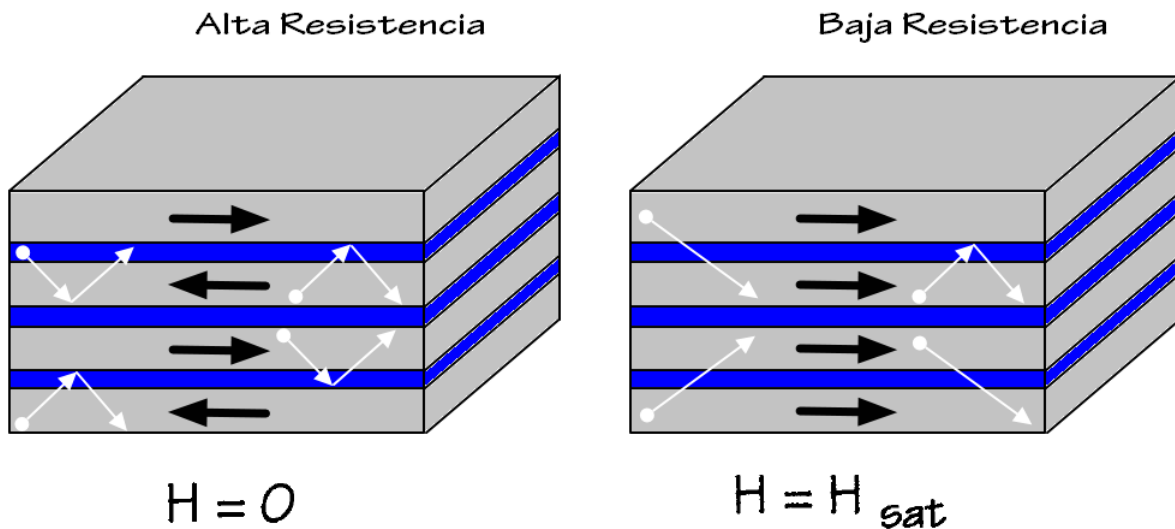


Figura.10- Representación esquemática para explicar la GMR en sistema de capas acopladas. Las capas de color gris corresponden al material magnético, mientras que las capas de color azul corresponden al metal no magnético. Las flechas negras corresponden a la magnetización relativa de cada capa y las flechas blancas ala trayectoria de los electrones desplazándose de izquierda a derecha.

Los electrones de conducción se dividen en dos categorías: aquellos cuyo spin es paralelo a la magnetización local y aquellos cuyo spin es anti paralelo. La resistencia del material está determinada por el proceso de scattering al cual los electrones son sometidos. Un fuerte proceso de scattering produce un camino libre medio electrónico corto y por ende una resistencia eléctrica alta, por otro lado, un proceso de scattering débil produce un camino libre medio electrónico largo, y esto a su vez, una resistencia eléctrica baja. El efecto GMR se produce cuando el proceso de scattering para una determinada orientación del spin de los electrones de conducción es más eficaz que la otra orientación. En este contexto, los electrones con su spin orientado paralelo a la magnetización del metal tienen menor resistencia que aquellos cuyo spin está orientado de manera anti paralela.

El estado de alta resistencia de los materiales que presentan GMR ocurre cuando las capas magnéticas están acopladas de manera antiferromagnética, de este modo todos los electrones experimentan un fuerte scattering en las interfaces donde la magnetización del material es opuesta a la del spin. El estado de baja resistencia se obtiene cuando el campo magnético aplicado es lo suficientemente fuerte para superar el acople antiferromagnético, y así, rotar la magnetización de las capas a una configuración ferromagnética. Cuando las capas magnéticas están alineadas ferromagnéticamente, solo la mitad de los electrones de conducción experimentan un proceso de scattering fuerte, mientras que la otra mitad experimenta un proceso

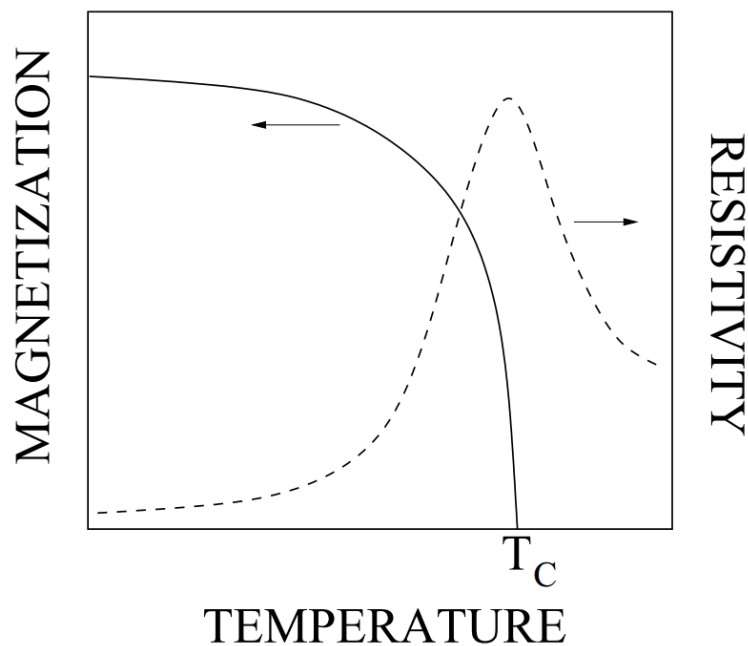
de scattering débil; el efecto neto de estos procesos combinados resulta en un reducción de la resistencia total del material.

Nótese además que en contraste con AMR, GMR depende de la orientación relativa de la magnetización en las capas y no de la dirección de la corriente.

#### **d) Magneto Resistencia Colosal (CMR)**

El término "colosal" proviene del efecto gigante observado para este tipo de efecto, del orden de  $\Delta\rho/\rho \sim 120\%$ . Este efecto fue observado por vez primera en manganitas de perovskita en los años 1950 por G. H. Jonker and J. H. van Santen. Sin embargo, pese a su antigüedad aún no se cuenta con un modelo teórico que sea capaz de explicar de manera eficaz este efecto, por lo tanto solo existen ciertas ideas que pueden dar una guía de cómo se comporta este efecto.

Como es sabido, un material experimenta una transición de un régimen aislante a conductor eléctrico a bajas temperaturas y su magnetización alcanza un valor de saturación, como se observa en la figura. El efecto CMR ocurre a bajas temperaturas y una explicación relativamente aceptada es que a temperaturas bajas la aplicación de campo magnético externo puede modificar las distancias entre los sitios de la red cristalina del material, afectando la frecuencia del acoplamiento de intercambio y consecuentemente la resistencia eléctrica.



*Figura.11- Curvas de magnetización y resistencia en función de la temperatura para un material con CMR.*

## 2.5. Magneto Resistencia Gigante en Sistemas Magnéticos Granulares.

Como se mencionó anteriormente, el efecto GMR ocurre en sistemas donde capas de metales magnéticos están acopladas con metales no magnéticos, sin embargo, esto no es un requisito para la observación del efecto <sup>[21-22]</sup>. Dicho de otra manera, la geometría de capas ordenadas es innecesaria para la observación del efecto GMR, ya que este ha sido observado en una gran variedad de sistemas magnéticos inhomogéneos. El único requisito para tener GMR en sistema, es que este debe contener un componente magnético distribuido, en el cual la orientación relativa de los momentos magnéticos de entidades magnéticas pequeñas debe variar con un campo magnético externo o alguna otra variable (como por ejemplo la temperatura o tensión sobre el material).

Las aleaciones magnéticas granulares (el término "granular" proviene del hecho de que no hay un cambio de fase en los metales que componen la aleación), corresponden a partículas de algún metal magnético sumergidas en una matriz metálica no magnética. Un gran parecido de este tipo de sistemas, con los sistemas de multicapas magnéticas, han sido observadas para aleación granulares compuestas de partículas de Fe, Co, Ni en matrices de Cu, Ag, Au <sup>[23]</sup>.

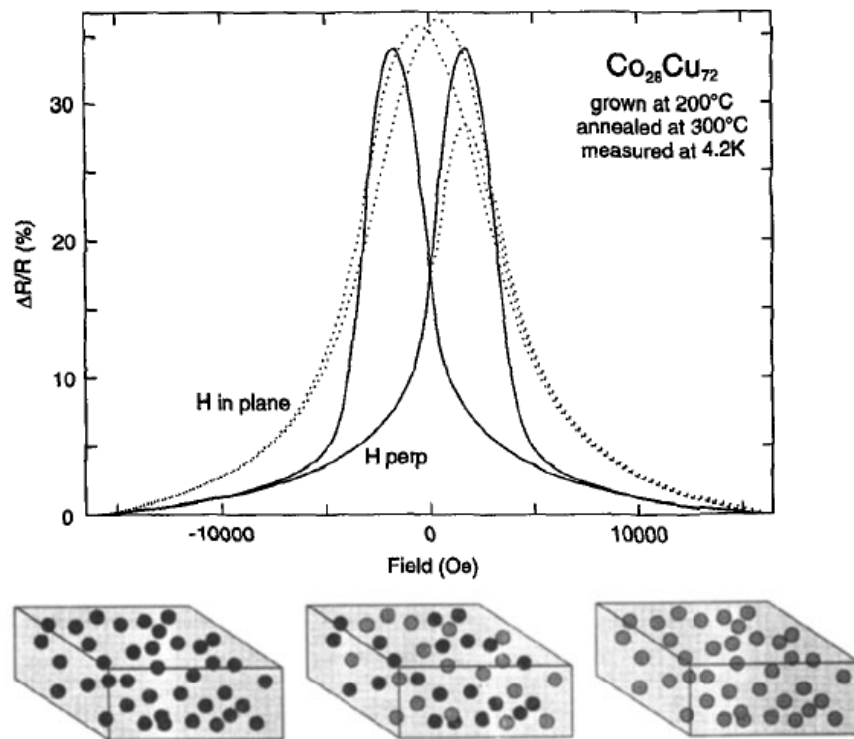


Figura.12- GMR observada en sistemas magnéticos granulares de  $Co_{28}Cu_{72}$  <sup>[23]</sup>.



