

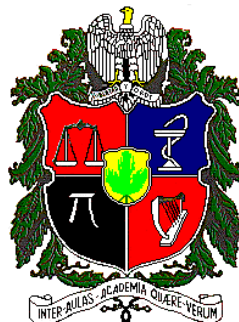
**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ POR MEDIO DE PULVERIZACIÓN
CATÓDICA (SPUTTERING) A PRESIONES ALTAS DE OXÍGENO**

JUAN FERNANDO MONTOYA CARVAJAL

Trabajo presentado como requisito
parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería – Ingeniería de Materiales y Procesos

DIRECTOR:

Dr. rer. nat OSWALDO MORÁN CAMPAÑA



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLIN
FACULTAD DE MINAS
ANTIOQUIA
MEDELLÍN, 2010**

Tabla de contenido

I.	Lista de Figuras	5
II.	Abstract	6
1.	Introducción	7
2.	Estado del arte	10
2.1.	Breve marco teórico de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	10
2.2.	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Policristalino	11
2.2.1.	Síntesis de de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	11
2.2.2.	Estructura de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	12
2.2.3.	Propiedades eléctricas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	13
2.2.4.	Propiedades magnéticas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	14
2.3.	Formación de películas delgadas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	15
3.	Crecimiento de Película delgada	16
3.1.	Crecimiento de película	16
3.2.	Defectos en películas	17
3.2.1.	Técnica de deposición	18
3.2.2.	Tipo de crecimiento	18
3.2.3.	Tipo de sustrato	19
3.3.	Sustrato empleado para el crecimiento de películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	20
3.4.	Técnica de Crecimiento: Pulverización Catódica	20
3.4.1.	Crecimiento y Optimización de películas delgadas mediante pulverización catódica	22
3.4.1.1.	Influencia del gas inerte en la descarga.	23
3.4.1.2.	Influencia de la energía de las partículas desprendidas.	23
3.4.1.3.	Papel del bombardeo de partículas cargadas y energéticas.	23
3.4.1.4.	Influencia de la temperatura del sustrato.	24
3.5.	Crecimiento y defectos en Películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	24
4.	Procedimiento Experimental	26
4.1.	Preparación de muestra	26
4.1.1.	Obtención de Polvo	26
4.1.2.	Preparación de blanco	26

	4
4.2. Montaje para deposición	26
4.3. Caracterización estructural	27
4.4. Caracterización morfológica	27
4.5. Caracterización magnética	27
4.6. Caracterización eléctrica	28
4.7. Caracterización óptica	29
5. Análisis de Resultados	30
5.1. Caracterización morfológica	30
5.2. Caracterización estructural	30
5.3. Caracterización eléctrica	32
5.4. Caracterización magnética	34
5.5. Caracterización óptica	37
6. Conclusiones	42
7. Bibliografía	43

I. Lista de Figuras

FIGURA 1: ESTRUCTURA DE LA COBALTITA $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ MOSTRANDO LOCALIZACIONES POSIBLES DE ÁTOMOS DE OXÍGENO (CÍRCULOS NEGROS PEQUEÑOS) DE ACUERDO CON EL MODELO PROPUESTO EN LA REFERENCIA REF. [8]. LA DISTANCIA DE $\sim 2 \text{ \AA}$ CORRESPONDE A LA SEPARACIÓN ENTRE LAS CAPAS TRIANGU	8
FIGURA 2: TRES TIPOS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS.....	17
FIGURA 3: ESQUEMA DEL PROCESO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA.....	22
FIGURA 4: BLANCO (PASTILLA NEGRA) FIJO EN CÁTODO DEL SISTEMA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING).....	27
FIGURA 5: ESQUEMA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL DEL SISTEMA UTILIZADO PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS.	29
FIGURA 6: EN LA FIGURA 4A SE OBSERVA UNA MICROGRAFÍA SEM DE LA PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$, DE LA CUAL SE OBSERVAN CON CLARIDAD LOS GRANOS DISTRIBUIDOS HOMOGÉNEAMENTE SOBRE EL SUTRATO. EN LA FIGURA 4B EL ESPECTRO EDS MUESTRA LA PRESENCIA ÚNICAMENTE DE LOS ÁTOMOS QUE COMPONEN LA COBALTITA $YBaCo_4O_{7+\Delta}$	30
FIGURA 7: DRX DE LA PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA SOBRE ZAFIRO CON DIRECCIÓN DE CRECIMIENTO (1012).	31
FIGURA 8: DEPENDENCIA DE LA RESISTIVIDAD $R(T)$ PARA UNA PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA EN UN SUSTRATO R- Al_2O_3 A $800 \text{ }^\circ\text{C}$ POR SPUTTERING DC. INSET: AJUSTE DE SALTO DE RANGO VARIABLE (VRH) A DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE $R(T)$ EN EL RANGO DE TEMPERATURA $300\text{-}120 \text{ K}$	33
FIGURA 9: MEDIDA DE LA RESISTENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA SIN CAMPO Y BAJO LA APLICACIÓN DE CAMPOS MAGNÉTICOS DE 0 Y 3 T . EN EL INSET SE OBSERVA LA MAGNETORRESISTENCIA DE PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA EN SUSTRATO R- Al_2O_3 A UN CAMPO DE 5 T APLICADO PERPENDICULARMENTE AL PLANO DE LA PELÍCULA.	34
FIGURA 10: DEPENDENCIA DE LA MAGNETIZACIÓN CON EL CAMPO DE UNA PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$, CRECIDA SOBRE SUSTRATO DE ZAFIRO EN LA DIRECCIÓN R (1012) A 300 K (PANEL PRINCIPAL) Y 5 K (RECUADRO). EL CAMPO FUE APLICADO DE FORMA PARALELA AL PLANO DE LA PELÍCULA.	37
FIGURA 11: . CURVA DE DISPERSIÓN RAMAN DE PELÍCULA DELGADA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA EN SUSTRATO DE ZAFIRO CRECIDO EN LA DIRECCIÓN R (1012)	39
FIGURA 12: MEDIDAS DE TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA EN PELÍCULA DELGADA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA EN SUSTRATO DE SAFIRO R (1012) POR TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC A $850 \text{ }^\circ\text{C}$	40
FIGURA 13: $((\alpha H V d)^2)$ COMO UNA FUNCIÓN DE LA ENERGÍA DEL FOTÓN PARA UNA PELÍCULA DE $YBaCo_4O_{7+\Delta}$ CRECIDA SOBRE SUSTRATO DE ZAFIRO EN LA DIRECCIÓN R A UNA TEMPERATURA DE $850 \text{ }^\circ\text{C}$. LAS LÍNEAS SÓLIDAS REPRESENTAN LA PARTE RECTA DE LA CURVA Y SE EMPLEÓ PARA CALCULAR EL ANCHO DE LA BANDA EG. RECUADRO: DATOS EN EL RANGO $1\text{-}4 \text{ eV}$	41

II. Abstract

The successful growth of thin films of the novel cobaltite $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ by dc sputtering technique at high oxygen pressure onto r (1012) sapphire substrates is reported. The films were characterized after their structural, morphological, electrical, magnetic and optic properties. X-ray diffraction analysis showed a rather textured growth on the r-sapphire substrates. Despite the high growth temperature (850 °C) no indication of interface reaction (formation of BaAlO_4 or Y_2O_3) was detected. Measurements of the resistivity as a function of the temperature revealed a semiconductorlike character of the as grown films. No indication of possible transitions was observed in the temperature range 300-50 K. The electronic transport mechanism seemed to be dominated by Mott variable range hopping (VRH) conduction. Fitting the VRH model to the experimental data allowed for estimating the density of states of the material at the Fermi level $N(E_F)$. The resistivity measured in magnetic fields as strong as 5 T increased notably and positive magnetoresistance values as high as ~60 % at 100 K were obtained. Magnetization measurements showed well defined hysteresis loops at 300 K and 5 K. Nevertheless, the calculate values of the magnetization resulted to be too small for the ferro- or ferrimagnetic states. Raman spectra, in turn, allowed for identifying bands associated with vibrating modes of CoO_4 and YO_6 in tetrahedral and octahedral configuration, respectively. Additional bands which seemed to stem from Co ions in octahedral configuration were also clearly identified. Finally, measurements of transmittance and reflectance showed intense activity of the films in the infrared region with two well defined energy gaps at 3.7 and 2.2 eV.

1. Introducción

El descubrimiento reciente de la magnetorresistencia colosal (CMR) en manganitas y cobaltitas tipo perovskita ha despertado un gran interés en los óxidos de metales de transición de valencia mezclada [1]. En particular, la transición de estados de espín en perovskitas de cobalto inducida por temperatura y dopaje de portadores de carga es un fenómeno inusual y controversialmente discutido. Las fases de óxido que contienen cobalto atraen considerable atención debido a sus invaluables propiedades, incluyendo la presencia de un alto nivel de oxígeno iónico y de conductividad electrónica [2,3]. Además, estos compuestos muestran una actividad electro catalítica y catalítica alta [4], ordenamiento magnético [5,6] y el fenómeno de superconductividad. Por tanto, la búsqueda de nuevos materiales basados en óxidos de Co que posean las características mencionadas reviste gran importancia tecnológica. Recientemente, una nueva clase de óxidos complejos con la estequiometría $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ (Ln= lantánido o Y) fue sintetizado [7,8]. La estructura cristalina fue reportada inicialmente para $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$ [7] y resultó ser similar a la estructura hexagonal del compuesto $\text{Ba}_2\text{Er}_2\text{Zn}_8\text{O}_{13}$ [9]. Esta red compromete capas formadas por dos diferentes tipos de tetrahedros de cobalto-oxígeno $(\text{Co}_1)\text{O}_4$ y $(\text{Co}_2)\text{O}_4$, los cuales están conectados por las esquinas y caracterizados por diferentes longitudes de enlace. Tal característica facilita el ordenamiento real de los cationes de cobalto en diferentes estados de oxidación [7]. De otro lado, los compuestos $\text{LBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, donde L=Tb, Dy, Ho (Y), Er, Yb o Ln, también han atraído la atención debido a su capacidad de absorción y desorción de oxígeno por debajo de 400 °C con δ variando en el rango $0 < \delta < 1.5$ [10]. En el compuesto estequiométrico ($\delta=0$), los cationes de Co ocupan dos diferentes sitios cristalográficos de tal manera que la estructura es descrita de forma adecuada como un apilamiento 1:1 de capas tetraedrales, siendo algunas de ellas tipo kagome y otras triangulares como lo muestra la figura 1 [8,11-13].

