DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELICULAS DELGADAS DE FE-C CRECIDAS MEDIANTE DEPOSICION POR LASER PULSADO (PLD)

B. Cruz [1,], L. A. Cáceres Díaz [1], A. C. García Castro [1], , J. Torres [1], M. Medina [1], H. Riascos [2], J. F. Gómez [3], L. Tirado-Mejía[3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 987-991

DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELICULAS DELGADAS DE FE-C CRECIDAS MEDIANTE DEPOSICION POR LASER PULSADO (PLD)

B. Cruz [1,], L. A. Cáceres Díaz [1], A. C. García Castro [1], , J. Torres [1], M. Medina [1], H. Riascos [2], J. F. Gómez [3], L. Tirado-Mejía[3]*

1: Departamento de Física, Grupo de Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira-Colombia.
2: Departamento de Física, Grupo de Plasma Laser y Aplicaciones, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira-Colombia
3: Departamento de Física, Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío. Armenia-Colombia.

** E-mail: bcruz@utp.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se crecieron películas delgadas de $Fe_{96}C_4$ mediante la técnica de Deposición por Láser Pulsado (PLD) para una variación de temperatura de sustrato en el rango de los 24 ºC a 300 ºC. Las características del plasma en el momento de la deposición fueron examinadas mediante espectroscopia de emisión óptica (OES) identificando con ésta la presencia de las especies requeridas en el plasma sin aparición de impurezas considerables. Las propiedades estructurales fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX), detectando la presencia de una fase de carburo en un rango de temperatura entre 100 ^{0}C y 250 ^{0}C, y a través de perfilometría se encontró que las películas tienen un espesor de 60 nm. El análisis del estado magnético del material fue realizado usando un Magnetómetro Kerr (MOKE). Los resultados indican que las muestras presentan un comportamiento ferromagnético y presentan concordancia con los obtenidos del análisis estructural.

Palabras Claves: *PLD, MOKE*

Abstract

By using the Pulsed Laser Deposition (PLD) technique, thin films layers of $Fe_{96}C_4$ were grown. Substrate temperature was varied between 24 ºC and 300 ºC. Plasma characteristics in the deposition process were recorded through optical emission spectroscopy (OEM) showing the presence of the expected elements within the plasma and without significant traces of impurities. Structural properties were analyzed by using X ray diffraction (DRX), showing a carburundum phase for a temperature range between 100 ^{0}C y 250 ^{0}C . Through perfilometry it was also found that the layer thickness was 60 nm. Finally, by means of a Kerr magnetometer (MOKE). The samples shown a ferromagnetic behaviour in agreement with the structural analysis results.

Keywords*: PLD, MOKE*

1. INTRODUCCION

Después de muchos años de estudio y experimentación, el hierro continúa siendo un material de interés, que ofrece, bajo ciertas condiciones de aleación y procesamiento, una amplia gama de propiedades que pueden ser aprovechadas en campos tan diversos como sean las características que brinda este elemento. Sin embargo, muchas de sus propiedades (como la formación de carburos) no han sido explicadas con claridad (Cusenza *et al.* [1]).

Así, la motivación para este trabajo es producir un material ferromagnéticamente blando al producir una aleación de hierro-carbono en forma de películas delgadas, para indagar por las propiedades magnéticas de esta unión. Se ha demostrado que estos materiales tienen propiedades ferromagnéticas o superparamagnéticas bajo ciertas condiciones de deposición, como se reporta por Golzan *et al.* [2] y Lee *et al.* [3]. Para aplicaciones en dispositivos de grabación de alta densidad en los cuales la magnetización es perpendicular a la superficie, estos materiales son requeridos por su comportamiento

ferromagnético blando debido al acople de los electrones del carbono con los del hierro en sistemas de multicapas (McKenzie *et al*. [4]).

En este artículo se presenta un estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de películas delgadas de $Fe_{96}C_4$ en función del cambio en la temperatura del sustrato al momento de la deposición, manteniendo una presión de crecimiento constante para no afectar de manera considerable la estequiometría (Kazama y Heiman [5]).

2. METODO EXPERIMENTAL

Se fabricaron películas delgadas de $Fe_{96}C_4$ mediante la técnica Deposición por Láser Pulsado (PLD), utilizando para ello un láser Nd:Yag Quanta Ray con longitud de onda $\lambda = 1064\ nm$, con una duración por pulso de *7 ns* y energía de *500 mJ*, tasa de repetición de *10 Hz* y una fluencia de *7 J/cm*^{2}; sobre sustratos monocristalinos de Si/Si_3N_4 con orientación cristalográfica (100) y una presión de argón de *20 mTorr*. La distancia blanco-sustrato utilizada para garantizar una adecuada deposición fue *56 mm,* la cual fue escogida después de múltiples pruebas.