La figura 12 muestra un resultado típico de GMR para una aleación granular de  $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{72}$  orientada en la dirección cristalina (111) y preparada por epitaxia de haces moleculares- MBE [24]. Las curvas de variación porcentual de resistencia versus campo magnético aplicado se presentan tanto para un campo paralelo como perpendicular al plano de la muestra. Existe una gran anisotropía magnética proveniente de factores tales como: la forma de las partículas de Co, anisotropía intrínseca o del mismo Co. Nótese además que la resistencia de la muestra depende de la historia del campo magnético. Como un resultado de la considerable anisotropía magnética, los campos coercitivos son muy diferentes para campos aplicados paralelos y perpendiculares al plano de la muestra. La mayor resistencia eléctrica ocurre cuando la magnetización es cercana a cero a  $\pm H_c$ .

## 2.6. Aplicaciones de la Magneto Resistencia

Los diversos materiales que poseen efecto GMR presentan propiedades de magneto transporte, las cuales dependiendo de su rendimiento, definen su idoneidad para diversas aplicaciones, entre las que destacan [25-27]: sensores de campo magnético, cabezales de lectura, memorias de acceso aleatorio (RAM) y aislantes galvánicos.

A continuación, se muestran cada uno de estos dispositivos con una breve explicación de su funcionamiento.



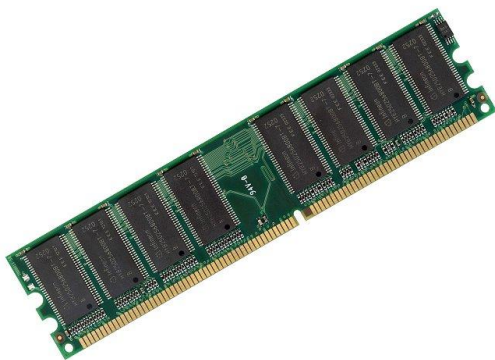
*Figura.13- **Sensor de Campo Magnético.** El primer sensor de campo magnético comercial fue introducido en el año 1995 y consistía de un sistema de multicapas. Las dos principales categorías para los sensores de campos magnéticos son: (1) medir la posición o velocidad de un material ferroso usando un magneto permanente auxiliar, el cual magnetiza el material a ser medido y (2) medición de la posición o velocidad de un material ferroso usando el campo magnético de la Tierra para magnetizar el material.*



*Figura.14- **Cabezal de lectura.** Corresponden a una pieza fundamental a la hora de hablar de tecnología de almacenamiento de información en discos duros (HDD). La información es codificada usando dominios magnéticos y la dirección de la magnetización está asociada a los estados lógicos 0 y 1 del código binario. El plano de la magnetización puede ser normal o perpendicular a la superficie.*



*Figura.15- **Aislante Galvánico.** Una importante aplicación para los sensores de campo magnético es la detección de corrientes eléctricas. Los sensores basados en el efecto GMR son sensible a corrientes coplanarias al campo magnético, lo que les brinda una sustancial ventaja sobre los sensores de efecto Hall. Esta sensibilidad "en el plano" hace posible integrar una bobina para así poder producir un campo magnético a partir de una corriente.*



*Figura.16- **Memoria RAM.** El uso de materiales con efecto GMR se presenta como un gran candidato para mejorar una de los mayores problemas que esta tecnología tiene: que señales pequeñas, lleven señales con tiempos de lectura largos. La propiedad magneto resistiva del material es usada para leer datos observando si es que la resistencia aumenta o disminuye cuando un campo magnético es inducido. La información es, obviamente, llevado a código binario.*

### 3. Métodos Experimentales

En esta sección, se describe las técnicas utilizadas para la síntesis, caracterización y posterior manipulación del material necesario para la fabricación de la tinta conductora que presenta el efecto GMR. Una vez obtenida la tinta, se procede a la fabricación del sensor imprimible de campo magnético, aplicando la tinta sobre una superficie no conductora.

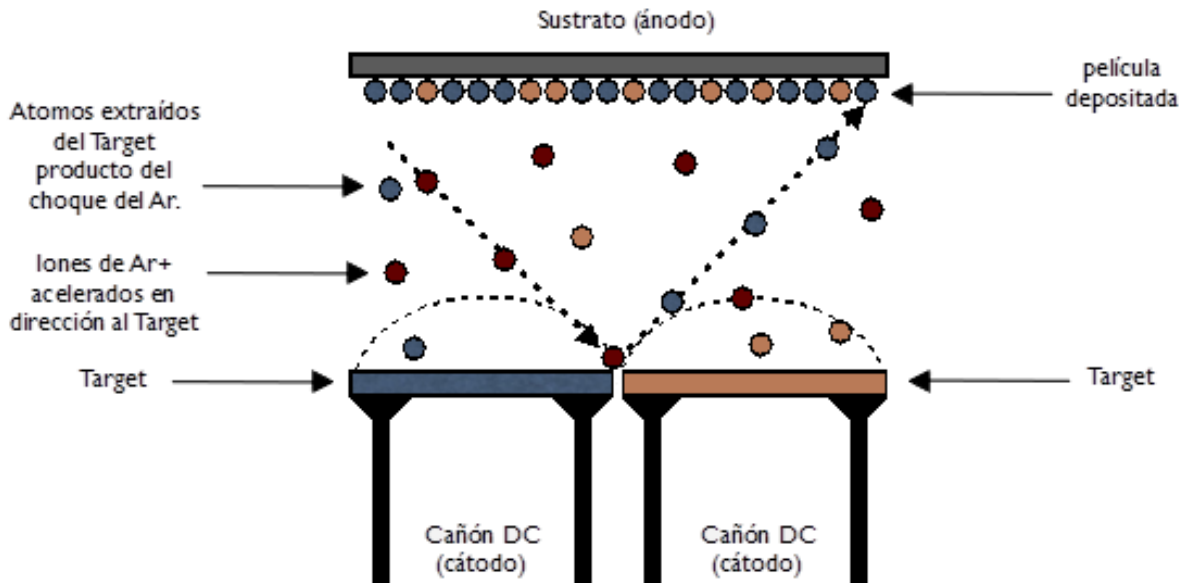
La síntesis de las películas delgadas, fue realizada mediante pulverización catódica en alto vacío (sputtering). La posterior caracterización eléctrica fue realizada con un equipo de medición de transporte eléctrico de campo alterno con una capacidad de 2 (T). La caracterización magnética fue realizada con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) acoplado a un criostato que permite la medición en un amplio rango de temperaturas (5-300 K) con una capacidad de 5 (T). Todos estos procesos fueron realizados en el Laboratorio de Magnetismo del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, bajo la supervisión del profesor Juliano Denardin.

#### 3.1 Síntesis de las Películas Delgadas.

La fabricación de películas delgadas de un determinado material es posible de realizar mediante una variedad de modernas técnicas experimentales, entre las cuales destacan: evaporación térmica, electroquímica, epitaxia molecular, depósito de capas atómicas y **pulverización catódica en alto vacío**. Es esta última técnica la que se utilizará en este trabajo de tesis, para la fabricación de películas delgadas granulares <sup>[28]</sup>.