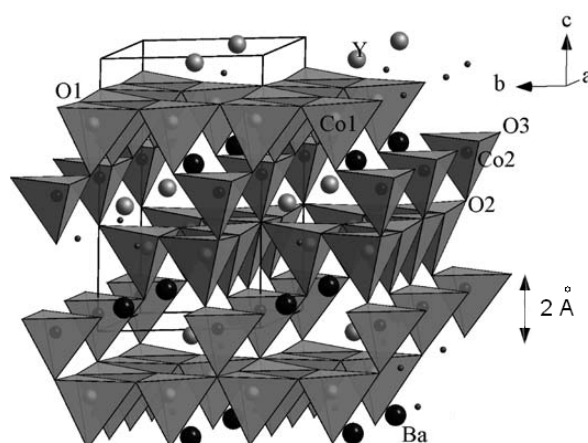


Figura 1: Estructura de la cobaltita YBaCo₄O₇ mostrando localizaciones posibles de átomos de oxígeno (círculos negros pequeños) de acuerdo con el modelo propuesto en la referencia Ref. [8]. La distancia de ~2 Å corresponde a la separación entre las capas triangu

Un aspecto muy interesante de las cobaltitas tipo LBaCo₄O_{7+δ} es su gran capacidad para absorber y desorber oxígeno que las hace potencialmente atractivas para aplicaciones en el campo de sensores. Estudios recientes de la estequiometría de oxígeno en la fase 114 revelaron que estos compuestos pueden presentar valores de oxígeno no estequiométrico muy grandes. Se demostró que el contenido de oxígeno en la fase 114 puede variar entre O₇ y O_{8.5} [10], es decir, el estado de oxidación del Co varía entre $\nu_{Co}=2.25$ y $\nu_{Co}=3$. De acuerdo a estudios realizados en el compuesto $LnBaCo_4O_7$ ($Ln=Lu, Yb, Tm$), la fase estequiométrica O₇ es caracterizada por una transición estructural del grupo espacial $P6_3mc$ al grupo $Cmc2$ con una temperatura característica (T_S) incrementándose de 165 K ($Ln=Lu$) hasta 230 K ($Ln=Tm$) en la medida como el radio iónico del elemento lantánido Ln^{3+} decrece [12]. Esta transición es acompañada por un cambio marcado en la resistencia eléctrica. El origen de este comportamiento no es claro aún. Algunos autores especulan que esta transición es causada por la tendencia del sistema a optimizar el enlace de Ba²⁺, el cual es fuertemente desligado en la fase de temperatura alta [13]. Otros autores argumentan que la transición puede deberse a un ordenamiento parcial de carga de Co²⁺ y Co³⁺ en los sitios con estructura tipo Kagomé (Co²⁺) y triangular (Co³⁺) [12]. La estructura magnética de YBaCo₄O₇ fue estudiada recientemente por medio de difracción de neutrones [14]. Estos análisis mostraron que el sistema sufre un ordenamiento magnético de largo alcance tipo antiferromagnético por debajo de 110 K. Adicionalmente, el sistema mostró dispersión magnética difusa en un rango de

temperatura comprendido entre la temperatura de Neel T_N y la transición estructural a 313 K. De otro lado, estudios del compuesto $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$ mostraron que este sufre una transición estructural de una configuración trigonal ($P31c$) a una ortorrómbica ($Pbn2_1$) por encima y por debajo de ~ 175 K acompañada de un ordenamiento magnético de rango largo tipo antiferromagnético por debajo de $T_N \sim 80$ K [13]. Mediciones de las dependencias de la magnetización y de la resistividad con la temperatura [$M(T)$, $\rho(T)$] efectuadas sobre muestras con contenido de oxígeno estequiométrico e hiperstequiométrico mostraron que la transición de fase estructural fue suprimida en la muestra rica en oxígeno. Este resultado demostró la sensibilidad de esta transición al contenido de oxígeno en la red lo cual está en correlación directa con la valencia de Co.

2. Estado del arte

2.1. Breve marco teórico de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

Óxidos de metales de transición (TMOs) han sido investigados intensamente en las últimas décadas debido a la multitud de propiedades encontradas en ellos como superconductividad y magnetorresistencia colosal (CMR). Compuestos TMO con propiedades interesantes aunque complejas fueron descubiertos recientemente, de los cuales los semiconductores magnéticos diluidos [15] y ferroeléctricos magnéticos [16] se vislumbran como sistemas con un gran potencial tecnológico. Las fuertes correlaciones eléctricas y magnéticas en estos TMOs se entienden parcialmente. Entre los mecanismos más aceptados para describir la interacción TM-TM se encuentran: intercambio directo, superintercambio, doble intercambio, etc. En el presente, la mayoría de investigaciones en este campo están enfocadas hacia estructuras tipo perovskita, frecuentemente denotadas como ATMO_3 (A=tierra rara o metal alcalinotérreo). Este hecho es debido en gran parte a la relativa simplicidad de estos compuestos en el sentido que ellos poseen simetría alta, celda unitaria pequeña. Además, el solapamiento orbital TM-O-TM es próximo al ideal para interacciones magnéticas. Sin embargo, comportamiento magnético interesante puede ser encontrado también en otro tipo de estructuras como las espinelas [17] o pirocloros [18]. En estas estructuras, frustración geométrica, es decir unidades triangulares o tetraedrales de espines magnéticos antiparalelos, es encontrada. Las propiedades de estos sistemas pueden describirse dentro del contexto general del comportamiento de sistemas antiferromagnéticos desordenados, vidrios de espín, o superparamagnéticos (formación de clusters de unidades magnéticas). El comportamiento magnético del compuesto es complejo y muestra características similares a las mostradas por sistemas de vidrio de espín [19]. Para el estudio de las interacciones magnéticas es importante que efectos extrínsecos provenientes, por ejemplo, de impurezas o interfaces, puedan obviarse. En este sentido, monocristales de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ facilitarían un estudio riguroso de las propiedades intrínsecas del material. Esto no significa necesariamente que el estudio de las propiedades extrínsecas de este compuesto como el efecto de impurezas o

de contenido de oxígeno hiperestequiométrico deba descartarse o relegarse a un segundo plano. Es de recordar que la obtención de monocristales es, en general, un proceso difícil que requiere condiciones especiales para su crecimiento. De otro lado, la obtención de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ en forma de película delgada representa una alternativa para el estudio de las propiedades intrínsecas del material. Sin embargo, la dificultad para obtener un sustrato apropiado que permita el crecimiento epitaxial de la cobaltita lleva a resultados que difícilmente serían comparables con aquellos obtenidos en monocristales debido a la presencia de interfaces y fronteras de grano. A pesar de esto, la fabricación de películas delgadas del material ofrece la posibilidad de estudiar el material en una forma diferente a la que se realiza en muestras volumétricas debido a la reducción de la dimensionalidad. De otro lado, la posibilidad de depositar películas delgadas de esta cobaltita abre un abanico de aplicaciones tecnológicas potenciales donde la disposición del material en forma de capas delgadas se vuelve indispensable. Entre estas se encuentran los dispositivos electroquímicos como cátodos para celdas de combustión de estado sólido, membranas para separación de oxígeno y varios sensores. Estos aspectos técnicos se basan en la conductividad iónica y electrónica alta y las propiedades catalíticas y electrocatalíticas que presentan compuestos conteniendo cobalto. De esta manera, la búsqueda de nuevos materiales basados en cobalto y la investigación de sus propiedades físicas y químicas es un problema de importancia en ciencia de materiales. A estos materiales pertenece la nueva clase de cobaltitas $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}$).

2.2. $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ Policristalino

2.2.1. Síntesis de de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

El método más común para la obtención de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ policristalino es el método de reacción en estado sólido. La síntesis del producto se basa en una serie de reacciones a temperaturas altas (>900 °C) de mezclas sólidas preparadas de forma sistemática. Generalmente, los precursores utilizados en la mezcla para la obtención de la solución, previa al tratamiento térmico, son óxido de itrio (Y_2O_3), carbonato de bario (BaCO_3), y óxido de cobalto (Co_3O_4). Alternativamente se puede emplear nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] en lugar del óxido de cobalto. En la preparación de las muestras

reportadas en el presente trabajo se emplearon los reactivos Y_2O_3 , $Ba(CH_3COO)_2$ (acetato de bario) y Co_2O_3 . Los tratamientos térmicos empleados para la obtención de $YBaCo_4O_{7+\delta}$ en forma policristalina contemplan calentamientos del material por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Concretamente, la mezcla es tratada a una temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas. El tratamiento térmico a temperatura alta y los tiempos prolongados de calcinación son necesarios para obtener la fase correcta correspondiente a la estequiometría elegida. Este proceso se denomina calcinación, en donde las partículas coalescen por difusión en estado sólido a temperaturas altas pero siempre por debajo del punto de fusión del compuesto. Durante el proceso, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas lo cual conduce al enlace químico y de aquí a la formación de la estructura cristalina deseada.

2.2.2. Estructura de la cobaltita $YBaCo_4O_{7+\delta}$

La estructura cristalina de los compuestos R-114 fue determinada por medio de difracción de neutrones [7]. Los compuestos R-114 son isoestructurales con $Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$ que posee simetría hexagonal [9]. La estructura de $YBaCo_4O_{7+\delta}$ es mostrada en la figura 1. La estructura cristalina es descrita de forma aproximada en el grupo espacial $P6_3mc$ con $a = 6.2982\text{ \AA}$ y $c = 10.2467\text{ \AA}$. El compuesto posee estructura en forma de capas siendo estas formadas por capas de tres tetraedros de CoO_4 (Co_2 , $d_{Co-O} = 1.932\text{ \AA}$) alternados con capas de un tetraedro de CoO_4 (Co_1 , $d_{Co-O} = 1.876\text{ \AA}$) y un octaedro de YO_6 . Esta última capa alberga, en un espacio amplio, a un catión de Ba el cual está rodeado por diez vecinos. Todos los poliedros comparten las esquinas para formar una red tridimensional como lo muestra la figura 1. Incidentalmente, materiales cuyas subredes están compuestas de tetraedros que comparten sus esquinas como el caso de espinelas o pirocloros o compuestos del tipo $SrCr_{9x}Ga_{12-9x}O_{19}$ son imanes geoméricamente frustrados [20]. El modelo estructural de los tetraedros bidimensionales de CoO_4 compartiendo las esquinas (red tipo kagome) y ligados por capas triangulares de CoO_4 a lo largo del eje c genera una estructura similar a la del pirocloro. La única diferencia es que las capas triangulares en los pirocloros están dispuestas a lo largo de la dirección [111] de la red cúbica, mientras que en los compuestos R-114, estas están orientadas a lo largo de la dirección [001] en la red

hexagonal [20]. De otro lado, se conoce que interacciones de intercambio entre espines en sistemas frustrados geoméricamente son tales que, dependiendo de la especie de tierra rara, es posible observar un espectro amplio de estados fundamentales. Entre estos estados se cuentan el vidrio de espín o líquido de espín como es el caso de titanio o pirocloros de tierras raras basados en estaño [21].

2.2.3. Propiedades eléctricas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

Óxidos basados en cobalto muestran valores de potencia termoeléctrica grandes, lo cual está relacionado, probablemente, con su estructura en capas y con la presencia de valencias mezcladas de Co [22]. Compuestos R-114 son semiconductores a temperatura ambiente con una resistividad entre 1-10 Ωcm y energías de activación (derivadas de la dependencia de la resistividad con la temperatura) entre 0.1-0.15 eV. Aunque el carácter semiconductor de la fase 114 (desde temperaturas bajas hasta altas) fue establecido en varios reportes, estudios detallados del mecanismo de transporte electrónico en este tipo de materiales son escasos aún. Varios modelos fueron propuestos para describir la dependencia de la resistividad con la temperatura. Una aproximación es el modelo de salto de rango variable (variable range hopping. VRH) propuesto por Mott [23] el cual describe la localización de portadores de carga inducida por desorden. Este modelo se basa en el hecho que los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi son generalmente localizados [23]. Debido a que los estados localizados no transportan corriente en el límite termodinámico, la conductividad involucrando estados localizados tiene lugar por medio de transiciones de electrons de estados ocupados a estados vecinos desocupados con la ayuda de fonones [24].

Pocos autores han reportado resultados de las propiedades eléctricas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, debido a la complejidad del sistema. Uno de los análisis más importantes, lo realizó Tshipis, en el cual se hizo un estudio de la resistividad y termopotencia, ambos en función de la temperatura, el tiempo y la presión parcial de oxígeno [25]. De los reportes se puede concluir que en esta cobaltita se presenta una clara dependencia entre el nivel de mezcla de oxígeno iónico y las propiedades eléctricas; ya que la disminución de oxígeno implica un aumento en el coeficiente Seebeck y en la resistividad eléctrica. A partir de las medidas de termopotencia se considera una conducción electrónica tipo

p, dado al valor positivo del coeficiente Seebeck. Las transiciones estructurales en la cobaltita influyen en las propiedades eléctricas, ya que cuando varían los niveles de oxígeno en la cobaltita se producen cambios en la conductividad electrónica [26].

2.2.4. Propiedades magnéticas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

El extraño comportamiento magnético en la cobaltita ha atraído en los últimos años mucha atención por parte de los investigadores, básicamente por sus posibles aplicaciones en nueva tecnología (espintrónica).

