

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
FÍSICAS DEL $\text{TiO}_2:\text{Co}$ COMO UN
SEMICONDUCTOR MAGNÉTICO
DILUIDO PARA APLICACIONES EN
ESPINTRÓNICA**

Heiddy Paola Quiroz Gaitán

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C, Colombia
2019

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL $\text{TiO}_2:\text{Co}$ COMO UN SEMICONDUCTOR MAGNÉTICO DILUIDO PARA APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA

Heiddy Paola Quiroz Gaitán

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctorado en Ciencias – Física

Director:
Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Línea de Investigación:
Fabricación de Dispositivos Nanoestructurados con Aplicaciones Tecnológicas
Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C, Colombia
2019

Macroproceso: FORMACIÓN

Proceso:

Título: ACTA DE SUSTENTACIÓN PÚBLICA DE TESIS



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

ACTA DE SUSTENTACIÓN PÚBLICA TESIS DE DOCTORADO No. 7 DE 2019

En la ciudad de Bogotá, el día 27 del mes agosto del año 2019, el Coordinador de la sustentación pública de tesis Doctoral del Programa Curricular Herbert Vinck Posada, del Doctorado en Ciencias Física, en sesión presencial, levanta la presente acta en la Sede Bogotá, Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Colombia, para efectos del respectivo registro de calificación en el Sistema de Información Académica y de conformidad con la siguiente información:

ESTUDIANTE	HEIDDY PAOLA QUIROZ GAITÁN		
DNI	1072655319	PLAN	2610
PROGRAMA	Doctorado en Ciencias Física		

TÍTULO DE LA TESIS	" Estudio de las propiedades físicas del TiO ₂ :Co como un semiconductor Magnético Diluido para Aplicaciones en Espintrónica"
ACTO(S) ACADÉMICO(S) DE APROBACIÓN	Acta 18 Oficio 3096 Resolución. Especifique número y fecha, sesión 25 de agosto de 2016. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____. (Si aplica) Modificación mediante Acta Oficio Resolución _____. Especifique número y fecha _____. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____.

DIRECTOR(A) TESIS	Prof. Anderson Dussan Cuenca
CODIRECTOR(A) TESIS	
ACTO(S) ACADÉMICO(S) DE DESIGNACIÓN	Acta 18 Oficio 3096 Resolución. Especifique número y fecha sesión del 25 de agosto de 2016. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____. (Si aplica) Modificación mediante Acta Oficio Resolución _____. Especifique número y fecha _____. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____.

JURADO DE TESIS NOMBRE COMPLETO	TIPO DNI	NÚMERO DNI	ASISTENCIA		TIPO DE VINCULACIÓN		NOMBRE DE LA UNIVERSIDAD
			Presencial	Videoconferencia	UN	Externo	
1. Miguel Manso Silván	C.E	PAB611822	X			X	Universidad Autónoma de Madrid
2. Rafael Julián González Hernández	C.C	7178063	X			X	Universidad del Norte
3. David Landínez Téllez	C.C	91245162	X		X		Universidad Nacional de Colombia
ACTO(S) ACADÉMICO(S) DE DESIGNACIÓN Acta 14 Oficio 2117 Resolución. Especifique número y fecha sesión 20 de junio de 2019. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____. (Si aplica) Modificación mediante Acta Oficio Resolución _____. Especifique número y fecha _____. Especifique Consejo de la Facultad - Comité Académico Administrativo de _____ No. _____ del año _____.							

Terminadas las respectivas deliberaciones y dando cumplimiento a la normatividad establecida, los jurados emiten la siguiente calificación a la tesis:

1. CALIFICACIÓN: APROBADO (AP): REPROBADO: NO HAY ACUERDO*:

* Pasa a Consejo de Facultad o al Comité Académico Administrativo para nombramiento de jurado para dirimir.

En caso de haber sido aprobada, y una vez considerados los criterios establecidos por el Consejo de Facultad o Comité Académico Administrativo (Distinción Meritoria) y el Consejo Académico (Distinción Laureada), en nuestra calidad de jurados y de manera unánime recomendamos otorgar la siguiente distinción:

2. DISTINCIÓN: NINGUNA: MERITORIA**: LAUREADA***:

** Los Consejos de Facultad podrán otorgar la distinción MERITORIA a las tesis de Maestrías o Doctorados que hayan sido propuestos unánimemente por los jurados y cumplan con los criterios establecidos por la Facultad. Los jurados deben remitir al Consejo de Facultad para su estudio, la solicitud por escrito, motivada y unánime con la justificación o argumentación que de soporte a la recomendación de esta distinción (Art. 57 literal d del Acuerdo 008 de 2008 del Consejo Superior Universitario), en el formato "ANEXO POSTULACIÓN DISTINCIÓN DE TESIS MERITORIA O LAUREADA".

*** Solicitud de otorgamiento debe ser unánime y formulada por los jurados de manera individual o conjunta ante el Consejo de Facultad (Art. 57 literal e del Acuerdo 008 de 2008 del Consejo Superior Universitario, Numeral 2 del Artículo 2 del Acuerdo 054 de 2012 del Consejo Académico, Circular de Consejo Académico 002 de 2015), en el formato "ANEXO POSTULACIÓN DISTINCIÓN DE TESIS MERITORIA O LAUREADA" para su respectivo trámite.

Nota: La recomendación de los jurados no garantiza el otorgamiento de la distinción. El Consejo de Facultad, el Comité Académico Administrativo o el Consejo Académico respectivamente, evaluarán y, otorgarán o negarán la solicitud.

En constancia de lo anterior firman:

Macroproceso: FORMACIÓN

Proceso:

Título: ACTA DE SUSTENTACIÓN PÚBLICA DE TESIS



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

JURADOS	
NOMBRE DEL JURADO	FIRMA
1 Miguel Manso Silván	
2. Rafael Julián González Hernández	
3 David Landínez Téllez	

COORDINADOR DE LA SUSTENTACIÓN:

NOMBRE COMPLETO:

Herbert Vinck Posada

FIRMA:

A mis hijos por su compañía y eterno amor; a mi compañero de vida, mi amigo Jorge Arturo Calderón por su apoyo y amor incondicional; a mis padres Nancy y Alfonso por su cariño; y a todos aquellos que me apoyaron para cumplir mis metas, por ellos y por mí:

“..no tengo más opción que ser la primera...”

Mary Jackson

Agradecimientos

A mi familia por su apoyo, a mis hijos por su eterna paciencia en mis horas de ausencia y su siempre cálido recibimiento, a Jorge Arturo Calderón por sus horas de discernimiento y comprensión conmigo. A Jeidy Serrano por su apoyo, contribuciones y compañía en el desarrollo de este trabajo, y en especial al profesor Anderson Dussan Cuenca por su increíble apoyo y guía para la realización de este trabajo y de diferentes proyectos de investigación, que me han permitido crecer como persona y profesional. A la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo en la socialización y adquisición de conocimiento. Y a todos los que contribuyeron en mi crecimiento.

¡GRACIAS!

Resumen

Este trabajo presenta un estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas de películas delgadas fabricadas por DC “*magnetron co-sputtering*” y nanotubos obtenidos por anodizado electroquímico de TiO₂:Co. A partir de medidas de XRD, μ XRD y Raman se identificaron los polimorfos de TiO₂ rutilo y anatasa, de acuerdo a los métodos de fabricación. Adicionalmente, se observó a partir de las medidas de AES y RBS, que la temperatura ambiente y recocido posterior en las películas, permitió la difusión del Co dentro de la matriz semiconductora, Micrográficas SEM, AFM, Y MFM evidenciaron la formación de pequeños granos sin la formación de dominios magnéticos en la superficie. Las medidas magnéticas mostraron un comportamiento como un ferromagnético de las películas delgadas y de los nanotubos de TiO₂:Co asociado a la presencia de una curva de histéresis. Se asoció la histéresis a la combinación de interacciones dipolares y de super intercambio de acuerdo al modelo planteado, donde la simulación se realizó considerando momentos magnéticos aislados diluidos en una matriz no magnética. Los resultados experimentales y teóricos indican que las nanoestructuras de TiO₂:Co son un material semiconductor magnético diluido para aplicaciones espintrónicas. De acuerdo a lo anterior, se realizó la funcionalización de las nanoestructuras de TiO₂:Co como memorias no volátiles. En este trabajo se propone un modelo para la formación de filamentos conductores asociados a la redistribución de portadores de carga, la contribución del Co y las vacancias de oxígeno en los nanotubos y las películas delgadas, en comparación con el proceso redox propuesto por otros autores para la descripción de las memorias no volátiles. El fenómeno de magneto-resistencia presente en las curvas I-V afecta las regiones de escritura y borrado en memorias basadas en nanotubos y películas delgadas, cuando se aplica un campo magnético externo.

Palabras clave: DMS, TiO₂, Materiales espintrónicos, Comportamiento tipo ferromagnético, Memorias no volátiles.

Abstract

This work presents a study of the structural, morphological, electrical and magnetic properties of $\text{TiO}_2\text{:Co}$ thin films deposited by DC magnetron co-sputtering and nanotubes by electrochemical anodization varying the concentration of the Co and TiO_2 . From XRD, μXRD and Raman measurements the identification of TiO_2 polymorphs (Rutile and Anatase phases) was observed according to the deposition process. Additionally, when the substrate is kept at room temperature and when an in situ annealing process is applied, the random segregation Co ions was identified through the AES and RBS techniques. SEM, AFM, and MFM micrographs evidence the formation of smaller grains without formation of the magnetic domains. Magnetic measurements show a ferromagnetic-like behavior associated to magnetic hysteresis loop. We associate the hysteresis to a combination of dipolar and super-exchange interactions as suggested by numerical simulations of isolated magnetic moments diluted into a non-magnetic matrix. Our experimental and theoretical results indicate that we have indeed fabricated dilute semiconductors and will allow cheaper ways to produce DMS for spintronic applications. Functionalization of material was realized using the thin films and nanotubes of DMS $\text{TiO}_2\text{:Co}$ for Non-Volatile Memories. This work proposes a model of the conduction by filament formation associated to re-distribution of the charge carriers and contribution of Co impurities on wall bound of nanotubes and thin films, in comparison with the redox process reported in the literature. Magneto-resistance phenomena in the I-V curves affects the write and erase region of the RRAM based on nanotubes, when magnetic field was applied.

Keywords: DMS, TiO_2 , Spintronic Materials, Ferromagnetic-like behavior, Non-Volatile Memories.

Contenido

	Pág.
Resumen	VIII
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tablas	XX
Introducción	22
Bibliografía	25
1. Marco Teórico	27
1.1 Estado del arte	27
1.2 Generalidades del TiO_2 y del $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	29
1.3 Técnicas de preparación de TiO_2	30
1.4 Técnicas de preparación de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	31
1.5 Aplicaciones	33
1.6 Propiedades Magnéticas en DMSs: Generalidades	34
Bibliografía	37
2. Métodos y Técnicas Experimentales	41
2.1 Preparación de Películas Delgadas por el Método de DC Magnetron Co-Sputtering	41
2.2 Propiedades Estructurales - Difracción de Rayos X	42
2.3 Método Rietveld	48
2.4 Ecuación de Scherrer	49
2.5 Propiedades Composicionales – Fluorescencia de Rayos X	50
2.6 Propiedades Topográficas - Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	51
2.7 Propiedades Ópticas	52
2.7.1 Transmitancia Espectral	52
2.7.2 Reflectancia	55
2.8 Propiedades Eléctricas y Magnéticas – Efecto Hall, Magnetoresistencia, Susceptibilidad y Magneto-transporte	56
2.8.1 Efecto Hall	56
2.8.2 Método de Van der Pauw	59
2.8.3 Métodos de Wenner	59
2.8.4 Magnetotransporte y Susceptibilidad	60
2.8.5 Interacciones Magnéticas	62
2.8.6 Modelo de Interacción Magnética Tipo Zener	63
2.9 Otras, Medidas de Caracterización Adicionales y Complementarias	65
2.9.1 Fundamentos de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS – X ray photoelectron spectroscopy)	66

2.9.2	Conceptos de Espectroscopia Raman e IR	68
2.9.3	Elementos de la Espectroscopia Auger: Generalidades	70
2.9.4	Fundamentos de Espectrometría de Retrodispersión Rutherford	71
Bibliografía.....		74
3.	Aspectos Experimentales.....	77
3.1	Fabricación del compuesto TiO ₂ :Co	77
3.1.1	Parámetros de Fabricación de las Muestras TiO ₂ :Co por DC Magnetron Co-Sputtering	77
3.1.2	Parámetros de Fabricación de las Muestras TiO ₂ :Co vía Anodizado Electroquímico	79
3.2	Caracterización Estructural	81
3.3	Caracterización Morfológica	82
3.4	Caracterización Óptica	84
3.5	Caracterización Magnética	85
3.6	Caracterización Complementaria	86
Bibliografía.....		90
4.	Resultados y Análisis.....	91
4.1	Caracterización Estructural de Películas Delgadas	91
4.1.1	Medidas de XRD y μ XRD	91
4.1.2	Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	96
4.1.3	Medidas de Espectroscopia Raman e IR	100
4.1.4	Espectroscopia Auger: Análisis Superficial y del “ <i>Bulk</i> ”	106
4.1.5	Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS)	109
4.2	Caracterización Estructural y Composicional de Nanotubos	114
4.3	Propiedades Morfológicas de Películas Delgadas	123
4.4	Caracterización Morfológica de Nanotubos TiO ₂ :Co	130
4.5	Caracterización Óptica de Películas Delgadas	137
4.6	Propiedades Ópticas de Nanotubos de TiO ₂ :Co	144
4.7	Comportamiento Magnético de las Películas Delgadas de TiO ₂ :Co	146
4.8	Propiedades Magnéticas de los Nanotubos de TiO ₂ :Co	153
4.9	Propiedades Eléctricas y de Transporte de Películas de TiO ₂ :Co	154
Bibliografía.....		164
5.	Funcionalización del Material: Películas y Nanotubos de DMS basados en TiO₂:Co para Memorias no Volátiles.....	169
5.1	Películas de TiO ₂ :Co para Memorias no Volátiles	171
5.2	RRAMs Basadas en Nanotubos de TiO ₂ :Co	175
5.3	Perspectivas: Comportamiento Magnético en RRAMs Basadas en DMS	178
Bibliografía.....		182

6. Conclusiones y Perspectivas	184
6.1 Conclusiones	184
6.2 Perspectivas	186
7. Agradecimientos	187
8. Anexo A: Participaciones en eventos - reconocimientos	188
9. Anexo B: Productos derivados de este trabajo.....	189
9.1 Artículos	189
9.2 Libros producto de este trabajo	190
9.3 Entrevistas y artículos en otros medios de divulgación	191
9.4 Otros artículos publicados durante el doctorado	192
9. Anexo C: Planos celda para anodizar	193
10. Anexo D: Resultados cuantificación medidas AES.....	194
11. Anexo E: Programa modelo propiedades magnéticas.....	197

Lista de Figuras

Figura 1. 1. Diagrama esquemático de la conducción independiente del espín planteada por Mott y corroborada por Fert y Campbell en 1968. $I \uparrow \downarrow$ representa la corriente inducida y $e \uparrow \downarrow$ el espín del electrón.....	28
Figura 1. 2. Estructuras octaédricas de las estructuras cristalinas del TiO ₂ : Rutilo, Anatasa y Brookita.....	29
Figura 1. 3. Esquema del método Sol-gel.....	31
Figura 1. 4. Micrografía de AFM de películas delgadas de TiO ₂ depositadas por el método de DC magnetron “ <i>sputtering</i> ” [40].....	32
Figura 1. 5. Micrografía de SEM y TEM de películas delgadas de Co depositadas por el método de DC magnetron “ <i>sputtering</i> ” [41].....	33
Figura 1.6. Esquema de la distribución de iones magnéticos en un DMS.	34
Figura 1.7. Esquemas de una celda de memoria espintrónica de tres terminales y las dos opciones de operación de escritura: a) El esquema muestra una celda de memoria que consta de dos transistores, b) esquema de la opción de escritura a través de desplazamiento de paredes de dominio y c) ilustración de la opción de escritura por SOT [52].....	35
Figura 2. 1. Esquemas de las líneas de campo de dos tipos de cátodos: a) rectangular y b) circular, para la configuración planar [2], donde S y N son la orientación del campo magnético, E y B son los campos eléctricos y magnéticos, respectivamente.	41
Figura 2. 2. Esquema de un sistema de pulverización catódica aplicando un campo magnético [3]. Con N y S la orientación del campo magnético.....	42
Figura 2. 3. Esquema de difracción propuesto por Max von Laue.	43
Figura 2. 4. Esquema geométrico de la esfera de Ewald. k_0 es la onda incidente y k_1 es la onda dispersada.	44
Figura 2.5. Difractograma de nanotubos de TiO ₂ [7].....	45
Figura 2. 6. Diagrama del tubo de rayos X, la muestra y el detector [8].	47
Figura 2. 7. Espectro característico [10].	48
Figura 2. 8. Descripción del proceso de fluorescencia de rayos X.....	50
Figura 2. 9. Esquema del microscopio electrónico de barrido indicando sus componentes principales [14].	51
Figura 2. 10. Esquema reflexión y transmisión de un rayo de luz, cuando $n_2 > n_1$ [17], donde n es el índice de refracción.	55

Figura 2. 11. Diagrama del efecto Hall sobre un semiconductor [21], donde V_H es el voltaje Hall, E_y es la componente y del campo eléctrico, I es la corriente y d es el espesor del material.....	57
Figura 2. 12. Esquema del método de Van der Pauw para la medida del coeficiente Hall [24], con V_H es el voltaje Hall, I la corriente aplicada y 1,2,3,4 los contactos sobre la muestra.	59
Figura 2. 13. Esquema del método Wenner para la medida de la resistividad eléctrica para materiales semiconductores [25,26], con ΔV la diferencia de potencial, I la corriente aplicada, a,b,c,d, los contactos sobre el material.....	60
Figura 2. 14. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo, tomando como cero el nivel de Fermi (E_c), cuando es excitado por un fotón de rayos X [1], donde M_n , $L_{1,2,3}$, y K son las niveles de energía, y E_{VAC} es la energía del vacío.....	66
Figura 2. 15. Espectro XPS del CuO y del Cu_2O donde se observan los picos satélites asociados a los niveles $\text{Cu } 2p_{1/2}$ y $3/2$ [39].....	67
Figura 2. 16. Diagrama de energías de las dispersiones Raman y Rayleigh, donde las flechas continuas representan una transición neta y las punteadas el recorrido durante una transición [40], con E_0 la energía del estado base, $h\nu_0$ la energía del fotón incidente.	69
Figura 2. 17. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo que es excitado con un electrón y en la que se observa los procesos de emisión Auger [1], donde M_n , $L_{1,2,3}$, y K son las niveles de energía, y E_{VAC} es la energía del vacío.....	70
Figura 2. 18. Espectro RBS de multicapas de Ge y TiO_2 [43].....	73
Figura 3. 1. Esquema de la rutina de depósito de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$	79
Figura 3. 2. a) Esquema experimental del proceso de anodizado de una lámina de Ti , utilizadas como ánodo y cátodo [1], b) celda para anodizar y c) soporte para las láminas diseñadas.....	80
Figura 3. 3. Configuración del equipo utilizada para la toma de los datos. a) Bragg-Brentano y b) microdifracción [1,2]. (1-Tubo de rayos X, 2-goniómetro, 3-rejillas y máscaras, 4-detector, 5-monocapilar).....	81
Figura 3. 4. Vista superior del esquema interno del microscopio VEGA3 SB [4].	82
Figura 3. 5. Esquema funcionamiento microscopio AFM [4].	83
Figura 3. 6. Esquema de las partes de un microscopio electrónico de transmisión [4].	84
Figura 3. 7. Esquema del monocromador.....	85
Figura 3. 8. Esquema del sistema de muestra vibrante Versa Lab Cryogen-free Magnetic Property Measurement System [6,7].....	85
Figura 3. 9. Esquema e imagen del espectroscopio XPS SPECS, usado para la caracterización de las muestras.	86
Figura 3. 10. Esquema de la configuración del espectroscopio Auger, usado para la realización de las medidas.....	87
Figura 3. 11. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman [8].	88
Figura 3. 12. Acelerador lineal Van de Graaff – Universidad Autónoma de Madrid. ...	89

Figura 4.1. Patrones de XRD de las muestras con diferente método de recocido sobre a) Ti policristalino y b) vidrio tipo soda lime.....	92
Figura 4. 2. Patrones de XRD de las muestras de TiO ₂ :Co con Ts = amb sobre sustrato de a) ITO/PET y b) vidrio con recocido y sin recocido.	93
Figura 4. 3. a) Medidas de μ XRD y XRD de películas delgadas de TiO ₂ :Co/ITO/PET, y b) estructura cristalina de la fase rutilo y anatasa.....	93
Figura 4. 4. a) Patron de XRD de las películas de TiO ₂ :Co con Ts = amb variando la concentración de Co, b) patrones de μ XRD de la muestra con C _{Co} = 12%, y c) estructuras cristalinas de las fases presentes en las muestras analizadas.....	94
Figura 4. 5. Esquema de la formación de a) bicapas y b) multicapas de Co/TiO ₂ sobre GaAs.....	95
Figura 4. 6. Patrones de XRD de a) bicapas y multicapas de Co/TiO ₂ sobre sustratos de GaAs variando Ts, y b) multicapa de Co/TiO ₂ sobre Si a Ts = 200°C.....	96
Figura 4. 7. Espectros de HR-XPS de la película de TiO ₂ :Co fabricada con Ts = amb, T _{rec} = 200°C y 30 min de depósito sobre vidrio. Los “ <i>insets</i> ” muestran las regiones asociadas a Ti y O.	97
Figura 4. 8. Espectros de HR-XPS de la película de TiO ₂ :Co de las líneas del Co.....	98
Figura 4. 9. Espectros de HR-XPS de la bicapa de Co/TiO ₂ con Ts = amb. Los <i>insets</i> muestran las regiones asociadas a las líneas del Ti y Co.	98
Figura 4. 10. Espectros de HR-XPS de la multicapa de Co/TiO ₂ con Ts = amb. Los <i>insets</i> muestran las regiones asociadas a las líneas del Ti y Co.	99
Figura 4. 11. Espectros Raman de las películas delgadas de TiO ₂ :Co con a) Ts = amb y b) Ts = 250°C.....	100
Figura 4. 12. Espectro Raman de la bicapa de Co/TiO ₂ sobre sustrato de Si con Ts = amb.	101
Figura 4. 13. Espectro Raman de la multicapa de Co/TiO ₂ con Ts = 200°C.....	102
Figura 4. 14. Espectros IR de las películas de TiO ₂ :Co con C _{Co} = 12% y temperatura de sustrato de a) amb y b) 200°C.....	102
Figura 4. 15. Espectros IR de las bicapas de Co/TiO ₂ en las que se varió la temperatura de sustrato.....	104
Figura 4. 16. Espectros IR de las multicapas de Co/TiO ₂ con Ts = amb.....	105
Figura 4. 17. Espectros IR de las multicapas de a) Co/TiO ₂ y b) Co/TiO ₂ :Co sobre Si y GaAs, respectivamente.....	105
Figura 4. 18. Espectros Auger de las películas delgadas de TiO ₂ :Co con C _{Co} = 12%, donde se presentan los diferentes decapados realizados.....	106
Figura 4. 19. Curvas de concentración en función del elemento en cada una de las capas, para la película de TiO ₂ :Co con C _{Co} = 12%.	107
Figura 4. 20. Espectros Auger de las películas de TiO ₂ :Co, con C _{Co} = 17%.....	108
Figura 4. 21. Simulación y medidas experimentales de los espectros RBS de las bicapas de Co/TiO ₂ sobre GaAs con a) Ts = amb y b) Ts = 200°C.	110
Figura 4. 22. Simulación y medida experimental del espectro RBS de la multicapa de Co/TiO ₂ sobre GaAs con Ts = 200°C.	112
Figura 4. 23. Simulación y medidas experimentales de los espectros RBS de las bicapas de Co/TiO ₂ :Co sobre GaAs con a) Ts = amb y b) Ts = 200°C.....	113

Figura 4. 24. Esquema método de anodizado. a) Iones Mn^+ se disuelven en el electrolito, b) formación de óxido compacto superficial y c) etapa de formación de poros o nanotubos [5,17].	115
Figura 4. 25. Distribución energética de los 7 electrones de la capa d ($1s22s22p63s23p64s23d7$) para el Co de acuerdo a su disposición de los ligandos.	116
Figura 4. 26. Esquema desdoblamiento del campo octaédrico de los ligandos para el Co.	117
Figura 4. 27. a) Patrones de XRD de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con Co/Ti y anodizado posterior de 1 y 2 h, b) simulación de la estructura cristalina y c) simulación estructura octaédrica de la fase anatasa.	117
Figura 4. 28. a) Patrones de XRD de los nanotubos de TiO_2 con depósito de Co posterior y b) Inset del patrón de XRD donde se evidencia la formación de Co_3O_4 . El <i>inset</i> de la figura muestra la estructura cristalina de la espinela de Co_3O_4 .	119
Figura 4. 29. Espectros Raman de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde a) la lámina anodizada fue Co/Ti y b) nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.	120
Figura 4. 30. Primera zona de Brillouin de la fase Anatasa [28].	121
Figura 4. 31. Espectros infrarrojos cercano por transformada de Fourier para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde a) la lámina anodizada fue Co/Ti y b) nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.	122
Figura 4. 32. Espectros IR-lejano por transformada de Fourier para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde a) la lámina de Co/Ti fue anodizada y b) nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.	122
Figura 4. 33. Micrografías SEM de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ sobre vidrio en las que se varió la temperatura de sustrato a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$.	123
Figura 4. 34. Micrografías SEM de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$: a) $T_s = \text{amb}$ sobre sustrato de ITO/PET, b) $T_s = \text{amb}$ sobre vidrio, c) $T_s = 200^\circ\text{C}$ sobre vidrio, micrografías AFM y MFM sobre d), g) ITO/ PET, e), h) vidrio sin recocido, y f), i) vidrio con recocido de 473 K.	124
Figura 4. 35. a) Fotografía y b) temperatura de sustrato en función del tiempo de depósito, de la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ sobre ITO/PET.	125
Figura 4. 36. Micrografías AFM y MFM de las películas $\text{TiO}_2:\text{Co}$ cuando se varió T_s , con a), b) $T_s = \text{amb}$, c), d) $T_s = 200^\circ\text{C}$ y e), f) $T_s = 250^\circ\text{C}$, respectivamente.	126
Figura 4. 37. Micrografías AFM y MFM de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde a) $P_{\text{Co}} = 25$ W y $T_s = \text{amb}$, b) $P_{\text{Co}} = 25$ W y $T_s = 200^\circ\text{C}$, c) $P_{\text{Co}} = 50$ W y $T_s = 200^\circ\text{C}$ y d) $P_{\text{Co}} = 75$ W y $T_s = 200^\circ\text{C}$.	127
Figura 4. 38. Micrografías HR-SEM de las bicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$. El <i>Inset</i> muestra el detalle de la diferencia entre capas.	128
Figura 4. 39. Micrografías HR-SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$.	128
Figura 4. 40. Micrografías SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con $T_s = \text{amb}$.	129
Figura 4. 41. Micrografías SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con $T_s = 200^\circ\text{C}$.	130

Figura 4. 42. Micrograffías SEM de la parte superior de los nanotubos TiO ₂ :Co anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH ₄ F, voltaje alternante y 1 h de anodizado.....	130
Figura 4. 43. Micrograffías SEM de los nanotubos TiO ₂ :Co anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH ₄ F, voltaje alternante y 1 h de anodizado. <i>Inset</i> muestra la parte inferior de los nanotubos y los nodos.	131
Figura 4. 44. Micrograffías SEM de los nanotubos TiO ₂ :Co anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH ₄ F, voltaje alternante y 2 h de anodizado. <i>Inset</i> muestra la parte superior e inferior de los nanotubos y los nodos.....	132
Figura 4. 45. Esquema de la formación de nanotubos de TiO ₂ :Co en presencia de fluoruro y la formación de complejantes en la solución.....	133
Figura 4. 46. Micrografía SEM y esquema de los nanotubos de TiO ₂ que se les depósito Co posterior al anodizado por “ <i>sputtering</i> ”. Se presentan la capa de Co y los nanotubos en la superficie.....	133
Figura 4. 47. Micrografía TEM, SEM y esquema de los nanotubos de TiO ₂ que se les depósito Co posterior al anodizado por “ <i>sputtering</i> ”, donde se observan una sección de nanotubos completos. Se puede observar la parte inferior de un nanotubo.....	134
Figura 4. 48. a) Micrografía TEM de los nanotubos de TiO ₂ con una capa de Co, donde se observan los puntos en los cuales se realizó EDXS y b) Microdifracción de electrones. 1,2,3,4 representan las regiones donde se realizó EDXS.....	135
Figura 4. 49. Micrografía TEM de los nanotubos de TiO ₂ :Co anodizados utilizando una lámina de Co/Ti, voltaje alternante y 1 h de anodizado.	136
Figura 4. 50. Micrografía SEM y esquema de los nanotubos de TiO ₂ tipo guadua con depósito de Co posterior. La micrografía central muestra la parte inferior de los nanotubos con la capa de Co.....	136
Figura 4. 51. Medidas a) Transmitancia espectral en función de la longitud de onda y b) reflectancia en función de la longitud de onda, de las películas delgadas de TiO ₂ :Co cuando se varió la temperatura de sustrato.	137
Figura 4. 52. Diagrama de la energía de bandas y la densidad de estados (DOS) para el rutilo y la anatasa, calculadas con DFT [39].	138
Figura 4. 53. Esquema del alineamiento de las bandas del rutilo y la anatasa [39]..	139
Figura 4. 54. Curvas de absorción en función de la energía para a) una transición indirecta y b) para la transición directa, de las películas de TiO ₂ :Co en las que se varió la temperatura de sustrato.....	139
Figura 4. 55. Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de TiO ₂ :Co en las que se varió la temperatura de sustrato.....	140
Figura 4. 56. Medidas de a) transmitancia espectral y b) reflectancia en función de la longitud de onda de las películas delgadas de TiO ₂ :Co en las que se varió la concentración de Co.....	141
Figura 4. 57. a) Curvas de absorción en función de la energía y b) coeficiente de extinción de las películas delgadas de TiO ₂ :Co en las que se varió la concentración de Co entre 12% y 21%.	141
Figura 4. 58. Medidas de a) transmitancia espectral y b) reflectancia en función de la longitud de onda de las bicapas de TiO ₂ y Co, variando la Ts.	142
Figura 4. 59. a) Curvas de absorción en función de la energía y b) coeficiente de extinción de las bicapas de TiO ₂ y Co.....	143

Figura 4. 60. Reflectancia espectral en función de la longitud de onda de los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ variando el tiempo de anodizado.....	144
Figura 4. 61. Coeficiente de Kubelka-Munk (K) en función de la energía para los nanotubos de voltaje alternante de a) TiO_2 con 2 h de anodizado y b) $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de 1 h y 2h.....	145
Figura 4. 62. a) Reflectancia espectral en función de la longitud de onda y b) coeficiente de Kubelka-Munk en función de la energía de los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con voltaje constante.	145
Figura 4. 63. a) M en función H de películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = \text{amb}$ sobre ITO/PET y vidrio, sin recocido. <i>Inset</i> muestra la dependencia de la magnetización en función de la temperatura. b) M vs H a 150 K, 300 K y 350 K para las películas con $T_s = \text{amb}$ y con recocido, y c) ampliación de la curva que evidencia la histéresis.	147
Figura 4. 64. Medidas de a) magnetización en función de la temperatura a 300 y 500 Oe y b) ZFC-FC a 500 Oe de la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = \text{amb}$	148
Figura 4. 65. Medidas de magnetización en función del campo aplicado de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$, ambas con recocido posterior.	148
Figura 4. 66. a) M vs H de $C_{\text{Co}} = 17\%$, b) medidas de ZFC-FC de la muestra con $C_{\text{Co}} = 17\%$ y c) M vs H de la película con $C_{\text{Co}} = 21\%$, de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$	150
Figura 4. 67. Esquema de la estructura octaedral del Co y Ti mediado por el oxígeno.	151
Figura 4. 68. Simulación de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado considerando la interacción dipolar y de super-intercambio de las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con a) $C_{\text{Co}} = 12 \text{ wt}\%$ y b) $C_{\text{Co}} = 17 \text{ wt}\%$. Los <i>insets</i> corresponden a los datos experimentales.....	153
Figura 4. 69. Magnetización en función del campo aplicado para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con nodos en las paredes: a) comportamiento general y b) curva de histéresis. <i>Inset</i> muestra la dirección del campo aplicado sobre los nanotubos.	154
Figura 4. 70. Medida de ρ como una función de T para la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = 200^\circ\text{C}$	155
Figura 4. 71. $\ln(\sigma)$ en función de a) T^{-1} , b) $T^{-1/4}$ y c) $T^{-1/2}$ de la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = 200^\circ\text{C}$	156
Figura 4. 72. Esquema del mecanismo de transporte “hopping” de rango variable con los estados localizados alrededor del nivel de Fermi [63]. Donde EF es la energía del nivel de Fermi y E^* es un estado de energía excitado.	157
Figura 4. 73. a) Rango “hopping” y b) energía de activación, como funciones de las temperaturas calculadas a partir del Modelo Difusional y la Teoría de Percolación.	159
Figura 4.74. ΔRRO en función de H con ΔR es la diferencia entre la resistencia medida con campo magnético externo ($R(H)$) y la resistencia medida en ausencia del mismo ($R0$), con campo magnético externo a) paralelo y b) perpendicular.	162
Figura 5. 1. Número de publicaciones en función del año de los reportes sobre TiO_2 como memoria RRAM [18].....	171

Figura 5. 2. a) Esquema de la memoria no volátil de Au/TiO ₂ :Co/Ti. <i>Inset</i> muestra la superficie de la película. b) las curvas I-V donde el <i>inset</i> muestra el sentido en la variación del voltaje.....	172
Figura 5. 3. Curvas I-V de las películas de TiO ₂ :Co con a) C _{Co} = 17% donde el <i>inset</i> muestra la histéresis en voltajes negativos, y b) con C _{Co} = 21%.....	175
Figura 5. 4. Conmutación resistiva en las curvas I-V de nanotubos de a) TiO ₂ y b) TiO ₂ :Co.....	176
Figura 5. 5. Modelo esquemático de la formación de los filamentos conductores en los mecanismos de conmutación resistiva en un óxido metálico RRAM basado en nanotubos.	177
Figura 5. 6. Curvas I-V para diferentes ciclos de los nanotubos de TiO ₂ :Co donde el <i>inset</i> muestra el sentido en la variación del voltaje.....	178
Figura 5. 7. Curvas I-V de la bicapa de Co/TiO ₂ con y sin campo aplicado.	179
Figura 5. 8. Curvas I-V de la bicapa de Co/TiO ₂ con campo variable aplicado.	180
Figura 5. 9. Curvas I-V de nanotubos de TiO ₂ :Co de a) 6 ciclos con campo aplicado y b) con campo alternante.	180

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 3. 1. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación $\text{TiO}_2\text{:Co}$. (P: Potencia, Ts: Temperatura del sustrato durante la síntesis, Trec: Temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis).	77
Tabla 3. 2. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación $\text{TiO}_2\text{:Co}$ bicapas y multicapas. (P: Potencia, Ts: Temperatura del sustrato durante la síntesis, Trec: Temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis). * denota las muestras que no tienen recocido.	78
Tabla 3. 3. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación de nanotubos de TiO_2	80
Tabla 4. 1. Parámetros estructurales de la fase rutilo de la muestra de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con 17% de Co.	95
Tabla 4. 2. Parámetros estructurales de la fase Co_3O_4	95
Tabla 4. 3. Parámetros estructurales de la fase Co.	96
Tabla 4. 4. Frecuencias del fonón características TO y LO para los modos activos en IR de rutilo [14-16].	103
Tabla 4. 5. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$, con los valores experimentales y teóricos de las transiciones Auger para la primera capa.	107
Tabla 4. 6. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, con los valores experimentales y teóricos de las transiciones Auger para la primera capa.	108
Tabla 4. 7. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, con los valores experimentales y teóricas de las transiciones Auger para la segunda capa.	109
Tabla 4. 8. Valor asociado al perfil de profundidad y espesores de las bicapas de Co/TiO_2 variando la temperatura de sustrato a partir de las medidas de RBS.	111
Tabla 4. 9. Reporte del perfil de profundidad de la multicapa de Co/TiO_2 con $T_s = 200^\circ\text{C}$, obtenido a partir de medidas RBS	112
Tabla 4. 10. Reporte del perfil de profundidad de las bicapas de $\text{Co/TiO}_2\text{:Co}$ variando la temperatura de sustrato.	114
Tabla 4. 11. Parámetros estructurales de la Fase Anatasa identificada de los nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$	118
Tabla 4. 12. Parámetros estructurales de la Fase Co_3O_4 obtenidos a partir de las medidas de XRD.	119
Tabla 4. 13. Cuantificación elemental para los nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ obtenidos a partir de EDXS.	120
Tabla 4. 14. Frecuencias del fonón características TO y LO para los modos activos en IR de la anatasa.	122
Tabla 4. 15. Rugosidad Magnética y topográfica de las Películas en las que se varió la concentración del Co.	127

Tabla 4. 16. Cuantificación elemental para los nanotubos de TiO_2 de voltaje constante con Co posterior, obtenidas en la regiones demarcadas de la Figura 4.48.....135

Tabla 4. 17. Valores de E_g directo y κ de las películas delgadas de $TiO_2:Co$ y bicapas.143

Tabla 4. 18. Parámetros utilizados para la simulación.....152

Tabla 4. 19. Valores de NF , R y W obtenidos a partir del modelo Difusional y la teoría de percolación a 200 K, para la muestra de $TiO_2:Co$ con $T_s = 200^\circ C$159

Tabla 5. 1. Estudio comparativo de las propiedades operacionales de memorias volátiles y no volátiles [5].169

Tabla 10. 1. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la primera capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 12\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.194

Tabla 10. 2. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la segunda capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 12\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.194

Tabla 10. 3. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la tercera capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 12\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.194

Tabla 10. 4. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la cuarta capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 12\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.195

Tabla 10. 5. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la primera capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.195

Tabla 10. 6. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la segunda capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.195

Tabla 10. 7. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la tercera capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.196

Tabla 10. 8. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la cuarta capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.196

Tabla 10. 9. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la quinta capa de la películas de $TiO_2:Co$ con $C_{Co} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.197

Introducción

La espintrónica es un campo multidisciplinario cuyo enfoque principal es el concepto de manipulación activa de la propiedad de espín del electrón en estructuras compuestas en gran parte por materiales semiconductores. Algunos de estos materiales se basan en metales ferromagnéticos, en el que la corriente eléctrica se lleva a través de canales de espín mayoritarios y minoritarios independientes. Sin embargo, recientemente se han propuesto varios estudios donde se aprovechan propiedades magnéticas como el superparamagnetismo para aplicaciones en espintrónica. Esto es debido a que el estado superparamagnético se puede ver como un estado ferromagnético débil, debido a la baja dimensionalidad de los dominios magnéticos ($< 10\text{nm}$) [1,2].

Durante los últimos años, se han venido desarrollando investigaciones alrededor de los materiales semiconductores magnéticos diluidos o comúnmente conocidos como DMS (*Dilute Magnetic Semiconductors* por sus siglas en inglés) en el campo de la espintrónica, los cuales han impulsado la investigación en nuevos materiales diferentes al GaAs:Mn, como lo son ZnO:Mn, GaSb:Mn, GaN:Mn, entre otros [3-6]. En este proceso los óxidos semiconductores presentan grandes ventajas para la aplicación en este tipo de dispositivos, como son la síntesis a través de métodos de bajo costo, propiedades de transparencia y potencialmente importantes para aplicaciones con longitud de onda corta, etc; estos materiales pueden ser fabricados a baja temperatura, incluso sobre sustratos flexibles y amigables con el medio ambiente [3].

En este sentido, el TiO_2 como un material semiconductor ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades únicas, tanto físicas como químicas, como alto índice de refracción [7], excelente transmitancia óptica en el visible [8] y la región del infrarrojo cercano, y de alta constante dieléctrica [9], entre otros. Como también por su formación en diferentes nanoestructuras que modifican sus propiedades eléctricas y estructurales, como los nanotubos [10], nanoflores [11] o películas delgadas [12], que dependen fuertemente del método de síntesis [10]. Sin embargo, para su implementación como un DMS, el TiO_2 ha sido considerado como la matriz semiconductor anfitriona de elementos como Hierro (Fe) [13], Manganese (Mn) [14] o Cobalto (Co) [15] para diferentes aplicaciones en fotocatalisis [14] o la comprensión de la correlación entre las propiedades eléctricas y ópticas debido a la inclusión de varios estados de oxidación del hierro en la matriz semiconductor [13]; no obstante, TiO_2 con impurezas controladas de Co representa el objetivo de este trabajo ya que la incorporación de átomos de Co en la matriz del TiO_2 ha evidenciado la característica como material ferromagnético a temperatura ambiente [15].

Teniendo en cuenta lo anterior, y debido a propiedades magnéticas como éstas, el estudio de la implementación de óxidos semiconductores como matriz anfitriona para la fabricación de semiconductores magnéticos diluidos, ha aumentado en los últimos años [16]. Sin embargo, el control y entendimiento de estas propiedades aún sigue en estudio [16,17].

Entre los modelos planteados para explicar el comportamiento ferromagnético de los óxidos semiconductores dopados con elementos de transición, se encuentran la conformación de pequeños “*clusters*” o aglomerados de elementos magnéticos que crean dominios dentro de la matriz; este tipo de formaciones generan problemas a la hora de tener una condición diluida en el material y su estructura se puede ver comprometida con la formación de fases segregadas dentro del mismo. En la literatura se ha reportado que la formación de estas fases segregadas puede disminuir o generar represión del estado ferromagnético [16,18]. Otros autores por el contrario afirman que la generación de vacancias de oxígeno o de titanio dentro de la estructura cristalina, son las que permiten el intercambio de iones de cobalto y revelan el comportamiento ferromagnético [18].

Por otra parte, este comportamiento no es el único que puede presentar estos materiales; recientemente se ha evidenciado que compuestos como $\text{TiO}_2\text{:Co}$ pueden tener un comportamiento paramagnético o incluso superparamagnético [16,19], ligado fuertemente al método de fabricación y por ende a la nanoestructura que presenta. Este último comportamiento magnético es asociado en su mayoría a la conformación de dominios simples que tienen un tamaño muy pequeño ($< 10 \text{ nm}$ [2]) o a la distribución totalmente diluida del Co dentro de la matriz semiconductor [16,2].

Teniendo en cuenta lo anterior, un estudio profundo y detallado de las propiedades que gobiernan al material y su correlación con los parámetros de síntesis permitirán una comprensión más profunda en el entendimiento de las interacciones que suscitan iones de Co en la matriz anfitriona de TiO_2 , y la posibilidad de su aplicación directa en dispositivos espintrónicos vía incorporación de iones magnéticos [15]. Por lo anterior, un aporte importante es la fabricación de la matriz semiconductor como película delgada a partir del método de DC “*magnetron co-Sputtering*”, aún no reportado en la literatura, y la fabricación de nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ a partir de anodizado electroquímico.

La presente tesis está dividida en capítulos donde se desarrolla la teoría y los aspectos experimentales utilizados para la realización de la misma. En el capítulo referido al Marco Teórico se introduce al lector a los últimos desarrollos que se han realizado en el depósito y caracterización del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Co}$, así como un desarrollo de los avances tecnológicos de la espintrónica; el capítulo de Métodos y Técnicas Experimentales se presentan las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de las nanoestructuras fabricadas y los aspectos teóricos implementados para el análisis de las muestras; posteriormente, se presentan todos los resultados de medidas realizadas para la caracterización y estudio de las propiedades físicas de las muestras, así como los modelos propuestos para la formación y comportamiento de las propiedades de las nanoestructuras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, en el capítulo de Análisis y Resultados. Finalmente, se presentan las conclusiones de los resultados

obtenidos, seguido de las perspectivas en futuras investigaciones y los resultados obtenidos de esta investigación.

De manera general se podrán observar resultados preponderantes y la consecución de un material diluido basado en TiO_2 preparado por primera vez por la técnica “*magnetron co-sputtering*”. De igual manera se reportan entre otros la propiedad de magneto-resistencia gigante a temperatura ambiente en las películas, y que pueden favorecer el desarrollo de memorias no volátiles con dos propiedades: Resistivas y magnéticas. A este tipo de memorias las hemos llamado M-RRAM – *Magnetic-Resistive Random Access Memories*.

Bibliografía

- [1] Mathias Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, ISBN 978-3-540-31150-8, Springer, Berlin, (2008).
- [2] L. Tauxe, T. A. T. Mullender, T. Pick, Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis, *J. Geophysical Res.* Vol. 101, pp. 571-583, (1996).
- [3] V. M. de Almeida, A. Mesquita, A.O. de Zevallos, N.C. Mamani, P.P. Neves, X. Gratens, V.A. Chitta, W.B. Ferraz, A.C. Doriguetto, A.C.S. Sabioni, H.B. de Carvalho, Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO, *J. Alloys Compd.* Vol. 655, pp. 406–414, (2016).
- [4] H. Riahi, L. Thevenard, M.A. Maaref, B. Gallas, A. Lemaître, C. J. Gourdon, Optimizing Magneto-Optical Effects in the Ferromagnetic Semiconductor GaMnAs, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 395, pp. 340-344, (2015).
- [5] J.A. Peters, B.W. Wessels, Magnetoresistance of InMnAs magnetic semiconductors, *Physica E.* Vol. 42, pp. 1447- 1450, (2010).
- [6] S.K. Kamilla, S.K. Hazra, B.K. Samantaray, S. Basu, Electrical and magneto resistance studies of bulk $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ternary alloys, *Solid State Sci.* Vol. 13, pp. 232-238, (2011).
- [7] Sanjay Gopal Ullattil, Soumya B. Narendranath, Suresh C. Pillaid, Pradeepan Periyat, *Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances*, *Chem. Eng. J.* Vol. 343, pp. 708-736, (2018).
- [8] Manil Kang, Sok Won Kim, Hyo Yeol Park, Optical properties of TiO₂ thin films with crystal structure, *J. Phys. Chem. Solids.* Vol. 123, pp. 266-270, (2018).
- [9] S. T. Wang, J. Sun, Y. Yu, Q. J. Li, L. Tong, Y. M. Guo, C. C. Wang, A facile method to increase dielectric properties of rutile TiO₂, *Ceram. Int.* Vol. 44, pp. 15110-15115, (2018).
- [10] Heiddy P. Quiroz, A. Dussan, Synthesis of self-organized TiO₂ nanotube arrays: Microstructural, stereoscopic, and topographic studies, *J. Appl. Phys.* Vol. 120, pp. 051703, (2016).
- [11] Andrés J. Bohórquez, Heiddy P. Quiroz, Anderson Dussan, *Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV*, *Información Tecnológica*, Vol. 27, pp. 185-192, (2016).
- [12] Dmitrii V. Sidelev, Yury N. Yurjev, Valeriy P. Krivobokov, Evgenii V. Erofeev, Olga V. Penkova, Vadim A. Novikov, The oxygen-deficient TiO₂ films deposited by a dual magnetron sputtering, *Vac.* Vol. 134, pp. 29-32, (2016).
- [13] N. Nasralla, M. Yeganeh, Y. Astuti, S. Piticharoenphun, N. Shahtahmasebi, A. Kompany, M. Karimipour, B. G. Mendis, N. R. J. Poolton, L. Šiller, Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method, *Scientia Iranica*, Vol. 20, pp. 1018-1022, (2013).
- [14] Q. R. Deng, X. H. Xia, M. L. Guo, Y. Gao, G. Shao, Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* Vol. 65, pp. 2051-2054, (2011).
- [15] M. Elshamy, H. Mostafa, M. Sameh Said, Comparative review of the TiO₂ and the spintronic memristor devices, *Electrical Comput. Eng. (CCECE)*, pp. 1-6, (2014).

- [16] B. Anitha, M. Abdul Khadar, Alok Banerjee, Paramagnetic behavior of Co doped TiO₂ nanocrystals controlled by self-purification mechanism, *J. Solid State Chem.* Vol. 239, pp. 237–245, (2016).
- [17] Wang Hailong, Chen Lin, Zhao Jianhua, Enhancement of the Curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As, *Sci. China-Physics Mech. Astron.* Vol. 56, pp. 99-110, (2013).
- [18] L.T. Tseng, X. Luo, T.T. Tan, S. Li, Y. Jiabao, Doping concentration dependence of microstructure and magnetic behaviors in Co-doped TiO₂ nanorods, *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 9, pp. 673-683, (2014).
- [19] Abdelhamid Bouaine, G. Schmerber, D. Ihiwakrim, A. Derory, Structural, optical, and magnetic properties of polycrystalline Co-doped TiO₂ synthesized by solid-state method *Mater. Sci. Eng., B*, Vol. 177, pp. 1618-1622, (2012).

1. Marco Teórico

1.1 Estado del arte

Uno de los mayores logros de la tecnología de láminas o películas delgadas de materiales semiconductores y óxidos, es la contribución al desarrollo de dispositivos ópticos, microelectrónicos y nanométricos, generando en los últimos años un interés en el estudio de sus propiedades ópticas, estructurales, mecánicas, eléctricas y magnéticas [1].

Así pues, los óxidos semiconductores, como el dióxido de titanio o titania (TiO_2) han generado el desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones. El TiO_2 es un semiconductor de los más estudiados en la ciencia de materiales debido a su estabilidad química, la cual lo posiciona como un óxido cuyas aplicaciones se dan en un amplio rango de intereses tanto científicos como comerciales [1]. En la naturaleza el TiO_2 cristaliza, por lo general, en tres tipos de estructuras: Anatasa, Rutilo y Brookita, donde cada polimorfo ha demostrado ser excelente para aplicaciones como fotocatalizadores [2], aplicaciones biomédicas [3], celdas solares sensibilizadas [4], sensores [5], entre otras.

Dentro de las aplicaciones más prometedoras de TiO_2 hoy en día, se encuentran las celdas solares sensibilizadas [4]. El “*gap*” o brecha de energía prohibida del TiO_2 para la estructura anatasa es de aproximadamente 3.2 eV, que corresponde a 387.5 nm en la región ultravioleta que, al superponerlo con tintes de absorción solar, se convierte en un material promisorio como fotoánodo [4]. La combinación de TiO_2 y el colorante o tinte (que puede ser orgánico) extienden el espectro de absorción a la región visible, mejorando la eficiencia de las celdas de 7.1% a 7.9% [4].

En el caso de aplicaciones biomédicas, el titanio y sus aleaciones, son utilizados ampliamente como implantes debido a su alta resistencia, biocompatibilidad, alto nivel de hemocompatibilidad, siendo materiales favorables para la actividad celular y la elución de drogas. Similarmente, el TiO_2 en forma de membranas nanotubulares se utiliza para la separación de proteínas y la administración de fármacos [3]. Se han reportado matrices de TiO_2 para el desarrollo de biosensores bioelectrocatalíticos basados en sistemas redox para la detección amperométrica de H_2O_2 y Glucosa, utilizando como electrodo la estructura TiO_2/Ti [6].

Por otra parte, el estudio de las propiedades eléctricas de los semiconductores ha sido de gran interés para la implementación de nuevas tecnologías. Es bien sabido que las impurezas afectan significativamente las propiedades de transporte del material; sin embargo, el interés emergente en hacer uso de propiedades más fundamentales como el espín del electrón ha sido el origen de una nueva generación de materiales. En este sentido, se ha estudiado el efecto de impurezas en la estructura cristalina de algunos materiales, que aportan propiedades magnéticas no presentes en el material puro [7]. Estas propiedades han generado el interés en el desarrollo de dispositivos más ágiles en el procesamiento y almacenamiento de información basados en materiales conocidos como Semiconductores Magnéticos Diluidos que son candidatos promisorios para aplicaciones en espintrónica.

La espintrónica es un nuevo tipo de electrónica que considera la carga de los electrones y la influencia del espín en la movilidad de los mismos en materiales magnéticos [7]. El cambio del espín de los electrones se puede medir o detectar, y esto es objeto de estudio en el desarrollo de modernas cabezas lectoras de los discos duros actuales [8]. Por lo tanto, la espintrónica estudia la influencia del espín en la conducción eléctrica de materiales, en especial ferromagnéticos. La división entre la banda de energía de las direcciones del espín arriba y espín abajo, provoca que los electrones en el nivel de Fermi tengan diferentes estados para las direcciones de espín opuestas y presenten distintas propiedades conductoras [7]. En 1933 Mott propuso una conducción independiente del espín (Figura 1.1), para explicar algunas de las propiedades de la resistencia de los metales ferromagnéticos a la temperatura de Curie y que se demostró experimentalmente en los años 60's [7,9].

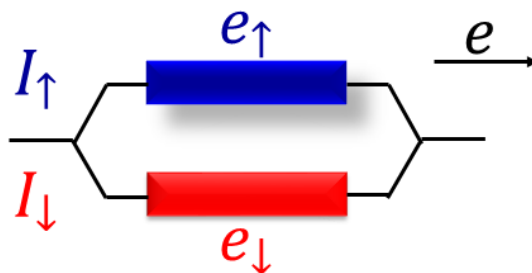


Figura 1. 1. Diagrama esquemático de la conducción independiente del espín planteada por Mott y corroborada por Fert y Campbell en 1968. $I_{\uparrow\downarrow}$ representa la corriente inducida y $e_{\uparrow\downarrow}$ el espín del electrón.

Sin embargo, el mayor desarrollo de la espintrónica inició con el descubrimiento de la magneto-resistencia gigante (GMR - *giant magnetoresistance* por sus siglas en inglés) descubierta por Albert Fert [10] y Grunberg; este fenómeno cambió la manera en la que se almacena y lee la información, ya que se emplea el grado de libertad del espín en nanoestructuras magnéticas, lo que permitió la miniaturización de los discos duros, y por lo tanto almacenar cantidades colosales de información [7].

Aunque algunos experimentos ya anticipaban el concepto de GMR (como metales dopados con dos impurezas), era necesario tener materiales con capas del orden nanométrico para evidenciar el efecto de la GMR [7]. Por lo anterior, a partir de los años setenta y ochenta se desarrollaron técnicas como la epitaxia por haces moleculares, que permitieron la fabricación de multicapas [7] y la técnica de pulverización catódica o “*sputtering*” para el depósito de películas delgadas con aplicaciones en microelectrónica [11] y del orden nanométrico esperado. Desde entonces, entre otros se han investigado materiales como el $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$, $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$, $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$ [12], $(\text{Zn}, \text{O})\text{Mn}$ [13], y más recientemente el $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [14,15].

El dióxido de titanio es un material muy utilizado por sus diferentes propiedades como alta resistencia mecánica, propiedades fotocatalíticas, estabilidad química, y no toxicidad [16, 17]; sin embargo, en los últimos años se ha dopado la matriz de TiO_2 con diferentes

átomos no metálicos para ampliar la banda de absorción hasta la región del visible, debido a que el TiO_2 es un semiconductor de “*gap*” indirecto que tiene un valor de 3.2 eV para la estructura tipo Anatasa, de 3.0 eV para el Rutilo y entre 3.2 y 3.5 eV para TiO_2 amorfo [17], es decir, que sólo absorbe en la región del ultravioleta.

1.2 Generalidades del TiO_2 y del $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

En la naturaleza el titanio es muy abundante, aunque casi no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, como es el dióxido de titanio en una de sus formas polimorfas y la ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) [3]. Del dióxido de titanio, como mencionamos anteriormente se conocen tres estructuras cristalinas principalmente: Rutilo, Anatasa y Brookita. El Rutilo está coordinado en forma octaédrica, mientras que en las estructuras Anatasa y la Brookita se organizan con octaedros distorsionados (Figura 1.2). Estudios termoquímicos han demostrado que el Rutilo es de 2 kcal a 3 kcal más estable que la Anatasa, haciendo de esta forma la más estable del TiO_2 [1].

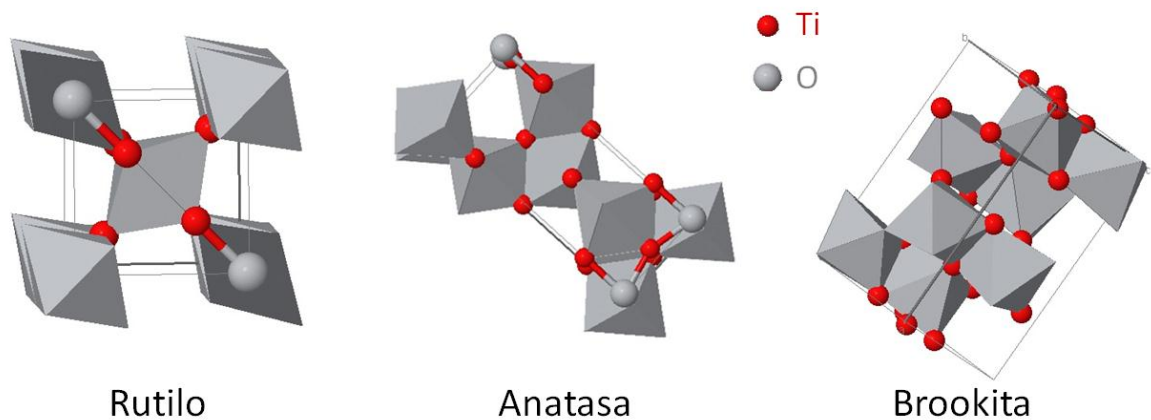


Figura 1. 2. Estructuras octaédricas de las estructuras cristalinas del TiO_2 : Rutilo, Anatasa y Brookita.

El dióxido de titanio hoy por hoy, es uno de los materiales más prometedores conocidos por su alto índice de refracción que conduce a una gran transparencia, una alta resistencia a la corrosión, alta constante dieléctrica, propiedades fotocatalíticas, estabilidad química, de bajo costo y no toxicidad [15,16], pero, debido a que el “*gap*” de TiO_2 para la estructura anatasa es de aproximadamente 3.2 eV, (387.5 nm) su respuesta óptica se ve limitada al rango del UV [17].

En los últimos años ha habido un aumento significativo de investigaciones alrededor del TiO_2 para ampliar su respuesta al rango del visible [15-18]. Recientemente, se reportó la inserción de átomos no metálicos (a manera de dopaje), tales como N, S y C en la retícula TiO_2 , que pueden desplazar el borde de absorción o de banda prohibida para bajas energías y por lo tanto aumentar la absorción a la región del visible [18]. Más recientemente, TiO_2 dopado con Co genera un amplio interés como semiconductor magnético diluido (DMS),

debido a su comportamiento ferromagnético por encima de la temperatura ambiente para una baja concentración de dopaje Co y exhibir una temperatura de Curie, $T_c = 650 \text{ K}$ [16,17,19-21]. Esta característica lo hace un candidato prometedor para la fabricación de diversos dispositivos magnéticos y espintrónicos.

1.3 Técnicas de preparación de TiO_2

Para la síntesis de nanoestructuras de TiO_2 se han utilizado los métodos físicos y químicos, entre los cuales se encuentran las técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition) [22], deposición por método de baño químico (CBD - Chemical Bath Deposition) [23], así como diferentes técnicas de pulverización catódica o “*sputtering*” [24], y anodizado electroquímico [17].

La técnica de deposición por baño químico, es una técnica que permite fabricar películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura ($T < 100^\circ\text{C}$). Consiste fundamentalmente en reacciones químicas, donde la mezcla de reacción contiene soluciones acuosas diluidas en una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente complejante y una fuente de iones calcogenuros [25].

Para la síntesis de películas delgadas de TiO_2 por la técnica de CBD se utiliza sal de tricloruro de titanio (TiCl_3) [26-28] diluido en diferentes agentes complejantes como son bicarbonato de sodio (NaHCO_3) [26], ácido clorhídrico (HCl) [27], hidróxido de amonio (NH_4OH) [23] o incluso amoniaco (NH_3) [28]; lo anterior controlando constantemente el pH de la solución (utilizando en algunos casos urea (NH_2CONH_2) [27]) y el tiempo de agitación, donde el espesor de la película depende del tiempo de deposición.

Mientras que por la técnica de anodizado electroquímico (que es un método físico-químico), es utilizada para modificar la superficie de un material generando una capa sobre un sustrato, y tiene lugar en una celda electrolítica en la cual se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. El metal o el semiconductor a oxidar actúan como electrodo positivo o ánodo, mientras que como cátodo se suele emplear un metal noble o cualquier conductor inerte (hierro, cobre, oro, paladio, plata, platino, etc.) [29]. Por la técnica de anodizado electroquímico se obtiene en forma general nanotubos de TiO_2 , que se forman por una reacción de oxidación electroquímica de un sustrato de titanio metálico en un conjunto específico de condiciones ambientales [17].

Sin embargo, la técnica utilizada para la realización de este trabajo es la de pulverización catódica o “*sputtering*”, que es una técnica basada en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma [25].

Cuando se utiliza la técnica de pulverización catódica para la fabricación de compuestos óxidos se pueden presentar dificultades para alcanzar la estequiometría deseada, ya que las partículas emitidas desde el blanco (en este caso un blanco de dióxido de titanio) contienen diferentes tipos de subespecies. Una de las formas de evitar este problema, es implementando oxígeno en la atmósfera de descarga. En algunos casos la razón de flujo

O/Ar para “*sputtering*” reactivo en las que se presenta la formación de nanoestructuras de TiO_2 se encuentran entre el 4% y 30% [30,31]. Aunque es posible obtener blancos de TiO_2 de alta pureza (99,99%) y realizar el depósito en diferentes tipos de sustratos como cuarzo o vidrio dependiendo del tipo de aplicación [32,33].

A continuación, se presenta algunas de las técnicas de preparación físicas y físico-químicas reportadas para la formación de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, entre las cuales se encuentra el depósito por Sol-gel y láser pulsado.

1.4 Técnicas de preparación de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

Para la fabricación del compuesto $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ se han reportado varias técnicas como Sol – gel [34,35], reacción en estado sólido [36], co-precipitación [37] y depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) [38].

El desarrollo de películas delgadas fabricadas por procedimiento sol-gel o también conocida como hidrólisis y polimerización de compuestos, inició en 1846 con la descomposición de ésteres ácido silícicos en presencia de agua, y la regeneración de alcohol y ácido silícico para producir un gel, aunque los recubrimientos por inmersión ya habían sido mencionados en 1939 [39]. Esta técnica tiene la ventaja de fabricar películas delgadas a temperatura ambiente, lo que permite la adaptación a diferentes sustratos y doparlo con otros materiales [25].

El proceso de Sol-gel se realiza con una mezcla de alcóxidos, agua y disolvente, a los cuales se les agrega un catalizador, lo que genera la hidrólisis y condensación para la formación de partículas coloidales de una fase líquida conocida como Sol. Al aumentar el tiempo, la solución se vuelve más viscosa, hasta la formación de un sólido llamado Gel (Figura 1.3) [25].

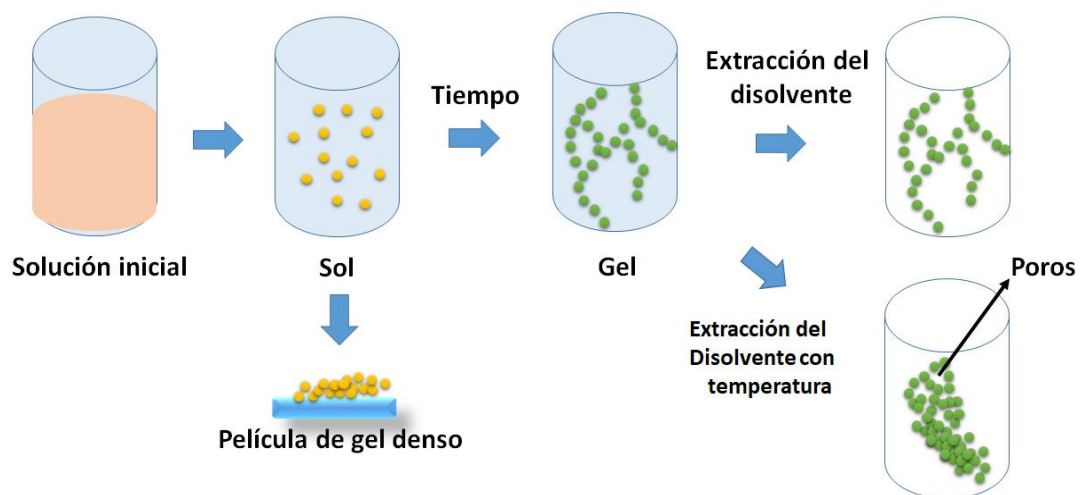


Figura 1. 3. Esquema del método Sol-gel.

Para la fabricación de películas delgadas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ por Sol-gel, se han reportado el uso de isopropóxido de titanio (TiP) para fabricar inicialmente una película de TiO_2 que luego es sumergida en una mezcla de etanol con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl concentrado y agua destilada, para dopar la película y obtener las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ [33]. Otra forma es tener polimerización parcial de titanio (IV) butóxido de potasio para generar el dióxido de titanio y mezclarlo con nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y agua / butanol para tener películas delgadas granulares de TiO_2 dopadas con Co [35].

En el caso del depósito por láser pulsado (PLD) se utiliza un láser para arrancar material de una superficie para ser depositado en un sustrato [25]. Ésta es una técnica que permite la utilización de diferentes blancos e introducir un gas (inerte o reactivo) para dopar el material que se está depositando. Esto hace que esta técnica haya tenido gran acogida desde finales de los años 80's cuando se logró depositar un superconductor de alta temperatura crítica que era un óxido complejo con estructura tipo perovskita con una alta calidad que no es superada hasta el momento por otras técnicas de síntesis [25]. Desde entonces, la PLD es una técnica muy utilizada para la fabricación de óxidos complejos que pueden ser superconductores, ferroeléctricos, electro-ópticos o incluso biocompatibles [25].

En la fabricación de dióxido de titanio dopado con cobalto fabricado por PLD se ha reportado la utilización de un láser de KrF de $\lambda = 248 \text{ nm}$ para arrancar material de un blanco de TiO_2 en fase Rutilo con una adición de 1 mol% Co_3O_4 y ser depositadas en sustratos de alúmina (Al_2O_3), a una presión de 10^{-4} Pa . Las películas obtenidas presentan una morfología granular con un tamaño de grano $\sim 46 \text{ nm}$ y un corrimiento de la banda de absorción hasta el visible [38].

Sin embargo a la fecha, reportes sobre la fabricación de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ por el método de DC magnetron sputtering no han sido reportados. Actualmente, se han realizado trabajos sobre la fabricación de TiO_2 y Co como compuestos separados por este método. En el caso del TiO_2 depositado por DC magnetron "sputtering" se utiliza un blanco cerámico de TiO_2 en un ambiente de argón con una presión de trabajo entre 3.7×10^{-3} y 1.5×10^{-2} Torr variando los parámetros de síntesis como potencia de los blancos (90 – 150 W), tiempo de depósito (60 – 180 min) y temperatura del sustrato (100 -150°C), para obtener películas delgadas de espesores entre 430 y 900 nm caracterizadas por fases Rutilo y Anatasa y con una morfología granular sobre la superficie (Figura 1.4) [40].

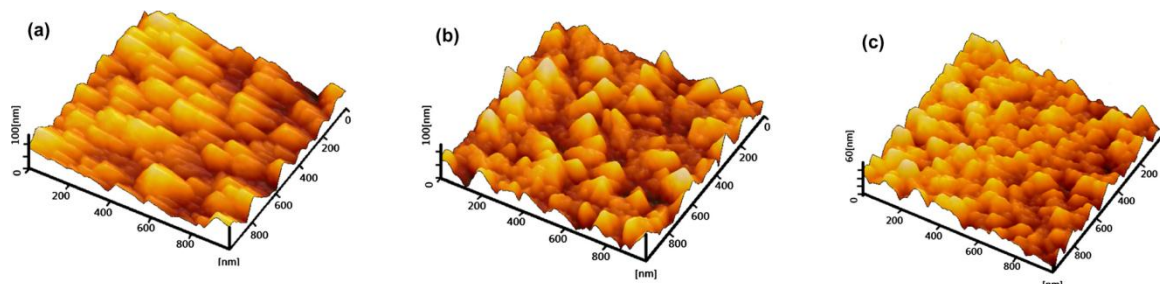


Figura 1. 4. Micrografía de AFM de películas delgadas de TiO_2 depositadas por el método de DC magnetron "sputtering" [40].

En el caso de las películas de Co, los parámetros de síntesis fueron la temperatura del sustrato entre 50 y 175°C, la potencia del blanco fue de 50 y 200 W, y el tiempo de depósito fue de 160 y 320 min, con una presión de trabajo de 3.3×10^{-4} Torr [41]. En este caso las películas se caracterizaron por formaciones columnares con alta adherencia al sustrato utilizado de Níquel y con espesores variando entre 900 y 4000 nm (Figura 1.5).

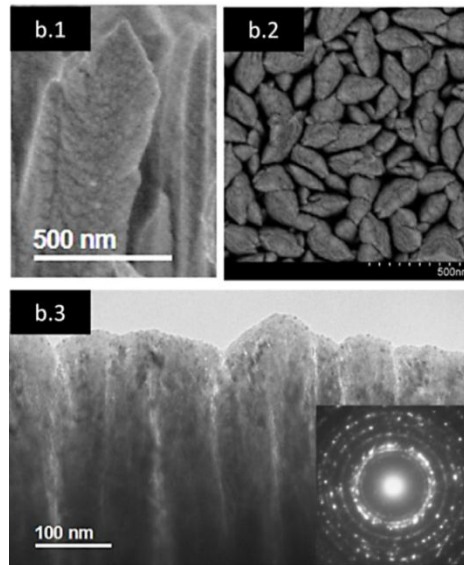


Figura 1. 5. Micrografía de SEM y TEM de películas delgadas de Co depositadas por el método de DC magnetron “*sputtering*” [41].

1.5 Aplicaciones

Una de las ventajas del uso de TiO_2 radica en una característica de “*gap*” relativamente amplio que hace que las películas de TiO_2 muestren una alta respuesta a la fotocorriente en el rango UV (340nm); de esta forma, los dispositivos fotovoltaicos no sólo tendrán una gran capacidad de eliminación de las interferencias en este rango, sino también una alta sensibilidad y resolución [42]. Otra importante ventaja de este tipo de dispositivos es que el TiO_2 tiene una buena estabilidad química, propiedades como baja corrosión y resistencia a temperaturas elevadas [43], que puede ser aplicado ampliamente en los campos especiales de la astronomía ultravioleta, la ingeniería de combustión, detección de temperatura, entre otros. [42].

Se ha reportado que la temperatura de recocido (“*annealing*”) y el espesor de la película de TiO_2 , influyen en las propiedades fotoeléctricas de los electrodos [42]. Cuando la fase es Anatasa, la película tiene una mayor actividad fotoeléctrica, y ésta se mejora con el aumento de la temperatura. Por lo que, al aumentar la temperatura de los recocidos, se pueden generar transiciones de fase apareciendo la fase rutilo, la cual incrementa la actividad fotoeléctrica [42]. Se considera también que el aumento del espesor de la película podría mejorar la absorción UV de la película, y la actividad fotoeléctrica del electrodo; pero, como el espesor va en aumento, la probabilidad de recombinación de

pares electrón-hueco se acelera. Al mismo tiempo, la película es saturada con la absorción de UV, que conduce a una disminución en la actividad fotoeléctrica del electrodo [42].

Cuando se incorpora Co en el TiO_2 (matriz semiconductor), sus aplicaciones se amplían a la espintrónica, debido a la combinación de dos características: el transporte de portadores de carga eléctrica y las propiedades magnéticas, suministradas por la presencia del cobalto. La respuesta óptica, así como el ferromagnetismo a temperatura ambiente del TiO_2 dopado con Co se ven afectados por estados de defecto y vacancias de oxígeno en la red cristalina [44,45]. Las aplicaciones de estos materiales han producido dispositivos ópticos como el espín-LED basado en la emisión de luz a partir de la presencia de Múltiples Pozos Cuánticos (MQW- emitting) [46], cabezas lectoras de dispositivos electrónicos, entre otros [7].

1.6 Propiedades Magnéticas en DMSs: Generalidades

Los semiconductores, dependiendo de sus propiedades magnéticas, pueden dividirse en tres: a) un semiconductor no magnético, el cual contiene iones no magnéticos, b) un semiconductor magnético, el cual tiene un arreglo periódico de elementos magnéticos, y c) un semiconductor magnético diluido (DMS) que contiene una pequeña fracción de elementos magnéticos distribuidos aleatoriamente en el material [47] (ver Figura 1.6). Sin embargo, se ha demostrado en los últimos años que al aumentar la concentración de los iones magnéticos dentro de la matriz semiconductor se puede favorecer las propiedades magnéticas de los DMS, evitando la formación de fases binarias o ternarias con el elemento de transición [48].

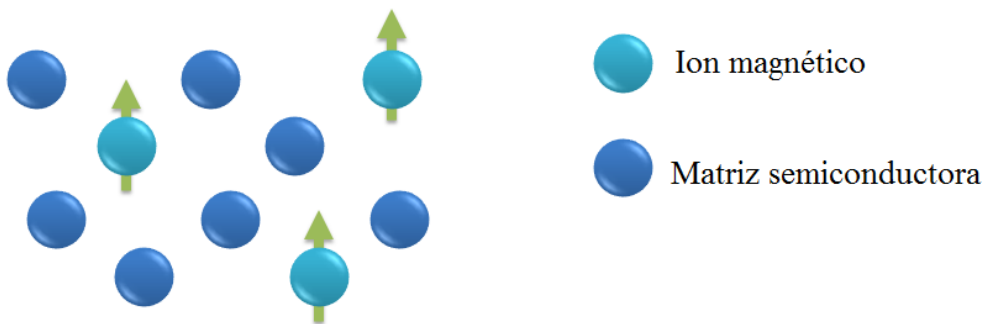


Figura 1.6. Esquema de la distribución de iones magnéticos en un DMS.