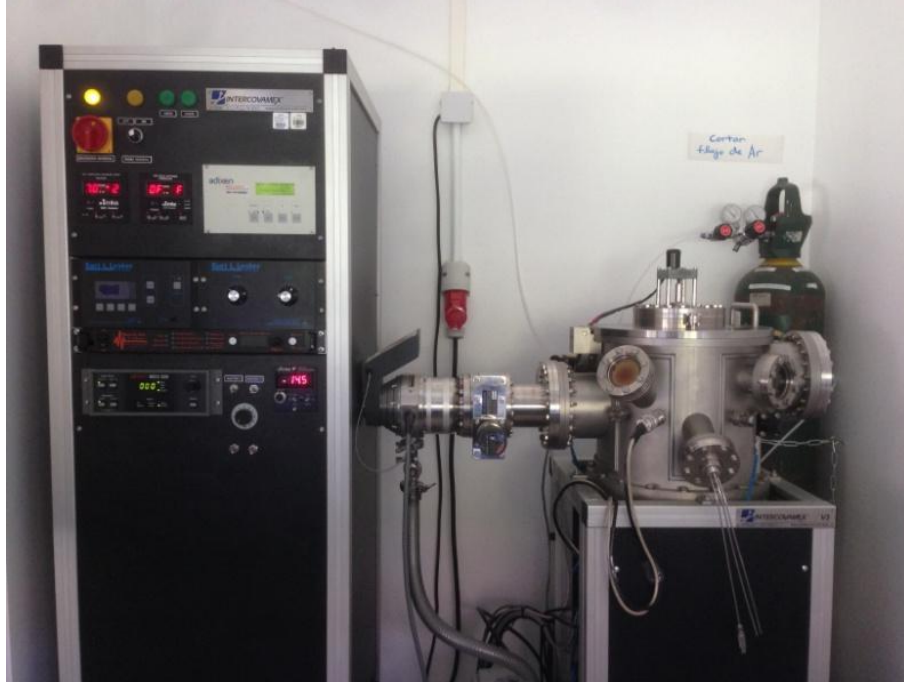
La fabricación de películas por pulverización catódica en alto vacío (sputtering), es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato (en este caso de vidrio), del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico, generado por una gran diferencia de potencial DC entre la placa del material a depositar o target (cátodo) y el sustrato donde se deposita el material (ánodo). El plasma formado por un gas de proceso, en este caso argón, es ionizado por el fuerte campo eléctrico y provocando además que los iones del gas golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando un ión golpea la superficie del material, este transfiere parte de su energía a los átomos circundantes, produciendo así una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él, tal como se esquematiza en la figura 13. La mayor parte de la energía

proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, lo que hace indispensable la presencia de un sistema de enfriamiento adecuado para evitar el sobrecalentamiento del cátodo y así preservar la vida útil del equipo.



*Figura.13 - Esquema ilustrativo del proceso de depósito por pulverización catódica. Los diferentes colores de los targets corresponden a materiales distintos. Cuando se tiene este sistema, donde hay dos cañones depositando materiales de distinta naturaleza, se habla de un proceso de co-sputtering.*

Debido a la ionización del gas, producto de la fuerte diferencia de potencial, además del desprendimiento de los átomos del target, se producen otros efectos, tales como: la emisión de iones secundarios, la emisión de radiación, etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo durante el proceso, tal como se ilustra en la figura 13.



*Figura 14: Sistema de depósito por pulverización catódica*

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de alto vacío (figura 14). Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados, es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío a presiones inferiores a  $10^{-6}$  Torr). La bomba de alto vacío utilizada en este trabajo de tesis, corresponde a una bomba turbo molecular. La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas de proceso, en este caso argón, a una presión del orden de los  $10^{-2}$  Torr. La presión óptima del proceso depende del sistema en cuestión, ya que existe una dependencia entre el camino libre medio de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión, mayor es el camino libre medio y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja, no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue rápidamente.

Para realizar un depósito de material sobre el sustrato, los pasos a seguir son:

- i. Colocar los sustratos en la cámara de alto vacío.

- ii. Sellar la cámara y encender la bomba de aire para alcanzar un vacío del orden de los  $10^{-3}$  Torr.
- iii. Encender la bomba turbo-molecular (la cual requiere un mínimo de presión para preservar su vida útil) para así alcanzar un alto vacío del orden de los  $10^{-7}$  Torr.
- iv. Encender el sistema de enfriamiento.
- v. Habilitar el flujo de argón al interior de la cámara de vacío, con lo cual la presión de trabajo es del orden  $10^{-3}$  Torr.
- vi. Poner a girar las muestras, para así asegurar que el material depositado este homogéneamente distribuido.
- vii. Aumentar la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo para así generar el plasma.
- viii. Regular el potencial del cañón DC al interior de la cámara, para así obtener la tasa de desprendimiento de material deseada.
- ix. Abrir el cañón y dejar que el material se deposite por el tiempo estimado por el usuario. Para este trabajo de tesis, el tiempo de depósito fue de 15 min.

Para este trabajo de tesis, hay que tener en consideración tres puntos muy importantes:

- a) Las películas delgadas granulares consisten de finas partículas magnéticas incrustadas en una matriz metálica no magnética. Históricamente, el par de metales más usado ha sido Co-Cu <sup>[29-31]</sup>, sin embargo, en este trabajo se usará Co-Ag, ya que corresponden a un sistema ideal, en cuanto a su preparación, y ha sido ampliamente estudiado <sup>[32-33]</sup>. Co-Ag son metales inmiscibles, lo que hace que la preparación de las películas delgadas granulares, sean en principio, fáciles de preparar.
- b) Para la preparación de las películas granulares constituidas por Co y Ag se necesita de dos cañones DC, los cuales estarán a potenciales distintos respecto del ánodo, ya que sus tasas de desprendimiento de material son distintas, siendo el de Ag muy superior a la del Co. Esta tasa de desprendimiento depende tanto de la diferencia de potencial como de la presión de trabajo. Cuando se tiene un sistema experimental de estas características, en donde hay dos cañones con diferentes materiales a diferentes tasas de deposición, se habla de un proceso de co-sputtering.
- c) Si se utiliza un sustrato de vidrio sin algún tipo de tratamiento, el material que sea depositado en este sustrato no podrá ser removido de manera fácil. Esto es un problema, ya que lo que se desea es generar materia prima para la posterior fabricación de una tinta conductora, por lo que la presencia de vidrio se convierte en un problema crítico. Para evitar esto, los sustratos de vidrios son cubiertos con una película de PMMA previo a su colocación en la

cámara. Esta película de PMMA sostiene el material y puede ser fácilmente removida si se deja reposando en acetona. El resultado final de este proceso, es la obtención del material depositado libre de la presencia de vidrio y listo para su posterior manipulación.

### 3.2. Caracterización Eléctrica.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en un equipo de medición de transporte con una capacidad de generar campos magnéticos cercanos a los 2 T (figura 16). Se utilizó el método de van der Pauw, o técnica de 4 puntas <sup>[34-35]</sup>, la cual es comúnmente usada a la hora de hacer mediciones de resistividad y de coeficiente de Hall. Su ventaja es que permite obtener resultados con una gran precisión sin importar la forma de la muestra, siempre y cuando esta sea lo más próximo a un sistema 2-D, es decir, su espesor debe ser muy pequeño en comparación a su sección transversal. En la figura 15 se aprecia una representación de esta técnica de medición.

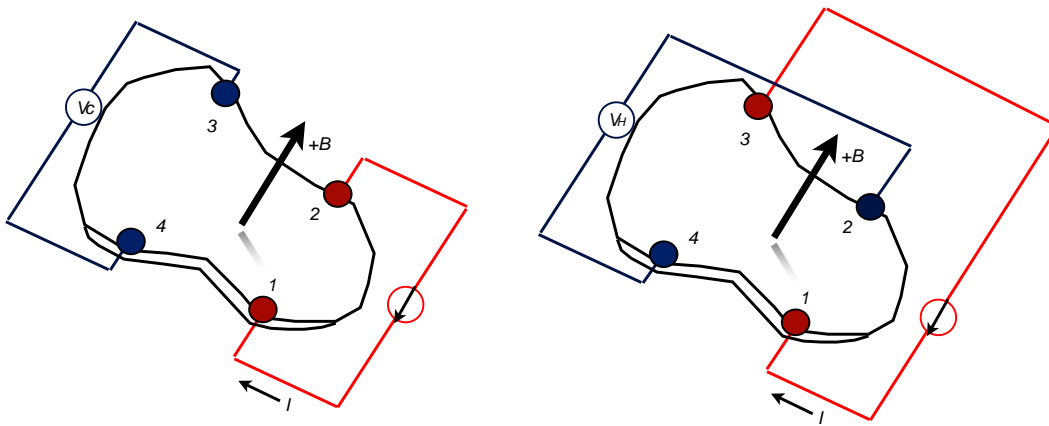


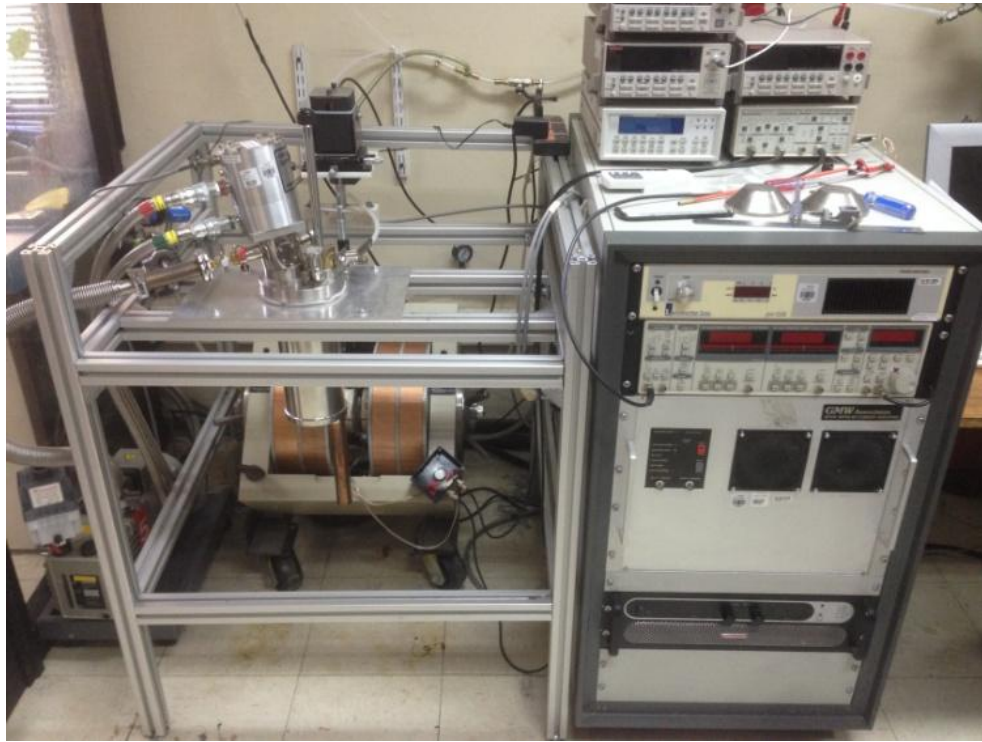
Figura.15- Representación esquemática del método de van der Pauw.