Se han obtenido importantes resultados, en los cuales se han mostrado características de relevancia para el estudio magnético de esta cobaltita. De estos reportes, se ha podido analizar que se presenta una transición desde un estado antiferromagnético a un estado paramagnético (en donde se reporta el cumplimiento de la ley Curie Weiss) aproximadamente entre 40 y 66 K. De acuerdo a la diferencia en medidas ZFC y FC a temperaturas inferiores a 66 K, se evidencia gran anisotropía magnética (de este material se interpreta un comportamiento spin-glass con un ferrimagnetismo débil). Los átomos de cobalto pueden adoptar diferentes estados de spin a partir de variaciones en campos magnéticos o a partir de variaciones en la temperatura [25]. La coexistencia de una transición de la resistividad, susceptibilidad y coeficiente Seebeck (aproximadamente 300 K) muestra la fuerte correlación entre carga, espín y la interacción de orbital con la red de la cobaltita. La configuración electrónica de los iones determina las propiedades magnéticas, los estados de carga y la simetría del campo cristalino [26].

A una temperatura de 4.2 K se presenta histéresis en el sistema, pero los valores de magnetización son pequeños para ser ferri o ferromagnético, en donde el alto valor de la magnetización se asocia a la gran cantidad de átomos de cobalto con valencia 3+. Esto sugiere un superintercambio entre los átomos de cobalto [25].

A altas temperaturas el sistema es descrito por un paramagnetismo cooperativo, signo de la frustración magnética de este sistema. Además, la magnetización en planos triangulares es mayor que en planos tipo Kagomé, revelando una gran cantidad de espines que permanecen desordenados a temperaturas bajas. El momento magnético sugiere una reorientación entre 30 y 60K correlacionándolo con un mínimo en la susceptibilidad inversa. En el calentamiento se produce una desviación de la dirección

de spines, convirtiéndose más pronunciado con una tendencia a la saturación a 60K [27].

2.3. Formación de películas delgadas de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

El estudio de características en monocristales de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ facilitarían un estudio riguroso del comportamiento y propiedades de este material. Sin embargo, la obtención de monocristales de estos compuestos es una tarea compleja que requiere de infraestructura especializada. Otra posibilidad de tener un sistema ordenado es la fabricación de película delgada. En el caso de la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ no existen reportes de la fabricación del mismo en forma de película delgada. De esta manera, el estudio sistemático de las propiedades de este compuesto en su forma cristalina generaría un aporte significativo al conocimiento tanto desde el punto de vista de ciencia básica como de ciencia de materiales.

Para la fabricación de película delgada se deben seguir procesos ampliamente conocidos dentro de esta tecnología. Como primera medida, blancos de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ deben ser producidos por medio de sinterización de la mezcla en las relaciones estequiométricas adecuadas. Luego de obtener dichos blancos, los parámetros de crecimiento de películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ como la temperatura del sustrato, presión parcial de oxígeno, distancia blanco sustrato, etc. serán optimizados. En el presente estudio, se empleó el método físico de pulverización catódica (Sputtering) para la deposición. Sustrato monocristalino de se utilizó para crecer la película delgada. La escogencia del sustrato depende de la similitud entre su parámetro de red y la del material a crecer.

3. Crecimiento de Película delgada

3.1. Crecimiento de película

Se entiende por película delgada el recubrimiento laminar, de grosor uniforme, de una superficie que constituye el soporte material denominado sustrato. Existe una gran variedad de técnicas de obtención de películas delgadas que permiten la preparación del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa. Las películas o capas se pueden clasificar según el grosor como ultrafinas, si sus espesores son del orden de 1 Å; delgadas si son del orden de 1 μm ; o gruesas, si los espesores son superiores a 1 μm [28].

El crecimiento de películas se describe básicamente por tres procesos: (1) la producción de átomos, moléculas o iones que se desprenden del blanco (target) por la pulverización, (2) transporte de las partículas del blanco al sustrato a través de un medio (generalmente gases a bajas presiones), y (3) condensación en el sustrato o reacción (química o electroquímica) de solidificación.

Las especies que se desprenden del blanco debido a la pulverización disminuyen su velocidad al ser adsorbidos en la superficie del sustrato, pero debido a que las partículas incidentes no están en equilibrio térmico inicialmente con el sustrato éstas tienden a moverse a través de la superficie, interactuando entre ellas formando cúmulos (clusters). Estos cúmulos o núcleos son termodinámicamente inestables hasta que alcanzan un tamaño crítico, que luego de ser superado, el radio promedio del núcleo se incrementa formándose una estructura estable termodinámicamente. La densidad y tamaños de los núcleos durante la nucleación dependen de la energía, velocidad de adsorción, la temperatura, topografía, entre otros parámetros. Los núcleos incrementan su tamaño tanto lateral como perpendicularmente formándose las denominadas islas, y es a partir de la coalescencia entre las islas que se establece la estructura definitiva de la película, formándose incluso defectos, tales como porosidades y dislocaciones, los cuales se generan por las discontinuidades determinadas en los límites de granos.

Dependiendo de los parámetros termodinámicos de la deposición y de la naturaleza de la superficie del sustrato, la nucleación inicial y la etapa de crecimiento puede ser

descrita como (a) tipo isla (llamado tipo Volmer-Weber), (b) tipo lámina (llamado Frank-van der Merwe), y (c) tipo mezclado (llamado tipo Stranski-Krastanov) [29]. Estos tipos de crecimientos se ilustran en la figura 1.

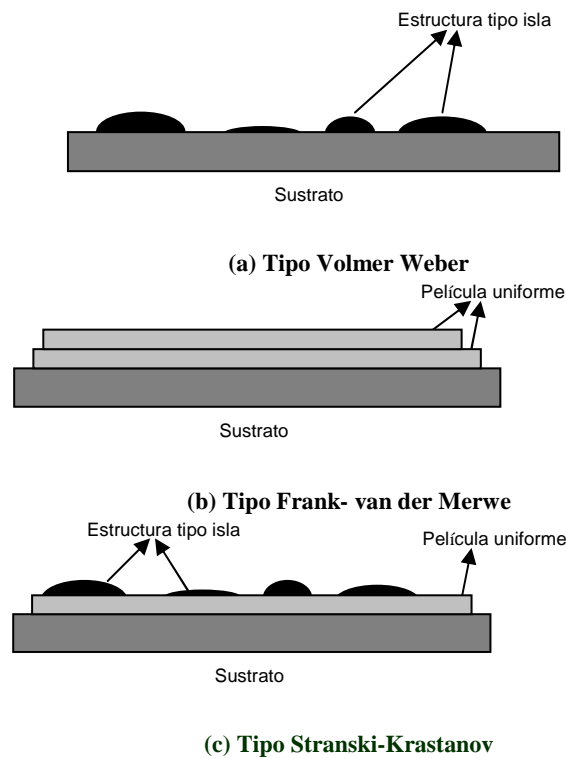


Figura 2: Tres tipos de crecimiento de películas delgadas

3.2. Defectos en películas

Generalmente los mecanismos que pueden dar lugar a la presencia de defectos en películas depositadas en sustratos cristalinos son: (1) desajustes estructurales entre película y sustrato, (2) la presencia de tensiones inherentes en películas, y (3) continuación de dislocaciones del sustrato en la película. La incoherencia cristalina induce una alta densidad de dislocaciones, pues el desacomodamiento entre la película y sustrato durante la solidificación de las capas, conduce a la presencia de tensiones en la película, debido a la diferencia entre los parámetros de red y el coeficiente de dilatación térmico entre ambas estructuras. Las diferencias estructurales inducen gran cantidad de defectos, necesariamente por el desacomodamiento de las redes, lo cual genera un estado de tensión inherente a las dislocaciones formadas en la interfase y entre los espacios interplanares de las primeras capas solidificadas.

Como es sabido, el crecimiento depende de varios parámetros y por ende la formación de defectos está ligada a éstos necesariamente.

3.2.1. Técnica de deposición

La técnica empleada para depositar la película es influye en la calidad de la película, pues el método empleado para pulverizar el blanco determina las características de crecimiento; ya que la desintegración de la muestra define la forma en que inciden las partículas sobre el sustrato, que luego de ser adsorbidas su energía cinética se mantiene con el movimiento de las partículas en la superficie, y es a partir de la movilidad de las partículas y su afinidad con el sustrato lo que permite un crecimiento de islas, por capas o columnar.

Los defectos son originado en la deposición por:

- a) Deterioros en la superficie del sustrato e impurezas, pues debido a estos defectos e imperfecciones se generan discontinuidades durante el crecimiento de la película.
- b) La tensión térmica que se presenta luego del enfriamiento de la película en el proceso de crecimiento, debido necesariamente a la diferencia entre los coeficientes de expansión de ambas estructuras. Las estructuras se contraen durante el enfriamiento y ambas estructuras oscilan en diferentes medidas durante el enfriamiento, es por ello que la energía asociado al estado de tensión contribuye al aumento de la densidad de dislocaciones.

3.2.2. Tipo de crecimiento

En el crecimiento por capas o tipo Frank-van der Merwe, se presenta un ordenamiento cristalográfico totalmente inducido por el sustrato, como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase. De esta manera, cuando se deposita una película sobre un sustrato monocristalino, la energía de la interfase se minimizará al aumentar la densidad de enlaces a lo largo de la interfase, con el fin de acoplar las simetrías de ambos cristales. Si la película y sustrato son el mismo tipo de material, no existe ningún desajuste entre sus parámetros de red, se ajustan perfectamente sin producirse ningún tipo de tensión. Si ambos materiales son distintos siempre existirán diferencias en los parámetros de red que contribuyen a aumentar la energía interfacial.

En el caso del crecimiento Volmer-Weber, las diferentes islas se distribuyen al azar, de modo que al formarse los límites de granos se incorporan defectos de línea debido a las diferencias de configuración geométrica y orientaciones cristalográficas. Para disminuir la alta densidad de dislocaciones se aumenta el tamaño de los granos para reducir los límites de grano y por ende el número de defectos de línea que se producen durante la coalescencia de las islas. A pesar de que la tendencia de crecimiento corresponda a la distribución aleatoria de islas, es posible que se presente crecimiento de películas en el cual haya orientación paralela entre los granos. Este tipo de crecimiento es denominado epitaxial y se asocia a aquellos casos, en los que las películas presentan ordenamiento cristalográfico totalmente inducido por el sustrato, como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase.

3.2.3. Tipo de sustrato

Las propiedades del sustrato dependiendo de las condiciones de deposición determinan la orientación cristalográfica, morfología superficial, tensión y concentración de defectos de la película. El crecimiento sobre un sustrato conduce a la presencia de tensiones en la película debido a la diferencia entre los parámetros de red y el coeficiente de expansión térmico del sustrato y la película. A partir del sustrato se induce el orden de crecimiento, buscando con ello un crecimiento ordenado, el cual ocurre debido a la alta movilidad por parte de las partículas en la superficie del sustrato (alta temperatura del sustrato), bajo grado de contaminación y alta compatibilidad cristalográfica entre el sustrato y el material a depositar. En contraste a las películas con crecimiento ordenado, las cuales requieren de sustratos monocristalinos adecuados, las películas orientadas también se pueden formar a partir de sustratos amorfos, dándose incluso crecimientos de películas delgadas con diferencias estructurales con respecto al sustrato, baja movilidad, alto desorden estructural y altos índices de saturación. Es decir, que a pesar de no presentarse una perfecta compatibilidad de estructuras es posible que haya crecimiento ordenado de películas delgadas, crecimiento con incompatibilidades cristalográficas entre sustrato y material depositado. En nuestro caso particular, se presentó una exitosa deposición de película a partir del crecimiento sobre sustratos con diferencias estructurales y de las cuales se indujeron defectos que al final determinaron la dirección de apilamiento.

3.3. Sustrato empleado para el crecimiento de películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

El sustrato empleado para el crecimiento de la película fue Zafiro (Al_2O_3) por presentar gran afinidad con la cobaltita YBaCo_4O_7 desde el punto de vista de constantes de red y configuración cristalina.