La atención especial sobre los materiales DMS se encuentra en la incorporación de dopantes magnéticos y su distribución, que puede ser aleatoria (como se menciona arriba) o en estructuras de superredes magnéticas, y que cambian las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales [49].

En los semiconductores magnéticos diluidos, el dopaje con impurezas magnéticas ofrece otro grado de libertad a las cargas (por ejemplo, los electrones) llamado el momento de espín; donde el espín de los electrones está directamente acoplado a su momento magnético y su manipulación está directamente relacionada con la aplicación de un campo magnético externo [47]. Las propiedades magnéticas de DMS están íntimamente relacionadas con las interacciones entre los iones magnéticos, mediados por las cargas y por lo tanto, fuertemente relacionados con intercambio entre los orbitales s y p de las bandas de valencia y los electrones del orbital 3d de la impureza magnética [50].

En este sentido se presentan dos enfoques para entender las propiedades magnéticas de los DMS: El primero basado en la teoría de campo medio, el cual es originada en el modelo de Zener [51] y asume que los DMS pueden considerarse como aleaciones aleatorias en las que el efecto ferromagnético ocurre por interacciones locales de los momentos magnéticos de los iones de las impurezas introducidas; el segundo enfoque sugiere que los átomos magnéticos forman pequeñas islas o “clusters” responsables del ferromagnetismo observado [52].

La importancia del comportamiento ferromagnético radica en que los dispositivos espintrónicos sólo pueden ser realizados por semiconductores magnéticos (DMS) o metales, ya que estos son los que exhiben fenómenos de magnetorresistencia gigante y magnetorresistencia túnel [47]. Es el caso de las memorias no volátiles magnéticas o MRAMs (magnetic random access memories), el sistema de operación de escritura se da por la inducción de corriente debida al desplazamiento de la pared de dominio magnético y el cambio de magnetización debido al torque inducido por la interacción espín-orbita (“Spin-orbit Torque” - SOT por sus siglas en inglés) (Figura 1.7) [52].

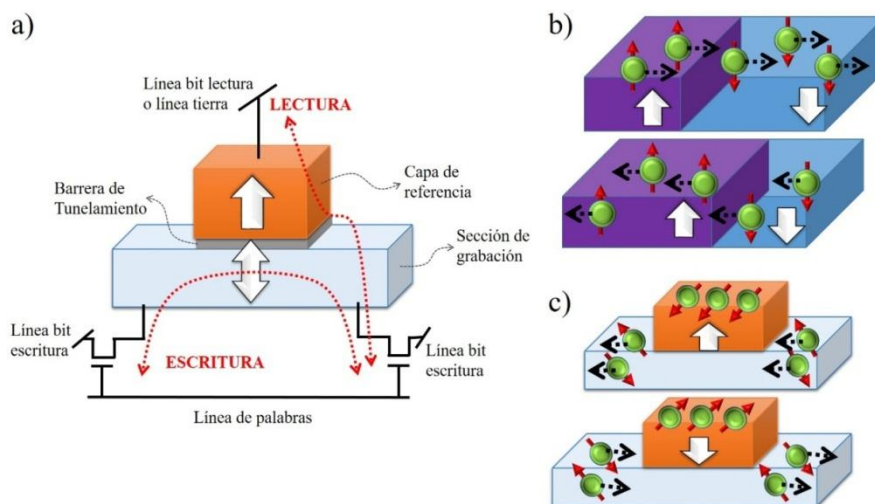


Figura 1.7. Esquemas de una celda de memoria espintrónica de tres terminales y las dos opciones de operación de escritura: **a)** El esquema muestra una celda de memoria que

consta de dos transistores, **b)** esquema de la opción de escritura a través de desplazamiento de paredes de dominio y **c)** ilustración de la opción de escritura por SOT [52].

El $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (siendo el TiO_2 en su fase Anatasa) ha exhibido propiedades ferromagnéticas y un aumento en la magnetización espontánea con el incremento de los contenidos de Cobalto (Co) [47,53]; sin embargo, este comportamiento sólo se ha reportado principalmente para el $\text{TiO}_2:\text{Co}$ depositado por técnicas como epitaxia de haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) [53], método de depósito de laser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) [15], y nanopartículas depositadas por el método de ácido modificado sol-gel [55]. Un estudio de sus propiedades y especialmente de las películas delgadas depositadas por la técnica “*DC magnetron co-sputtering*” se suscribe en el marco de este proyecto, encaminado además, en buscar las condiciones óptimas que permitan su aplicación en dispositivos basados en espintrónica.

Bibliografía

- [1] Carolina Cárdenas Ramírez, Tesis: “Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio”, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, (2012).
- [2] Kazuya Nakata, Tsuyoshi Ochiai, Taketoshi Murakami, Akira Fujishima, Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochimica Acta*, Vol. 84, pp. 103–111, (2012).
- [3] Craig A. Grimes, Gopal K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*, Springer, ISBN 978-1-4419-0065-5, (2009).
- [4] Junfeng Yan, Feng Zhou, TiO_2 nanotubes: Structure optimization for solar cells, *J. Mater. Chem.* Vol. 21, pp. 9406-9418, (2011).
- [5] Hiroshi Miyazaki, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, Hydrogen-sensing properties of anodically oxidized TiO_2 film sensors Effects of preparation and pretreatment conditions, *Sens. Actuators, B.* Vol. 108, pp. 467–472, (2005).
- [6] Y. Xie, L. Zhoua, H. Huang, Bioelectrocatalytic application of titania nanotube array for molecule detection, *Biosens Bioelectron*, Vol. 22, Issue 12, pp. 2812–2818, (2007).
- [7] Albert Fert, Acto de Investidura del Grado de Doctor Honoris Causa, *Prensas Universitaria de Zaragoza, España*, ISBN 978-84-92774-33-3, (2009).
- [8] Jorge Franco, *Educación y tecnología: solución radical*, Siglo XXI Editores S.A, México, ISBN 978-607-3-00013-0, (2008).
- [9] A. Fert, I. A. Campbell, Two Current Conduction in Nickel, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 21, pp. 1190-1192, (1968).
- [10] K. Sato, L. Bergqvist, et al., First-principles Theory of Dilute Magnetic Semiconductors *Reviews of Modern Physics*, *Rev. Mod. Phys.* Vol. 82, p.p 1633-1690, (2010).
- [11] Y. Sarkar, *Sputtering Materials for VSLI and Thin Films Devices*, Elsevier, ISBN 978-0-8155-1593-7, p.p 1, (2014).
- [12] Stefano Sanvito, Gerhard Theurich, Nicola A. Hill, Density Functional Calculations for III–V Diluted Ferromagnetic Semiconductors: A Review, *J. Supercond.: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 15, p.p 85 – 104, (2002).
- [13] A. Abdel-Galila, M.R. Balboula, A. Sharaf, Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 477, p.p 20–28, (2015).
- [14] Nicolae Drăgan, Maria Crișan, Mălina Răileanu, Dorel Crișan, Adelina Ianculescu, Petruța Oancea, Simona Șomăcescu, Ligia Todan, Nicolae Stănică, Bogdan Vasile, The effect of Co dopant on TiO_2 structure of sol–gel nanopowders used as photocatalysts, *Ceram. Int.* Vol. 40, p.p 12273–12284, (2014).
- [15] Alamgir, Wasi Khan, Shabbir Ahmad, M. Mehedi Hassan, A.H. Naqvi, Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO_2 nanoparticles, *Opt. Mater.*, Vol. 38, p.p 278–285, (2014).
- [16] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Review*, Vol. 93, p.p 671-698, (1993).
- [17] Heiddy Paola Quiroz Gaitán, Tesis de Maestría: “Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO_2 para su

- Aplicación en Sensores Ópticos”, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, (2014).
- [18] Nasrin Ahmadi, AliNemati, MehranSolati-Hashjin, Synthesis and Characterization of Co-doped TiO₂ Thin Films on Glass-Ceramic, *Mater. Sci. Semicond. Process.* Vol. 26, p.p 41–48, (2014).
- [19] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method, *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 259, p.p 43-52, (2003).
- [20] R. Janisch, P. Gopal, N.A. Spaldin, Transition metal-doped TiO₂ and ZnO – Present Status of the field, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 17, p.p R657, (2005).
- [21] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaky, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 223, p.p 62-67, (2004).
- [22] Akihiko Ito, Takahiro Sato, Takashi Goto, Transparent anatase and rutile TiO₂ films grown by laser chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, Vol. 551, pp. 37–41, (2014).
- [23] A. H. Mayabadi, V. S. Waman, M. M. Kamble, S. S. Ghosh, B. B. Gabhale, S.R.Rondiya, A.V.Rokade, S.S.Khadtare, V.G.Sathe, H.M.Pathan, S.W.Gosavi, S.R.Jadkar, Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method, *J. Phys. Chem. Solids.* Vol. 75, pp. 182-187, (2014).
- [24] Idris Sorar, Esat Pehlivan, Gunnar A. Niklasson, Claes G. Granqvist, Electrochromism of DC magnetron sputtered TiO₂ thin films: Role of deposition parameters, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* Vol. 115, pp. 172-180, (2013).
- [25] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones, ISBN 84-00-08166-8, Editorial CSIC, España, (2003).
- [26] P. Manurung, Y. Putri, W. Simanjuntak, I. M. Low, Synthesis and characterization of chemical bath deposited TiO₂ thin-films, *Ceram. Int.* Vol. 39, pp. 255–259, (2013).
- [27] A. M. More, T. P. Gujar, J. L. Gunjekar, C.D. Lokhande, Oh-Shim Joo, Growth of TiO₂ nanorods by chemical bath deposition method, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, pp. 2682–2687, (2008).
- [28] Habib M. Pathan, Woo Young Kim, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, A chemical route to room-temperature synthesis of nanocrystalline TiO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 246, pp. 72–76, (2005).
- [29] U.R Evans, *Corrosiones Metálicas*, Editorial Reverté, ISBN 84-291-6044-2, (2003).
- [30] Swati S. Pradhan, Siddhartha K. Pradhan, S. Bagchi, P.K. Barhai, Root growth of TiO₂ nanorods by sputtering, *J. Cryst. Growth.* Vol. 330, Issue 1, pp. 1–4, (2011).
- [31] Youl-Moon Sung, Hee-Je Kim, Sputter deposition and surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma, *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 4996–4999, (2007).
- [32] M. Matsuokaa, M. Kitanoa, M. Takeuchia, M. Anpoa, J. M. Thomas, Photocatalytic water splitting on visible light-responsive TiO₂ thin films prepared by a RF magnetron sputtering deposition method, *Top. Catal.* Vol. 35, Issue 3–4, (2005).
- [33] V. Kulikovsky, R. Ctvrtlik, V. Vorlicek, J. Filip, P. Bohac, L. Jastrabik, Mechanical properties and structure of TiO₂ films deposited on quartz and silicon substrates, *Thin Solid Films*, Vol. 542, pp. 91–99, (2013).
- [34] İlknur Tatlıdil, Emin Bacaksız, Celal Kurtuluş Buruk, Chris Breen, Münevver Sökmen, A short literature survey on iron and cobalt ion doped TiO₂ thin films and

photocatalytic activity of these films against fungi, *J. Alloys Compd.* Vol. 517, p.p 80–86, (2012).

[35] R. Pärna, U. Joost, E. Nõmmiste, T. Käämbre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimäki, I. Kink, V. Kisand, Effect of cobalt doping and annealing on properties of titania thin films prepared by sol–gel process, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 257, p.p 6897–6907, (2011).

[36] D. Sarkar, C.K.Ghosh, U.N.Maiti, K.K.Chattopadhyay, Effect of spin polarization on the optical properties of Co-doped TiO₂ thin films, *Physica B*, Vol. 406, p.p 1429–1435, (2011).

[37] Ibram Ganesh, A.K. Gupta, P.P. Kumar, P.S. Chandra Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and characterization of Co-doped TiO₂ materials for solar light induced current and photocatalytic applications, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 135, p.p 220-234, (2012).

[38] S. Rout, N. Popovici, S. Dalui, M.L. Paramês, R.C. da Silva, A.J. Silvestre, O. Conde, Phase growth control in low temperature PLD Co: TiO₂ films by pressure, *Curr. Appl. Phys.* Vol. 13, p.p 670-676, (2013).

[39] Alfonso J. Vázquez Vaamonde, Juan J. de Damborenea González, *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, ISBN 84-00-07920-5, Editorial CSIC, España, (2001).

[40] W.J. Yang, C.Y. Hsu, Y.W. Liu, R.Q. Hsu, T.W. Lu, C.C. Hu, The structure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering, *Superlattices Microstruct.* Vol. 52, p.p 1131–1142, (2012).

[41] M. Paladini, G.M. Arzac, V. Godinho, M.C. Jiménez De Haro, A. Fernández, Supported Co catalysts prepared as thin films by magnetron sputtering for sodium borohydride and ammonia borane, *Appl. Catal., B: Environmental*, Vol. 158–159, p.p 400–409, (2014).

[42] Fu Yao, CAO Wanghe, Preparation of transparent TiO₂ nanocrystalline film for UV sensor, *Chinese Science Bulletin*. Vol. 51, Issue 14, pp. 1657-1661, (2006).

[43] Chunlan Cao, Chenguo Hu, Xue Wang, Shuxia Wang, Yongshu Tian, Hulin Zhang, UV sensor based on TiO₂ nanorod arrays on FTO thin film, *Sens. Actuators, B: Chemical*. Vol. 156, Issue 1, pp. 114–119, (2011).

[44] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya, S. Kurita, Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase TiO₂ single crystal, *J. Lumin.* Vol. 112, p.p 50-53, (2005).

[45] C. Huang, X. Liu, L. Kong, W. Lan, Q. Su, Y. Wang, The Structural and Magnetic Properties of Co-doped titanate nanotubes Synthesized under hydrothermal conditions, *Appl. Phys. A*. Vol. 87, p.p 781-787, (2007).

[46] Telek, P., Hasenöhrl, S., Šoltýs, J., Vávra, I., Držík, M., Novák, J. Design, preparation and properties of spin-LED structures based on InMnAs. *IEEE*. Article number 5666329, p.p 175-178, (2010).

[47] S. Banerjee, A. K. Tyagi, Preparation, Processing and Applications, *Funct. Mater.* p.p 193-228, (2012).

[48] Kh. Khazen, H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, Intrinsically limited critical temperatures of highly doped Ga_{1-x}Mn_xAs thin films, *Phys. Rev. B*. Vol. 81, pp. 235201, (2010).

[49] J. Furdyna, et.al, *Diluted Magnetic Semiconductors*, National Academy Press, Washington, (1991).

- [50] W. J. M. de Jonge, H.J.M. Swagten, Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 100, p.p 322-345, (1991).
- [51] S.J. Peartona, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y.D. Park, L.A. Boatner, J.D. Budai, Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics, *Mater. Sci. Eng.: Reports*, Vol. 40, p.p 137–168, (2003).
- [52] Heiddy P. Quiroz, Jorge A. Calderón, A. Dussan, *Nanomateriales que Revolucionan la Tecnología - Perspectivas y Aplicaciones en Espintrónica*, Editorial UN, In press, (2019).
- [53] Y. Matsumoto, M. Murakami, et.al, Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide, *Sci.* Vol. 291, p.p 854-856 (2001).
- [54] Alamgir, Wasi Khan, Shabbir Ahmad, M. Mehedi Hassan, A.H. Naqvi, Structural phase analysis, band gap tuning and fluorescence properties of Co doped TiO_2 nanoparticles, *Optical Materials*, Vol. 38, p.p 278–285, (2014).
- [55] S. Kumara, J.S. Park, D.J. Kim, M.H. Leeb, T. K. Song, S. Gautam, K.H. Chae, S.S. Kim, M.H. Kim, Electronic structure and magnetic properties of Co doped TiO_2 thin films using X-ray absorption spectroscopy, *Ceram. Int.* Vol. 41, p.p S370–S375, (2015).

2. Métodos y Técnicas Experimentales

En esta sección se consideran de manera general algunos elementos básicos y/o fundamentales de las técnicas de difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM), transmitancia espectral y magneto-resistencia, susceptibilidad y magneto-transporte, propuestos para la caracterización experimental de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, eléctricas y magnéticas del $\text{TiO}_2\text{:Co}$; de igual manera se presentan los fundamentos que soportan el método Rietveld para el refinamiento de estructuras cristalinas.

2.1 Preparación de Películas Delgadas por el Método de DC Magnetron Co-Sputtering

Para la fabricación de materiales con buenas propiedades de cristalinidad, aleaciones o ciertos elementos, se requieren condiciones especiales de síntesis como homogeneidad de la posición, control de la tasa de síntesis, adherencia del material, entre otros [1].

El método de pulverización catódica o “*sputtering*” permite el control de todas estas condiciones para la fabricación de películas delgadas mediante el bombardeo con iones producidos por una descarga eléctrica sobre un material o blanco en forma de plasma que, al alcanzar energías elevadas, intercambia energía cinética con los átomos del blanco y son desprendidos de la superficie del material [1].

Sin embargo, este método ha alcanzado grandes niveles de control de parámetros debido a la implementación de campos magnéticos [1], ya que la aplicación de voltajes elevados para el sostenimiento de la descarga, puede sobrecalentar los sustratos generando defectos en la estructura y crecimiento de la película delgada. La implementación de un campo magnético paralelo al blanco (o ánodo) permite el confinamiento del plasma en el espacio inter-electrodo, que resulta en la reducción de las pérdidas de la pared de recombinación y en la presión de trabajo [2,3].

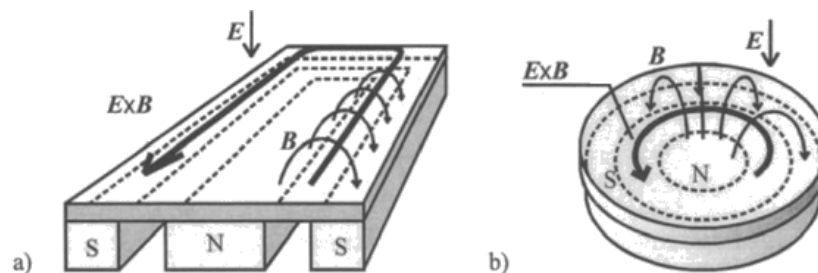


Figura 2. 1. Esquemas de las líneas de campo de dos tipos de cátodos: a) rectangular y b) circular, para la configuración planar [2], donde S y N son la orientación del campo magnético, E y B son los campos eléctricos y magnéticos, respectivamente.

Un magnetrón “*co-sputtering*” puede tener diferentes tipos de configuraciones: planar, poste cilíndrico, cilindro hueco y cañón de “*sputtering*” [1,2]. La configuración más utilizada por sus ventajas de confinamiento del plasma, es la planar, en la cual el cátodo (que puede ser circular o rectangular) está rodeado en sus proximidades por un ánodo anular y las líneas de campo perpendiculares al cátodo [1] (ver Figura 2.1).

La intensidad del área de descarga y el área de erosión del blanco están confinadas a la parte del cátodo donde los campos magnéticos (B) y eléctricos (E) son perpendiculares [2] y hacen que los electrones secundarios emitidos por el cátodo describan trayectorias helicoidales generando una corriente del flujo de electrones a lo largo de la trampa magnética ($E \times B$) [2], y aumentando la densidad del plasma cerca de la superficie del cátodo [1]. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de un magnetrón “*co-sputtering*”, ilustrando las líneas de campo y el depósito del material en un sustrato.

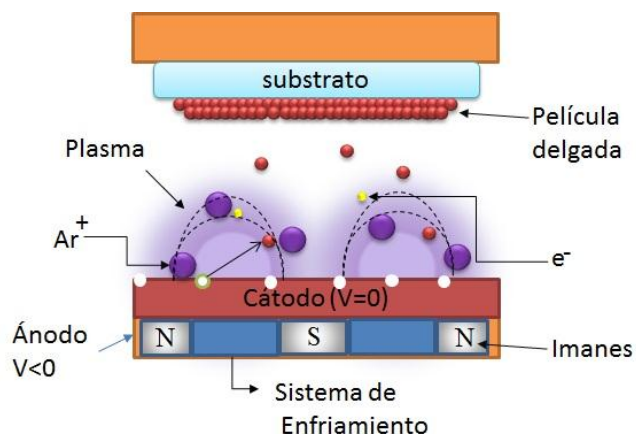


Figura 2. 2. Esquema de un sistema de pulverización catódica aplicando un campo magnético [3]. Con N y S la orientación del campo magnético.

2.2 Propiedades Estructurales - Difracción de Rayos X

Los rayos X fueron llamados así por su naturaleza desconocida en 1895 y descubiertos por el físico alemán Röntgen [4]. No fue hasta 1912 cuando la verdadera naturaleza de los rayos X fue establecida por Max von Laue, con el descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales, proporcionando un nuevo método para el estudio de la estructura fina de la materia [4], considerando el ordenamiento periódico de los átomos del orden de la longitud de onda incidente. De acuerdo a lo anterior, Laue formuló una serie de ecuaciones que satisfacen la difracción aguda de los picos [5]:

$$a(\cos \psi_1 - \cos \varphi_1) = h\lambda \quad (1)$$

$$b(\cos \psi_2 - \cos \varphi_2) = k\lambda \quad (2)$$

$$c(\cos \psi_3 - \cos \varphi_3) = l\lambda \quad (3)$$

donde h, k, l son los índices de Miller, λ la longitud de onda de la radiación usada, ψ_n y φ_n son los ángulos del haz incidente y difractado, respectivamente.

Teniendo en cuenta estas tres ecuaciones, es posible observar que la difracción máxima dependerá de ángulos específicos, de los parámetros cristalinicos de la red (a, b, c) y la longitud de la onda incidente (ver Figura 2.3) [5]

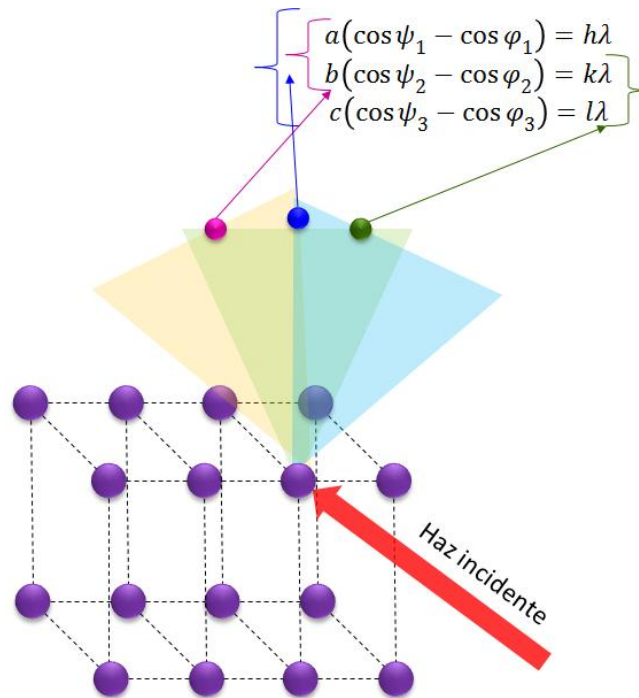


Figura 2. 3. Esquema de difracción propuesto por Max von Laue.

Sin embargo, otra forma de representar la difracción en un cristal fue formulada por P. P. Ewald y Bragg, en la que al considerar una onda incidente con vector de propagación \vec{k}_0 y con longitud de onda λ constante, tendremos que la longitud de \vec{k}_0 es $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$. Entonces al ser dispersada elásticamente, la onda es caracterizada por un vector de onda diferente \vec{k}_1 , el cual tiene la misma longitud que \vec{k}_0 , tal que $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_0| = 1/\lambda$ [5].

En la Figura 2.4 se puede observar el esquema de la difracción de un haz incidente sobre una red periódica en el espacio recíproco para facilitar la visualización de la propagación de los vectores de onda. Al colocar los dos vectores de tal forma que el final del vector \vec{k}_0 sea el origen y el ángulo entre \vec{k}_0 y \vec{k}_1 sea 2θ , entonces se puede observar que sólo cuando \vec{k}_1 coincida con un punto de la red recíproca, ocurrirá una difracción.

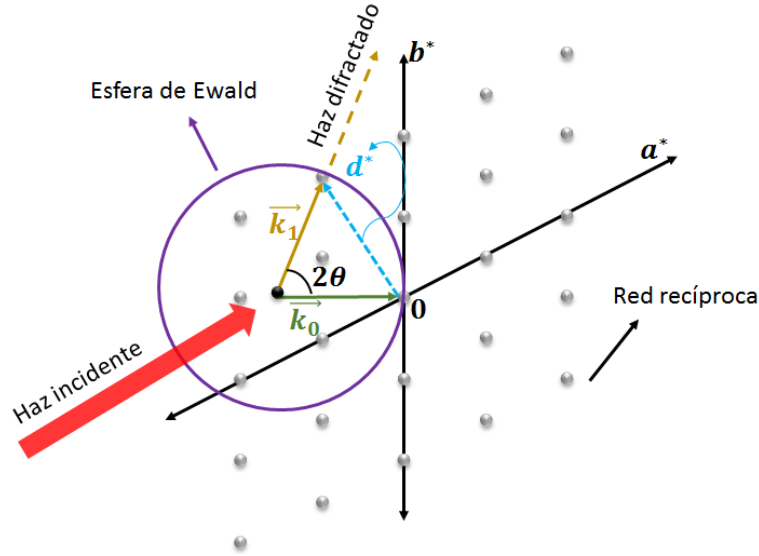


Figura 2. 4. Esquema geométrico de la esfera de Ewald. \vec{k}_0 es la onda incidente y \vec{k}_1 es la onda dispersada.

Esta geometría es conocida como la esfera de Ewald en tres dimensiones con un radio de $1/\lambda$ debido a que \vec{k}_0 y \vec{k}_1 son equidistantes, por lo que la distancia entre los dos vectores de onda esta descrita por:

$$|\vec{k}_0| \sin \theta = |\vec{k}_1| \sin \theta = \frac{1}{2} |d^*| \quad (4)$$

donde $|d^*| = 1/d$ y $|\vec{k}_0| = 1/\lambda$, por lo que al reemplazarlo en la ecuación (4), tenemos que:

$$|\vec{k}_0| \sin \theta = \frac{1}{\lambda} \sin \theta = \frac{1}{2d} \quad (5)$$

$$\Rightarrow 2d \sin \theta = \lambda \quad (6)$$

La ecuación (6) es conocida como la ley de Bragg para el primer orden de difracción, es decir, cuando la intensidad es máxima, y donde d es la distancia interplanar.

En el caso de muestras policristalinas, el patrón de difracción se caracteriza por la presencia de diferentes picos (ver Figura 2.5), que dependerán de la orientación del material y por ende de los planos de crecimiento preferencial identificados por los índices de Miller ($h k l$) y variaciones en las intensidades debidas a diferentes factores [6].

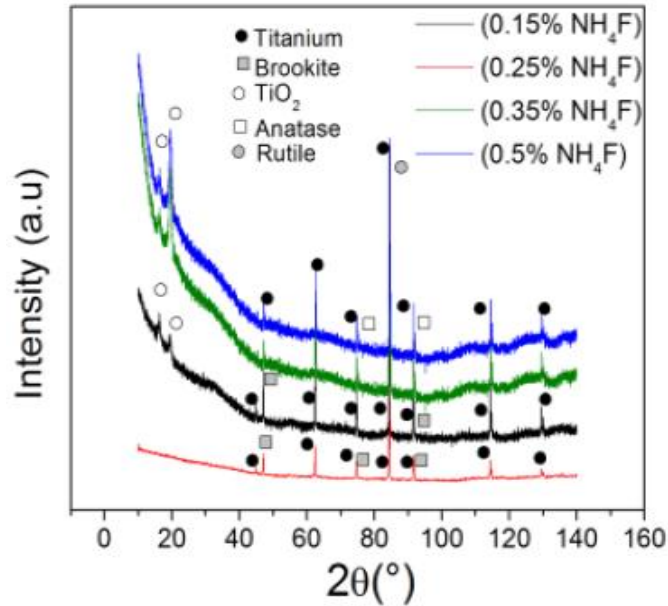


Figura 2.5. Diffractograma de nanotubos de TiO_2 [7].

La intensidad de los picos de difracción depende de varios factores que caracterizan la naturaleza del haz difractado y se ven afectados por el material de estudio [6]. En el caso de una muestra policristalina, los factores que están involucrados en las intensidades de los picos de difracción, son:

Factor de estructura: El factor de estructura está dado únicamente por la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria, y por ende de la reflexión dada por los planos de orientación ($h k l$). Este factor se encuentra expresado en la siguiente ecuación:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(huf + kvf + lwf)} \quad (7)$$

Donde N representa el número total de átomos en la celda unitaria, u, v, w son las posiciones fraccionales de cada átomo en la correspondiente celda y f_j es el factor de dispersión atómico del j -ésimo átomo y que depende de la naturaleza de cada átomo. Si el factor $F_{hkl} = 0$, no se observará picos de difracción, y se conocen como difracciones prohibidas [6].

Factor de polarización: De acuerdo a que el haz de rayos X incidente es difractado por un arreglo de átomos, éste haz sufre una polarización parcial, tal que la componente perpendicular al plano de incidencia tiene una amplitud mayor al incidente. Sin embargo, dependiendo de la configuración experimental de la medida, este factor puede verse modificado, por lo que va a estar dado por [6]:

- Únicamente un filtro :

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (8)$$

- Un cristal monocromador después del haz incidente:

$$P = \frac{1+x\cos^2(2\theta)}{1+x} \quad (9)$$

- Un cristal monocromador después del haz difractado:

$$P = \frac{1+x\cos^2(2\theta)}{2} \quad (10)$$

donde $x = \cos^2(2\theta_M)$ en el caso de un monocromador ideal o $x = \cos(2\theta_M)$ para un monocromador perfecto, con $2\theta_M$ el ángulo de Bragg del monocromador [6].

Factor de multiplicidad: Está relacionado con los planos del cristal que tienen el mismo espaciado y factor de estructura, pero diferente orientación, por lo que los índices de Miller serán diferentes. Este factor se denota como p .

Factor de Lorentz: Cuando todos los haces difractados por la muestra son detectados, la energía medida es conocida como la intensidad integrada y es obtenida a partir del área bajo la curva de los picos del patrón de difracción [6]. Sin embargo, esta intensidad integrada depende fuertemente del volumen de la muestra y el ángulo de difracción, dado por:

$$[Factor\ de\ Lorentz] = \frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta} \quad (11)$$

Factor de absorción: Cuando los rayos X interactúan con la muestra, estos pueden ser en parte absorbidos por la misma, por lo que al considerar una muestra lo suficientemente delgada (infinitesimal), tal que el espesor es dx , la intensidad medida de dI para un ángulo γ a una profundidad x estará dada por:

$$dI = \frac{I_0}{\sin\gamma} e^{-\mu x \left(\frac{1}{\sin\gamma} + \frac{1}{\sin\beta} \right)} dx \quad (12)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal del material, I_0 es la intensidad del haz incidente y β es el ángulo del haz absorbido dentro del material. Por lo tanto, la intensidad total considerando $\gamma = \beta = \theta$ de acuerdo a la configuración de Bragg-Brentano, está dada por:

$$I = \frac{I_0}{\sin\gamma} \int_0^d e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}} dx = \frac{I_0}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}} \right) \quad (13)$$

donde $\frac{e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}}}{2\mu}$ es el factor de absorción. Cuando consideramos que la muestra tiene un espesor infinito ($d \rightarrow \infty$), entonces tenemos que el coeficiente de absorción es $1/2\mu$.

Factor de temperatura: Los átomos dentro de la celda unitaria no se encuentran quietos sino en constante movimiento alrededor de un punto debido a vibraciones térmicas dentro de la materia. Este factor está dado por [6]:

$$M_T = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B_T \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (14)$$

donde $\langle u^2 \rangle$ es el cuadrado del desplazamiento de los átomos en dirección normal a los haces difractados.

Por lo que la intensidad total de los rayos X difractados para una muestra en polvo, teniendo en cuenta todos los factores antes descritos, será:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} \left(1 - e^{-2\mu t / \sin \theta} \right) e^{-2M_T} \quad (15)$$

con F el factor de estructura, $\left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ es el factor de polarización de Lorentz y considerando una radiación monocromática con un solo filtro [6].

Para la producción de rayos X se utiliza un tubo el cual contiene una fuente de electrones [4] y la fuente de rayos X (un ánodo metálico que puede ser de cobre (Cu) o cobalto (Co)), un goniómetro de tipo vertical con un porta-muestras, un monocromador y un detector. (ver Figura 2.6).

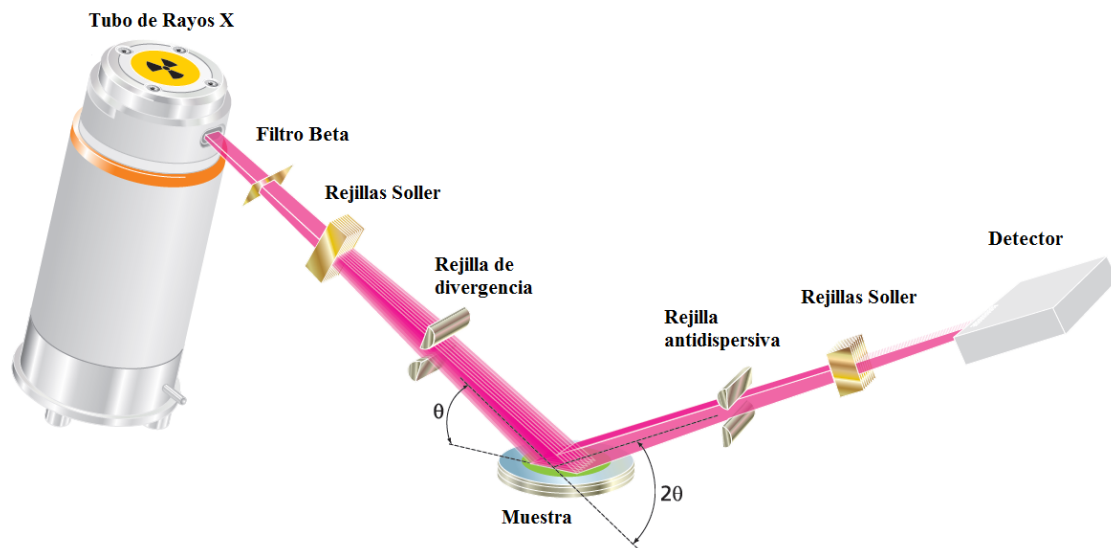


Figura 2. 6. Diagrama del tubo de rayos X, la muestra y el detector [8].

Los rayos X pasan a través de una ranura (rejilla de divergencia) que orienta el haz hacia la muestra, que al incidir sobre los planos de la red cristalina del material produce difracción de rayos X. Los rayos difractados son filtrados por el monocromador (rejillas Soller) y posteriormente son detectados por el contador que permite ampliar la señal que incide sobre él para ser registrada y así obtener el patrón de difracción [9].

Cuando el tubo de rayos X alcanza un cierto potencial crítico, a la curva que representa el espectro continuo se le superponen una serie de picos muy agudos. Estos picos agudos se denominan radiación característica porque la longitud de onda depende explícitamente del elemento del ánodo, y se denotan como serie K, serie L y serie M en un orden creciente de longitud de onda [4,9]. Al considerar un átomo como un núcleo rodeado de electrones que se encuentran en diferentes capas, K, L y M corresponden al número cuántico principal $n = 1, 2, 3$. Si uno de los electrones que bombardea el ánodo tiene la suficiente energía cinética para golpear un electrón de la capa K, dejará el átomo en un estado excitado de energía y uno de los electrones de una capa más externa decaerá en la vacancia que se generó en la capa K, emitiendo energía en forma de fotón que tiene una longitud de onda definida. Lo anterior será la radiación característica de la capa K [9].

Hay varias líneas en la capa K, pero únicamente las tres más fuertes son observadas en el patrón de difracción: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$ (Figura 2.7). Sin embargo, es necesario tener una radiación monocromática para las medidas de difracción de rayos X, para esto se utiliza un filtro hecho de un material que absorba las líneas entre $K\alpha_2$ y $K\beta$, ocasionando que la intensidad de los picos disminuya, $K\alpha_1$ sea detectado, y $K\alpha_2$ y $K\beta_1$ sean absorbidos [4,9].

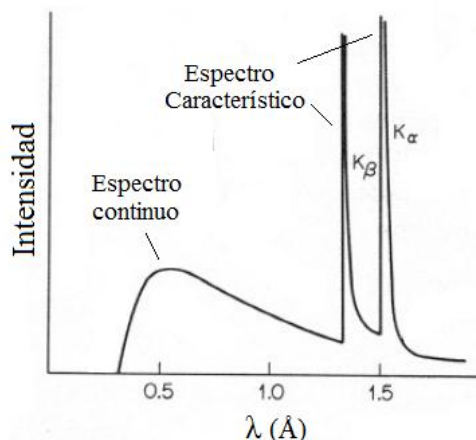


Figura 2. 7. Espectro característico [10].

Por lo tanto, las medidas de difracción de rayos X permiten obtener información de las propiedades estructurales del material como lo son la identificación de los planos cristalinos, la presencia de fases, el tamaño del cristal, entre otros, donde la posición angular de los picos de difracción y su intensidad determina las fases presentes en un material. Para poder aprovechar al máximo esta información es necesario métodos de refinamiento y deconvolución, como el método de refinamiento Rietveld.

2.3 Método Rietveld

El método Rietveld es un procedimiento para refinar estructuras cristalinas usando bases de datos de difracción de rayos X, a partir de los patrones de difracción obtenidos. Este método requiere del conocimiento previo aproximado de la estructura cristalina de todas

las fases de interés que aparezca en el patrón de difracción [11]. Consiste principalmente en ajustar los parámetros estructurales o parámetros de red teóricos, desplazamientos atómicos (desplazamiento de átomos en la red por defectos), anisotropía, tensiones de la red, entre otros, así como los experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico [9].

El refinamiento se lleva a cabo minimizando, por mínimos cuadrados, la función convencional residual R dada a través de la expresión:

$$R = \sum_j w_j |I_{j(o)} - I_{j(c)}|^2 \quad (16)$$

donde $I_{j(o)}$ e $I_{j(c)}$ son respectivamente las intensidades observadas y calculadas en el paso j -ésimo en 2θ , y w_j es el peso o valor de ponderación para cada intensidad tanto observada como calculada, y R se realiza minimizando la diferencia entre el patrón observado y el calculado por el modelado instrumental, espectral y las características de la muestra, parámetros de la celda, etc.. Este método es mucho más exacto y preciso en el análisis cuantitativo de los diagramas de difracción que cualquier otro basado en el análisis de la intensidad de los picos [9].

2.4 Ecuación de Scherrer

Es bien conocido que, el ancho del pico de difracción de Bragg depende del tamaño de cristal. Cuando el tamaño de cristal promedio decae por debajo de los 2000 Å, los picos de difracción se vuelven más anchos y disminuyen en intensidad. Se puede utilizar el ancho del pico de difracción como una medida de las dimensiones promedio de los cristales; la relación cuantitativa se conoce como la fórmula de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \quad (17)$$

donde $\Delta(2\theta)$ es el tamaño de cristal, 0,9 es el factor de forma, D es el ancho medio del pico con mayor intensidad y θ es la posición del pico [12].

Es importante tener en cuenta que la fórmula de Scherrer proporciona un límite inferior en el tamaño de los cristales. La razón de esto es que una variedad de factores puede contribuir a la anchura de un pico de difracción, además de efectos instrumentales y el tamaño de los cristales, los más importantes de éstos son por lo general una muestra no homogénea, imperfecciones de la red de cristal, dislocaciones, fallas de apilamiento, microestrés, límites de grano, sub-límites, tensión, coherencia y heterogeneidades químicas.

Si todas las otras contribuciones al ancho del pico fueran cero, entonces el ancho del pico se determina únicamente por el tamaño de los cristalitas y la fórmula de Scherrer es válida. Si las otras contribuciones al ancho son diferentes de cero, entonces el tamaño de los cristalitas puede ser mayor que el calculado por la ecuación de Scherrer, con el ancho de pico "adicional" que proviene de los otros factores. El concepto de cristalinidad puede ser utilizado para describir colectivamente el efecto del tamaño del cristal y las imperfecciones en el ensanchamiento de los picos [4].

2.5 Propiedades Composicionales – Fluorescencia de Rayos X

Teniendo en cuenta lo descrito en la sección 2.2, cuando irradiamos una muestra con un haz de rayos X, dicha muestra emitirá radiaciones características de los elementos que la componen (espectro característico). Al analizar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, se podrá conocer la composición de dicho material, donde las intensidades nos darán las concentraciones de los elementos [13].

Cuando un átomo es irradiado con fotones de rayos X con la energía suficiente para expulsar un electrón de la capa K dejando un hueco, como se muestra en el diagrama esquemático de la Figura 2.8, el átomo queda excitado y un electrón de la capa L baja a ocupar este lugar emitiendo un fotón característico, a este fotón se le denomina fotón de fluorescencia de rayos X característico, cuya energía es la diferencia entre las energías de ligadura de las capas [13].

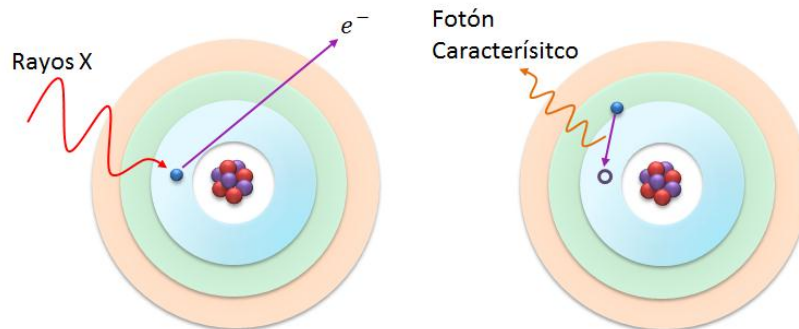


Figura 2. 8. Descripción del proceso de fluorescencia de rayos X.

Esta energía que se libera se da en forma de radiación electromagnética, con una longitud de onda característica de cada elemento, dada por:

$$E = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (18)$$

donde E_1 corresponde a la energía del nivel inicial y E_2 corresponde al nivel de energía final [13].

2.6 Propiedades Topográficas - Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido SEM (del inglés Scanning Electron Microscope) un haz de electrones es generado por un filamento incandescente y es acelerado por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, durante su viaje por el vacío, tiende a separarse por fuerzas de repulsión electrostáticas entre ellos, por lo que un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Mediante bobinas, el haz de electrones es direccionado hacia un punto sobre la muestra, de manera que nos permite hacer un barrido en la zona de interés. En la Figura 2.9 se presenta un esquema del microscopio electrónico de barrido [1].

La energía de los electrones secundarios es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente es posible obtener varios electrones secundarios; estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquier otra interacción [1].

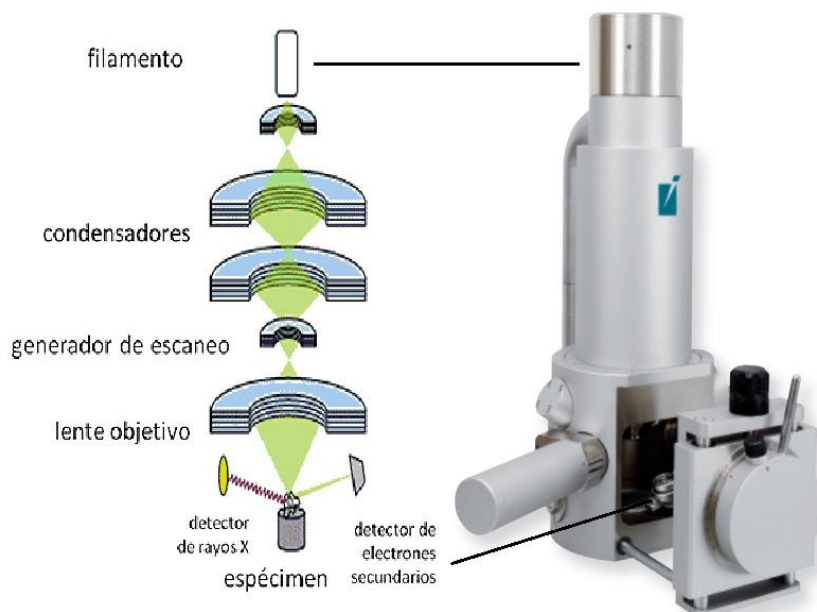


Figura 2. 9. Esquema del microscopio electrónico de barrido indicando sus componentes principales [14].

Debido a la interacción del haz de electrones con la muestra se dan procesos de pérdida de energía, entre los cuales se encuentran la generación de electrones secundarios, la producción de electrones Auger, la producción de rayos X por la radiación de frenado y la producción de radiación electromagnética debida a transiciones electrónicas.

La resolución límite de los microscopios electrónicos depende principalmente de dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde ocurre la interacción sonda-objeto. Estos factores dependen a su vez de la energía del haz incidente,

que puede oscilar de 1 a 40keV. A mayor energía, mayor focalización del haz y mayor es la penetración del mismo en la muestra [1].

Una imagen SEM, o comúnmente llamada micrografía, se produce por barrido, donde el número de electrones producidos por el proceso de interacción dependen de:

- El material, ya que cuanto mayor sea el número atómico, mayor es la emisión (contraste por diferente elemento químico).
- La forma, dado que la emisión de una zona rugosa, borde o arista es mayor debido a la concentración de carga en esos puntos (contraste topográfico).

La principal ventaja de este microscopio electrónico es la facilidad en su manejo combinada con una buena resolución; adicionalmente las imágenes obtenidas presentan una amplia profundidad de campo, lo que posibilita el estudio de muestras rugosas o microcristalinas [1].

De la interacción de los electrones con la materia, el proceso de energía dispersiva de rayos X (EDXS – *Energy dispersive X rays spectroscopy* por sus siglas en inglés), permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos: analizar la composición de la muestra “*in situ*” [1]. La técnica de EDX utiliza los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie de la muestra por el que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los Rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de la muestra [13].

2.7 Propiedades Ópticas

2.7.1 Transmitancia Espectral

En el caso de películas o láminas delgadas los principales efectos de la interacción de la luz con el material, se pueden resumir en los siguientes fenómenos: emisión, reflexión y refracción, interferencia y difracción, absorción y esparcimiento. Estos fenómenos pueden proporcionar información sobre varios aspectos del material. En este sentido, el conocimiento de los procesos de dispersión y absorción de la luz en el material pueden ser cuantificados por medio del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) [1].

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de las propiedades ópticas, son las medidas de transmitancia espectral, las cuales son realizadas utilizando un espectrofotómetro de absorción óptica que hace incidir luz en un espectro de longitudes de onda amplio, donde las transiciones electrónicas o vibracionales del material y de sus impurezas absorben la luz de la misma energía dejando zonas oscuras o de menor intensidad (bandas de absorción) en el espectro de luz transmitida, características de cada material [1].

En el caso en que las muestras no presente franjas de interferencia, que son de crucial importancia para la aplicación del método de Swanepoel (usado en el análisis de películas delgadas), se supone un espesor arbitrario y se hace uso del Modelo de Bhattacharyya [15] para obtener las propiedades mencionadas. El modelo de Bhattacharyya considera que para una película delgada, el índice de refracción esta dado por $n = n + ik$, donde n es la parte real del índice de refracción y k es el coeficiente de extinción.

El modelo de Kramers–Kronig nos dice que para un material semiconductor la parte real del índice de refracción puede relacionarse con el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ de la siguiente forma:

$$n(\lambda) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\psi)d\psi}{1 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}} \quad (18)$$

donde ψ va de $[0, \infty)$ siendo la variable de barrido de longitud de onda, y λ es la longitud de onda. Por ende, el coeficiente de extinción depende de la longitud de onda y se puede expresar en términos del coeficiente de absorción α :

$$k(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi} \quad (19)$$

Y con la transmitancia T a través de la siguiente expresión:

$$T = \exp(-\alpha(\psi)d) \quad (20)$$

Conociendo los valores del coeficiente de absorción en todo el rango de la longitud de onda, y con las ecuaciones (18) y (19), se puede evaluar el índice de refracción complejo de la película delgada. El modelo de Bhattacharyya plantea que el coeficiente de absorción puede ser visto en términos de los siguientes rangos de valores para ψ :

- 1) El rango del límite inferior de $[0, \lambda_1]$
- 2) El rango del espectrofotómetro UV-VIS-NIR que es $[\lambda_1, \lambda_2]$
- 3) El rango del límite superior de $[\lambda_2, \infty)$

Luego la integral I de la ecuación (18) queda escrita en tres integrales.

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \quad (21)$$

Para la integral I_1 ,

$$\alpha(\psi) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (22)$$

y en la región de $\frac{hc}{\psi} > E_g$ el resultado de la integración es una expresión analítica.

$$I_1 = \frac{A\lambda}{4\pi^2} \sqrt{\frac{E_g + hc}{\lambda}} \left[\pi - 2 \text{Arctg} \left\{ \sqrt{\frac{\lambda}{E_g\lambda + hc}} \left(\frac{hc}{\lambda_1} - E_g \right) \right\} 2 \sqrt{\frac{hc - E_g\lambda}{hc + E_g\lambda}} \ln \left[\frac{\sqrt{(hc - E_g\lambda)/\lambda + \frac{hc}{\lambda_1} - E_g}}{\sqrt{(hc + E_g\lambda)/\lambda - \frac{hc}{\lambda_1} + E_g}} \right] \right] \quad (23)$$

donde h es la constante de Planck, $\nu = c/\psi$, c la velocidad de la luz, E_g la energía “gap” y

$$A = \frac{q^2 \left(\frac{2m_e m_h}{m_e + m_h} \right)^{\frac{3}{2}}}{nch^2 m_e} \quad (24)$$

donde m_e es la masa efectiva del electrón, m_h es la masa efectiva del hueco, q es la carga del electrón y n es el índice de refracción del material en bloque.

Para la integral I_2 , el coeficiente de absorción se puede calcular utilizando la ecuación (20) tomando un valor arbitrario para d . Y se da una solución numérica de esta forma:

$$I_2 = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\substack{\psi=\lambda_1 \\ \psi \neq \lambda_1}}^{\lambda_2} \frac{\alpha(\psi)}{\left(1 - \frac{\psi^2}{\lambda^2}\right)} \Delta\psi \quad (25)$$

donde $\Delta\psi$ son pasos calculados.

En el punto $\psi = \lambda$, el límite de la integral nos lleva a:

$$I_2 = \frac{\alpha(\lambda)\lambda}{4\pi^2} \quad (26)$$

En la integral I_3 por la condición dada en el rango de la longitud de onda la absorción óptica es pequeña, por lo tanto $\alpha(\psi)$ es casi constante, es decir, $\alpha(\psi) = \alpha(\lambda_2)$.

Así pues,

$$I_3 = - \frac{\alpha(\lambda_2)\lambda}{4\pi^2} \ln \left[\frac{\lambda + \lambda_2}{\lambda - \lambda_2} \right] \quad (27)$$

Sumando las integrales como lo muestra la ecuación (31) y reemplazando en la ecuación (18) se obtiene la parte real del índice de refracción [15].

Este modelo hace uso del método propuesto por Swanepoel para simular la transmitancia teórica generada a partir de los datos dados por las ecuaciones (18), (27) y el valor del índice de refracción del sustrato s , donde la transmitancia es definida como:

$$T = \frac{A'}{B' - C'x + D'x^2} \quad (28)$$

Para una película delgada con espesor finito y sustrato transparente con el método de Swanepoel:

$$\begin{aligned} A' &= 16s(n^2 + k^2) \\ B' &= [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2] \\ C' &= [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi \\ &\quad - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2 \sin \varphi \\ D' &= [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2] \end{aligned}$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda, x = e^{-\alpha d}, \alpha = 4\pi k/\lambda, s = 1.51$$

2.7.2 Reflectancia

Cuando un rayo de luz pasa entre dos medios con diferente índice de refracción, una parte del haz de luz se devuelve al primer medio (rayo reflejado), y el resto del haz pasa al segundo medio con un cambio en su dirección de propagación (rayo transmitido) (ver Figura 2.10).

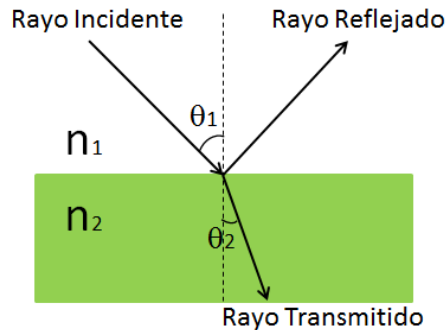


Figura 2. 10. Esquema reflexión y transmisión de un rayo de luz, cuando $n_2 > n_1$ [17], donde n es el índice de refracción.

A partir de las medidas de reflectancia es posible determinar el “*gap*” de un material utilizando diferentes modelos, entre los cuales se encuentra el de Tauc y Kubelka-Munk (KM). El modelo de Kubelka-Munk considera un sistema Beer-Lambert (en el cual la absorbancia está directamente relacionada con la longitud de la trayectoria del haz incidente al atravesar la muestra y con las propiedades intrínsecas del material) con el cambio de que el sistema absorbe luz y se considera únicamente el flujo de luz perpendicular a la superficie, por lo tanto, hay reflexión de la radiación [17]. Por lo tanto, la absorción y dispersión son fenómenos de primer orden descritos por la siguiente ecuación:

$$dI = (-\alpha I - SI + SJ)dx \quad (29)$$

donde S [cm^{-1}] es el coeficiente de Kubelka-Munk (o coeficiente de dispersión), α el coeficiente de absorción, I es el flujo de la radiación incidente y J es el flujo de radiación reflejada, y donde la transmitancia y la reflectancia se pueden definir en términos del flujo de radiación, como:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{y} \quad R = \frac{J_r}{I_0} \quad (30)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (29) y (30), es posible obtener ecuaciones analíticas para la transmitancia y reflectancia:

$$R = \frac{1 - R_g[a - b \text{Coth}(bSL)]}{a - R_g + b \text{Coth}(bSL)} \quad (31)$$

$$T = \frac{b}{a \text{Sinh}(bSL) + b \text{Coth}(bSL)} \quad (32)$$

con L el espesor de las muestras, R_g es la reflectancia del material detrás del recubrimiento [19], $a = \frac{S+\alpha}{S}$ y $b = \sqrt{a^2 - 1}$.

- Si $R_g = 0$, $S = 0$ y $\alpha > 0$: Se tiene un sistema que absorbe pero no dispersa.
- Si $R_g > 0$, $S = 0$ y $\alpha > 0$: Este es un sistema de Beer-Lambert sobre un material con reflectancia difusa, donde $R = R_g 10^{-2Dt}$.
- Si $S > 0$, $\alpha > 0$ y $L = \text{infinito}$: Aquí tendríamos un material absorbente o dispersivo de espesor muy grande, donde se refleja la misma cantidad de luz con un $R_g = 1$ o $R_g = 0$. En este caso tenemos la siguiente ecuación:

$$K = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (33)$$

donde K es el coeficiente de Kubelka, R_∞ es la reflexión cuando la muestra es muy gruesa ($>100\text{nm}$) que es igual al R en el límite de $L \rightarrow \infty$.

Similar al modelo de Tauc, el modelo de Kubelka-Munk utiliza el coeficiente de Kubelka para determinar el “gap” de un material opaco utilizando la siguiente ecuación:

$$Khw = A(hw - E_g)^2 \quad (34)$$

donde $hw - E_g$ está elevado al cuadrado, debido a que el material es de “gap” indirecto [17].

Al realizar la gráfica $(Khw)^{1/2}$ en función de hw , se puede determinar el “gap” del material encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías del fotón incidente [16,17].

2.8 Propiedades Eléctricas y Magnéticas – Efecto Hall, Magnetoresistencia, Susceptibilidad y Magneto-transporte

2.8.1 Efecto Hall

La magneto-resistencia es el término general usado en materiales para el cambio de la resistividad y la conductividad, causado por la aplicación de un campo magnético [19]; sin embargo, es necesario tener conocimientos del tipo de conducción que tiene el material. El efecto Hall permitió diferenciar de forma decisiva el comportamiento conductor de los semiconductores y de los conductores, ya que es posible distinguir portadores de carga positivos y negativos [20].

El efecto Hall ocurre cuando un campo magnético \vec{B} se aplica perpendicular a una densidad de corriente J [19], aparece un campo eléctrico perpendicular a los dos (Figura

2.11). Si colocamos el campo en dirección z , el campo eléctrico estará dado en la dirección y (E_y).

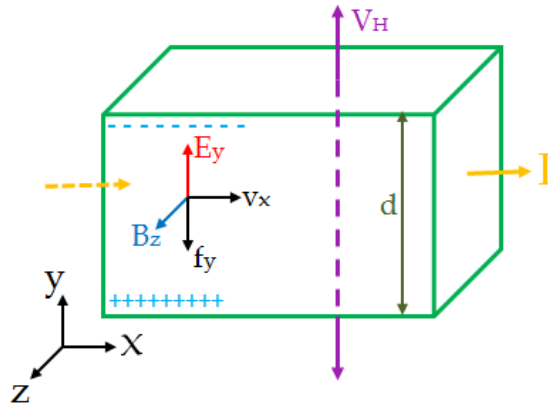


Figura 2. 11. Diagrama del efecto Hall sobre un semiconductor [21], donde V_H es el voltaje Hall, E_y es la componente y del campo eléctrico, I es la corriente y d es el espesor del material.

El voltaje inducido o voltaje Hall se encuentra en la dirección perpendicular a \vec{j} y \vec{B} . La interacción del campo magnético y eléctrico con los electrones en movimiento genera una fuerza de Lorentz en la dirección opuesta dada por:

$$f = -e\vec{E} - ev \times \vec{B} \quad (35)$$

Y que al hacer dv/dt obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{e}{m_e}\vec{E} - \frac{e}{m_e}v \times \vec{B} - \frac{v}{\tau} \quad (36)$$

En el caso de un estado estacionario, τ^{-1} es la razón de relajación o dispersión y la parte izquierda de la ecuación (36) se desvanece, y la ecuación se puede dividir en dos componentes quedando de la forma:

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e}E_x - \omega_c\tau v_y \quad (37)$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e}E_y - \omega_c\tau v_x \quad (38)$$

donde $\omega_c = e\vec{B}/m_e$. Si colocamos como condición que no haya corriente en el eje y ($v_y = 0$), tenemos que:

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c\tau \quad (39)$$

Escribiendo $J_x = -env_x$, y combinando las ecuaciones (37) y (39) obtenemos:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne} \quad (40)$$

donde R_H es conocido como el coeficiente Hall [19].

La ecuación (40) muestra que el coeficiente Hall es directamente proporcional al inverso de la densidad de portadores, que para este caso estamos considerando únicamente electrones; el signo menos aparece por suponerse el cálculo para un semiconductor tipo n en el que la mayor contribución a la conducción eléctrica la hacen los electrones [21, 22].

En el caso en que consideramos más de un tipo de portador de carga (por ejemplo huecos y electrones), al aplicar un campo magnético \vec{B} paralelo al eje Z lo que hará que el campo eléctrico sea en el plano perpendicular a \vec{B} (donde $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$), se puede asumir que la derivada de la velocidad de cada tipo de carga puede ser tratada usando la aproximación de tiempo-relajación [19]:

$$m^* \left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = q\vec{E} + qv \times \vec{B} \quad (41)$$

donde q es la carga y m^* es la masa efectiva.

Como el cambio en \vec{v} sólo ocurre en el plano perpendicular a \vec{B} , es suficiente dividir la ecuación (41) en su componente en horizontal (x) y vertical (y), teniendo en cuenta que el efecto Hall representa un sistema estable, por lo que $dv_x/dt = dv_y/dt = 0$ y tendremos que:

$$v_y \left(\frac{m^*}{\tau} + \frac{q^2 B \tau}{m^*} \right) = qE_y - \frac{q^2 B \tau}{m^*} E_x \quad (42)$$

Al dividir por m^*/τ y reemplazar $\omega_c = eB/m^*$ tal que $\omega_c \tau \ll 1$, de tal forma que $\sim \omega_c^2 \tau^2$ es despreciable, la ecuación (42) la podemos escribir como [19]:

$$v_{y,j} = \frac{q_j \tau_j}{m_j^*} \left(E_y - \frac{q_j B \tau_j}{m_j^*} E_x \right) \quad (43)$$

para la j -ésima carga con masa efectiva m_j^* y donde $\sum_j n_j v_{y,j} q_j = 0$.

En el caso de los electrones en la banda de conducción con masa efectiva m_c^* , razón de dispersión τ_c^{-1} , carga q_c y densidad n_c , y los huecos en la banda de valencia con masa efectiva m_{hh}^* , razón de dispersión τ_{hh}^{-1} , carga q_{hh} y densidad p , teniendo en cuenta la ecuación (43), se puede decir que:

$$E_y (n\mu_c + p\mu_{hh}) = E_x (p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2) B \quad (44)$$

donde $\mu_{hh} = |q_{hh} \tau_{hh} / m_{hh}^*|$ es la movilidad de huecos y $\mu_c = |q_c \tau_c / m_c^*|$ es la movilidad de electrones. Al reemplazar $q_{hh} = +e$ y $q_c = -e$, tenemos que:

$$E_x = \frac{J_x}{\sigma} = \frac{1}{|e|} \frac{(p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2)}{(n\mu_c + p\mu_{hh})^2} \quad (45)$$

con J_x la densidad de corriente en la dirección x . Combinando la ecuación (44) y (45), se obtiene el coeficiente Hall [19]:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{|e|} \frac{(p\mu_{hh}^2 - n\mu_c^2)}{(n\mu_c + p\mu_{hh})^2} \quad (46)$$

El coeficiente Hall puede ser obtenido a partir de la medición de la resistividad eléctrica del material a estudiar, aplicando un campo magnético perpendicular a la corriente eléctrica; sin embargo, para realizar esta medida existen varios métodos, entre los cuales se encuentran el de Van der Pauw y el método de Wenner [23], los cuales trataremos a continuación.

2.8.2 Método de Van der Pauw

El objetivo de la medición del coeficiente Hall en la técnica de Van der Pauw, es determinar la densidad de portadores de carga n midiendo el voltaje Hall (V_H), a partir de la medición de voltaje aplicando una corriente constante y un campo magnético constante perpendicular a la muestra (Figura 2.12) [23].

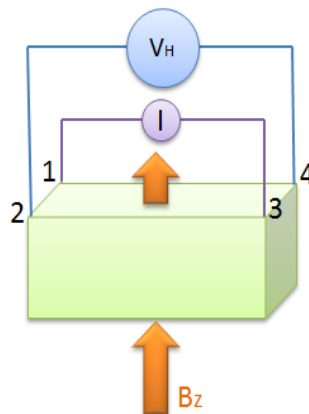


Figura 2. 12. Esquema del método de Van der Pauw para la medida del coeficiente Hall [24], con V_H es el voltaje Hall, I la corriente aplicada y 1,2,3,4 los contactos sobre la muestra.

Para este método, los electrodos no necesariamente deben ser puntos equidistantes [23], pero deben ser óhmicos y homogéneos independiente de la geometría de la muestra, y la muestra tiene que tener un espesor constante [24].

2.8.3 Métodos de Wenner

El método de Wenner [25], conocido también como método de las cuatro puntas, consiste en la obtención de una diferencia de potencial y la imposición de una corriente a partir de 4 electrodos depositados en la superficie del material, de manera alineada y equidistante [25], teniendo en cuenta que la conducción puede darse de manera superficial por lo que menos profunda sea ésta, más cerca uno con respecto al otro se deberán de depositar los electrodos en el material. Por lo tanto, conociendo la distancia entre los electrodos, la corriente aplicada y la caída de potencial, es posible determinar la resistividad del material [22,25,26].

En la Figura 2.13 se muestra esquemáticamente la aplicación del método de Wenner para realizar medidas de la resistividad del material.

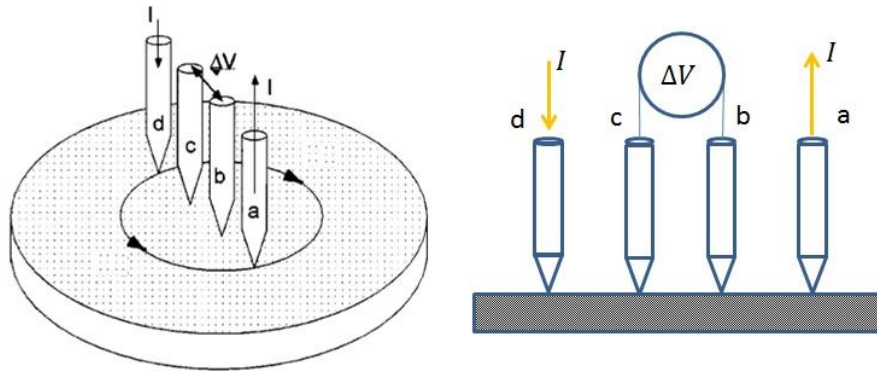


Figura 2. 13. Esquema del método Wenner para la medida de la resistividad eléctrica para materiales semiconductores [25,26], con ΔV la diferencia de potencial, I la corriente aplicada, a,b,c,d, los contactos sobre el material.

Entonces la diferencia de potencial medida considerando que no hay flujo de corriente dentro del circuito:

$$V^+ = \mathcal{E}_d + I^+ R - \mathcal{E}_c \quad (47)$$

donde \mathcal{E}_d , \mathcal{E}_c son los potenciales de contacto, V el potencial medido, R la resistencia de interés e I^+ la corriente. Ante un cambio de polaridad se tiene que la caída de potencial viene dada por:

$$-V^- = \mathcal{E}_d - I^- R - \mathcal{E}_c \quad (48)$$

De las ecuaciones (47) y (48) se obtiene un valor para la resistencia dado por la siguiente ecuación:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{I^+ + I^-} = \frac{|V^+| + |V^-|}{|I^+| + |I^-|} \quad (49)$$

Por tanto, es posible establecer la resistencia de la muestra sin tener presente la resistencia de las conexiones lo que es una ventaja de este método [22].

2.8.4 Magnetotransporte y Susceptibilidad

Las medidas de magnetotransporte permiten estudiar las propiedades eléctricas de los materiales, tales como la concentración de cargas y la movilidad. Para esto, las medidas de magnetotransporte involucran las medidas de efecto Hall (ver sección 2.7.1) y de magnetorresistencia [27].

Al tomar el caso de los metales, estos experimentan la magnetorresistencia (MR) como el camino libre medio de los electrones que fluyen y que se reducirá por la fuerza de Lorentz cuando se aplica un campo magnético externo. Como resultado se observa un suave incremento de la resistencia con el aumento del campo magnético [28,29].

Sin embargo, en materiales ferromagnéticos la magnetorresistencia se considera dependiente de la orientación del campo con respecto a la muestra, donde el flujo de la corriente eléctrica se propagará en la misma dirección que el campo magnético aplicado suavemente [28,29], mientras que será alta cuando el campo magnético sea perpendicular a la corriente eléctrica aplicada [28]. A este efecto se le conoce como magnetorresistencia anisotrópica (AMR por sus siglas en inglés *Anisotropic Magnetoresistance*).

La AMR se origina por el acople espín-órbita que normalmente es un porcentaje muy pequeño (2 – 4% [29]) con respecto a la resistividad general, y está definida como [28]:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_{Paralela}} \cdot 100\% \quad (50)$$

donde ΔR es la diferencia entre la resistencia medida con campo y la resistencia sin campo, y $R_{Paralela}$ es la resistencia de la superficie de la muestra.

La susceptibilidad magnética es una constante de proporcionalidad que muestra el grado de sensibilidad a la magnetización de un material magnético al aplicar un campo magnético externo, y que permite estudiar propiedades como las energías de enlace y los niveles de energía [29]. Esta está definida como:

$$M = \chi H \quad (51)$$

donde M es la magnetización, H la intensidad del campo magnético aplicado y χ es la susceptibilidad magnética [29].

En el caso de un material ferromagnético y ferrimagnético parte de la magnetización se mantiene después de que no hay un campo magnético aplicado, a diferencia de los materiales diamagnéticos y paramagnéticos donde la magnetización inducida desaparece [29].

Teniendo en cuenta lo anterior, dependiendo del valor que pueda tomar la susceptibilidad, los materiales se pueden caracterizar en tres grandes grupos las propiedades magnéticas: paramagnéticos, ferromagnéticos y diamagnéticos.

2.8.5 Interacciones Magnéticas

En el caso particular de los materiales ferromagnéticos, la mayoría de los átomos tienen un momento magnético resultante (asociado al momento total del espín orbital) que son los responsables de este tipo de comportamiento, así como también las interacciones entre este tipo de comportamiento. Entre estas interacciones se encuentran:

Interacción dipolar: Dado que cualquier partícula cargada que describa una órbita cerrada constituye un dipolo magnético, tenemos que el momento dipolar está dado por [20]:

$$\vec{M} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (52)$$

donde \vec{L} es el momento angular de la partícula, q la carga y m la masa.

Esta interacción es uno de los factores que contribuyen a la anisotropía en el canje (la dirección o eje de fácil imanación que puede tener un momento magnético particular), haciendo que el acople de un átomo metálico con los átomos que lo rodean, dependa de la posición relativa de estos (recordando la sección 2.2) y pueda ser de forma paralela, antiparalela u orientación intermedia [20].

Interacción de canje: También conocida como interacción de intercambio magnético (“*magnetic exchange*”), es un efecto que ocurre entre electrones desapareados del mismo o diferente átomo, cuando hay un solapamiento de sus funciones de onda y depende de la distancia entre los mismos [20]. Por lo tanto, la energía de dos electrones cuando están muy cerca, dependerá de la simetría de sus orbitales y de la orientación relativa de sus espines. La interacción de canje o intercambio magnético está dada por:

$$w_e = -2J(s_i \cdot s_j) \quad (53)$$

con J como la integral de canje calculada a partir de las funciones de onda electrónicas de dos átomos próximos y s_i y s_j son los vectores de espín resultantes. Teniendo en cuenta que a la ecuación (53) es conocida como el modelo de Heisenberg, la cual tiene una forma general expresada con la siguiente integral [20]:

$$J_{12} = \int \phi_A^*(r_1) \phi_B^*(r_2) V(r_1, r_2) \phi_B(r_1) \phi_A(r_2) dr_1 dr_2 \quad (54)$$

donde el potencial $V(r_1, r_2)$ puede tener la forma de e^2/r_{12} (Coulomb), por lo que el valor esperado de la energía de los estados se verá afectada por su simetría espacial y depende del origen en la intercambiabilidad de los estados electrónicos individuales, por eso se llama interacción de canje [20].

Interacción espín-órbita: Es debida a la interacción que ocurre entre el espín de los electrones y la red del sistema, y está descrito por:

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle = \frac{Z}{2} \alpha^4 m c^2 \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (55)$$

para un solo electrón y donde $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$.

En el caso de múltiples electrones debemos considerar que $L = \sum_i l_i$ y $S = \sum_i s_i$ y podemos hablar del acople espín-órbita o Russell-Saunders [30]. Sin embargo, de la ecuación (55) se puede observar que, debido al último término, ésta puede tomar valores negativos. Para solventar este problema se estableció la regla de Hund, la cual dice que al llenar orbitales de igual energía (los tres orbitales p, los cinco d o los 7 f), los electrones se distribuyen, siempre que sea posible, con sus espines paralelos y con multiplicidad mayor [30]; donde varios electrones desapareados descritos por orbitales degenerados, tendrán mayor estabilidad energética cuando los espines electrónicos estén desapareados [30].

Entonces, la regla de Hund se divide en tres [31]:

1. Para una configuración electrónica dada, el término de menor energía es aquel que tenga el mayor espín total.
2. Para un espín total dado, el término de más baja energía es aquel que tiene el número L más grande.
3. Para un término de espectroscopía dado en un átomo teniendo su capa externa medio llena o menos, el nivel de energía será el que tenga el número J posible. En un átomo que tenga su capa más que medio llena, el nivel de menor energía es aquel que tenga el mayor número J posible, con $J = |L - S|$ o $J = L + S$, respectivamente.

En el caso particular del Co^{+3} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$: $3d^6$ tendremos que $S = 2$, $L = 2$ y por lo tanto $J = L + S = 4$, donde su notación es 5D_4 [32].

2.8.6 Modelo de Interacción Magnética Tipo Zener

La naturaleza del ferromagnetismo de los metales de transición fue estudiada por Zener [33,34][1,2] partiendo de 3 premisas fundamentales para la explicación del ordenamiento de espines en materiales como el vanadio, Cromo, Molibdeno, Talio y Wolframio entre otros [32]. Zener plantea lo siguiente:

- El estado de energía fundamental en un átomo aislado se da cuando la configuración de electrones es tal que, para la capa d incompleta se tiene el espín neto más alto [33].
- La integral de intercambio entre las capas d de átomos adyacentes siempre tiene el mismo signo y la interacción directa entre éstas, produce una tendencia del signo a constituir una configuración antiferromagnética de los espines de la capa d en todas las circunstancias [33].

- El espín de la capa incompleta d está fuertemente acoplado con el espín de los electrones de conducción y tiende a orientar los espines de las capas d incompletas de manera ferromagnética. Así, el ferromagnetismo es posible, únicamente, cuando este acoplamiento indirecto domina sobre aquel que es directo entre capas d de átomos adyacentes [33].