Si bien esta técnica ofrece amplias ventajas en términos de sus resultados, también tiene ciertas condiciones que deben cumplirse para ser usada correctamente. Estas son:

- La muestra debe ser plana y de espesor uniforme.
- La muestra no debe tener agujeros.
- La muestra debe ser homogénea e isotrópica.

- Los 4 contactos deben estar localizados en los bordes de la muestra.
- El área de contacto de un contacto individual debe ser considerablemente menor que la superficie total de la muestra.

Adicionalmente, es extremadamente complejo realizar las soldaduras para montar la muestra en el equipo. Para facilitar esta tarea, se utilizó pintura conductora de plata con el fin de adherir los cables de cobre a la muestra, que luego son conectados con soldadura a la estructura que lo mantiene fijo para la medición (ver figura 17).

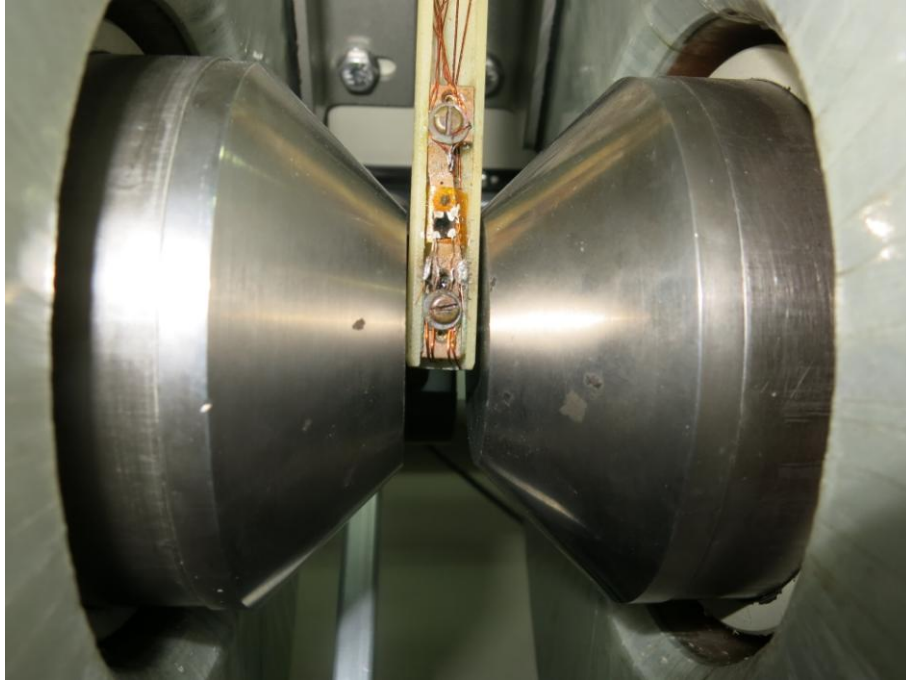


*Figura.16- Sistema de medición de transporte.*

En cuanto al detalle técnico de los equipos, para las mediciones a temperatura ambiente se utilizaron: una fuente de poder (6221 DC and AC current source, KEITHLEY) la cual brinda la corriente necesaria para lograr la medición de voltaje realizada por un nano voltímetro (2182A nanovoltmeter, KEITHLEY) y finalmente el intercambio de los contactos es logrado mediante una tarjeta matricial (multimeter data acquisition, KEITHLEY). El sistema completo de medición fue automatizado



mediante la plataforma LabView. Para las mediciones a bajas temperaturas se utilizó el equipo CRYOGENIC en su modalidad GMR. El cual permite realizar las mediciones en un amplio rango de temperaturas, desde los 5 hasta los 300 K.



*Figura.17- Montaje experimental para la medición de transporte eléctrico.*

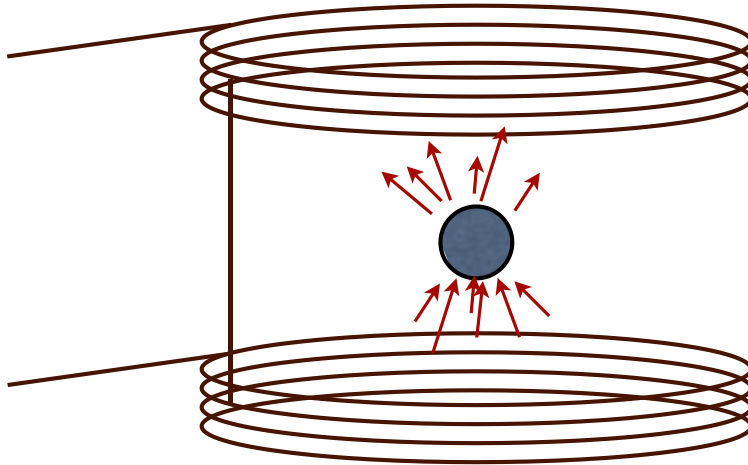
### **3.3. Caracterización Magnética.**

Para la caracterización magnética se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) con el fin de obtener la coercividad y saturación de las muestras.

Para la caracterización magnética se obtuvo con el equipo CRYOGENIC en su modalidad de Vibrating Sample Magnetometer (VSM). 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 (ver Figura 18).



*Figura.18- Representación 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 sentidos 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 produciendo una señal neta nula. Una vez que la muestra este en posición, el movimiento hacia arriba de la muestra magnética causa un incremento en el flujo a través de la bobina superior y un decrecimiento en el flujo de la bobina inferior. El efecto opuesto 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,  $m$ .

El campo aplicado está en dirección vertical y las bobinas del VSM están diseñadas para medir la componente vertical del momento magnético de la muestra. Esto es muy importante a la hora de tener muestras que presentan algún tipo de anisotropía magnética.

El sistema de mediciones esta automatizado por un software diseñado por el proveedor del equipo, el cual permite además controlar y monitorear el equipo de manera remota. Las mediciones de magnetización, fueron realizadas en un rango entre 5 - 300 grados Kelvin.

### 3.4. Remoción de las Películas Delgadas.

Para la fabricación de la tinta conductora a partir del material sintetizado mediante sputtering, es necesario extraer el material del sustrato utilizado, ya que este ultimo pasa a ser un agente del cual se puede prescindir. Sin embargo, no es posible llevar a cabo esto fácilmente, debido al escaso grosor (del orden de los nanómetros) que poseen las películas sintetizadas. Una remoción directa por raspado, solo provocará un desperdicio del material, lo cual lo hace una opción no viable.

Una remoción sin contaminar ni desperdiciar el material, es posible mediante el recubrimiento de los sustratos con una solución de **polimetilmetacrilato** (PMMA por su nombre en inglés: Poly methyl methacrylate). Este PMMA corresponde simplemente a un polímero sintético cuya apariencia es de un plástico transparente.

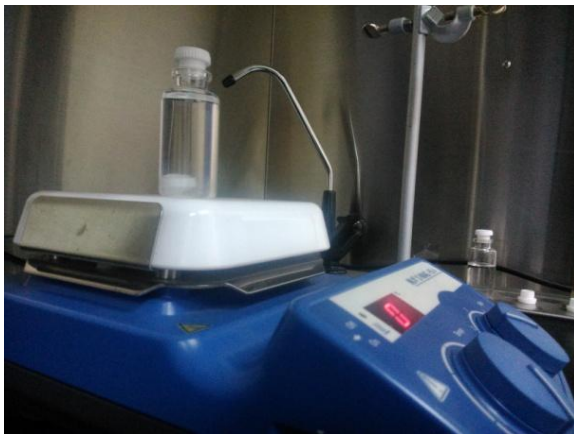


Figura.19- (a) Preparación de la solución de polímero para el recubrimiento de los sustratos.  
(b) Recubridor de rotación usado para el recubrimiento homogéneo del sustrato con la solución de polímero.

Mediante este PMMA, se debe fabricar una solución en tolueno (solvente) a temperatura ambiente, la cual debe ser agitada por un mínimo de 12 horas para garantizar la totalidad de la disolución del PMMA en el solvente (figura 19.a). Una

vez obtenida la solución de PMMA esta es aplicada en la cara de los sustratos donde se depositará el material. Para garantizar que se cubrirá la cara del sustrato con una capa homogénea en grosor y sin imperfecciones se utiliza un recubridor de rotación modelo WS-650MZ-23NPP/Lite (figura 19.b), el cual hace girar el sustrato dando control al usuario de: el tiempo que la muestra gira, número de revoluciones por minuto y aceleración angular.

Para la remoción de esta capa de PMMA (posterior al depósito del material sobre ella), el sustrato es sumergido en una solución de acetona, lo cual permite desprender el material depositado. El material es posteriormente filtrado y secado a temperatura ambiente.