El blanco fue obtenido mezclando polvos de Hierro (99.9%) y Carbono (99.95%) en un recipiente de vidrio durante 4 horas, conservando la estequiometría deseada ($Fe_{96}C_4$). Posteriormente se prensaron a 16 Ton utilizando una prensa hidráulica Ibertest logrando pastillas de *30 mm* de diámetro y *8 mm* de espesor. Finalmente se sometieron a un tratamiento térmico a 1100 ºC por 24 horas en una atmósfera de argón con el fin de evitar la oxidación que influye en las propiedades magnéticas.

El diagnóstico del plasma se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) *in situ*, utilizando un espectrómetro Jovin Ivon modelo Triax 50 con registro de datos mediante una cámara CCD Spectra Max 3000. La caracterización estructural del blanco y de las películas obtenidas fue realizada mediante Difracción de Rayos X (DRX) con un difractómetro Bruker D8 Advance dotado de un goniómetro vertical, tubo de ánodo de cobre y detector de centelleo de NaI (con filtro de Ni). Para medir el espesor se empleó un perfilómetro

Dektak 8000. El comportamiento ferromagnético de las muestras se realizó mediante efecto Kerr magneto-óptico (MOKE) implementado por Torres *et al* [6]. Las medidas se hicieron a temperatura ambiente utilizando la geometría longitudinal, usando un tiempo entre cada paso de campo magnético de 400 ms, incrementos de 1.30 mT ± 0.8 % por paso para un campo máximo de 150 mT ± 0.8 %. Para mejorar la estadística se realizaron 20 ciclos para cada ciclo de histéresis reportado.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Blanco de $Fe_{96}C_4$

El patrón de difracción del blanco se realizó en una configuración θ-2θ entre 20^0 y 80^0. Se pueden identificar claramente los planos de difracción (110) y (200) correspondientes al α- Fe, y un pequeño pico correspondiente al plano (311) de Fe_3O_4. Este último pico se atribuye al proceso de oxidación durante el tratamiento térmico, a pesar de que se realizó en atmósfera inerte de argón. Sin embargo, esto se puede atribuir principalmente a la presencia de oxígeno atrapado en los poros del compacto, que durante el tratamiento térmico emigra a la superficie a medida que las partículas se cohesionan y los poros se hacen mas pequeños. En la Figura 1, se presenta el patrón de rayos X obtenido, en donde se puede observar que la contribución de este óxido es muy baja. Es de anotar que no se observa la presencia del Carbono, lo que indica que con el tratamiento térmico fue suficiente para que se difundiera en la estructura del α- Fe. Se hizo espectroscopia Mössbauer utilizando la geometría de transmisión y no se observó aparición de este óxido en el bloque, lo que nos hace concluir que efectivamente sólo se presenta en la superficie del blanco.

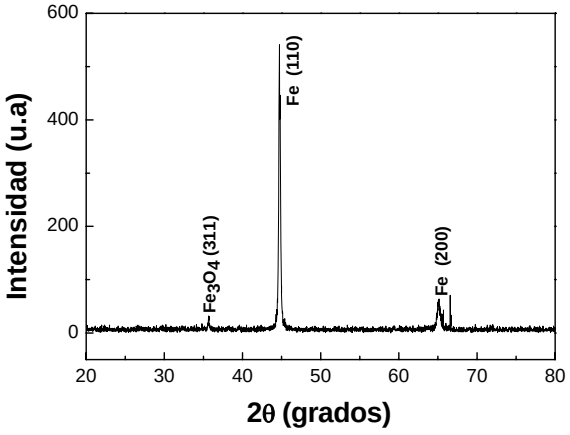


Figura 1. Espectro de DRX para el blanco de $Fe_{96}C_4$

3.2 Películas de $Fe_{96}C_4$ variando la temperatura

El diagnóstico de la pluma por Espectroscopia de Emisión Óptica se realizó sobre un rango de 400 nm a 800 nm en los procesos de deposición para cada película, de los cuales se muestra un espectro característico en el rango de 512 nm a 526 nm para una temperatura de sustrato de 200 °C. (Figura 2). La identificación de los picos recolectados se hizo por comparación con información suministrada por la NIST (National Institute of Standards and Technology).