En este modelo se destaca el hecho de que la segunda hipótesis contradice la suposición convencional para estos elementos, en los que el signo de la integral de intercambio es inverso dependiendo de la relación entre el radio de la capa d y la distancia más cercana de aproximación entre los átomos. También, se resalta el hecho de la relación entre el ordenamiento magnético y las propiedades eléctricas del material, ya que el tercer planteamiento afirma que al existir y dominar una interacción entre los espines de los átomos con capas d incompletas y los espines de los electrones de conducción, el ferromagnetismo es posible, de lo contrario la interacción entre los átomos con capas d incompletas tenderían a generar un estado antiferromagnético.

Así, para establecer la energía del sistema de espines involucrados se tienen tres tipos de acoplamiento entre ellos:

- La interacción de intercambio directa entre los espines netos de las capas d incompletas de átomos vecinos.
- La interacción entre los espines de los electrones de conducción y los espines netos de las capas d incompletas.
- La energía de Fermi de los electrones de conducción genera un tipo de acoplamiento en el cual, se obtiene un mínimo de esta energía, si existe el mismo número de electrones con espines alineados en la misma dirección de la magnetización, en comparación con aquellos orientados en sentido contrario. En estas condiciones el espín neto de los electrones de conducción es nulo. Así que, la distribución desequilibrada de los electrones de conducción genera un incremento de la energía de Fermi la cual debe ser función uniforme de los espines de estos electrones.

En consecuencia, la energía de espín neta viene dada como lo indica la siguiente expresión:

$$E_{\text{espín}} = \frac{1}{2}\alpha S_d^2 - \beta S_d S_c + \frac{1}{2}\gamma S_c^2 \quad (56)$$

Siendo S_d el momento neto de espín de las capas d incompletas por átomo, S_c el momento neto de espín de los electrones de conducción por átomo, con α y β coeficientes siempre positivos, debido al segundo y tercer postulado, respectivamente. Por último, γ es un coeficiente relacionado con el cociente entre la parte superior de la distribución de Fermi y el número de electrones de conducción por átomo [33].

Por tanto, el cálculo del mínimo de energía de espín neta lleva a una relación entre los coeficientes α , β , γ y S_d . El término asociado a los coeficientes α , β y γ es conocido como el “campo interno” de Weiss o factor de Weiss. Así que el mínimo de energía de espín viene dado por:

$$E_{\text{espín}} = \frac{1}{2} \left(\alpha - \frac{\beta^2}{\gamma} \right) S_d^2 \quad (57)$$

Por ende, el comportamiento ferromagnético se da cuando $\beta^2 > \alpha\gamma$ y antiferromagnético si $\beta^2 < \alpha\gamma$ [33]. La consolidación de este modelo fue dado al poco tiempo, cuando Zener publica los cálculos de los factores de Weiss para el hierro, el cobalto y el níquel [34], describiendo las propiedades magnéticas de algunos polimorfos de estos elementos en contraste con los estudiados en su primera publicación [33,34].

Por otra parte, este modelo ha sido utilizado para explicar las propiedades magnéticas de óxidos metálicos como el LaMnO_3 [35] en el que la sustitución de Ca^{2+} por La^{3+} libera un electrón cuyo movimiento tipo “hopping” establece una relación entre el ordenamiento magnético de los iones de Mn^{3+} en la red y el espín del electrón en movimiento “hopping”. Además, la descripción del ferromagnetismo en semiconductores II-VI, III-V y algunos óxidos metálicos con impurezas de Mn o Co como el ZnO y el TiO_2 , han sido descritos a partir de las interacciones contempladas en este modelo [36]. En el caso del TiO_2 : Co se ha evidenciado ferromagnetismo a temperatura ambiente y en un rango de 600 K a 750 K [37], aunque algunas investigaciones sobre el TiO_2 :Co respaldan el mecanismo asistido por los portadores de carga, la naturaleza del ferromagnetismo en estos materiales sigue siendo objeto de estudio en los que se puede incorporar mecanismos como el de doble intercambio, interacción RKKY, entre otras, como complemento a lo propuesto por el modelo de Zener [38].

En el capítulo 4 sección 4.8 se retoman las interacciones magnéticas que pueden contribuir a establecer la naturaleza magnética de los materiales DMS y en particular de las películas TiO_2 :Co, constituidas como DMS basados en óxidos o conocidos como DMO (*oxide-based diluted magnetic semiconductors*, por sus siglas en inglés)

2.9 Otras, Medidas de Caracterización Adicionales y Complementarias

Durante el desarrollo de la presente tesis, fue posible la realización de medidas de caracterización complementarias, que permiten la corroboración de los resultados obtenidos y la formación del compuesto TiO_2 :Co como un material semiconductor magnético diluido.

Entre estas técnicas se encuentran la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman e IR, espectroscopia Auger y espectrometría de retrodispersión Rutherford. Estas técnicas especializadas, permiten profundizar en los conocimientos de la caracterización estructural y composicional del material, para determinar la difusión del Co dentro de la matriz de TiO_2 , y la información

de estados de oxidación. A continuación expondremos algunas generalidades de estas técnicas

2.9.1 Fundamentos de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS – X ray photoelectron spectroscopy)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (X ray photoelectron spectroscopy) es una técnica de fotoemisión que permite estudiar la composición y la distribución de estados químicos de las especies que conforman la superficie del material [39], debido a que la interacción proporciona información de las primeras capas atómicas comprendidas entre 5 y 20 Å [1].

La técnica de XPS se basa fundamentalmente en excitar el material con fotones de rayos X a los átomos que componen la superficie y determinar la energía de los electrones emitidos por esta excitación para identificar la composición y los estados químicos del material.

Cuando se excita un átomo con fotones de alta energía $h\nu$, se produce la ionización de un electrón de niveles internos (correspondiente al nivel L_1 en la Figura 2.14), por lo que se genera una vacancia en este nivel y emitiendo un fotoelectrón el cual tiene una energía dada por:

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi \quad (58)$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón del orbital y Φ es la constante de calibración del espectrómetro, asociado a la función trabajo y la energía del fotoelectrón emitido, calculado a partir del valor de calibración del analizador [1]. Por lo tanto, este valor de energía nos dará información del elemento analizado (ver Figura 2.14).

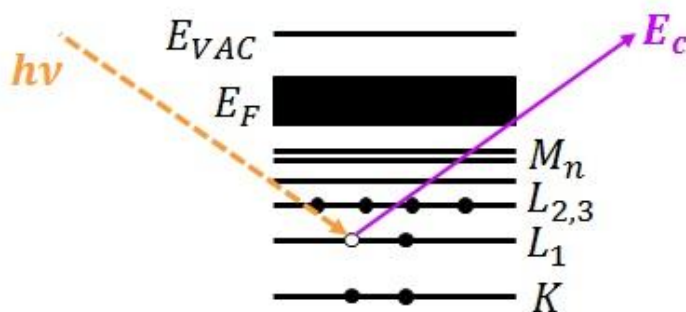


Figura 2. 14. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo, tomando como cero el nivel de Fermi (E_c), cuando es excitado por un fotón de rayos X [1], donde M_n , $L_{1,2,3}$, y K son las niveles de energía, y E_{VAC} es la energía del vacío.

Por lo tanto, los espectros de XPS se dan generalmente en intensidad en función de la energía de enlace, pero debido a que la energía de enlace y cinética tienen signo diferente, la gráfica se traza con el aumento de la energía de derecha a izquierda [39].

Sin embargo, los picos o energías de los espectros XPS pueden modificar las características espectrales observadas debido a la energía de enlace, ancho y forma de pico, cambios de banda de valencia y, a veces, satélites de enlace o picos satélites. El cambio de las energías de enlace de los electrones del núcleo debido a la unión química, se llama cambio químico [39]. Por lo que al estar unido un átomo a otro con electronegatividad más alta, se produce una transferencia de carga a este último y la carga efectiva del primero se convierte en positiva, aumentando así la energía de enlace y viceversa [39].

En el caso de óxidos metálicos (como es nuestro caso), los picos de XPS de los elementos metálicos que lo conforman cambian debido a las energías de enlace más altas y un incremento de los estados de valencia de los mismos [39]. Para muchos óxidos, existe una relación directa entre la entalpía de formación y el cambio químico, lo cual puede observarse en la teoría completa del cambio químico que incluye efectos de detección y relajación que pueden modificar la posición de los picos de XPS [39].

En este sentido, los picos satélites están asociados al efecto de reordenamiento de los electrones después de la fotoemisión que resulta en un estado excitado un poco por encima del estado fundamental. El fotoelectrón sufre una pérdida de energía cinética de esta magnitud que da lugar a un pico a unos pocos eV con mayor energía, al lado del pico principal. En los sistemas inorgánicos, estos picos satelitales pueden ser bastante intensos, particularmente para metales de transición y metales de tierras raras con electrones no apareados en las capas atómicas 3d o 4f [39], como es el caso del Co y del Ti.

En la Figura 2.15 se presenta un ejemplo de un pico satélite para el caso del CuO, donde se observan los picos principales para el Cu 2p $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{2}$ y la presencia de dos picos satélites con energías mayores a los picos principales.

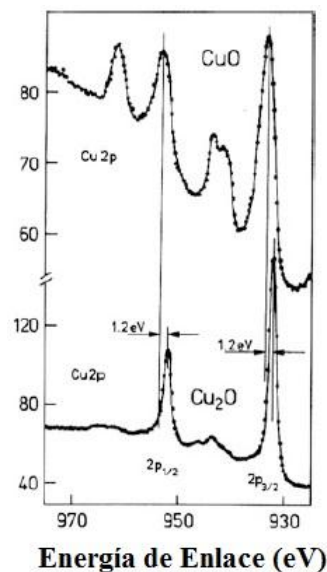


Figura 2. 15. Espectro XPS del CuO y del Cu₂O donde se observan los picos satélites asociados a los niveles Cu 2p $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{2}$ [39].

Por otra parte, la forma de la línea de los espectros de XPS está dada por la función Lorentziana, donde el ancho ΔE_0 está determinado por el tiempo de vida (τ) del estado de la vacancia dejada por la fotoemisión, el cual está dado por [39]:

$$\Delta E_0 = \frac{h}{\tau} = \frac{4.1 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}}{\tau \text{ (s)}} \quad (59)$$

donde h es la constante de Planck.

Sin embargo, en los materiales cristalinos las vibraciones atómicas imponen un pequeño ensanchamiento gaussiano que depende de la temperatura [34], por lo que la forma de los espectros de XPS se representa por una combinación Gaussiano-Lorentziana o, físicamente más correcta, usando la convolución de una Lorentziana con una Gaussiana (función de Voigt) [39].

2.9.2 Conceptos de Espectroscopia Raman e IR

Entre las técnicas utilizadas para la caracterización estructural, además de difracción de rayos X, se pueden encontrar la espectroscopia Raman e infrarrojo-IR, debido a que son técnicas que estudian las vibraciones moleculares y atómicas de un material, lo que permite su identificación [1]. Estas técnicas son complementarias, ya que los modos vibracionales activos en Raman son inactivos en IR, y viceversa.

Aunque las anteriores son técnicas complementarias, cada una se basa en un fenómeno diferente de la interacción de luz con la materia. La espectroscopia Raman se basa en el efecto Raman, el cual es debido a que se produce un intercambio de una parte de la energía de los fotones al incidir sobre el material, lo que produce un esparcimiento inelástico que genera un cambio de longitud de onda, debido a las vibraciones moleculares o atómicas. Por lo tanto, esta pequeña proporción de los fotones incidentes sufren un desplazamiento de frecuencia igual a las frecuencias de los modos normales de vibración del material [1].

Por lo que el 99% de la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la incidente, debido a que esta induce un momento dipolar en la molécula que irradia en la misma frecuencia que la radiación incidente, pero en todas las direcciones, lo que implica una dispersión elástica o dispersión Rayleigh [40]. Mientras que el 1% restante, excita la molécula de modo vibracional o rotacional de mayor energía a la fundamental y la radiación dispersada será de menor energía y se conoce como línea Stokes [39]. Si la molécula se encuentra en un estado de energía, esta contribuirá a la radiación incidente, por lo que la radiación emitida tendrá una energía mayor a la incidente (línea anti-Stokes) [40]. Este porcentaje bajo de radiación dispersada es la dispersión Raman.

En la Figura 2.16 se presenta el esquema de la dispersión Rayleigh y Raman, en la que $h\nu_0$ es la energía del fotón incidente. Cuando esta energía interacciona con una molécula en un estado base E_0 o E_1 , la energía de la molécula se aumentará en $E_0 + h\nu_0$ o $E_1 + h\nu_0$. Si estas energías no son para estados permitidos, la molécula dispersará la misma energía del

fotón incidente y se obtendrá una dispersión Rayleigh; mientras que si la energía de la molécula queda en un estado diferente al original, se observará una dispersión Raman [40]. En la parte inferior de la gráfica se puede observar la intensidad relativa de la dispersión Raman (ver Figura 2.16).

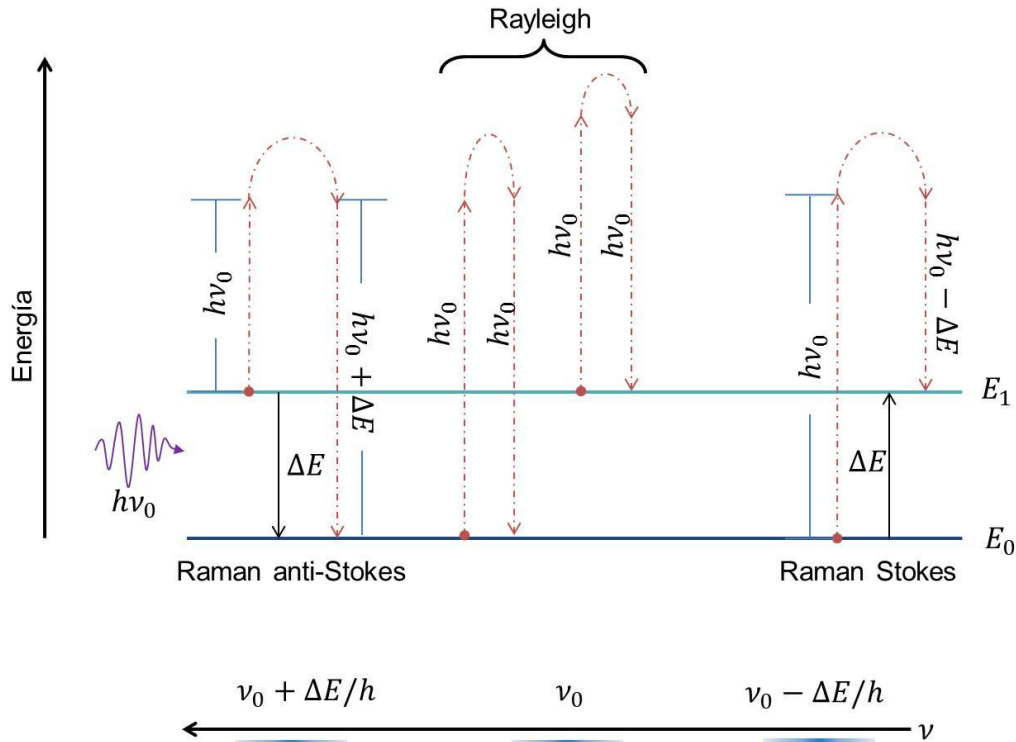


Figura 2. 16. Diagrama de energías de las dispersiones Raman y Rayleigh, donde las flechas continuas representan una transición neta y las punteadas el recorrido durante una transición [40], con E_0 la energía del estado base, $h\nu_0$ la energía del fotón incidente.

En un espectrómetro Raman, el haz de un láser es enfocado con un lente u objetivo de microscopio y la luz dispersada se filtra para eliminar la luz del láser y sólo dejar pasar la luz con un cambio de frecuencia. El número de picos Raman, su posición, intensidad y forma, proporcionan información de la estructura cristalina, simetría, composición química, tipo de enlace, entre otros [1].

En el caso de la espectroscopia infrarroja (IR), la interacción de la luz con la materia se basa en la absorción de la luz incidente por el material. Si la frecuencia de los fotones incidentes coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, esta puede ser absorbida y activará un modo de vibración. La región típica de vibración molecular corresponde a números de onda de 0 a 4000 cm^{-1} (IR cercano y lejano) [1].

Teniendo en cuenta lo anterior, los espectrómetros IR pueden ser dispersivos o de transformada de Fourier. El dispersivo trabaja con una red de difracción como los espectrómetros de absorción, mientras que el de transformada de Fourier se basa en un interferómetro de Michelson. En el caso del último espectrómetro, el haz incidente se divide en dos al pasar por un divisor de haz, reflejándose los dos haces en un espejo móvil.

Por lo tanto, del espectro IR se puede obtener información de la frecuencia de vibración de la red, de las moléculas, tipos de enlaces, entre otras [1].

2.9.3 Elementos de la Espectroscopia Auger: Generalidades

Al igual que la espectroscopia XPS, la espectroscopia de electrones Auger proporciona información de la composicional de las primeras capas atómicas, debido a la interacción de electrones de alta energía con la superficie de un material.

Cuando un electrón incidente interacciona con un átomo, puede generar la ionización de un nivel interno por ejemplo de la capa K (Figura 2.17), se relaja llenando la vacancia generada por un electrón desde un nivel externo, que para este caso es L_1 . La energía liberada puede ser tomada por un electrón de la misma capa o de otra capa externa, produciendo la emisión de un electrón Auger o emitiendo un fotón [1].

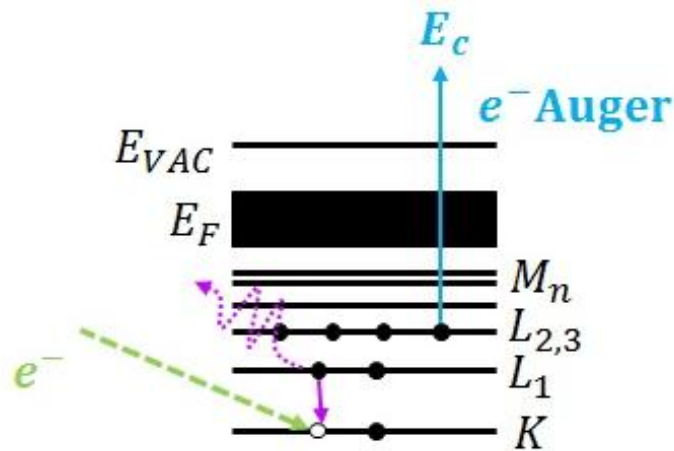


Figura 2. 17. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos de un átomo que es excitado con un electrón y en la que se observa los procesos de emisión Auger [1], donde M_n , $L_{1,2,3}$, y K son las niveles de energía, y E_{VAC} es la energía del vacío.

Por lo tanto, la energía cinética del electrón Auger emitido esta dado por:

$$E_c = E_K - E_{L1} - E_{L2,3}^* \quad (60)$$

donde E_i es la energía de enlace de cada orbital atómico, que en el ejemplo están relacionadas a la energía de los orbitales K y L.

Como la ecuación (60) está dada sólo por las energías de niveles atómicos de cada átomo, esta energía Auger es característica de cada átomo y permite la identificación directa del elemento, aún si el electrón Auger identificado proviene de la banda de valencia [1].

El proceso Auger es dominante en un 90% para las energías cinéticas por debajo de 2000 eV y disminuye fuertemente para energías más altas donde el rendimiento de fluorescencia

es cada vez mayor [39]. Por lo tanto, los picos Auger más predominantes son las transiciones KLL para elementos con número atómico de 3 al 14, las transiciones LMM para los elementos 14 al 40, y las transiciones MNN para los elementos más pesados [38].

Por lo tanto, la forma de la línea de los espectros Auger o AES (por sus siglas en inglés) está influenciada por las pérdidas de plasmones (que son un cuanto de una oscilación del plasma [41]) y de pérdida de ionización, por lo que la energía de pérdida de ionización puede cambiar al modificar la energía del haz primario [39].

En la actualidad, los espectrómetros Auger operan en modo digital que realizan un conteo de impulsos y producen un espectro con la intensidad directa (conteos por segundo) en función de la energía cinética; sin embargo, aún se trabaja con equipos análogos donde los espectros se presentan como la primera derivada de la energía $d[E(N(E))/dE]$ obtenido a partir de los datos de $N(E)$ a través de un algoritmo matemático [39].

Al igual que en la espectroscopia XPS, la forma y variación de la energía cinética de los picos en espectroscopia AES pueden modificarse debido a los enlaces químicos de los materiales. Teniendo en cuenta la influencia de los efectos de detección y la relajación del estado final de ionización de los átomos, los cambios químicos de las energías de Auger son a menudo relativamente altos en comparación con XPS [39]. Adicionalmente, los cambios de la energía plasmónica y las transiciones de la banda de valencia, también modifican la forma de los picos Auger, aunque esta última puede dar información de la estructura electrónica de la red [39].

2.9.4 Fundamentos de Espectrometría de Retrodispersión Rutherford

La espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy* por sus siglas en inglés) es una técnica que se basa en la detección de “proyectiles” retrodispersados por la colisión elástica de un haz de partículas sobre un material, lo que lo hace una técnica no destructiva [1].

El haz de partículas que se utiliza para la RBS son iones ligeros, por lo que pueden ser partículas alfa del He, litio o protones de energía de unos cuantos MeV; y los espectros obtenidos de las partículas retrodispersadas proporcionan información de la naturaleza del material y la profundidad a la que colisionó con un átomo, permitiendo así, conocer el espesor de películas delgadas e interfaces, junto con perfiles de concentración, estequiometría, composición, entre otras [1].

En la colisión del haz de partículas con el material, la energía de la partícula retrodispersada depende en su mayoría de la masa del núcleo, pero perderá energía dependiendo de la profundidad de la interacción, por lo que la partícula retrodispersada desde cierta profundidad del material tendrá menor energía, que una retrodispersada de la superficie [1].

Por lo tanto, el número de partículas retrodispersadas por un átomo dentro de un ángulo sólido es directamente proporcional a la sección eficaz σ , dada por [1]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_0^2 Z_1^2 e^4}{4E^2} \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - (M_0/M_1)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - (M_0/M_1)^2 \sin^2 \theta]^{1/2}} \quad (61)$$

donde Z_0 es el número atómico de las partículas incidentes, Z_1 es el número atómico de los núcleos de la muestra, E la energía de las partículas incidentes, e la carga del electrón y Ω el ángulo sólido de detección [1].

De esta forma, el número de partículas detectadas está dado por:

$$N = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_t \quad (62)$$

con Q el número total de partículas incidentes y N_t el número de átomos del material a analizar [1].

Entonces, la línea del espectro puede modificarse por la energía de los iones dispersados por el tipo de átomo del blanco, la pérdida de energía de las partículas que emergen de la superficie del mismo y la intensidad de las partículas retrodispersadas (la concentración de átomos de la muestra) [1]. Por lo tanto, esta técnica contribuye a la identificación sencilla de elementos livianos inmersos en una matriz de elementos pesados y viceversa. Sin embargo, si el material está compuesto sólo de elementos livianos, se dificulta la identificación de los mismos [1].

Cuando las películas se encuentran soportadas por un sustrato ordenado, es posible que muchas de las direcciones de cristalización estén en la misma orientación cristalográfica del sustrato, lo que alienará la dirección de las partículas incidentes dentro del material y reducirá fuertemente las partículas retrodispersadas. Este efecto se lo conoce como canalización iónica o “*channeling*” [1].

En la Figura 2.18 se presenta un espectro RBS de multicapas de Ge y TiO_2 , donde se evidencia la presencia de diferentes elementos asociados al sustrato de las mismas y la diferencia entre las capas [42].

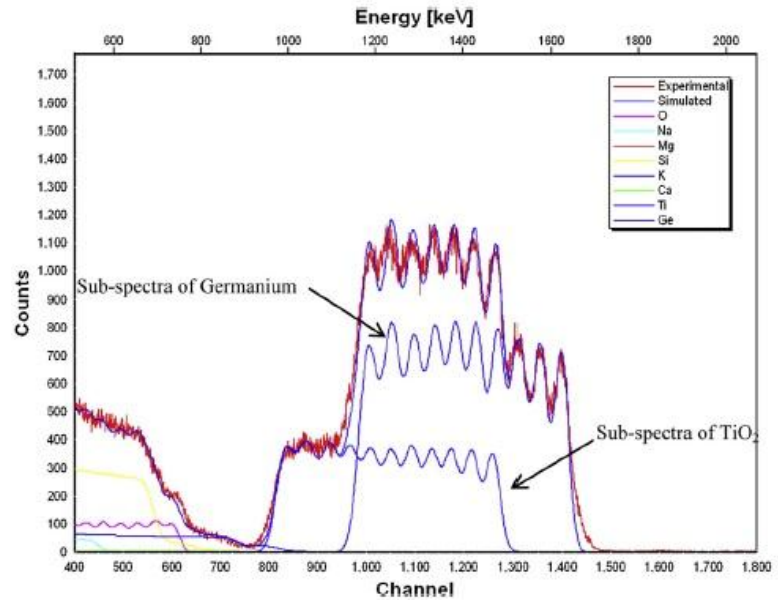


Figura 2. 18. Espectro RBS de multicapas de Ge y TiO₂ [43].

Bibliografía

- [1] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones, ISBN 84-00-08166-8, Editorial CSIC, España, (2003).
- [2] Y. Pauleau, Chemical Physics of Thin Film Deposition Processes for Micro- and Nano-Technologies, ISBN 978-1-4020-0525-1, Springer, Lithuania, (2001).
- [3] Hari Singh Nalwa, Deposition and Processing, Academic Press, Estados Unidos, (2002).
- [4] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition, ISBN 0-201-61091-4, Prentice Hall, Inc., New Jersey, (2001).
- [5] A. H. Compton y S. K. Allison, X-rays in Theory and Experiment, New York: D. Van Nostrand Company, 1935.
- [6] Y. Waseda, E. Matsubara y K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems, New York: Springer, 2011.
- [7] A. Dussan, Heiddy P. Quiroz, Influence of anodization parameters on topographic and morphological properties of TiO_2 nanotube arrays: A reconstruction from SEM measurements, Adv. Mater. Lett. Vol. 8, Issue 4, pp. 553-556, (2017).
- [8] Dedication in X-Ray Powder Diffraction – Panalytical Brochure.
- [9] R. A. Young, The Rietveld Method, International union of crystallography, Oxford Science Publication, (1993).
- [10] Heiddy Paola Quiroz Gaitán, Trabajo de Grado - Prepagado: “Caracterización Estructural del Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Usado Para Aplicaciones Fotovoltáicas”, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, (2013).
- [11] Vera Cuartero Yague, Evolución de las Propiedades Multiferroicas del TbMnO_3 Mediante la Dilución de la Subred de Mn, Prensas Universitarias de Zaragoza, ISBN 978-84-15538-37-0, pp. 26-27, (2012).
- [12] Carl C. Koch, Ilya A. Ovid'ko, Sudipta Seal, Stan Veprek, Structural Nanocrystalline Materials Fundamentals and application, pp. 95-96, (2007).
- [13] J. M. Albella, A.M Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos, Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización, Editorial CSIC, España, ISBN 978-84-00073-43-5, (1993).
- [14] Manual equipo SEM TESCAN VEGA 3 SB.
- [15] S.R. Bhattacharyya, R.N. Gayen, R. Paul, A.K. Pal, Determination of optical constants of thin films from transmittance trace. Thin Solid Films, Vol. 517, pp. 5530–5536, (2009).
- [16] Heiddy Paola Quiroz Gaitán, Tesis de Maestría: “Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO_2 para su Aplicación en Sensores Ópticos”, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, (2014).
- [17] Lina María Franco Arias, Tesis: “Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO_2 crecidas por la técnica de pulverización catódica”, Universidad del Valle, (2012).
- [18] Gunther Wyszecki, W. S. Stiles. Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae Wiley, John & Sons, Incorporated (2000).

- [19] John Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solid*, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-850645-4, (2012).
- [20] Paul Hlawiczka, *Introducción a la electrónica cuántica*, Editorial Reverté S.A, ISBN 84-291-3434-4, (1977).
- [21] Li Sheng, *Semiconductor Physical Electronics*, Editorial Springer, United State of America, ISBN 978-0-387-28893-2, (2006).
- [22] Jorge A. Calderón, *Proyecto Tesis Maestría: “Estudio de las Propiedades Electro-Ópticas del Compuesto Ternario $Ga_{1-x}Mn_xSb$ ”*, Universidad Nacional de Colombia, (2014).
- [23] A.P Schuetze, W. Lewis, C. Brown, W.J Geerts, *A Laboratory on the Four-Point Probe Technique*, American J. Phys. Vol. 72, Issue 2, pp. 149-153, (2004).
- [24] A. Bartels, *A procedure for temperature-dependent, differential Van der Pauw measurements*, J. Appl. Phys. Vol. 66, pp. 4271-4276, (1995).
- [25] N. Sena, *Tesis de Maestría: “Caracterización Eléctrica y Estudio de las Propiedades de Transporte del Compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$ para ser Usado como Capa Absorbente en Celdas Solares”*, Universidad Nacional de Colombia, (2013).
- [26] Alan Owens, *Compound Semiconductor Radiation Detectors*, CRC Press, Boca Ratón, Estados Unidos, ISBN 978-1-4398-7312-0, (2012).
- [27] Zhiguo Ge, *Magneto-transport Studies of Ferromagnetic (Ga,Mn)As Heterostructures*, ProQuest, Estados Unidos, ISBN 978-0-5494-3163-3, (2008).
- [28] Caitlin Morgan, *Magnetoresistance and Transport in Carbon Nanotube-Based Devices*, Forschungszentrum Jülich, Alemania, ISBN 978-3-8933-6926-3, (2014).
- [29] A. Chtchelkanova, S. Wolf, Y. Idzerda, *Magnetic Interactions and Spin Transport*, Springer, Estados Unidos, ISBN 978-1-4613-4971-6, (2003).
- [30] Edward Cartmell, G. W. A. Fowles, *Valencia y Estructura Molecular*, Editorial Reverté S.A., Barcelona, (2009).
- [31] Raymond Chang, *Química*, McGraw-Hill, New York, 2010.
- [32] Gerald F. Dionne, *Magnetic Oxides*, Springer, Berlín, 2009.
- [33] C. Zener, *Interaction Between the d Shells in the Transition metals*, Phys. Rev. Vol. 81, Issue 4, pp. 440-444, (1951).
- [34] C. Zener, *Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factor in Fe, Co and Ni*, Phy. Rev. Vol. 83, Issue 2, pp. 299-301, (1951).
- [35] Jr., Charles P. Poole, *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, Primera ed. Oxford, UK, Elsevier Inc., (2004).
- [36] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors*, Sci. Vol. 287, pp. 1019-102, (2000).
- [37] Satishchandra Balkrishna Ogale, T. Venky Venkatesan, Mark Blamire, Eds., *Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications*, Primera ed. Weinheim, Alemania, Wiley-VCH, (2013).
- [38] John C. Riviere, Sverre Myhra, *Handbook of surface and interface analysis - methods for problem solving*, CRC Press, ISBN 0-8247-0080-5, (1998).
- [39] Siegfried Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer, USA, ISBN 978-3-642-27380-3, (2013).
- [40] Eugene D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Editorial Reverté S.A., España, ISBN 84-291-4324-6, (1990).

- [41] Charles Kittel, Introducción a la física del estado sólido, Editorial Reverté S.A., España, ISBN 84-291-4317-3, (2003).
- [42] Mirza Sajjad Hussain, Mazhar Mehmood, Jamil Ahmad, M. Tauseef Tanvir, A. Faheem Khan, Turab Ali, Arshad Mahmood, RBS depth profiling and optical characterization of multilayers of TiO_2 (20 nm) and Ge (15 nm), Materials Chemistry and Physics, Vol. 139, pp. 17-26, (2013).

3. Aspectos Experimentales

En este capítulo se presentan los aspectos y detalles experimentales que fueron implementados para la fabricación y estudio del compuesto $\text{TiO}_2:\text{Co}$. En este sentido, este capítulo se centra en los parámetros de síntesis y la variación de los mismos para la obtención de las películas delgadas por medio del sistema de DC Magnetron Sputtering y anodizado electroquímico, adicional a los equipos utilizados en las medidas de XRD, propiedades ópticas, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), resistividad eléctrica y la obtención de las propiedades magnéticas.

3.1 Fabricación del compuesto $\text{TiO}_2:\text{Co}$

3.1.1 Parámetros de Fabricación de las Muestras $\text{TiO}_2:\text{Co}$ por DC Magnetron Co-Sputtering

Las películas delgadas del compuesto $\text{TiO}_2:\text{Co}$ fueron preparadas por la técnica de DC magnetron “*co-sputtering*” alcanzando condiciones de alto vacío del orden de 10^{-6} Torr y una presión de trabajo en la cámara de 2.5×10^{-2} Torr para la síntesis del material. La síntesis fue realizada a partir de blancos de TiO_2 y Co de 99,99% de pureza cada uno.

Antes de cada una de las síntesis se realizó un procedimiento de rutina que garantizara en un alto grado las condiciones tanto de vacío como de limpieza en la cámara y la ausencia de impurezas externas. Los sustratos sobre los cuales se depositaron las muestras fueron vidrio tipo soda lime (sometido a un proceso riguroso de limpieza a través de detergentes, ultrasonido, solución ALCONOX, secado con nitrógeno grado 5N y guardados en vacío), ITO/vidrio, Silicio (con orientación [100]), “*wafers*” de GaAs, ITO/ PET (polietileno tereftalato) y titanio policristalino (pureza 99.9%).

Los parámetros de síntesis bajo los cuales se prepararon las muestras (películas delgadas, bicapas y multicapas) se resumen en las siguientes tablas (ver Tabla 3.1 y 3.2).

Tabla 3. 1. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación $\text{TiO}_2:\text{Co}$. (P: Potencia, Ts: Temperatura del sustrato durante la síntesis, Trec: Temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis).

	Serie 1	Serie 2	Serie 2*	Serie 4	Serie 5	Serie 7
P_{TiO_2} (W)	120	120	120	120	120	0
P_{Co} (W)	50	0	0	25	25	50
P_T ($\times 10^{-2}$ Torr)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tiempo (min)	30	15-30-45	30	5-15-30-45	30	30
Ts (°C)	200	200	Ambiente	200	Amb-150-200-250	200
Trec (°C) x 2h	Metodología*	200	-	200	200	200

Tabla 3. 2. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación TiO₂: Co bicapas y multicapas. (P: Potencia, Ts: Temperatura del sustrato durante la síntesis, Trec: Temperatura de recocido in situ y posterior a la síntesis). * denota las muestras que no tienen recocido.

	Serie 6a	Serie 6a*	Serie 6b	Serie 6b*
P_{TiO2} (W)	120	120	120	120
P_{Co} (W)	25	25	25	25
P_T (× 10⁻² Torr)	2.5	2.5	2.5	2.5
TiO₂ Tiempo (min)	30	30	10	10
Co Tiempo (min)	5	5	5	5
Ts (°C)	Amb - 200	Amb	Amb - 200	Amb
Trec (°C) x 2h	250	-	250	-
Ciclos	2	2	6	6

	Serie 6c	Serie 6c*
P_{TiO2} (W)	120	120
P_{Co} (W)	25	25
P_T (× 10⁻²Torr)	2.5	2.5
TiO₂+Co Tiempo (min)	10	10
Co Tiempo (min)	5	5
Ts (°C)	Amb - 200	Amb
Trec (°C) x 2h	250	-
Ciclos	6	6

La metodología de recocido se estableció para determinar los efectos de realizar recocidos a las muestras después del depósito y la temperatura necesaria para generar la cristalización de las películas.

De acuerdo a los parámetros antes descritos, en la Figura 3.1 se presenta la rutina implementada para la síntesis de las muestras, donde se evidencia los tiempos de relajación, las presiones utilizadas y la temperatura de sustrato. Se puede observar en la figura que el tiempo de relajación del sistema después del depósito es prolongado, esto con el fin de preservar las películas en un sistema en vacío y para que la temperatura de las muestras descienda de forma controlada evitando procesos de estrés debido a gradientes grandes de temperatura.

Después de que el sistema llega a una temperatura igual a la del ambiente manteniendo las condiciones de vacío durante la relajación del sistema, es posible retirar las muestras del equipo.

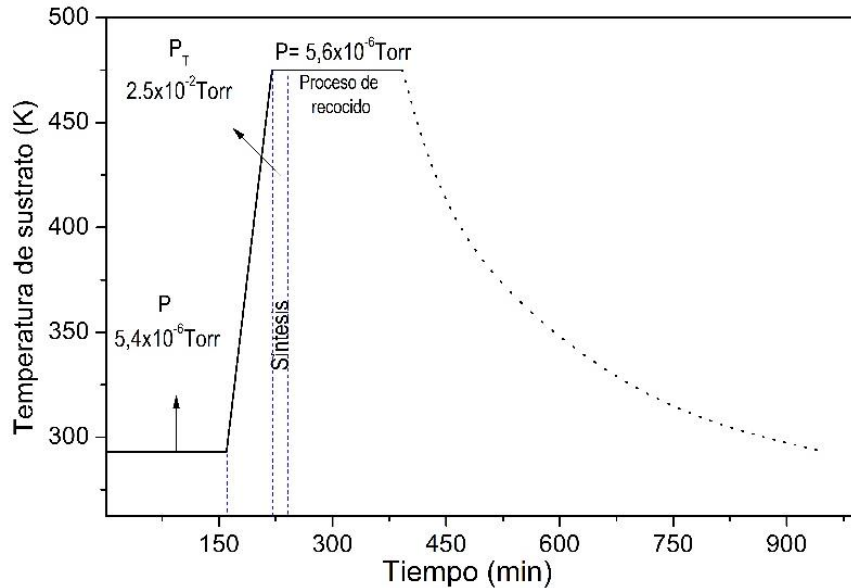


Figura 3. 1. Esquema de la rutina de depósito de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$.

3.1.2 Parámetros de Fabricación de las Muestras $\text{TiO}_2\text{:Co}$ vía Anodizado Electroquímico

En el caso de muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ por anodizado electroquímico, se obtuvieron nanotubos, los cuales se les incluyó el Co de dos formas diferentes: En la primera se depositó Co sobre láminas de titanio para realizar posterior a esto el anodizado electroquímico; la segunda forma, en la que el Co es depositado después de la obtención de los nanotubos de TiO_2 por anodizado electroquímico, ambas por “*sputtering*”.

En ambos casos se utilizaron láminas de titanio de $2.6 \text{ cm} \times 3.6 \text{ cm}$, espesor de $50 \mu\text{m}$ y 99.99% de pureza. Las láminas fueron limpiadas con jabón líquido comercial para retirar grasas o impureza macroscópicas y sometidas posterior a un ciclo de ultrasonido durante 10 min, después fueron limpiadas con isopropílico y secadas con nitrógeno gaseoso.

El anodizado se realiza disolviendo en 2% de agua destilada, 0.25% de fluoruro de amonio (NH_4F) hasta alcanzar una solución homogénea, para ser mezclada todo en 50.220 ± 0.001 g de etilenglicol agitándolo a 250 rpm durante 5 min. Se introduce de forma paralela y a una distancia de 2 cm, una lámina de titanio y la otra la muestra que será anodizada (cátodo y ánodo, respectivamente), conectadas a una fuente DC sin dejar de agitar. Para realizar dicho montaje se realizó el diseño de una celda en teflón para realizar el ataque químico y que permitiera mantener las condiciones antes mencionadas (Figura 3.2).

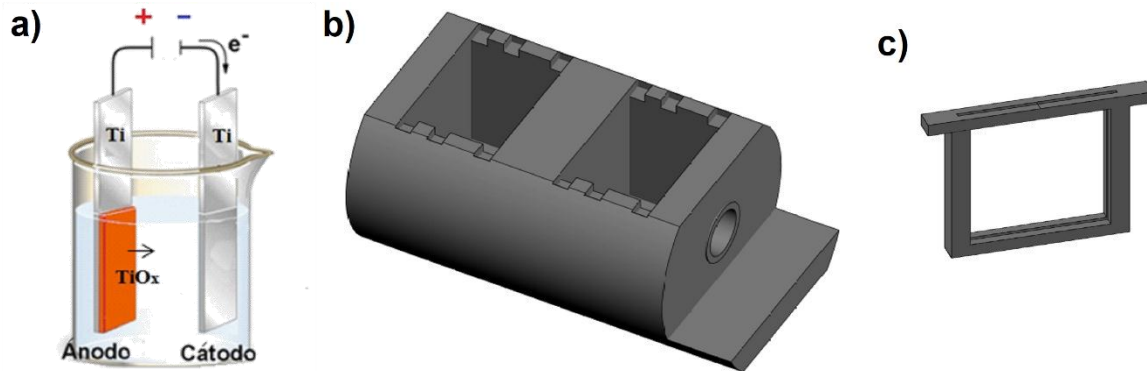


Figura 3. 2. a) Esquema experimental del proceso de anodizado de una lámina de Ti, utilizadas como ánodo y cátodo [1], b) celda para anodizar y c) soporte para las láminas diseñadas.

El soporte que se presenta en la Figura 3.2c fue diseñado para mantener la posición paralela entre las láminas de titanio durante el anodizado, debido a que la agitación continua puede ocasionar el movimiento de las láminas (Anexo C – planos celda).

Para el proceso de anodizado, el perfil de voltaje aplicado fue de dos tipos para obtener diferentes morfologías de los nanotubos [1]. El primero fue de onda cuadrada de 80 V durante 1 min seguido por un voltaje de 20 V por 5 min, durante un período de 2 h. El segundo consta de un voltaje constante de 80 V durante 20 min.

El depósito de Co para los nanotubos se realizó con el sistema “*sputtering*”, sobre una lámina de titanio la cual fue anodizado posteriormente, y después de la fabricación de los nanotubos de TiO_2 . Para este depósito se utilizó una potencia del blanco de 50 W, una presión de trabajo de 2.5×10^{-2} Torr, una temperatura de sustrato de 200°C . A los nanotubos en los que se les depósito Co en la superficie, se les realizó un recocido in situ (posterior al depósito de Co) de 200°C por hora y media, y con un tiempo de depósito de 30 min (ver Tabla 3.3). El recocido se realizó teniendo en cuenta que la cristalinidad de los nanotubos se ve afectada por los recocidos a presión atmosférica y por encima de los 150°C [1].

Tabla 3. 3. Parámetros de síntesis óptimos para la fabricación de nanotubos de TiO_2 .

	Co/Ti – Ti - PET	Co/Ti – Ti - PET
H₂O destilada	2%	2%
NH₄F	0.25%	0.25%
Voltaje	80 - 20 V	80 V
Tiempo	2 h	30 min

Por otro lado, se realizó un depósito de Ti y Co por “*co-sputtering*” sobre sustratos de Ti y PET, con una potencia de los dos blancos de 50 W, una presión de trabajo de 2.5×10^{-2} Torr, una temperatura de sustrato de 200°C y con un tiempo de depósito de 30 min, para proceder con los parámetros de anodizado descritos anteriormente. En la Tabla 3.3 se

presentan los parámetros y los sustratos utilizados en todos los casos para la fabricación de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

3.2 Caracterización Estructural

Las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ fueron caracterizados a través de medidas de difracción de rayos X utilizando dos diferentes difractómetros: el primero es un Policristal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$: $1,540598 \text{ \AA}$, a una diferencia de potencial de 40 kV, corriente de 40 mA y un detector X'Celerator para realizar las medidas en configuración Bragg-Brentano, mientras que el segundo fue un Empyrean de PANalytical, equipado con una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$, una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector PIXcel^{3D} 2x2, para realizar las medidas de microdifracción de rayos X. El software empleado para el cotejo de los resultados fue el X'Pert HighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld y la simulación de las estructuras cristalinas complementado con el software Jmol, crytalmaker, y utilizado para el refinamiento.

Los patrones de difracción fueron obtenidos en la configuración Bragg-Brentano y microdifracción en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con pasos angulares de 0.02° y 0.0001° , respectivamente. En la Figura 3.3 se muestra la configuración del equipo (tubo de rayos catódicos, máscaras, rejillas, goniómetro y detector), para las medidas de microdifracción.

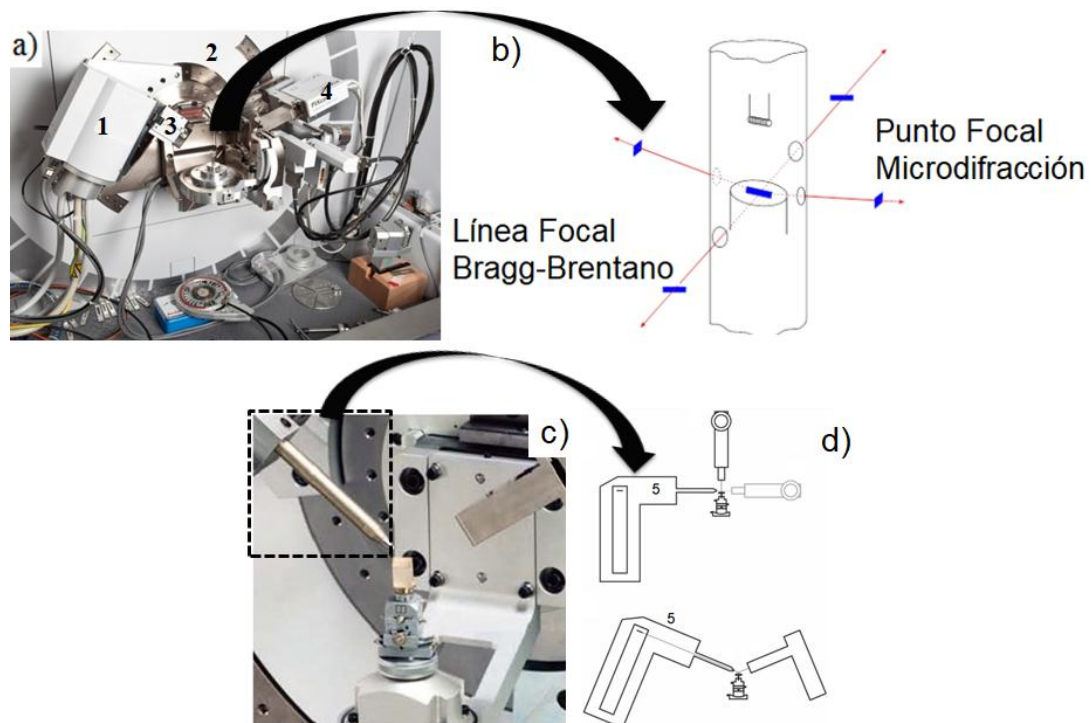


Figura 3. 3. Configuración del equipo utilizada para la toma de los datos. a) Bragg-Brentano y b) microdifracción [1,2]. (1-Tubo de rayos X, 2-goniómetro, 3-rejillas y máscaras, 4-detector, 5-monocapilar).

3.3 Caracterización Morfológica

Para realizar la caracterización morfológica de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ se utilizaron diferentes técnicas, como microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés).

Las medidas de SEM se realizaron con un microscopio VEGA3 SB con una fuente termoiónica de tungsteno, un voltaje de aceleración de 4.89 kV para los nanotubos, mientras que para las películas delgadas se utilizó un voltaje de 10 kV, en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ mbar) y cuenta con un detector XFlash Detector 410M y SDD de Bruker para microanálisis de EDXS. La diferencia del voltaje de aceleración para las muestras, es debido a la naturaleza semiconductor de las mismas y a los recubrimientos realizados para mejorar la resolución de las micrografías.

La Figura 3.4 se muestra de manera esquemática la cámara del microscopio electrónico de barrido y la ubicación de los detectores para electrones secundarios (SE), retrodispersados (BSE) y microanálisis EDX, esta última para realizar análisis composicional de las muestras.

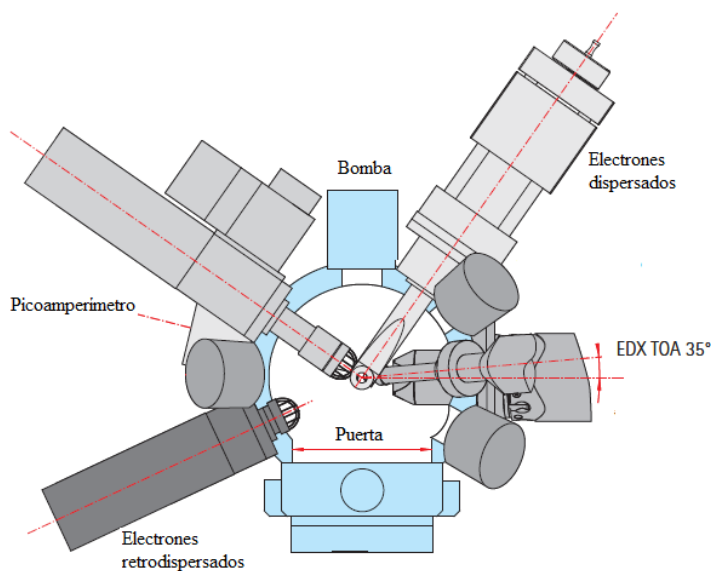


Figura 3. 4. Vista superior del esquema interno del microscopio VEGA3 SB [4].

Para el análisis de las micrografías se utilizó el software Digital Micrograph y para el microanálisis EDXS el microscopio cuenta con el programa VegaTC [4].

Para el estudio realizado con AFM se utilizó un microscopio de fuerza atómica Asylum Research MFP 3D Bio en modo “*tapping*” o de contacto intermitente. En esta forma de contacto de la punta del AFM con la muestra (ver Figura 3.5), esta oscila de forma que la interacción es debida a fuerzas de Van der Waals que pueden ser atractivas o repulsivas entre moléculas distintas a aquellas de un enlace intramolecular (enlace iónico, metálico y

covalente), e incluyen: fuerzas entre dos dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y otro inducido, y entre dos dipolos inducidos instantáneamente.

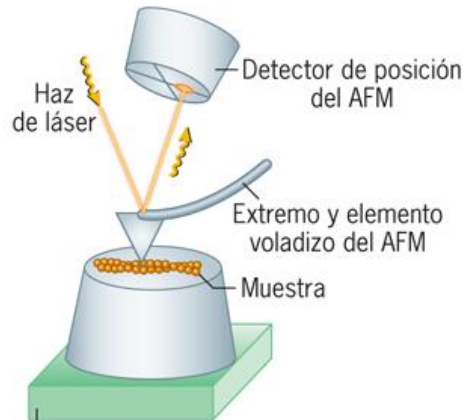


Figura 3. 5. Esquema funcionamiento microscopio AFM [4].

A diferencia de los microscopios antes mencionados, el microscopio electrónico de transmisión requiere de una preparación previa de las muestras para que el haz de electrones atraviese el material y permita la adquisición de los electrones, por lo que la imagen obtenida nos dará información de la estructura y morfología del material aún si es amorfo o cristalino. En la Figura 3.6 se presenta el esquema de las partes que componen el microscopio TEM.

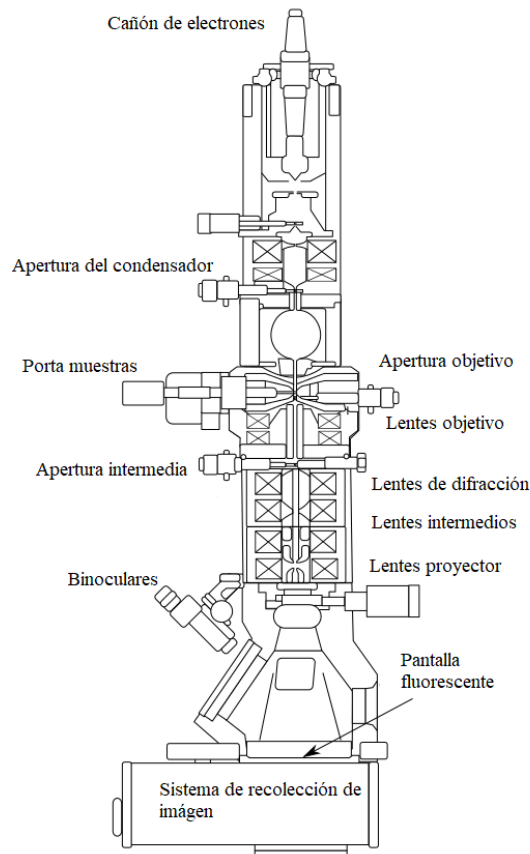


Figura 3. 6. Esquema de las partes de un microscopio electrónico de transmisión [4].

3.4 Caracterización Óptica

Los espectros de transmitancia y reflectancia de cada una de las muestras se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro en el rango del ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Un espectrofotómetro es un instrumento que utiliza un haz de luz que incide en la muestra permitiendo obtener información de la cantidad de luz que es transmitida, absorbida o reflejada por un material, dependiendo de la configuración que se desee. Para obtener esta información, este equipo se encuentra conformado por:

- Fuente de luz.
- Monocromador (ver Figura 3.7).
- Compartimiento de la muestra.
- Detector.
- Registrador.
- Fotodetectores.

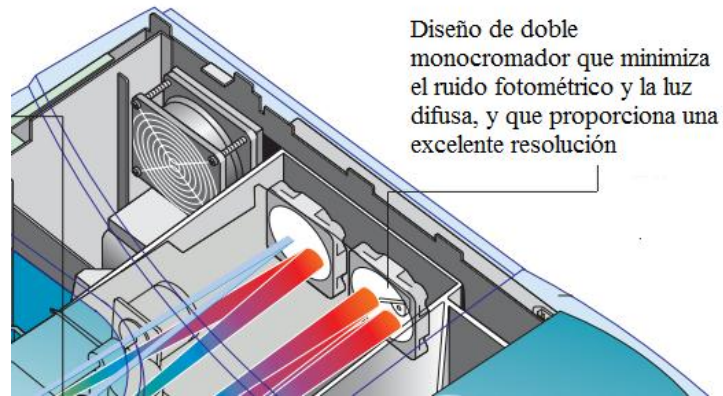


Figura 3. 7. Esquema del monocromador.

Para realizar estas medidas se utilizaron dos espectrofotómetros: primero uno de referencia Cary 5000 del Ultravioleta-Vis-NIR de alto rendimiento en el rango de 300 a 2500nm controlado por el software de Cary WinUV basado en Windows [5] y el segundo es de referencia T70+ UV/VIS de PG instruments en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, en un rango de 300 a 1100 nm.

3.5 Caracterización Magnética

Para la caracterización magnética de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ se usó un Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas (MPMS – *Magnetic properties measurements system* por sus siglas en inglés) basado en el Método de Muestra Vibrante (VSM – *Vibrating simple method* por sus siglas en inglés). Para generar el campo magnético externo hace uso de una bobina superconductora de Ti/Nb que le permite alcanzar una variación de campo magnético de -30000 Oe a 30000 Oe (-3 T a 3 T) y un rango de temperatura de 4 K a 400 K. En la Figura 3.8 se presenta un esquema del equipo utilizado.

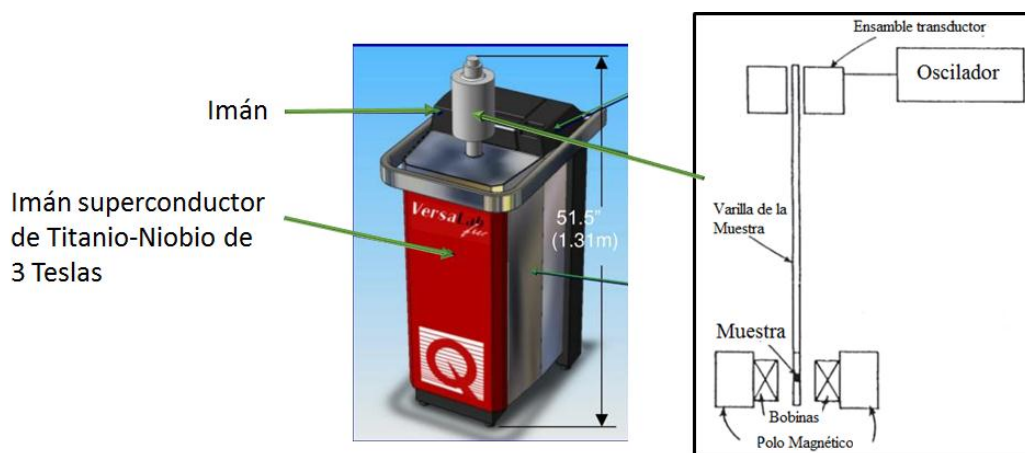


Figura 3. 8. Esquema del sistema de muestra vibrante Versa Lab Cryogen-free Magnetic Property Measurement System [6,7].

En el método de muestra vibrante, la muestra es sometida a un movimiento sinusoidal en medio de las bobinas de captación. La señal de salida eléctrica de estas bobinas tiene la misma frecuencia de oscilación de la muestra y su intensidad es proporcional al momento magnético de la muestra, la amplitud de vibración y la frecuencia de oscilación [7].

En la parte derecha de la Figura 3.8 se presenta un esquema simplificado de la configuración del equipo para el caso de VSM, donde se observa que la muestra está ubicada entre dos polos de un imán que genera el campo magnético de medición H_0 . La muestra es ubicada con un portamuestras colocado en una varilla vertical. En el portamuestras se encuentra conectado un transductor el cual proporciona un circuito oscilador/amplificador, que hace vibrar sinusoidalmente la varilla en forma vertical al mismo tiempo que está la muestra sometida a un campo magnético [7].

3.6 Caracterización Complementaria

Las medidas complementarias comprenden espectroscopia XPS, Auger, Raman e IR y espectrometría Rutherford (RBS). En esta sección se presentan la descripción de los equipos y las técnicas utilizadas para la realización de estas medidas.

El equipo utilizado para las medidas de XPS es un sistema de espectroscopia de electrones SPECS GmbH en condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ mbar) con un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD, una fuente de rayos X no monocromática de Mg a 200 W – 12Kv y un cañón de proyección con una energía de 2.2 V y una emisión 2.72 μA . En la Figura 3.9 se presenta un esquema del espectroscopio XPS utilizado.

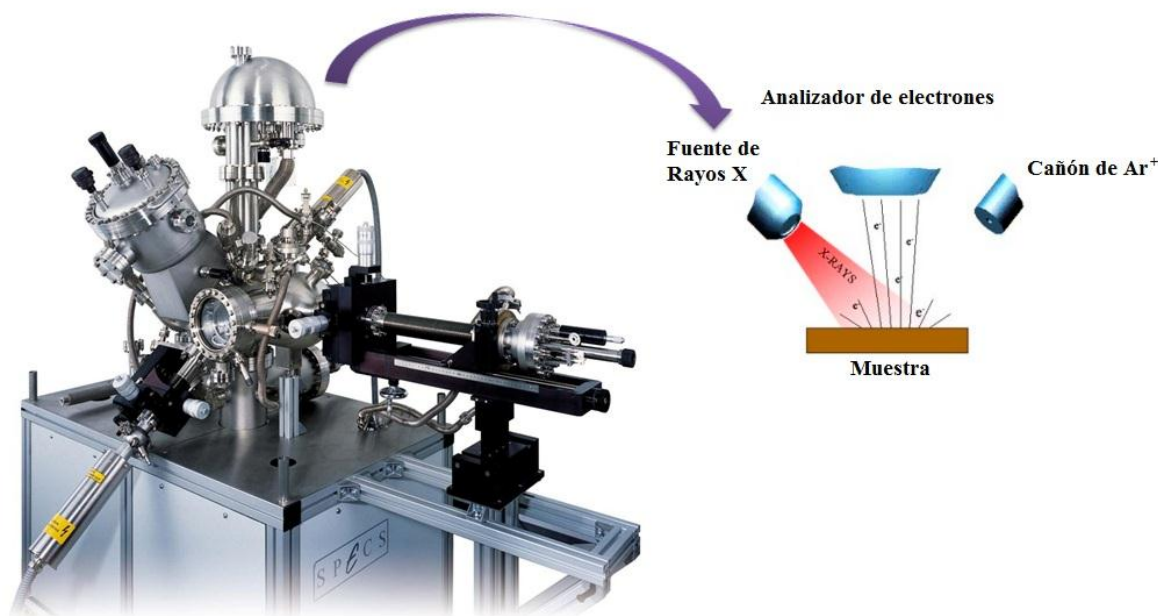


Figura 3. 9. Esquema e imagen del espectroscopio XPS SPECS, usado para la caraterización de las muestras.

Para la medición, inicialmente la superficie de la muestra es limpiada utilizando un cañón de argón que retira las impurezas de la superficie. Este procedimiento se realiza de igual forma en el espectroscopio AES, antes de la obtención de los espectros característicos.

El espectroscopio AES Omicron utilizado, tiene un cañón de tungsteno para el bombardeo electrones energéticos en el rango de 2-50 KeV en condiciones de ultra alto vacío. Los electrones Auger de la muestra son detectados por un espejo analizador cilíndrico que amplifica la señal y la envía a un ordenador donde se procesa la señal. Dependiendo de la medida a realizar y de la naturaleza de la muestra, el ángulo de interacción entre el haz de electrones y la muestra puede ser variado, por lo tanto, la muestra es colocada en un goniómetro micrométrico (Figura 3.10) que permite la variación de este ángulo.

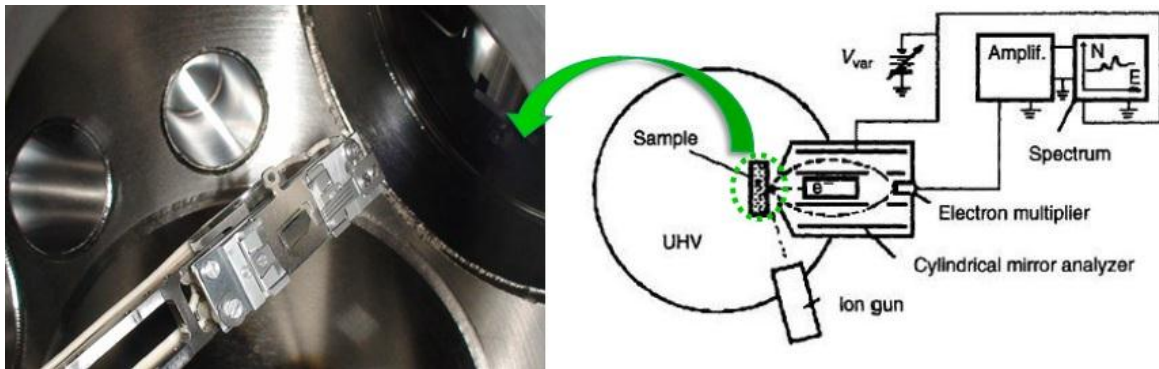


Figura 3. 10. Esquema de la configuración del espectroscopio Auger, usado para la realización de las medidas.

En la Figura 3.10 se presenta el esquema del espectroscopio Auger donde se observan la localización del cañón de iones, el espejo analizador cilíndrico y el multiplicador, para el procesamiento de los espectros Auger.

Entre las otras técnicas utilizadas para la caracterización complementaria, se encuentran las medidas de espectroscopia Raman e IR. En la Figura 3.11 se presenta el esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman teniendo en cuenta la configuración descrita en la sección 2.9.2.

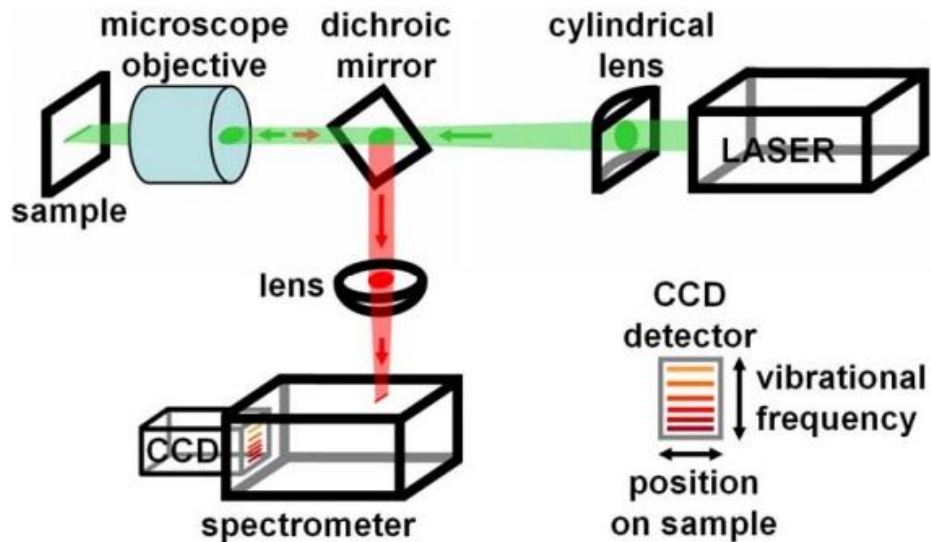


Figura 3. 11. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman [8].

En la Figura 3.11 se identifica la luz del láser focalizada sobre la muestra de color verde, la cual puede modificar la apertura del haz incidente en la muestra a través del cambio de los lentes cilíndricos del microscopio [8]. Cuando se ilumina un punto en la muestra, la luz desplazada por la dispersión Raman (de color rojo en la Figura 3.11) se filtra mediante un espejo dicróico y se dispersa a lo largo de una línea vertical en el detector de CCD bidimensional.

Para este caso, los espectros Raman fueron adquiridos a temperatura ambiente usando un espectrómetro Raman Bruker modelo SENTERRA con un láser para la excitación con una longitud de onda de 532 nm. Mientras que el equipo utilizado para las medidas de espectroscopia IR es un microscopio de transformada de Fourier FT-IR Spotlight 200.

Finalmente, las medidas de espectrometría dispersiva de Rutherford se realiza en un acelerador lineal Van de Graaff, el cual genera el alto voltaje con multiplicador de voltaje tipo Cockroft-Walton que genera el transporte de carga mediante una escalera de capacitores y diodos [9]. El haz de partículas es de He^+ con energías de 2 MeV y 3.035 MeV (para mejorar la resonancia de la sección transversal de dispersión de los átomos de oxígeno).

Los detectores que recolectan las partículas retrodispersadas de la muestra son detectores planares de Si ubicados en un ángulo de 170° con incidencia normal y un detector móvil a 195° . Estas medidas son realizadas en condiciones de ultra alto vacío. Los análisis fueron realizados con el software de simulación SIMNRA. En la Figura 3.12 se presenta el acelerador lineal para la espectrometría RBS.

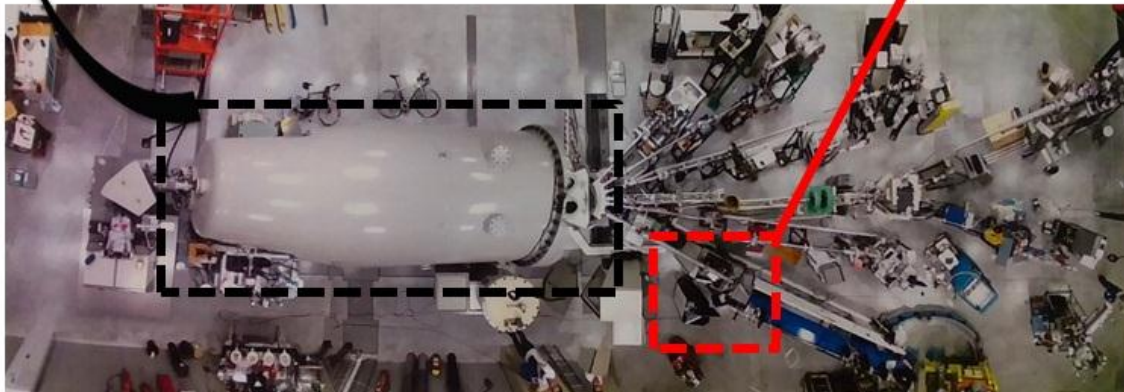
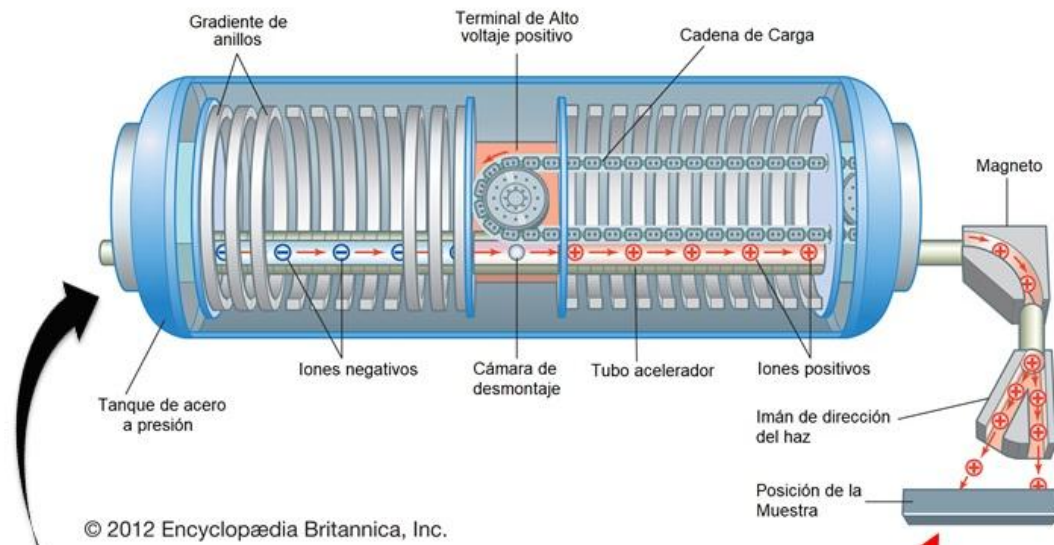


Figura 3. 12. Acelerador lineal Van de Graaff – Universidad Autónoma de Madrid.

Bibliografía

- [1] Heiddy P. Quiroz, Tesis de Maestría - Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO_2 para su Aplicación en Sensores Ópticos, Universidad Nacional de Colombia, (2014).
- [2] Brouchure equipo Empyrean de Panalytical.
- [3] Brouchure equipo VESTA3 SB.
- [4] G. Karp, Biología Celular y Molecular: Conceptos y experimentos, 7^o Edición, McGraw Hill, Madrid, 2014.
- [5] Brouchure equipo Cary WinUV 5000.
- [6] Jorge A. Calderón, Tesis de Maestría - Estudio de las Propiedades Ópticas y Eléctricas del Compuesto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ Usado para Aplicaciones en Espintrónica, Universidad Nacional de Colombia, (2016).
- [7] Buschow, K. H. J. Boer, F. R. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic/ Plenum Publishers: Springer (2003).
- [8] Andrew Downes, Alistair Elfick, Raman Spectroscopy and Related Techniques in Biomedicine, Sensors, Vol. 10, pp. 1871-1889, (2010).
- [9] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones, ISBN 84-00-08166-8, Editorial CSIC, España, (2003).

4. Resultados y Análisis

Se realizó la fabricación de películas delgadas y nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ por medio de técnicas físicas y físico-químicas, respectivamente, que permitieron un estudio amplio de los parámetros óptimos para la obtención del compuesto como un material magnético diluido. El estudio de sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, eléctricas y magnéticas permitió realizar una correlación con los parámetros de síntesis, donde se varió la concentración de Co, la temperatura de sustrato, tiempo y temperatura de recocido, entre otras. En este capítulo se presentan los resultados de los análisis obtenidos para las películas delgadas y nanotubos, utilizando técnicas como difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, entre otras.

4.1 Caracterización Estructural de Películas Delgadas

4.1.1 Medidas de XRD y μXRD

Inicialmente se fabricaron una serie de muestras (serie 1 - ver Tabla 3.1 sección 3), que permitió establecer la temperatura y procedimiento de recocido posterior al depósito, como un método que favoreciera la cristalización del material. Esta metodología consistió en realizar diferentes tipos de procesos de recocidos, manteniendo los parámetros de potencia del blanco de TiO_2 de 120 W, del Co de 50 W, temperatura de sustrato de 200°C , tiempo de depósito de 30 min y una presión de trabajo de 2.5×10^{-2} Torr. Esta serie consistió en cuatro muestras con los siguientes recocidos:

- Se realizó el depósito y el recocido posterior fue por 2 horas a la misma T_s (200°C).
- Sin recocido.
- Se realiza el depósito y se recoce a 300°C durante 2 h.
- Después del depósito se deja relajar el sistema en vacío hasta alcanzar temperatura ambiente y luego se realiza el recocido en vacío a 300°C durante 2 h.

Por lo tanto, en la Figura 4.1b se presentan los patrones de difracción de las muestras descritas anteriormente sobre sustratos de vidrio, donde se evidencia que no hay picos de cristalización del material. Esto puede ser asociado a que las películas son muy delgadas y la contribución por lo tanto del sustrato es mayoritaria en comparación con la cristalización de las mismas. Sin embargo, cuando el sustrato es Ti policristalino, se identificó por refinamiento Rietveld la formación de TiO_2 en fase Rutilo (PDF 01-088-1172) (Figura 4.1a).

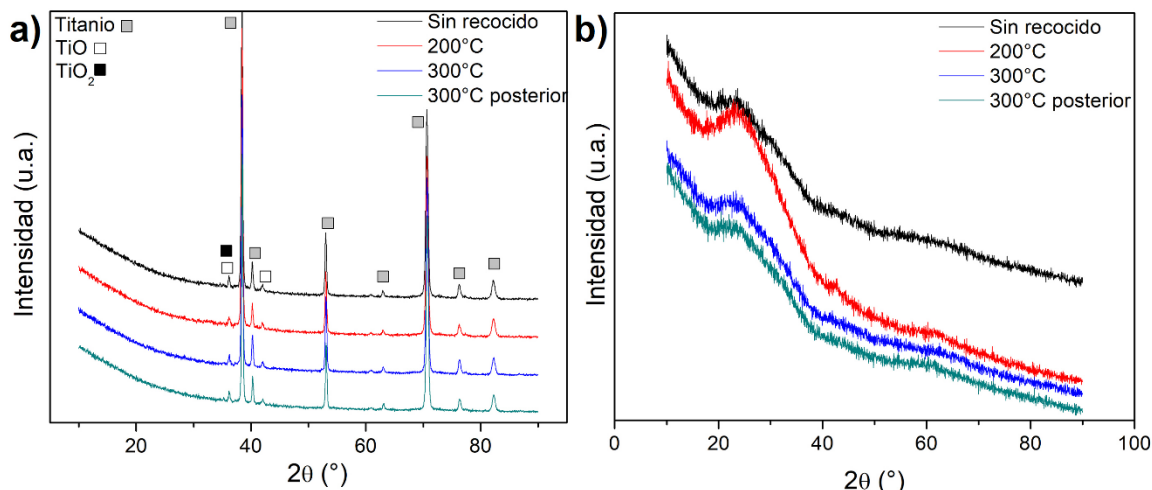


Figura 4.1. Patrones de XRD de las muestras con diferente método de recocido sobre **a)** Ti policristalino y **b)** vidrio tipo soda lime.