Finalmente, el material obtenido en forma de hojuelas, es pulverizado por tensión mecánica con un mortero de cuarzo y almacenado en un frasco de vidrio.

## 4. Resultados Experimentales

En este capítulo, se estudiaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas granulares, a fin de establecer el cambio porcentual máximo en la resistividad eléctrica de ellas mediante la aplicación de un campo magnético externo. Se estudiaron distintas concentraciones de Ag y Co, las cuales fueron controladas mediante las potencias relativas de los cañones DC del sputtering.

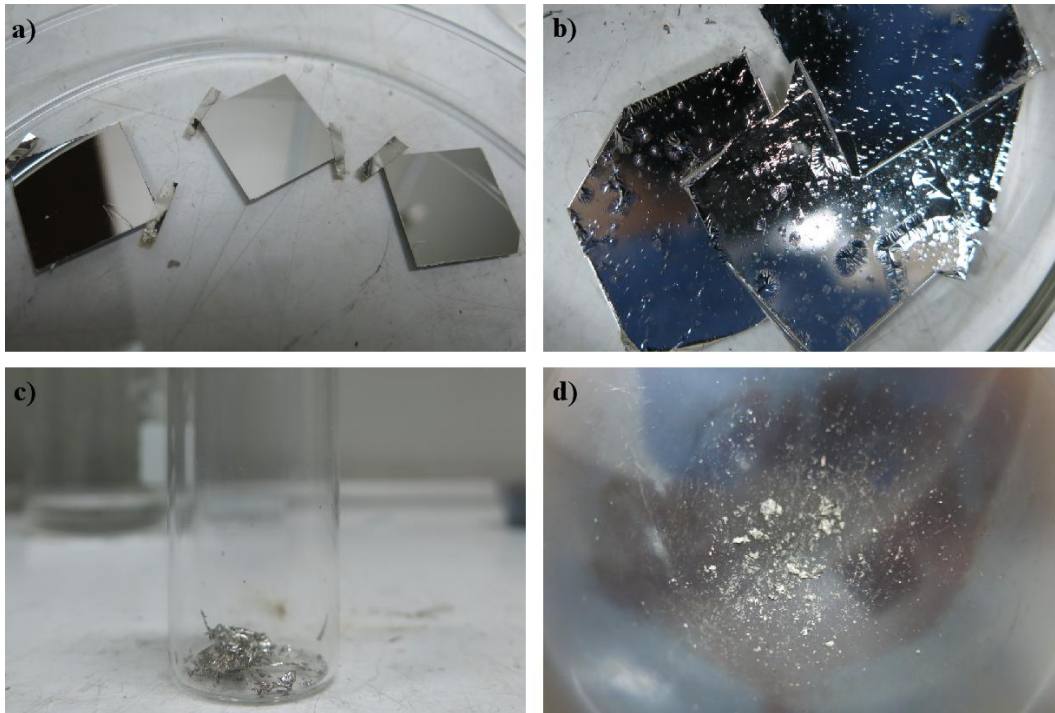
Posteriormente, se seleccionó la película cuya concentración de Ag/Co posee la mayor variación porcentual en su resistencia eléctrica, y por ende un mayor efecto GMR, y se estudiaron sus propiedades electromagnéticas en un amplio rango de temperatura que van desde los 5 hasta los 300 K, observándose transiciones de un comportamiento ferromagnético a un comportamiento superparamagnético.

### 4.1. Experimento

Para la fabricación de las películas delgadas granulares desarrolladas en este estudio, se utilizaron como sustratos porta objetos comerciales de vidrios, los cuales fueron cubiertos con una capa de PMMA, preparada a 4000 rpm por un tiempo de 30 segundos. Dichas películas delgadas de Ag/Co fueron fabricadas mediante pulverización catódica (sputtering), a temperatura ambiente. Para el depósito se utilizaron blancos comerciales de plata (Ag) y cobalto (Co), ambos conectados a fuentes de voltaje DC. El vacío base de la cámara fue del orden de  $10^{-7}$  Torr, mientras que la presión de argón utilizada durante el depósito fue del orden de  $10^{-3}$  Torr con un flujo constante de 20 sccm.

Antes de comenzar el depósito se pre-pulverizaron los dos blancos por 5 minutos para eliminar las posibles capas de óxidos formados de forma natural sobre estos. El espesor de las películas depende del tiempo de exposición al plasma de los sustratos y de las tasas de deposición de cada material, las cuales depende directamente de la potencia relativa del cañón. Cada material fue previamente calibrado obteniéndose una tasa de depósito de 3 nm/min y 12 nm/min, a una potencia de 50 (W), para Co y Ag, respectivamente. Conociendo estas tasas de deposición y suponiendo un incremento de carácter lineal conforme aumenta la potencia relativa del respectivo cañón, los espesores de las películas varían en un rango entre los 220 (nm) a los 320 (nm) para un tiempo de depósito constante de 15 minutos.

La figura 20, muestra las películas delgadas en cada una de sus etapas de procesamiento, luego de ser retiradas de la cámara de vacío del sputtering.



*Figura.20- Películas delgadas sintetizadas mediante sputtering. (a) Películas recién extraídas de la cámara de vacío del sputtering. (b) Películas inmersas en acetona para su posterior remoción. (c) Películas extraídas y almacenadas en un recipiente de vidrio. (d) Pulverización de las películas mediante tensión mecánica con un mortero de cuarzo.*

## 4.2. Caracterización Eléctrica

Primero se estudió como la concentración de Ag afecta a la variación porcentual de la resistencia eléctrica cuando se aplica un campo externo. Para esto se dejó fija la potencia relativa del cañón del sputtering que tenía el target de Co a una potencia de 50 W. Se fabricaron dos muestras a distintas concentraciones de Ag, la primera de ella a una potencia relativa de Ag de 50 W y la segunda a una potencia relativa de 70 W. El resultado de la caracterización eléctrica de estas muestras se aprecia en la figura 21.

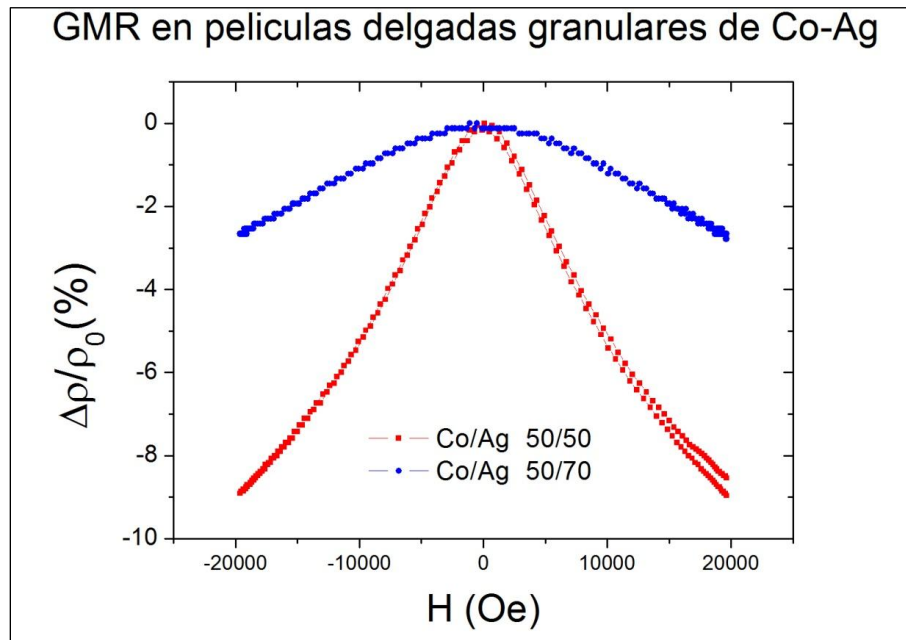


Figura.21- Caracterización eléctrica de las muestras fabricadas a una tasa de deposición constante de Co.

De la figura 21, es posible apreciar un fuerte incremento en el efecto GMR para la película sintetizada a una potencia relativa de 50 W respecto a la película sintetizada a una potencia de 70 W. Esto demuestra que si bien la plata es un buen conductor, su abundancia en estos sistemas magnéticos granulares producen un fuerte decaimiento en el efecto GMR. Es por este motivo que ahora se dejará fija la potencia relativa del target de Ag en 50 W y se estudiará el efecto de la concentración de Co para estos sistemas.

La figura 22, muestra la caracterización eléctrica para películas sintetizadas a una potencia fija en 50 W para Ag, pero con distintas potencias para Co. En primera instancia, podría pensarse que para obtener un mayor efecto GMR es necesario tener una concentración de Co muy alta. Sin embargo, de la figura 22, se observa

que esto es cierto solo hasta una potencia relativa de 100 W, donde el efecto GMR alcanza un máximo cercano al 16%. Luego de este punto, un incremento en la potencia relativa del target de Co tiene como consecuencia una disminución del efecto GMR, obteniéndose un incremento porcentual cercano al 6% para una potencia relativa de 130 W en el target de Co. Para tener un efecto GMR de magnitud considerable se debe tener la relación precisa entre Ag y Co, ya que si bien la conductividad de Ag es mucho mayor que la de Co, la cantidad de granos de Co no es suficiente como para generar una variación importante en la conductividad de la película. Por otro lado, si la concentración de Co es muy alta, entonces las propiedades electromagnéticas de transporte tienden a ser similares a las del Co puro, obteniéndose así valores de GMR bajos.