Zafiro (Al_2O_3): La red del Safiro puede ser descrita por una celda unitaria tipo romboedral o hexagonal, con constantes de red $a = 0.476 \text{ nm}$ y $c = 1.2982 \text{ nm}$. La celda hexagonal consiste de 12 cationes Al^{+3} y 18 aniones O^{-2} .

El zafiro presenta varias orientaciones favorables para el crecimiento de multicapas, es por ello que es empleado como sustrato frecuentemente en la fabricación de películas delgadas. En el caso particular, la dirección de crecimiento que se utilizó fue (1012).

3.4. Técnica de Crecimiento: Pulverización Catódica

Cuando un sólido (blanco) se bombardea con átomos, iones, electrones o moléculas se pueden presentar muchos fenómenos; el que se dé uno en particular, o que predomine sobre los demás, depende principalmente de la energía cinética y del momento de las partículas que bombardean el blanco. Cuando la energía cinética excede la energía de enlace de los átomos del material del blanco, (energías que sobrepasen aproximadamente cuatro veces el calor latente de sublimación del material) se presenta la separación de los átomos del sólido y la expulsión de estos hacia la fase gaseosa. Este proceso se denomina Pulverización Catódica, un esquema de este sistema se muestra en la figura 2.

Como los iones se pueden acelerar, utilizando campos eléctricos, a prácticamente cualquier energía cinética deseada, se utilizan estos con preferencia a los átomos neutros. A energías por encima de las del umbral hay una fuerte evidencia de que la pulverización Catódica es el resultado de una secuencia de colisiones binarias independientes.

El proceso de pulverización catódica es considerado en comparación de otras técnicas empleadas en deposición, como un método ineficiente, pues la mayoría de la energía se

transforma en calor, aumentando incluso la temperatura del blanco; es por ello que se crea la necesidad de refrigerar el sistema.

Los principales puntos a tener en cuenta cuando se evalúan las ventajas de la pulverización catódica para la deposición de películas delgadas son:

- La tasa de deposición, no difiere mucho para los diferentes metales, aleaciones y aún para materiales aislantes.
- La pulverización catódica es un proceso de crecimiento átomo por átomo, las tasas de deposición son relativamente lentas; valores típicos de deposición están entre 50 y 3000 Å min⁻¹; como consecuencia se pueden obtener películas sin poros con superficies que reproducen fielmente el acabado superficial del sustrato.
- El control del espesor de la película se hace relativamente fácil si se cuenta con una calibración o conocimiento de la tasa de deposición.
- Se pueden depositar películas de materiales complicados químicamente, tales como, aceros inoxidable, polímeros, materiales magnéticos o aún vidrio Pyrex, sin cambios en la composición química siempre y cuando se mantenga la temperatura del blanco lo suficientemente baja, se evite el bombardeo del sustrato por iones, se generen los coeficientes de adherencia correctos de las diferentes sustancias al sustrato y que las distribuciones angulares de las sustancias expulsadas sean las mismas.
- Si la descarga se produce a presiones inferiores a 5 m Torr, los átomos llegarán al sustrato con su alta energía cinética de expulsión lo cual puede ser benéfico con respecto a la estructura y adherencia de la película. Por ejemplo, se han observado temperaturas muchos mas bajas de crecimiento epitaxial en la deposición por pulverización catódica que la deposición por evaporación a alto vacío.
- Mediante la pulverización catódica dc ó rf de metales ó semiconductores en gases reactivos tales como oxígeno ó nitrógeno se pueden formar películas de óxidos o nitruros.
- Un blanco permite realizar muchas deposiciones.

En este trabajo se utilizó un sistema de sputtering dc a altas presiones de oxígeno (en el orden de mbar). El blanco empleado para la deposición son discos

estequiométricamente sinterizados de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, empleando para la pulverización un sustrato monocristalinos Al_2O_3 . Estos blancos están unidos a un cátodo de Cu refrigerado con agua. En la parte inferior del sistema se encuentra un horno (ánodo) que permite alcanzar temperaturas controladas hasta 1000°C , sobre el cual se coloca un sustrato para el crecimiento de la película rodeado por un marco policristalino de Al_2O_3 .

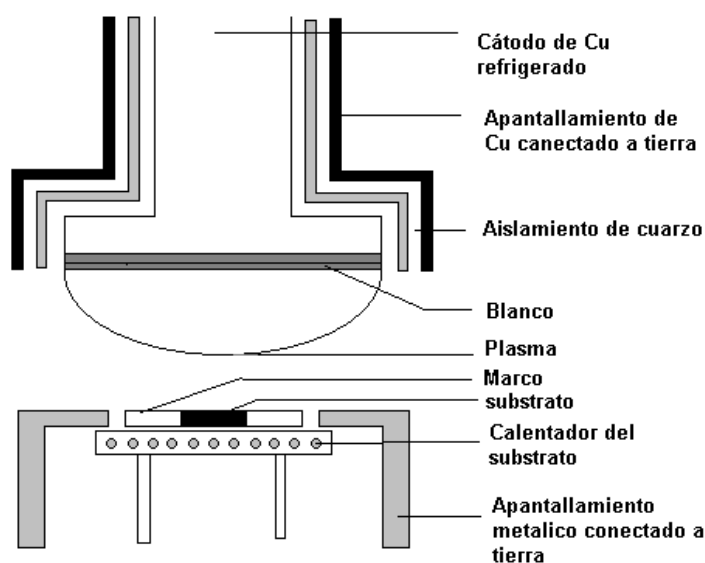


Figura 3: Esquema del proceso de pulverización catódica.

3.4.1. Crecimiento y Optimización de películas delgadas mediante pulverización catódica

Las películas depositadas por el método de pulverización catódica son macroscópicamente idénticas a la depositadas por otros métodos, como el de evaporación de vacío; sin embargo, algunas de las propiedades de las películas delgadas crecidas por pulverización catódica pueden ser diferentes a las que son crecidas por otros procesos, dado que los parámetros (gas de descarga, presión, temperatura del sustrato, distancia cátodo-ánodo, etc.) que caracterizan el método de pulverización catódica, tienen gran influencia en las propiedades de la película. A continuación se describe la influencia de los diferentes parámetros en el crecimiento de las capas.

3.4.1.1. Influencia del gas inerte en la descarga.

La presión del gas de la descarga influye en el crecimiento de las capas dado que, por ejemplo, a mayor presión del gas, se reduce la energía con que llegan los átomos desprendidos del blanco y al mismo tiempo incrementa la densidad de las partículas cargadas presentes en el sustrato; además, al incrementar la presión del gas se incrementa la concentración de impurezas presentes, que pueden llegar a ser determinantes en la calidad y pureza de la película.

3.4.1.2. Influencia de la energía de las partículas desprendidas.

Aún no se ha establecido claramente si la alta energía de las partículas desprendidas tiene alguna influencia en la nucleación y crecimiento de las partículas ya que es muy difícil separar la influencia de los electrones de alta energía de la de los átomos desprendidos por bombardeo, puesto que ambas varían de manera similar con la variación del voltaje del cátodo. Sin embargo, hay evidencia que muchos de los átomos desprendidos tienen suficiente energía para penetrar entre una y dos capas atómicas de la superficie a que llegan. Una de las consecuencias de esto es la mejor adherencia al sustrato de las películas crecidas por pulverización catódica, que las películas crecidas por otros métodos.

Se especula que la alta energía de los átomos desprendidos puede modificar la superficie del sustrato y esto facilitaría el crecimiento de las películas epitaxiales a bajas temperaturas. También se ha sugerido que algunos de estos átomos pueden generar defectos puntuales en el sustrato como resultado de su penetración dentro de él y que estos defectos puntuales pueden actuar como sitios de nucleación para la formación de núcleos estables. Finalmente se ha sugerido que la alta energía de estos átomos juega un papel importante en la disminución de las temperaturas de crecimiento epitaxial.

3.4.1.3. Papel del bombardeo de partículas cargadas y energéticas.

Estas partículas ya sean iones negativos, positivos o partículas neutras tienen un papel significativo en la nucleación y crecimiento de las películas delgadas. Este efecto se puede apreciar porque la nucleación y el crecimiento de las películas depende de la distancia cátodo – ánodo y de la temperatura del sustrato. Las partículas neutras inevitablemente chocan con el material depositado y producen un desprendimiento, que se mide por un coeficiente de reemisión.

Las propiedades de las películas delgadas crecidas fuera de la zona de la luminiscencia serán bien diferentes de las propiedades de las películas crecidas de manera convencional (la zona de la descarga luminiscente negativa apenas toca el sustrato).

3.4.1.4. Influencia de la temperatura del sustrato.

La temperatura del sustrato juega un papel determinante en la estructura de las películas crecidas por pulverización catódica. Las películas están sujetas al bombardeo de iones, de partículas energéticas neutras o de ambos tipos de partículas. Tal bombardeo daña las películas principalmente por el mecanismo de producción de defectos puntuales. La temperatura del sustrato debe ser lo suficientemente alta para que se presente un recocido y tales defectos se aniquilen.

3.5. Crecimiento y defectos en Películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

Las películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fueron crecidas en una atmósfera rica en oxígeno (3.5 mbar), esto con el fin de facilitar la introducción de átomos de oxígeno en la estructura para una mejor formación de la cobaltita. La película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fue crecida sobre un sustrato de zafiro con dirección de crecimiento en r (1012), a pesar de emplearse generalmente para películas polares con estructura tipo wurzita sustratos con dirección de crecimiento en c (0001) [30]. Ciertamente, en las superficies de películas cuyas moléculas son polares se presenta espontáneamente un estado de carga [31] y el subsecuente campo eléctrico afecta el proceso de crecimiento induciendo la formación de gran cantidad de defectos adicionalmente a los adquiridos debido a impurezas y dislocaciones. Las primeras capas que se forman presentan alta densidad de defectos debido propiamente a la polaridad y al desacomodamiento estructural de las partículas

que se condensan. Debido a la gran cantidad de defectos, se presenta la disposición a un crecimiento en tres dimensiones o un crecimiento en islas, es decir que se presenta mayor afinidad de las partículas a interactuar entre ellas, generándose un solapamiento de planos durante el crecimiento, teniendo en cuenta que el ángulo de inclinación de estos planos es determinado por la energía de superficie. Debido a la minimización de la energía superficial, el ordenamiento estructural de la película tiende a ser inclinado (con respecto a la orientación vertical en c), esto debido al acomodamiento de la cobaltita sobre el sustrato.

La dirección inducida en el crecimiento, se genera a partir de la interacción de las capas de la cobaltita con el sustrato, pues al enlazarse los elementos de las dos estructuras cambian los estados energéticos y con ellos la modificación de las distancias interatómicas, siendo esto lo que permite la formación espontánea de la inclinación, pues esta minimización energética favorece al equilibrio termodinámico permitiendo que las demás capas adquieran una dirección preferencial, inducida por la formación de las primeras capas.

Con el fin de disminuir la gran densidad de defectos, se empleó un sustrato con estructura tipo hexagonal con dirección de crecimiento r (1012) para minimizar la energía inherente a los estados de tensión y los defectos adquiridos en el crecimiento debido a la polaridad de las moléculas, que a su vez aumentan en gran medida la densidad de defectos debida al desacomodamiento y a los altos niveles de tensión durante el crecimiento, y con ello disminuir la gran densidad de defectos generadas por la nucleación de las islas.

Con la disminución de la densidad de defectos, se obtendrían mejores resultados de las propiedades ópticas, pues son las primeras medidas que se obtienen de este material hasta el momento. El análisis de defectos es importante al momento de analizar las diferentes propiedades físicas de este material en forma de película delgada, pues la gran cantidad de defectos afecta en gran medida las propiedades del material en forma de película delgada. En el caso de crecimiento de película $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ sobre sustrato con dirección c se evidencia la gran densidad de dislocaciones.

4. Procedimiento Experimental

4.1. Preparación de muestra

4.1.1. Obtención de Polvo

El polvo de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fue obtenido a partir de la mezcla estequiométrica de Y_2O_3 , $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y Co_2O_3 ; inicialmente se hizo homogenización de los reactivos, seguido de una maceración en un mortero de ágata y finalmente se procedió con el calentamiento.