De acuerdo a lo observado en la Figura 4.1, se pudo evidenciar que al aumentar la temperatura a más de 200°C no se afectó fuertemente la cristalización del material sobre sustratos de vidrio, mientras que la utilización de un sustrato orientado (en este caso Ti), ayudaría a la formación de fases de TiO_2 estables termodinámicamente como el Rutilo y la Anatasa.

Entre los sustratos utilizados para la fabricación de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$, se encuentra el polietileno tereftalato (PET), el cual es un material orgánico $((\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n)$ que se ha empezado a utilizar como sustrato en dispositivos optoelectrónicos flexibles, por sus propiedades mecánicas, ópticas e inerte químicamente [1,2]. Dependiendo de si es amorfo o semi-cristalino, su color puede ser opaco, blanco o transparente. En la Figura 4.2 se presentan los patrones de XRD de las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con temperatura de sustrato ambiente y 30 min de depósito, con y sin recocido posterior, sobre sustratos de vidrio e ITO/PET. La capa de ITO que se encuentra sobre el PET es de ~ 30 nm, depositada como contacto inferior.

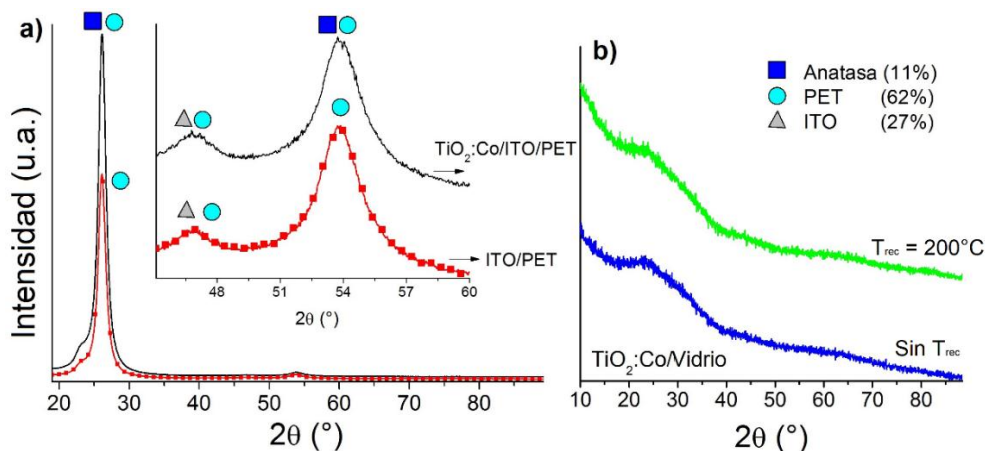


Figura 4. 2. Patrones de XRD de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $T_s = \text{amb}$ sobre sustrato de a) ITO/PET y b) vidrio con recocido y sin recocido.

Se puede observar que el pico localizado en $2\theta = 26.118$ (Figura 4.2a) es característico del sustrato PET con una fase policristalina. En el patrón de difracción se pudo identificar la formación de una fase de anatasa que se sobrepone con otros picos del sustrato, en la muestra sobre ITO/PET sin recocido [2]. En la Figura 4.2b se presentan los patrones de XRD de las muestras antes y después del recocido sobre un sustrato de vidrio. En estas no se evidencian picos asociados a fases de TiO_2 o Co, debido a que la contribución del sustrato afecta fuertemente la formación estructural.

Entre las medidas utilizadas para la caracterización estructural de materiales, se encuentran las medidas de μXRD que permiten realizar identificación de fases localizadas de las muestras. Para este caso, se tomó una región de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ en un punto focal (que se explica en la sección 3.1.3) que permitió identificar fases segregadas o localizadas. En la Figura 4.3 se presentan las medidas de μXRD de la muestra de $\text{TiO}_2\text{:Co/ITO/PET}$, donde se pudo realizar una cuantificación de 64.3% Co y 35.7% TiO_2 en fase anatasa y rutilo.

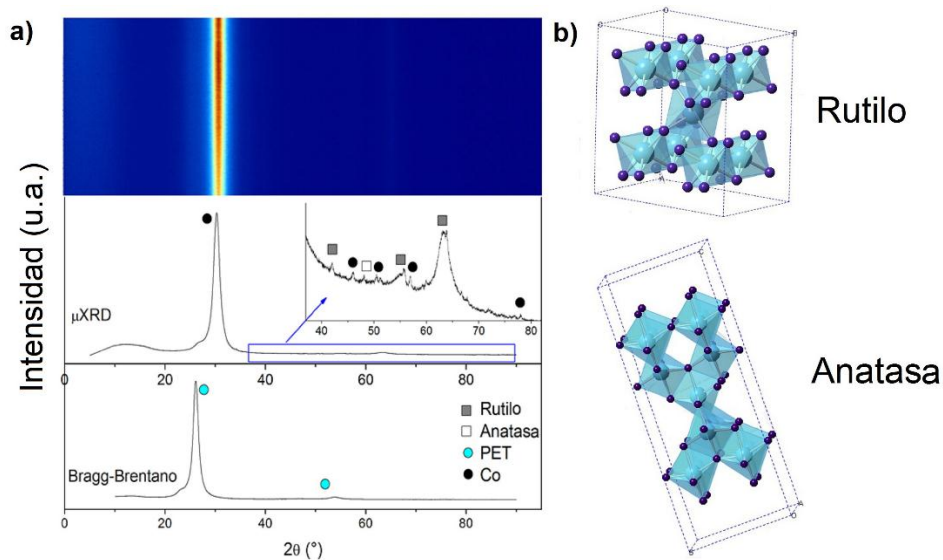


Figura 4. 3. a) Medidas de μXRD y XRD de películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co/ITO/PET}$, y b) estructura cristalina de la fase rutilo y anatasa.

Estos resultados (Figura 4.3) evidencian la formación de pequeños cristales de Co que se encuentran segregados dentro de la matriz semiconductora de TiO_2 ; Sin embargo, estos cristales no se identifican en la muestra depositada sobre vidrio. Esto ha sido reportado por otros autores, que observaron que la formación de TiO_2 y fases segregadas está relacionada por el tipo de sustrato y la temperatura de depósito [4,5].

Cuando se realiza el proceso de recocido, los iones de Co se mueven dentro de la matriz semiconductora, debido a que el TiO_2 intentará estabilizar su estructura y pasar de una fase amorfa a una cristalina que puede ser anatasa o rutilo. Esta transición es un proceso de crecimiento-nucleación, donde la estructura puede tener defectos debido a la inclusión de

átomos que pueden generar vacancias de oxígeno y titanio intersticial [6]. La inclusión de iones dentro de la matriz de TiO_2 que tenga menor estado de valencia que el titanio (en este caso Co^{2+} y Co^{3+} , lo cual demostraremos más adelante), puede acelerar la cristalización del TiO_2 y la transformación de anatasa y rutilo [6].

Por lo tanto, el Co generará centros de cristalización del TiO_2 en condiciones en que la estructura del mismo sea inestable y tenga la agitación térmica suficiente para lograr la movilidad de los octaedros. Lo anterior se pudo observar al aumentar la concentración de Co dentro de las muestras manteniendo la condición de $T_s = \text{amb}$ y un recocido posterior de 200°C . En la Figura 4.4 se presentan los patrones de XRD y μXRD de las muestras en las que se varió la concentración de Co (C_{Co}) sobre un sustrato de vidrio con $T_s = \text{amb}$ y $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$.

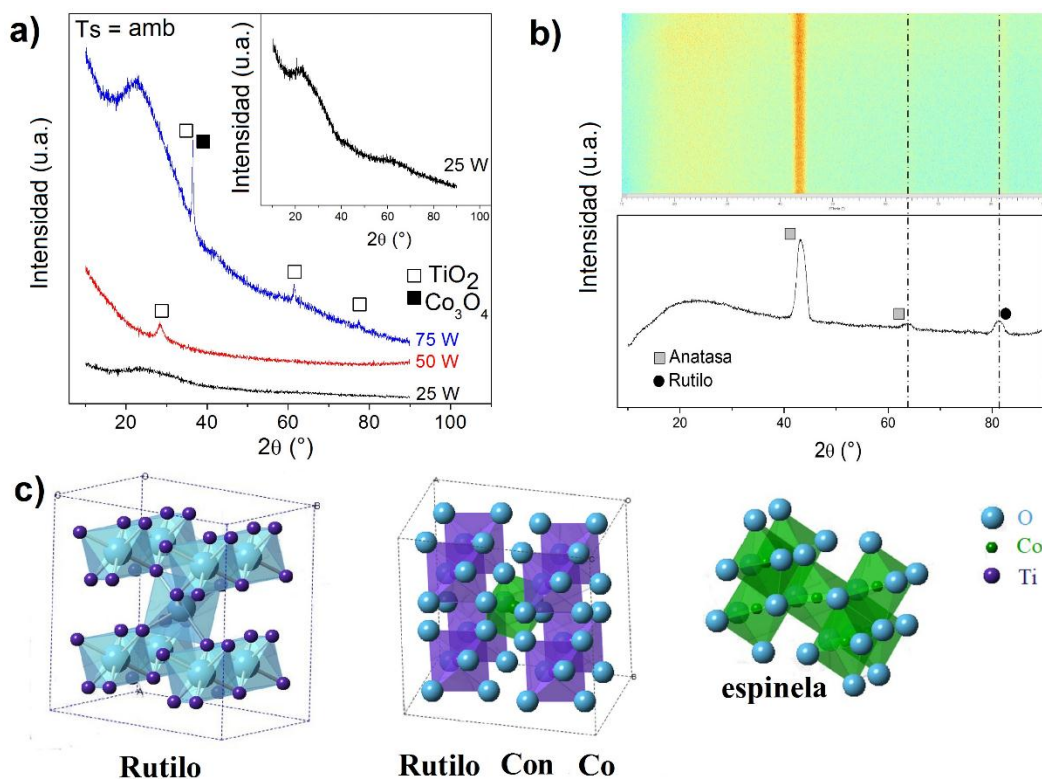


Figura 4. 4. a) Patron de XRD de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $T_s = \text{amb}$ variando la concentración de Co, b) patrones de μXRD de la muestra con $C_{\text{Co}} = 12\%$, y c) estructuras cristalinas de las fases presentes en las muestras analizadas.

En la Figura 4.4a se puede observar que al aumentar la C_{Co} (aumentando la potencia de Co durante el depósito) se empieza a generar la cristalización de una fase de TiO_2 asociada al polimorfo de rutilo; cuando la C_{Co} fue de 21% se inició la formación de la fase Co_3O_4 , la cual tiene una estructura tipo espinela donde el Co^{2+} está en las coordinaciones tetraédricas, mientras que Co^{3+} está en las posiciones octaédricas [7]. Como consecuencia, con la formación de esta fase perdemos la condición de diluido de las películas. Las concentraciones de Co fueron determinadas a partir de medidas de EDXS.

En la medida de μ XRD de la muestra con $C_{Co} = 12\%$, $T_s = \text{amb}$ y $T_{rec} = 200^\circ\text{C}$ (Figura 4.4b) se puede observar sólo la formación de fase de rutilo y anatasa, sin la presencia de cristales de Co, lo que demuestra la formación de un semiconductor magnético diluido, ubicando los iones magnéticos de forma aleatoria dentro de la matriz semiconductor.

Teniendo en cuenta que el Co puede estar dentro de la matriz como defectos de la red, estos defectos pueden comprender la sustitución por átomos de Ti o defectos intersticiales. Para mostrar el efecto de la sustitución de un Co por un Ti dentro de la red, en la Figura 4.4c se presentan las estructuras cristalinas del rutilo (PDF 01-076-0322), del rutilo con la sustitución y de la formación de la espinela de Co_3O_4 (PDF 01-080-1538) identificada por medio del refinamiento Rietveld. La simulación de las estructuras, se basó en los parámetros de red calculados, los cuales se muestran en la Tabla 4.1 y 4.2.

Tabla 4. 1. Parámetros estructurales de la fase rutilo de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con 17% de Co.

Parámetros Cristalinos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial
4.63	4.63	2.99	$P4_2/mnm$	136
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å ³)	Sistema Cristalino
90	90	90	64.26	Tetragonal

Tabla 4. 2. Parámetros estructurales de la fase Co_3O_4 .

Parámetros Cristalinos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial
8.17	8.17	8.17	Fd-3m	227
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å ³)	Sistema Cristalino
90	90	90	546.80	Cúbica

Similarmente, se realizó un estudio de las propiedades estructurales de las bicapas y multicapas de Co/TiO_2 sobre diferentes sustratos, variando la T_s y la configuración de las capas. En la Figura 4.5 se presenta el esquema de la formación de las bicapas y multicapas de Co/TiO_2 sobre obleas de GaAs.

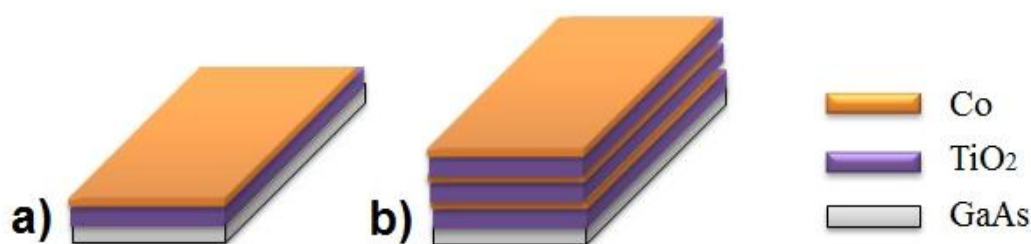


Figura 4. 5. Esquema de la formación de a) bicapas y b) multicapas de Co/TiO_2 sobre GaAs.

Por lo tanto, en la Figura 4.6 se presentan los patrones de XRD de las bicapas y multicapas de Co/TiO_2 sobre GaAs y Si, con $T_s = \text{amb}$ y 200°C . Fue posible establecer la formación

de TiO_2 en fase rutilo, y Co (PDF 96-410-5681) con una estructura triclínica (Tabla 4.3) para las muestras de bicapa con $T_s = \text{amb}$. La estructura triclínica del Co está asociada a que éste crece con una estructura similar al TiO_2 , evitando que establezca en una estructura cúbica, la cual es la más estable del Co [8].

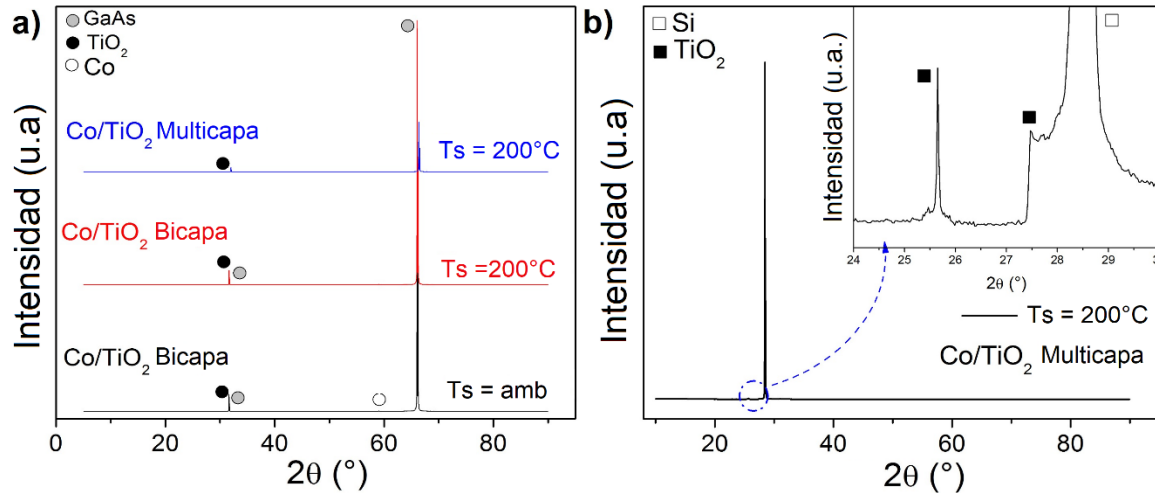


Figura 4. 6. Patrones de XRD de **a)** bicapas y multicapas de Co/TiO_2 sobre sustratos de GaAs variando T_s , y **b)** multicapa de Co/TiO_2 sobre Si a $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Tabla 4. 3. Parámetros estructurales de la fase Co.

Parámetros Cristalinos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	N° Grupo Espacial
5.63	5.63	17.64	P_1	1
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å ³)	Sistema Cristalino
90	90	90	560.15	Triclínica

En el caso de multicapas sobre GaAs (Figura 4.6a) y Si (Figura 4.6b), no se identificaron fases de óxidos o cristales de Co, lo que puede estar asociado a la difusión del mismo dentro de las capas de TiO_2 , debido a la temperatura de sustrato utilizada y el recocido posterior de 200°C durante 2 h.

En consecuencia, fue posible establecer que la temperatura de sustrato, de recocido y los sustratos utilizados afectan fuertemente la cristalización de las películas y la difusión del Co dentro de la matriz de TiO_2 . Estos resultados, establecen que los parámetros óptimos para la formación de un óxido semiconductor magnético diluido (DMO) fabricados por el método “*co-sputtering*”, consisten en que la T_s debe ser ambiente y tener un recocido posterior que permita alcanzar una movilidad de los octaedros de TiO_2 y favorecer la difusión del Co.

4.1.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una técnica experimental que permite determinar la información química de los espectros detallados y el estado de oxidación de los elementos involucrados (sección 2.9.1). En la Figura 4.7 se presentan los espectros de XPS de alta resolución de la película delgada de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ fabricada con $T_s = \text{amb}$, $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$ y 30 min de depósito.

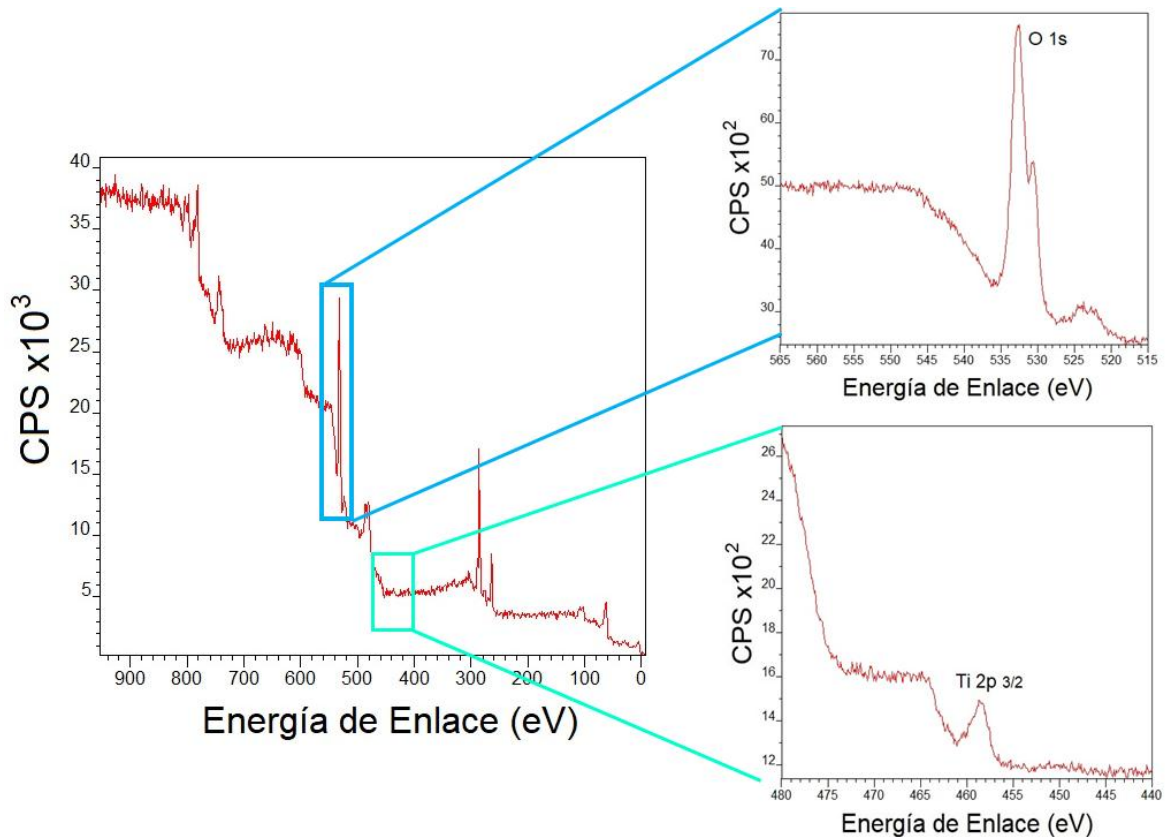


Figura 4. 7. Espectros de HR–XPS de la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ fabricada con $T_s = \text{amb}$, $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$ y 30 min de depósito sobre vidrio. Los “*insets*” muestran las regiones asociadas a Ti y O.

De acuerdo a los espectros de alta resolución (HR-XPS) se pudo identificar un pico en 532.62 eV asociado al O 1s y otro en 458.56 eV correspondiente a la línea Ti 2p_{3/2}, la cual está relacionada con el estado de oxidación Ti^{4+} y por ende a la fase TiO_2 [9]. Estos resultados se encuentran de acuerdo con la formación del compuesto de TiO_2 [9], el cual no pudo ser identificado por las medidas de XRD (Figura 4.4), debido a lo amorfo de las películas. Esto representa un resultado importante del análisis estructural para las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$.

Adicionalmente, en la Figura 4.8 se presenta la región de interés para las líneas de Co 2p_{1/2} y Co 2p_{3/2} que se encontraron con valores de energía de 798.04 eV y 781.95 eV, respectivamente. Sin embargo, en el espectro de XPS se evidencia la formación de dos picos satélites con valores de energía de 787.57 eV y 803.76 eV, los cuales se encuentran asociados a la formación tipo espinela en la que el Co^{2+} y Co^{3+} se encuentran en las posiciones tetraédricas y octaédricas [10].

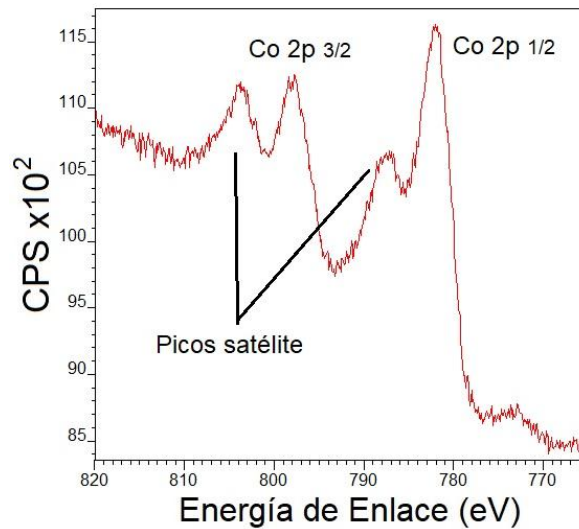


Figura 4. 8. Espectros de HR–XPS de la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ de las líneas del Co.

De igual forma, se realizó el estudio de XPS de las bicapas y multicapas de Co/TiO_2 con temperatura de sustrato a ambiente. En la Figura 4.9 se presenta el espectro de XPS de la bicapa, donde se observa la disminución de los picos satélite del Co y un aumento en la intensidad de la línea del oxígeno y del titanio.

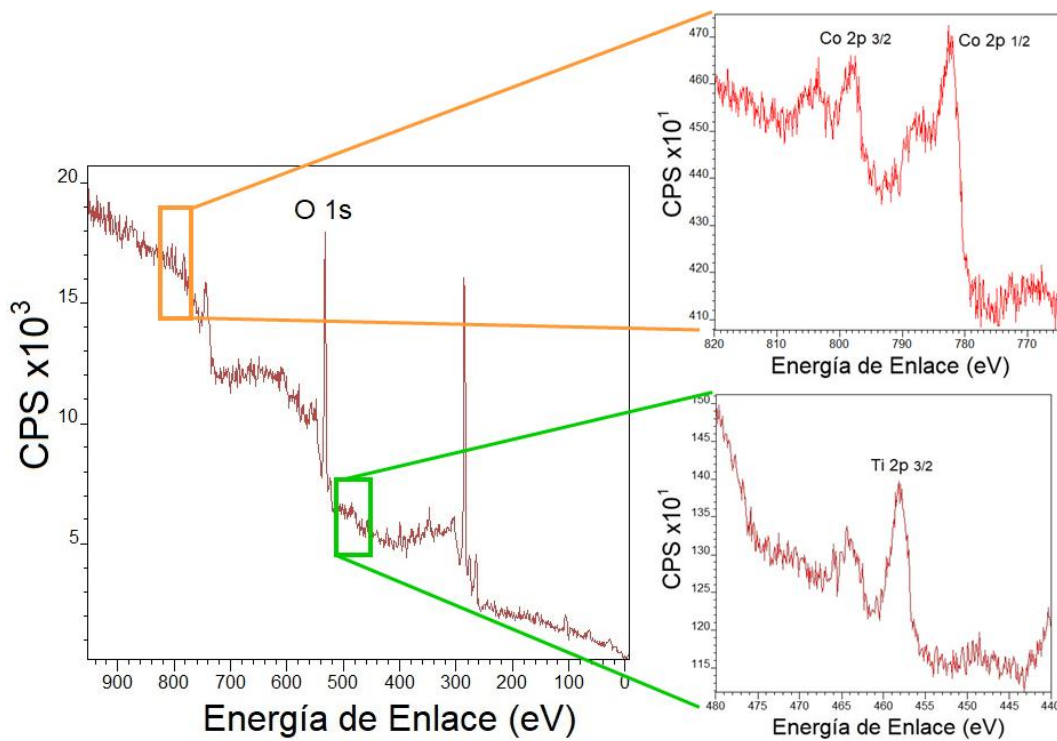


Figura 4. 9. Espectros de HR–XPS de la bicapa de Co/TiO_2 con $T_s = \text{amb}$. Los *insets* muestran las regiones asociadas a las líneas del Ti y Co.

Lo anterior está correlacionado a que en la película de bicapa con $T_s = \text{amb}$ se encontraron cristales de Co en las medidas de XRD (ver Figura 4.6), ya que es la última capa dentro de la estructura de bicapa. Adicionalmente no se identificaron óxidos de Co, lo que se encuentra relacionado a la disminución de los picos satélites, y las líneas de Co 2p_{1/2} y Co 2p_{3/2} que tienen valores de energía de 797.57 eV y 782.31 eV, respectivamente. Mientras que se identificó la línea del Ti 2p_{3/2} a 428.59 eV, asociada al compuesto TiO₂.

En el caso de la multicapa de Co/TiO₂ con $T_s = \text{amb}$, se puede observar un cambio de los espectros comparado con los observados anteriormente, donde la línea del titanio Ti 2p_{3/2} casi desaparece, mientras los picos satélites de las líneas de Co vuelven a intensificarse.

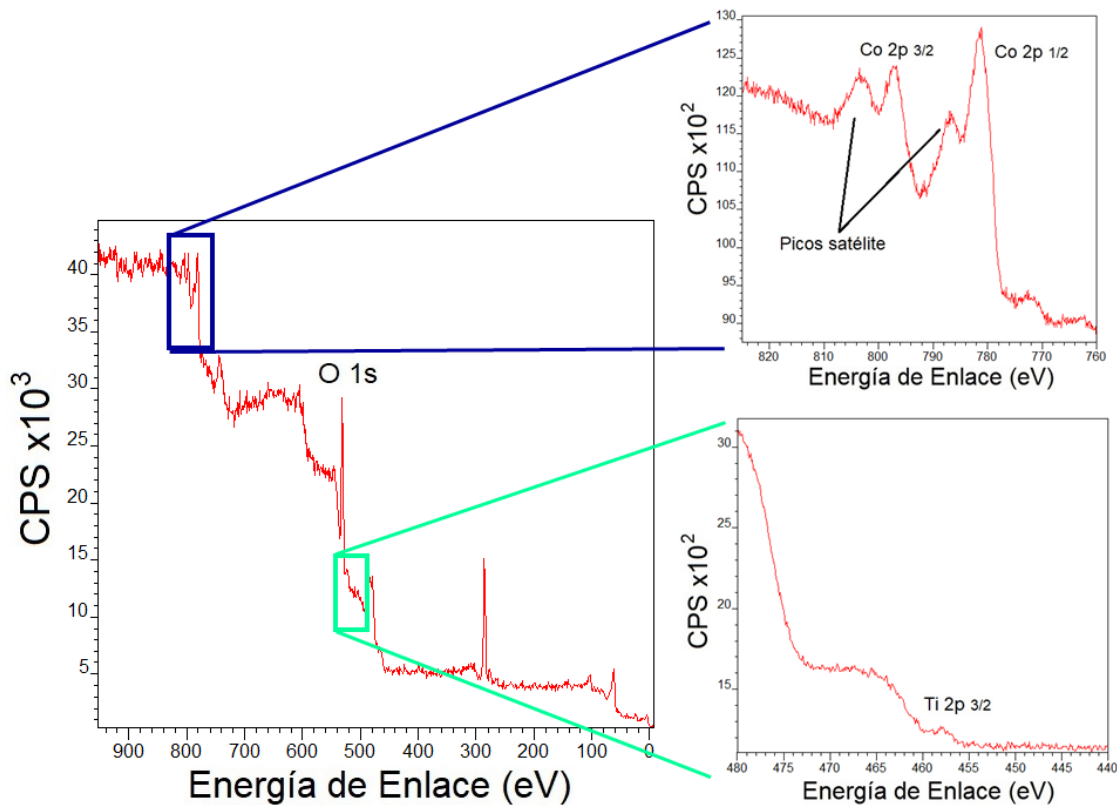


Figura 4. 10. Espectros de HR-XPS de la multicapa de Co/TiO₂ con $T_s = \text{amb}$. Los *insets* muestran las regiones asociadas a las líneas del Ti y Co.

En este caso, las líneas de Co se encuentran localizadas a 797.09 eV para el Co 2p_{1/2} y 781.26 eV para el Co 2p_{3/2} y los picos satélites se encuentran localizados a 803.19 eV y 786.68 eV (Figura 4.10). La variación de los valores de energía de los picos Auger de las muestras como corrimientos o ensanchamientos, están asociados a corrimientos químicos debido a los enlaces Ti-O y Co-O [10].

Teniendo en cuenta los espectros HR-XPS, fue posible establecer que las películas de TiO₂:Co presentan una difusión de los dos elementos transición, evidenciada en la formación del TiO₂ y el enlace de Co con oxígeno. En el caso de las bicapas y multicapas, se pudo observar que el TiO₂ y el Co se encuentran juntos en la superficie de la bicapa, mientras que en la multicapa la mayoría de la superficie se encuentra gobernada por el Co

y óxidos de Co. Estos resultados fueron complementados y corroborados por las medidas de espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) y HR-SEM.

4.1.3 Medidas de Espectroscopia Raman e IR

Al igual que las otras medidas, las espectroscopias Raman e IR permiten identificar la presencia de estructuras cristalinas y compuestos químicos de las muestras, basado en los modos de vibración de las moléculas. Debido a que ambas técnicas son complementarias [10], en esta sección se presentan los modos activos de Raman e IR para las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

En la Figura 4.11 se presentan los espectros de Raman para las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = \text{amb}$ y 250°C depositadas sobre sustrato de Si.

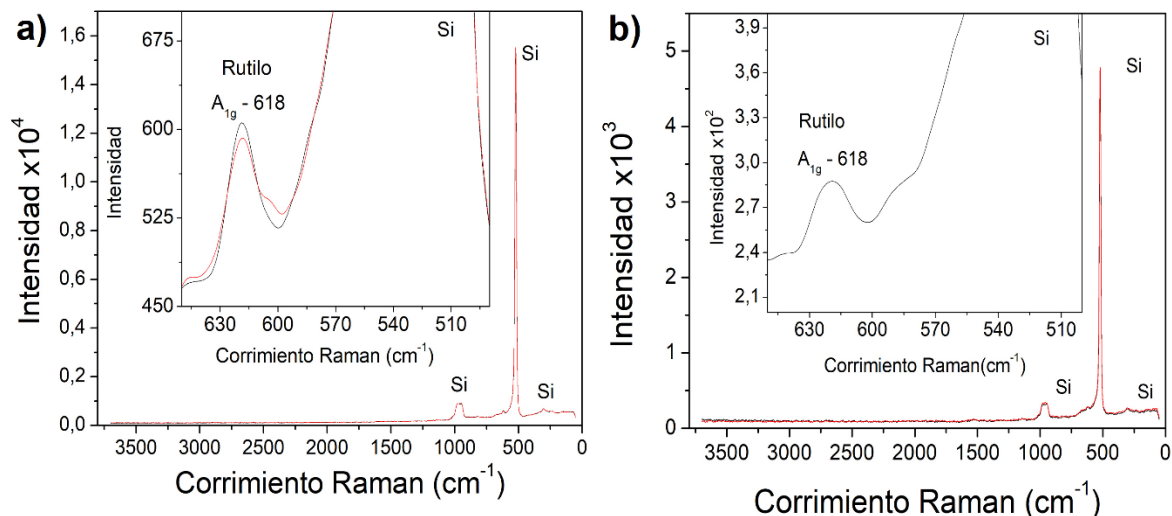


Figura 4. 11. Espectros Raman de las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 250^\circ\text{C}$.

Para el rutilo, los modos activos Raman se encuentran localizados en 826, 612, 447 y 143 cm^{-1} correspondientes a los modos B_{2g} , A_{1g} , E_g , B_{1g} , respectivamente [11]. Así que para el grupo espacial al que pertenece el rutilo ($P4_2/mnm$), los modos ópticos en el punto Γ de la primera zona de Brillouin, corresponden [11]:

$$\Gamma_{\text{ópt}} = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 3E_u \quad (1)$$

donde g representa los modos activos en Raman, u los modos activos de infrarrojo (IR) y E los modos degenerados.

En la Figura 4.11 se evidencia la cristalización de la fase rutilo con una banda localizada en 618 cm^{-1} (A_{1g}). El corrimiento del pico Raman con respecto a lo reportado, está asociado a defectos en la estructura cristalina y a la fracción amorfa de las películas o la no-estequiometría del TiO_2 (de acuerdo a las medidas de XRD y XPS). Los defectos

dentro de la estructura en las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ están asociados a la incorporación del Co dentro de la red y la sustitución dentro de los octaedros de TiO_2 [12,13]. Estas medidas corroboran la formación de la matriz semiconductor de TiO_2 con la identificación de cristalización de la fase rutilo y donde el Co puede estar de forma sustitucional o como defectos en la red, lo que está asociado y favorece a la formación del semiconductor magnético diluido.

Para el caso de la bicapa de Co/TiO_2 sobre Si, se presenta en la Figura 4.12 el espectro Raman donde se identifican los modos A_{1g} y E_g en 618 cm^{-1} y 449 cm^{-1} , respectivamente, asociadas a la fase rutilo.

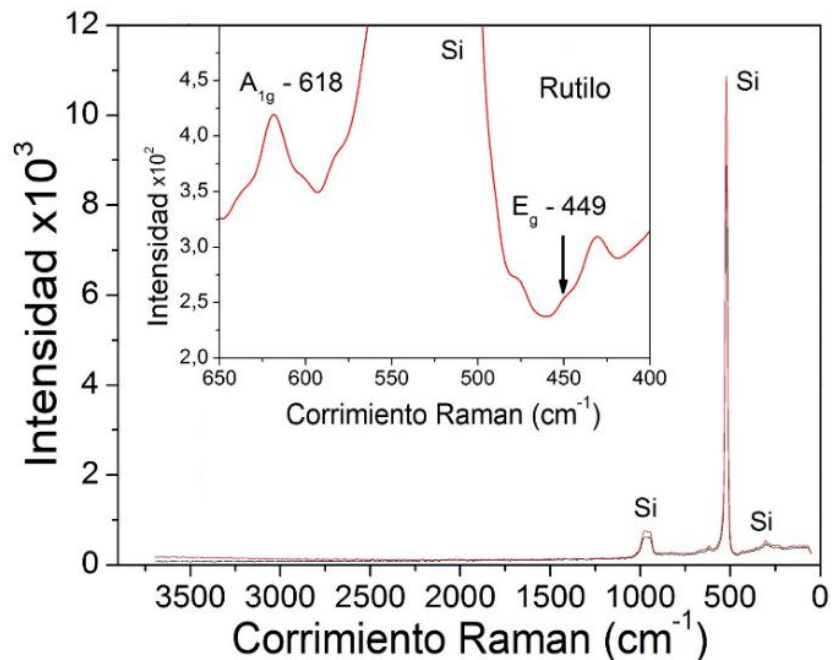


Figura 4. 12. Espectro Raman de la bicapa de Co/TiO_2 sobre sustrato de Si con $T_s = \text{amb}$.

En comparación, en la Figura 4.13 se presentan los ajustes de los espectros Raman de las multicapas con $T_s = 200^\circ\text{C}$ sobre sustratos de GaAs, donde se observan los corrimientos asociados a las bandas B_{2g} y A_{1g} , con valores de 825 cm^{-1} y 610 cm^{-1} , respectivamente.

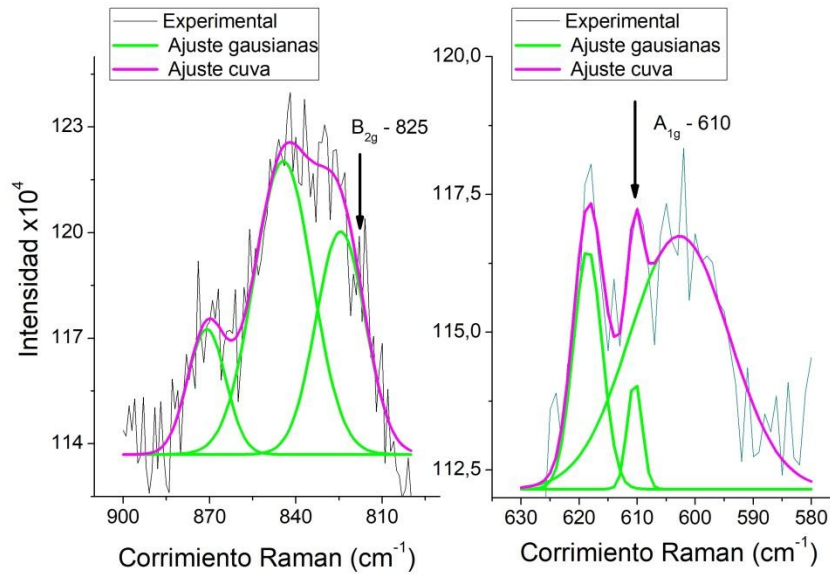


Figura 4. 13. Espectro Raman de la multicapa de Co/TiO_2 con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta la ecuación (1), para la fase rutilo tenemos 5 modos activos en Raman y 3 modos activos en infrarrojo, por lo tanto, en la Figura 4.14 se presentan los espectros IR en un amplio rango (IR lejano y cercano, respectivamente) de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con concentración de Co de 12% y $T_s = \text{amb}$ y 200°C , sobre sustrato de GaAs.

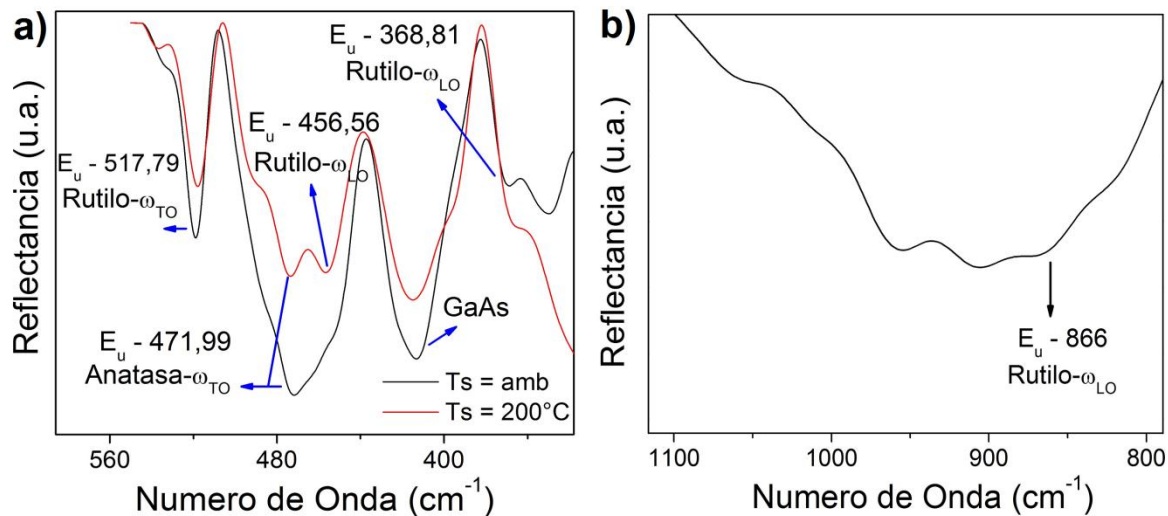


Figura 4. 14. Espectros IR de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$ y temperatura de sustrato de **a)** amb y **b)** 200°C .

A partir de los resultados mostrados en la Figura 4.14, se observó que la temperatura del sustrato afecta los modos vibracionales de las moléculas presentes en el material. En el caso de la fase rutilo, el incremento de T_s aumenta la contribución de esta fase en las películas y se observa la presencia de un nuevo modo óptico longitudinal en 456.56 cm^{-1} (modo E_u). Adicionalmente, se pudo identificar un modo vibracional asociado a la fase anatasa, el cual fue identificado en los patrones de μXRD (sección 4.1.1), lo que corrobora

la formación de fases segregadas de polimorfos de TiO_2 cristalinos dentro de la matriz amorfa.

Al igual que en los espectros Raman, el ensanchamiento y corrimiento de los picos IR están asociados a defectos del material debido a vacancias, presencia de elementos intersticiales o sustitucional en la red [12,13]. Cuando la temperatura de sustrato es ambiente, se puede observar un ensanchamiento de los picos asociados a la difusión del Co dentro de la estructura que puede estar ubicado como intersticios en la red o como sustitución del Ti en los octaedros. También puede deberse a vacancias de oxígenos formadas por el método de depósito (Figura 4.14).

Por lo tanto, teniendo en cuenta los patrones de XRD y los espectros de Raman e IR, es posible confirmar la ausencia de “clusters” de átomos de Co o cualquier fase de impurezas (óxidos de Co) dentro de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, lo que corrobora la formación estructural de un semiconductor magnético diluido, aún cuando el Co fue identificado mediante los espectros fotoelectrónicos de rayos X (sección 4.1.2).

Cuando se observa una división de los modos IR ópticos longitudinales (LO) y transversales (TO) en el punto Γ , específicamente los modos E_u y A_{2u} , se relaciona a una interacción coulombiana dipolar de largo alcance. Por lo tanto, los modos LO y TO tienen diferentes frecuencias debido a los campos eléctricos macroscópicos, asociados a los fonones ópticos longitudinales [14]. En la Tabla 4. 4 se presentan los modos activos E_u y A_{2u} reportados en la literatura para la fase rutilo.

Tabla 4. 4. Frecuencias del fonón características TO y LO para los modos activos en IR de rutilo [14-16].

	[14]		[15]		[16]	
	$\omega_{TO}(cm^{-1})$	$\omega_{LO}(cm^{-1})$	$\omega_{TO}(cm^{-1})$	$\omega_{LO}(cm^{-1})$	$\omega_{TO}(cm^{-1})$	$\omega_{LO}(cm^{-1})$
E_u	183	373	189	367	188.6	365.7
	388	458	381.5	443.5	379.3	444.9
	500	806	508	831	500.5	829.6
A_{2u}	167	811	172	796	172.3	796.5

Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 4.14 y la Tabla 4.4, se pudo determinar una división de los modos LO y TO en las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en los modos vibracionales E_u del rutilo con picos en 517.79 cm^{-1} (TO – Figura 4.14a) y 866 cm^{-1} (LO – Figura 4.14b); esto está asociado a una interacción dipolar de largo rango de la molécula de TiO_2 debido a las vacancias de oxígeno de la estructura octaédrica y la presencia de Co dentro de la matriz semiconductor.

En la Figura 4.15 se presentan los espectros IR de las bicapas de Co/TiO_2 en las que se varió la temperatura de sustrato, donde se observan picos asociados a las fases de anatasa y rutilo, y la presencia de Co, debido a la conformación de las mismas (que más adelante será discutido en las medidas de SEM).

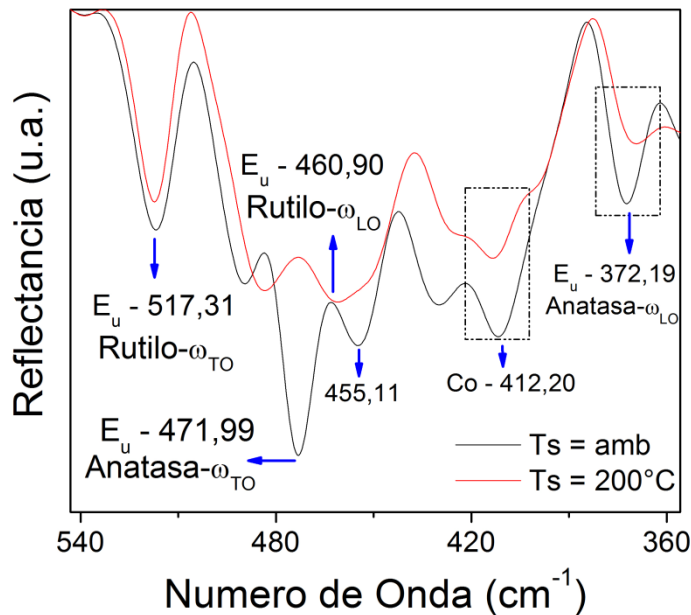


Figura 4. 15. Espectros IR de las bicapas de Co/TiO_2 en las que se varió la temperatura de sustrato.

El incremento de la temperatura de sustrato en la bicapas afecta la formación de los polimorfos de TiO_2 , debido a la disminución de los modos vibracionales de la fase de anatasa y un incremento de la presencia de cristales de rutilo dentro del material; mientras que, en la muestra fabricada con $T_s = \text{amb}$ se observan claramente tres picos asociados a Co localizados en 489.34 , 455.11 y 412.20 cm^{-1} , que corresponden a la capa superior de la muestra. Cuando la T_s se incrementa a 200°C , se observa un corrimiento de los picos del Co y la desaparición de uno (483.08 y 455.11 cm^{-1}), lo cual puede estar asociado a la difusión de las capas y la cristalización del TiO_2 .

Por otra parte, en las Figuras 4.16 se presenta el espectro de IR de las multicapas de Co/TiO_2 con $T_s = \text{amb}$ sobre sustratos de GaAs, donde se observa la presencia de los modos ópticos longitudinales y transversales de las fases de rutilo y anatasa, con la presencia de Co, debido a la configuración de las multicapas. El corrimiento y el ensanchamiento de los picos está asociado a la difusión y percolación de las capas debido a la temperatura de recocido ($T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$).

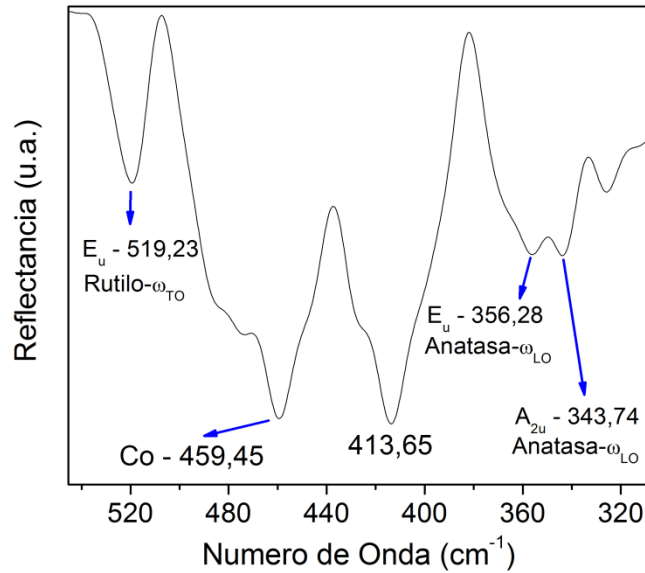


Figura 4. 16. Espectros IR de las multicapas de Co/TiO₂ con Ts = amb.

En comparación, se presentan los espectros IR para las multicapas de Co/TiO₂ y Co/TiO₂:Co sobre Si y GaAs, respectivamente, con Ts = amb y Ts = 200°C. Se pudo identificar para la muestra de multicapa de Co/TiO₂ con Ts = 200°C los modos E_u óptico longitudinal (ω_{LO}) en 898 cm⁻¹ asociado a la fase anatasa y 822 cm⁻¹ correspondiente a la fase rutilo, y el modo A_{2u} óptico longitudinal en 752 cm⁻¹ para la fase anatasa.

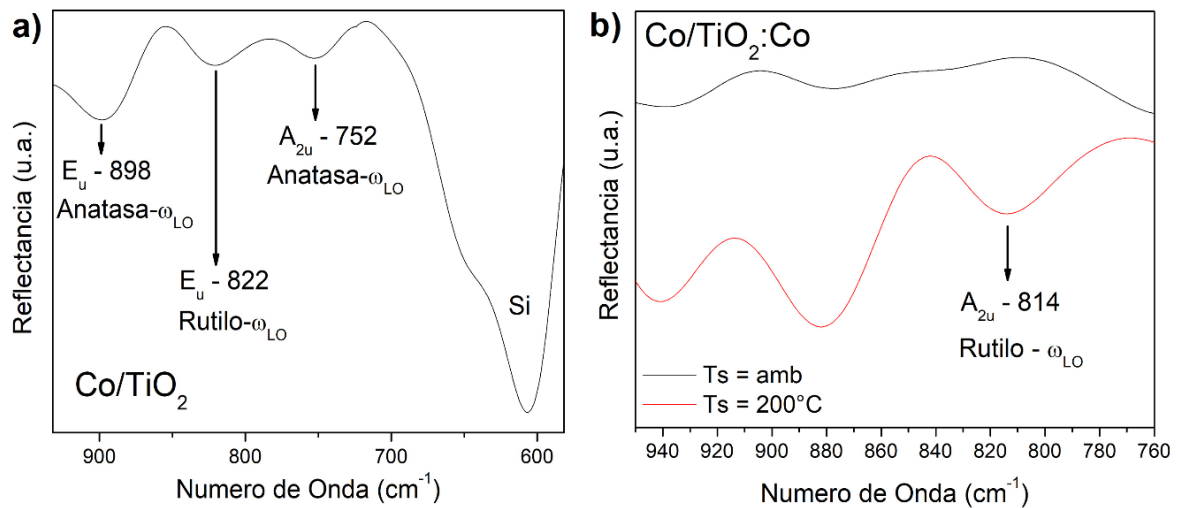


Figura 4. 17. Espectros IR de las multicapas de **a)** Co/TiO₂ y **b)** Co/TiO₂:Co sobre Si y GaAs, respectivamente.

Por lo tanto, se puede observar a partir de los espectros IR de la Figura 4.17 y la Tabla 4.4 que las multicapas de Co/TiO₂ y Co/TiO₂:Co presentan una división de los modos de LO y TO, y por lo tanto una interacción Coulombiana dipolar de largo rango, que pueden contribuir a las propiedades eléctricas y magnéticas (discutido más adelante en las secciones de propiedades eléctricas y magnéticas).

4.1.4 Espectroscopia Auger: Análisis Superficial y del “Bulk”

Aunque la caracterización realizada con espectroscopia Auger y XPS es superficial, existen métodos y herramientas que permiten hacer decapados o desgaste de la superficie del material para realizar un análisis en “bulk”. En la Figura 4.18 se presenta los espectros Auger de la película delgada de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $T_s = \text{amb}$, $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$ y $C_{\text{Co}} = 12 \%$, en las que se realizaron decapados con un haz de iones de Ar para realizar perfiles de concentración y cuantificación elemental.

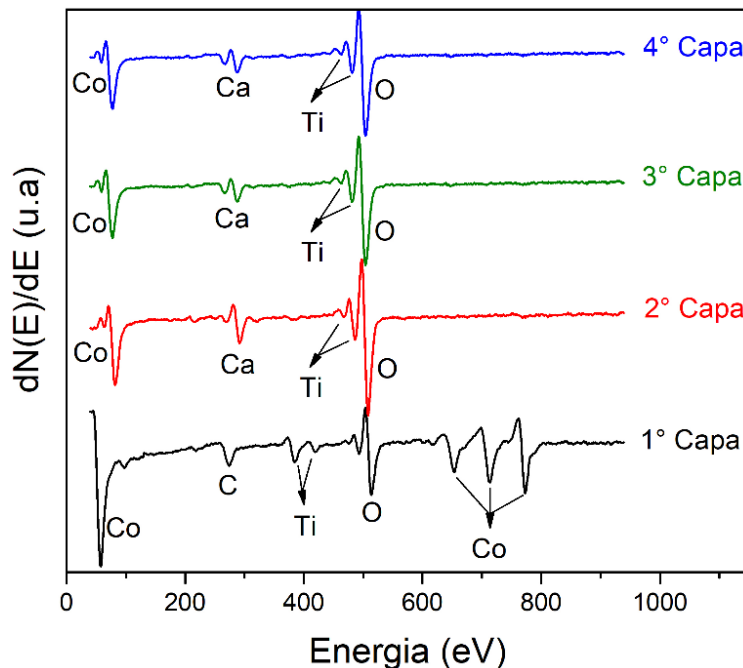


Figura 4. 18. Espectros Auger de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$, donde se presentan los diferentes decapados realizados.

Se puede observar la presencia de 4 picos asociados al Co y correspondientes a las transiciones Auger MNN localizado en 58 eV y a las transiciones LMM localizados en 654 eV, 714 eV y 773 eV; mientras que, para el Ti y el O se encuentran picos de transiciones LMM localizadas en 348 y 418 eV y transiciones KLL en 493 y 514 eV, respectivamente.

En la Tabla 4.5 se presentan la localización experimental de los picos Auger y la identificación del orbital atómico para el primer decapado, donde se puede ver la diferencia porcentual entre el valor experimental y el teórico [17]. Teniendo en cuenta la intensidad y la posición de los picos, fue posible establecer la cuantificación de los elementos presentes en la película para la primera capa; en esta el Co corresponde al 51.01%, el Ti es el 7.18%, el O es de 37.22% y el C es del 2.15%. En el anexo D, se encuentran las Tablas que reportan las intensidades y concentraciones de cada elemento identificado en los diferentes decapados para las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$.

Tabla 4. 5. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$, con los valores experimentales y teóricos de las transiciones Auger para la primera capa.

Elemento	Energía Exp ± 0.01 (eV)	Transición Electrónica	Energía teórico $\pm 5\%$	Δ (%)
C	274	KL _{II} L _{II}	270	1,48
Ti	384	L _{III} M _{II} M _{II}	387	0,77
	418	L _{II} M _{II} M _{IV}	422	0,94
O	493	KL _I L _I	501	1,59
	514	KL _{II} L _{II}	518	0,77
Co	58	M _I NN	59,5	2,52
	654	L _{III} M _{II} M _{II}	659	0,75
	714	L _{II} M _{II} M _{IV}	716	0,27
	773	L _{II} M _{IV} M _{IV}	773	-

En la Figura 4.19 se presenta una gráfica de la variación de la concentración del Co, Ti y O dentro de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en los diferentes decapados. Se puede observar que más cerca de la superficie, la concentración de Co es mayor. Sin embargo, dentro de las películas (“*bulk*”) la concentración de los elementos permanece casi constante y el Co es de $\sim 1.77 \pm 0.05\%$ mientras que el Ti es $\sim 12.37 \pm 0.37\%$. Como el espesor de la película es de 216.79 nm de acuerdo a las medidas de micrografías SEM de alta resolución (sección 4.3), cada medida se hace a 54.18 nm aproximadamente. Estas proporciones y homogeneidad de las películas evidencian la formación del semiconductor magnético diluido.

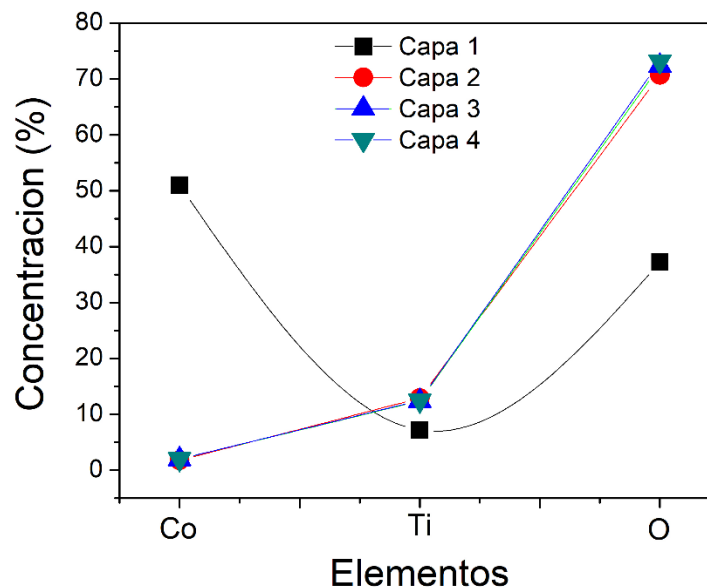


Figura 4. 19. Curvas de concentración en función del elemento en cada una de las capas, para la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$.

Cuando aumentamos la concentración del Co en las películas durante el depósito a 17%, pudimos observar la presencia de los picos asociados al Co, Ti y O principalmente. En la

Figura 4.20 se presentan los espectros Auger para las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$, con $C_{\text{Co}} = 17\%$ y 21% .

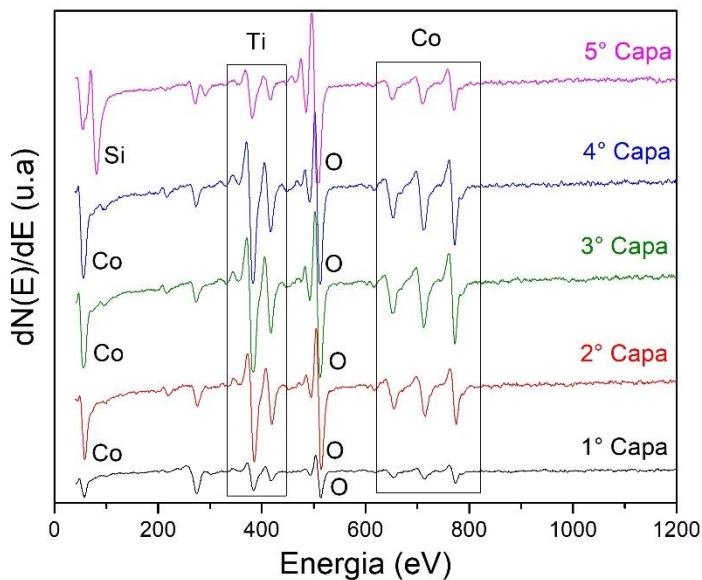


Figura 4. 20. Espectros Auger de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$, con $C_{\text{Co}} = 17\%$.

Al igual que en la muestra con $C_{\text{Co}} = 12\%$, en las muestras con concentración mayores se presentan los picos de transiciones Auger MNN y LMM para el Co, KLL para el O y LMM en el caso de Ti. En la Tabla 4.6 se presenta las transiciones electrónicas de los picos identificados en los espectros y la comparación entre las energías experimentales y teóricas.

Tabla 4. 6. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, con los valores experimentales y teóricos de las transiciones Auger para la primera capa.

Elemento	Energía Exp ± 0.01 (eV)	Transición Electrónica	Energía teórico $\pm 5\%$	Δ (%)
C	274	$\text{KL}_{\text{II}}\text{L}_{\text{II}}$	270	1,48
Ti	384	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}$	387	0,77
	418	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}$	422	0,94
O	494	$\text{KL}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}$	501	1,39
	514	$\text{KL}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}$	518	0,77
Co	58	$\text{M}_{\text{I}}\text{NN}$	59,5	2,52
	618	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{I}}\text{M}_{\text{V}}$	618	-
	653	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}$	659	0,91
	715	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}$	716	0,13
	774	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}\text{M}_{\text{IV}}$	773	0,12

El corrimiento de los picos Auger se encuentra relacionado con la estructura fina Auger, la cual se puede observar en metales y no metales, y que tiene su origen en los efectos

químicos. Estos corrimientos se deben a la modificación de la energía de enlace de los electrones en niveles internos y que se modifica por el entorno químico del átomo en cuestión. En particular, este corrimiento se puede observar cuando tenemos dentro de los materiales dos o más elementos con diferentes estados químicos, es decir, la presencia de diferentes polimorfos del mismo compuesto [10]. Estos resultados están en concordancia con la formación del TiO_2 amorfo y en fase rutilo, y los diferentes estados de oxidación del Co. El efecto de corrimiento de los picos en el espectro Auger se ve en todos los decapados que se realizaron; en la Tabla 4.7 se presentan los picos identificados para el segundo decapado de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$.

Tabla 4.7. Elementos y transiciones electrónicas de las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, con los valores experimentales y teóricas de las transiciones Auger para la segunda capa.

Elemento	Energía Exp ± 0.01 (eV)	Transición Electrónica	Energía teórico $\pm 5\%$	Δ (%)
C	274	$\text{KL}_{\text{II}}\text{L}_{\text{II}}$	270	1,48
Ti	384	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}$	387	0,77
	418	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}$	422	0,94
O	494	$\text{KL}_{\text{II}}\text{L}_{\text{II}}$	501	1,39
	514	$\text{KL}_{\text{II}}\text{L}_{\text{II}}$	518	0,77
Co	58	$\text{M}_{\text{I}}\text{NN}$	59,5	2,52
	618	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{I}}\text{M}_{\text{V}}$	618	-
	653	$\text{L}_{\text{III}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}$	659	0,91
	715	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}$	716	0,13
	774	$\text{L}_{\text{II}}\text{M}_{\text{IV}}\text{M}_{\text{IV}}$	773	0,12

Al igual que en la muestra anterior, fue posible establecer la cuantificación de los elementos presentes, siendo el Ti el 32.53%, el O 42.90 y el Co es 22.62%. Esta proporción de los elementos demuestra que existen vacancia de oxígeno dentro de las películas, lo que puede modificar las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Adicionalmente, se puede observar cambios en las intensidades de los picos Auger, lo que genera la variación de la concentración de los elementos en la película, lo cual está asociado a la difusión de ellos por los parámetros de síntesis. En el anexo D se presentan las tablas de la concentración para cada decapado.

4.1.5 Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS)

A partir de los espectros RBS es posible obtener la composición y cuantificación elemental y el espesor del material, lo que permite realizar perfiles de concentración en películas delgadas. Debido a lo anterior, es una de las técnicas más utilizadas para identificar elementos livianos de materiales, ya que la alta energía del haz de partículas permite la identificación de átomos con muy baja energía de enlace [10] (ver sección 2.9.4). Para este caso, las energías del haz de partículas de He^+ fueron 2 MeV y 3.035 MeV, este último asociado a la energía de resonancia del oxígeno. En la Figura 4.21 se presentan los espectros RBS de las bicapas con $T_s = \text{amb}$ y $T_s = 200^\circ\text{C}$.

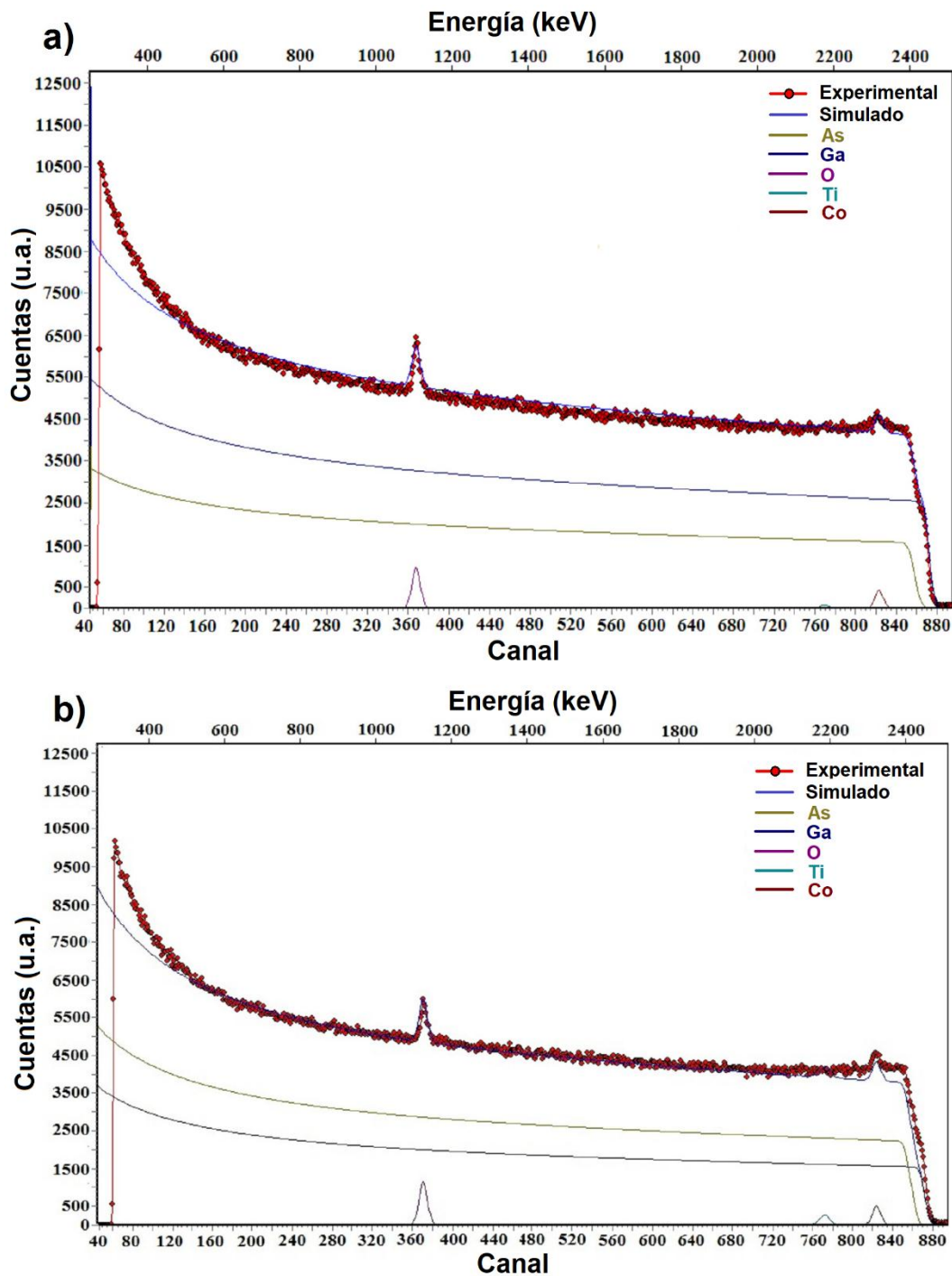


Figura 4. 21. Simulación y medidas experimentales de los espectros RBS de las bicapas de Co/TiO_2 sobre GaAs con **a)** $T_s = \text{amb}$ y **b)** $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta los espectros RBS, fue posible determinar la formación y constitución de las capas debido a efectos de la temperatura de sustrato, el recocido y la difusión de los elementos que las conforman. Las medidas de la Figura 4.21 se realizaron con una energía del haz de partículas de He^+ de 3.035 MeV para identificar con mayor claridad el pico

asociado al oxígeno. En la simulación realizada (línea azul Figura 4.21), el ajuste del espectro se encuentra realizado por gaussianas considerando la dispersión múltiple de los diferentes elementos y la profundidad de la muestra. Lo anterior permitió la identificación de los picos del Ti, Co, O para la película de Co/TiO₂, y los asociados a Ga y As, correspondiente al sustrato de GaAs.

En la región entre 2400 keV y 2500 keV se ve una disminución del conteo y un “escalón” del espectro que está asociado a un cambio en el material entre la película y el sustrato. Las disminuciones de las cuentas y los cambios en el espectro, permiten determinar las diferentes capas y su constitución. En la Tabla 4.8 se presentan los perfiles de profundidad de las bicapas y su relación con respecto al espesor de las capas constituyentes.

Tabla 4. 8. Valor asociado al perfil de profundidad y espesores de las bicapas de Co/TiO₂ variando la temperatura de sustrato a partir de las medidas de RBS.

Muestra	Capa	Espesor (10 ¹⁵ átomos/cm ²)	Espesor (nm)
Ts = amb	Co-O	25	-
	Co	80	75.50
	TiO ₂	145	68.95
Ts = 200°C	TiO ₂ -Co	150	127.30
	GaO	26	-

En la bicapa de Co/TiO₂ fabricada con Ts = amb se pudieron identificar la formación de una capa muy delgada de óxido de cobalto con un espesor de 2.5×10^{14} átomos/cm², la cual no se pudo identificar a través de las micrografías de HR-SEM, ni en los patrones de XRD o medidas Raman; mientras que las capas de Co y TiO₂ se encuentran bien identificadas gracias a su espesor. En comparación, la bicapa con Ts = 200°C se pudo observar una difusión completa de las capas, presentándose una película de TiO₂:Co con un espesor de 1.5×10^{13} átomos/cm² y una capa delgada de GaO de espesor 2.6×10^{14} átomos/cm², asociada a la temperatura de sustrato y el recocido posterior. Esta difusión será más adelante analizada en la sección de caracterización morfológica.

De igual manera, se analizó la multicapa de Co/TiO₂ con Ts = 200°C, donde a partir de la simulación realizada fue posible identificar los picos asociados a Ti, Co y O, y un escalón en la región de 2400 keV y 2500 keV asociada al sustrato de GaAs (Figura 4.22). En ésta región se pudo identificar que la proporción de As es mayor que el Ga en los sustratos de GaAs.

Al igual que en los espectros RBS anteriores, a partir del análisis realizado se determinó los perfiles de profundidad y el crecimiento de las capas que conforman la multicapa. En la Tabla 4.9 se reportan las capas identificadas, los perfiles de profundidad y el espesor de las mismas visualizadas por HR-SEM.

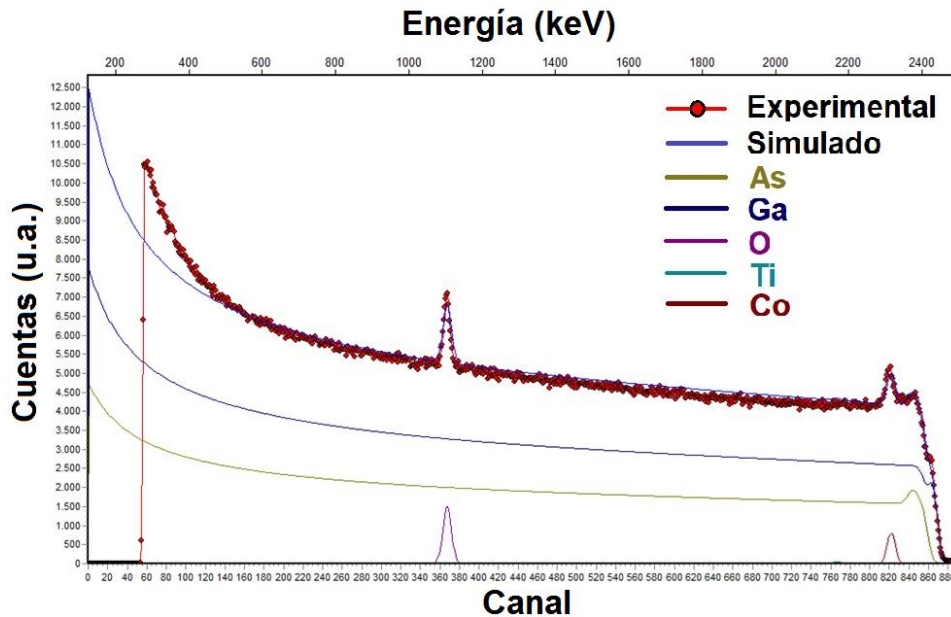


Figura 4. 22. Simulación y medida experimental del espectro RBS de la multicapa de Co/TiO_2 sobre GaAs con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Tabla 4. 9. Reporte del perfil de profundidad de la multicapa de Co/TiO_2 con $T_s = 200^\circ\text{C}$, obtenido a partir de medidas RBS

	Capa	Espesor (10^{15} átomos/ cm^2)	Espesor (nm)
$T_s = 200^\circ\text{C}$	Co-O	80	-
	Co	200	87.08
	TiO_2	240	98.36
	$\text{TiO}_2\text{-Co-Ga}$	920	1134.5

De acuerdo a la Tabla 4.9, se pudo observar la difusión de las capas de TiO_2 y el Co a medida que están más cerca del sustrato e incluso se pudo identificar la inclusión del Ga en la película. Esto puede estar asociado a que el Ga tiene un punto de fusión cercano a la temperatura ambiente y debido a la no-estequiometría del sustrato, evidencia en los espectros RBS, este elemento pudo introducirse dentro de la multicapa, ayudado por la temperatura de sustrato y de recocido utilizada para la fabricación de las muestras. También se pudo observar que las dos últimas capas de Co y TiO_2 mantuvieron su forma diferenciada entre ellas con espesores de 2.0×10^{13} átomos/ cm^2 y 2.4×10^{13} átomos/ cm^2 , respectivamente.