Dichos espectros, tomados durante 10 min cada uno permitieron identificar sistemas atómicos correspondientes a Hierro (Fe), Carbono (C) y Argón (Ar) en la pluma, como era de esperarse, dada la estequiometria.

En el rango de 512 nm a 526 nm, la mayoría de las líneas espectrales de emisión corresponden a Fe neutro, una y tres veces ionizado (FeI, FeII, FeIV), también se observan algunas líneas espectrales correspondientes a la emisión del C y Ar. Las líneas de la emisión del Carbono son CII(513.92 nm), CIII(525.36 nm) y de Argón es ArI(515.23 nm).

Las líneas más intensas son las de Hierro y las menos intensas son las de C y Ar, esto es debido a la energía de ionización de estos elementos. Se necesita 7.9024 eV para arrancar un electrón del último nivel atómico del Fe, 11.2603 eV para el C y 15.7595 eV para el Ar. Así es mucho más probable que el láser excite con menor dificultad más átomos de Hierro y en menor proporción a los elementos restantes.

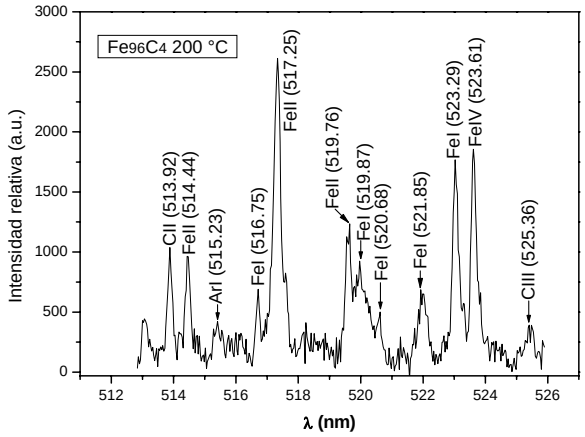


Figura 2. Espectros de emisión óptica de la pluma a $1.4x10^{-4}$ Torr para temperaturas de crecimiento de 150 °C 200 °C.

Los patrones de difracción de las películas variando la temperatura se realizaron en un rango de 2θ entre 20^0 y 100^0. En la Figura 3, se presentan los patrones en un rango entre $37^0 – 50^0$ (intervalo en el cual se presentan los picos de difracción con mayor intensidad) en función de la temperatura del sustrato en el momento de la deposición. Se puede observar la presencia de dos picos correspondientes a dos planos de difracción que aparecen para 100 ^{0}C, 150 ^{0}C y 250 ^{0}C, además de un leve corrimiento de los picos a medida que aumenta la temperatura. Para la película crecida a 24 ^{0}C, de acuerdo a la intensidad del pico y su ancho, se puede concluir que bajo las condiciones de crecimiento la estructura no está muy bien definida. Sin embargo, la cristalinidad de las películas mejora al aumentar la temperatura del sustrato a 100 °C. La difracción alrededor de 41°-42° se la hemos atribuido a fases de carburo de hierro con estequiometrias levemente diferentes al Fe_5C_2 ya que ésta presenta difracción en 41.5°. La difracción en 44.5°-45° coincide con la difracción del α-Fe. En la literatura se explica la dificultad para asignar los picos de difracción debido a que en el estado inicial de formación de los carburos como Fe_3C y Fe_7C_3 los picos de difracción están ubicados en la misma posición que los picos del α-Fe, Le Caer *et al*. [7], Tokumitsu y Umemoto [8]. Sin embargo, el parámetro de red calculado no muestra variación con la temperatura, y esto se puede atribuir a que el contenido de carbono es muy bajo y no se alcanza a percibir su inclusión en la red del α-Fe. En la Figura 4 se presenta el tamaño de cristalito en función de la temperatura. No se tuvo en cuenta el resultado obtenido para la película crecida a 24^0C debido a que la estructura no está bien definida. Se puede observar de la figura que al trazar una línea de tendencia, el tamaño de cristalito crece con la temperatura, esto se puede atribuir a que a mayor temperatura más fácil es la difusión y con mayor facilidad los cristalitos aumentan dentro de los granos. La película de 250 ^{0}C, presenta una disminución debido a la aparición del pico adicional bien definido igual que la película de 100 ^{0}C.

Es probable que alrededor de 200 °C se presente una transición de fase, debido al incremento de un pico en detrimento del otro. Este comportamiento también se observa para temperaturas de crecimiento alrededor de 300 °C lo que nos lleva a suponer que la formación de fases de carburo es fuertemente dependiente de la temperatura. En un trabajo futuro

se plantea fabricar películas con temperaturas entre 200 ^{0}C y 250 ^{0}C, para observar cuándo se presenta la aparición de esa otra fase.