La reacción en estado sólido de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ se hizo en un horno programable MAXTHERMO MC - 2838 bajo atmósfera de aire, con un primer tratamiento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20h, luego se aumentó la temperatura hasta $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48h con una rata de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez finalizado este proceso se enfrió la muestra a inercia del horno hasta la temperatura ambiente obteniéndose finalmente el polvo.

4.1.2. Preparación de blanco

Para la obtención del blanco se maceró el polvo y se prensó mediante un pastillador a una presión de 100 bar durante 10min y se sometió a un recocido de 1100°C durante 11h. Obteniéndose finalmente una pastilla de color negro azulado y de característica densa.

4.2. Montaje para deposición

El blanco fue puesto en el cátodo fijado en una caperuza de cobre tal como se muestra en la figura 3.

A partir del blanco (target) se depositó la película delgada de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ por sputtering dc a altas presiones de oxígeno (3.5 mbar) y a una temperatura de deposición de 850°C sobre un sustrato de safiro con orientación (1012). La diferencia de potencial en el sistema fue de 300 V y una corriente eléctrica de 100 mA (potencia aproximadamente de 30 W). Luego de la deposición se hizo un enfriamiento hasta temperatura ambiente a través de un flujo de oxígeno a una presión aproximada de 0.8 bar .



Figura 4: Blanco (pastilla negra) fijo en cátodo del sistema de pulverización catódica (Sputtering)

4.3. Caracterización estructural

La estructura de las películas delgadas producidas fue estudiada por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Los estudios fueron realizados mediante difractogramas $\theta - 2\theta$ en la geometría Bragg-Brentano con radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda=0.15406$ nm). 2θ corresponde al ángulo entre la radiación incidente y el detector. θ a su vez, representa el ángulo de Bragg, el intervalo de difracción investigado fue de $20-90^{\circ}$ (2θ) con pasos de 0.026 .

4.4. Caracterización morfológica

La morfología de la superficie de las muestras policristalinas de YBaCo $4O_{7+\delta}$ fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio SEM - EDX JEOL JSM - 5910LV de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. La composición química de las muestras fue determinado mediante espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS).

4.5. Caracterización magnética

Para el estudio de la magnetización de las muestras se utilizó un magnetómetro equipado con un Dispositivo de Interferencia Cuántica Superconductor (SQUID) de la firma Quantum Design tipo Magnetic Property Measurement System (MPMS) y

perteneciente al Instituto de estado sólido del centro de investigaciones Karlsruhe (República Federal de Alemania). Un magnetómetro SQUID es un sofisticado instrumento analítico configurado específicamente para el estudio de sistemas magnéticos en forma policristalina o película delgada. El equipo completo consta de un crióstato que permite mediciones en un rango de temperatura entre 400 y 1.5 K, y en campos magnéticos entre 5.0 y -5.0T. La sensibilidad de un SQUID es extraordinaria, alcanzando a sensar valores de magnetización tan bajos como 5×10^{-9} emu. Para medidas de susceptibilidad magnética ac, se usó frecuencias en el rango 10-1500 Hz de un campo de 10 Oe (1mT)

4.6. Caracterización eléctrica

En este trabajo, la caracterización eléctrica consistió en la medición de las propiedades de transporte electrónico utilizando el método de las cuatro puntas usando un sistema integrado PPMS (Quantum Design) equipado con un magneto superconductor de 14 T. El nombre de esta técnica se debe al número de contactos eléctricos requeridos entre la muestra y las conexiones de los aparatos de medición. Por dos de estas puntas se aplica una corriente eléctrica con una fuente programable y por las otras dos se mide la diferencia de potencial resultante con un nanovoltímetro. Para establecer los contactos, se conectan los terminales eléctricos a la muestra utilizando diminutos "puntos" de pintura de plata (Ag) ó de indio (In).

Una vez establecidos los contactos eléctricos, se pone el portamuestras en un criostato de ciclo de helio cerrado (abierto) en los laboratorios del Centro de Investigaciones para Estado Sólido en Karlsruhe (República Federal de Alemania) que permiten barrer la temperatura por un diodo de Si acoplado al dedo frío del criostato y al controlador electrónico de temperatura. Todos los instrumentos del sistema son controlados por un computador con la ayuda de una tarjeta *GPIB* y de un programa elaborado en *Labview*. Este programa permite visualizar en el monitor el proceso de medición en tiempo real. El montaje experimental se aprecia en la figura 4.

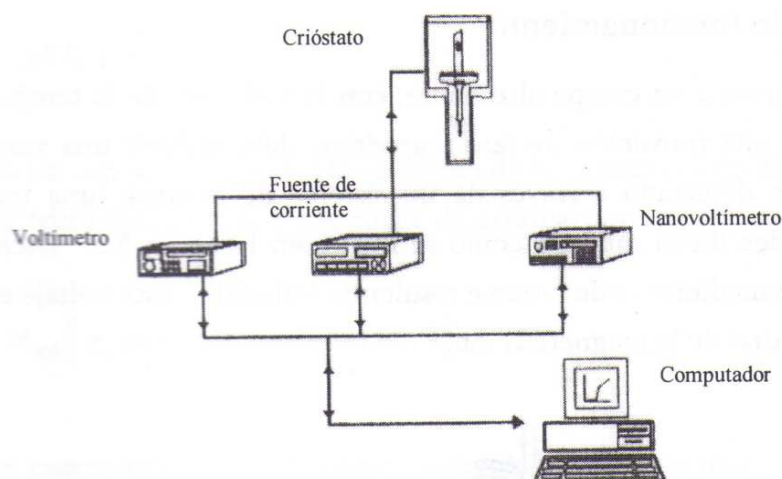


Figura 5: Esquema del montaje experimental del sistema utilizado para la caracterización eléctrica de las muestras.

4.7. Caracterización óptica

Las medidas ópticas para este trabajo se realizaron empleando espectroscopía Raman, análisis IR y espectrofotometría UV Vis. La espectroscopía Raman se realizó empleando un instrumento JY-HR800, con excitación láser de 633 nm con una potencia de 17 mW de la Universidad de Antioquia. La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre la muestra, y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

Las medidas de absorbancia, reflectancia y transmitancia (espectrofotometría UV Vis) fueron hechas en el espectrometro PerkinElmer Lambda UV Vis del laboratorio de láser y espectrofotometría de la Universidad Nacional, con condiciones de un paso de 1 nm, a un rango de medida de 200 a 1100 nm y a una velocidad de 480 nm/min.

Las medidas de IR se realizaron en un equipo marca Shimadzo Advantage 8400 de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, en donde las muestras se realizaron empleando pastillas de KBr (modo transmitancia). Para esta técnica se tomaron 2mg de muestra en 200mg de KBr. El número total de scans fue 20.

5. Análisis de Resultados

5.1. Caracterización morfológica

La figura 4(a) muestra la morfología de una película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida con pulverización catódica dc sobre un sustrato de zafiro orientado en la dirección r (1012). Según la micrografía SEM, la película presentó baja rugosidad y además mostró alta densidad superficial, observándose carencia de poros y defectos. Por otra parte, se observó que los granos presentan forma hexagonal similar a una estructura tipo wurzita. En la figura 4(b) se muestra el espectro EDS, a partir del cual se concluye que el contenido catiónico es muy cercano a los valores nominales obtenidos a partir de los cálculos estequiométricos, además no se detectaron impurezas de átomos adicionales como Pt, Fe o Ca. La ausencia de imperfecciones en la superficie y de átomos extraños es de gran importancia al momento de hacer las medidas ópticas y magnéticas, porque la presencia de éstos afecta significativamente la respuesta.

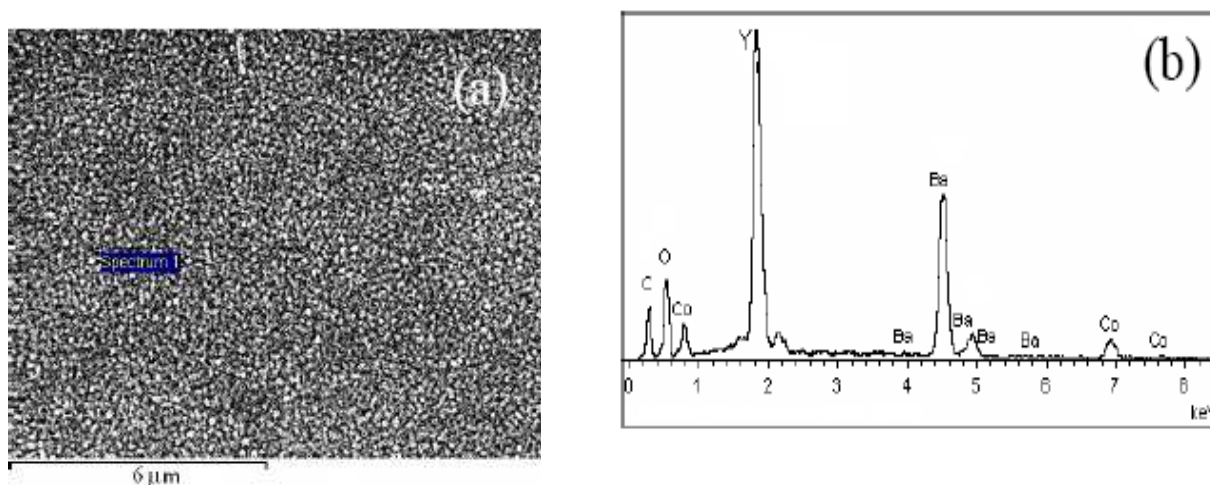


Figura 6: En la figura 4a se observa una micrografía SEM de la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, de la cual se observan con claridad los granos distribuidos homogéneamente sobre el sustrato. En la figura 4b el espectro EDS muestra la presencia únicamente de los átomos que componen la cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$

5.2. Caracterización estructural

En la figura 5 se observa el patrón de difracción de rayos X de la película $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida en un sustrato de zafiro con dirección r (1012) en condiciones de alta presión de oxígeno en un sistema de pulverización catódica dc. Todos los picos en el patrón de rayos X fueron indexados con simetría hexagonal perteneciente al grupo

espacial P63mc. Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados en Ref. [11], ninguna fase secundaria fue detectada por DRX. Los picos correspondientes a algunas reflexiones sugieren un crecimiento texturizado de la película en la dirección de crecimiento del sustrato r (1012). Todos los picos correspondientes a las reflexiones fueron estudiados mediante ajustes con funciones de Gauss y Lorentz. A partir del pico de mayor intensidad (dirección preferencial de crecimiento de la película) se calcularon las constantes de red de la celda unitaria de las películas con valores de $a = 6,22 \text{ \AA}$ y $c = 10,18 \text{ \AA}$, los cuales son más pequeñas que las del material policristalino ($a = 6,2982 \text{ \AA}$ y $c = 10,2467 \text{ \AA}$), de lo que se infiere un exceso de oxígeno en la red $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. A pesar de no tener un control directo del oxígeno en el compuesto, se hace énfasis en la alta calidad de las muestras producidas y de la técnica empleada para la fabricación de las películas (pulverización a presión alta de oxígeno), pues la estructura obtenida se caracteriza por que el exceso de oxígeno permite mayor ocupación de espacios y la formación de subredes contribuyentes a las propiedades físicas de esta cobaltita. A diferencia de lo obtenido, se considera que la pulverización a bajas presiones no permitiría una perfecta formación de la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$.