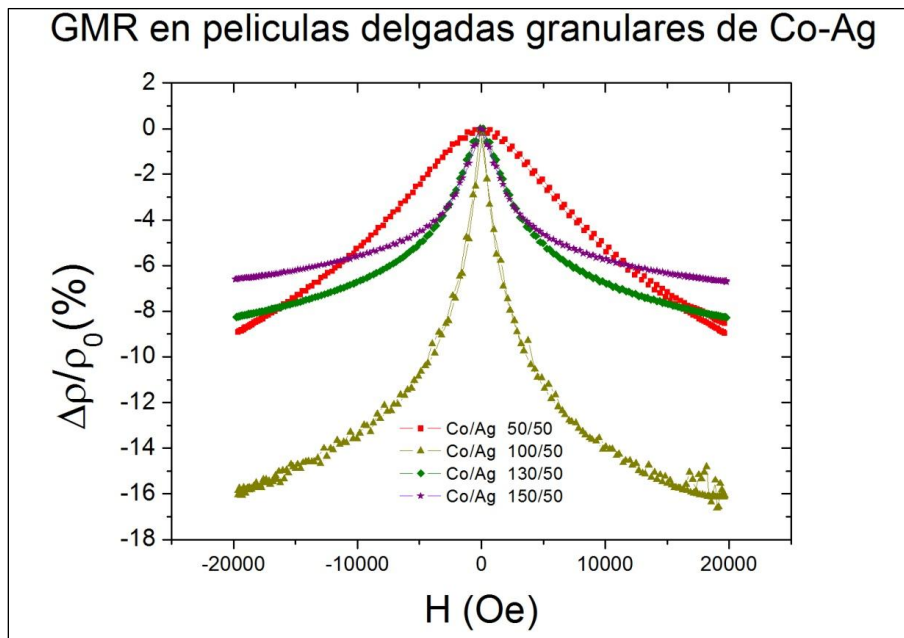


Figura 22- Caracterización eléctrica de las muestras fabricadas a una tasa de deposición constante de Ag.

Ya que las tasas de deposición del Co y Ag son conocidas, es posible interpretar las potencias relativas de los cañones como tasas de deposición en (nm/min), para cada de las películas sintetizadas.



Muestra	Co (nm/min)	Ag (nm/min)	Total (nm/min)	Razón Co:Ag
Co/Ag : 50/50	3	12	15	1:4
Co/Ag: 50/70	3	16,8	19,8	1:7
Co/Ag: 100/50	6	12	18	1:2
Co/Ag: 130/50	7,8	12	19,8	2:3
Co/Ag: 150/50	9	12	21	3:4

*Tabla.3- Tasas de deposición y razón de abundancia para las películas sintetizadas.*

De la tabla 3, es posible obtener las concentraciones relativas de Co y Ag para cada una de las películas sintetizadas.

Muestra	Concentración Co	Concentración Ag	GMR Máximo
Co/Ag : 50/50	20%	80%	9%
Co/Ag: 50/70	15,2%	84,8%	2,9%
Co/Ag: 100/50	33,3%	66,6%	16%
Co/Ag: 130/50	39,4%	60,6%	8,4%
Co/Ag: 150/50	42,9%	57,1%	6,8%

*Tabla.4- Concentraciones relativas de Co y Ag para cada una de las películas sintetizadas.*

De la tabla 4, se observa que las concentraciones de Co y Ag, de la película con mayor efecto GMR (de un 16%), son 33,3% y 66,6% respectivamente. Se observa además que tanto un aumento como una disminución de la tasa de Co/Ag en estas películas delgadas producirán un menor efecto GMR en la muestra.

### 4.3. Caracterización Magnética

Las medidas de magnetización en función del campo fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante (vibrating sample magnetometer) VSM, modelo Cryogenic 5 Tesla. Estas medidas fueron hechas a distintas temperaturas, entre 5 K y 300 K.

Las curvas de magnetización para la película de Co/Ag: 50/50 (figura 23) muestra que hay coercividad a los 20 K, pero sobre los 50 K la muestra se comporta como un superparamagneto. Este cambio del comportamiento magnético, a distintas temperaturas, indica la presencia de nanopartículas de Co en una matriz de Ag, ya que la temperatura de bloqueo disminuye conforme también disminuye el tamaño de las partículas de Co. En otras palabras, que esta película registre coercitividad solo a bajas temperaturas es una evidencia irrefutable de que la película delgada corresponde a un sistema magnético granular<sup>[22]</sup>.

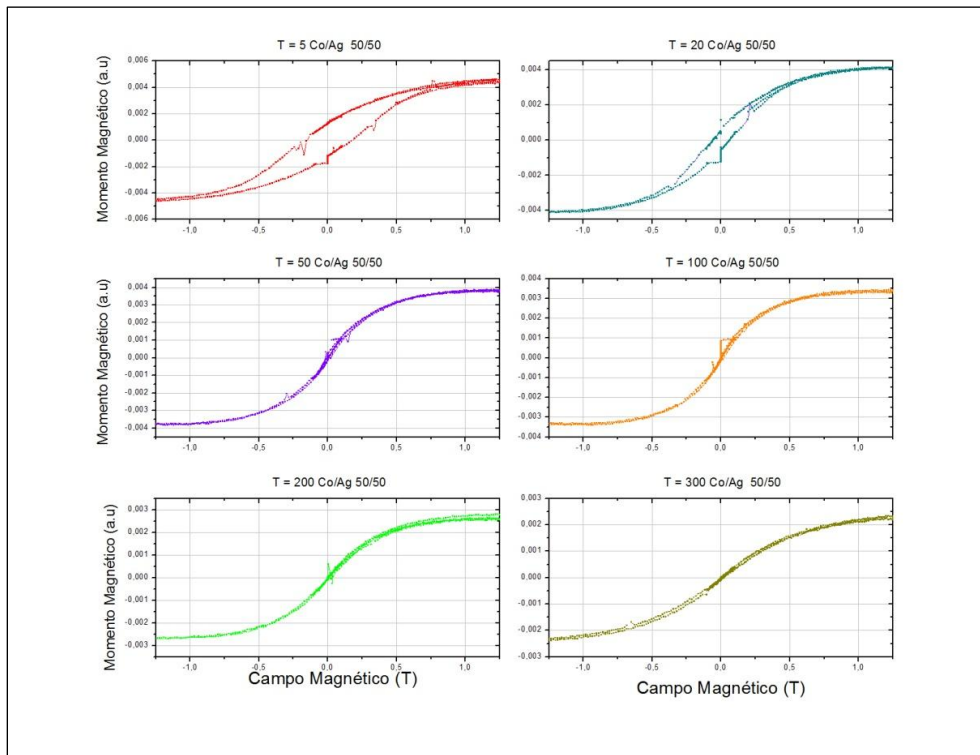


Figura.23- Curva de M-H para película de Co/Ag: 50/50

En la muestra de Co/Ag: 100/50 (figura 24) la coercividad es visible hasta los 200 K. Esto significa que la temperatura de bloqueo de la película delgada ha aumentado, y junto con ello, el tamaño de las partículas de Co en la matriz de Ag.

Es posible apreciar de las curvas de M-H de las figuras 23 y 24 que ambas muestras corresponde a sistemas magnéticos granulares, sin embargo el tamaño de las partículas de Co difieren, siendo de mayor tamaño en la muestra de Co/Ag: 100/50. A 300 K, la muestra de Co/Ag: 100/50 es más vertical y satura a campos menores que para la muestra Co/Ag: 50/50. Esto indica una mayor sensibilidad al campo magnético, lo cual se traduce en un mayor efecto GMR para la muestra Co/Ag: 100/50.