Finalmente, en la Figura 4.23 se presentan los espectros RBS de las multicapas de $\text{Co/TiO}_2\text{:Co}$ donde se evidencia un aumento de conteos en el pico asociado al Co. También se diferencia el escalón asociado al sustrato de GaAs.

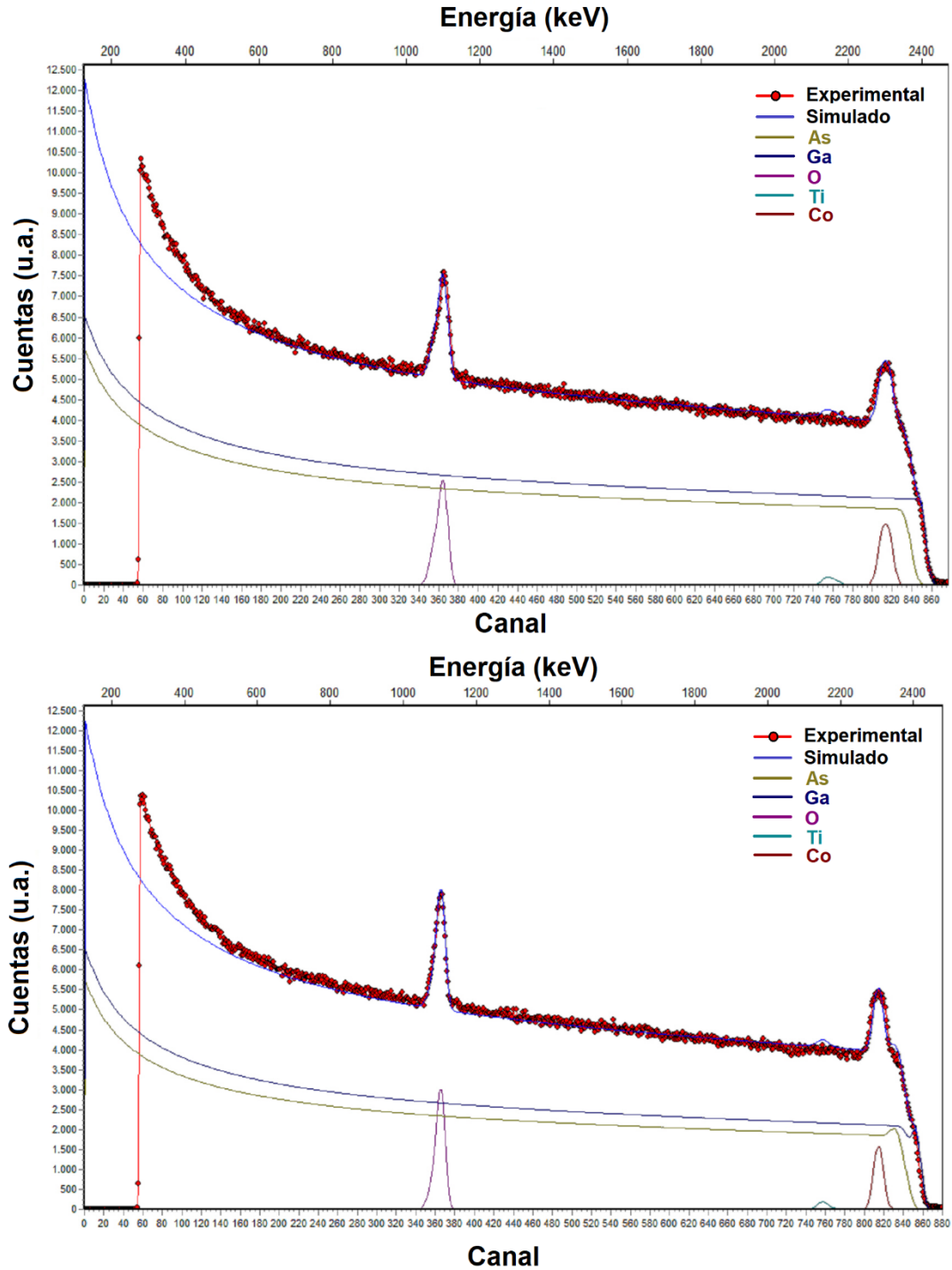


Figura 4. 23. Simulación y medidas experimentales de los espectros RBS de las bicapas de $\text{Co/TiO}_2\text{:Co}$ sobre GaAs con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta las simulaciones realizadas para los espectros RBS, se determinaron los perfiles de profundidad en comparación a los espesores observados en las microscopías SEM, los cuales son reportados en la Tabla 4.10.

Tabla 4. 10. Reporte del perfil de profundidad de las bicapas de Co/TiO₂:Co variando la temperatura de sustrato.

	Capa	Espesor (10 ¹⁵ átomos/cm ²)	Espesor (nm)
Ts = amb	Co-O	50	-
	TiO ₂ -Co	1570	2080
Ts = 200°C	Co-O	80	-
	TiO ₂ -Co	540	116.52
	TiO ₂ -Co-Ga	1640	2253.48

Al igual que en las otras multicapas, para el caso de la multicapa Co/TiO₂:Co también se pudo observar la difusión de las capas de Co y TiO₂:Co. Al incrementar la temperatura de sustrato a 200°C, se puede observar la difusión del Ga hacia la película al igual que en la multicapa de Co/TiO₂ con Ts = 200°C (Tabla 4.9).

A partir de las medidas de espectrometría de retrodispersión Rutherford se pudo establecer que los parámetros de síntesis de temperatura de sustrato y de recocido afectan fuertemente la difusión y composición de las bicapas y multicapas, así como también su morfología y estructura.

4.2 Caracterización Estructural y Composicional de Nanotubos

Por otro lado, los nanotubos de TiO₂:Co fueron fabricados a partir del método de anodizado electroquímico, utilizando láminas de Ti como ánodo y cátodo en un caso y una lámina de Ti con Co depositado en su superficie por “*sputtering*” como cátodo en otro. (Sección Aspectos Experimentales - 3.1.2). Cuando se realiza anodizado, el material dispuesto para oxidar es expuesto a una tensión anódica que generará la reacción de acuerdo a:



que depende de las condiciones de preparación como el electrolito (acuoso o no acuoso), el voltaje aplicado, el material a anodizar (M) y el tiempo de anodizado. Teniendo en cuenta las condiciones anteriores, el proceso de anodizado ocurre en tres pasos (Figura 4.24)

- Los iones M^{n+} se disuelven en el electrolito de forma continua.
- Los iones de M^{n+} formados reaccionan con O^{2-} , proporcionados por el agua de la solución en el electrolito y forman un óxido compacto (MO) que no es soluble en el electrolito.
- Se establece la competencia entre la formación de óxido y la disolución que conduce a MO poroso [5,17].

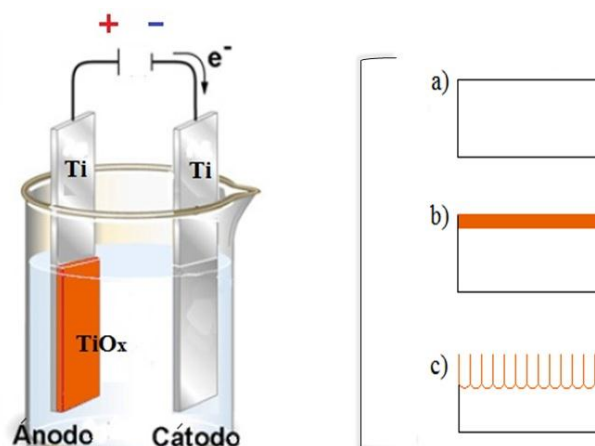
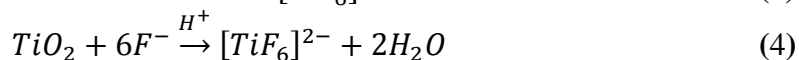


Figura 4. 24. Esquema método de anodizado. **a)** Iones M^{n+} se disuelven en el electrolito, **b)** formación de óxido compacto superficial y **c)** etapa de formación de poros o nanotubos [5,17].

La formación de los nanotubos por el anodizado electroquímico se caracteriza por el transporte asistido de iones a través del óxido y que depende de las especies involucradas. En este caso las láminas de Ti con Co en la superficie fueron atacadas con una solución de NH_4F , agua destilada y etilenglicol, por lo que la presencia del Flúor y del agua genera la formación de varias especies de iones móviles que afecta y contribuyen en la formación de óxido sobre las láminas y en la interfaz óxido-electrolito. Estas especies de fluoruro soluble son $[TiF_6]^{2-}$ [5, 18] y de $[CoF_6]^{3-}$, para el caso de un estado de oxidación de Co^{+3} .

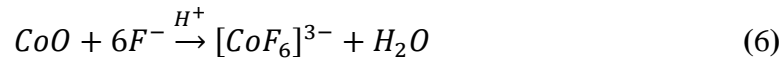
De acuerdo a las medidas de XPS realizadas sobre las películas, conocimos que el Co depositado tiene dos estados de oxidación +2 y +3. Sin embargo, debido a la distribución energética de los 7 electrones y su disposición en el orbital $3d$ que dispone el Co, el acomplejante $[CoF_6]^{3-}$ tiene una energía mayor de desdoblamiento del orbital, que la energía de apareamiento de los electrones y que el acomplejante que se podría formar con el Co^{+2} , por lo que favorece la formación de un acomplejante de alto espín y paramagnético, que ayudará en la reacción para la liberación de iones.

Por lo tanto, durante el proceso de anodizado se producirá la complejación de iones de Ti^{+4} , Co^{+3} y en una proporción un poco menor de Co^{+2} , favorecido por la electronegatividad del Co (1.88), del Ti (1.54) y del F (3.98), que romperá el enlace tipo metálico entre ellos y ayudará en la reacción y en el ataque de la lámina, dada para el Ti por:



y para el caso del Co:





Esta reacción (ecuación 4 y 6) permitirá la formación de TiO_2 y de CoO . Sin embargo, se ha reportado que la formación del TiO_2 es amorfa después del anodizado [17, 19, 20], por lo que procesos de recocido posteriores ayudan en la formación de fases cristalinas [19,21].

El CoO se forma por la presencia de Co^{+2} en la solución como un ion libre que enlaza con el Oxígeno; sin embargo, la presencia de Co^{+3} puede inducir la formación de otras fases como Co_2O_3 y Co_3O_4 , que se forman a temperaturas altas (entre 400°C y 500°C [7,22]). Cualesquiera de estos óxidos de cobalto tienen una estructura tipo espinela, la cual es un armazón octaédrica en la que cada ion de O^{2-} tiene una coordinación octaédrica, siendo sus vecinos más cercanos 3 átomos metálicos (Co^{+2}) y un átomo coordinado tetraédricamente (Co^{+3}) (Figura 4.25).

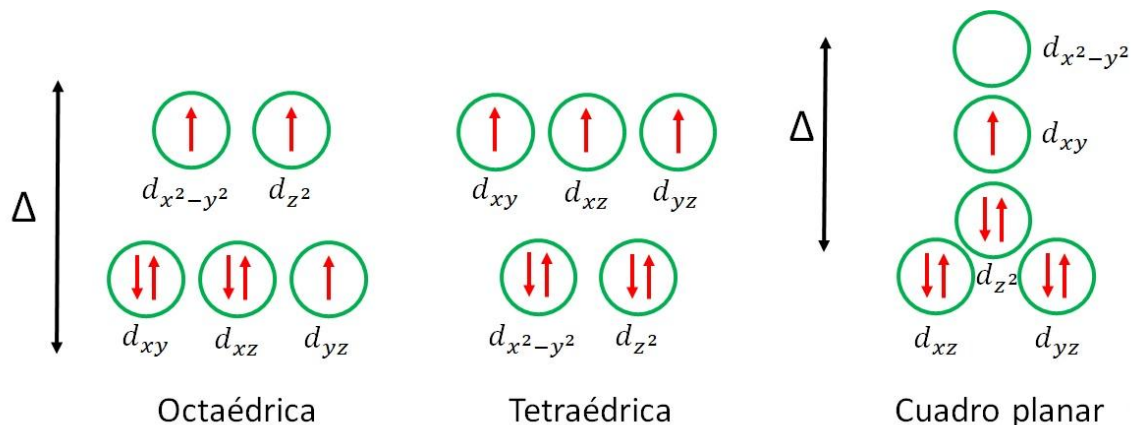


Figura 4. 25. Distribución energética de los 7 electrones de la capa d ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$) para el Co de acuerdo a su disposición de los ligandos.

En la Figura 4.25 se puede observar la distribución de los electrones del Co de acuerdo a su distribución de ligandos: octaédricas, tetraédrica o cuadro planar. En el caso de enlace con el oxígeno, tendremos una hibridación sp^3d^2 , donde los ligandos interactúan de forma distinta con los orbitales, en los que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} son de mayor energía (e_g) y los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} serán de menor energía (t_{2g}) y triplemente degenerados. Por lo tanto, la diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} es el parámetro de desdoblamiento del campo octaédrico de los ligandos (Δ). Teniendo en cuenta el valor de desdoblamiento, se formará el acomplejante $[\text{CoF}_6]^{3-}$ debido a que el ion de fluoruro es un ligando de campo débil y el de Co^{+3} es de 2.4 eV para un campo fuerte y de 0.4 eV para un campo débil favoreciendo esta formación, mientras que para el Co^{+2} es de 1.8 y de 0.8 eV, respectivamente (ver Figura 4.26) [23].

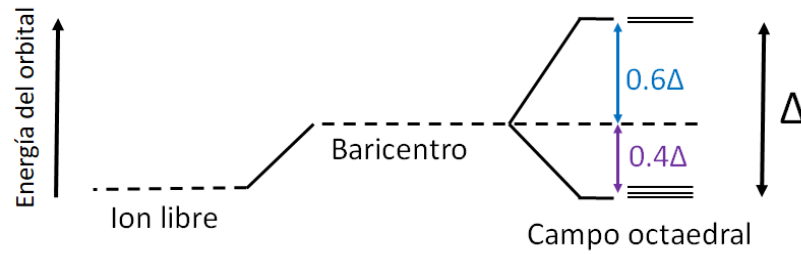


Figura 4. 26. Esquema desdoblamiento del campo octaédrico de los ligandos para el Co.

Teniendo en cuenta lo anterior, la temperatura de recocido de los nanotubos después del anodizado contribuirá fuertemente al intercambio de Ti por Co dentro de la matriz semiconductora de TiO_2 , al movimiento de los octaedros y a la difusión del Co, en ambos casos: cuando se depositó Co sobre la lámina de Ti y se anodizo después, y en la que se obtuvieron primero nanotubos de TiO_2 y se les depositó Co posteriormente.

En la Figura 4.27a se presentan los patrones de XRD de los nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ fabricados con láminas de Co/Ti y anodizado posteriormente, variando el tiempo de fabricación a 1h y 2h.

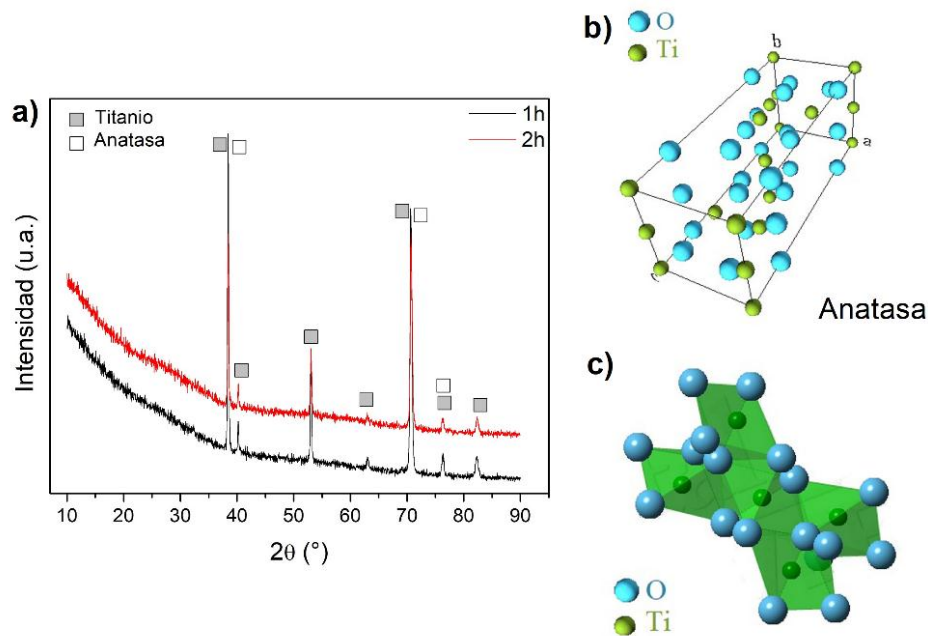


Figura 4. 27. a) Patrones de XRD de los nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con Co/Ti y anodizado posterior de 1 y 2 h, b) simulación de la estructura cristalina y c) simulación estructura octaédrica de la fase anatasa.

En las Figuras 4.27b y c se presentan la estructura cristalina y la forma octaédrica de la fase anatasa (PDF 01-078-2486), la cual fue identificada en los patrones de XRD; sin embargo, no se identificaron fases binarias de óxidos de cobalto ni otros polimorfos de TiO_2 . Esto se puede deber a que la mayoría del Co en la superficie de las láminas de

titanio, generó la formación del acomplejante $[CoF_6]^{3-}$ ayudando en el ataque a la lámina, pero quedando poco en las paredes de los nanotubos para generar óxidos de cobalto.

Adicionalmente, se puede observar en los patrones de XRD una fracción amorfa de los nanotubos que se presenta debido al método de fabricación y a que no se realizaron recocidos posteriores de los nanotubos para evitar la formación de los óxidos de cobalto. Esto también influencia la formación de polimorfos de TiO₂ en los nanotubos, debido a que la temperatura de recocido ayudará a la formación de fases como el rutilo [5]. En la Tabla 4.11 se presentan los parámetros estructurales de la fase anatasa identificados y calculados a través del refinamiento Rietveld.

Tabla 4. 11. Parámetros estructurales de la Fase Anatasa identificada de los nanotubos de TiO₂:Co .

Parámetros Cristalinos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	Nº Grupo Espacial
3.78	3.78	9.51	I4 ₁ /amd	141
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å³)	Sistema Cristalino
90	90	90	136.27	Tetragonal

Posiciones atómicas			
Elemento	x	y	Z
Ti	0	0	0
O	0	0	0.208

En comparación, en la Figura 4.28 se presentan los patrones de XRD de los nanotubos de TiO₂ fabricados con voltaje alternante y constante a los cuales se les realizó depósito de Co posterior al anodizado. A diferencia de los nanotubos anteriores, estos fueron llevados a 200°C durante el depósito de Co (el cual fue de 30 min) y con recocido posterior de hora y media “*in situ*”, para disminuir la fracción amorfa y ayudar a la difusión y posible intercambio del Co dentro de la matriz de los nanotubos de TiO₂.

Sin embargo, el patrón de XRD de los nanotubos de voltaje constante (de paredes lisas, como se mostrará más adelante) muestra una pequeña fase de Co₃O₄, equivalente al 8.1% de la muestra, lo que se puede asociar a que este tipo de nanotubo presentó menos difusión que el de voltaje alternante (morfología tipo bambú y 2h de anodizado). También se realizó la identificación de la fase anatasa y Ti debido a la lámina anodizada, con una cuantificación de 59.6% y 32.3%, respectivamente.

El “*inset*” de la Figura 4.28a muestra la estructura octaédrica de la espinela de Co₃O₄ (PDF 01-080-1545) simulada a partir de los parámetros estructurales que se presentan en la Tabla 4.12 que se muestra a continuación.

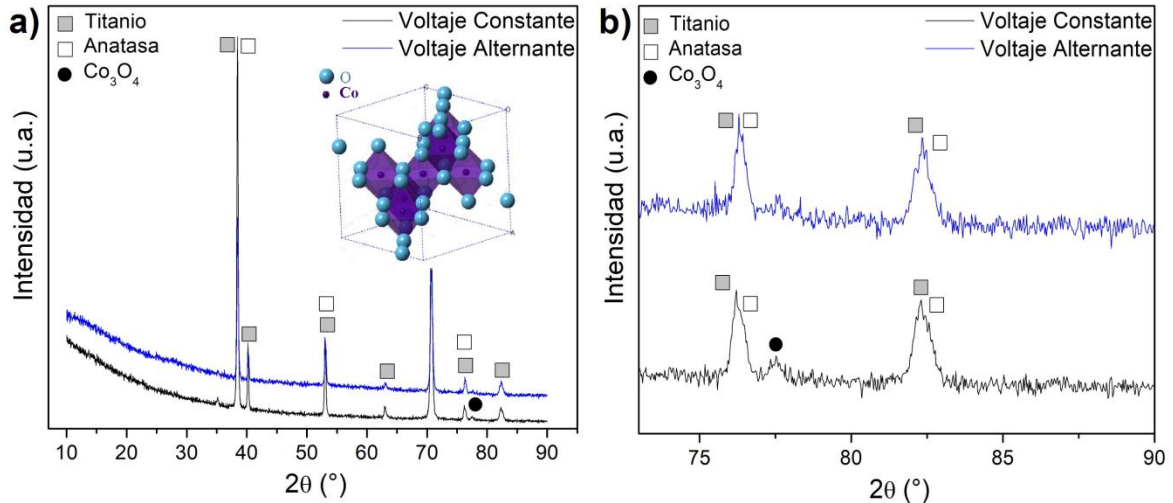


Figura 4. 28. a) Patrones de XRD de los nanotubos de TiO_2 con depósito de Co posterior y **b)** Inset del patrón de XRD donde se evidencia la formación de Co_3O_4 . El *inset* de la figura muestra la estructura cristalina de la espinela de Co_3O_4 .

Tabla 4. 12. Parámetros estructurales de la Fase Co_3O_4 obtenidos a partir de las medidas de XRD.

Parámetros Cristalinos				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo Espacial	N° Grupo Espacial
8.169	8.169	8.169	Fd-3m	227
α (°)	β (°)	γ (°)	Volumen (Å ³)	Sistema Cristalino
90	90	90	545.16	Cúbica

Posiciones atómicas			
Elemento	x	y	z
Co	0.125	0.125	0.125
Co	0.5	0.5	0.5
O	0.2591	0.2591	0.2591

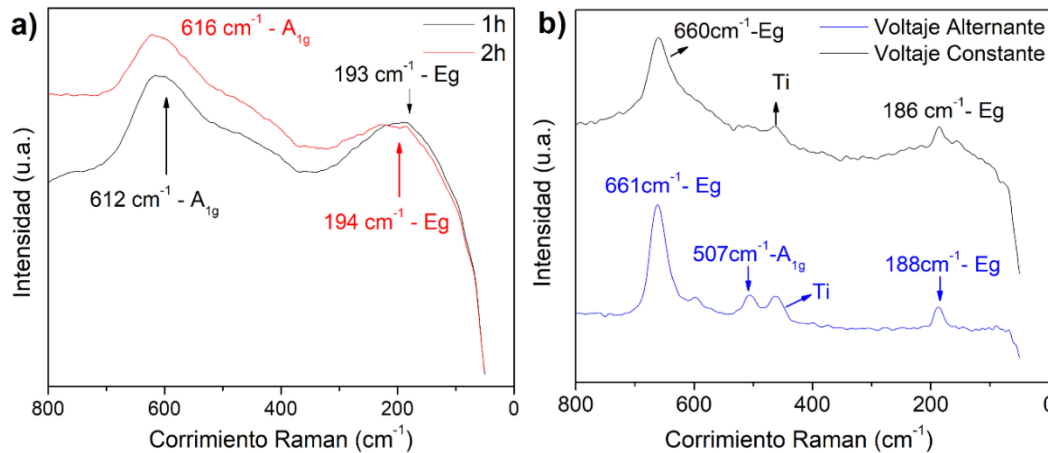
La poca o nula presencia de fases binarias de óxidos de cobalto o Co es debido a que el ataque puede generar que los complejantes formados queden en la solución y no se vuelvan a asociar a las láminas. Para evidenciar la presencia del Co en los nanotubos, se realizaron medidas de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDXS por sus siglas en inglés), y los resultados se reportan en la Tabla 4.13.

Es posible observar de la Tabla 4.13 que la concentración de Co es menor al 10% debido a que en el primer caso (Co/Ti anodizado), el Co es una capa muy delgada sobre la lámina de titanio que al ser anodizado puede convertirse en su mayoría en complejantes dentro de la solución, y en el segundo caso (Co depositado sobre los nanotubos), halla poca difusión del Co en los nanotubos de voltaje constante y se presente la formación de la fase Co_3O_4 .

Tabla 4. 13. Cuantificación elemental para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ obtenidos a partir de EDXS.

	Muestras			
	Co/Ti – 1h (wt%)	Co/Ti – 2h (wt%)	V alternante – Co posterior (wt%)	V constante – Co posterior (wt%)
O	37.33±8.17	37.83±8.43	38.07±9.12	31.44±7.51
Ti	52.04±1.49	51.88±1.49	45.23±1.49	49.95±1.56
Co	0.03±0.01	0.06±0.02	4.65±0.25	6.70±0.29

Otra de las técnicas de caracterización utilizadas para la identificación de fases y caracterización estructural, fue la espectroscopia Raman. En la Figura 4.29 se presentan los espectros Raman de los nanotubos fabricados por los diferentes métodos medidos con un láser de 532nm, donde se evidencia la presencia de la fase anatasa, y de rutilo que por XRD no se identificó. Esto puede ser debido a que es una fase segregada en los nanotubos [5] y por lo tanto localizable sólo en algunas regiones de los mismos.

**Figura 4. 29.** Espectros Raman de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde **a)** la lámina anodizada fue Co/Ti y **b)** nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.

Es importante recordar que la anatasa tiene 6 átomos por celda unitaria y por lo tanto tiene 15 modos ópticos y 3 modos acústicos, así que para el grupo espacial al que pertenece ($I4_1/amd$), los modos ópticos en el punto Γ (ver Figura 4.27) son [24]:

$$\Gamma_{\text{ópt}} = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (7)$$

donde g representa los modos activos en Raman, u los modos activos de infrarrojo (IR) y E los degenerados. Por lo tanto, tendremos 6 modos activos en Raman para la anatasa: $A_{1g} = 507\text{cm}^{-1}$, $2B_{1g} = 400\text{cm}^{-1}$ y 519cm^{-1} y $3E_g = 144\text{cm}^{-1}$, 197cm^{-1} y 640cm^{-1} [24,25]. En la Figura 4.29a se puede ver un pico Raman en 612cm^{-1} el cual está asociado a la fase rutilo, mientras que en la Figura 4.9b sólo se identificó la fase anatasa, que corrobora lo encontrado en XRD; sin embargo, en ambos espectros se observa un ensanchamiento de los picos, lo que puede asociarse a dos factores: a que los nanotubos

tienen una fracción amorfa grande y a defectos en la red, ocasionados por la posible sustitución del Co dentro de la matriz de TiO_2 y/o la ubicación intersticial del mismo [26,27], lo que está en concordancia con la ausencia de fases de óxidos de cobalto en los patrones de XRD y los espectros Raman. En la Figura 4.30 se presenta la primera zona de Brillouin de una celda tetragonal, donde se observa el punto Γ como el centro de la primera zona de Brillouin [28].

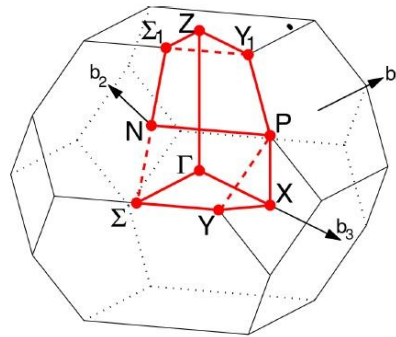


Figura 4. 30. Primera zona de Brillouin de la fase Anatasa [28].

De acuerdo a lo observado en la Figura 4.29b, los modos E_g son más influyentes en los espectros Raman, lo que está asociado a la incorporación de los iones de Co dentro de la red cristalina del TiO_2 . Esto es debido a que los picos Raman asociados a este modo son más sensibles a defectos de oxígeno en la estructura de red, donde las vibraciones de 188cm^{-1} y 186cm^{-1} son vibraciones de flexión de O-Ti-O, mientras que vibración de estiramiento de enlace Ti-O están asociadas a los picos en 507cm^{-1} y 660cm^{-1} [27]. Por lo tanto, cuando hay mayor difusión del Co dentro de los nanotubos y su incorporación dentro de la red, estos picos son de mayor contribución dentro del espectro.

Por otro lado, los modos activos en IR se presentan en las Figuras 4.31 y Figura 4.32 para los rangos de IR cercano y lejano, respectivamente. Se puede observar en la Figura 4.31 un ensanchamiento de los picos debido a la contribución de la fracción amorfa de los nanotubos (al igual que en las medidas de espectroscopia Raman).

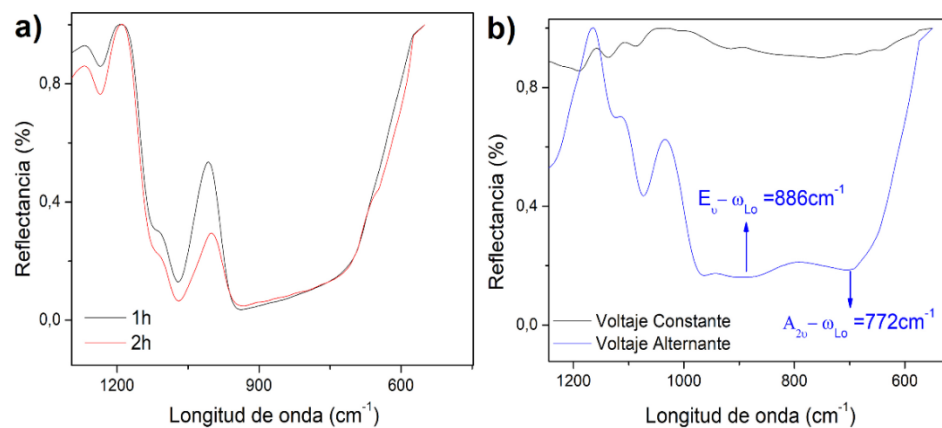


Figura 4. 31. Espectros infrarrojos cercano por transformada de Fourier para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde **a)** la lámina anodizada fue Co/Ti y **b)** nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.

Sin embargo, en la Figura 4.31b es posible identificar claramente dos picos IR asociados a los modos E_u óptico longitudinal ($\omega_{LO} = 886\text{cm}^{-1}$) y A_{2u} óptico longitudinal ($\omega_{LO} = 872\text{cm}^{-1}$), reportados para la fase anatasa (Tabla 4.14). Al igual que lo discutido anteriormente en las películas, la separación de los modos LO y TO están asociados a interacciones dipolares de largo rango coulombianas que, para este caso, pueden estar relacionadas con la sustitución del Co en la red del TiO_2 , al Co en la superficie de los nanotubos que no alcanzó a difundir y a la orientación de la fase anatasa [29], por lo que la formación de fases segregadas como el rutilo en los nanotubos, también contribuirá a la existencia de momentos dipolares.

Al igual que en las películas delgadas, los nanotubos presentaron la división de los modos ópticos longitudinales y transversales (Figura 4.32), lo que se asocia a las vacancias de oxígeno y la presencia de Co dentro de los nanotubos. Adicionalmente, se puede observar el ensanchamiento y corrimiento de los picos IR debido a la fracción amorfa que presentan y el Co dentro de la estructura, así como la presencia de la fase anatasa y rutilo.

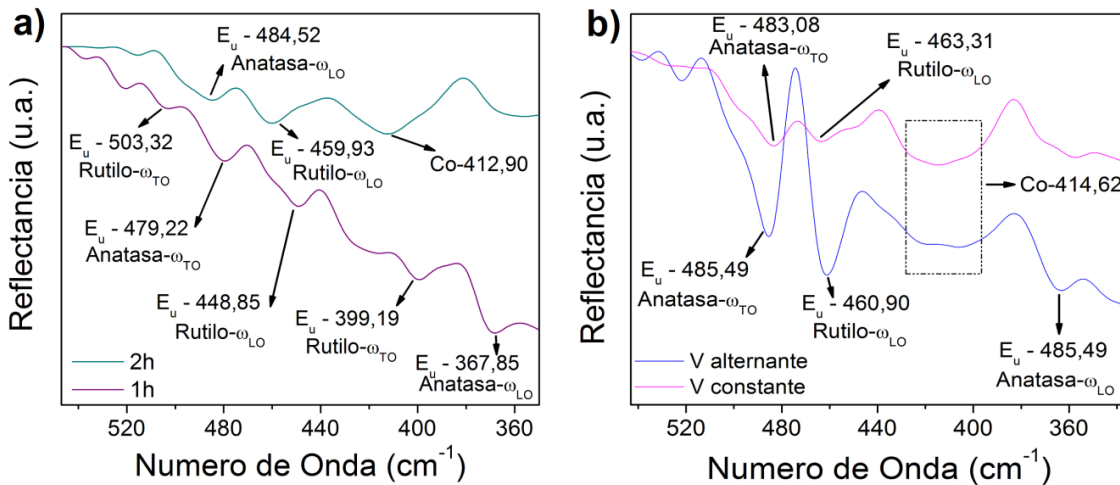


Figura 4. 32. Espectros IR-lejano por transformada de Fourier para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde **a)** la lámina de Co/Ti fue anodizada y **b)** nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por pulverización catódica.

En la Tabla 4.14 se presenta la comparación reportada de los modos activos en IR para la fase anatasa, con la posición de los picos asociados a las frecuencias de los fonones LO y TO correspondientes.

Tabla 4. 14. Frecuencias del fonón características TO y LO para los modos activos en IR de la anatasa.

	[30]		[31]		[32]	
	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{TO}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO}(\text{cm}^{-1})$
E_u	272	365	262	366	248.6	340.6

	438	850	435	876	479.9	892.2
	640	650	-	-	-	-
A_{2u}	347	755	367	755	375.3	743.1

4.3 Propiedades Morfológicas de Películas Delgadas

A partir de medidas de microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica y microscopía electrónica de transmisión, las películas delgadas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ fueron caracterizadas para conocer su morfología y topografía. En la Figura 4.33 se muestran las micrografías SEM de la serie 5, en la que se varió la temperatura de sustrato.

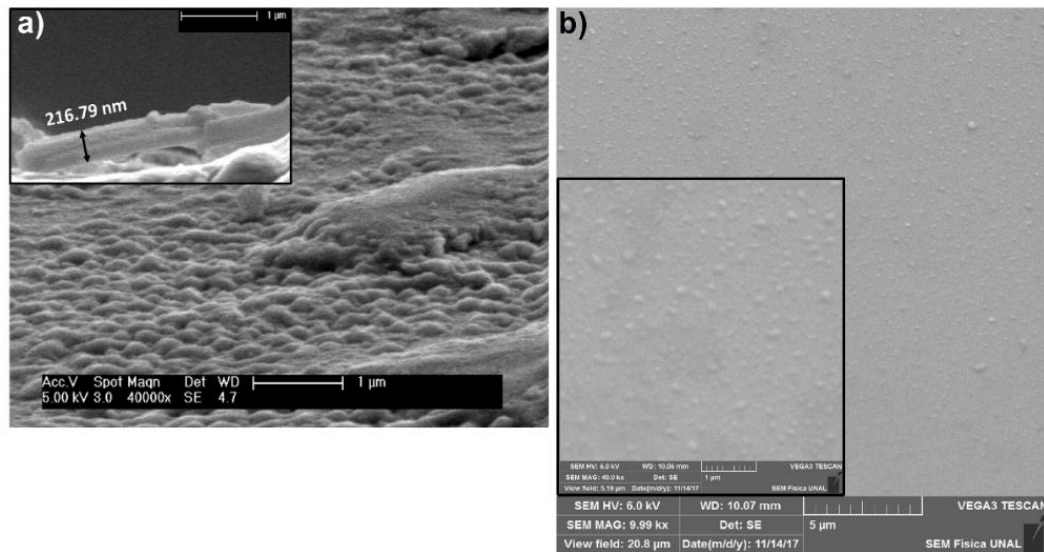


Figura 4. 33. Micrografías SEM de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ sobre vidrio en las que se varió la temperatura de sustrato **a)** $T_s = \text{amb}$ y **b)** $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Se puede observar que al aumentar la temperatura de sustrato se incrementa la nucleación de granos en la superficie (Figura 4.33). Esto es debido a que el depósito de películas delgadas por el método DC magnetron co-sputtering está caracterizado por zonas que están definidas por la T_s y la temperatura de fusión de los blancos utilizados, este modelo de crecimiento se llama modelo MD [33]. En este modelo se establece que el crecimiento estructural está definido por zonas, en la que la zona T o de transición está caracterizada por granos muy pequeños y elongados debido a la difusión superficial de especies en los granos [10].

En la Figura 4.34 se presentan las micrografías SEM, MFM (*Magnetic force microscope* por sus siglas en inglés) y AFM de las películas sobre diferentes sustratos y variando T_s , donde se puede evidenciar con mayor detalle la homogeneidad de la superficie y la formación de granos muy pequeños en la superficie de las muestras ($< 50\text{nm}$).

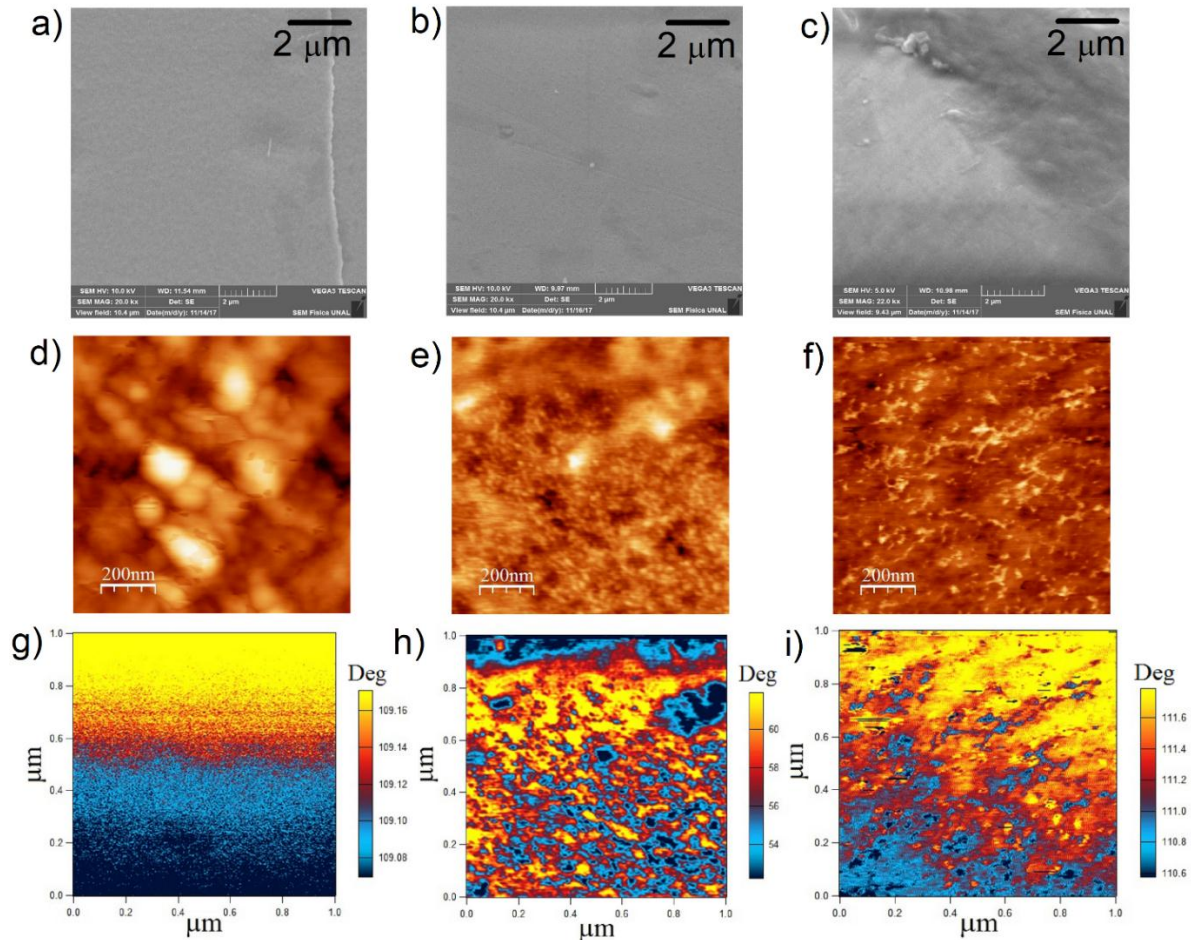


Figura 4.34. Micrografías SEM de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$: **a)** $T_s = \text{amb}$ sobre sustrato de ITO/PET, **b)** $T_s = \text{amb}$ sobre vidrio, **c)** $T_a = 200^\circ\text{C}$ sobre vidrio, micrografías AFM y MFM sobre **d), g)** ITO/ PET, **e), h)** vidrio sin recocido, y **f), i)** vidrio con recocido de 473 K.

De las micrografías SEM (Figura 4.34a, b, c) se puede observar que la superficie de las películas está gobernada por pequeños granos resultando en capas continuas y homogéneas del material, característico de la zona T del modelo MD. Esta morfología se presenta cuando la relación entre la temperatura de sustrato y la temperatura de fusión de los blancos está entre $0.1 < T_s/T_m < 0.3$; considerando que la temperatura de fusión del blanco de TiO_2 es 1830°C y del blanco de Co es 1495°C , la relación de T_s/T_m es de 0.14 y 0.16, respectivamente, lo que está acorde a lo observado en las micrografías.

En la Figura 4.34d y g, se presenta la morfología de la muestra depositada sobre ITO/PET que tiene una formación de granos no homogéneos y que tiene una rugosidad media de $5.22 \pm 0.11 \text{ nm}$; mientras que la micrografía MFM muestra regiones magnéticas organizadas tipo franjas sin que se presente una contribución de la topografía de la película. En el caso de las muestras depositadas sobre vidrio, con recocido (Figura 4.34f, i) y sin recocido (Figura 4.34e, h), se observa la presencia de una distribución aleatoria de pequeñas regiones magnéticas, que aumentan cuando hay recocido.

Para la película depositada sobre ITO/PET con una temperatura de sustrato ambiente, no se realizaron recocidos, sin embargo, durante el depósito se observó un incremento de la temperatura debido a que los iones incidentes transfieren parte de su energía cinética al sustrato, que se ve reflejada en una transferencia de calor y por ende en un incremento de temperatura en el PET. Esta variación de temperatura sobre el sustrato durante el depósito y el aspecto de las películas sobre un sustrato flexible de ITO/PET, se muestra en la Figura 4.35.

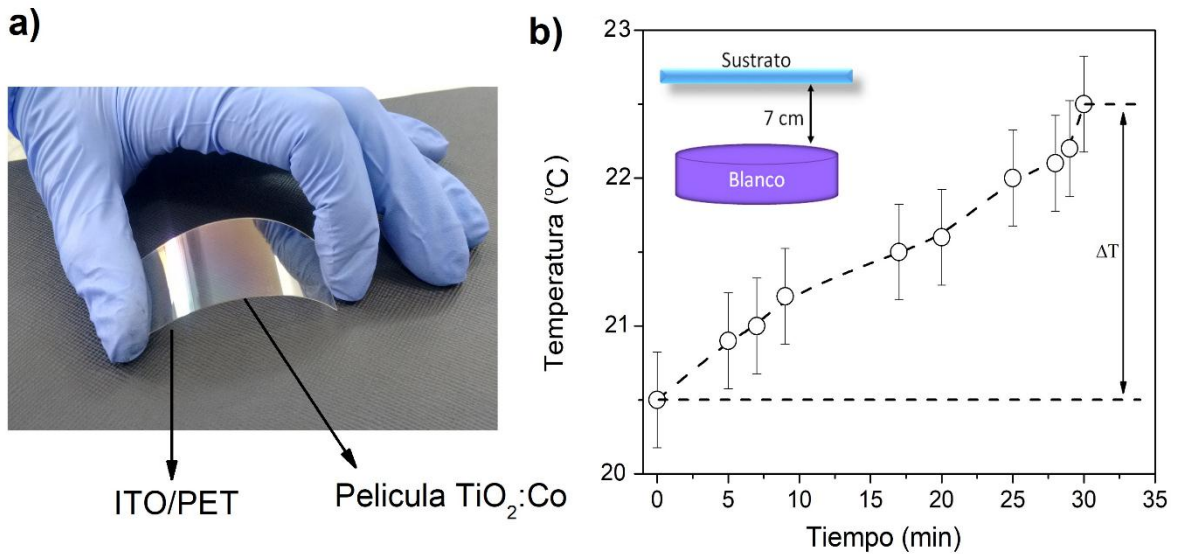


Figura 4. 35. a) Fotografía y **b)** temperatura de sustrato en función del tiempo de depósito, de la película de TiO₂:Co sobre ITO/PET.

De la Figura 4.35b se puede observar que el incremento de temperatura es de 20.5 a 22°C que aún siendo un cambio considerablemente bajo de temperatura, ayuda a la difusión de las especies de Co y a prevalecer la formación de pequeños granos en la superficie (Figura 4.34d, e, f), presentando las películas sobre el ITO/PET una buena adherencia, sin deformaciones en la superficie.

Sin embargo, la topografía de las películas se ve afectada por el tipo de sustrato, y la temperatura del mismo durante el depósito. Cuando la temperatura de sustrato se incrementa, ésta colabora a la nucleación de granos más homogéneos en la superficie y un aumento de tamaño de los mismos. En la Figura 4.36 se presentan las micrografías AFM y MFM de las películas de TiO₂:Co cuando se varió la Ts, donde las medidas de MFM fueron tomadas en la misma región que las de AFM y en un barrido consecutivo.

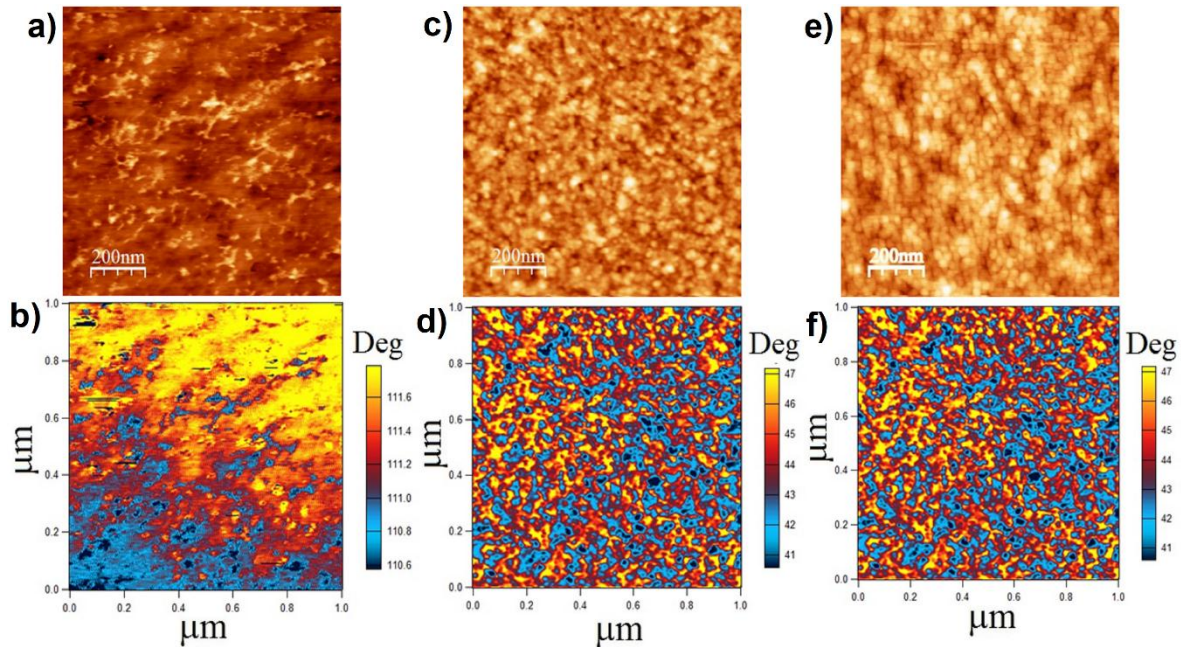


Figura 4. 36. Micrografías AFM y MFM de las películas $\text{TiO}_2:\text{Co}$ cuando se varió T_s , con a), b) $T_s = \text{amb}$, c), d) $T_s = 200^\circ\text{C}$ y e), f) $T_s = 250^\circ\text{C}$, respectivamente.

A medida que aumenta la T_s es posible observar un incremento en el tamaño de pequeños granos (~ 10 nm) en la superficie de las películas (Figura 4.36a, c, e), asociado a la percolación de los iones de Co [34] o la movilidad de especies. Adicionalmente se pueden observar a partir de las micrografías MFM la evidencia de pequeños dominios magnéticos < 10 nm en la superficie a un campo de 0 Oe, por lo que sólo están inducidos por la interacción del cantiléver y la superficie del material [10] (Figura 4.36b, c and d).

En el caso en que se aumentó la concentración de Co en las películas (Figura 4.37), se pudo observar que la formación de granos pequeños en la superficie se mantuvo, sin embargo, las regiones magnéticas se ven distribuidas aleatoriamente en la superficie y de mayor tamaño que los observados en el caso $P_{\text{Co}} = 25$ W (Figuras 4.37c y d), sin que se observe una contribución de la topografía de la muestra a la forma o distribución de los momentos magnéticos.

Para evidenciar lo anterior, se hizo una reconstrucción donde la topografía y la micrografía de fuerza magnética están juntas, en la que la escala de colores indica la amplitud de fase, por lo que las regiones de color hacia el amarillo es donde el campo magnético tiene una dirección hacia fuera de la muestra, mientras que las regiones azules u oscuras es donde la interacción magnética es en dirección hacia la muestra. Este comportamiento está asociado a la formación de los pequeños dominios en el material y a la interacción dipolar inducida por la punta del cantiléver, que excita los dipolos que se encuentren en la superficie [35], sin la presencia de fases binarias a las cuales se les pueda asociar esta contribución en la formación de los granos (sección 4.1 – análisis estructural películas).

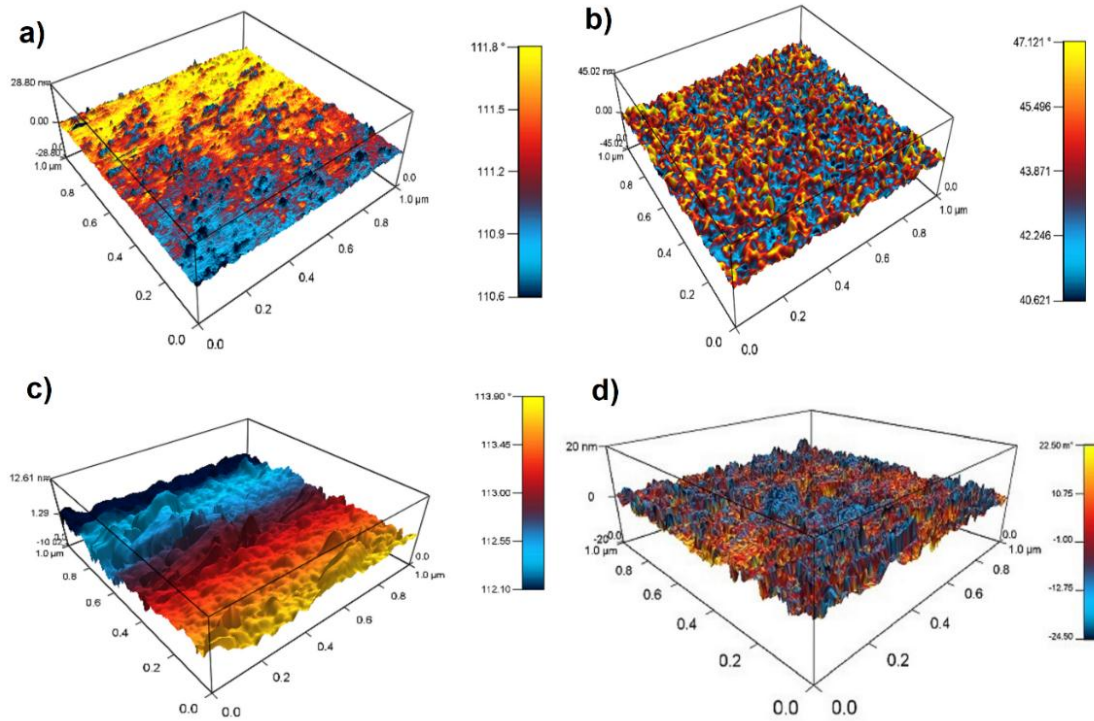


Figura 4. 37. Micrografías AFM y MFM de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ donde **a)** $P_{\text{Co}} = 25 \text{ W}$ y $T_s = \text{amb}$, **b)** $P_{\text{Co}} = 25 \text{ W}$ y $T_s = 200^\circ\text{C}$, **c)** $P_{\text{Co}} = 50 \text{ W}$ y $T_s = 200^\circ\text{C}$ y **d)** $P_{\text{Co}} = 75 \text{ W}$ y $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta las micrografías de AFM y MFM fue posible establecer la rugosidad topográfica y magnética, que evidencia que las regiones magnéticas del material no emulan los granos en la superficie, y que estas zonas magnéticas no forman dominios en la superficie (Tabla 4.15). Esto está de acuerdo con la formación de un semiconductor magnético diluido en las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$.

Tabla 4. 15. Rugosidad Magnética y topográfica de las Películas en las que se varió la concentración del Co.

Muestra	Rugosidad (Topografía)	Rugosidad (Magnética)
$C_{\text{Co}} = 12\%$ with $T_s = \text{amb}$	1.05nm	442 pm
$C_{\text{Co}} = 12\%$ with $T_s = 200^\circ\text{C}$	1.03 nm	199 pm
$C_{\text{Co}} = 17\%$ with $T_s = 200^\circ\text{C}$	1.85 nm	30.0 pm
$C_{\text{Co}} = 21\%$ with $T_s = 200^\circ\text{C}$	1.70nm	33.3 pm

Por otro lado, en el caso de las multicapas el estudio está encaminado a observar y caracterizar la difusión y organización de las capas, de acuerdo a los parámetros de síntesis. En la Figura 4.38 se presenta la micrografía de la muestra llamada 6a (bicapa de TiO_2 y Co) con $T_s = \text{amb}$ y a 200°C .

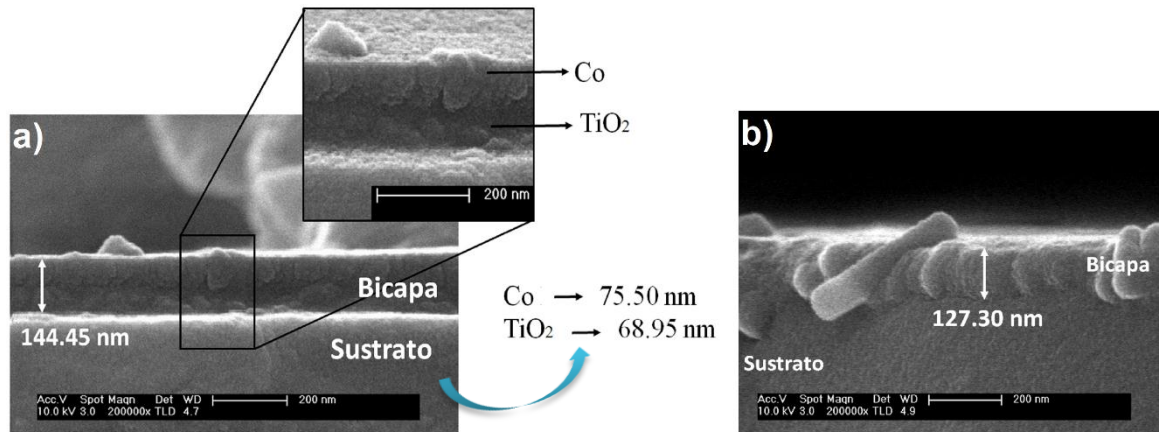


Figura 4. 38. Micrografías HR-SEM de las bicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$. El *Inset* muestra el detalle de la diferencia entre capas.

En la Figura 4.38a se observa la diferencia entre las dos capas, siendo la última de Co con un espesor promedio de 75.50 ± 1.52 nm ya que se puede observar regiones de difusión del mismo dentro del TiO_2 (ver “*inset*” Figura 4.38). Esta percolación entre las capas es debido a que posterior al depósito se realizó un recocido de las películas a 250°C por 1h (Tabla 3.1 – Parámetros de síntesis). En comparación con la bicapa de $T_s = 200^\circ\text{C}$ donde no se distingue la capa de Co y de TiO_2 debido a una difusión completa de ellas generando la formación de “bloques” compactos (modelo MD) con un espesor de 127.30 ± 2.53 nm.

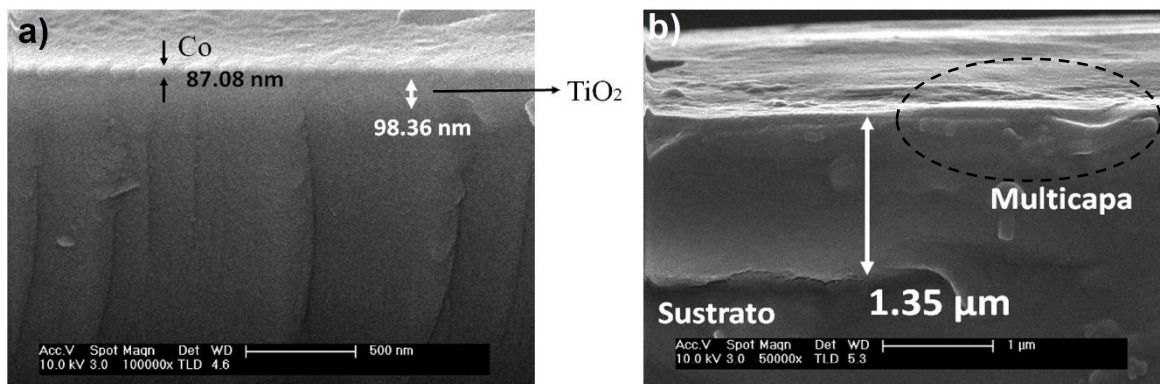


Figura 4. 39. Micrografías HR-SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con a) $T_s = \text{amb}$ y b) $T_s = 200^\circ\text{C}$.

En el caso de multicapas de TiO_2 y Co (6 capas en total iniciando con TiO_2 seguido de Co – serie 6b), se puede observar también la conformación de bloques homogéneos que se difunden estando más cerca del sustrato, en el caso de la muestra con $T_s = \text{amb}$ (Figura 4.39a) debido al recocido y donde sólo se pueden identificar las dos últimas capas de Co y TiO_2 con un espesor de 87.08 ± 1.73 nm y 98.36 ± 4.93 nm, respectivamente, y con un espesor de 1.35 ± 0.67 μm . Sin embargo, la presencia de granos en la superficie por la nucleación de Co se sigue observando al igual que en la bicapa de TiO_2 y Co.

En la multicapa con $T_s = 200^\circ\text{C}$ se puede observar la difusión de las capas (Figura 4.39b) al igual que en la bicapa, formando una película homogénea con baja granularidad en la

superficie. Sin embargo, en la región más superficial de la película se pueden distinguir formaciones de bloques o islas grandes que dan información de regiones donde hubo difusión del Co dentro de las capas de TiO_2 (sección resaltada en la Figura 4.39b). Sin embargo, teniendo en cuenta las medidas de XRD, estas capas siguen siendo amorfas por la contribución fuerte del sustrato, lo que hace que la morfología de las mismas sea similar al sustrato, aún con un espesor de $1.34 \pm 0.66 \mu\text{m}$.

En comparación con la serie 6a y 6b, en la Figura 4.40 se presentan las micrográficas SEM de las multicapas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (serie 6c) con $T_s = \text{amb}$ y en la Figura 4.41 cuando la temperatura fue de 200°C , las cuales se les aumentó la proporción de la matriz semiconductora con el fin de mantener la condición de diluido y evitar la formación de fases de óxidos de cobalto. En la Figura 4.41 se presenta la multicapa de la serie 6c con $T_s = \text{amb}$, donde se observa una alta difusión de las capas (al igual que en la serie 6a y 6b), pero se puede distinguir claramente las dos últimas capas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

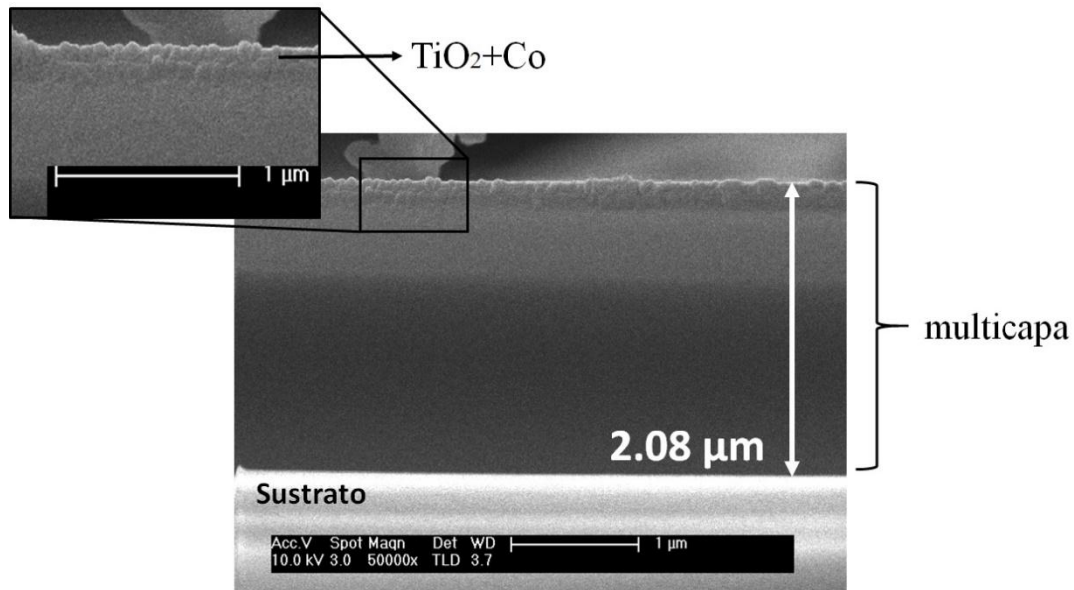


Figura 4. 40. Micrográficas SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con $T_s = \text{amb}$.

De la última capa de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ se pueden distinguir dos regiones, una enmarcada por defectos estructurales de la película nucleaciones o formación de granos que percolan dentro de las otras capas (“*inset*” Figura 4.41) y otra por zonas donde el crecimiento del material es homogéneo (donde se presenta la capa de TiO_2). Al igual que en las otras películas donde la última capa era el Co , se pueden observar la formación de columnas alargadas que van aumentando su ancho a medida que se acercan a la superficie de la película, donde forman los granos de mayor tamaño y de forma alargada.

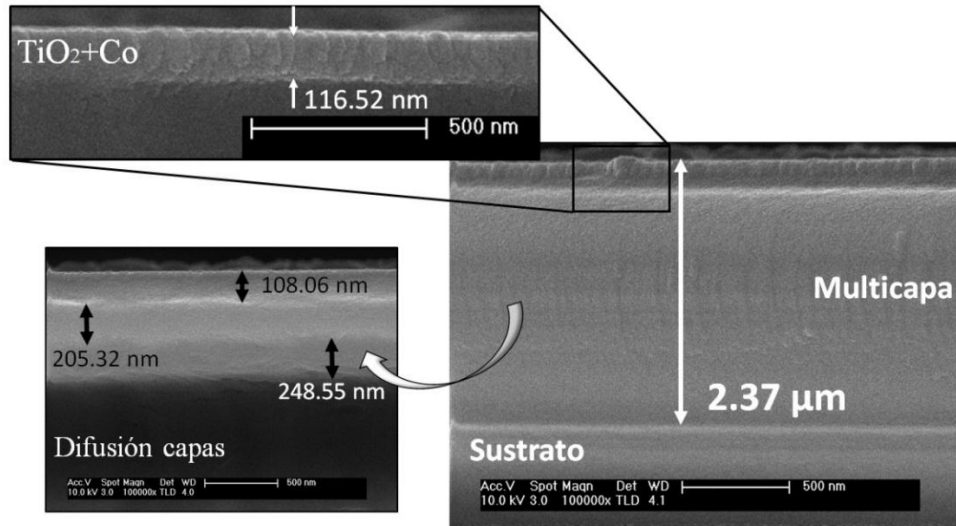


Figura 4. 41. Micrográficas SEM de las multicapas de TiO_2 y Co sobre vidrio con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Esta difusión de las capas está de acuerdo a los análisis realizados a partir de las medidas de RBS y de espectroscopia Raman (sección 4.1), que corrobora que el Co se introduce dentro de la matriz de TiO_2 generando intercambio del Ti por Co y/o intersticial como defectos en la red.

4.4 Caracterización Morfológica de Nanotubos $\text{TiO}_2:\text{Co}$

Los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ fueron caracterizados morfológicamente a través de medidas de SEM y TEM para identificar la topografía y cambio en las paredes por la inclusión de un nuevo elemento en la reacción, y la difusión del Co en las paredes de los mismos. En la Figura 4.42 se presenta la micrografía SEM de la superficie de los nanotubos fabricados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH_4F , voltaje alternante (80V por 1 min seguido por 20V por 5 min) y 1 h de anodizado.

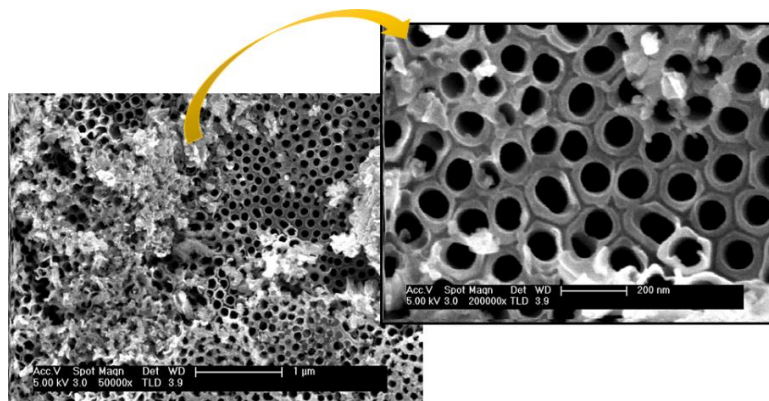


Figura 4. 42. Micrográficas SEM de la parte superior de los nanotubos $\text{TiO}_2:\text{Co}$ anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH_4F , voltaje alternante y 1 h de anodizado.

Como se puede observar en la Figura 4.42, la superficie se caracteriza por la formación homogénea de nanotubos con una estructura cilíndrica de paredes definidas con un espesor promedio de 17.65 ± 3.426 nm y un diámetro promedio de 77.06 ± 1.495 nm; sin embargo, se puede observar la presencia de residuos de TiO_2 en la superficie, debido a las condiciones de síntesis como el porcentaje de agua, tiempo de anodizado, complejantes involucrados en la reacción y el cátodo utilizado [5].

No obstante, el diámetro de los nanotubos no se mantuvo constante a lo largo de los mismos, en la Figura 4.43 se puede apreciar el largo de 3.69 ± 1.492 μm y la parte inferior de los nanotubos caracterizada por ser de paredes hexagonales más gruesas que la parte superior y, por ende, con un diámetro interno menor.

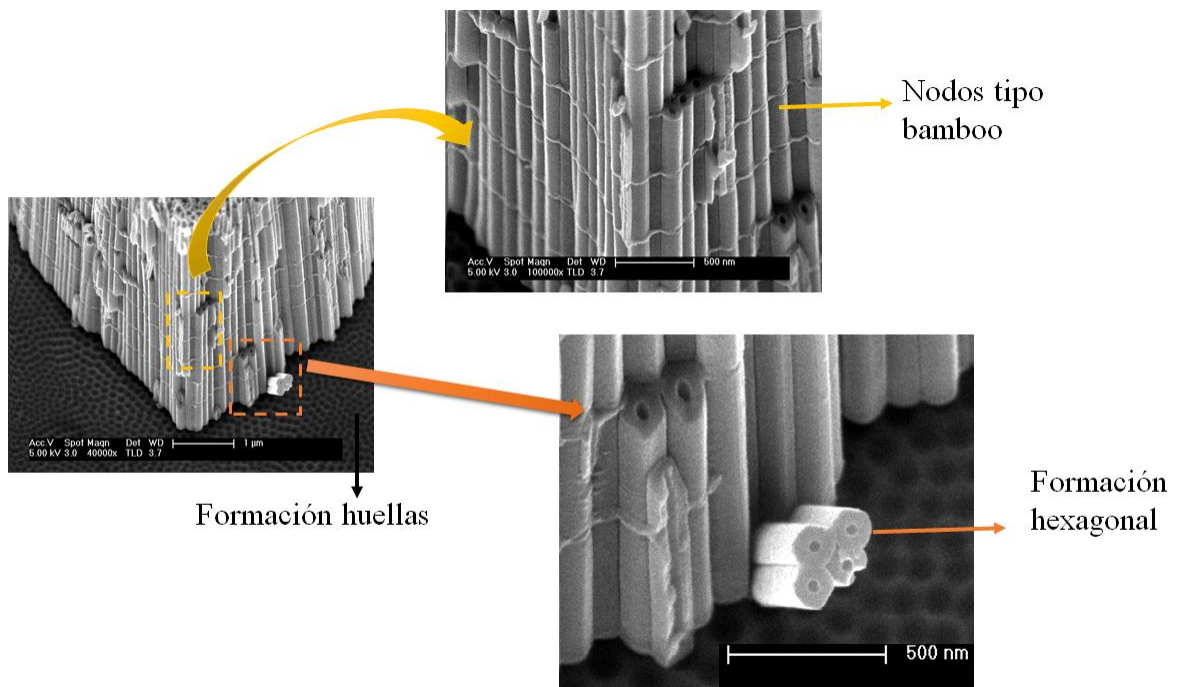


Figura 4.43. Micrografías SEM de los nanotubos $\text{TiO}_2:\text{Co}$ anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH_4F , voltaje alternante y 1 h de anodizado. *Inset* muestra la parte inferior de los nanotubos y los nodos.

Debido al voltaje alternante, la morfología de las paredes se caracteriza por la formación de nodos igualmente espaciados donde se realizó un cambio de voltaje, relajando el sistema y formando estas contracciones en las paredes dando la característica de nodo tipo bamboo o guadua. También se pudo observar la formación de paredes gruesas en la parte inferior con una formación hexagonal de los nanotubos correspondiente a las huellas de la lámina (última región de oxidación de la lámina), las cuales tienen una estructura tipo panel. En la micrografía inferior derecha de la Figura 4.43, se observa el canal interno de un nanotubo que se fracturó y donde se observa que la parte inferior de ellos es cerrada, de acuerdo a lo reportado por este método [5,17,18].

En el caso en el que se aumentó el tiempo de anodizado a 2 h se pudo observar un mayor ataque en la superficie de los nanotubos, lo que se ve reflejado en paredes más delgadas y de mayor diámetro en la superficie, $14.97 \pm 2.952 \text{ nm}$ y $95.64 \pm 1.886 \text{ nm}$ respectivamente, y un aumento en el largo de los nanotubos con una longitud de $5.86 \pm 1.495 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 4.44). Al igual que en el caso anterior, la morfología tipo guadua se mantiene, con nodos equidistantes característicos del voltaje alternante utilizado.

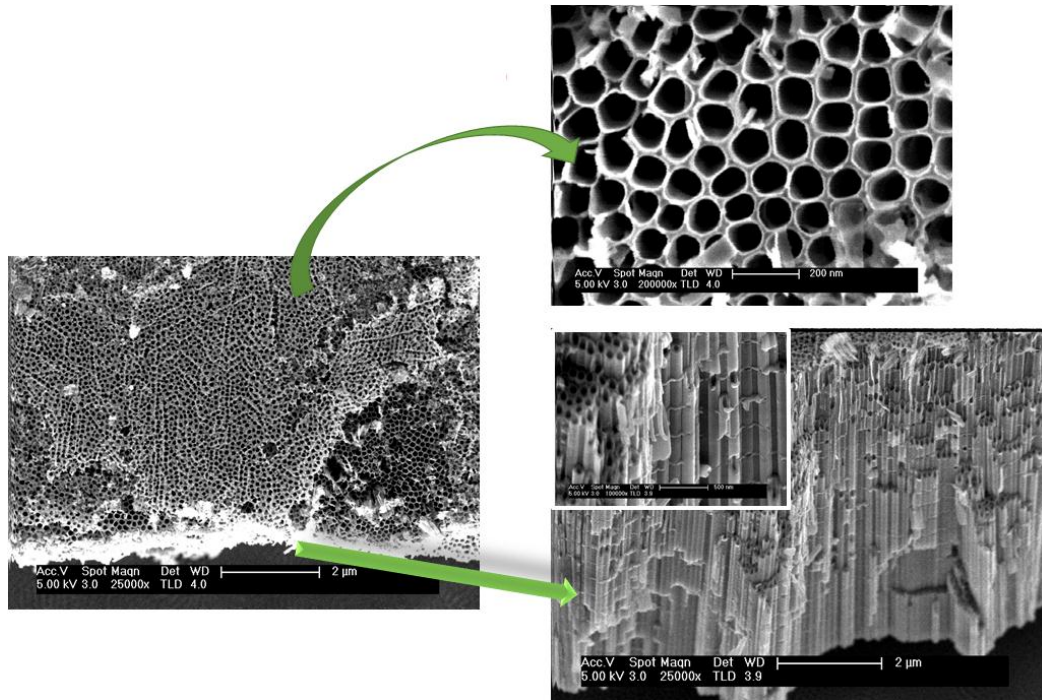


Figura 4. 44. Micrografías SEM de los nanotubos $\text{TiO}_2:\text{Co}$ anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH_4F , voltaje alternante y 2 h de anodizado. *Inset* muestra la parte superior e inferior de los nanotubos y los nodos.