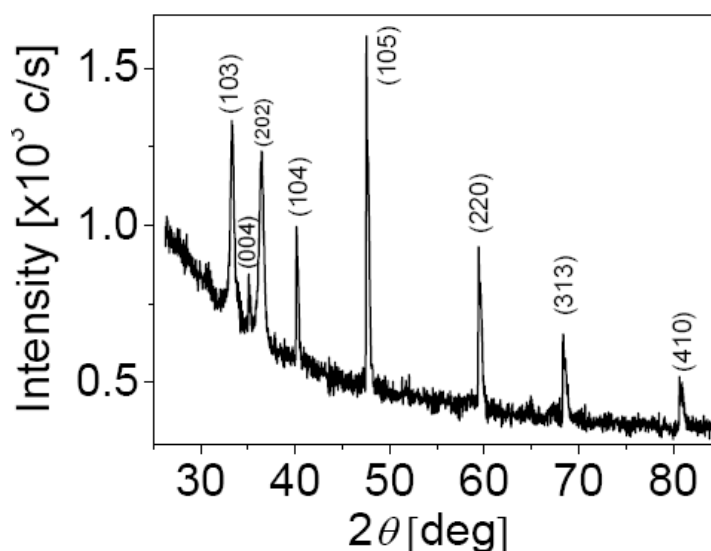


Figura 7: DRX de la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida sobre zafiro con dirección de crecimiento (1012).

5.3. Caracterización eléctrica

Se estudió la dependencia de la resistividad del compuesto $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ en forma de película delgada crecida sobre un sustrato de zafiro en la dirección r (1012), tal como se muestra en la figura 6, de la cual se observa un comportamiento de carácter semiconductor. El mecanismo de transporte se estudió empleando diferentes modelos que relacionan la resistividad eléctrica con la temperatura. La ecuación convencional de Arrhenius, $\rho(T) = C \exp(E/K_B T)$, sugiere una activación térmica simple para transporte electrónico [32], mientras que al considerar el mecanismo de conducción debido a saltos de pequeños polarones la resistividad eléctrica en función de la temperatura se expresa por la ecuación $\rho(T) = C T \exp(E/k_B T)$ [33]. Otra aproximación es el modelo de salto de rango variable - Mott (VRH), en el cual la dependencia de la resistividad con la temperatura se expresa por $\rho(T) = \rho_0 \exp(T^*/T)^{1/n}$ [23], en donde ρ_0 y T^* son constantes; $n=1/2, 1/3, 1/4$, dependiendo de la dimensionalidad y el rango de temperatura. Los datos obtenidos se ajustan de una manera acorde al modelo VRH para $n=1/4$. El hecho de que la resistividad eléctrica en función de la temperatura pueda ser descrita por el modelo VRH puede ser debido a la presencia de desórdenes inducidos por la localización de portadores de carga en las muestras, pues el modelo VHR se basa en el hecho de que los estados electrónicos cercanos al nivel de Fermi son por lo general localizados. Debido a que en los estados localizados (LS) no es posible el transporte de portadores, la participación de la conducción LS sólo tiene lugar por medio de transiciones de los electrones desde los estados llenos a los estados vacíos por medio de fonones [24]. En el presente caso, el mecanismo de salto está relacionado con los iones Co^{2+} y Co^{3+} . Por otro lado, la función de onda del electrón en los LS decae exponencialmente sobre una distancia conocida como distancia de decaimiento, $\alpha^{-1} = \xi$, siendo ξ la longitud de localización. T^* está relacionada con ξ por medio de $k_B T^* = 24/\pi N(E_F) \xi^3$ siendo $N(E_F)$ la densidad de estados en el nivel de Fermi. Normalmente el mecanismo VRH ocurre sólomente en regiones de bajas temperaturas (por debajo de temperatura ambiente) en donde la energía térmica no es suficiente para excitar la carga a través de la brecha energética de Coulomb. Por lo tanto, la conducción es debida a saltos desde una pequeña región ($\sim k_B T$) cuyos estados son correspondientes a energías cercanas a la de Fermi y en donde la densidad de estados se mantiene casi constante [23].

El gráfico insertado en la figura 6 muestra las medidas de la resistividad ρ como una función de $T^{-1/4}$, en donde el comportamiento respectivo del mecanismo VHR se observó de inmediato en el rango de temperaturas de 100-300 K. De acuerdo a los cálculos realizados se obtuvo $T^* = 4.8 \times 10^7$ K, la cual presenta un valor similar a otros óxidos de metales de transición [34]. Tomando $\xi \approx c = 10,18$ Å, se hizo una estimación aproximada para esta película de la densidad de estados en el nivel de Fermi de $N(E_F) \approx 5.2 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Por otra parte, este valor permite hallar la distancia media entre los dos estados LS, la cual dio como resultado $\ell_0 = 1/[N(E_F)]^{1/3} \approx 50$ Å.

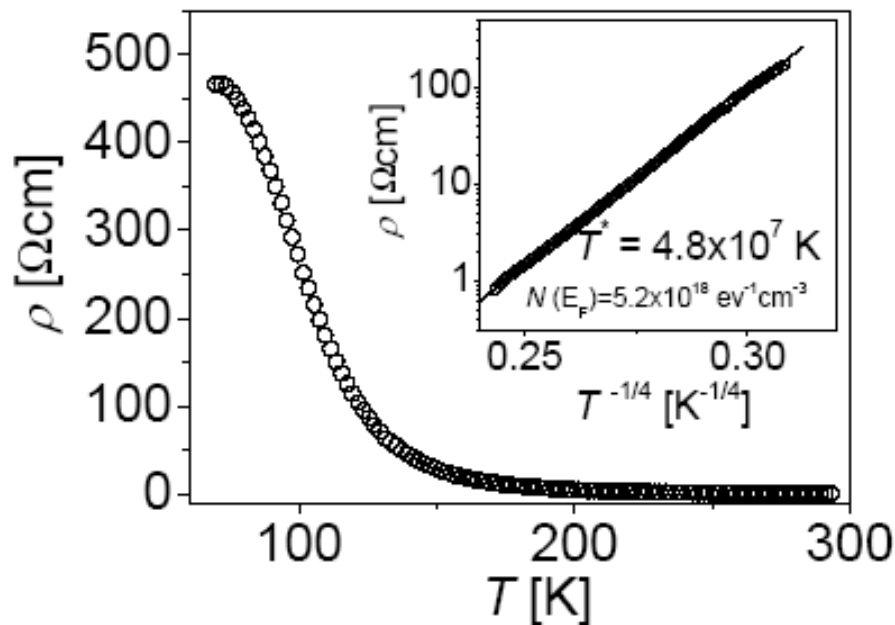


Figura 8: Dependencia de la resistividad $r(T)$ para una película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ crecida en un sustrato $\text{R-Al}_2\text{O}_3$ a 800°C por sputtering dc. Inset: Ajuste de Salto de rango variable (VRH) a datos experimentales obtenidos de $r(T)$ en el rango de temperatura 300-120 K

Un interesante fenómeno en este material es la presencia de magnetorresistencia gigante positiva (MR). En el recuadro de la figura 7 se muestra la magnetorresistencia en función de la temperatura a un campo de 5 T aplicado perpendicularmente al plano de la película.

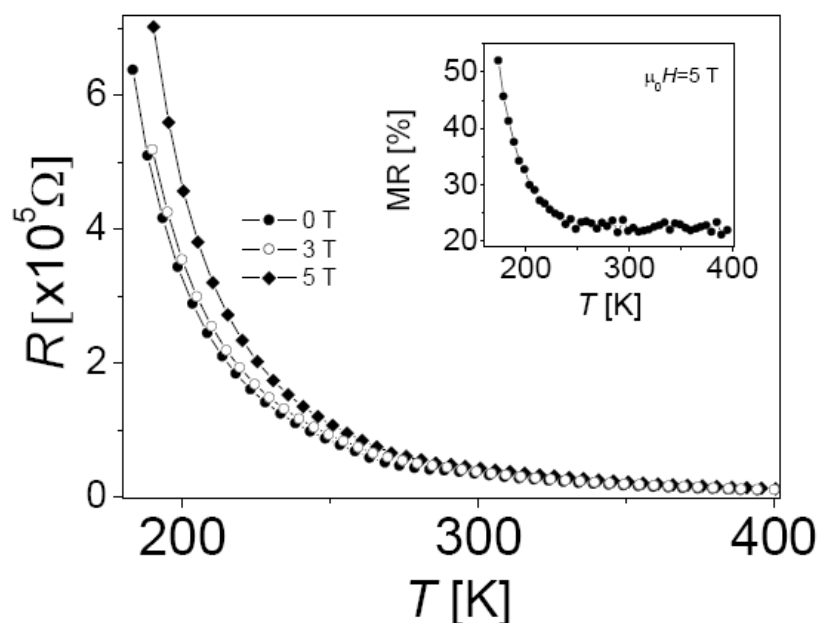


Figura 9: Medida de la resistencia en función de la temperatura sin campo y bajo la aplicación de campos magnéticos de 0 y 3 T. En el inset se observa la Magnetorresistencia de película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida en sustrato R-Al₂O₃ a un campo de 5 T aplicado perpendicularmente al plano de la película.

Este resultado indica la presencia de magnetorresistencia gigante en este material en todo el rango de temperatura. La magnitud de la magnetorresistencia aumenta notablemente a $T < 200$ K. Sin embargo, la observación de magnetorresistencia en este tipo de óxidos complejos presenta una explicación física alejada de lo trivial. Magnetorresistencia positiva observada en otros óxidos son atribuidos a la división de espines en la banda de conducción y a una redistribución consecuente de electrones conductores en una interacción de intercambio presente en los niveles s-d [35].

5.4. Caracterización magnética

En la figura 8, se observan las mediciones magnéticas de la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecidas sobre un sustrato de zafiro en la dirección r (1012). La dependencia del campo magnético con la magnetización en el rango entre 5 y 300 K presenta un carácter no lineal y exhibe un claro comportamiento de histéresis. A una temperatura de 5 K se tiene un valor de magnetización de $3 \times 10^{(-2)}$ magnetones de Bohr por átomos de cobalto a un campo magnético de 1 T, el cual es un valor pequeño para considerar un estado ferromagnético. Sin embargo, con este resultado se demuestra que los átomos de cobalto pueden desarrollar momentos correspondientes a ferromagnetismo débil, tal

como ocurre en las tierras raras, teniendo en cuenta que los iones de Y son no magnéticos. Los resultados obtenidos son inesperados con respecto a los reportes previos del $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ policristalino a bajas temperaturas (4.2 K) [25]. El valor de magnetización para un campo de 15 kOe fue aproximadamente de 0.02 magnetones de Bohr por átomo de Co, el cual también se considera un valor pequeño para un estado ferromagnético. Para una temperatura T superior a 130 K la susceptibilidad magnética se puede describir a partir de la ley de Curie-Weiss con un valor de momento paramagnético efectivo $\mu_{\text{eff}} = 5.55 \mu_B$ por ion de cobalto. La temperatura paramagnética de Curie negativa $\theta \sim -175$ K indica un comportamiento predominantemente antiferromagnético entre los iones de cobalto [25]. Teniendo en cuenta lo obtenido, se considera al comportamiento de la cobaltita como un estado tipo vidrio de espín con una componente de ferromagnetismo débil, sin descartar la posible existencia de ferrimagnetismo en la cobaltita 114, tal como en óxidos de hierro. Este comportamiento ha sido descubierto en compuestos $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ [36] y $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ [37], en los cuales sus histéresis magnéticas están bien definidas (incluso en el caso de altas temperaturas para el caso de $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$), los momentos magnéticos obtenidos para estos compuestos fueron más altos que los calculados para las películas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. Este resultado sugiere que la señal magnética observada en la película delgada es debido a las impurezas de Ca o Fe. La pureza de las muestras de película $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fue demostrada a partir del análisis EDS [Fig. 4 (b)]. En las medidas magnéticas no se detectó presencia de Fe y/o Ca tanto en el blanco (target) como en la película. En esta situación, la presencia de una señal magnética en la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ debe ser explicada en un marco diferente, pues como se dijo anteriormente, el parámetro c se acorta con la presencia de oxígeno en la red cristalina, es decir, que debido a que el ion Co^{3+} es más pequeño que el ión de Co^{2+} , el cambio en el estado de oxidación en el Cobalto es divalente o trivalente debido a la introducción de un oxígeno extra en la red, esto explicado por la reducción de los parámetros de la celda unitaria en el material oxigenado [38]. Sin embargo, la estructura básica del $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ no estequiométrico no se desvía significativamente de los patrones normales de la estructura hexagonal [39]. La estructura $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ permite en gran medida el acomodamiento de átomos de oxígeno y es por ello que se presenta exceso de éste en la red [10] y con ello el comportamiento magnético se afecta al depender de los enlaces Co-O.