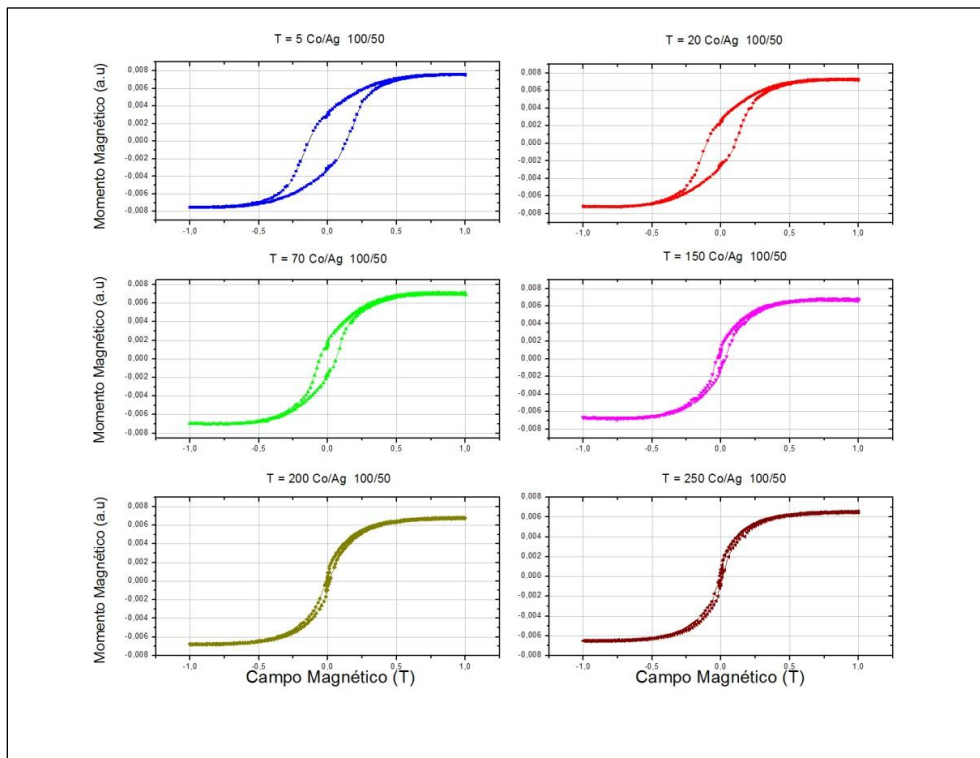


Figura.24- Curva de M-H para película de Co/Ag: 100/50

En las otras dos muestras (figuras 25 y 26) se observa coercividad a temperatura ambiente, lo cual indica que la cantidad de Co aumenta hasta un punto tal que comienza a formar películas continuas, en lugar de nanopartículas de Co, y la plata pasa a ser discontinua. Esto explica porque el efecto GMR disminuye cuando se aumenta la concentración de Co, producto de altas potencias relativas del cañón del sputtering; ya que el efecto GMR se observa en películas donde hay un metal no-magnético con nanopartículas magnéticas, y no en una película magnética con impurezas no magnética.

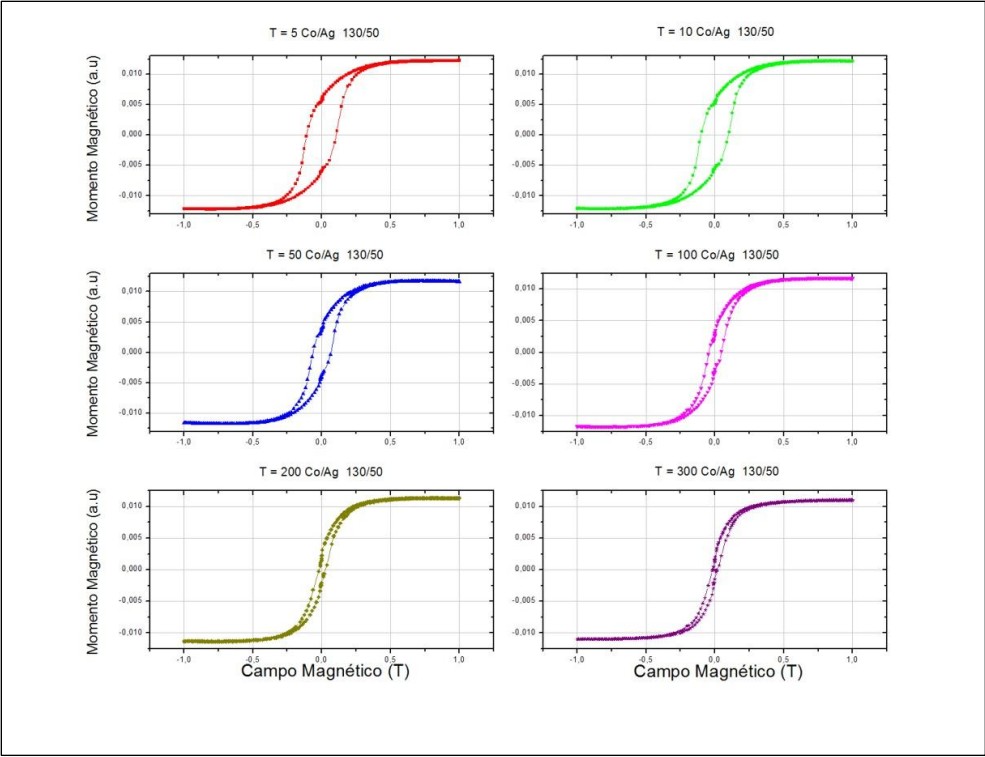


Figura.25- Curva de M-H para película de Co/Ag: 130/50

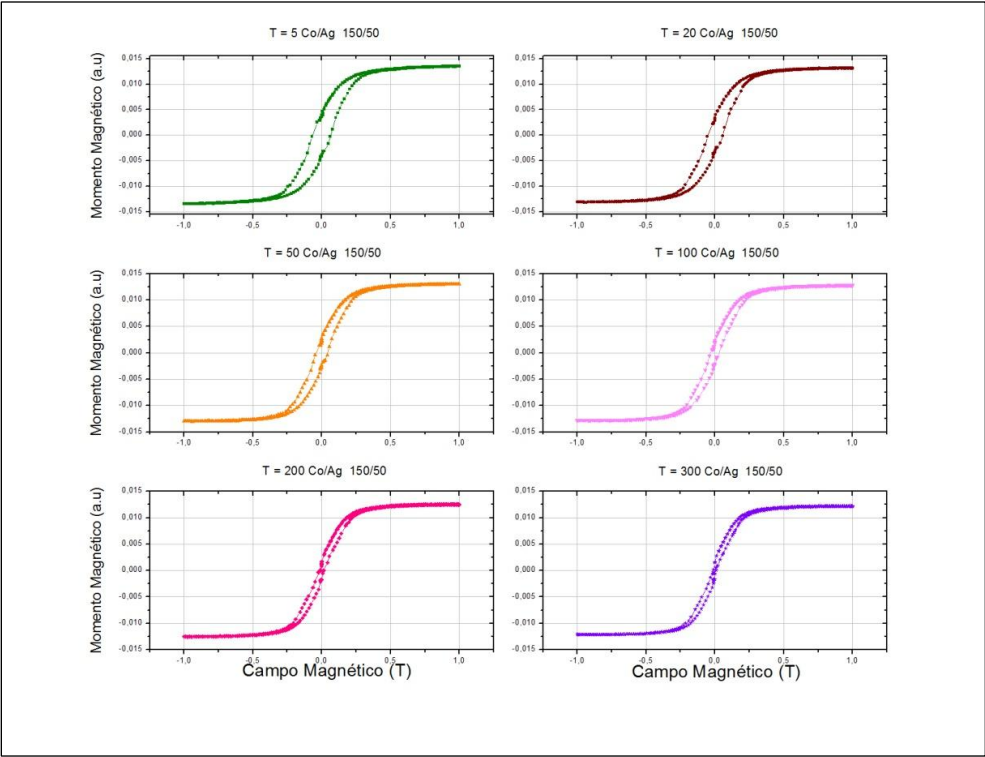


Figura.26- Curva de M-H para película de Co/Ag: 150/50

Las curvas de coercitividad en función de la temperatura (figura 27) muestran como disminuye el campo coercitivo  $H_c$  de las películas delgadas a medida que aumenta la temperatura. Esta caída es muy abrupta para Co/Ag: 50/50 y más suave para las otras muestras con una concentración más elevada de Co. En películas casi-continuas de Co se espera que la coercitividad no varíe tan abruptamente con la temperatura. Por otro lado, en sistemas granulares con partículas magnéticas del orden de los nanómetros se espera una variación abrupta cerca de la temperatura de bloqueo. Este comportamiento está en acuerdo con la idea de que para bajas potencias relativas del cañón del sputtering (que contiene el target de Co), se tienen pequeñas nanopartículas de Co y el tamaño de estas aumenta conforme aumenta la potencia del cañón. Sin embargo, si se aumenta la potencia del cañón por sobre los 100 W, las nanopartículas de Co pasan a ser una simple película continua, perdiéndose así el carácter granular de la película delgada y obteniéndose así valores muy bajos de efecto GMR.

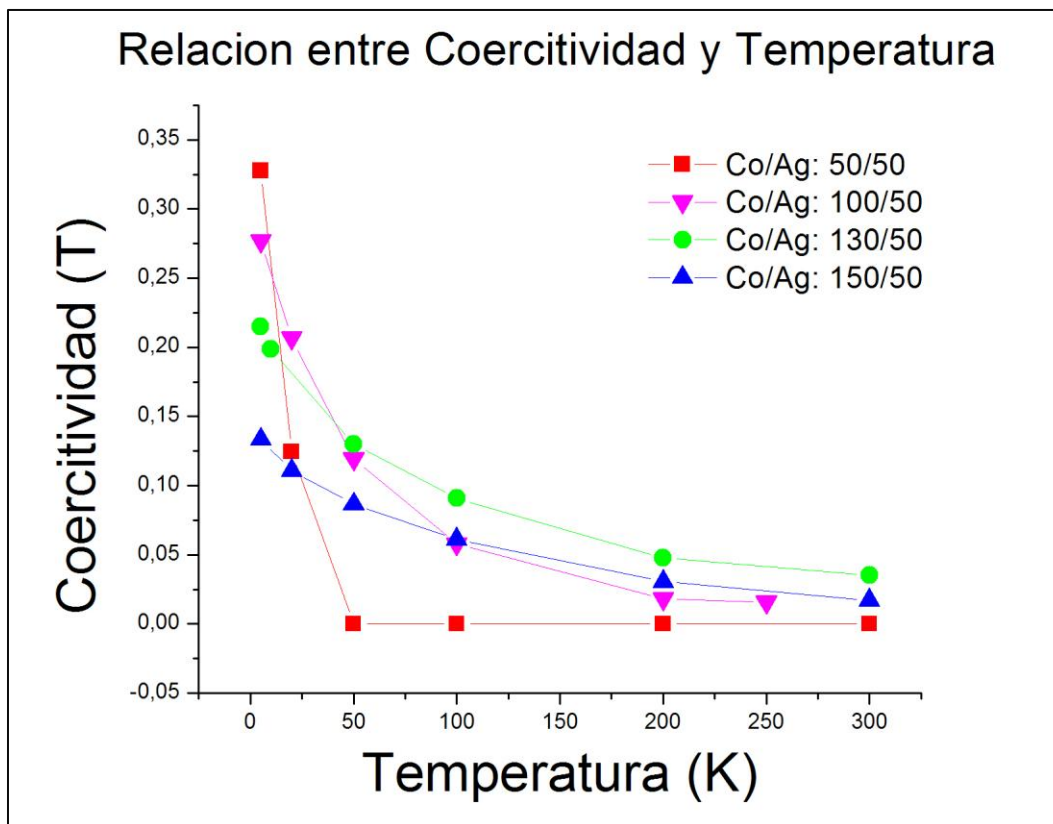


Figura.27- Curva de  $H_c$ -T para las distintas películas delgadas.