En la Figura 4.45 se presenta un esquema de la formación de nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ en un electrolito constituido de NH_4F y en la que se presenta la formación de complejos ($[\text{TiF}_6]^{2-}$ y $[\text{CoF}_6]^{3-}$) que conducen y aumentan el ataque químico, por lo que la parte superior de los nanotubos tiene paredes delgadas y de diámetro mayor, que la parte inferior de los mismos. Este ataque también evita la generación de complejos con hidrógeno (H), que pueden disolver la formación de los complejos antes mencionados y la precipitación de Ti^{4+} [36], lo que ayuda a generar la formación de los residuos de TiO_2 en la superficie de los nanotubos.

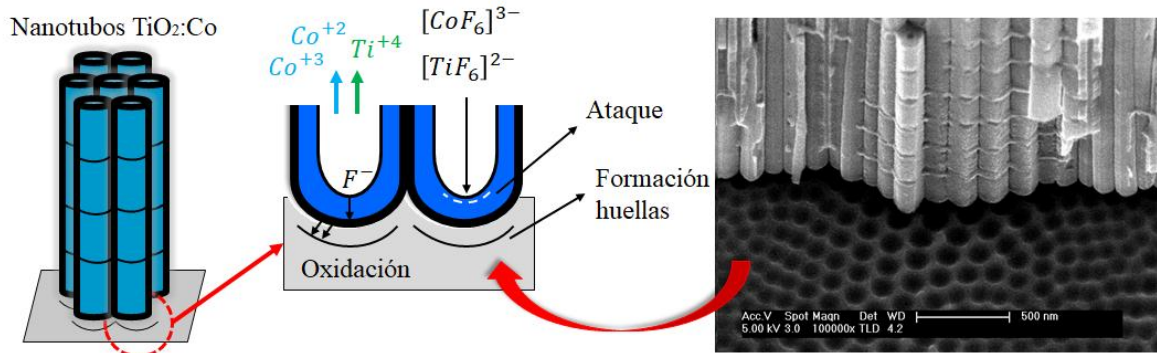


Figura 4. 45. Esquema de la formación de nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ en presencia de fluoruro y la formación de complejantes en la solución

En el caso contrario en el que el voltaje utilizado es constante durante el anodizado, las paredes de los nanotubos son lisas debido a que el ataque va reduciéndose lentamente ya que el campo dentro de los nanotubos va disminuyendo con el aumento de la formación de óxido, lo que genera que este proceso sea auto-limitante [37] y lleguemos a espesores comparables a los obtenidos con voltaje constante en menor tiempo (Figura 4.46).

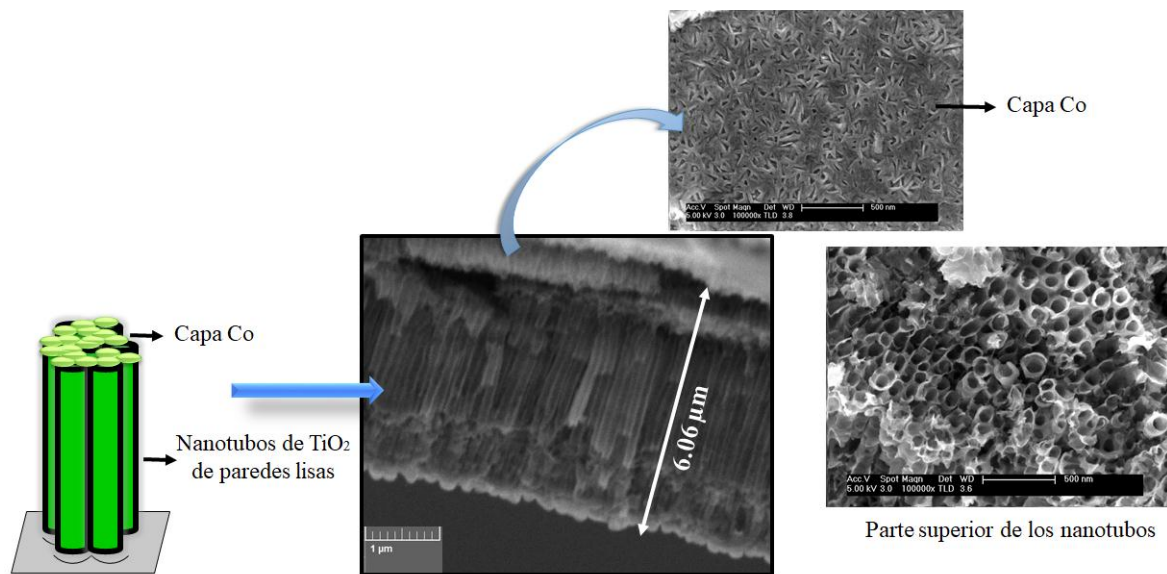


Figura 4. 46. Micrografía SEM y esquema de los nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por “*sputtering*”. Se presentan la capa de Co y los nanotubos en la superficie.

En la Figura 4.46 se presentan los nanotubos de TiO_2 fabricados con voltaje constante, con un tiempo de 20 min, en los cuales se depositó Co en la superficie a través del método “*sputtering*”, los cuales tienen una longitud de $6.06 \pm 0.54 \mu\text{m}$, mientras que la capa tiene un espesor promedio de $362.8 \pm 7.507 \text{ nm}$. En la micrografía superior de la Figura se puede observar la capa de Co caracterizada por una morfología granular alargada.

Se realizó el depósito de Co con una temperatura de 200°C durante 30 min y recocido posterior manteniendo la misma temperatura para completar las 2 h, esto con el propósito

de ayudar a la cristalización del material y a la difusión del Co en los nanotubos, ya que los nanotubos fabricados por anodizado electroquímico son amorfos y necesitan procesos de recocido posterior para lograrlo [5,17]. Esto también contribuye a que la movilidad de los octaedros de TiO_2 para pasar de una fase amorfa a una cristalina (en este caso anatasa, ver sección 4.2 – Caracterización estructural nanotubos), contribuya y facilite la difusión del Co dentro de la estructura de los nanotubos, generando la sustitución dentro de la matriz semiconductor o la inclusión como defectos de la red.

Para evidenciar esto, y que el Co no quedó como nanopartículas dentro de los nanotubos, se realizaron medidas de microscopia electrónica de transmisión. En la Figura 4.47 se presentan las micrografías TEM de los nanotubos de TiO_2 de paredes lisas (voltaje constante) con depósito de Co posterior.

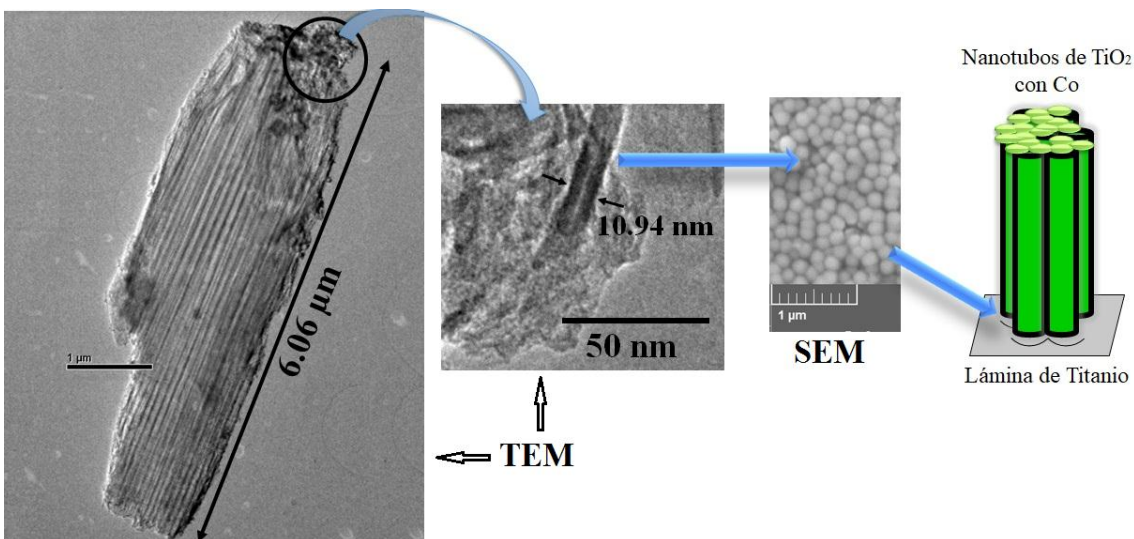


Figura 4. 47. Micrografía TEM, SEM y esquema de los nanotubos de TiO_2 que se les depósito Co posterior al anodizado por “*sputtering*”, donde se observan una sección de nanotubos completos. Se puede observar la parte inferior de un nanotubo.

Se puede observar en la micrografía TEM que no hay nanopartículas de Co dentro de los nanotubos o adheridas a la pared, pero si una región caótica en la parte superior en la junta entre los nanotubos y el Co generando algunos desprendimientos y fragmentación de los nanotubos. También se evidencia la parte inferior de los nanotubos, caracterizada por ser cerrados como se muestra en la micrografía SEM de la Figura 4.47.

Se realizaron medidas de EDXS en sección transversal en diferentes puntos para evidenciar la difusión de Co en los nanotubos en un barrido consecutivo a la toma de micrografías TEM. En la Figura 4.48 se presenta la micrografía TEM y las regiones donde se tomaron las espectroscopias, desde la región de junta de la capa de Co, hasta la parte inferior de los nanotubos.

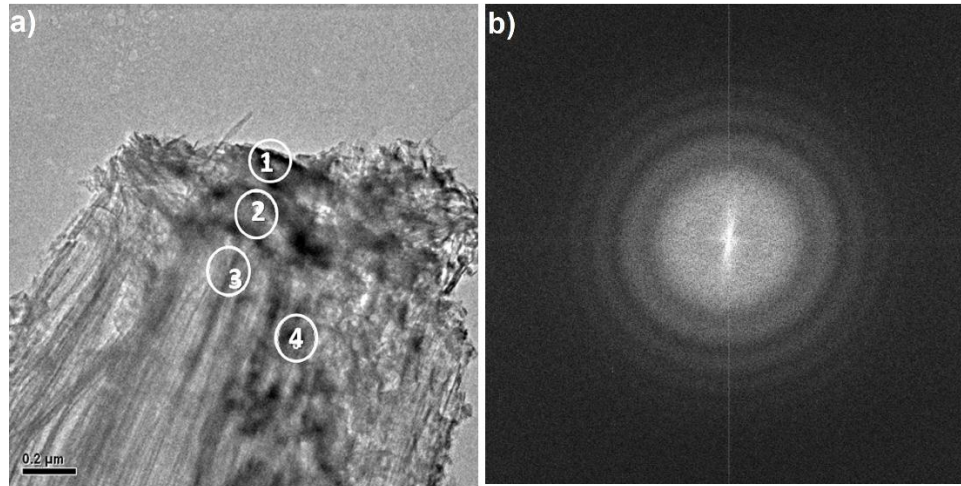


Figura 4. 48. a) Micrografía TEM de los nanotubos de TiO_2 con una capa de Co, donde se observan los puntos en los cuales se realizó EDXS y **b)** Microdifracción de electrones. 1,2,3,4 representan las regiones donde se realizó EDXS.

Las secciones oscuras de la micrografía TEM (Figura 4.48a) están asociados a aglomeraciones de Co como lo refleja la medida de EDXS, sin embargo, a medida que nos acercamos a la parte inferior de los nanotubos, se observa una contribución poca de Co sin la presencia de nanopartículas o “clusters” dentro de los nanotubos o en las paredes de los mismos, lo que corrobora la difusión del mismo dentro de la estructura (Tabla 4.16); sin embargo, la microdifracción realizada sobre los mismos (Figura 4.48b) muestra lo amorfo de los nanotubos, lo que implica que al aumentar el recocido que se realizó “*in situ*” a los nanotubos para evitar la contribución de oxígeno en la formación de fases de óxido de cobalto, contribuyó a una mayor difusión del Co y una movilidad mayor de los octaedros de TiO_2 de acuerdo a los patrones XRD (sección 4.2)

Tabla 4. 16. Cuantificación elemental para los nanotubos de TiO_2 de voltaje constante con Co posterior, obtenidas en la regiones demarcadas de la Figura 4.48.

Puntos en la Muestra	Co (wt%)
1	0.69
2	0.20
3	0.19
4	0.87

De igual forma se realizó medidas TEM y EDXS en la muestra de Co/Ti anodizada con 1h de voltaje alternante (Figura 4.49), lo cual permitió observar la formación de nanotubos cerrados y con un canal y paredes internas que varían en la longitud de los mismos. La cuantificación elemental permitió establecer que la cantidad de Co en los nanotubos fue de un promedio de 0.37 wt%, ya que debido al método de preparación no es homogénea.

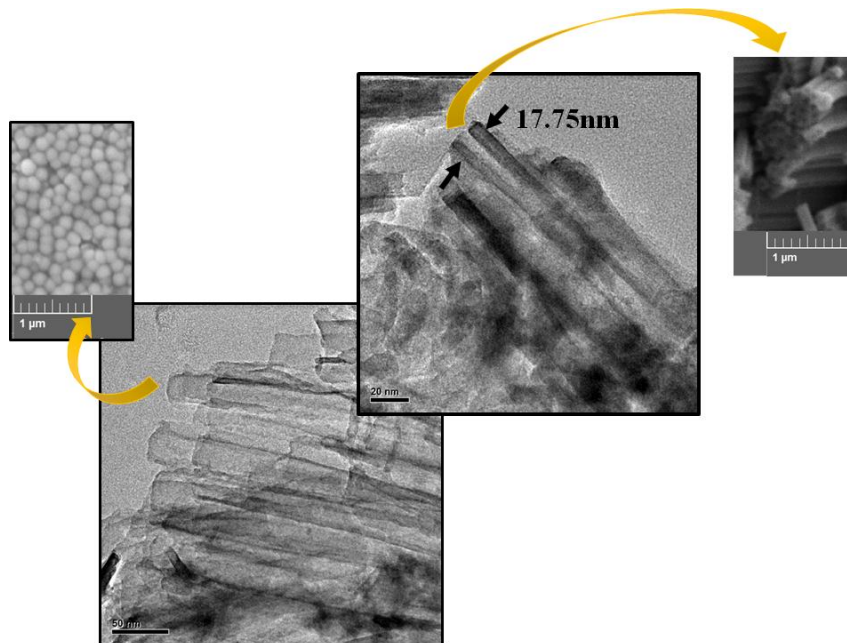


Figura 4. 49. Micrografía TEM de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ anodizados utilizando una lámina de Co/Ti, voltaje alterante y 1 h de anodizado.

De igual forma, los nanotubos de paredes tipo guadua con dos horas de anodizado, se les depósito Co en la superficie con las mismas condiciones que los nanotubos de paredes lisas (30 min de depósito a una $T_s = 200^\circ\text{C}$ y recocido posterior de 1h y 30 min a la misma temperatura). En la Figura 4.50 se presentan las micrografías SEM de estos nanotubos, donde se observa la capa de Co en la superficie y un esquema de la formación.

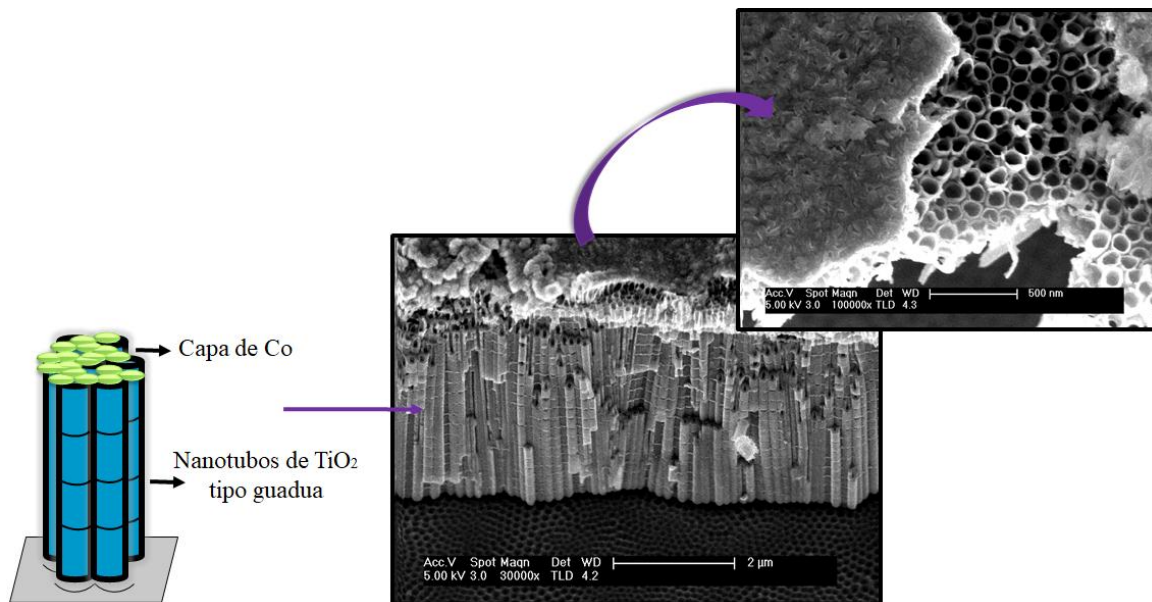


Figura 4. 50. Micrografía SEM y esquema de los nanotubos de TiO_2 tipo guadua con depósito de Co posterior. La micrografía central muestra la parte inferior de los nanotubos con la capa de Co.

Por lo tanto, fue posible establecer que existe una mayor difusión del Co en los nanotubos de TiO₂ con formación hexagonal tipo “bamboo”, en comparación de los nanotubos de paredes lisas. Esto puede estar asociado a que las paredes de los nanotubos de voltaje alternante son más gruesas que los nanotubos de voltaje constante, lo que genera menos deformaciones en la superficie y rupturas que dificultan la difusión del Co.

4.5 Caracterización Óptica de Películas Delgadas

En esta sección se presenta la caracterización óptica de las películas delgadas, bicapas y multicapas de TiO₂:Co, a través de medidas de transmitancia y reflectancia espectral. En la Figura 4.51 se muestran las medidas de transmitancia y reflectancia de las películas de TiO₂:Co en las que se varió la temperatura de sustrato entre ambiente, 150°C y 250°C.

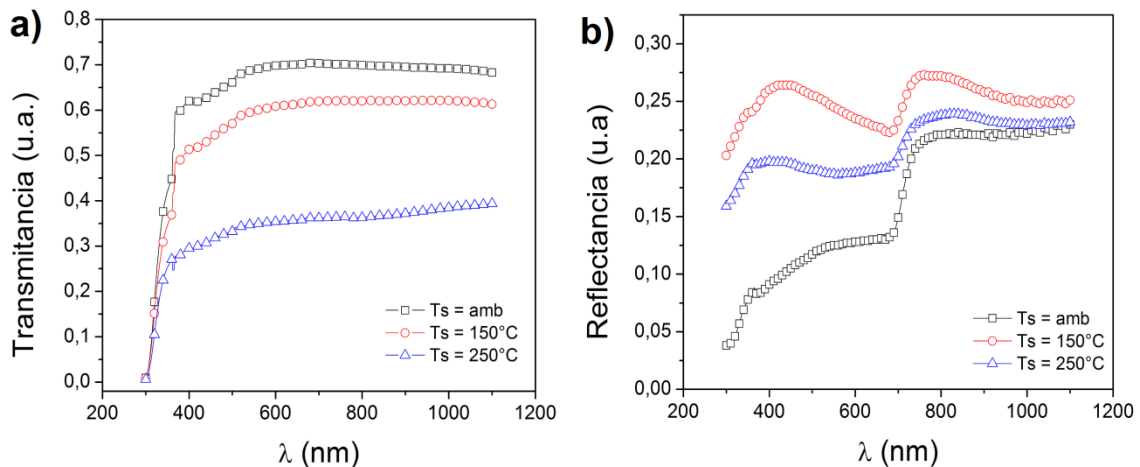


Figura 4. 51. Medidas **a)** Transmitancia espectral en función de la longitud de onda y **b)** reflectancia en función de la longitud de onda, de las películas delgadas de TiO₂:Co cuando se varió la temperatura de sustrato.

Se puede observar en la Figura 4.51a que las muestras presentan una región de alta absorbancia en el ultravioleta y una región de transparencia desde el visible hasta la región del infrarrojo cercano debido a que en este rango hay una menor absorción de la luz; esto está de acuerdo con lo observado en la Figura 4.51b donde en la región ultravioleta se ve una baja reflexión. Esto coincide con la región de absorción del TiO₂ que se encuentra en el UV ya que ésta es la fase predominante en las muestras (ver sección 4.1).

Teniendo en cuenta, las medidas realizadas y utilizando la ley de Beer (eq. 7) [38], fue posible determinar el coeficiente de absorción de las muestras con la relación:

$$\alpha = \frac{2.303}{d} \cdot A \quad (8)$$

siendo $A \approx 1 - T - R$, donde d es el espesor de la película obtenido a partir de las micrografías SEM, y T y R son las medidas de transmitancia y reflectancia, respectivamente.

A partir de lo anterior y por medio del modelo de Tauc, es posible determinar la banda de energía prohibida (E_g), utilizando la siguiente ecuación, donde n es igual a 2 o 1/2 dependiendo si es de transición directa o indirecta, respectivamente:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

donde A es una constante de proporcionalidad y $h\nu$ es la energía.

Teniendo en cuenta los resultados teóricos realizados por diferentes autores [39-41], las simulaciones de la estructura de bandas muestran que la fase rutilo es un semiconductor de “ E_g ” directo, mientras que la fase anatasa es de transición indirecta [39] (Figura 4.52), aun cuando tiene la misma estructura tetragonal. Esto es debido a que la anatasa tiene una mayor distorsión de los octaedros en comparación con el rutilo, lo que modifica los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin (Figura 4.30).

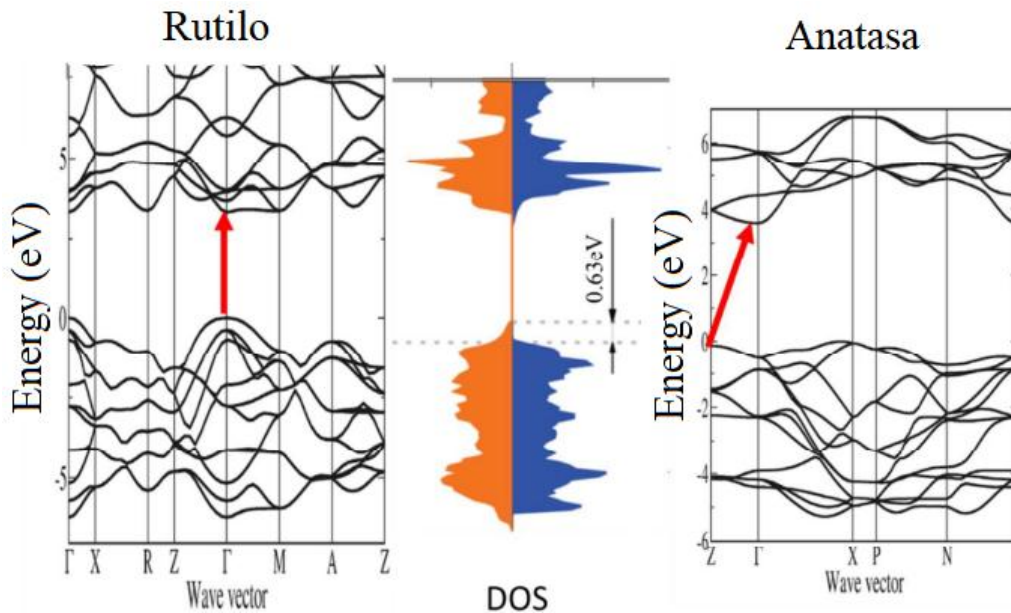


Figura 4. 52. Diagrama de la energía de bandas y la densidad de estados (DOS) para el rutilo y la anatasa, calculadas con DFT [39].

Sin embargo, la presencia de los dos polimorfos de TiO_2 al mismo tiempo en una muestra, puede generar el alineamiento de las bandas ocasionando una disminución o aumento del “*gap*” [39]. En la Fig. 4.53 se presenta un esquema del alineamiento de las bandas en el que la banda de conducción de la anatasa es menos electronegativa que la del rutilo y la banda de valencia está constituida en su mayoría de O 2p [39,42].

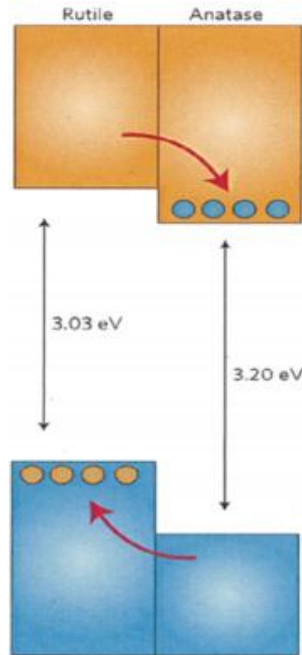


Figura 4. 53. Esquema del alineamiento de las bandas del rutilo y la anatasa [39].

Por lo tanto, en la Figura 4.54 se presentan las curvas de absorción como función de la energía para “ E_g ” directo e indirecto de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la temperatura de sustrato de ambiente a 150° y 250°C , para determinar el comportamiento del material.

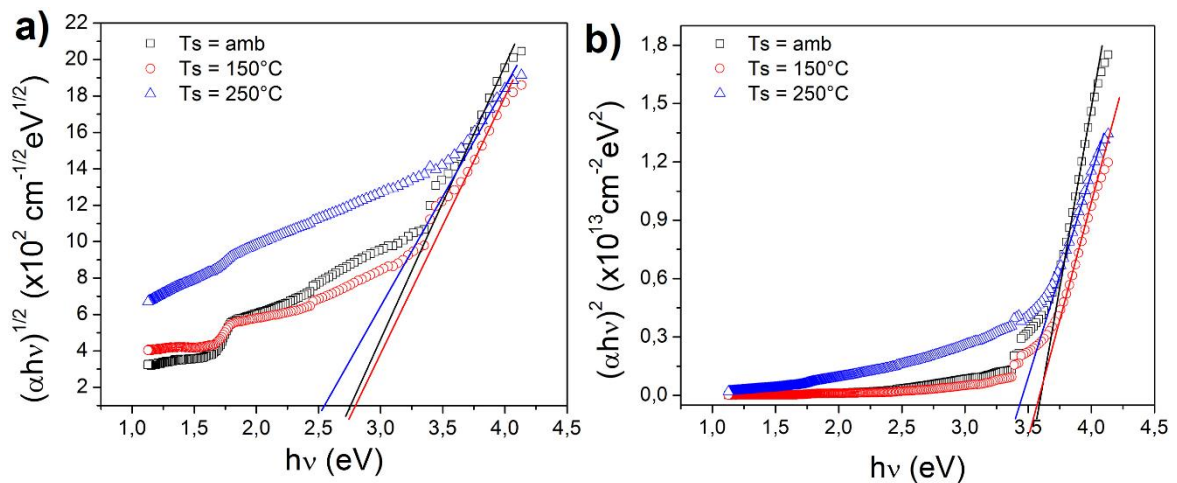


Figura 4. 54. Curvas de absorción en función de la energía para a) una transición indirecta y b) para la transición directa, de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la temperatura de sustrato.

Lo que se observa en la Figura 4.54a es un corrimiento del “ gap ” hacia valores menores a 3.0 eV en concordancia con lo reportado para la fase rutilo [5]. Esto se puede asociar a que el Co dentro de la matriz semiconductor de TiO_2 , puede comportarse como una impureza donora de electrones, generando corrimientos en el “ gap ”; Sin embargo, la Figura 4.50b

muestra el comportamiento para una transición directa en la que el valor de “ E_g ” a $T_s = \text{amb}$ es de 3.59 eV, disminuyendo a 3.56 eV cuando T_s fue de 150°C y 3.42 eV en el caso de $T_s = 250^\circ\text{C}$, lo que indica un aumento de la cristalización al aumentar la temperatura de sustrato. La comparación entre las dos Figuras 4.54 permite establecer que el comportamiento de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ corresponden a transiciones directas, asociado a la contribución mayoritaria de la fase rutilo.

En la Figura 4.55 se presenta el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para las muestras en las que se varió la temperatura de sustrato. El coeficiente de extinción κ es proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón por el material [10], y es determinado utilizando la Ley de Beer-Lambert [43]:

$$\kappa(\lambda) = \alpha\lambda/4\pi \quad (10)$$

donde, κ es la probabilidad de que haya una interacción entre los electrones del material y la onda electromagnética, haciendo que ésta última ceda parcial o totalmente su energía. De acuerdo a esto, se puede observar que cuando la T_s es ambiente o 150°C , la probabilidad de interacción es menor en la región del visible y del IR en comparación con la temperatura de 250°C . Esto puede estar asociado a que hay más zonas de atrapamiento en la muestra con $T_s = 250^\circ\text{C}$, lo que genera zonas de absorción en el material.

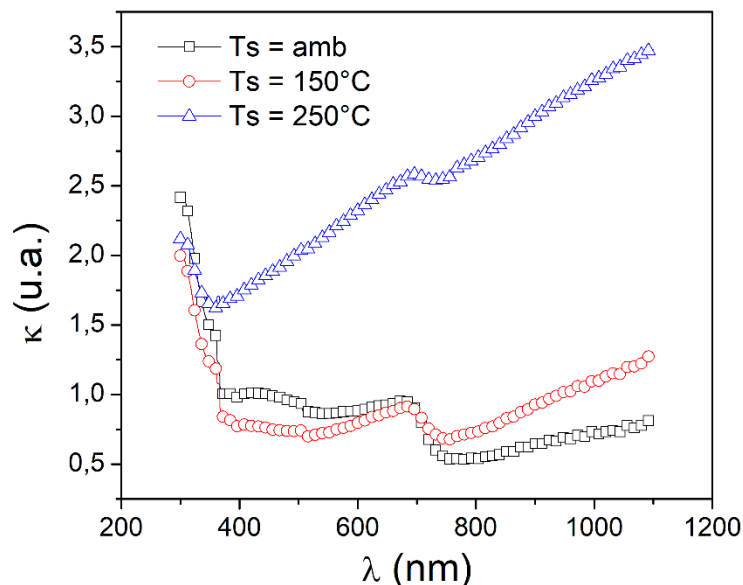


Figura 4. 55. Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la temperatura de sustrato.

Teniendo en cuenta lo anterior, en la Figura 4.56 se presentan las medidas de transmitancia y reflectancia de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la concentración de Co.

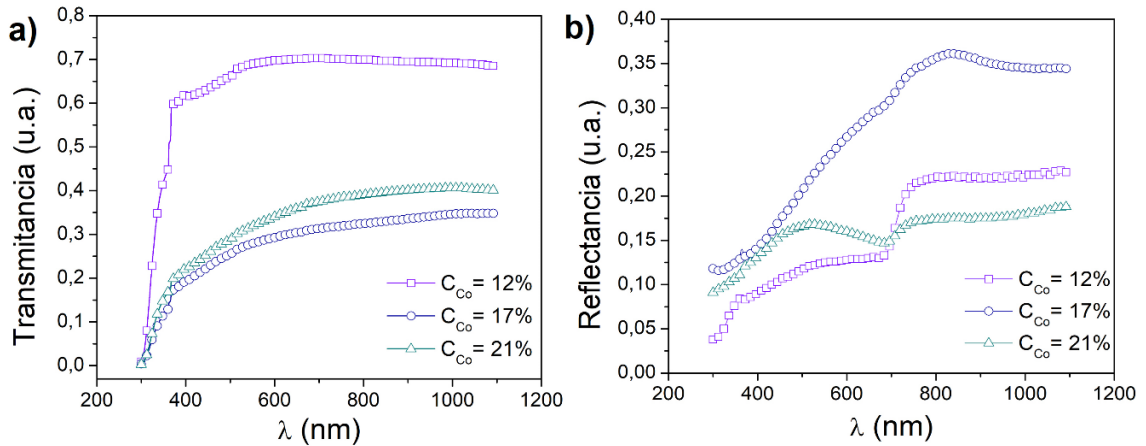


Figura 4. 56. Medidas de **a)** transmitancia espectral y **b)** reflectancia en función de la longitud de onda de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la concentración de Co.

Es posible observar una región de alta absorción en la región UV al igual que las muestras en las que se varió la temperatura de sustrato, asociada a una contribución fuerte del TiO_2 en fase anatasa y rutilo de acuerdo a la presencia de estas en los patrones de XRD. En la región del visible y el IR cercano se puede identificar una región de alta transparencia, que disminuye al aumentar la concentración del Co; esto está en concordancia con un aumento de la reflectancia en la región visible-IR.

Utilizando las medidas de transmitancia y reflectancia, se obtuvieron las gráficas de la Figura 4.57 de absorción y del coeficiente de extinción en función de la longitud de onda de las muestras. En la Figura 4.57a se observa una disminución de “ E_g ” al aumentar la concentración del Co en la matriz de TiO_2 , debido al aumento en la cristalinidad de las películas (Sección 4.1), el cual se da al aumentar la concentración del Co entre el 17% y 21% [44].

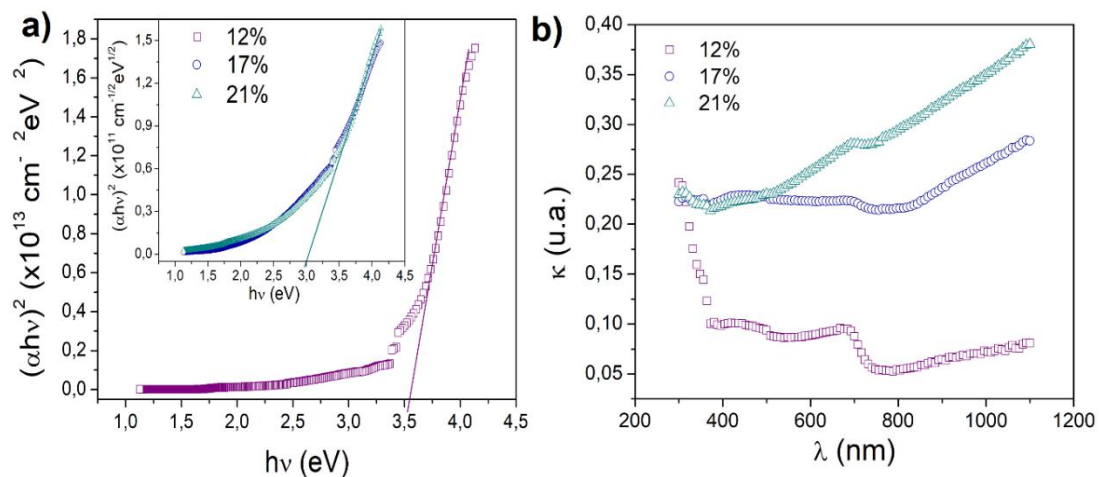


Figura 4. 57. **a)** Curvas de absorción en función de la energía y **b)** coeficiente de extinción de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en las que se varió la concentración de Co entre 12% y 21%.

En la Figura 4.57b se presenta el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda, que al igual que las muestras en las que se varió la temperatura, en este caso presentan una región de alta absorción en el UV (asociada a la región del “*gap*” del TiO_2) y un aumento en la región del visible y el IR a medida que se aumenta la concentración del Co.

En el caso de las bicapas de TiO_2 y Co, en la Figura 4.58 se presentan las medidas de la transmitancia y reflectancia espectral en función de la longitud de onda de las muestras con $T_s = \text{amb}$ con y sin recocido, y con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

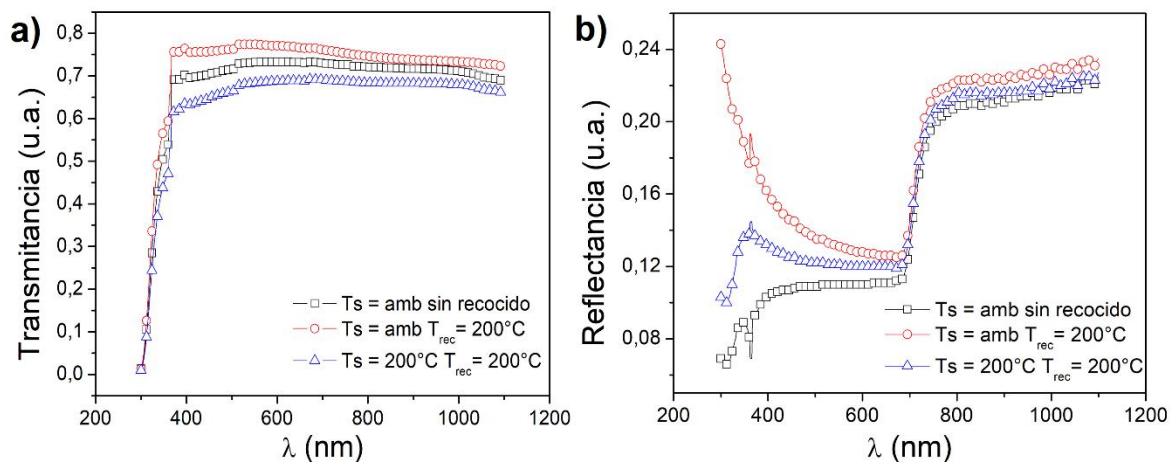


Figura 4. 58. Medidas de **a)** transmitancia espectral y **b)** reflectancia en función de la longitud de onda de las bicapas de TiO_2 y Co, variando la T_s .

Es posible observar que a pesar de tener una capa de Co en la superficie de un espesor promedio de 75.50 ± 1.52 nm, las muestras presentaron una alta transmitancia en el rango del visible e IR ($\sim 70\%$) (Figura 4.58a), incluso cuando hubo una difusión completa de las capas cuando la temperatura de sustrato fue de 200°C (micrografías SEM y espectros RBS). En el caso de las medidas de reflectancia espectral, se puede observar un pequeño incremento de la reflectancia en el rango del IR, en comparación al rango del visible. Esto puede estar asociado a centros de atrapamiento debido al Co.

Utilizando la ley de Beer-Lambert (eq. 10), fue posible determinar la brecha prohibida de energía y el coeficiente de extinción de las bicapas (Figura 4.59). En la Figura 4.59a se puede observar que la temperatura del sustrato y los recocidos afectan el “*gap*”, generando corrimientos. Cuando la bicapa no fue recocida tenemos un “*gap*” de 3.61 eV asociado al TiO_2 amorfo y la presencia de Co, que disminuye a 3.54 eV cuando se realizó recocido posterior. Esto puede deberse a que el recocido genera pequeñas cristalizaciones del TiO_2 en fase Rutilo, de acuerdo a lo visto en las medidas de RBS, Raman e IR.

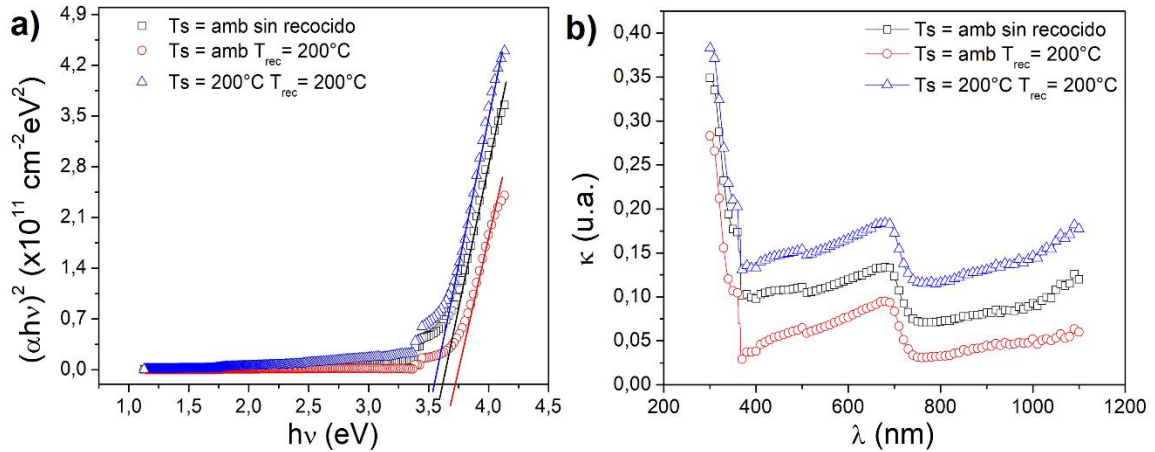


Figura 4. 59. a) Curvas de absorción en función de la energía y b) coeficiente de extinción de las bicapas de TiO_2 y Co.

En la Figura 4.59b se presenta las medidas del coeficiente de extinción de las bicapas en las que se ve la región de alta absorción en el UV asociada a la región del “gap” del TiO_2 , y una región del visible e IR asociado a la capa de Co; esto en correspondencia con lo anteriormente mencionado.

En la Tabla 4.17 se reportan los valores determinados de “ E_g ” directo para cada una de las películas estudiadas y el coeficiente de extinción asociado a la longitud de onda de 345 nm, cercano al valor promedio de los “gaps” observados.

Tabla 4. 17. Valores de E_g directo y κ de las películas delgadas de TiO_2 :Co y bicapas.

Muestra	$E_g \pm 0.02$ eV	$\kappa \pm 0.05$ (u.a.)
Ts = amb	3.59	1.53
Ts = 150°C	3.56	1.26
Ts = 250°C	3.42	1.67
$C_{\text{Co}} = 12\%$	3.59	1.53
$C_{\text{Co}} = 17\%$	2.83	0.22
$C_{\text{Co}} = 21\%$	3.00	0.21
Bicapa Ts = amb	3.61	0.18
Bicapa Ts = amb, Trec = 200°C	3.54	0.11
Bicapa Ts = Trec = 200°C	3.72	0.21

Lo que se observa de los valores calculados para “ E_g ” (Tabla 4.17), es la presencia de un corrimiento a valores mayores que los reportados para la fase rutilo (3.0 eV), debido a la alta fracción amorfa. Sin embargo, es posible calcularlo teniendo en cuenta que, para semiconductores amorfos se considera un ordenamiento de corto rango en la estructura cristalina [45]. Esto fue posible debido a la presencia de regiones de cristalización asociadas a la fase rutilo en las películas (sección 4.1 – medidas de μXRD , Raman e IR) y el E_g directo asociado a esta fase.

En el caso del coeficiente de extinción se observó que aumenta en la región del UV a una longitud de onda de 345 nm, cuando la concentración del Co es menor al 17%, debido a que el Co puede generar zonas de atrapamiento en el visible e IR por sus propiedades.

4.6 Propiedades Ópticas de Nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$

Teniendo en cuenta que los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ se encuentran sobre láminas de titanio únicamente, las medidas utilizadas para realizar la caracterización óptica fueron reflectancia espectral en función de la longitud de onda. En la Figura 4.60 se presentan las medidas de reflectancia de los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ fabricados con voltaje alterno.

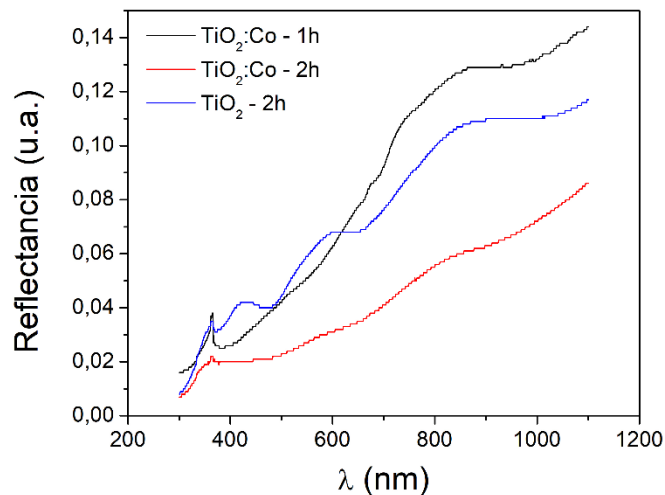


Figura 4. 60. Reflectancia espectral en función de la longitud de onda de los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ variando el tiempo de anodizado.

Se puede observar en la Figura 4.60 la presencia de una región de alta absorción en el UV y alta reflectancia en la región del visible e IR. Debido a que el sustrato es opaco y los nanotubos son gruesos ($\sim 1.35 \mu\text{m}$ los más pequeños de 1 h), consideramos la componente de transmitancia despreciable y, por lo tanto, utilizamos el modelo de Kubelka-Munk (sección 2.7) para determinar la brecha de energía prohibida " E_g ", utilizando la siguiente ecuación [5]:

$$(K\hbar\nu)^{1/2} = A(\hbar\nu - E_g) \quad (11)$$

Tomando en consideración que los nanotubos presentaron en los análisis estructurales como fase predominante la anatasa, y no el rutilo como en el caso de las películas, utilizamos el modelo para una transición indirecta. La fase anatasa es un material que presenta "gap" indirecto con un valor de 3.2 eV [5,39]. Por lo tanto, en la Figura 4.61 se presenta el coeficiente de Kubelka-Munk (K) en función de la energía para determinar E_g para los nanotubos.

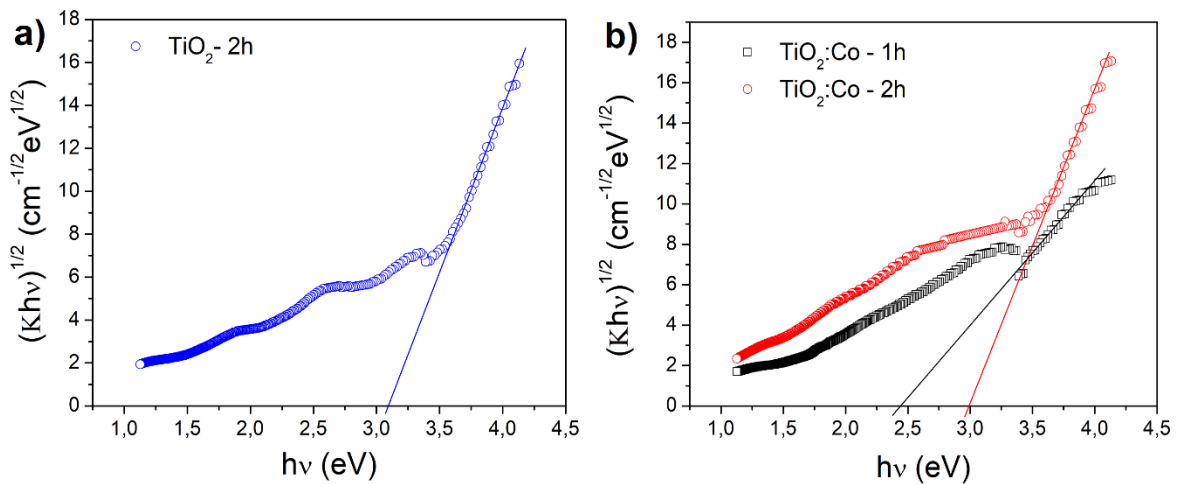


Figura 4. 61. Coeficiente de Kubelka-Munk (K) en función de la energía para los nanotubos de voltaje alternante de **a)** TiO_2 con 2 h de anodizado y **b)** $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de 1 h y 2h.

En el caso de nanotubos de TiO_2 con voltaje alternante de 2 h, se puede observar que el “gap” tiene un valor de 3.10 ± 0.02 eV, el cual se ve disminuido al contener Co los nanotubos. Cuando el anodizado fue de 1 h alternante con Co el “gap” fue de 2.45 ± 0.02 eV, mientras que para dos horas el “gap” fue de 3.00 ± 0.02 eV. Esto está asociado a que el Co genera centros de atrapamiento que degeneran el semiconductor. Sin embargo, al disminuir el tiempo de anodizado, el “gap” se ve disminuido debido a que la cantidad de Co aumenta en los nanotubos lo que genera más centros de atrapamiento.

Para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con voltaje constante de 45 min, se realizaron también medidas de reflectancia espectral y se calculó el “gap”. En la Figura 4.62 se presentan las medidas mencionada para nanotubos de TiO_2 y de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con voltaje constante de 45 min.

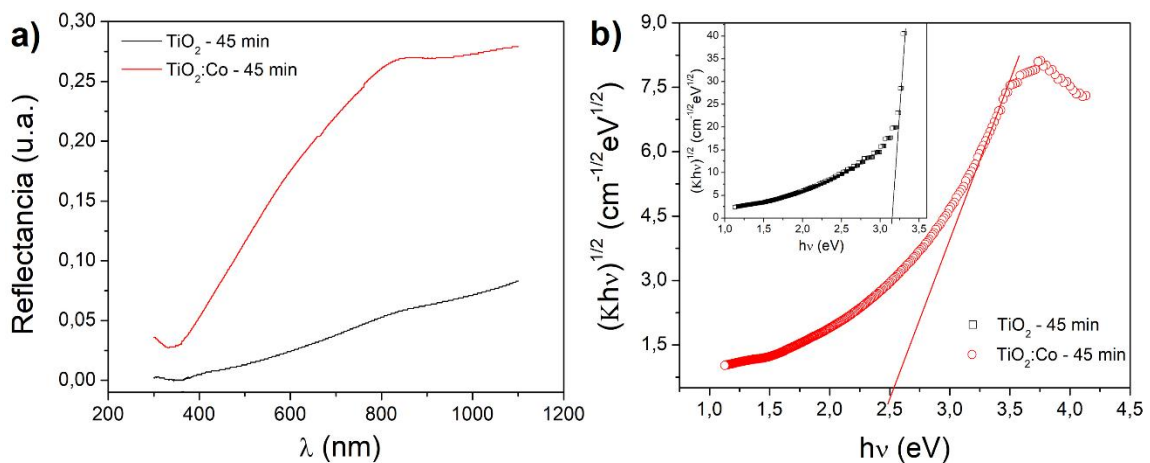


Figura 4. 62. a) Reflectancia espectral en función de la longitud de onda y **b)** coeficiente de Kubelka-Munk en función de la energía de los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con voltaje constante.

Los nanotubos de TiO₂ con voltaje constante tienen un “gap” de 3.15 ± 0.02 eV asociado a la fase anatasa, que disminuye a 2.53 ± 0.02 eV cuando se anodiza la lámina de Co/Ti, generando los centros de atrapamiento que modifican el “gap”.

Aunque la concentración de Co en los nanotubos de TiO₂:Co de voltaje alternante y constante es menor al 10%, es suficiente para modificar el “gap” y las propiedades ópticas de los nanotubos, corriendo la región de absorción hacia el visible. Esto puede generar que los nanotubos de TiO₂:Co puedan ser utilizados en otras aplicaciones a parte de los sensores ópticos.

4.7 Comportamiento Magnético de las Películas Delgadas de TiO₂:Co

En el estudio de semiconductores magnéticos diluidos, las propiedades magnéticas juegan un rol importante, debido a que el comportamiento de estos materiales (ferromagnetismo, superparamagnetismo, antiferromagnetismo, etc.) aún se encuentra en estudio [46] y evidencian su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, válvulas de espín, memorias, entre otros.

Entre las medidas más utilizadas para caracterizar la naturaleza del comportamiento magnético de los materiales, se encuentran las curvas de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H). En la Figura 4.63 se presentan la respuesta magnética del material al imponerle un campo externo de forma paralela a la muestra, para las películas delgadas de TiO₂:Co fabricadas a temperatura ambiente con recocido posterior, sobre vidrio y sobre ITO/PET.

Es posible observar en la Figura 4.63a que las películas fabricadas con temperatura de sustrato ambiente sin recocido posterior, exhibieron un comportamiento diamagnético debido a la fuerte contribución del sustrato en la medida. Sin embargo, entre las medidas complementarias se encuentra las curvas de magnetización en función de la temperatura (“inset” Figura 4.63a) permite identificar que la muestra tiene un comportamiento paramagnético cuando la temperatura varía entre 4 K y 400 K. Esto se encuentra asociado a la contribución de momentos magnéticos permanentes de los átomos de Co dentro de la matriz semiconductor diamagnética de TiO₂ [47]; lo anterior en un rango de 4 K a 50 K, mientras que, a temperaturas mayores los momentos magnéticos se desorientan debido a la agitación térmica. Cuando la película es recocida posterior al depósito a 200°C, se observa un cambio en la magnetización al aplicarle un campo externo, evidenciado en la presencia de una curva de histéresis con un bajo campo coercitivo ($H_c = -63.12$ Oe) (Figura 4.63b y c).

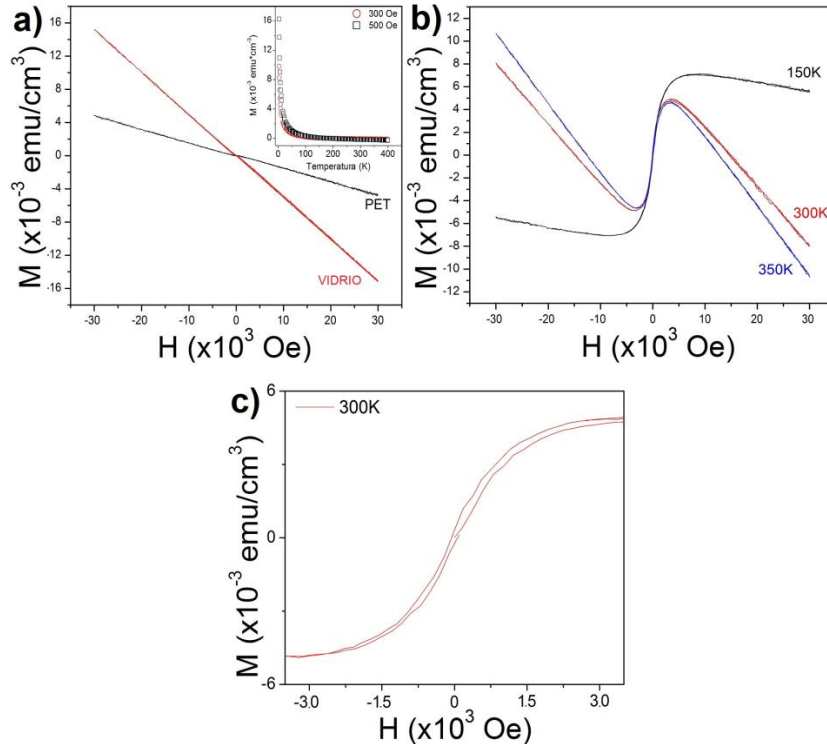


Figura 4. 63. a) M en función H de películas delgadas de TiO₂:Co con Ts = amb sobre ITO/PET y vidrio, sin recocido. *Inset* muestra la dependencia de la magnetización en función de la temperatura. b) M vs H a 150 K, 300 K y 350 K para las películas con Ts = amb y con recocido, y c) ampliación de la curva que evidencia la histéresis.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las medidas de XRD y μ XRD, las películas de TiO₂:Co depositadas a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio, son amorfas. No obstante, las medidas de Raman de éstas mismas presentan picos asociados a la presencia de rutilo, debido a regiones pequeñas de cristalización del TiO₂ (sección 4.1). Cuando la muestra es recocida, la temperatura Trec es la suficiente para generar movimiento de los octaedros de TiO₂ y forzar la estructura a estabilizarse en una fase (anatasa o rutilo). Este movimiento de la estructura permite la difusión del Co dentro de la matriz semiconductora, sin la formación de posibles “cluster” dentro de la misma o formación de dominios como fue evidenciado en las medidas de MFM. Sin embargo, esta difusión ocasiona que haya una mayor comunicación de los iones de Co dentro de la matriz de TiO₂ de forma aleatoria y genera un comportamiento similar a un ferromagnético.

Para aclarar la naturaleza de este comportamiento, se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura y curvas de ZFC-FC (“Zero Field Cooling – Field Cooling) a diferentes valores de campo aplicado, que se presentan en la Figura 4.64.

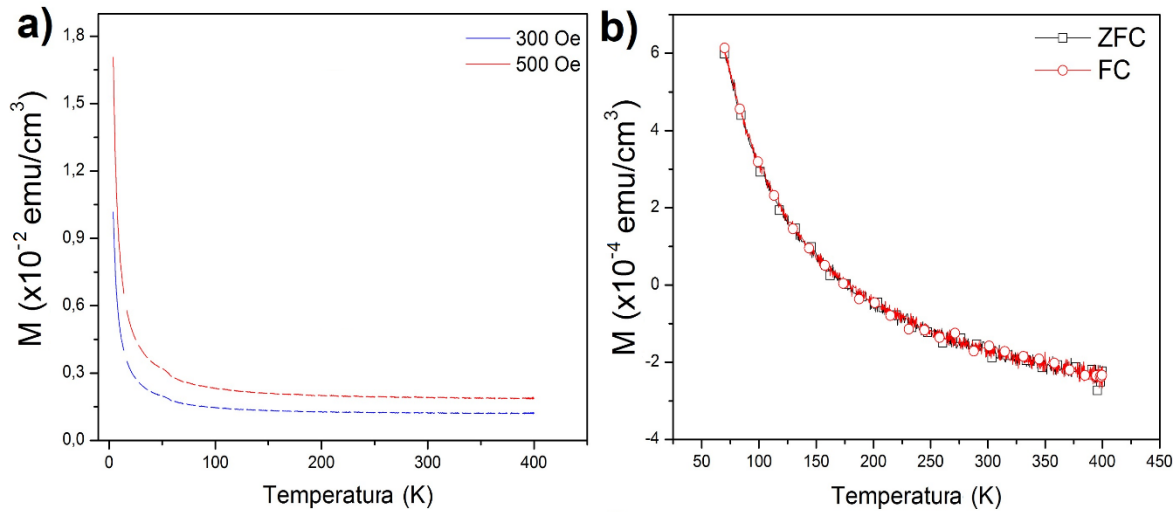


Figura 4. 64. Medidas de **a)** magnetización en función de la temperatura a 300 y 500 Oe y **b)** ZFC-FC a 500 Oe de la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = \text{amb}$.

Aunque las curvas de la Figura 4.64 tienen una forma similar al comportamiento de un material paramagnético, éstas no cumple la Ley de Curie-Weiss ($\chi = \frac{C}{T-T_c}$), por lo que tenemos un material que manifiesta una interacción significativa entre los momentos magnéticos asociados con los iones de Co aleatorios dentro de la matriz de TiO_2 .

Esta interacción entre los iones de Co puede ser modificada por la movilidad de estos dentro de la matriz semiconductora con la temperatura del sustrato. Cuando la temperatura del sustrato es mayor al ambiente ($T_s = 200^\circ\text{C}$), puede generar una baja movilidad de los iones de Co y modificar las propiedades magnéticas de la película. En la Figura 4.65 se presentan las medidas de magnetización en función del campo aplicado para las muestras con $T_s = \text{amb}$ y 200°C .

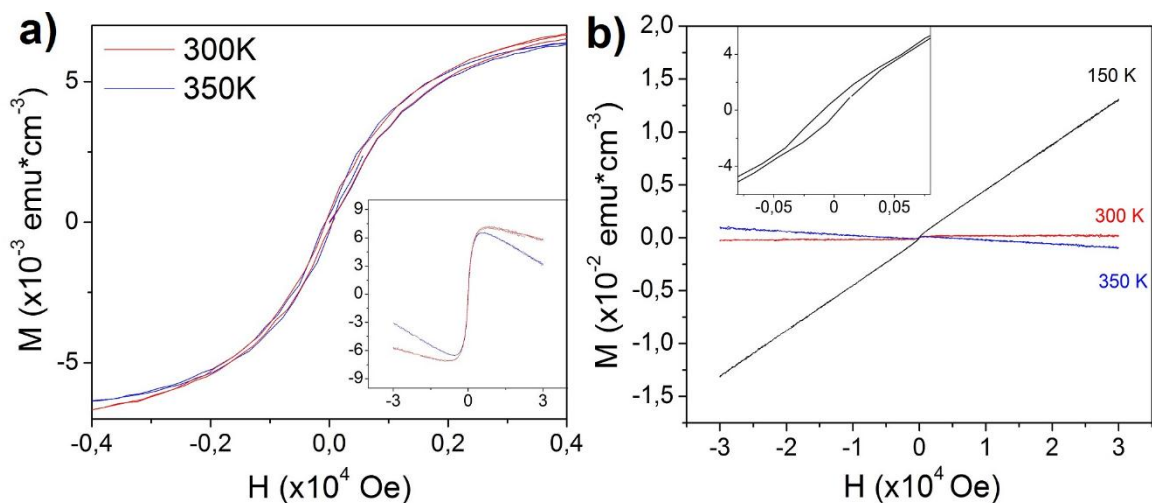


Figura 4. 65. Medidas de magnetización en función del campo aplicado de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de **a)** $T_s = \text{amb}$ y **b)** $T_s = 200^\circ\text{C}$, ambas con recocido posterior.

A las curvas mostradas en las Figuras 4.65 se les descontó la contribución del vidrio para estudiar el comportamiento únicamente de las muestras. Por lo tanto, en la Figura 4.65a se observa la histéresis con una contribución diamagnética del TiO_2 , mientras que, cuando la temperatura del sustrato fue de 200°C la histéresis desaparece a altas temperaturas (> 300 K) y a bajas temperaturas (150 K) presenta un pequeño “*loop*” o ensanchamiento similar a una pequeña histéresis con una contribución paramagnética. Esto está asociado a que la movilidad del Co no es la suficiente, ya que la temperatura del sustrato y de recocido son las mismas.

Por otro lado, estudió como las propiedades magnéticas se ven afectadas con la concentración de Co ya que estas afectan la formación de los semiconductores magnéticos diluidos y su aplicación. Recordemos que la concentración de los iones de metales de transición dentro de la matriz semiconductor conforma o no el DMS y no puede ser mayor a 10%; sin embargo, en los últimos estudios de DMS se ha establecido que la concentración puede ser mayor a 12% sin que se formen fases binarias [48,49].

Cuando variamos la concentración de Co dentro de las películas, se pudo observar que a $C_{\text{Co}} = 21\%$ se presentó la formación de una fase binaria de Co_3O_4 con espines antiferromagnéticamente acoplados en los sitios tetraédricos de Co^{2+} a baja temperatura (menor a 40 K) y paramagnético a temperaturas altas [50]. Esta formación de fases puede generar competencias dentro del material, modificando el comportamiento magnético y alejándose de la condición de diluido.

En la Figura 4.66 se presentan las curvas de magnetización en función del campo aplicado y las curvas de ZFC-FC de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ en las que se varió la concentración de Co de 17% y 21%.

Cuando la C_{Co} fue del 17%, la magnetización remanente y la magnitud de la magnetización en la curva de histéresis aumentó en un orden de magnitud sin la formación de fases binarias en comparación a la muestra con $C_{\text{Co}} = 12\%$ (Figura 4.66a). Sin embargo; las medidas de ZFC-FC evidencian un comportamiento ferromagnético con una $T_c \approx 200$ K; no obstante, la histéresis se puede observar a 300 K y 350 K. Esto está asociado a que la fuerte interacción dipolar prevalece a temperaturas mayores a los 200 K mientras que las interacciones de intercambio se reducen debido al incremento en la agitación térmica. En el caso de la muestra con $C_{\text{Co}} = 21\%$ ya no se observa la histéresis, pero si una separación de la curva asociado a la contribución antiferromagnética de la fase de Co_3O_4 y la paramagnética de los iones de Co aleatorios dentro del material.

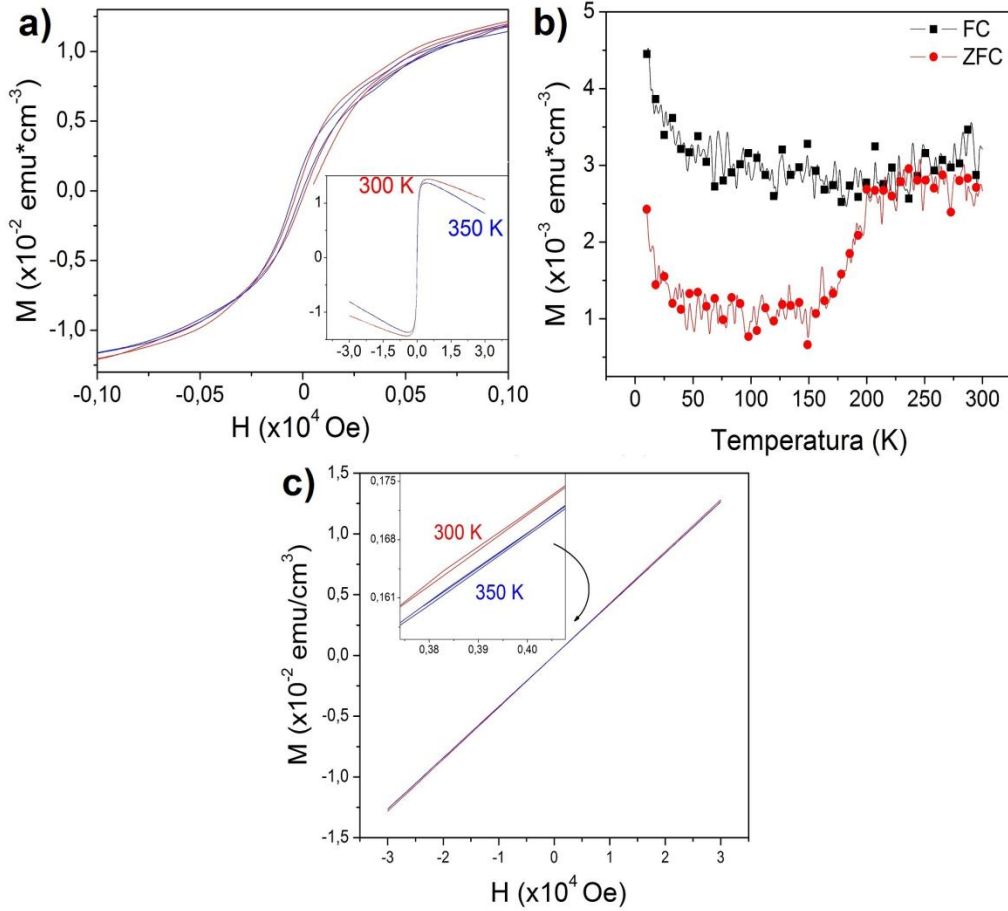


Figura 4. 66. a) M vs H de $C_{Co} = 17\%$, **b)** medidas de ZFC-FC de la muestra con $C_{Co} = 17\%$ y **c)** M vs H de la película con $C_{Co} = 21\%$, de las películas de TiO₂:Co.

Teniendo en cuenta los resultados de las medidas experimentales, planteamos un modelo basado en la interacción dipolar entre los iones de Co, debido a que no se evidencia la formación de dominios o “clusters”; adicionalmente, consideramos una interacción de super-intercambio asociada a la hibridación sp^3d^2 del enlace Co-O, dentro de una interacción de intercambio efectiva. Para ello, utilizamos el hamiltoniano clásico de Heisenberg para cada partícula magnética del sistema, dado por:

$$H_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} - K_\alpha V_i \left(\frac{\vec{\mu}_i}{|\vec{\mu}_i|} \cdot \vec{e}_i \right)^2 + \mu_0 J_{eff} \sum_j \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_j \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{|\vec{r}_{ij}|^5} - \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_i}{|\vec{r}_{ij}|^3} \quad (12)$$

donde la energía total del sistema es $H = \sum_i H_i$.

El primer término se refiere a la energía de Zeeman donde \vec{B} es el campo aplicado, el término $K_\alpha V_i \left(\frac{\vec{\mu}_i}{|\vec{\mu}_i|} \cdot \vec{e}_i \right)^2$ es la energía de anisotropía con \vec{e}_i el vector del eje de fácil magnetización de los iones de Co, K_α es la constante de anisotropía del ion magnético, V_i el volumen de cada ion y el último término está asociado a la interacción dipolar con \vec{r}_{ij} la distancia entre los dipolos.

El término de interacción efectiva ($\mu_0 J_{eff} \sum_j \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$) está relacionado con la interacción de super-intercambio e intercambio de la siguiente forma:

$$J_{eff} = 2\lambda^2 (J_{pd} + W_{pd}) \quad (13)$$

donde J_{pd} es la integral de intercambio y w_{pd} es el término del super-intercambio.

La integral de intercambio está dada por:

$$J_{pd} = J_{12} = \int \phi_A^*(\vec{r}_1) \phi_B^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1) \phi_A(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (14)$$

con $\phi_A(\vec{r}_1)$ y $\phi_B(\vec{r}_2)$ las funciones de onda espaciales en el estado fundamental de dos electrones en posiciones diferentes, que se acoplan en un factor espacial:

$$\phi_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) - \phi_A(\vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1) \} \rightarrow \text{antisimétrica} \quad (15)$$

$$\phi_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) + \phi_A(\vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1) \} \rightarrow \text{simétrica} \quad (16)$$

Teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli, la función de onda es antisimétrica en el estado base para ambos electrones. Considerando un potencial Coulombiano ($V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{r_{12}}$) llegamos a la integral de intercambio.

Mientras que la interacción de super-intercambio está definido como [51]:

$$W_{pd} = \frac{-t^2}{U} \quad (17)$$

donde t es la integral de transferencia y U es la energía de enlace debida al acople espín-orbita. Para el caso de los enlaces de Co-O tenemos dos especies diferentes de Co: Co^{2+} y Co^{3+} . Sin embargo, el enlace más estable de acople espín-orbita es el Co^{2+} con un valor de $U = 6$ eV [52]. Este acople entre dos iones de Co está mediado por un oxígeno (Figura 4.67), es el responsable del super-intercambio y aporta más que el del Co^{3+} .

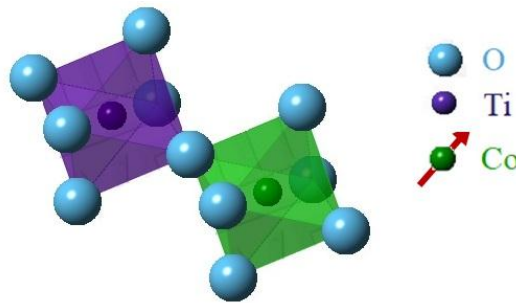


Figura 4. 67. Esquema de la estructura octaedral del Co y Ti mediado por el oxígeno.

Por lo tanto, el valor de la energía de intercambio está constituida por:

$$J_{eff} = 2\lambda^2(J_{pd} + W_{pd}) \quad (18)$$

con λ un número entero arbitrario, que para este caso es igual a 0.61.

En la Tabla 4.18 se presentan los parámetros utilizados para la simulación del sistema basados en estudios teóricos de otros autores que estudiaron el enlace de Co-O.

Tabla 4. 18. Parámetros utilizados para la simulación.

Parámetros	Valores	Parámetros	Valores
K_α [53]	$4,1 \times 10^5 J/m^3$	Eje de fácil imanación (\hat{e}_i)	Aleatorio
Radio del Co (r_{Co})	125 pm	Constante de intercambio (J_{pd}) [54]	$1,393 \times 10^{-17} J$
Distancia interatómica (d_o)	354 pm	Constante de super-intercambio (w_{pd}) [55]	$8,651 \times 10^{-20} J$
Momento magnético del Co ($\vec{\mu}_i$)	$3,87 \mu_B$	λ^2	0.61

Debido a que la integral de canje está desarrollada para un material ferromagnético, se tomó como válida cuando dos átomos de Co se encuentren juntos, mientras el acople Co-O describe un comportamiento antiferromagnético [56], por lo que realizamos una suma sobre j para cada pareja de primeros vecinos cercanos y discriminar el tipo de enlace. Para el caso de una primera aproximación, imponemos la dirección del campo magnético externo en la dirección \hat{k} , la cual modifica la ecuación 18, de la siguiente forma:

$$2\mu_0 \left(J_{ij} \sum_{j(Co)} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - \frac{t^2}{U} \sum_{j(Oxygen)} \vec{\mu}_i \cdot \hat{k} \right) \quad (19)$$

Para efectos de la simulación, se escogió una estructura periódica cúbica de 201x201x201 con parámetro de red $a = b = 354$ pm (de acuerdo a lo encontrado en el refinamiento Rietveld para la fase rutilo de la sección 4.1), con una concentración del 12% y 17% de Co de acuerdo a las medidas de EDXS. Cada átomo interacciona de acuerdo a la ecuación (12) y evoluciona mediante simulaciones de Monte Carlo con el algoritmo estándar de Metrópolis [57].

Para evitar correlaciones y calcular la magnetización, se realizaron 60500 pasos de Monte Carlo de todas las matrices (MCS por sus siglas en inglés) donde se promediaron los momentos magnéticos dipolares cada 6050 MCS para alcanzar el equilibrio de la matriz. En la simulación, una distribución inicial aleatoria de dipolo orientado se cambia una a una (aleatoriamente) utilizando una matriz de Euler para alcanzar un MCS y acepta o rechaza la nueva configuración según la probabilidad de la distribución de Boltzmann en un conjunto canónico.

Como resultado de la simulación se obtuvieron curvas de magnetización en función del campo externo aplicado, para las muestras con $C_{Co} = 12\%$ y 17% y su comparación con los resultados experimentales obtenidos (Figura 4.68).