Los estados energéticos, al parecer son muy cercanos entre sí, lo cual favorece a las transiciones y cruzamientos de los estados de espín a partir de cambios en la temperatura o deformación de la red. La presencia de dopantes portadores de carga en el $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ afecta la valencia de ambos iones de Co y las interacciones magnéticas, el ordenamiento estructural y una posible separación de las fases nanoscópicas, así como el grado de libertad para el estado de espín hacen que el diagrama de fases magnético sea extremadamente complejo para este sistema [40]. De hecho, a pesar de que el comportamiento magnético del $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ es bastante complejo, todavía se siguen reglas empíricas bastante simples. Teniendo en cuenta el estudio hecho anteriormente, se podría especular que el oxígeno dopante induce un comportamiento antiferromagnético induciendo un ordenamiento en los espines de Co, el cual imita el comportamiento de compuestos ferromagnéticos tal como ocurre en antiferromagnetos con orientación inclinada, como en el caso de La_2CuO_4 [41]. En materiales semejantes, una leve rotación de spin genera un ferromagnetismo débil. Otra posibilidad es que la respuesta ferromagnética se origine de fracciones nanoscópica ferromagnéticas (FM) incrustada en una matriz antiferromagnética (AF). Tal fracción FM se puede asociar con cúmulos (clusters) de oxígeno adyacente en los planos YO_6 ó justo con regiones nanoscópicas de planos Kagomé enriquecidas con transporte de carga. Estos cúmulos deberían estar al menos en diferentes tamaños en las celdas unitarias para sobrevivir a fluctuación térmica y para producir más que una simple respuesta paramagnética, aún bastante pequeño para evitar ser detectado como una fase macroscópica. La saturación que aparece en las curvas de $M(H)$ indica que los dominios FM crecen y probablemente también comienzan a interactuar entre sí. Otra posibilidad en relación a los resultados obtenidos es la distorsión estructural, aunque, se ha declarado anteriormente que la estructura básica del oxígeno no estequiométrico en el $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, no aporta significativamente en la estructura de matriz hexagonal, esto debido a que se pueden presentar transformaciones de fase de trigonal ($P31c$) a ortorrómbico ($Pbn21$) a temperaturas cercanas a temperatura ambiente [27]. La simetría hexagonal triangular no distorsionada de R-114 debería ser la causa de la estructura magnética frustrada [8]. Los átomos de oxígeno extra rompen fuertemente los tres lados de simetría en todos los planos y minimiza la frustración magnética [42] y a su vez la pérdida de la simetría hexagonal podría facilitar un ordenamiento magnético de largo alcance. La frustración

magnética parece ser relevada por la transición de fase y a partir de esta transición una consecuente anomalía en la resistividad eléctrica para la respectiva temperatura de transición [42]. Una anomalía de este estilo en la curva de calor específico es considerada como una evidencia de la transición de fase en estos compuestos R-114. En el caso de las películas delgadas de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, la dependencia de la resistividad con la temperatura no mostró una anomalía detectable, lo cual es posible que ocurra por una distorsión estructural a escala local, lo cual dificulta la detección por medio de mediciones de transporte.

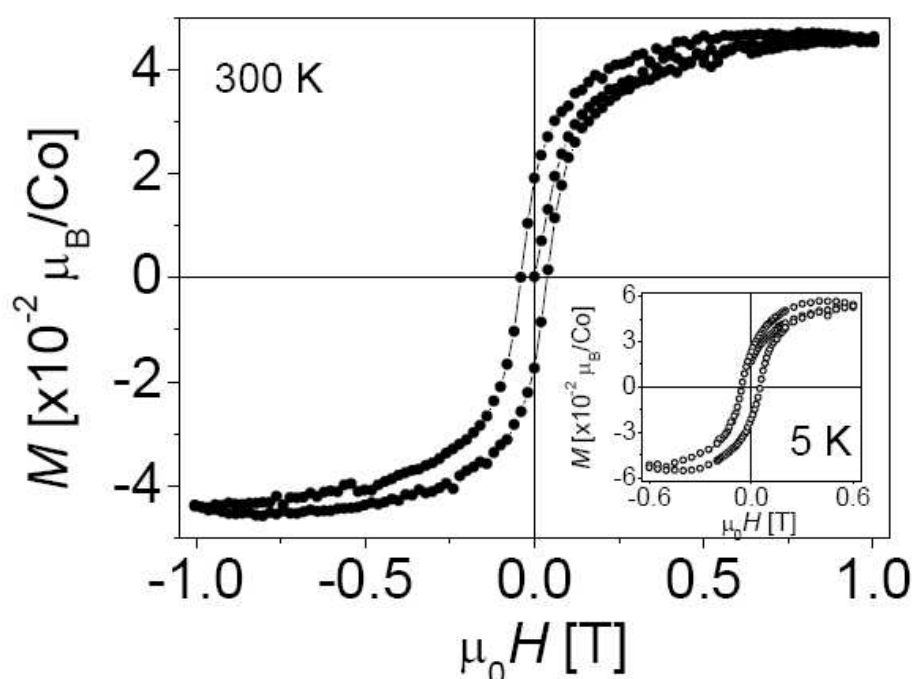


Figura 10: Dependencia de la magnetización con el campo de una película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, crecida sobre sustrato de zafiro en la dirección r (1012) a 300 K (panel principal) y 5 K (recuadro). El campo fue aplicado de forma paralela al plano de la película.

5.5. Caracterización óptica

A partir del espectro Raman de la figura 9, se presenta una serie de picos pronunciados claramente detectados por el equipo. Cabe mencionar, que previo al análisis Raman de la película delgada, se hizo un análisis en el sustrato de zafiro, del cual se pudo identificar sus modos de vibración claramente. En la película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, los picos a 200, 352, 380 y 852 cm^{-1} podrían ser asignados a modos de vibración de enlaces Y-O

teniendo en cuenta la coordinación tetraédrica del Y_2O_3 . Además, los picos en 352, 633, 652 y 856 cm^{-1} son atribuidos al tetraedro CoO_4 . El pico a 669 cm^{-1} probablemente corresponde al enlace BaO . Curiosamente, las bandas localizadas a 493, 535, y 564 cm^{-1} podrían no ser identificadas como vibraciones en el tetraedro CoO sino por el octaedro. Ciertamente, si se presenta un entorno rico en oxígeno durante la síntesis, se presenta mayor probabilidad para que se presenten interacciones al interior de la red tetraédrica. Esta interacción se verá reforzada por los iones de Co debido a que para este caso se presenta una preferencia para la coordinación octaédrica [43]. Explícitamente, los átomos extra entran a la estructura y se ubican potencialmente alrededor de los cationes. Los estados de oxidación fijos de los iones Y^{3+} y Ba^{2+} permiten necesariamente que los oxígenos extra se enlacen con algunos de los iones de cobalto presentándose variación en los estados de oxidación con un promedio entre 2.25+ y 2.75+ (en $RBaCo_4O_8$) [8]. Al incrementarse el número de átomos de oxígeno se presenta un aumento en el número de coordinación en el ión de Co^{3+} [44], esperándose que los tetraedros originales se transformen en pirámides, octaedros o ambos. De acuerdo con estos resultados, los diferentes estados de oxidación para los cobaltos al interior de la estructura cristalina pueden estar presentes, y esto puede modificar las propiedades de la estructura del sistema con respecto a la forma de la estequiometría del compuesto. Debido a que este es el primer análisis Raman sobre esta cobaltita, especialmente en forma de película delgada (la cual no ha sido reportada en la literatura), hace que los estudios hechos en películas de $YBaCo_4O_{7+\delta}$ se deban analizar minuciosamente. Estudios semejantes deben considerar la dependencia de los modos Raman con factores de pureza de la muestra, cristalinidad, orientación cristalina, exceso de oxígeno, vacancias, etc.

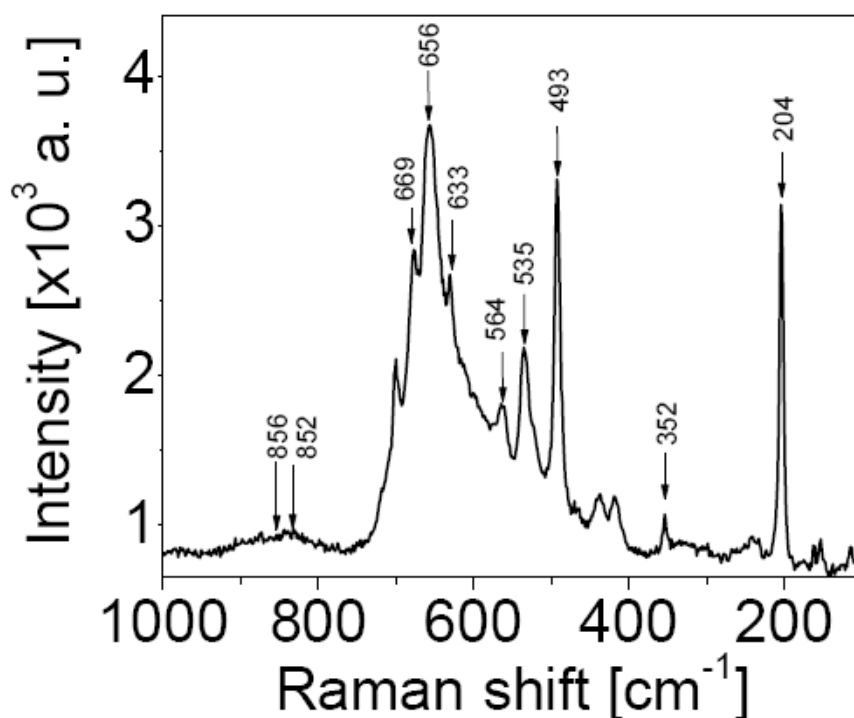


Figura 11: . Curva de dispersion Raman de película delgada de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida en sustrato de zafiro crecido en la dirección r (1012)

Se hizo un estudio de absorción y transmisión a temperatura ambiente desde 200 a 1200 nm para una película delgada de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida sobre un sustrato de zafiro en la dirección r, tal como se observa en la figura 10. El espectro de absorción muestra transparencia en el rango IR ($\lambda > 1000$ nm) a un porcentaje de absorción mayor de 90 % y presenta además una fuerte absorción entre $\lambda \sim 380$ y ~ 800 nm. Estas son características especiales de este material, los cuales actualmente no se han publicado en la literatura.

La alta transmitancia hecha para esta película sugiere baja dispersión óptica asociada con la energía de enlace molecular, distribución uniforme de tamaño de partículas y con superficie lisa. Características semejantes fueron parcialmente corroboradas por los análisis SEM [Fig. 4 (b)].