## 5. Conclusiones

### 5.2. Conclusiones Preliminares.

La idea principal de este trabajo de tesis, era estudiar la factibilidad de síntesis de películas delgadas mediante un método alternativo a la ya conocida técnica de multicapas metálicas. En este contexto, se logró sintetizar mediante co-sputtering películas delgadas de materiales magnéticos con carácter granular. Además, se mostro que dichas películas presentaban magneto resistencia gigante y se estudió como las concentraciones relativas de los metales que conformaban dicha película afectaban la magnitud de este efecto.

Como se mostró en la caracterización eléctrica, cuando la cantidad de Ag es muy elevada el efecto de magneto resistencia comienza a decaer. Por otro lado, si la concentración de Co es muy elevada, las propiedades de transporte tienden a ser como las de Co normal. Se encontró que las concentraciones relativas que optimizan el efecto de magneto resistencia en estas películas son de 33,3% de Co y 66,6% de Ag, obteniéndose así una variación porcentual máxima en la resistencia eléctrica de un 16%.

Esta variación porcentual máxima de un 16%, es un valor bastante superior a lo obtenido para películas delgadas sintetizadas por otros métodos, como electrodeposición <sup>[32,33]</sup> o multicapas metálicas <sup>[6]</sup>, ya que con dichos métodos lo máximo que se alcanzó, a temperatura ambiente, no fue mayor a un 7%. Esto es una clara evidencia de que sintetizar este tipo de materiales mediante co-sputtering es tremendamente más eficiente que los otros métodos mencionados anteriormente.

Analizando las curvas de MxH vemos que a medida que la concentración de Co aumenta, pasamos de un sistemas en el cual se tienen nanopartículas de Co en una matriz de Ag, a un sistema en el cual las concentraciones tanto de Co como de Ag son similares, perdiéndose así las nanopartículas de Co y teniendo una simple aleación de Co-Ag. Esto hace que la película delgada ya no sea un material magnético granular y por ende la magneto resistencia de la película decrece.

Para finalizar, es posible afirmar que se halló un método de síntesis bastante eficiente y bajo en costo para este tipo de sistemas magnéticos granulares, los cuales pueden llegar a presentar una gran variación porcentual en su resistencia eléctrica a temperatura ambiente. El camino que seguirá esta investigación, es el desarrollo de un método que permita convertir este material granular en una solución acuosa, la cual pueda ser adherida a cualquier superficie, y dotar de

magneto resistencia eléctrica a dicha superficie. Dichas superficies pueden ser tan delgadas como una hoja de papel, lo cual abre el desarrollo de esta aplicación al campo de la electrónica imprimible <sup>[36]</sup>.

## **5.2. Desarrollo de la Tinta Conductora.**

Como se planteó en la introducción de este trabajo de tesis, la meta es lograr sintetizar una solución acuosa, la cual presente la propiedad de magneto resistencia gigante. Para hacer esto, se usa el material de las películas como soluto y como solvente metacrilato de metilo diluido en metil-isobutil-cetona .Esta solución acuosa puede ser usada como tinta para diversas aplicaciones dentro del creciente campo de la electrónica imprimible.

Sin embargo, debido a diversos problemas técnicos surgidos en el desarrollo de este trabajo, no fue posible desarrollar esta solución dentro de los plazos establecidos. Aún así, el desarrollo de esta tinta es un trabajo que está actualmente en desarrollo, bajo la supervisión de expertos en el área de polímeros del departamento de Química y Biología, de la Universidad de Santiago de Chile. La idea es poder presentar los resultados del desarrollo de la tinta en la presentación de defensa de este trabajo de tesis.

## Referencias

- [1] *The Discovery of Giant Magnetoresistance*, The Royal Swedish Academy of Sciences, (2007).
- [2] E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, *Perspectives of Giant Magnetoresistance*, (2001).
- [3] A. C. Arias , J. D. MacKenzie , I. McCulloch , J. Rivnay , A. Salleo , Chem. Rev. 2010 , 110 , 3 .
- [4] C. Yan , L. Nikolova , A. Dadvand , C. Harnagea , A. Sarkissian , D. F. Perepichka , D. Xue , F. Rosei , Adv. Mater. 2010 , 22 , 1741 .
- [5] L. Torsi , G. M. Farinola , F. Marinelli , M. C. Tanese , O. H. Omar , L. Valli , F. Babudri , F. Palmisano , P. G. Zambonin , F. Naso , Nat.Mater. 2008 , 7 , 412 .
- [6] D. Karnaushenko, D. Makarov, C. Yan, R. Streubel, O. Schmidt, Adv. Mater., 24, 4518-4522 (2012).
- [7] David J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics 3th ed.* , Prentice-Hall, (1999).
- [8] Raymond A. Serway, Jonh W. Jewett, *Física para Ciencias e Ingeniería 6th ed.Vol.2*, Thomson, (2006).
- [9] E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, J.A Jimenez, Journal of Alloys and Compounds, 586, S301-S304 (2014).
- [10] O.Gomonay, S. Kondovych, V. Loktev, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 354, 125–135, (2014).
- [11] A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, A.P. Kiselev, V. Zhukova, R. Varga, A. Zhukov, Intermetallics, 43, 60-64 (2013).
- [12] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics 8th ed.*, Wiley (2008)
- [13] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics 1th ed.* ,Brooks Cole (1976).
- [14] N. Spalding, *Magnetic Materials*, Cambrige University Press, (2003).
- [15] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J- Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 167-181, (2003).
- [16] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M Vargas, J.C Denardin, J. Nanosci. Nanotechnol, Vol.8, No. 6 (2008).



- [17] Aharoni, Amikam. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press (1996).
- [18] W. F. Brown, *Phys. Rev.* 130, 1677–1686, (1963).
- [19] Janice Nickel, *Magnetoresistance Overview*, HPL-95-60, (1995).
- [20] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* Vol 61. Num. 21, (1998).
- [21] Berkowitz AE, Mitchell JR, Carey MJ, Young AP, Zhang S, et al., *Phys. Rev. Lett.* 68: 3745, (1992).
- [22] Xiao JQ, Jiang JS, Chien CL *Phys. Rev. Lett.* 68: 3749, (1992).
- [23] *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 25: 357-388 (1995)
- [24] Parkin SSP, Farrow RF, Rabedeau TA, Marks RF, Harp GR, et al. , *Eur. Phys. Lett.* 22: 455 (1993).
- [25] J.M. Daughton, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192, 334-342, (1999).
- [26] Cándid Reig, María-Dolores Cubells-Beltrán and Diego Ramírez Muñoz, *Open Acces Sensors*, 9, 7919-7942, (2009).
- [27] K. INOMATA, *Journal of Electroceramics* 2:4, 283-293, (1998).
- [28] Jesús Miguel Sanchez, *Deposición de Capas Constituyentes de Estructuras Multicapa con Funciones Controlables Eléctricamente*, Universidad de Zaragoza, (2006).
- [29] Gyana R. Pattanaik, Dinesh K. Pandya, Subhash C. Kashyap, *Journal of Alloys and Compounds* 326, 260–264, (2001).
- [30] Dinesh Kumar, Sujeet Chaudhary, and Dinesh K. Pandya, *Journal of Applied Physics* 112, 083924, (2012).
- [31] E.Y. Tsybal and D.G. Pettifor, Giant magnetoresistance in magnetic metallic multilayers, Department of Materials, University of Oxford, UK.
- [32] Jose Garcia-Torres, Elisa Vallés, Elvira Gómez, *Materials Letters* 65, 1865–1867, (2011).
- [33] S. Kenane, J. Voiron, N. Benbrahim, E. Chainet, F. Robaut, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 297, 99–106, (2006).
- [34] L. J. van der Pauw, *Phi. Res. Rep.*, 13, 1-9, (1958).

[35] L. J. van der Pauw, *Phi. Tech. Rev.*, 20, 220-224, (1958).

[36] <http://www.uk-cpi.com/printable-electronics/>