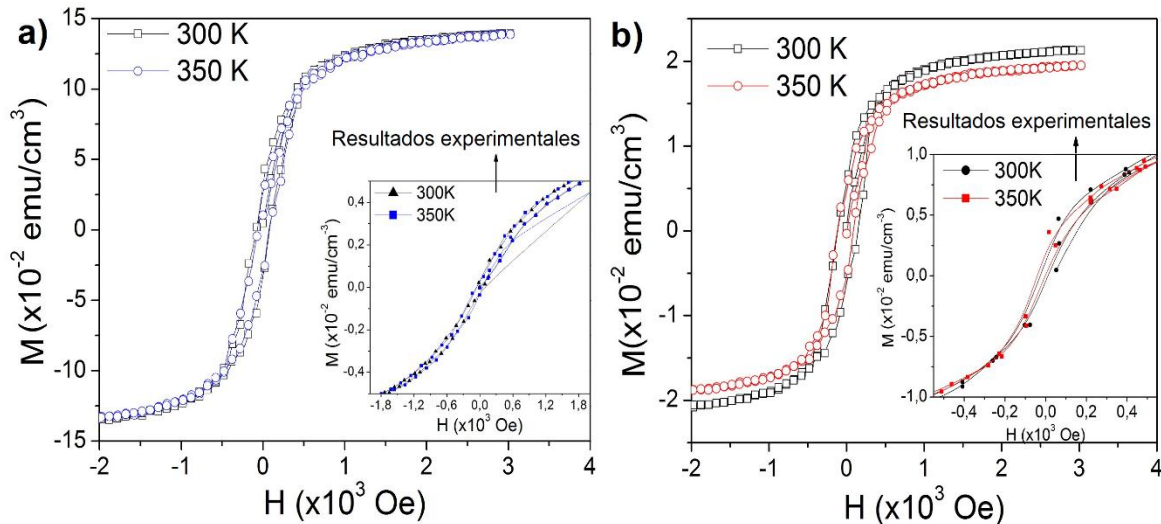


Figura 4. 68. Simulación de las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado considerando la interacción dipolar y de super-intercambio de las películas delgadas de $TiO_2:Co$ con **a)** $C_{Co} = 12\text{ wt}\%$ y **b)** $C_{Co} = 17\text{ wt}\%$. Los *insets* corresponden a los datos experimentales.

En la Figura 4.68 se puede observar una buena descripción del comportamiento magnético de las muestras a partir del modelo planteado asociado con alta magnetización remanente y un bajo campo coercitivo, lo que evidencia la contribución de la interacción dipolar de los iones de Co dentro de la matriz semiconductora y del super-intercambio debido a la fuerte presencia de oxígeno.

A partir de este modelo se ha obtenido una buena descripción de los datos experimentales y se ha establecido que el comportamiento magnético de las muestras se encuentra relacionado con una fuerte contribución dipolar y el efecto de una interacción efectiva en la que se involucra una interacción de intercambio (J_{pd}) y super-intercambio (W_{pd}) para diferentes concentraciones de Co.

4.8 Propiedades Magnéticas de los Nanotubos de $TiO_2:Co$

Las propiedades magnéticas de un material pueden verse modificadas por la estructura cristalina, propiedades morfológicas, la topografía, entre otras. Los nanotubos magnéticos han sido estudiados en los últimos años, debido al interés que hay en estas nanoestructuras de baja dimensionalidad, por sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas [58]. Sin embargo, la modificación de las propiedades magnéticas de los nanotubos y su comportamiento aún se encuentra en estudio [58].

En la Figura 4.69 se presentan las curvas de magnetización en función del campo aplicado de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con voltaje alternante de 2 h de anodizado. Es posible observar una curva de histéresis a temperatura ambiente (300 K), asociado a la distribución de iones de Co dentro de las paredes de los nanotubos obteniendo un semiconductor magnético diluido. En este caso, el campo aplicado es paralelo a los nanotubos (*inset* Figura 4.69b), por lo que la magnetización de la muestra es debida a las paredes de los nanotubos y no a efectos de la topografía de la superficie.

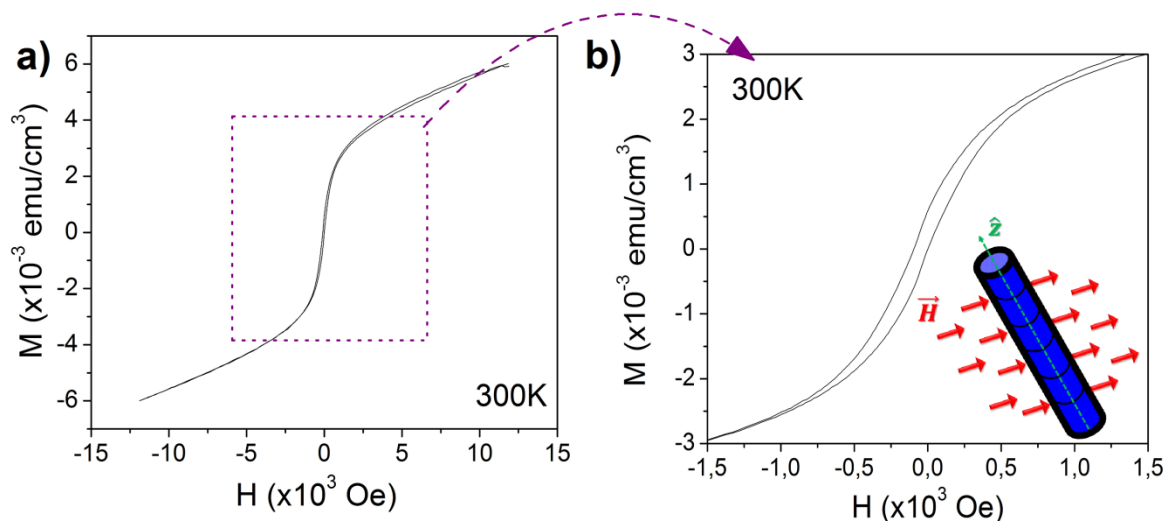


Figura 4. 69. Magnetización en función del campo aplicado para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con nodos en las paredes: **a)** comportamiento general y **b)** curva de histéresis. *Inset* muestra la dirección del campo aplicado sobre los nanotubos.

Al igual que en las películas delgadas, la curva de histéresis la asociamos a la interacción dipolar y de super-intercambio. En el caso del TiO_2 en bloque, los momentos dipolares no existen, debidos a que la red de la fase rutilo y anatasa es no centro simétrica [59]. Por lo tanto, la inclusión de los iones de Co y la distribución asimétrica de los átomos de Ti y O dentro de los nanotubos (debido a la estructura amorfa y las vacancias de oxígeno que se pueden presentar por el método de depósito [60]), contribuye a la formación de momentos dipolares eléctricos y la separación de los modos LO-TO.

4.9 Propiedades Eléctricas y de Transporte de Películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$

Finalizando este capítulo, es importante resaltar que las propiedades eléctricas y de transporte de las películas delgadas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ juegan un papel importante en la caracterización de sus propiedades físicas y la posible funcionalización del material en dispositivos espintrónicos. Estas propiedades fueron estudiadas a partir de medidas de resistividad en función de la temperatura, obtenidas con el método de las cuatro puntas en la configuración de Van Der Pauw (sección 2.8.2), y a través de medidas de magneto-resistencia.

Para esto, la resistividad fue determinada utilizando la siguiente expresión:

$$\rho = \pi * R * d * \ln[(a + b) * (b + c)/(a + b + c)] \quad (4.20)$$

donde R es la resistencia experimental, d el espesor de la muestra; a , b y c son las distancias entre los contactos (ver configuración de las muestras para las mediciones – sección 2.8.2).

En la Figura 4.70 se presenta la curva de resistividad (ρ) en función de la temperatura en un rango de 4K a 400 K para la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con concentración de 12% de Co, $t = 30$ min y $T_s = 200^\circ\text{C}$.

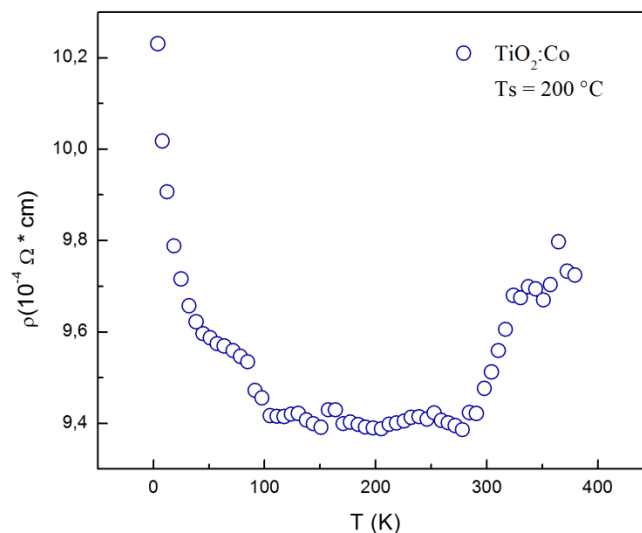


Figura 4. 70. Medida de ρ como una función de T para la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

El comportamiento de la resistividad con respecto a la temperatura observado en la muestra de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, tiene la forma general asociada a un semiconductor, en el que la agitación térmica produce un incremento en la densidad de portadores de carga (huecos o electrones) y por ende, una disminución de la resistividad al incrementarse la temperatura (ver Figura 4.70).

De esta forma, para determinar los tipos de mecanismos de transporte que dan cuenta del movimiento de los portadores en la muestra, se realizó un ajuste tipo Arrhenius de la

resistividad en función del inverso de la temperatura (Figura 4.71). En la Figura 4.71a se pueden observar varios tipos de transporte, uno asociado a la región de alta temperatura debido a los portadores de carga que son térmicamente estimulados y en los que es posible realizar un ajuste lineal entre el $\ln(\sigma)$ y T^{-1} encontrando así el valor correspondiente de la energía de activación (ΔE_a).

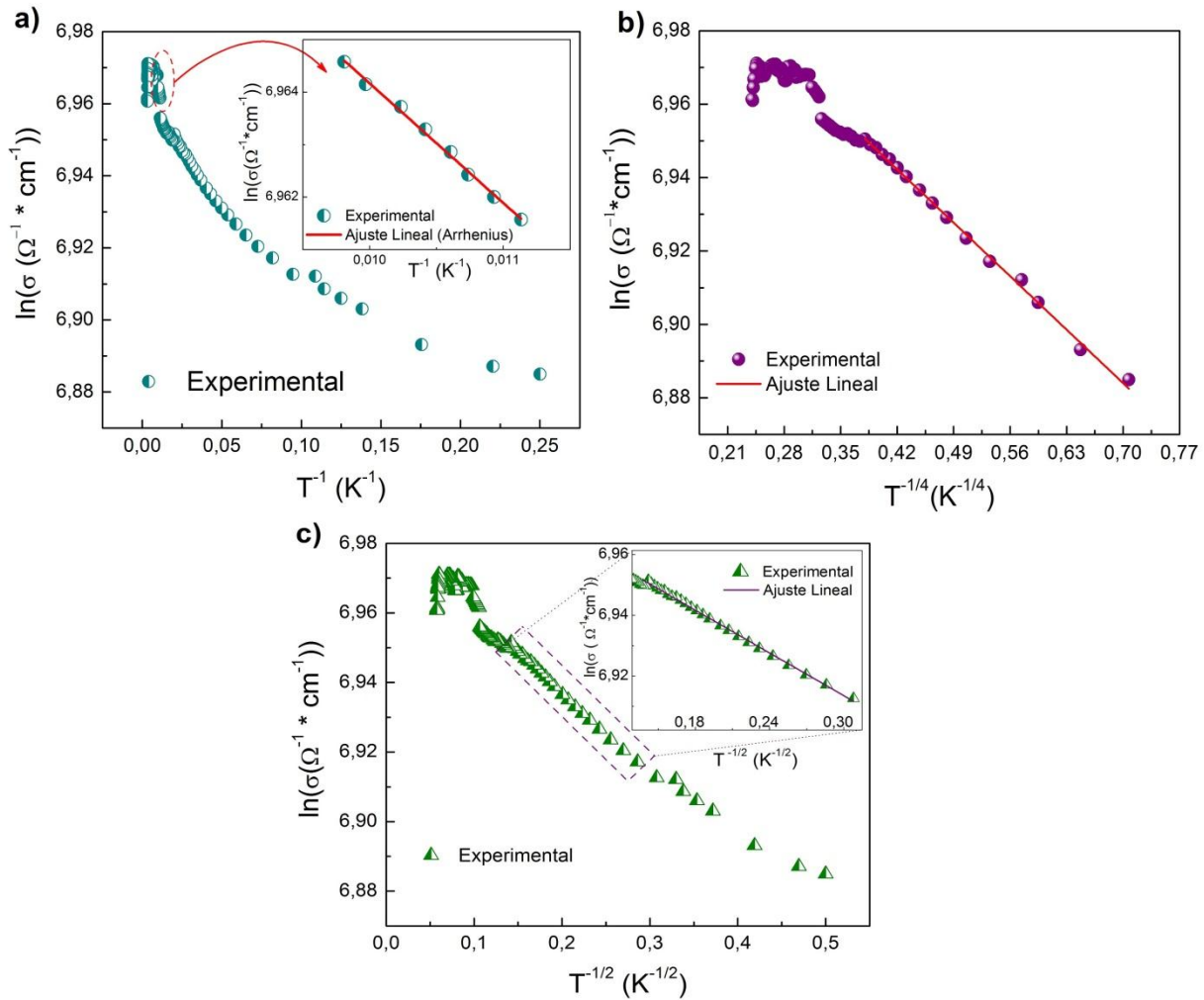


Figura 4. 71. $\ln(\sigma)$ en función de **a)** T^{-1} , **b)** $T^{-1/4}$ y **c)** $T^{-1/2}$ de la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

De esta manera, la Figura 4.71a muestra el comportamiento de la conductividad del material en el rango de altas temperaturas. Para valores de T entre 80 K y 150 K el comportamiento está descrito por la siguiente expresión:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E_a/k_B T] \quad (4.21)$$

donde σ_0 tiene un valor de $1082,40 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\Delta E_a = 1.96 \times 10^{-4} \text{eV}$ es el valor de la energía de activación, la cual representa la diferencia en energía de la posición del nivel de

Fermi con respecto al borde inferior de la banda de conducción (teniendo en cuenta que el material es un semiconductor tipo n). Aunque, para los valores más altos de temperatura ($T > 300$ K) la conductividad se reduce y el comportamiento ya no es descrito por el transporte de portadores de carga térmicamente activados, lo cual se tratará más adelante en esta sección.

Sin embargo, la expresión (4.21) no describe el comportamiento de la conductividad a bajas temperaturas. En este caso el mecanismo de transporte puede ser descrito por Saltos de Rango Variable (VRH por sus siglas en inglés) en los que las transiciones de los portadores de carga dependen de la cercanía espacial entre estados (Near Neighbors Hopping – NNH por sus siglas en inglés) o la diferencia energética entre los mismos dada la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi [61,62]. La Figura 4.71b muestra el comportamiento lineal de $\ln(\sigma)$ como función de $T^{-1/4}$, tal como lo propone el modelo de Mott. De esta manera, la conductividad es gobernada por VRH y obedece a la expresión (4.22) en ese rango de temperaturas:

$$\sigma(T) = \sigma_0^* \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (4.22)$$

donde σ_0^* es una constante de proporcionalidad.

Este tipo de mecanismo se basa en que la probabilidad de tránsito entre estados localizados se encuentra relacionada con la distancia media que los separa; ésta se incrementa cuando los estados son cercanos, lo que se conoce como transición de vecinos cercanos y define el parámetro distancia media de salto o “hopping” (R). Sin embargo, la probabilidad de transición también se encuentra relacionada con la diferencia de energía entre los estados localizados, la cual se incrementa cuando esta diferencia es pequeña pese a la distancia espacial entre los estados, lo que define al parámetro de energía de activación de salto o “hopping” (W). La Figura 4.72 ilustra la relación entre R y W con los estados localizados alrededor del nivel de Fermi.

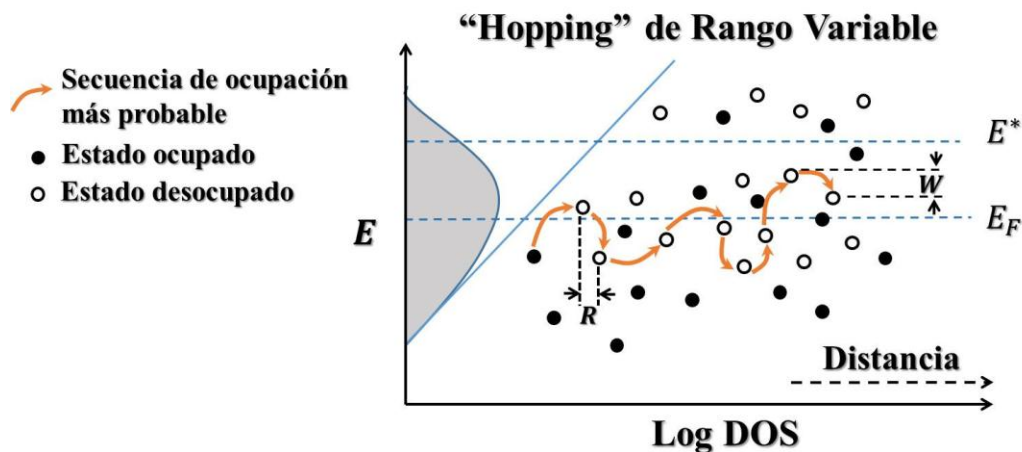


Figura 4. 72. Esquema del mecanismo de transporte “hopping” de rango variable con los estados localizados alrededor del nivel de Fermi [63]. Donde E_F es la energía del nivel de Fermi y E^* es un estado de energía excitado.

En la Figura 4.72, también se ilustra la secuencia de ocupación más probable, teniendo en cuenta el mecanismo de transición dominante con respecto a la posición de los estados desocupados (R) y la diferencia en energías de los mismos (relacionado con W).

Por lo tanto, los parámetros R y W son calculados haciendo uso de la teoría de percolación y el modelo Difusional [62] propuesto para estudiar los mecanismos de transporte [64,65]. El modelo Difusional plantea el cálculo de R y W haciendo uso de la ecuación de Einstein, y define el coeficiente de difusión dado por:

$$D_{hopp} = \frac{1}{6} R^2 p_{hopp} \quad (4.23)$$

donde R es el rango o distancia promedio de salto y p_{hopp} es la probabilidad de transición entre dos estados separados por una distancia R. Por lo tanto, la probabilidad de transición queda escrita como:

$$p_{hopp} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

En la que el término $e^{(-2\alpha R)}$ está asociado con el proceso de tunelamiento dado por el solapamiento de las funciones de onda, el término $e^{(-W/k_B T)}$ es conocido como el factor de Boltzmann [62] y v_{ph} es la frecuencia del fonón. En consecuencia, los parámetros R y W están dados por:

$$W = \frac{A}{C^4} k_B (T_0 T^3)^{1/4} \quad (4.25)$$

$$R = \frac{B}{C} T_0 T^{-1/4} \left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad (4.26)$$

donde $A = (128/9\pi)$ y $B = (9/8\pi)$, lo que permite obtener la densidad de estados localizados alrededor del nivel de Fermi (N_F) [62].

A partir de la relación para T_0 y la densidad de estados localizados calculada a través de:

$$N_F = C^4 / k_B T_0 \alpha^3 \quad (4.27)$$

Para esta ecuación, C es un número calculado para una densidad de estados constante alrededor del nivel de Fermi [64]. De la extrapolación realizada en la Figura 4.71b se obtuvo el valor de $T_0 = 0.00188$ K, considerando un valor de $C = 228.35$ y $\alpha = 2.57 \times 10^{-6}$ cm [62]. En la Tabla 4.19 se presentan los valores obtenidos de N_F , R y W con el modelo Difusional y la teoría de percolación para una temperatura de 200 K.

En la tabla 4.19 se puede observar un alto valor de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, lo que nos indica la formación de un semiconductor degenerado con una concentración de Co del 12%. Esto está acorde con el valor de la energía de activación

calculada a través de la Figura 4.71a. Por otra parte, en la Figura 4.73 se presenta la variación de los parámetros “hopping” como una función de la temperatura, obtenidos a partir del modelo Difusional y la teoría de percolación.

Tabla 4. 19. Valores de N_F , R y W obtenidos a partir del modelo Difusional y la teoría de percolación a 200 K, para la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $T_s = 200^\circ\text{C}$.

T_s ($^\circ\text{C}$)	N_F ($10^{32}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	$R_{\text{percolación}}$ (10^{-10}cm)	$R_{\text{Difusional}}$ (10^{-10}cm)	$W_{\text{percolación}}$ (10^{-4}eV)	$W_{\text{Difusional}}$ (10^{-6}eV)	E_a (10^{-4}eV)
200	9.91	4.81	4.81	9.54	2.15	1.96

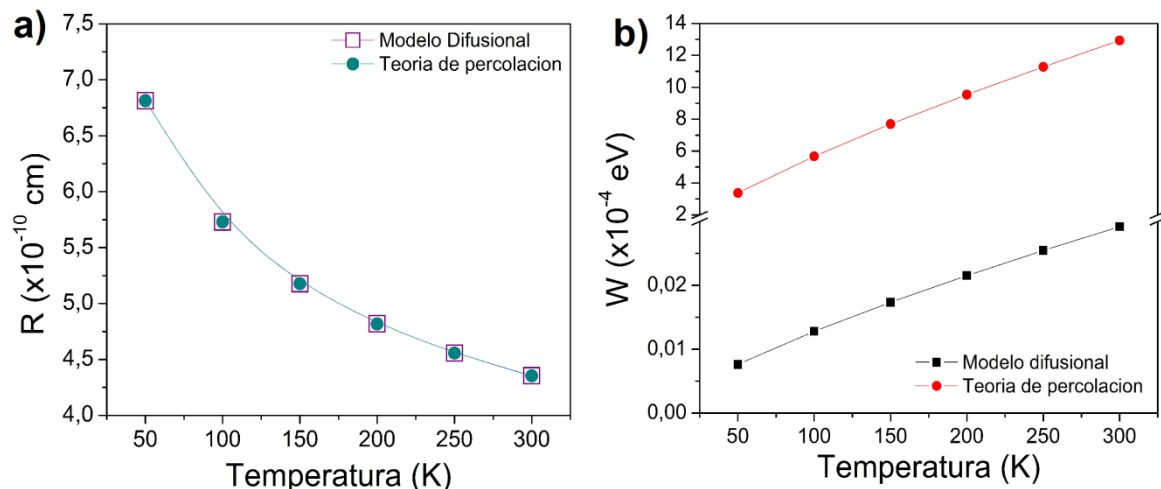


Figura 4. 73. a) Rango “hopping” y b) energía de activación, como funciones de las temperaturas calculadas a partir del Modelo Difusional y la Teoría de Percolación.

La Figura 4.73 muestra que R decrece con el aumento de la temperatura debido a que el incremento de T hace que la probabilidad de transición entre estados localizados cercanos se vea favorecida. El aumento de W con respecto a la temperatura está relacionado con el incremento en la energía de salto necesaria entre estados cuya separación espacial sea significativa, ya que los portadores de carga tratan de encontrar el menor valor de energía de activación y la menor distancia de “hopping”, la energía que adquieren los portadores de carga aumenta dada la elevación en su energía cinética y por tanto la energía de transición requerida se incrementa. No obstante, los valores de W calculados a través del modelo Difusional resultan menores (cerca de 2 órdenes de magnitud) en comparación con aquellos obtenidos por la teoría de percolación. En este sentido, la diferencia entre los valores de W calculados por ambos métodos tienen su origen en el hecho de que el modelo Difusional considera la densidad de estados localizados alrededor del nivel de Fermi, mientras que la teoría de percolación sólo contempla el parámetro de localización y el valor característico T_0 .

De esta manera, el cálculo de los valores de W obtenidos por el modelo Difusional describen de mejor manera el hecho de tener un semiconductor degenerado, dada la cercanía del nivel de Fermi con los estados de la banda de conducción, evidenciada por

medio del valor de la energía de activación obtenida del comportamiento $\ln(\sigma)$ vs T^{-1} (ver Figura 4.71a).

Por otro lado, es importante anotar que existen varios modelos que plantean modificaciones en la obtención de los valores de estos parámetros (R y W) debido a los distintos mecanismos de transporte que pueden presentarse en algunos materiales, y que el modelo de VRH no explica a satisfacción [62,66]. En el caso del TiO₂ se ha reportado que los fenómenos de transporte son descritos relativamente bien por medio del modelo VRH [66], aunque si el TiO₂ obtenido presenta alto número de vacancias de oxígeno, algunos autores han tratado de describir la resistividad incorporando una extensión del modelo de Mott, teniendo en cuenta las correlaciones Coulombianas entre los electrones y la generación de un gap Coulombiano en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi [66]. Este modelo propuesto por Efros y Shklovskii (ES-VRH) permite relacionar el comportamiento de la conductividad con una expresión similar a la ecuación (4.22) [67,68]:

$$\sigma(T) = \sigma'_0 \exp \left[- \left(\frac{T_1}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.23)$$

En la Figura 4.71c se muestra el comportamiento de la conductividad teniendo en cuenta lo propuesto por el modelo ES-VRH. Es de notar que esta descripción de la conductividad sólo es válida para un rango menor de temperaturas (de 10 K a 50 K el ajuste lineal es significativo) en comparación con lo descrito por el mecanismo VRH en el cual el rango de temperaturas en el que se describe correctamente el comportamiento es mayor.

En contraste, la conductividad en el rango de altas energías no puede ser explicada a partir de la contribución a la corriente de los portadores de carga térmicamente estimulados (Arrhenius), ni a través de los modelos de VRH y ES-VRH (ver Figura 4.71). Si bien los procesos de transporte del TiO₂:Co son gobernados principalmente por el mecanismo de VRH para bajas temperaturas, en el caso de temperaturas cercanas al ambiente la conductividad se reduce y el material deja de comportarse como un semiconductor convencional.

Este comportamiento puede ser asociado a la dispersión de los portadores de carga debido a las interacciones que no se consideran en los modelos descritos. A través de las medidas de espectroscopia FTIR las muestras de TiO₂:Co fabricadas en este trabajo se caracterizan por la ausencia de oxígeno. Varios estudios demuestran que las vacancias de oxígeno producen efectos sobre las propiedades de transporte de los óxidos metálicos [66,69-71]. Uno de estos efectos es el incremento de la interacción coulombiana entre los portadores de carga y los iones que conforman el sólido. La alta presencia de vacancias de oxígeno favorece la distorsión de las distribuciones de carga entre las posiciones octaédricas de los iones de Ti lo que da lugar a un campo de polarización el cual puede generar la dispersión de los portadores de carga. Un acople fuerte entre este campo de polarización y los portadores de carga conforman una cuasipartícula conocida como polaron.

Varios estudios han evidenciado la formación de polarones en películas de TiO_2 o a una fuerte interacción electrón – fonón [66,70]. En particular, la inclusión de átomos de Co en el compuesto y el incremento en la temperatura producen un aumento de los campos de polarización y por ende un refuerzo a la interacción entre los portadores de carga y los iones del sólido, esto es, la generación de polarones y como resultado se obtiene un incremento en la resistividad del material a temperaturas cercanas al ambiente.

Finalmente, los mecanismos de transporte para el compuesto $\text{TiO}_2\text{:Co}$ son bien descritos por el modelo de VRH para el rango de bajas temperaturas. La inclusión de interacciones coulombianas entre los portadores de carga en estados cercanos al nivel de Fermi (modelo ES-VRH) no mostró buenos resultados y los portadores de carga térmicamente estimulados se generan a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente reduciendo la resistividad del material hasta los 275 K. Sin embargo, para valores mayores a los 275 K la conducción se ve disminuida, efecto asociado a que, dado el incremento de la temperatura, las vacancias de oxígeno y la inclusión de los iones de Co en el compuesto generan la formación de polarones que dan lugar a la dispersión de los electrones que aportan a la corriente eléctrica incrementando la resistividad del material.

Adicionalmente, medidas de magneto-resistencia fueron realizadas a temperatura ambiente de la muestra de TiO_2 con una concentración del 12% de Co, $T_s = \text{amb}$, $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$, y utilizando el método de dos puntas. Para estudiar la respuesta de la resistencia del material ante la imposición de un campo magnético externo se depositaron contactos de plata sobre la superficie haciendo pasar una corriente constante de 7 nA. En este caso la respuesta resistiva fue medida ante la imposición de un campo magnético externo orientado en dos configuraciones, una paralela y otra perpendicular a la superficie.

En la Figura 4.74 se presentan los resultados $\Delta R/R_0$ en función de H para las dos configuraciones, donde ΔR es la diferencia entre la resistencia medida con campo magnético externo ($R(H)$) y la resistencia medida en ausencia del mismo (R_0). En la Figura 4.74a se presenta la medida de la variación de la resistencia $\Delta R/R_0$ (%) en un ciclo de barrido del campo magnético aplicado en el intervalo entre -1 T y 1 T.

Es posible observar en la Figura 4.74 las curvas de magneto-resistencia tipo mariposa formado por la separación en el cambio de la resistencia de la muestra al variar el campo magnético aplicado. Esta abertura en las curvas puede estar asociada a las interacciones de los momentos magnéticos de los iones de Co inmersos en el material y la formación de polarones, los cuales generan la dispersión de los portadores de carga variando así la resistencia para ambas configuraciones del campo paralelo (Figura 4.74a) y perpendicular (Figura 4.74b).

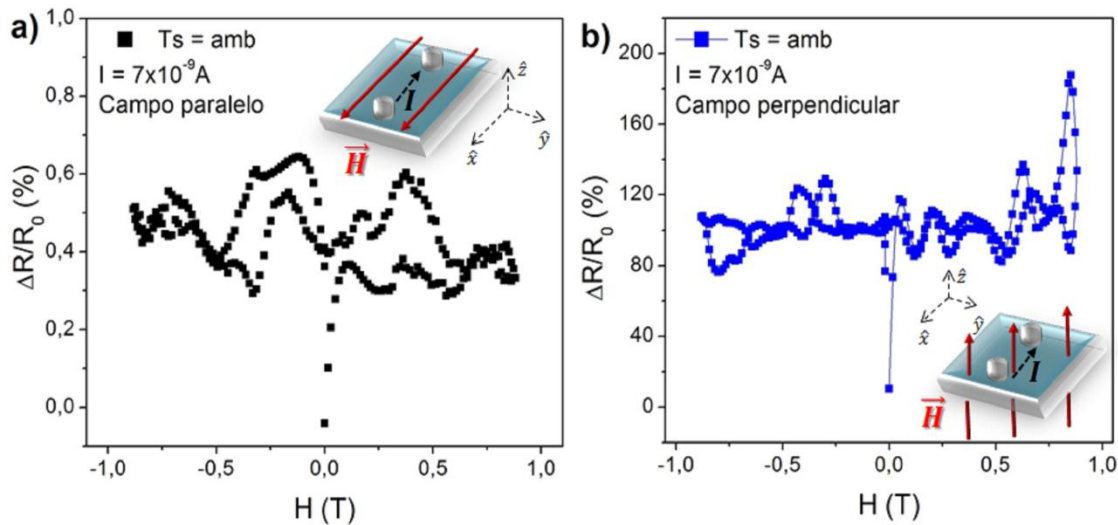


Figura 4.74. $\Delta R/R_0$ en función de H con ΔR es la diferencia entre la resistencia medida con campo magnético externo ($R(H)$) y la resistencia medida en ausencia del mismo (R_0), con campo magnético externo **a)** paralelo y **b)** perpendicular.

Para un semiconductor convencional, la magneto-resistencia en función del campo está dada por las siguientes consideraciones [72]:

- Una magnetorresistencia positiva (comportamiento clásico) que surge de un modelo de dos bandas debido a la acción de la fuerza de Lorentz sobre las cargas móviles.
- El término correspondiente para órbitas abiertas, para el cual la magneto-resistencia es cuadrática y no saturante.
- Un término negativo debido a la dispersión de salto de espín desde estados localizados ocupados individualmente con $s = 1/2$.
- Un término negativo debido a la dispersión de un paramagnético o momento ferromagnético, que varía como la magnetización al cuadrado. Esto depende también, de la fuerza de dispersión $s - d$ en el sistema.

En el caso de los semiconductores magnéticos diluidos, se espera que la magneto-resistencia tenga una dependencia similar, debido a que es un semiconductor con iones incluidos [72]. Sin embargo, la presencia de los iones de Co dentro de la matriz semiconductor de TiO_2 contribuye a las medidas magnéticas de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (como se evidenció en la sección 4.7) y a las medidas de magneto-resistencia; en este sentido, es necesario considerar dos efectos adicionales que intervienen en estas medidas, la magneto-resistencia anisotrópica (AMR – *anisotropic magnetoresistance* por sus siglas en inglés) la cual está asociado con la división sustancial de la banda d , el acople espín-orbita en metales de transición [72] y el ángulo del campo magnético aplicado, y el débil fenómeno de localización comúnmente observado en películas metálicas delgadas y desordenadas [72].

Esta localización débil es una corrección teórica a la resistividad del orden de $(1/2)(\hbar/e^2)(2\pi)^2 L_m$ para el caso tridimensional y $(1/2)(\hbar/e^2)(2\pi)t$ para el caso bidimensional, donde $L_m = \sqrt{e/\hbar B}$ es la longitud magnética y t es el espesor de la película delgada. Se ha reportado que estos términos pueden modificar la resistencia cerca de $10^{-3} \Omega\text{m}$ para un campo de 1 T [73]. En consecuencia, a bajos campos la magneto-resistencia y la magneto-resistencia anisotrópica pueden dar información acerca de los tiempos de dispersión característicos de los acoples espin-espin y espin-orbita [72].

Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en la Figura 4.74 cuando la configuración en la que el campo magnético es perpendicular a la película, se evidencia un incremento $\sim 200\%$ en la resistencia del material en comparación con la configuración en la que el campo aplicado es paralelo a la superficie, lo que está asociado a una fuerte contribución de la magneto-resistencia anisotrópica. Mientras que la apertura de las curvas (tipo mariposa), se encuentra relacionada a la formación de polarones magnéticos, debido a la presencia de iones de Co y las cargas cuasi-libres presentes en el material [73] (de acuerdo al análisis de las propiedades de transporte). Estas cargas libres inducen los polarones eléctricos al interactuar con las vibraciones de la red y las vacancias de oxígeno; de igual manera constituyen y favorecen la formación de polarones magnéticos [73-74].

Con base en lo anterior, la curva de resistencia en función del campo magnético aplicado medida en la configuración perpendicular (Figura 4.74b), evidencia un comportamiento magneto-resistivo gigante, asociado a la fuerte contribución anisotrópica y a la presencia mayoritaria de los polarones magnéticos, consecuencia de la distribución aleatoria del Co en la matriz semiconductor. En contraste, la configuración en paralelo presenta las mismas curvas tipo mariposa, pero con un cambio menor al 1% en la resistencia; esto se encuentra asociado con la baja presencia de polarones magnéticos en la superficie, de acuerdo a las medidas de MFM (sección 4.3).

En resumen, se pudo evidenciar la presencia de cargas cuasi-libres y vacancias de oxígeno que afectan las propiedades de transporte y magneto-resistencia de las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Se evidenció la formación de polarones eléctricos y magnéticos que permiten modificar el comportamiento resistivo del material, y favorecer la aplicación de este material en la espintrónica.

Bibliografía

- [1] Chun-Chieh Lin, J. Liao, W. Li, Resistive switching properties of TiO₂ film for flexible non-volatile memory applications, *Ceram. Int.* Vol. 39, pp. S733-S737, (2013).
- [2] B. Demirel, A. Yaraş, H. Elçiçek, Crystallization Behavior of PET Materials, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt*, Vol. 13, pp. 26-35, (2011).
- [3] B. Mallick, X-ray Diffraction Analysis of Polymeric Solid Using Bragg-Brentano Geometry, *Int. J. Mater. Chem. Phys.* Vol. 1, pp. 265-270, (2015).
- [4] L. Dolgov, V. Reedo, V. Kiisk, S. Pikker, I. Sildos, J. Kikas, Structure and fluorescent properties of TiO₂:Sm³⁺-Ag composite, *Opt. Mater.*, Vol. 32, pp. 1540–1544, (2010).
- [5] Heiddy Paola Quiroz Gaitán, Tesis de Maestría: “Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO₂ para su Aplicación en Sensores Ópticos”, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, (2014).
- [6] C.N.R. Rao, G. V. Subba Rao, Transition Metal Oxides - Crystal chemistry, phase transition and related aspects, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Michigan (1974).
- [7] Raymond Chang, Química, McGraw-Hill, New York, (2010).
- [8] G. Cacciamani, R. Ferro, I. Ansara, N. Dupin, Thermodynamic modelling of the Co-Ti system, *Intermetallics*. Vol. 8, pp. 213-222, (2000).
- [9] Base de datos, https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx, (2018).
- [10] José M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones, ISBN 84-00-08166-8, Editorial CSIC, España, (2003).
- [11] Igor Lukacevic, et al., Lattice Dynamics and Raman Spectrum of Rutile TiO₂: the Role of Soft Phonon modes in Pressure Induced Phase Transition, *Mater. Chem. Phys.* 137, 282-289 (2012).
- [12] B. Anitha, M. Abdul Khadar, Alok Banerjee, Paramagnetic behaviour of Co doped TiO₂ nanocrystals controlled by self-purification mechanism, *J. Solid State Chem.* 239, 237–245 (2016).
- [13] Hong Zhanga, Xinhua Ouyanga, Bo Yang, Ryan Lutes, Yonghao Ni, Synergistic effect of La and Co co-doping on room-temperature ferromagnetism enhancement of TiO₂ nanoparticles, *Ceram. Int.* 44, 6362–6369 (2018).
- [14] D. M. Eagles, Polar Modes of Lattice Vibration and Polaron Coupling Constant in Rutile (TiO₂), *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 25, pp. 1243-1251, (1964).
- [15] F. Gervais, B. Piriou, Anharmonicity in several-polar-mode Crystals: Adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al₂O₃ and TiO₂ to fit infrared reflectivity, *J. Phys. C: Solid State Physics*, Vol. 7, pp. 2374-2386, (1974).

- [16] S. Schoche, et.al, Infrared dielectric anisotropy and phono modes of rutile TiO₂, *J. Appl. Phys.* Vol. 113, pp. 164102, (2013).
- [17] Heiddy P. Quiroz, A. Dussan, Synthesis of self-organized TiO₂ nanotube arrays: Microstructural, stereoscopic, and topographic studies, *J. Appl. Phys.* Vol. 120, pp. 051703, (2016).
- [18] Poulomi Roy, Steffen Berger, and Patrik Schmuki, TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, Issue 13, pp. 2904 – 2939, (2011).
- [19] A. Dussan, Heiddy P. Quiroz, Influence of anodization parameters on topographic and morphological properties of TiO₂ nanotube arrays: A reconstruction from SEM measurements, *Adv. Mater. Lett.* Vol. 8, pp. 553-556, (2017).
- [20] Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater.* Vol. 46, pp. 855–874, (2011).
- [21] A. Dussan, A. Bohórquez, Heiddy P. Quiroz, Effect of annealing process in TiO₂ thin films: Structural, morphological, and optical properties, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 424, pp. 111-114, (2017).
- [22] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*, Vol 1, ISBN 9780444536907, Editorial Elsevier, Amsterdam, (1980).
- [23] Pedro R. Matheus, José María Abad, Lenys Fernández, Olga M. Belandria, Víctor M. Fernández, Influencia del Estado de Oxidación del Ión Cobalto en la Estabilidad de Electrodo Modificados con Monocapas SAM-TOA-ANTA-Con+-HRP-NHis, *Avances en Química*, Vol. 3, pp. 69-77, (2008).
- [24] M. Giarola, A. Sanson, F. Monti, G. Mariotto, Vibrational dynamics of anatase TiO₂: Polarized Raman spectroscopy and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, Vol. 81, pp. 174305, (2010).
- [25] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, The Raman Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, 2 = 8), *J. Raman Spectrosc.* Vol. 26, pp. 57-62, (1995).
- [26] Hong Zhang, Xinhua Ouyang, Bo Yang, Ryan Lutes, Yonghao Ni, Synergistic effect of La and Co co-doping on room-temperature ferromagnetism enhancement of TiO₂ nanoparticles, *Ceram. Int.* Vol. 44, pp. 6362–6369, (2018).
- [27] Hongye Zhang, Tianhao Ji, Yifan Liu, Jianwang Cai, Preparation and Characterization of Room Temperature Ferromagnetic Co-Doped Anatase TiO₂ Nanobelts, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 8604–8608, (2008).
- [28] Wahyu Setyawan, Stefano Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Comput. Mater. Sci.* Vol. 49, pp. 299–312, (2010).
- [29] Robert A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids The LCAO First Principles Treatment of Crystals*, ISBN 978-3-540-48748-7, Springer, Berlin, (2007).
- [30] M Grujić-Brojein, M J Šcepanovic, Z D Dohcevic-Mitrovic, I. Hinic, B Matovic, G Stanisic, Z. V. Popovic, Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders, *J. Phys. D: Applied Physics*, Vol. 38, pp. 1415–1420, (2005).
- [31] R. J. Gonzalez, R. Zallen, Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂, *Phys. Rev. B*. Vol. 55, pp. 7014-7017, (1997).
- [32] M. Mikami, S. Nakamura, Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first principle study, *Phys. Rev. B*. Vol. 66, pp. 155213, (2002).

- [33] Randima P. Galhenage, Hui Yan, Samuel A. Tenney, Nayoung Park, Graeme Henkelman, Peter Albrecht, David R. Mullins, and Donna A. Chen, Understanding the Nucleation and Growth of Metals on TiO₂:Co Compared to Au, Ni, and Pt, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, pp. 7191–7201, (2013).
- [34] A.L Brand, J.C Denardin, M Knobel, M.E.R Dotto, M.U Kleinke, Study of interactions in Co–SiO₂ granular films by means of MFM and magnetization measurements, *Phys. B Condensed Matter*, Vol. 320, 213–216, (2002).
- [35] Ronald J. Gillespie, Química, ISBN 84-291-7183-5, Editorial Reverté S.A., España (1990).
- [36] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* Vol. 11, p.p 3–18, (2007).
- [37] Miguel Freire, Alan Boyde, Stereoscopic and biplanar microphotography of Golgi-ieurons: a correlative study using conventional and direct-image confocal microscopies, *J. Neurosci. Methods*. Vol. 58, pp. 109–116, (1995).
- [38] M. Fox, Optical Properties of Solids, ISBN 978-0-19-850613-3, Oxford University Press, USA (2007).
- [39] Yoshio Nosaka, Atsuko Y. Nosaka, Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO₂, *J. Phys. Chem. Lett.* Vol. 7 (3), p.p 431–434, (2016).
- [40] P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, Band Lineup and Charge Carrier Separation in Mixed Rutile-Anatase Systems. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, p.p 3443–3446, (2011).
- [41] V. Pfeifer, P. Erhart, S. Li, K. Rachut, J. Morasch, J. Brötz, P. Reckers, T. Mayer, S. Rühle, A. Zaban, I. Mora Sero, J. Bisquert, W. Jaegermann, Klein, Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂, *J. Phys. Chem. Lett.* Vol. 4, p.p 4182–4187, (2013).
- [42] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, Band Alignment of Rutile and Anatase TiO₂, *Nature Materials*, Vol. 12, p.p 798–801, (2013).
- [43] R. Swanepoel, Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon, *J. Phys. E: Scientific Instruments*, Vol. 16, pp. 1214–1222, (1983).
- [44] K. V. Shalímová, Física de los Semiconductores, ISBN 84-401-0947-4, Editorial Mir, URSS, (1975).
- [45] M. H. Brodsky, Amorphous Semiconductors, ISBN 3-540-16008-6, Springer, Berlin, (1985).
- [46] Wang Hailong, Chen Lin, Zhao Jianhua, Enhancement of the Curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As, *Sci. China-Physics Mech. Astron.* Vol. 56, pp. 99–110, (2013).
- [47] S.K. Khanna, N.K. Verma, B. Kapila, Objective Questions in Physical Chemistry, ISBN 978-8-1796-8171-8, Laxmi Publications, (2009).
- [48] Hailong, Wang; Lin, Chen; Jianhua, Zhao. Enhancement of the Curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As, *Sci China-Phys Mech Astron.* Vol. 56, pp. 99–110, (2013).
- [49] Mack, S.; Myers, R C.; Heron, J.T; et al. Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 92, pp. 192502, (2008).

- [50] Lawrence Suchow, A Detailed, Simple Crystal Field Consideration of the Normal Spinel Structure of Co_3O_4 , *Journal of Chemical Education*, Vol. 53, pp. 560, (1976).
- [51] P. W. Anderson, New Approach to the Theory of Superexchange Interactions, *Phys. Rev.* Vol. 115, pp. 2-13, (1959).
- [52] Srivastava, C.M.; et al. Exchange constants in spinel ferrites. *Phys. Rev. B.* Vol. 19, pp. 499-508 (1979).
- [53] Wei Yang, David N. Lambeth, David E. Laughlin, Dependence of Co anisotropy constants on temperature, processing, and underlayer, *J. Appl. Phys.* Vol. 87, pp. 6884-6886, (2000).
- [54] R. Janish, P. Gopal, Nicola A. Spaldin, Transition metal-doped TiO_2 and ZnO – present status of the field, *J. Phys. Condensed Matter.* Vol. 27, pp. R657-R689, (2005).
- [55] P. E. Tannenwald, R. Weber, Exchange integral in Cobalt from spin-wave resonance, *Phys. Rev.* Vol. 121, pp. 715, (1961).
- [56] Suzuki, Masatsugu & Suzuki, Itsuko, Lecture note on crystal structures *Solid State Physics*, (2015).
- [57] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* Vol. 21, pp. 1087-1092, (1953).
- [58] U. Khan, Wenjing Li, N. Adeela, M. Irfan, K. Javed, S. Riaz, X. F. Han, Magnetic Response of Hybrid ferromagnetic and antiferromagnetic core-shell nanostructures, *Nanoscale*, Vol. 00, pp. 1-7, (2013).
- [59] Robert A. Evarestov, *Quatum Chemistry of Solids, the LCAO First Principles Treatment of Crystals*, Springer Berlin (2007).
- [60] Shimeng Yu, *Resistive random access memory (RRAM) from devices to array architectures*, Morgan & Claupool Publisher, ISBN 978-16-27059-29-9, (2016).
- [61] Van Hapert, J. J. *Hopping Conduction and Chemical Structure*. Faculteit Natuur- en Sterrenkunde Universiteit Utrecht. (1973).
- [62] A. Dussan, R. H. Buitrago, Transport mechanism in lightly doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films, *J. Appl. Phys.* Vol. 97, pp. 043711, (2005).
- [63] Chuan Liu, Kairong Huang, Won-Tae Park, Minmin Li, et al., A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers†, *Materials Horizons*, Vol. 4, pp. 608-618, (2017).
- [64] J. J. Van Hapert, *Hopping Conduction and Chemical Structure*, Faculteit Natuur- en Sterrenkunde Universiteit Utrecht. (1973).
- [65] A. Talantsev, O. Koplak, R. Morgunov, Effect of MnSb clusters recharge on ferromagnetism in GaSb-MnSb thin films, *Superlattices Microstruct.* Vol. 95, pp. 14-23, (2016).
- [66] Y. L. Zhao, W. M. Lv, Z. Q. Liu, S. W. Zeng, M. Motapothula, S. Dhar, Ariando, Q. Wang, T. Venkatesan, Variable range hopping in TiO_2 insulating layers for oxide electronic devices, *AIP Advances*, Vol. 2, pp. 012129, (2012).
- [67] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, Field and temperature-dependent electronic transport parameters of amorphous and polycrystalline GaSe thin films, *Phys. B.* Vol. 337, pp. 404–412, (2003).
- [68] Hong-Qiang Songa, Yong Wang, Shi-Shen Yan, Liang-Mo Mei, Ze Zhang, Electronic transport properties and Microstructures of $\text{TiO}_2\text{:Co}$ magnetic semiconductors, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 312, pp. 53–57, (2007).

- [69] Peter Deak, Balint Aradi, Thomas Frauenheim, Quantitative theory of the oxygen vacancy and carrier self-trapping in bulk TiO_2 , *Phys. Rev. B*. Vol. 86, pp. 195206, (2012).
- [70] Abdul Razak Elmaslmane, Matthew Benjamin Watkins, Keith P. McKenna, First principles modelling of polaron formation in TiO_2 polymorphs, *J. Chem. Theory Comput.* Vol. 14, pp. 3740-3751.
- [71] Zhongrui Wang, HongYu Yu, Haibin Su, The transport properties of oxygen vacancy-related polaron-like bound state in HfO_x , *Scientific Reports*, Vol. 3 (3246), pp. 1-6, (2013).
- [72] P. Stamenov, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, D. Maude, J. M. D. Coey, Magnetoresistance of Co-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* Vol. 99, pp. 08M124, (2006).
- [73] Henri Mariette, CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nanostructures, *Crystal Growth, Surfaces and Applications*, pp. 125, Elsevier, (2010).
- [74] Thantip S. Krasienapibal, Tomoteru Fukumura, Tetsuya Hasegawa, Curie temperature of Co-doped TiO_2 as functions of carrier density and Co content evaluated from electrical transport and magnetization at low temperature regime, *AIP Advances*, Vol. 6, pp. 055802, (2016).

5. Funcionalización del Material: Películas y Nanotubos de DMS basados en $\text{TiO}_2\text{:Co}$ para Memorias no Volátiles

Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS – Diluted Magnetic Semiconductors por sus siglas en inglés) tienen diferentes aplicaciones de gran impacto e interés, que se encuentran todavía en estudio y desarrollo. Aplicaciones en espintrónica, dispositivos ópticos como el espín-LED [1], cabezas lectoras de dispositivos electrónicos [2], memorias [3], entre otros [4], muestran la potencialidad de los DMS en diferentes áreas debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. En este capítulo presentamos la funcionalización de las películas y nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ en la aplicación de memorias no volátiles, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para este material.

Las memorias electrónicas han tenido un desarrollo importante en los últimos años, debido a la necesidad de aumentar la capacidad de almacenamiento, velocidad de escritura y borrado, y reducción de su tamaño, que dependiendo del tipo de memoria pueden ser volátil y no volátil. Las memorias volátiles son usadas principalmente para ejecutar operaciones lógicas que tienen tiempo de ejecución cortos, debido a que la conservación de datos en el tiempo requiere la alimentación de una fuente constante (denominadas *Static Random Access Memory* (SRAM)) o una actualización periódica (llamadas *Dynamic Random Access Memory* (DRAM)) [5]. Mientras que las memorias no volátiles, son aquellas que tienen tiempo de retención de datos más largos que las memorias volátiles, lo que las hacen adecuadas para el almacenamiento de datos; adicionalmente, en reposo, no requieren una alimentación constante de energía [5]. Estas memorias consisten por lo tanto, en los discos duros (unidades de disco o HDD – *Hard Disk Drives*) y más recientemente en memorias *Flash* [5].

Para visualizar la comparación de las propiedades entre las memorias no-volátiles y volátiles y el manejo de la información y de los datos, en la Tabla 5.1 se presentan los valores reportados de los tiempos de escritura, retención, energía, entre otras propiedades.

Tabla 5. 1. Estudio comparativo de las propiedades operacionales de memorias volátiles y no volátiles [5].

	SRAM	DRAM	FLASH	HDD
Energía por bit (pJ)	0.0005	0.005	0.00002	$5 \times 10^3 - 10^4$
Tiempo de lectura (ns)	0.1-0.3	10	100000	$5-8 \times 10^6$
Tiempo de escritura (ns)	0.1-0.3	10	100000	$5-8 \times 10^6$
Retención	Como V aplicado	<< segundos	años	años
Resistencia (ciclos)	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	10^4	10^4

Entre las memorias no volátiles se pueden encontrar las memorias magnéticas de acceso aleatorio (MRAM – *magnetic random access memory*) [5], memoria de acceso aleatorio magnetorresistiva de transferencia inversa (STT-MRAM - *spin-transfer torque*

magnetoresistive random access memory) [6], memoria de acceso aleatorio de cambio de fase (PCRAM - *phase change random access memory*) [7] y memoria de acceso aleatorio resistiva (RRAM - *resistive random access memory*) [8], siendo éstas últimas las memorias no volátiles emergentes.

Las memorias resistivas (RRAM) están basadas en los fenómenos resistivos de materiales aislantes y más recientemente en óxidos metálicos, como lo son NiO [9], TiO_x [10], CuO_x [11], entre otros [8]. Sin embargo, en los últimos años se ha evidenciado propiedades de conmutación resistiva en perovskitas de la familia I-V [8]. Dependiendo del método de conducción, las RRAM pueden dividirse en dos tipos: el primero basado en la conducción asociada a la formación de filamentos debido a las vacancias de oxígeno, llamadas memorias basadas en óxidos (*oxide-based RRAM*), mientras que, el segundo tipo se basa en la conducción de los filamentos debido a la presencia de átomos metálicos asociado a la difusión rápida de Cu o Ag hacia el óxido [12] y se conocen como memorias de puente conductor (*conductive-bridge RAM* o CBRAM) [8].

En el caso de las memorias RRAM de nueva generación, el funcionamiento de basa en la diferencia de sus estados de alta resistividad (HRS - *High Resistance State*) u compensación (*off-set*) y de baja resistividad (LRS - *Low Resistance State*) o en estado (*on state*) [8]. Cuando el evento de conmutación ocurre de HRS a LRS se le conoce como SET, y cuando el evento ocurre de LRS a HRS se le conoce como RESET [8].

En este sentido, existen dos modos de conmutación o “*switching*” llamados unipolar y bipolar. La conmutación unipolar es cuando la dirección de éste depende de la amplitud del voltaje aplicado pero no de la polaridad, por lo que el SET/RESET puede ocurrir en la misma polaridad [8]. Si la conmutación unipolar es simétrica a voltajes positivos como negativos, se le llama modo de conmutación no polar [8]. El modo bipolar se refiere a que la dirección de la conmutación depende de la polaridad del voltaje aplicado, por lo tanto, el SET puede únicamente ocurrir en una polaridad y el RESET en la polaridad invertida [8].

Por lo tanto, para la fabricación de memorias RRAM existe una larga lista de elementos que pueden conformar óxidos binarios con propiedades de conmutación resistiva, compuesta por elementos de tierras raras (Ta, W, La, Hf), metales de transición (Mn, Fe, Ni, Ti, Co, entre otros) y calcopiritas (Cu, Zn, Ge, Sn), mientras que los metales utilizados como electrodos son conformados por una lista pequeña conformada por Al, Au, Ag, Ti, Ni, Cu, Pt [8,12-15].

Otro tipo de memorias son las memorias magnéticas de acceso aleatorio MRAM, las cuales están conformadas por las junturas de túnel magnético (*magnetic tunnel junction* - MTJ) que son dos materiales ferromagnéticos separados por un aislante, que a su vez hacen el papel de electrodos [8]. Al aplicar un voltaje de polarización entre los dos electrodos, se genera una corriente y fluye desde una de las capas ferromagnéticas hacia la otra. La probabilidad de que los electrones atraviesen la capa aislante, depende del estado magnético de la capa ferromagnética receptora, en particular, si esta tiene una magnetización paralela o antiparalela a la capa ferromagnética emisora [16].

Como resultado, la resistencia de la memoria depende de la orientación relativa de la magnetización en las dos capas ferromagnéticas adyacentes a la barrera del túnel (magnetorresistencia gigante – sección 2.8.1). Este fenómeno se denomina magnetorresistencia de túnel o TMR por sus siglas en inglés [16]. Entre las memorias emergentes, se ha propuesto reemplazar la capa aislante por óxidos metálicos en las MRAM manteniendo la configuración de las capas ferromagnéticas, modifica la conducción eléctrica entre las capas ferromagnéticas proporcionando una válvula de espín [8].

A continuación, en las secciones 5.1 y 5.2 presentamos los resultados obtenidos para las películas y nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, respectivamente, de la funcionalización en memorias no volátiles.

5.1 Películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ para Memorias no Volátiles

En los últimos años el estudio de memorias resistivas RRAM basadas en óxidos metálicos, en especial TiO_2 , se ha incrementado debido su alta diferencia de resistencia entre el estado de alta resistencia (HRS) y el de baja resistencia (LRS) [17]. En la Figura 5.1 se presenta el reporte del número de publicaciones en los últimos 4 años sobre TiO_2 como RRAM [18]. Sin embargo, materiales semiconductores magnéticos diluidos no se han estudiado para aplicación en memorias no volátiles.

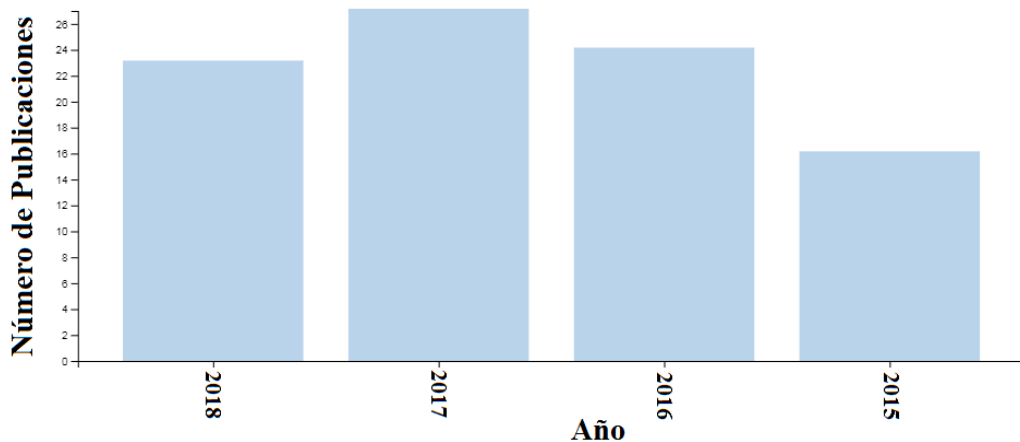


Figura 5. 1. Número de publicaciones en función del año de los reportes sobre TiO_2 como memoria RRAM [18].

Teniendo en cuenta las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, se realizaron medidas de I-V a las películas en las que se varió la concentración de Co utilizando como electrodo inferior el sustrato de titanio, mientras que el electrodo superior fue de oro (ver Figura 5.2).

En la Figura 5.2 se presenta el esquema de la configuración utilizada para las medidas I-V, donde los *insets* muestran la superficie característica de la película (de acuerdo a las

medidas de HR-SEM – sección 4.3) y las curvas I-V para 20 ciclos en un rango de -3V a 3V para la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$, $T_s = \text{amb}$, $T_{\text{rec}} = 200^\circ\text{C}$ y $t = 30 \text{ min}$.

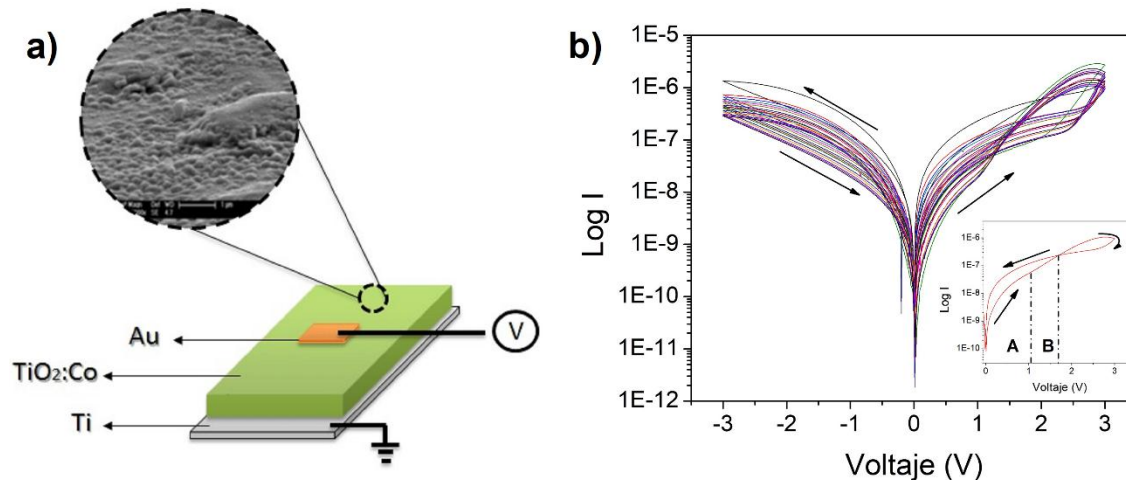


Figura 5. 2. a) Esquema de la memoria no volátil de Au/ $\text{TiO}_2:\text{Co}$ /Ti. *Inset* muestra la superficie de la película. **b)** las curvas I-V donde el *inset* muestra el sentido en la variación del voltaje.

La curva log I-V se encuentra realizada bajo un barrido continuo de voltaje en un rango de -3 a 3V con una secuencia de $0 \rightarrow 3V \rightarrow 0 \rightarrow -3V \rightarrow 0$ repetida 20 veces (Figura 5.2b), donde se puede observar un aumento considerable de la corriente medida alrededor de 2.8 V (es decir, el proceso de electroformación). Por lo que la película de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$ pasa de un estado de la alta resistencia (HRS) a un estado de baja resistencia (LRS) en el rango de voltajes positivos, y la conmutación de resistencia reversible se realizaría después del proceso de electroformación [17]. Por lo tanto, tendremos una conmutación resistiva bipolar donde el SET ocurre en la región de voltaje positivo y el RESET en la región contraria, manteniéndose durante los diferentes ciclos realizados y con la característica de una memoria de acceso aleatorio resistiva - RRAM.

Esto proyecta la implementación de los semiconductores magnéticos diluidos basados en óxidos metálicos como materiales promisorios para el desarrollo de sistemas RRAM de baja potencia y consumo energético.

Como la conducción en memorias RRAM se basan en la formación de filamentos conductores por vacancia de oxígeno o a la presencia de átomos metálicos como impurezas [8,12], se debe tener en cuenta que esta formación tiene varias teorías. Entre las más reportadas se encuentra la formación del filamento por vacancias de oxígeno debido a que con el voltaje inicial, se crea una ruptura del dieléctrico, donde los átomos de O se separan de la red y comienzan un movimiento en la forma de O^{2-} hacia el ánodo, que se ve favorecido si el ánodo es un metal noble, ya que, en la interfaz entre el óxido metálico y el contacto se genera un “repositorio” de oxígeno separado de la red. Por lo tanto, este modelo se dice que es un proceso *redox*, es decir, de óxido-reducción debido al voltaje aplicado.

En comparación, el filamento formado por el mecanismo de puente conductor CBRAM, está basado en la conformación de dos estados, uno de encendido u “on” en el que se aplica un potencial en el ánodo oxidable que provoca una reacción *redox* que impulsa los iones del otro electrodo, generando zonas ricas en metales que forman un puente conductor entre ambos electrodos. El otro estado se le llama de apagado u “off” el cual consiste en aplicar un voltaje opuesto, eliminando los iones metálicos y borrando el puente conductor [19].

Teniendo en cuenta los resultados de las medidas de caracterización de las películas de TiO₂:Co y en especial las propiedades estructurales del TiO₂, en contraste, se establece que la formación del filamento no es debido a ninguna de los dos modos de conducción asociados a procesos *redox*; basados en que el TiO₂ aun siendo amorfo, es una estructura muy estable químicamente, ya que el Ti es ávido de oxígeno desde temperatura ambiente [20-22], por lo que una redacción *redox* es difícil lograrla después de la conformación del TiO₂. Sin embargo, las vacancias de oxígeno dentro de las películas (sección 4.1 de la caracterización estructural), generan una distribución de los electrones de la red que, al aplicar el voltaje al electrodo de oro, rompe el dieléctrico y se inicia la formación del filamento. Este proceso se ve ayudado por la presencia de los iones de Co distribuidos aleatoriamente en la matriz de TiO₂ generando una conducción en estas regiones.

A diferencia de los modelos reportados en la literatura que basan las propiedades de conducción en la difusión de iones de O²⁻, el alineamiento de las vacancias de O y los procesos *redox*, el modelo propuesto en esta tesis establece una reorientación de cargas debido a las vacancias de O que se alinean y reorienta con el voltaje aplicado. Esto está fundamentado en que la redistribución de cargas en el material dadas las vacancias de O resulta ser más probable que la difusión de iones de O²⁻ a través del mismo, ya que el potencial químico del TiO₂ es $\mu_{Ti} + 2\mu_O = \mu_{TiO_2} = -9.756 \text{ eV}$ que muestra su gran estabilidad termodinámica, que al tener vacancias de oxígeno puede variar entre -1.72 eV y -4.02 eV [23]. En este sentido, realizar un proceso *redox* y la difusión de los iones de O²⁻ requiere una gran cantidad de energía para desestabilizar la molécula y generar la movilidad de los iones de O²⁻ dentro de la red al imponer la diferencia de potencial.

Adicionalmente, desde un punto de vista termodinámico, fue posible determinar la energía de Gibbs que también evidencia la condición de equilibrio y la energía necesaria para generar un cambio de fase, y por tanto una distorsión o desprendimiento de iones de la molécula de TiO₂ para alcanzar dicho equilibrio. La energía de Gibbs está dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Donde H es la entalpía y S es la entropía.

Teniendo en cuenta que las medidas se realizaron a temperatura ambiente y presión constante, el último término de la ecuación 1 es despreciable, mientras que la entalpía se ve modificada por la baja dimensionalidad de las muestras, siendo descrita por [24]:

$$\Delta G = \Delta H_{amorfo} + \gamma \cdot A \quad (2)$$

con $\Delta H_{amorfo} = 24.25 \text{ kJ/mol}$ la entalpía del TiO₂ amorfo que puede cambiar de fase a un estado cristalino, $\gamma = 2.2 \pm 0.2 \text{ J/m}^2$ la entalpía superficial de las nanoestructuras de TiO₂ en fase rutilo [24], y A es el área superficial de los cristalitos de la película [24,25], que para este caso es de $4.35 \pm 0.03 \text{ nm}$ (de acuerdo a las medidas de microdifracción sección 4.1). Entonces, la energía de Gibbs para las películas de TiO₂:Co fabricadas a temperatura de sustrato ambiente, están dadas por:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 24.25 \text{ kJ/mol} + 2.2 \pm 0.2 \text{ J/m}^2 \cdot 7.394 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol} \\ &= 1.869 \times 10^2 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (3)$$

En consecuencia, se requiere una energía superior a $1.869 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ para ocasionar una transformación de fase o desestabilizar las moléculas de TiO₂ que permita la movilidad y difusión de los iones de O^{2-} en el material. Esto dificultaría la formación del filamento conductor en contraposición con lo reportado por algunos autores, al aplicar voltajes ente -1.5 y 1.5 V [8,12], o mayores a 2 V como los voltajes aplicados en las curvas I-V realizadas en esta tesis. Lo anterior también demuestra la dificultad en la cristalización de las películas delgadas cuando no se utilizan sustratos orientados y temperaturas de recocido superiores a 800°C durante tiempos prolongados (> 9 horas) [26], como se evidencia en la sección 4.1.

Por lo tanto, se propone la contribución de dos modos de conducción en la formación de los filamentos debido a la orientación de los electrones de la red por las vacancias de O y la presencia del Co aleatorio en la muestra. En la Figura 5.2b se definen regiones de la curva con las letras **A** y **B** caracterizadas por el comportamiento de la resistencia del material para ciertos valores del voltaje aplicado. Al observar la región **A** de la Figura 5.2b comprendida entre 0 y ~1V, el proceso resistivo inicial (alta resistencia) es debido a la contribución de los portadores de carga dados por las impurezas de Co; cuando se genera el cambio abrupto de la resistividad; evidenciado en la inflexión de la curva alrededor de 1 V donde la corriente se incrementa y se rompe el dieléctrico, corresponde a la formación del filamento asociado a la contribución de los electrones de las vacancias de oxígeno (región **B**). Cuando se invierte el voltaje pasando de $3V \rightarrow 0$, se observa la formación de un halo o cruce en el SET de la histéresis de la curva I-V (*inset* Figura 5.2b), asociada a la estabilidad del filamento conductor donde ambos portadores de carga participan del proceso.

En las regiones de voltaje negativo la resistencia pasa de baja a alta (RESET), establecido el filamento conductor, sin cambios abruptos ni la presencia del halo característico de la región de voltaje positivo. Lo que está asociado a la reorientación del filamento sin la destrucción o deformación del mismo. Adicionalmente, es posible observar un corrimiento de la histéresis y un ensanchamiento del halo, generado por la estabilización del filamento conductor.

De igual forma, en la Figura 5.3 se presentan las curvas de I-V para las películas de TiO₂:Co con concentraciones de Co de 17% y 21%, donde se observa un cambio en el

comportamiento resistivo del material, asociado a la contribución mayoritaria de los iones de Co.

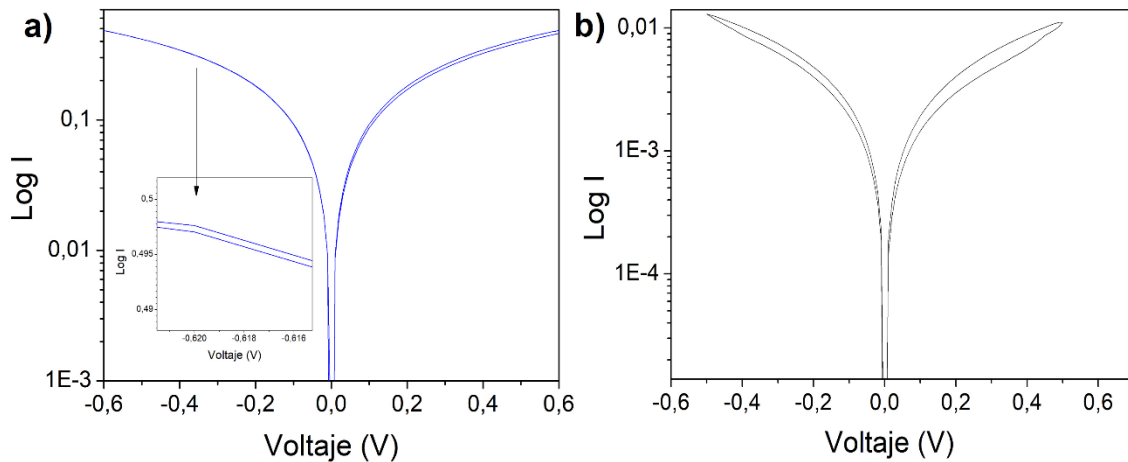


Figura 5. 3. Curvas I-V de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con **a)** $C_{\text{Co}} = 17\%$ donde el *inset* muestra la histéresis en voltajes negativos, y **b)** con $C_{\text{Co}} = 21\%$.

Cuando la concentración de Co es mayor a 12%, los iones de Co contribuyen mayoritariamente en la formación del filamento conductor, por lo que no se observa la formación del halo en la histéresis. En estas muestras se presenta la formación de un filamento estable con un comportamiento bipolar, debido al paso de un estado de alta resistencia a uno bajo (SET) a voltajes positivos, mientras que del estado de baja resistencia a alta (RESET) ocurre en voltajes negativos (Figura 5.3), al igual que en la muestra con $C_{\text{Co}} = 12\%$.

En la Figura 5.3a se observa el cambio en la resistencia de la película de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$ al aplicarle un ciclo de -3V a 3V donde la histéresis es mucho menor que la observada en la Figura 5.3b en la que la película tiene una $C_{\text{Co}} = 21\%$, y en la que se necesitó menor energía para generar la formación del estado de SET y RESET (un ciclo de -0.5V a 0.5V).

Por tanto, fue posible establecer una posible explicación a los mecanismos de transporte que dan lugar a los estados de SET y RESET en las películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ y la formación del filamento conductor, teniendo en cuenta la estabilidad química del TiO_2 y la presencia del Co de forma aleatoria, a diferencia de lo planteado por los autores. Estos resultados evidencian el potencial de las películas de semiconductores magnéticos diluidos basados en óxidos metálicos para la aplicación como memorias resistivas no volátiles.

5.2 RRAMs Basadas en Nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$

La construcción de memorias no volátiles se ha basado en películas delgadas, donde condiciones como el espesor del material, la estructura cristalina y el método de depósito son parámetros importantes que afectan la formación del filamento conductor, ya que la frontera de grano dentro del material ayuda a la formación de éste [8].

En esta sección se presentan las curvas I-V de nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde se evidencia la potencialidad de éstas nanoestructuras en la fabricación de memorias no volátiles RRAM. En la Figura 5.4 se presentan las curvas I-V para diferentes ciclos de voltajes de nanotubos fabricados con un espesor de 542.17 ± 25.8 nm (*Inset* Figura 5.4a) con voltaje alternante de 80 V durante 1 min seguido por un voltaje de 20 V por 5 min, durante un período de 12 min.

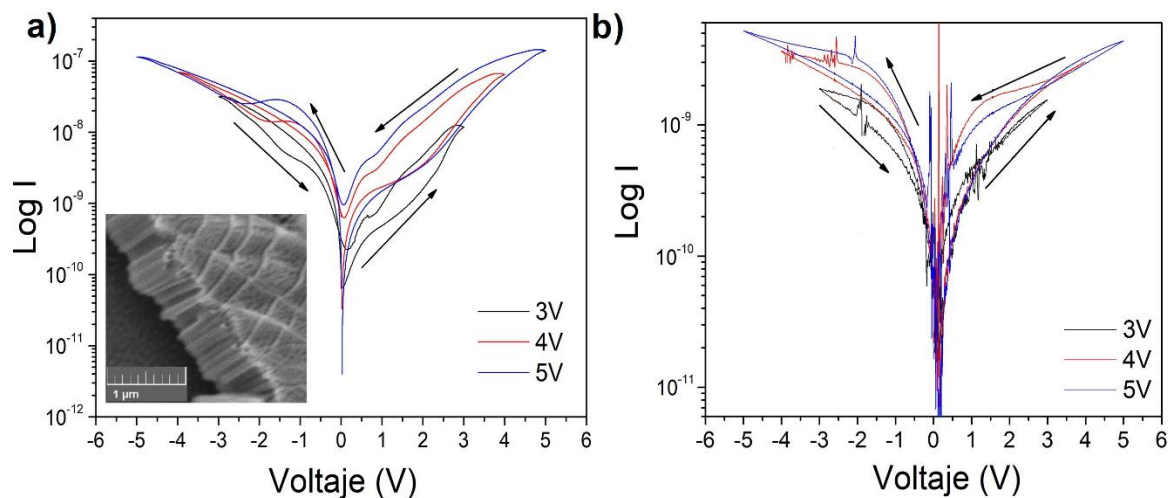


Figura 5. 4. Conmutación resistiva en las curvas I–V de nanotubos de a) TiO_2 y b) $\text{TiO}_2:\text{Co}$.