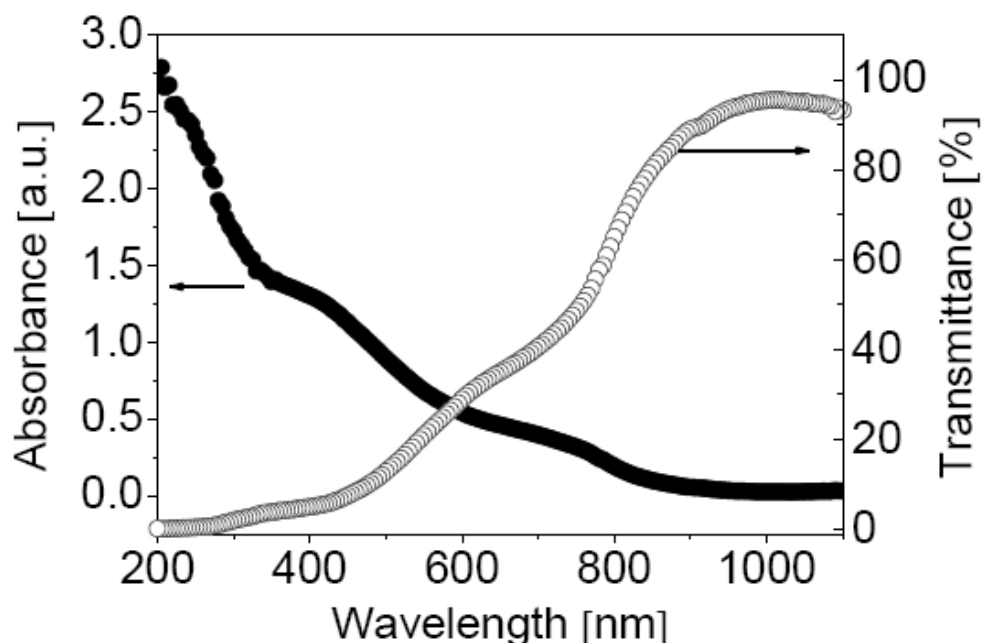


Figura 12: Medidas de Transmitancia y absorbancia en película delgada de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ crecida en sustrato de safiro $r(1012)$ por técnica de pulverización catódica de a 850°C .

Basados en la teoría de absorción óptica en semiconductores, la relación entre el coeficiente de absorción α y los fotones de energía $h\nu$, está dada por la transición directa permitida $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$, en donde B representa una constante, la cual depende de la densidad de estados, y la energía óptica de banda (E_g), la cual puede ser determinada mediante la absorción usando esta última ecuación. De este modo, el ajuste lineal entre $(\alpha h\nu)^2$ y $h\nu$ fue extrapolado hasta hallar el intercepto en el eje de las ordenadas a $\alpha = 0$. Empleando este procedimiento, la energía de brecha óptica de la película crecida en sustrato de safiro en la dirección r fue determinado, tal como se muestra en la figura 11.

Un interesante resultado es que película de $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ presenta dos bandas de energía a 3.7 y 2.2 eV y cabe destacar que ambas brechas energéticas son valores considerables desde la óptica [39]. La medida de la energía de banda de 3.7 eV sugiere que el $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ podría ser considerado como una material con una banda de energía grande, similar al caso del óxido de zinc (ZnO) [40]. Para el caso de la banda de energía de 2.2 eV, hay correspondencia a una energía de tipo excitónica, la cual debe ser de gran interés para aplicaciones prácticas. Este experimento es conocido en óptica por la crucial información que se obtiene de las excitaciones de cargas en varios tipos de materiales [39]. La observación de la diferencia energética entre bandas permite

deducir un posible ordenamiento magnético detectado incluso a altas temperaturas y es probable que se presente una división de espines (espín alto y espín bajo), que además se intercambien entre las bandas, lo cual ocurre por una polarización de espines además de un cruzamiento de bandas entre E_F . Para entender esto con más detalle es necesario emplear otras técnicas experimentales como ARPES, pues darían mayor información al respecto.

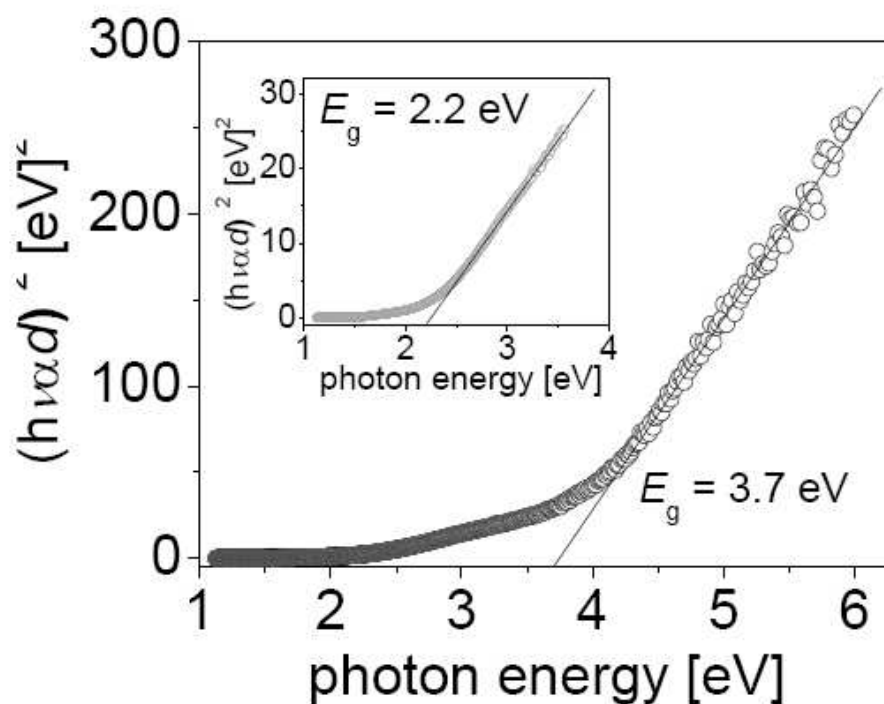


Figura 13: $(\alpha d)^2$ como una función de la energía del fotón para una película de $YBaCo_4O_{7+\delta}$ crecida sobre sustrato de zafiro en la dirección r a una temperatura de 850 °C. Las líneas sólidas representan la parte recta de la curva y se empleó para calcular el ancho de la banda E_g . Recuadro: datos en el rango 1-4 eV.

6. Conclusiones

La película delgada (~200 nm) de la nueva cobaltita $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ fue crecida exitosamente a presiones altas de oxígeno a través de un sistema de pulverización catódica crecida en sustratos de zafiro en la dirección r (1012). Para el caso de la película crecida sobre sustrato zafiro en la dirección r se logra observar un crecimiento tipo texturizado. Un típico comportamiento semiconductor con magnetorresistencia MR positiva fue verificada en las medidas de transporte en este material. El análisis de los datos experimentales obtenidos de la caracterización eléctrica se ajustaron al modelo de Mott (VRH), lo cual es de gran interés físico al permitirse conocer la densidad de estados de este material. La observación de la MR positiva indica un interesante efecto, sin embargo, debe tener una compleja explicación física. Aunque se observó una clara curva de histéresis, los valores estimados para la magnetización resultó ser pequeña para un estado ferromagnético. Con esto se especula que el dopado de oxígeno podría inducir un antiferromagnetismo susceptible a transiciones ordenadas de espines de Co, los cuales imitan el comportamiento ferromagnético. Otra posible causa de la respuesta ferromagnética puede ser la presencia de nanofases ferromagnéticas (FM) posicionadas como pequeños cúmulos (clusters) de forma distribuida en una matriz antiferromagnética (AF). La posibilidad de una distorsión estructural a escala local en conexión con la señal magnética no se descarta. Finalmente, el espectro Raman de las películas delgadas permitió identificar las bandas asociadas con los modos de vibración de CoO, ambos en configuración tetraédrica y octaédrica. Indudablemente, el trabajo adicional requerirá a verificar esta hipótesis y complementar el entendimiento de las propiedades estructuras, eléctricas y magnéticas de estos nuevos compuestos en forma de película delgada.

7. Bibliografía

- [1] G.H. Jonker, J.H. van Santen, *Physica* 19 (1953) 120.
- [2] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burgraaf, in: A.J. Burgraaf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 435.
- [3] T.J. Mazanec, *Solid State Ionics* 70/71 (1994) 11.
- [4] M.A. Senaris-Rodrigues, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 118(1995) 323.
- [5] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, A.N. Chobot, H.Szymczak, *J. Phys.-Condens. Matter* 10 (1998) 6381.
- [6] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature* 422 (2003) 53.
- [7] D. V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, D. D. Khalyavin, D. Yu. Chernyshov, and N. I. Leonuk, *PSI Sci. Rep. III*, 64 (2001)
- [8] M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sci.* 4 (2002) 923.
- [9] H. Müller-Buschbaum and C. Rabbow, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 51, 343 (1996)
- [10] M. Karpinnen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y. H. Huang, M. Valkeapää, and H. Fjellvag, *Chem. Mater* 18 (2006) 490
- [11] M. Valldor, *Solid State Sci.* 6 (2004) 251.
- [12] N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A.N. Sokolov, A.N.N. Vasiliev, *J. Magn. Mater.* 300 (2006) 98.
- [13] A. Huq, J.F. Mitchell, H. Zheng, L.C. Chapon, P.G. Radaelli, K.S. Knight, P.W. Stephens, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1125.
- [14] Minoru Soda, Yukio Yasui, Taketo Moyoshi, Masatoshi Sato, Naoki Igawa and Kazuhisa Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 054707
- [15] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [16] Amnon Yariv, *Quantum Electronics*, Jhon Wiley & Sons, New York, third Edition 1998.
- [17] T. Fukumura, J. Zhengwu, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3366.

-
- [18] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* 299 (2003) 1719.
- [19] G.A. Petrakovskii, K.S. Aleksandrov, L.N. Bezmaternikh, S.S. Aplesnin, B. Roessli, F. Semadeni, A. Amato, C. Baines, J. Bartolomé, M. Evangelisti, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184425.
- [20] J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.* 11, 37 (2001)
- [21] J. E. Greedan, *J. Alloys Compd.* 408–412, 444 (2006)
- [22] H. Hao, C. Chen, L. Pan, J. Gao, and X. Hu, *Physica B* 387 (2007) 98
- [23] Sir Nevill Mott, *Conduction in non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [24] Y. Xu, D. Ephron, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2843.
- [25] E.V. Tsipis, D.D. Khalyavin, S.V. Shiryaev, K.S. Redkina, P. Nuñez. *Materials Chemistry and Physics* 92 33 (2005)
- [26] V. Caignaert, A. Maignan, V. Pralong, S. Hébert, D. Pelloquin. *Solid state sciences* 8, 1160 (2006).
- [27] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell. *Physical Review B* 74, 172401 (2006)
- [28] D. L. Smith, “Thin-film deposition: principles and practice” Mc Graw-Hill (1995).
- [29] K. Wasa, S. Hayakawa, “Handbook of sputter deposition technology” Noyes Publications (1992).
- [30] A. Zubiaga, F. Tuomisto, J. Zuñiga-Perez, and V. Munoz-San Jose, *Acta Physica Polonica A* 114 (2005) 1457.
- [31] C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guillet, B. Gil, T. Taliercio, M. Teisseire-Doninelli, B. Vinter, C. Deparis, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 241305(R).
- [32] M. L. Wilson, et al., *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 4971.
- [33] J. M. De Teresa, et al., *Phys. Rev. B* 58 (1998) R5928.
- [34] G. J. Snyder, C. H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. Dicarolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 6453.

-
- [35] T. Andrearczyk, et al., *Phys. Rev. B* 72 (2005) 121309.
- [36] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Comm.* 149 (2009) 453.
- [37] B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong, D. Pelloquin, and A. Maignan, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6295.
- [38] R. Shannon, *Acta Crystallogr., Sec. A* 32 (1976) 751.
- [39] Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapää, H. Yamauchi, M. Karppinen, E. I. Kauppinen, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4880.
- [40] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 134414.
- [41] T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer, P. J. Picone, M. A. Kastner, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, and A. Aharony, *Phys. Rev. B* 38 (1988) R905; A. N. Lavrov, Y. Ando, S. Komiyama, and I. Tsukada, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 017007; S. Ono, S. Komiyama, A. N. Lavrov, Y. Ando, F. F. Balakirev, J. B. Betts, and G. S. Boebinger, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 184527.
- [42] O. Chmaissem, H. Zheng, A. Huq, P.W. Stephens, and J.F. Mitchell, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 664; N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A.N. Sokolov, and A. N. Vasiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* 300 (2006) 98.
- [43] E. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson, L. Wiehl, W. Morgenroth, B. Winkler, M. Avdeev, R. B. Macquart, and C. D. Ling, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 064109.
- [44] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed, Oxford University Press, New York, 1984