Al igual que en las películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$, los nanotubos tienen un electrodo inferior de Ti y un electrodo superior de Au. En el caso de nanotubos de TiO_2 (Figura 5.4a) se puede observar una conmutación resistiva en la que pasamos de una alta resistencia a una baja, asociada al estado SET en voltajes positivos, mientras que en voltajes negativos se encuentra el estado RESET.

Para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ (Figura 5.4b) se puede observar igualmente los estados de SET y RESET en las misma polaridades que en los nanotubos de TiO_2 , sin embargo, se observa el halo en la histéresis asociado a los dos mecanismos de transporte: vacancias de oxígeno y los iones de Co.

Por lo tanto, los nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ presentan una conmutación resistiva bipolar, en la que la variación del voltaje aplicado no modifica el comportamiento de la histéresis y evidencia la excelente estabilidad de la misma.

En la actualidad no existen aún estudios en nanoestructuras como los nanotubos que expliquen la conductividad o su implementación con memorias no volátiles. Teniendo en cuenta el mecanismo de conducción y formación del filamento observado en las películas, en la Figura 5.5 se presenta un modelo esquemático del mecanismo de conmutación resistiva en óxidos metálicos RRAM basados en nanotubos.

Este modelo se basa en el conocimiento de que los nanotubos fabricados por anodizado electroquímico, están caracterizados por tener una fracción amorfa con vacancias en oxígeno (sección 4.2 y [21,22]), lo que favorece la formación de los filamentos en los nanotubos direccionado por las paredes de los mismos, debido a la direccionalidad y los bordes de pared.

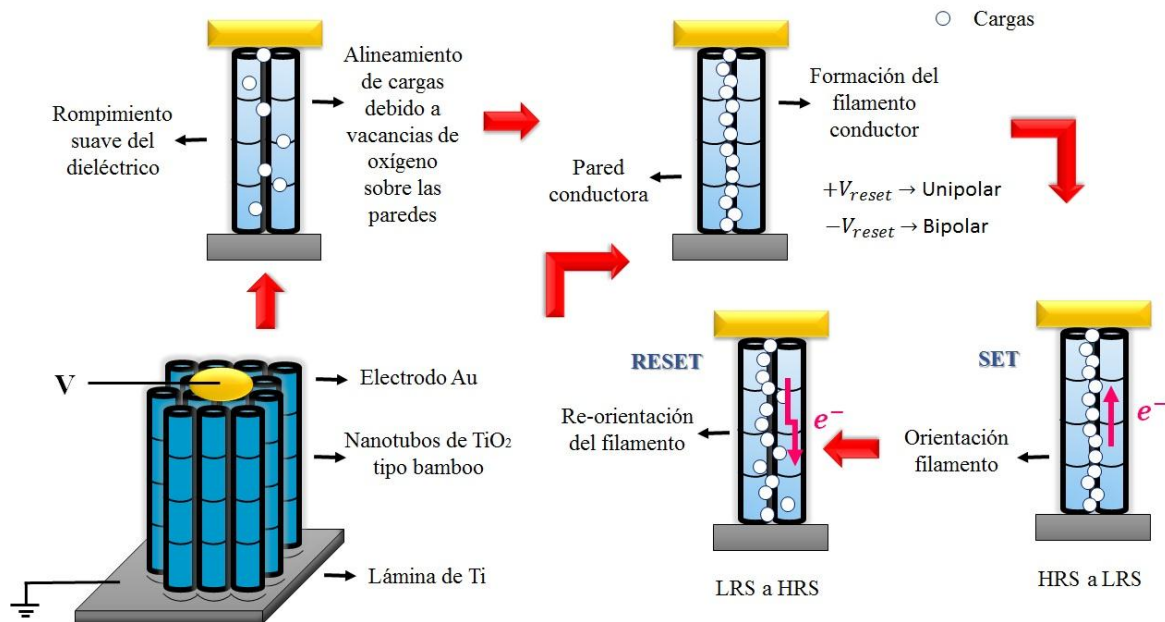


Figura 5. 5. Modelo esquemático de la formación de los filamentos conductores en los mecanismos de conmutación resistiva en un óxido metálico RRAM basado en nanotubos.

El cambio en la conmutación al pasar de un estado de alta resistencia (HRS) a una baja resistencia (LRS) en la región del SET, está asociado a la orientación del filamento debido a la ruptura suave del dieléctrico; cuando pasa el cambio de una baja resistencia a una alta resistencia (RESET) en voltajes negativos, se genera una re-orientación del filamento (Figura 5.5). Este proceso se repite durante la aplicación del voltaje aplicado, lo cual se observa en la Figura 5.6.

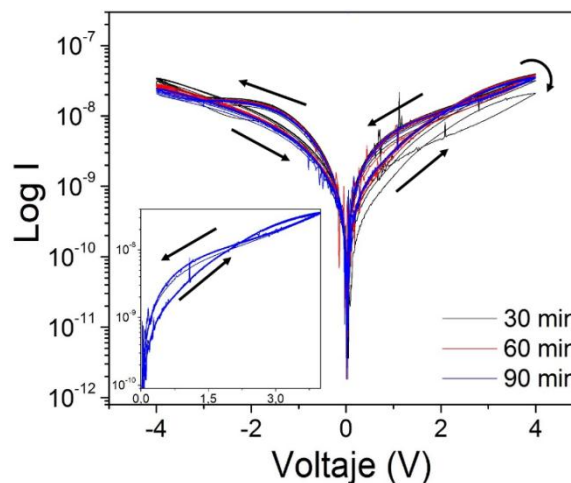


Figura 5. 6. Curvas I-V para diferentes ciclos de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ donde el *inset* muestra el sentido en la variación del voltaje.

En la Figura 5.6 se presentan los ciclos realizados continuamente durante 30 min, 60 min y 90 min para los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$, donde se observa la formación del halo característico de la matriz de TiO_2 dopada con Co de las películas delgadas. En este caso, el halo se presenta en los valores positivos y negativos del voltaje aplicado. Esto está asociado a que las fronteras de las paredes de los nanotubos favorecen la orientación y formación de los filamentos conductores, donde ambos tipos de portadores de carga (vacancias de oxígeno e impurezas de Co) contribuyen a la corriente.

Por lo tanto, en esta sección se demostró la viabilidad en la construcción de memorias RRAM basadas en nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$ como DMS, en los que la formación del filamento conductor se ve favorecida por las fronteras de pared y la contribución de los dos tipos de portadores de carga.

5.3 Perspectivas: Comportamiento Magnético en RRAMs Basadas en DMS

Al considerar el comportamiento magnético observado en el DMS basado en $\text{TiO}_2:\text{Co}$ en ambos tipos de nanoestructuras (película delgada y nanotubos, secciones 4.7 y 4.8), y la variación del comportamiento de la resistencia debido a la contribución de las vacancias de oxígeno y el aporte de los iones de Co, se exploró el efecto de un campo magnético aplicado sobre la resistencia del material evidenciando posibles mecanismos de magnetotransporte que pueden favorecer el desarrollo de memorias no volátiles resistivas y magnéticas, que se ha decidido llamar M-RRAM – *Magnetic-Resistive Random Access Memories*.

En la Figura 5.7 se presentan las curvas I-V de las bicapas de Co/TiO_2 con $T_s = \text{amb}$ al que se le impuso un campo de aproximadamente 700 Oe durante la aplicación del voltaje.

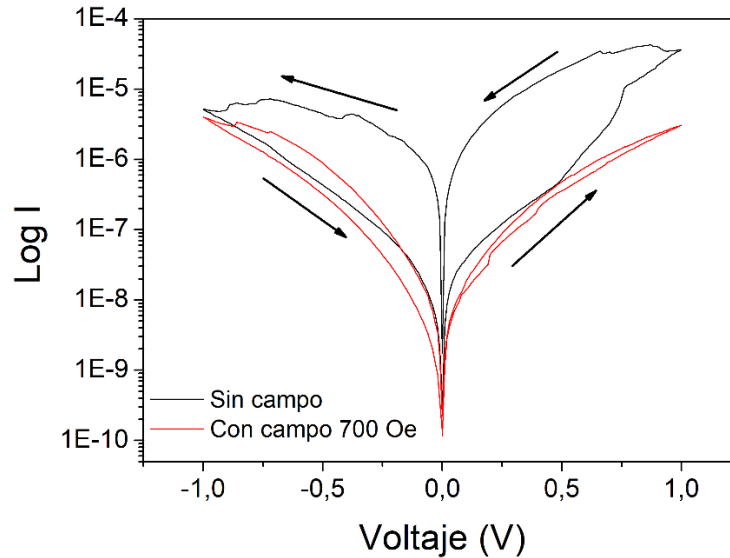


Figura 5. 7. Curvas I-V de la bicapa de Co/TiO₂ con y sin campo aplicado.

Se puede observar en la Figura 5.7 una modificación fuerte de la histéresis de las curvas I-V al aplicarle un campo externo a la muestra, evidenciado en una disminución de la misma, manteniendo los estados de SET y RESET al igual que en las películas de TiO₂:Co y asociado a un comportamiento bipolar.

Además, se observa que la amplitud de la curva de histéresis, que indica la cantidad de potencia consumida en el proceso, es claramente afectada por la imposición del campo magnético. Esta reducción indica que la imposición del campo favorece el transporte de los portadores de carga y establece un corrimiento a menores valores de voltaje aplicado, necesario para establecer el cambio de alta a baja resistividad. En este caso, los valores del cambio de HRS a LRS sin campo aplicado están ~ 0.76 V, mientras que al aplicarle el campo estos cambios ocurren ~ 0.18 V. Por lo tanto, tendremos un material promisorio para la fabricación de una memoria M-RRAM que consume menor energía que el TiO₂ convencional de una RRAM.

Por otro lado, se estudió como la variación del campo aplicado puede modificar los estados de alta y baja resistencia dentro material, lo que permitiría evidenciar dos mecanismos de escritura y lectura en las bicapas de Co/TiO₂. En la Figura 5.8 se muestra la curva de I-V para la bicapa de Co/TiO₂ con $T_s = \text{amb}$ donde se aplicó un campo variable de 0 Oe a 700 Oe durante la aplicación del voltaje.

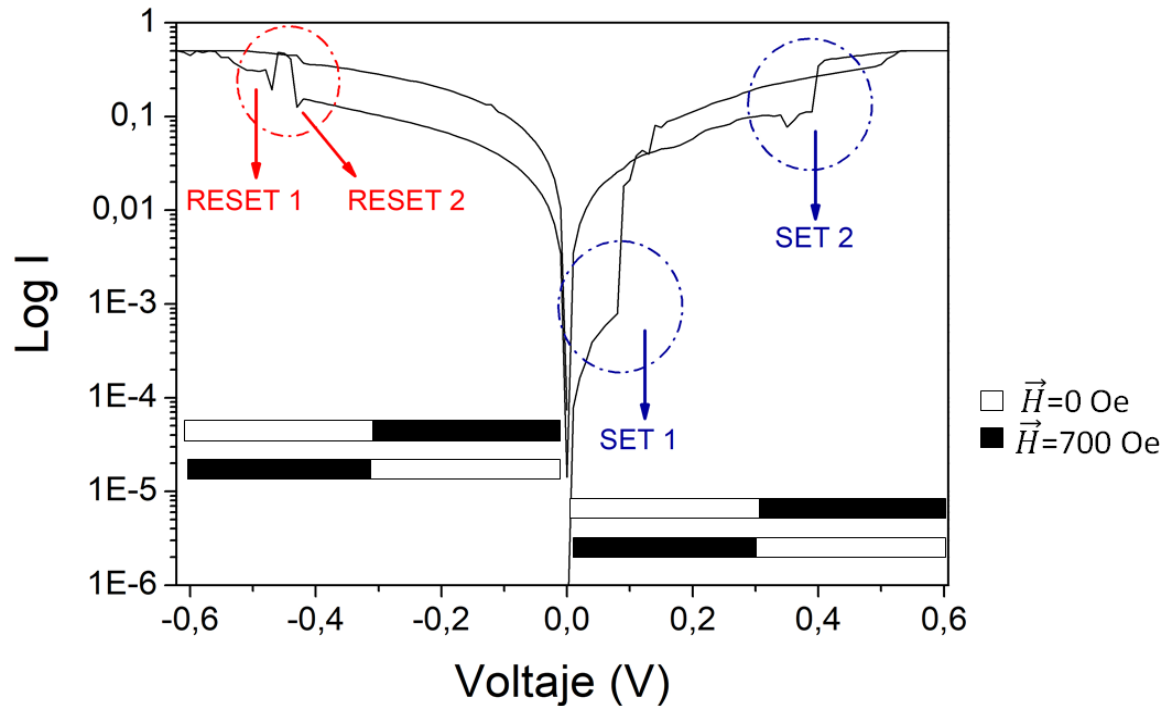


Figura 5. 8. Curvas I-V de la bicapa de Co/TiO_2 con campo variable aplicado.

En la Figura 5.8 se puede observar que en las regiones donde se aplicó el campo, se generó un cambio en la resistencia del material produciendo la formación de dos SETs en la región de voltaje positivo, mientras que en el voltaje negativo se generan dos RESETS. Este comportamiento evidencia un efecto magnetorresistivo en el material que contribuye en los cambios de resistencia y permite la modificación de los mismos al aplicarle un campo magnético externo.

En comparación, en la Figura 5.9 se presentan las curvas I-V de los nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de voltaje alternante y con espesor de 542.17 ± 25.8 nm a los que se les realizó 6 ciclos con campo constante y con campo variable aplicado.

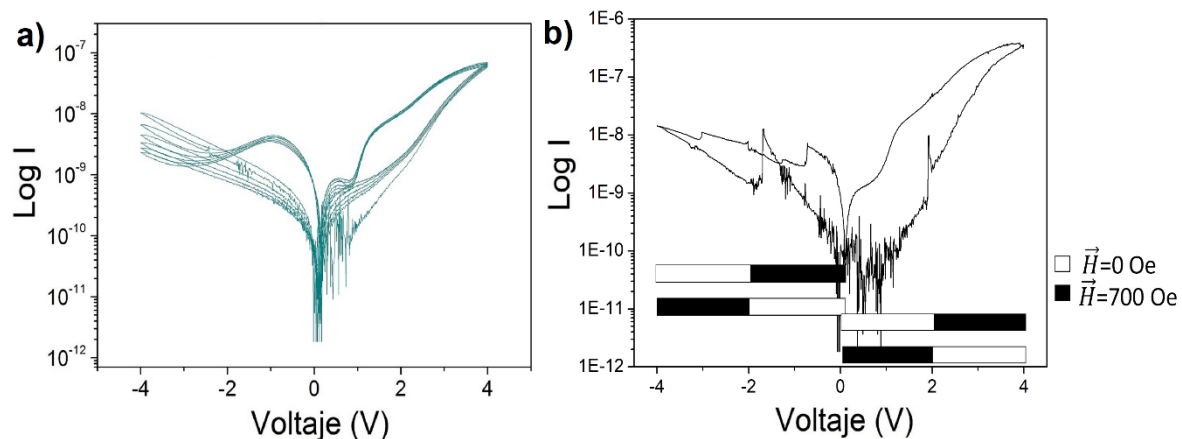


Figura 5. 9. Curvas I-V de nanotubos de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ de a) 6 ciclos con campo aplicado y b) con campo alternante.

Al igual que en el caso de las bicapas, se puede observar que el campo magnético genera cambios en la resistividad modificando las regiones donde aparecen los estados de SET y RESET.

En este capítulo se exploraron las propiedades eléctricas de sistemas RRAM basados en películas y nanotubos de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Co}$. Se evidenció cambios en la resistencia del material que demuestran su potencialidad como compuestos promisorios para memorias no volátiles resistivas. Las propiedades de transporte fueron establecidas con un modelo que involucra la formación de los filamentos conductores basados en la orientación de los electrones en la red, debido a las vacancias de oxígeno dentro del material, y la contribución de los portadores de carga dados por los iones de Co distribuidos aleatoriamente en la matriz semiconductor. Este modelo se estableció basado en los resultados experimentales de la caracterización estructural del material (sección 4.1 y 4.2) donde se establece la estabilidad química del TiO_2 y la presencia de las vacancias de oxígeno, que permitió explicar el comportamiento del mismo y su funcionalización como RRAMs basados en DMS.

En contraste, el modelo planteado por otros autores en los que el proceso *redox* gobierna la formación de los filamentos conductores [8], no es viable, ya que la constitución de los polimorfos de TiO_2 genera enlaces estables químicamente desde temperatura ambiente [20,21,27], lo que dificulta las reacciones *redox* y no permitiría la movilidad de iones de O^{2-} en la red.

Finalmente, se establece que las propiedades de transporte asociadas a los dos portadores de carga, pueden verse afectados por un campo magnético externo y producir cambios en la potencia, en los estados de SET y RESET del sistema. Este fenómeno puede contribuir a una disminución en el consumo de energía de los dispositivos y ampliar la capacidad de almacenamiento en memorias no volátiles. A estos sistemas basados en estas dos nanoestructuras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ como DMS, se denominaron M-RRAM – *Magnetic-Resistive Random Access Memories*.

Bibliografía

- [1] Telek, P., Hasenöhr, S., Šoltýs, J., Vávra, I., Držík, M., Novák, J. Design, preparation and properties of spin-LED structures based on InMnAs. IEEE. Article number 5666329, p.p 175-178, (2010).
- [2] Jorge Franco, Educación y tecnología: solución radical, Siglo XXI Editores S.A, México, ISBN 978-607-3-00013-0, (2008).
- [3] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, J. Wunderlich, Antiferromagnetic spintronics, Nature Nanotechnology, Vol. 11, pp. 231-241, (2016).
- [4] Albert Fert, Acto de Investidura del Grado de Doctor Honoris Causa, Prensas Universitaria de Zaragoza, España, ISBN 978-84-92774-33-3, (2009).
- [5] Pierre Camille Lacaze, Jean-Christophe Lacroix, Non-Volatile Memory, Wiley,UK, ISBN 978-1-84821-623-5, (2014).
- [6] B. J. Zhu, Magnetoresistive random access memory: the path to competitiveness and scalability, Proceedings of the IEEE, Vol. 96, pp. 1786–1798, (2008).
- [7] H.-S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, K. E. Goodson, Phase change memory, Proceedings of the IEEE, Vol. 98, pp. 2201–2227, (2010).
- [8] Shimeng Yu, Resistive random access memory (RRAM) from devices to array architectures, Morgan & Claupool Publisher, ISBN 978-16-27059-29-9, (2016).
- [9] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi, B. H. Park, Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films, Applied Physics Letters, Vol. 85, pp. 5655–5657, (2004).
- [10] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic-layer deposition, Journal of Applied Physics, Vol. 98, pp. 033715, (2005).
- [11] A. Chen, S. Haddad, Y. J. Wu, T. Fang, Z. Lan, S. Avanzino, M. Buynoski, M. Rathor, W. D. Cai, N. Tripsas, C. Bill, M. Vanbuskirk, M. Taguchi, Non-volatile resistive switching for advanced memory applications, IEEE International Electron Devices Meeting, (2005).
- [12] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, M. N. Kozicki, Electrochemical metallization memories fundamentals, applications and prospect, Nanotechnology, Vol. 22, pp. 254003, (2011).
- [13] N. Xu, L. Liu, X. Sun, X. Liu, D. Han, Y. Wang, R. Han, J. Kang, B. Yu, Characteristic and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memory, Applied Physics Letters, Vol. 92, pp. 232112, (2018).
- [14] An Chen, A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications, Solid State Electronics, Vol. 125, pp. 25-38, (2016).
- [15] H.S.P. Wong, H. Y. Lee, S. Yu, Y. S. Chen, Y. Wu, P. S. Chen, B. Lee, F. T. Chen, M. J. Tsai, Metal-oxide RRAM, Proceeding of the IEEE, Vol. 100, pp. 1951-1970, (2012).
- [16] Seungbum Hong, Orlando Auciello, Dirk Wouters, Emerging Non-Volatile Memories, Springer, USA, ISBN 978-1-4899-7536-2, (2014).

- [17] Shi-Xiang Chen, Sheng-Po Chang, Shouu-Jinn Chang, Wei-Kang Hsieh, and Cheng-Han Lin, Highly Stable Ultrathin TiO₂ Based Resistive Random Access Memory with Low Operation Voltage, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 7, pp. Q3183-Q3188, (2018).
- [18] http://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=6CRrcU2hlkdetVQoi8B&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true (consultado el 22 de enero de 2019).
- [19] M. Kund, G. Beitel, C.-U. Pinnow, T. Rohr, J. Schumann, R. Symanczyk, K. Ufert, G. Muller, Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20nm, *IEEE International Electron Devices Meeting*, (2005).
- [20] C.N.R. Rao, G. V. Subba Rao, *Transition Metal Oxides - Crystal chemistry, phase transition and related aspects*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Michigan (1974).
- [21] Heiddy Paola Quiroz Gaitán, Tesis de Maestría: “Preparación y Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Morfológicas de Nanotubos de TiO₂ para su Aplicación en Sensores Ópticos”, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, (2014).
- [22] Heiddy P. Quiroz, A. Dussan, Synthesis of self-organized TiO₂ nanotube arrays: Microstructural, stereoscopic, and topographic studies, *Journal of Applied Physics*, Vol. 120, pp. 051703, (2016).
- [23] Adisak Boonchun, Pakpoom Reunchan, Naoto Umezawa, Energetics of native defects in anatase TiO₂: A hybrid density functional study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, pp. 30040-30046, (2016).
- [24] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, Energetics of nanocrystalline TiO₂, *PNAS*, Vol. 99, pp. 6476–6481, (2002).
- [25] O.V. Almjasheva, Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO₂-H₂O system, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, Vol.7, pp. 1031–1049, (2016).
- [26] G.C. Han, Y.H. Wu, M. Tay, K.B. Li, Z.B. Guo, T.C. Chon, Epitaxial growth of ferromagnetic Co:TiO₂ thin films by co-sputtering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 268, pp. 159–164, (2004).
- [27] Raymond Chang, *Química*, McGraw-Hill, New York, (2010).

6. Conclusiones y Perspectivas

6.1 Conclusiones

Nanotubos, multicapas y películas delgadas de TiO₂:Co fueron fabricados a partir del método de anodizado electroquímico y DC “*Magnetron co-sputtering*”, respectivamente. Estas nanoestructuras presentaron características de un semiconductor magnético diluido basado en óxidos metálicos. Teniendo en cuenta los parámetros de síntesis, como la temperatura de sustrato, tipo de sustrato (Obleas de Si, GaAs, láminas de titanio, vidrio, PET) y recocido *in situ*, se evidenció que éstos no afectan la estructura cristalina de las películas, pero contribuyen fuertemente a la difusión del Co dentro de la matriz semiconductora de TiO₂.

Para la fabricación de las películas delgadas y multicapas de TiO₂:Co se variaron parámetros de síntesis como tiempo de depósito, potencia del blanco de Co, temperatura de sustrato y recocido, que afectaron las propiedades físicas de las muestras. En contraste, para los nanotubos de TiO₂:Co se implementaron dos protocolos de formación en los que se depositó el Co por “*sputtering*” antes y después del anodizado, para evidenciar la difusión del mismo. Estos métodos de fabricación, permitieron sintetizar el TiO₂:Co con diferentes nanoestructuras como un semiconductor magnético diluido (DMS).

El estudio de las propiedades estructurales evidenció la formación de diferentes polimorfos de TiO₂ (rutilo y anatasa) embebidos en una formación amorfa, como matriz semiconductora. Estas cristalizaciones localizadas de anatasa y rutilo están asociadas a la temperatura utilizada durante la fabricación, los sustratos y el método de síntesis: utilizando la técnica de “*co-sputtering*” predomina la formación de rutilo, mientras que por anodizado electroquímico predomina la formación de anatasa. Adicionalmente, no se observó la formación de cristales de Co dentro de las películas delgadas ni en los nanotubos de TiO₂:Co fabricados por anodización de una lámina de Co/Ti. A partir de las técnicas de caracterización XRD, μ XRD, Raman, IR, AES, RBS y XPS fue posible determinar la difusión del Co dentro de la matriz semiconductora sin formar *clusters* o cristales, lo que corrobora la formación de un DMS. En concordancia, la difusión del Co se ve favorecida debido a que las excitaciones térmicas incrementan la movilidad de los octaedros de TiO₂ y reducen su distorsión al buscar un compuesto termodinámicamente más estable.

De acuerdo a los parámetros de síntesis y la técnica de fabricación, la morfología y topografía de las nanoestructuras es modificada. Las películas delgadas presentaron la formación de pequeños granos en la superficie que no correspondían a *cluster* magnéticos, de acuerdo a las medidas de MFM. Esto corrobora la difusión del Co y la ausencia de dominios magnéticos en la superficie de las películas. En el caso de los nanotubos se evidenció una mayor difusión del Co dentro de la matriz de TiO₂ cuando se anodiza una lámina de Co/Ti. Teniendo en cuenta las medidas de TEM y EDXS realizadas a los nanotubos anodizados utilizando una lámina de Co/Ti fabricados con 0.25% NH₄F, fue

posible evidenciar que el Co no se localizó dentro de los nanotubos como nanopartículas o cristales, sino que se encontró en las paredes. Esto se asoció a la formación de los complejos $[TiF_6]^{2-}$ y $[CoF_6]^{3-}$ durante la reacción que explica el aumento del ataque químico sobre las láminas y la difusión del Co dentro de las paredes durante la fabricación de los nanotubos. Este mecanismo de fabricación de nanotubos, la formación de los complejos en la solución y el método de relajación de voltaje alternante, permitió la fabricación de nanotubos de $TiO_2:Co$.

Para determinar las propiedades ópticas de las nanoestructuras de $TiO_2:Co$, se utilizaron medidas de transmitancia espectral y reflectancia. Para las películas delgadas se utilizó la ley de Beer para determinar el “*gap*” considerando un ordenamiento de corto rango de la estructura cristalina, debido a la fracción amorfa observada en los patrones de XRD. Sin embargo, se evidenció que la presencia del rutilo como la fase predominante en las películas afecta las propiedades ópticas de las mismas, presentando un “*gap*” directo con valores mayores a los reportados en la literatura debido a la contribución del TiO_2 amorfo. En el caso de los nanotubos, la concentración de Co ($< 10\%$) fue suficiente para modificar el “*gap*” y las propiedades ópticas, corriendo la región de absorción hacia el visible. Para los nanotubos la fase predominante es la anatasa, por lo que el “*gap*” fue indirecto con un valor alrededor de 3.5 eV, calculado utilizando el modelo de Kubelka-Munk.

Por otra parte, las nanoestructuras de $TiO_2:Co$ presentaron un comportamiento similar a un material ferromagnético, caracterizado por mostrar una curva de histéresis sin la presencia de dominios magnéticos. Este comportamiento se evidenció en las películas delgadas y los nanotubos $TiO_2:Co$ a través de las medidas de magnetización en función del campo aplicado. Sin embargo, la variación de la magnetización cuando la temperatura aumentó presentó un comportamiento similar a un paramagnético pero que no cumple la ley de Curie-Weiss. Teniendo en cuenta estos resultados de las propiedades magnéticas, se planteó un modelo basado en la interacción dipolar entre los iones de Co y una interacción de super-intercambio asociada a la hibridación sp^3d^2 del enlace Co-O dentro de una interacción de intercambio efectiva (interacción de intercambio (J_{pd}) y super-intercambio (W_{pd}) unidas). Este modelo permitió evidenciar que la interacción entre los iones de Co localizados aleatoriamente dentro de la matriz semiconductor de TiO_2 , esta intermediada por los oxígenos de la red (super-intercambio), y que presentan una curva de histéresis con una alta magnetización remanente y un bajo campo coercitivo. Esto está de acuerdo con la formación de un DMS y su potencial aplicación en la espintrónica.

Adicionalmente, se realizaron medidas de resistencia en función de la temperatura y del campo magnético aplicado (magneto-resistencia) que permitieron estudiar las propiedades de transporte y magnéticas de las películas de $TiO_2:Co$. A través de esta caracterización se pudo evidenciar la presencia de cargas cuasi-libres y vacancias de oxígeno que afectan las propiedades de transporte y magneto-resistencia del compuesto. En este sentido, se determinó que el transporte que gobierna la conductividad en el rango de bajas temperaturas es el mecanismo “*hopping*” de rango variable (VRH), mientras que, en el rango de 250 K a 300 K se presentó la contribución de los portadores térmicamente estimulados y el incremento de la resistencia debido a la presencia de polarones eléctricos. Al realizar las medidas de magneto-resistencia se evidenció una fuerte contribución de la

magneto-resistencia anisotrópica y la formación de polarones magnéticos, manifestando magneto-resistencia gigante cuando el campo externo era aplicado perpendicular a la muestra y a temperatura ambiente.

Finalmente, se propone la funcionalización del material a partir del estudio de los mecanismos de transporte y la respuesta magnética de películas delgadas, multicapas y nanotubos de $\text{TiO}_2\text{:Co}$, para la construcción de dispositivos para el almacenamiento de información. Para esto, se estudiaron juntas tipo metal/ $\text{TiO}_2\text{:Co}$ /metal, en las que el contacto inferior fue Ti y el superior Au, configuración convencional de memorias resistivas no volátiles. Esta configuración presentó una respuesta de estado SET y RESET para todas las nanoestructuras asociada a la formación de filamentos conductores, cuya explicación se basa en la redistribución de cargas debido a la presencia de polarones y vacancias de oxígeno, en contraste al modelo de migración de oxígenos propuesta por otros autores. El modelo propuesto para esta aplicación, se basa en el cálculo de la energía de Gibbs para evidenciar que la migración de oxígeno para la formación del filamento es menos probable que la redistribución de cargas, debido a la estabilidad química del TiO_2 y la contribución del Co a la densidad de portadores. Además, la aplicación de un campo magnético externo permitió modificar los estados de SET y RESET a menor potencia, lo que contribuye a aumentar la capacidad de almacenamiento y la reducción en el consumo de energía de este tipo de dispositivos. Por lo tanto, las nanoestructuras magnéticas diluidas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ enfocadas para la construcción de memorias no-volátiles cuyos estados de resistencia al aplicarle un campo magnético externo, fueron denominadas M-RRAM – *Magnetic-Resistive Random Access Memories*.

6.2 Perspectivas

En este trabajo se presentó un amplio estudio de la síntesis y caracterización de las nanoestructuras de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ como un semiconductor magnético diluido implementando dos métodos de fabricación de bajo costo con respecto a otros métodos reportados en la literatura. También, se obtuvieron resultados que constituyen un aporte significativo al conocimiento de las propiedades físicas de compuestos DMS basados en óxidos metálicos y su implementación en dispositivos espintrónicos. Teniendo en cuenta los logros de este estudio y la potencialidad evidenciada como memoria resistiva-magnética, se proponen las siguientes perspectivas:

- Realizar más estudios de las propiedades resistivas de estas nanoestructuras, que permita establecer todos los mecanismos de los estados de SET y RESET para su aplicación en memorias no volátiles.
- Explorar otras aplicaciones del $\text{TiO}_2\text{:Co}$ como semiconductores magnéticos diluidos, en celdas solares, sensores ópticos, entre otros.
- Fabricar y diseñar la arquitectura electrónica que permita la obtención del prototipo o dispositivo de memoria no volátil, utilizando el $\text{TiO}_2\text{:Co}$ como la compuerta lógica.

- Estudiar el comportamiento de la Magnetización con respecto a la temperatura de estas nanoestructuras de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con el fin de lograr magnetizaciones remanentes mayores y mejorar la permanencia de la misma al incrementarse la temperatura.

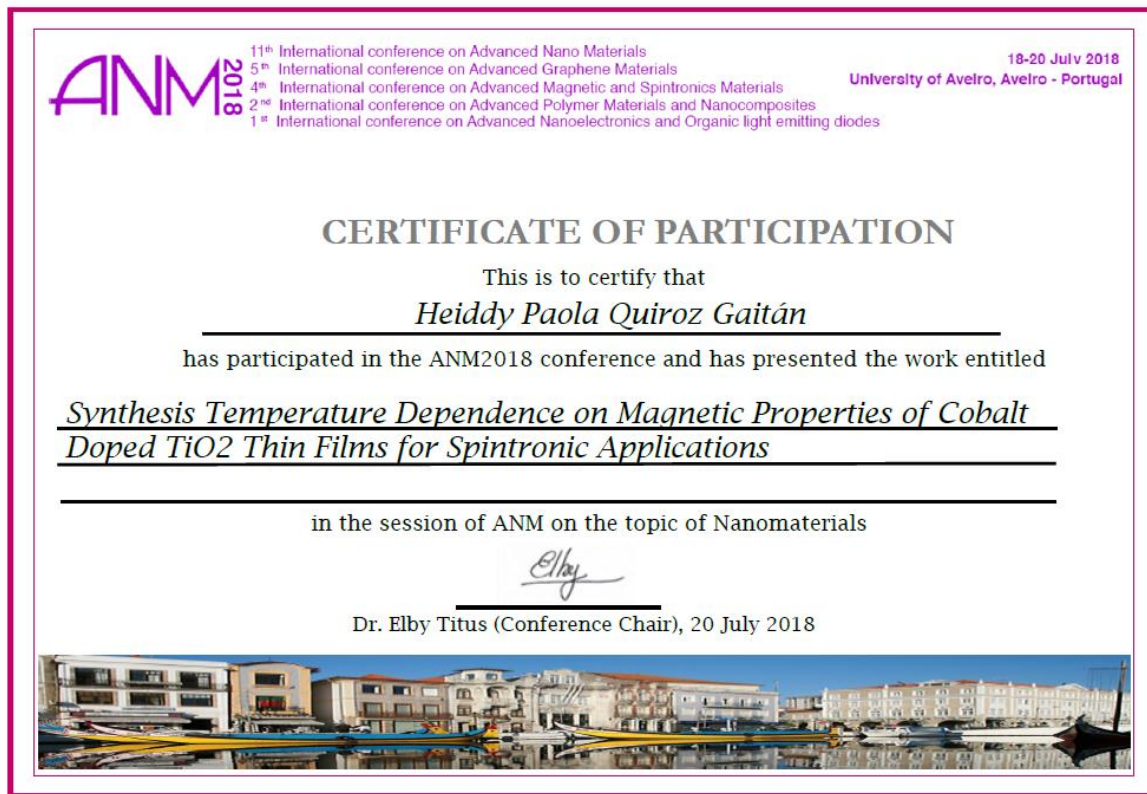
7. Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia a través de la beca de Asistente Docente y por COLCIENCIAS gracias a la Beca de Doctorados Nacionales

Convocatoria 727 de 2015. Agradecemos especialmente al profesor Juan Gabriel Ramírez de la Univesidad de los Andes por su colaboración e importantes aportes a este trabajo y a Edgar Felipe Galíndez Ruales por su apoyo en la parte computacional. Adicionalmente, un agradecimiento especial al profesor Miguel Manso Silván de la Universidad Autónoma de Madrid – España, por su colaboración en la realización de la pasantía, su apoyo en métodos complementarios de análisis y medidas.

8. Anexo A: Participaciones en eventos - reconocimientos

1. **11th International Conference on Advanced Nano Materials, 4th International Conference on Advanced Magnetic and Spintronic Materials (ANM 2018)** – Aveiro, Portugal del 18 al 20 de Julio del 2018 – Presentación POSTER.



2. **6th Nano Today Conference (2019)** – Lisboa, Portugal del 16 al 20 de Junio del 2019 – Presentación ORAL y POSTER. (Pendiente certificación atención evento próximo).
3. **69th Lindau Nobel Laureate Meeting (2019)** – Lindau, Alemania del 30 de Junio al 12 de Julio – Reconocimiento.



Asociación Columbus
114 rue du Rhône
Case Postale 3174
CH -1211 Geneve 3
Suisse

Dolly Montoya
Rectora
Universidad Nacional de Colombia

Ginebra, 1 de marzo de 2019

ASUNTO: ACEPTACION ASISTENCIA A LINDAU NOBEL LAUREATE MEETINGS

Estimada Rectora,

Tenemos el agrado de comunicarle que los jóvenes investigadores, Heidy Quiroz Gaitán y Luis Eduardo Herrera Rodríguez, estudiantes del Doctorado y del Pregrado en Física de su universidad, han sido aceptados para participar en el Encuentro con los Premios Nobel de Física en Lindau, Alemania a realizarse del 30 de junio al 5 de julio de 2019.

9. Anexo B: Productos derivados de este trabajo

9.1 Artículos

1. A. Dussan, A. Bohórquez, **Heiddy P. Quiroz**, Effect of annealing process in TiO₂ thin films: Structural, morphological, and optical properties, *Applied Surface Science* (2017) Vol. 424, 111-114.
Doi: 0.1016/j.apsusc.2017.01.269
2. Andrés J. Bohórquez, **Heiddy P. Quiroz**, A. Dussan, Growth and crystallization of Cobalt-doped TiO₂ alloys: Effect of substrate and annealing temperature, *Applied Surface Science* (2019), Vol. 474, p.p 97-101.
Doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.177
3. **Heiddy P. Quiroz**, A. Dussan, Synthesis Temperature Dependence on Magnetic Properties of Cobalt Doped TiO₂ Thin Films for Spintronic Applications, *Applied Surface Science* (2019), Vol. 484, p.p 688-691.
4. A. Dussan, **Heiddy P. Quiroz**, Evidence of the Berreman Effect in TiO₂:Co Thin Layers Deposited by DC Magnetron Co-Sputtering: A correlation Between Optical Properties and LO-TO Splitting Modes, *Ceramics International* (2019- In press).

5. **Heiddy P. Quiroz**, E. F. Galíndez, A. Dussan, Ferromagnetic-like Behavior of Co doped TiO₂ Flexible Thin Films Fabricated Via co-Sputtering, *Helicon* (2019- sometido).
6. **Heiddy P. Quiroz**, E. F. Galíndez, A. Cardona-Rodríguez, Juan Gabriel Ramirez, A. Dussan, Role of Dipolar and Super-Exchange Interactions on the Magnetic Properties of Co-Doped TiO₂ Thin Films for Spintronic Applications, *Composites Science and Technology* (2019- sometido).
7. **Heiddy P. Quiroz**, Jorge A. Calderón, A. Dussan, Magnetic Switching Control in Co/TiO₂ Bilayer and TiO₂:Co Thin Films for Magnetic-Resistive Random Access Memories (M-RRAM), *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* (2019- sometido).
8. A. Dussan, **Heiddy P. Quiroz**, J. E. Serrano, Magnetic Behaviour and Conductive Wall Switching in TiO₂ and TiO₂:Co Self-organized Nanotube Arrays, *Journal of Alloys and Compounds* (2019- sometido).
9. **Heiddy P. Quiroz**, Andrés J. Bohórquez, A. Dussan, Efecto de la Adición de Co sobre las Propiedades de la Microestructura y la Morfología de TiO₂: Óxido Multicomponente de Metales de Transición, *Revista EIA* (2019- sometido).
10. **Heiddy P. Quiroz**, M. Manso-Silván, A. Dussan, F. Mesa, TiO₂ and Co Multilayers Thin Films Via DC Magnetron Co-Sputtering at Room Temperature: Interface Properties, *Materials Characterization* (2019- sometido).

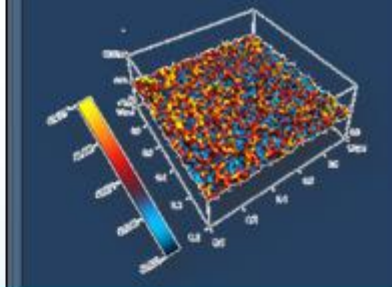
9.2 Libros producto de este trabajo

Nanomateriales que Revolucionan la Tecnología

Perspectivas y Aplicaciones en Espintrónicos

Autores: **Heiddy P. Quiroz**, Jorge A. Calderón, A. Dussan

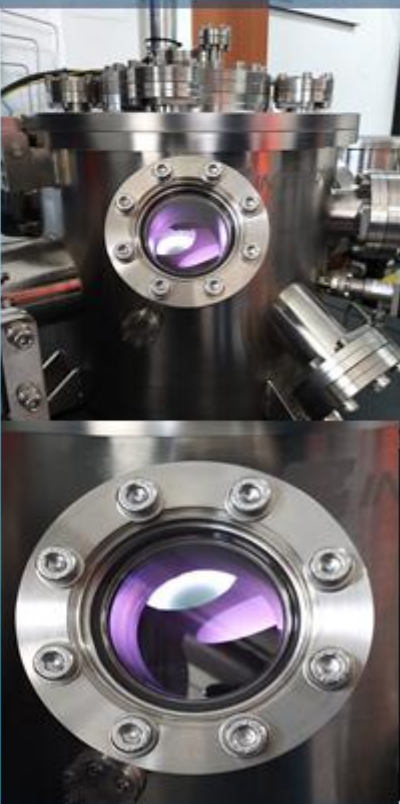
Editorial: UN (2019- *In press*).



Nanomateriales que Revolucionan la Tecnología

Perspectivas y Aplicaciones en Espintrónica

Heiddy Paola Quiroz Gaitán
Jorge Arturo Calderón Cómbita
Anderson Dussan Cuenca



 UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

9.3 Entrevistas y artículos en otros medios de divulgación

1. Manganeso y cobalto mejoran rendimiento de dispositivos de almacenamiento, Entrevista en Prensa, *Agenda de Noticias UN*, Marzo 14 de 2017.

<http://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/manganeso-y-cobalto-mejoran-rendimiento-de-dispositivos-de-almacenamiento.html>

2. **Nanomateriales optimizarían industria tecnológica**, Entrevista en Prensa, *Agenda de Noticias UN*, Marzo 7 de 2018

<http://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/nanomateriales-optimizarian-industria-tecnologica.html>

3. **Entrevista Estudiantes de la UN a encuentro con premios Nobel de Física 2019**, Entrevista en Prensa, *Agenda de Noticias UN*, Marzo 6 de 2019

<https://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/estudiantes-de-la-un-a-encuentro-con-premios-nobel-de-fisica.html>

4. **69° Lindau Meeting – Orgullo UN**, *UN Radio* - Universidad Nacional de Colombia, Marzo 8 de 2019.

Entrevista en Directo - Audio

5. **Al encuentro internacional con premios Nobel de Física**, Entrevista en Prensa, *Orgullo UN*, Marzo 13 de 2019,

[http://orgulloun.unal.edu.co/index.php?id=17&tx_ttnews\[tt_news\]=981&cHash=68645e525d8ef00a085ebad974f02eb8](http://orgulloun.unal.edu.co/index.php?id=17&tx_ttnews[tt_news]=981&cHash=68645e525d8ef00a085ebad974f02eb8)

6. **Estudiante representan a Colombia en el Lindau Meeting**, *UN Radio* - Universidad Nacional de Colombia, Abril 4 de 2019.

Entrevista en Directo - Audio

7. **Materiales Nanoestructurados**, Sitio Oficial Vicerrectoría de Investigación (VRI) - Universidad Nacional de Colombia, Abril 15 de 2019,

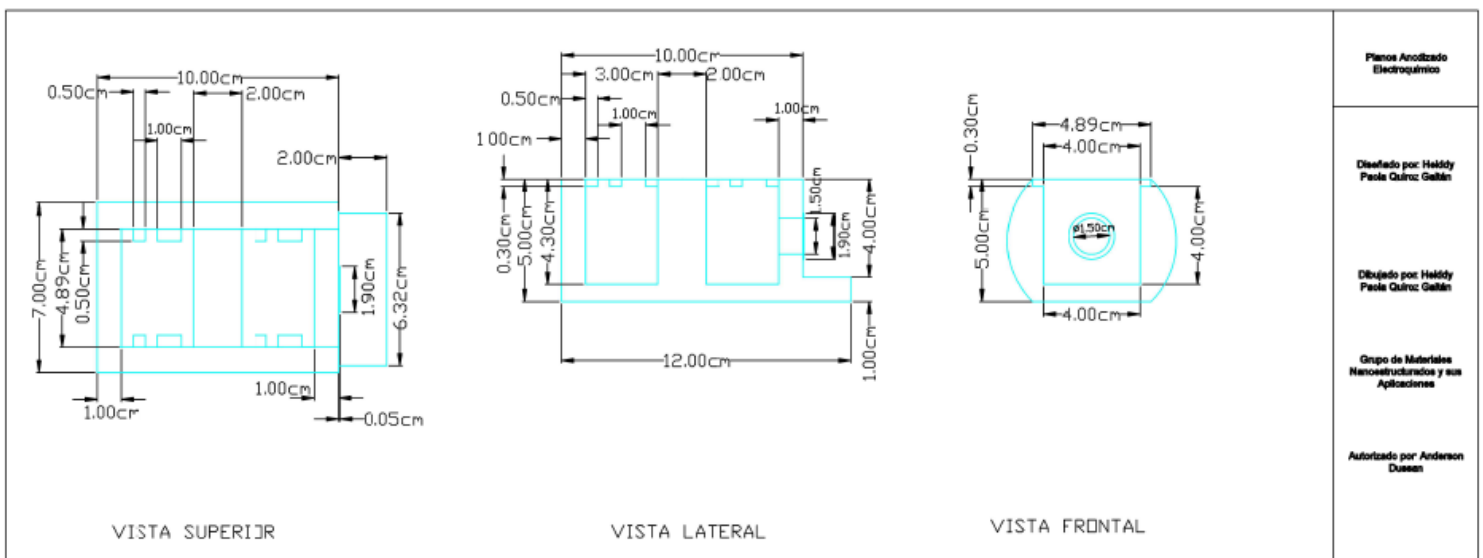
https://www.youtube.com/watch?v=K4Gt82u8v_o&fbclid=IwAR2qFTDkkusCFAeL7bKV5rZ3nZOnb-u8-xROcoBh91n6a-vrYpz8A8g35ic

9.4 Otros artículos publicados durante el doctorado

1. Heiddy P. Quiroz, Jorge A. Claderón, A. Dussan, *Micro-Structural and Morphological Properties and Magnetic Behavior of GaAsb (A= Mn, Ni) Nanostructured Thin Films by Magnetron Co-Sputtering*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (In press – 2019).
2. Diana Sarmiento, Ismael Rodríguez B., **Heiddy P. Quiroz**, A. Dussan, Ximena Velasquez M., *Propiedades Físicas de Nanoestructuras de GaSb para Aplicaciones en Espintrónica*, *Revista EIA*, (2019), Vol. 16, p.p 89-97.

3. **Heiddy P. Quiroz**, C. P. Barrera-Patiño, R. R. Rey-González, A. Dussan, *Optical Properties of Greta oto Butterfly Wings: Relation of Iridescence with Photonic Properties*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (2019), Vol. 19, p.p 2833–2838.
4. **Heiddy P. Quiroz**, A. Dussan, *Influencia de la Temperatura de Sustrato sobre las Propiedades Ópticas y Estructurales de Aleaciones GaSb:Ni*, *Revista Momento*, (2018), Vol. 56, p.p 17-25.
5. Claudia P. Barrera, **Heiddy P. Quiroz**, Rafael R. Rey, A. Dussan, *Dependence of Photonic Band Gap on the Radius of Traces in TiO₂ Nanostructures*, *Revista Momento* (2017), ISSN: 0121-4470, Vol. 55, p.p 26-35.
6. Jorge A. Calderón, **Heiddy P. Quiroz**, A. Dussan, *Optical and Structural Properties of GaSb-Doped Mn Based Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films Grown via DC Magnetron Sputtering*, *Advanced Materials Letters* (2017), Vol. 8, p.p 650-655.
7. **Heiddy P. Quiroz**, C. P. Barrera-Patiño, R. R. Rey-González, A. Dussan, *Evidence of iridescence in TiO₂ nanostructures: An approximation in plane wave expansion method*, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications* (2016), Vol. 22, p.p 46-50.
8. C. P. Barrera-Patiño, **Heiddy P. Quiroz**, R. R. Rey-González, A. Dussan, *Photonic Effects on Nanostructures in the Ti-TiO₂ Interphase*, *Advance Materials Letters* (2016), Vol. 7, Issue 10, p.p 802-805.

9. Anexo C: Planos celda para anodizar



10. Anexo D: Resultados cuantificación medidas AES

Tabla 10. 1. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la primera capa de la películas de TiO₂:Co con C_{Co} = 12%, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	T _i (%)	T(%)	T normalizado (%)
C	3703,84	0,02159	0,02159	2,15
Ti	8874,46	0,05173	0,07180	7,18
	3442,55	0,02007		
O	11503,57	0,06706	0,37225	37,22
	52346,42	0,30518		
Co	4145,39	0,02416	0,51017	51,01
	19587,5	0,11419		
	28659,375	0,16708		
	39259,375	0,22888		

Tabla 10. 2. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la segunda capa de la películas de TiO₂:Co con C_{Co} = 12%, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	T _i (%)	T(%)	T normalizado (%)
Ca	2631,57	0,0502	0,37040	14,60
	16757,89	0,3201		
Ti	2561,70	0,0489	0,32679	12,88
	14544,68	0,2778		
O	93925	1,7942	1,79429	70,74
Co	238,888	0,0045	0,04491	1,77
	2112,22	0,0403		

Tabla 10. 3. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la tercera capa de la películas de TiO₂:Co con C_{Co} = 12%, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	T _i (%)	T(%)	T normalizado (%)
Ca	4207,89	0,08038	0,26971	13,29
	9910,52	0,18932		
Ti	2002,12	0,03824	0,25106	12,37
	11140,42	0,21282		

O	76828,57	1,46769	1,46769	72,35
Co	292,063	0,00557	0,04001	1,972
	1802,539	0,03443		

Tabla 10. 4. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la cuarta capa de la películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 12\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
Ca	3165,789	1,7664	7,2961	12,44
	9910,526	5,5297		
Ti	1942,553	1,0838	7,2998	12,44
	11140,42	6,2159		
O	76871,42	42,891	42,89	73,13
Co	286,825	0,1600	1,160	1,977
	1792,222	1		

Tabla 10. 5. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la primera capa de la películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
C	9942,30	0,0742	0,0742	7,485
Ti	21595,74	0,1612	0,2425	24,45
	10878,72	0,0812		
O	8332,142	0,0622	0,4771	48,10
	55553,57	0,4148		
Co	1087,460	0,0081	0,1979	19,96
	3809,375	0,0284		
	9303,125	0,0694		
	13400	0,10007		
	20425	0,1525		

Tabla 10. 6. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la segunda capa de la películas de $\text{TiO}_2\text{:Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
C	7583,653	0,0191	0,0191	1,931

Ti	84282,97	0,2126	0,3223	32,53
	43472,34	0,1096		
O	8332,142	0,0210	0,4250	42,90
	160142,8	0,4040		
Co	3710,476	0,0093	0,2241	22,62
	7259,375	0,0183		
	35218,75	0,0888		
	46378,12	0,1170		
	63406,25	0,1599		

Tabla 10. 7. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la tercera capa de la películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
C	7261,538	0,0130	0,0130	1,317
Ti	104674,4	0,1883	0,2949	29,72
	59227,65	0,1065		
O	44432,14	0,0799	0,4684	47,21
	215885,7	0,3885		
Co	4339,84	0,0078	0,2156	21,73
	6984,375	0,0125		
	44175	0,0795		
	68678,12	0,1235		
	103162,5	0,1856		

Tabla 10. 8. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la cuarta capa de la películas de $\text{TiO}_2:\text{Co}$ con $C_{\text{Co}} = 17\%$, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
C	8014,42	0,0153	0,0153	1,576
Ti	110304,2	0,2119	0,3151	32,25
	53682,9	0,1031		
	6678,72	0,0128		
O	42021,4	0,0807	0,4186	42,85
	175864,2	0,3379		
Co	5350,79	0,0102	0,2277	23,30
	6146,87	0,0118		
	45043,7	0,0865		

	67315,6	0,1293		
	97634,37	0,1876		

Tabla 10. 9. Intensidades y cuantificación de los elementos encontrados en la quinta capa de la películas de TiO₂:Co con C_{Co} = 17%, a partir de las medidas de espectroscopia Auger.

Elemento	x_i/s_i	$T_i(\%)$	T(%)	T normalizado (%)
Si	29,3506	6,057E-05	6,057E-05	0,0071
Ca	21457,89	0,0442	0,0219	2,594
	10652,63	0,0219		
Ti	37182,97	0,0767	0,1146	13,53
	18387,23	0,0379		
	3272,34	0,0067		
O	70442,85	0,1453	0,6020	71,05
	221260,7	0,4566		
Co	3010,63	0,0062	0,1086	12,81
	21990,62	0,0453		
	30640,62	0,0632		
	46178,12	0,0953		

11. Anexo E: Programa modelo propiedades magnéticas

```
#include <iostream>
#include <cmath>
#include "Random64.h" //Clase Random
#include <stdio.h> //archivos
#include <fstream> //mostrar en archivos
#include "Vector.h" //Clase Vectores
#include <omp.h>

using namespace std;
const double METRO=6100;
const int NODES=20;
const char* NAME="7.dat";
const double Tmin = 1.0, Tmax = 500.0, Tstep = 0.5;
const double Bmax = 0.3, Bstep = 0.005;
const double BBini=0.05,Tini=350.0;
const double pi = 3.14159265358979323846;
```

```

const int L=11;
const int Lz=11;
const int L2=L*L;
const int L3=L*L*Lz;
const double KU=4.1E5;
const double ratioCo=1.25E-10;
const double D0=3.544E-10+ratioCo;
const double VOL=(4.0/3.0)*pi*pow(ratioCo,3);
const double MuBohr=9.274009994E-24;
const double MuCo=3.87*MuBohr;
const double LAMBDA2=1E-8;
const double Jpd=1.393E-17;
const double wpd=0*1.7E-20;
const double Mu0=4*pi*1E-7;
const double Kb=1.3806488E-23;
const double PerCo=0.12;
const double PerO=0.54+PerCo;

vector3D DIPOLARF(int i, int j, int k, vector3D MU[L][L][Lz], int TIPO[L][L][Lz]) {
    vector3D DIPOLAR;
    DIPOLAR.cargue(0, 0, 0);
    vector3D R12;
    for (int ii=0; ii<11; ii++) {
        for (int jj=0; jj<11; jj++) {
            for (int kk=0; kk<11; kk++) {
                if (ii!=5 && jj!=5 && kk!=5&& TIPO[(i-5+ii+L)%L][(j-5+jj+L)%L][(k-5+kk+Lz)%Lz]==1) {
                    R12.cargue((i-5+ii+L)%L-i, (j-5+jj+L)%L-j, (k-5+kk+Lz)%Lz-k);
                    DIPOLAR+=(MU[(i-5+ii+L)%L][(j-5+jj+L)%L][(k-5+kk+Lz)%Lz]/pow(norma(R12), 3))-(3*(MU[(i-5+ii+L)%L][(j-5+jj+L)%L][(k-5+kk+Lz)%Lz]*R12)/pow(norma(R12), 5))*R12;
                }
            }
        }
    }
    //DIPOLAR.show();
    return DIPOLAR;
}

vector3D EXCHANGE(int i, int j, int k, vector3D MU[L][L][Lz], int TIPO[L][L][Lz]) {
    vector3D MUMU;
    MUMU.cargue(0, 0, 0);
    for (int ii=0; ii<3; ii++) {
        for (int jj=0; jj<3; jj++) {
            for (int kk=0; kk<3; kk++) {

```



```

        if (ii!=1 && jj!=1 && kk!=1 && TIPO[(i-1+ii+L)%L][(j-
1+jj+L)%L][(k-1+kk+Lz)%Lz]==1) {
            MUMU+=MU[(i-1+ii+L)%L][(j-1+jj+L)%L][(k-
1+kk+Lz)%Lz];
        }
    }
}
//MUMU.show();
return MUMU;
}

vector3D SUPER(int i, int j, int k, int TIPO[L][L][Lz], vector3D MU[L][L][Lz]) {
    vector3D SS;
    SS.cargue(0,0,0);
    for (int ii=0; ii<3; ii++) {
        for (int jj=0; jj<3; jj++) {
            for (int kk=0; kk<3; kk++) {
                if (ii!=1 && jj!=1 && kk!=1 && TIPO[(i-1+ii+L)%L][(j-
1+jj+L)%L][(k-1+kk+Lz)%Lz]==2) {
                    SS += MU[(i-1+ii+L)%L][(j-1+jj+L)%L][(k-
1+kk+Lz)%Lz];
                }
            }
        }
    }
    //SS.show();
    return SS;
}

double CalculeE(double Bex, vector3D MU[L][L][Lz], vector3D e[L][L][Lz], int
TIPO[L][L][Lz]) {
    double EC = 0;
    int ijkk=0;
    vector3D pos[L3];
    vector3D eijk[L3];
    vector3D MUijk[L3];
    ijkk=0;
    for (int i=0; i<L; i++) {
        for (int j=0; j<L; j++) {
            for (int k=0; k<Lz; k++) {
                if(TIPO[i][j][k]==1){
                    //cout<<"cumple"<<endl;
                    pos[ijkk].cargue(i,j,k);
                    eijk[ijkk]=e[i][j][k];
                    MUijk[ijkk]=MU[i][j][k];
                }
            }
        }
    }
    return EC;
}

```

```

        ijk+=1;
        //cout<<ijk<<endl;
    }
}
}
//cout<<ijk<<endl;
#pragma omp parallel for reduction(+:EC)
for (int total=0; total<ijk; total++) {
    EC+=-KU*VOL*(eijk[total]*MUijk[total])*(eijk[total]*MUijk[total])-
    MuCo*Bex*MUijk[total].z()+2*LAMBDA2*((-
    Jpd*MuCo*MuCo/(MuBohr*MuBohr))*(EXCHANGE(pos[total].x(),    pos[total].y(),
    pos[total].z(),    MU, TIPO)*MUijk[total])+wpd*(SUPER(pos[total].x(),    pos[total].y(),
    pos[total].z(),    TIPO,
    MU)*MUijk[total]))+(Mu0/(4*pi*D0*D0*D0))*MuCo*MuCo*MUijk[total]*DIPOLARF
    (pos[total].x(), pos[total].y(), pos[total].z(), MU, TIPO);
}
//cout<<EC<<endl;
return EC;
}

```

```

double CalculeM(double Bex, vector3D MU[L][L][Lz], int TIPO[L][L][Lz]) {
    double MC = 0;
    double MUijkz[L3];
    int ijk=0;
    for (int i = 0; i < L; i++) {
        for (int j = 0; j < L; j++) {
            for (int k = 0; k < Lz; k++) {
                if(TIPO[i][j][k]==1){
                    MUijkz[ijk]=MU[i][j][k].z();
                    ijk++;
                }
            }
        }
    }
    #pragma omp parallel for reduction(+:MC)
    for (int total = 0; total < ijk; total++) {
        MC += MUijkz[total];
    }
    return MuCo*MC/(L3*PerCo*VOL);
}

```

```

vector3D ROTAR(vector3D MU, Crandom & ran64) {
    vector3D MUR;
    //je aleatorio
    int eje = (int)(3 * ran64.r());
}

```

```

    double alpha = 2 * pi*ran64.r();
    //roto en un eje aleatorio un angulo aleatorio
    if (eje == 0) {
        MUR.cargue(MU.x(),    MU.y()*cos(alpha)    -    MU.z()*sin(alpha),
MU.y()*sin(alpha) + MU.z()*cos(alpha));
    }
    else if (eje == 1) {
        MUR.cargue(MU.x()*cos(alpha)    -    MU.z()*sin(alpha),    MU.y(),
MU.x()*sin(alpha) + MU.z()*cos(alpha));
    }
    else {
        MUR.cargue(MU.x()*cos(alpha) - MU.y()*sin(alpha), MU.x()*sin(alpha) +
MU.y()*cos(alpha), MU.z());
    }
    return MUR;
}
class SpinSystem {
private:
    vector3D MU[L][L][Lz], e[L][L][Lz];
    int TIPO[L][L][Lz];
    double E, M, Bex;
public:
    void Inicie(double Bex0, Crandom & ran64);
    double GetE(void) { return E; };
    double GetM(void) { return M; };
    void Metropolis(double T,double Bex, Crandom & ran64);
    void Muestre(void);
    void NuevoV(double Bn);
    friend double CalculeE(double Bex, vector3D MU[L][L][Lz], vector3D
e[L][L][Lz], int TIPO[L][L][Lz]);
    friend double CalculeM(double Bex, vector3D MU[L][L][Lz], int
TIPO[L][L][Lz]);
    friend vector3D ROTAR(vector3D MU, Crandom & ran64);
    friend vector3D EXCHANGE(int i, int j, int k, vector3D MU[L][L][Lz], int
TIPO[L][L][Lz]);
    friend vector3D DIPOLARF(int i, int j, int k, vector3D MU[L][L][Lz], int
TIPO[L][L][Lz]);
    friend vector3D SUPER(int i, int j, int k, double TIPO[L][L][Lz], vector3D
MU[L][L][Lz]);
};
void SpinSystem::Inicie(double Bex0, Crandom & ran64) {
    double Tol = 0.0000001;
    double Norma,ranran;
    int co=0,o=0,ti=0;
    Bex = Bex0;
    for (int i = 0; i < L; i++) {

```

```

for (int j = 0; j < L; j++) {
    for (int k = 0; k < Lz; k++) {
        ranran=ran64.r();
        //Porcentaje de dopaje
        if (ranran<PerCo) {
            //Co
            TIPO[i][j][k] = 1;
            //Eje magnetizacion facil aleatorio
            e[i][j][k].cargue(2 * ran64.r() - 1, 2 * ran64.r() - 1, 2 *
ran64.r() - 1);

            //Valores aleatorios en cada dirección o alineados en z
            // /*
            MU[i][j][k].cargue(2 * ran64.r() - 1, 2 * ran64.r() - 1,
2 * ran64.r() - 1);

            //Normalizar
            Norma = norma(MU[i][j][k]);
            if (Norma > Tol) {
                MU[i][j][k] = MU[i][j][k] / Norma;
            } /* /
            //MU[i][j][k].cargue(0, 0, 1.0);
            co++;
        }
        else if (ranran<PerO) {
            //O2
            TIPO[i][j][k] = 2;
            MU[i][j][k].cargue(0, 0, 1);
            e[i][j][k].cargue(0, 0, 0);
            o++;
        }
        else {
            //another
            TIPO[i][j][k]=3;
            MU[i][j][k].cargue(0, 0, 0);
            e[i][j][k].cargue(0, 0, 0);
            ti++;
        }
        //MU[i][j][k].show();
        //cout<<norma(MU[i][j][k])<<endl;
        //cout<<TIPO[i][j][k]<<endl;
    }
}
}
}

```

E = CalculeE(Bex, MU, e, TIPO);

M = CalculeM(Bex, MU, TIPO);

cout<<E<<" "<<M<<endl;

```

        cout<<co<<" "<<o<<" "<<ti<<endl;
    }
//L3PASOS
void SpinSystem::Metropolis(double T, double Bex, Crandom & ran64) {
    int n, i, j, k,c1=0,c2=0,c3=0;
    double dE, Eold;
    vector3D MUN, MUO;
    for (int mcs=0; mcs<L3; mcs++) { //Un MCSS
        // Escojo un dipolo al azar;
        n=(int)L2*ran64.r(); i=n/L; j=n%L; k=(int)Lz*ran64.r();
        //Calculo la nueva energia que se produciría si lo volteo con una matriz
aleatoria;
        MUO=MU[i][j][k];
        if (TIPO[i][j][k]==1) {
            Eold = E;
            //cout<<E<<endl;
            MUN = ROTAR(MU[i][j][k], ran64);
            MU[i][j][k] = MUN;
            dE = CalculeE(Bex, MU, e, TIPO) - Eold;
            //cout<<exp(-dE/(Kb*T))<<endl;
            //cout<<dE<<" "<<Eold<<endl;
            if (dE<=0.0) {
                E += dE; M = CalculeM(Bex, MU, TIPO);
                c1++;
                //cout<<"c1 "<<i<<" "<<j<<" "<<k<<endl;
            }//lo volteo;
            else if (ran64.r())<exp(-METRO*dE/(Kb*T))) {
                E += dE; M = CalculeM(Bex, MU, TIPO);
                c2++;
                //cout<<"c2 "<<i<<" "<<j<<" "<<k<<endl;
                //cout<<exp(-dE/(Kb*T))<<" "<<dE/(Kb*T)<<endl;
                //cout<<dE<<" "<<Eold<<" "<<E<<endl;
            }//lo volteo;
            else {
                MU[i][j][k] = MUO;
                c3++;
                //cout<<"c3"<<endl;
            }//no lo volteo
        }
    }
}
// cout<<c1<<" "<<c2<<" "<<c3<<endl;
}
void SpinSystem::Muestre(void) {
    for (int i = 0; i<L; i++) {
        for (int j = 0; j < L; j++) {
            for (int k = 0; k < Lz; k++) {

```

```

        MU[i][j][k].show();
    }
}
}
}
void SpinSystem::NuevoV(double Bn) {
    Bex = Bn;
    E = CalculeE(Bex, MU, e, TIPO);
    M = CalculeM(Bex, MU, TIPO);
}
//equilibrium constants
const int teq = 500;// (int)(600 * pow(L3 / 8.0, 2.125));
const int tcorr = teq / 10;
const int Nmuestras = 10;
//
//MAIN PROGRAM
int main(void) {
    omp_set_num_threads(NODES);
    ofstream myfile(NAME);
    SpinSystem Ising;
    Crandom ran2(546);
    double Mprom, M, E,T,BB;
myfile<<"NODES "<<NODES<<endl;
myfile<<"First-Temperature "<<Tmin<<endl;
myfile<<"Last-Temperature "<<Tmax<<endl;
myfile<<"Temperature-Step "<<Tstep<<endl;
myfile<<"Max-External-Field "<<Bmax<<endl;
myfile<<"External-Field-Step "<<Bstep<<endl;
myfile<<"External-Field-ZFCFC "<<BBini<<endl;
myfile<<"Temperature-for-HM-curves "<<Tini<<endl;
myfile<<"L "<<L<<endl;
myfile<<"Lz "<<Lz<<endl;
myfile<<"Ku "<<KU<<endl;
myfile<<"Ratio-of-Co "<<ratioCo<<endl;
myfile<<"Interatomic-Distance "<<D0<<endl;
myfile<<"Volume-of-Co "<<VOL<<endl;
myfile<<"Bohr-Magneton "<<MuBohr<<endl;
myfile<<"Co-Magnetization "<<MuCo<<endl;
myfile<<"Lambda2 "<<LAMBDA2<<endl;
myfile<<"Jpd "<<Jpd<<endl;
myfile<<"Wpd "<<wpd<<endl;
myfile<<"Mu0 "<<Mu0<<endl;
myfile<<"Kb "<<Kb<<endl;
myfile<<"Co-Percentage "<<PerCo<<endl;
myfile<<"O-Percentage "<<PerO-PerCo<<endl;
/*

```

```

//PARA ESTUDIAR EL TIEMPO DE EQUILIBRIO
myfile<<"T "<<Tini<<" BB "<<BBini<<endl;
//Inicio el sistema
Ising.Inicie(BBini, ran2);
cout<<"INICIO"<<endl;
double EE=0, EEN=0, Es2=0, Es2N=0;
double MM=0, MMN=0, Ms2=0, Ms2N=0;
for (int j=0; j<teq*10000; j++){
    for (int i=0; i<Nmuestras; i++) {
        Ising.Metropolis(Tini, BBini, ran2);
        EE+=Ising.GetE();
        MM+=Ising.GetM();
        Es2+=(Ising.GetE()-EEN)*(Ising.GetE()-EEN);
        Ms2+=(Ising.GetM()-MMN)*(Ising.GetM()-MMN);
    }
    EEN=EE/Nmuestras;
    EE=0;
    Es2N=Es2/Nmuestras;
    Es2=0;
    MMN=MM/Nmuestras;
    MM=0;
    Ms2N=Ms2/Nmuestras;
    Ms2=0;
    cout<<"Eprom "<<EEN<<" Edes "<<sqrt(Es2N)<<" Mprom "<<MMN<<"
Mdes "<<sqrt(Ms2N)<<endl;
    myfile<<"Eprom  "<<EEN<<"  Edes  "<<sqrt(Es2N)<<"  Mprom
"<<MMN<<" Mdes "<<sqrt(Ms2N)<<endl;
}
// */
// */
//REALIZAR CURVAS DE HISTERESIS
//Inicio el sistema
Ising.Inicie(0, ran2);
for (BB=0; BB<Bmax; BB+=Bstep) {
    Ising.NuevoV(BB);
    cout<<"BB  "<<BB<<endl;
    //Equilibrio
    for (int t=0; t<teq; t++) {
        //cout<<t<<endl;
        Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
    }
    cout<<"eq  "<<endl;
    //Inicio Acumuladores en cero
    Mprom=0, M=0, E=0;
    //Tomo muestras
    for (int t=0; t<Nmuestras; t++) {

```

```

        M=Ising.GetM();
        E+=Ising.GetE();
        Mprom+=M;
        for (int ccorr=0; ccorr<tcorr; ccorr++) {
            Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
        }
    }
    cout<<"Finish"<<endl;
    //Normalizo los acumuladores
    Mprom/=Nmuestras;
    //Imprimo
    cout<<Mprom<<" "<<E/Nmuestras<<endl;
    myfile<<Tini<<" "<<BB<<" "<<Mprom<<endl;
}
for (BB=Bmax+0.5*Bstep; BB>Bmax; BB-=Bstep) {
    Ising.NuevoV(BB);
    cout<<"BB " <<BB<<endl;
    //Equilibrio
    for (int t=0; t<teq; t++) {
        Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
    }
    cout << "eq " << endl;
    //Inicio Acumuladores en cero
    Mprom = 0, M = 0, E = 0;
    //Tomo muestras
    for (int t=0; t<Nmuestras; t++) {
        M=Ising.GetM();
        Mprom+=M;
        for (int ccorr = 0; ccorr < tcorr; ccorr++) {
            Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
        }
    }
    cout << "Finish" << endl;
    //Normalizo los acumuladores
    Mprom/=Nmuestras;
    //Imprimo
    myfile<<Tini<<" "<<BB<<" "<<Mprom<<endl;
    cout<<Mprom<<endl;
}
for (BB=-Bmax-0.6*Bstep; BB<Bmax; BB+=Bstep) {
    Ising.NuevoV(BB);
    cout << "BB " << BB << endl;
    //Equilibrio
    for (int t = 0; t<teq; t++) {
        Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
    }
}

```



```

    cout<<"eq " <<endl;
    //Inicio Acumuladores en cero
    Mprom=0, M=0, E=0;
    //Tomo muestras
    for (int t=0; t<Nmuestras; t++) {
        M=Ising.GetM();
        Mprom+=M;
        for (int ccorr=0; ccorr<tcorr; ccorr++) {
            Ising.Metropolis(Tini, BB, ran2);
        }
    }
    cout<<"Finish" <<endl;
    //Normalizo los acumuladores
    Mprom/=Nmuestras;
    //Imprimo
    myfile<<Tini<<" " <<BB<<" " <<Mprom<<endl;
}
// */

/*
Ising.Inicie(0, ran2);
//CERO FIEL COOL FIEL COOL

for (int t = 0; t<teq*10; t++) {
    Ising.Metropolis(Tmin, 0, ran2);
}
cout << "Feq " << endl;
BB = BBini;
Ising.NuevoV(BB);
for (int t=0; t<teq*10; t++) {
    Ising.Metropolis(Tmin, BB, ran2);
}
cout<<"Seq " <<endl;
for (T=Tmin; T<Tmax; T+=Tstep) {
    cout << "T " << T << endl;
    //Equilibrio
    for (int t=0; t<teq; t++) {
        Ising.Metropolis(T, BB, ran2);
    }
    cout << "eq " << endl;
    //Inicio Acumuladores en cero
    Mprom=0, M=0, E=0;
    //Tomo muestras
    for (int t=0; t<Nmuestras; t++) {
        M = Ising.GetM();
        Mprom+=M;
    }
}

```

```

        for (int ccorr = 0; ccorr < tcorr; ccorr++) {
            Ising.Metropolis(T, BB, ran2);
        }
    }
    cout << "Finish" << endl;
    //Normalizo los acumuladores
    Mprom/=Nmuestras;
    //Imprimo
    myfile << T << " " << BB << " " << Mprom << endl;
}
for (T=Tmax+0.5*Tstep; T>Tmin; T-=Tstep){
    cout << "T " << T << endl;
    //Equilibrio
    for (int t = 0; t<teq; t++){
        Ising.Metropolis(T, BB, ran2);
    }
    cout << "eq " << endl;
    //Inicio Acumuladores en cero
    Mprom = 0, M = 0, E = 0;
    //Tomo muestras
    for (int t = 0; t<Nmuestras; t++) {
        M = Ising.GetM();
        Mprom += M;
        for (int ccorr = 0; ccorr < tcorr; ccorr++){
            Ising.Metropolis(T, BB, ran2);
        }
    }
    cout << "Finish" << endl;
    //Normalizo los acumuladores
    Mprom /= Nmuestras;
    //Imprimo
    myfile << T << " " << BB << " " << Mprom << endl;
}
// */

myfile.close();
return 0;
}

```