El análisis para el difractograma de la muestra crecida a 300°C varía dado que el espesor medido para las películas fue de 60 nm, en un rango de 100 ^{0}C a 250 ^{0}C, mientras que a 300 ^{0}C se obtuvo un espesor de 40 nm.

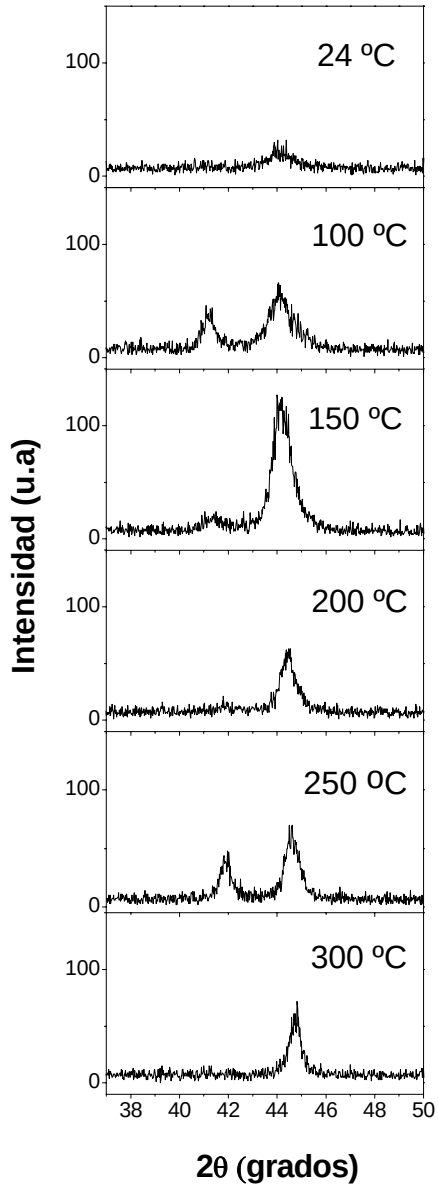


Figura 3. Espectros de DRX para las películas de $Fe_{96}C_4$ en función de la temperatura del sustrato.

En la Figura 5 se presentan los ciclos de histéresis para las películas crecidas a 150 ^{0}C y 300 ^{0}C. Los ciclos correspondientes a las otras muestras no se presentan, debido a que su comportamiento es similar. En la Figura 6 se presenta el campo coercitivo en función de la temperatura. Se puede observar que para la temperatura mínima y máxima el campo es el mismo (12 mT), además su color a simple vista es plateado brillante y tienen la misma estructura como se observa en la Figura 3. Comparando estas características con las obtenidas para una película de Fe puro crecida bajo las mismas condiciones a una temperatura de 300 ^{0}C y campo coercitivo de 13 mT, se puede pensar que para estas muestras no hay inclusión apreciable de los átomos de carbono en la red. Mientras que para las muestras entre 100 ^{0}C y 200 ^{0}C se observa que el campo coercitivo es aproximadamente constante (18 mT), presentan los mismos picos de difracción y un color rojizo, estas características las podemos atribuir a que presentan el mismo tipo de carburo, y por tanto, los átomos de carbono entran en la red y se comportan como un anclaje de las paredes de dominio y por eso se presenta un leve endurecimiento magnético. La película a 250 ^{0}C, presenta un campo coercitivo mayor, y es la que a futuro consideramos que se deberá investigar posteriormente.

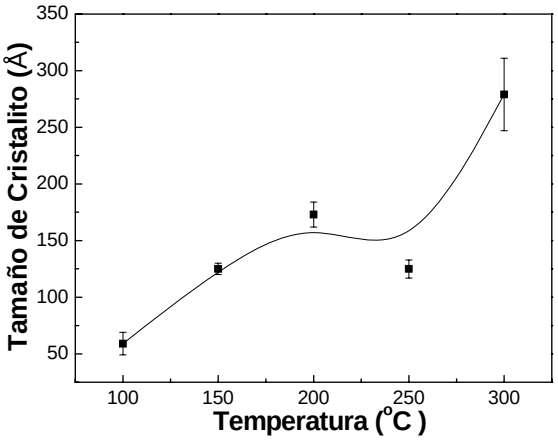


Figura 4. Tamaño de cristalito para las películas de $Fe_{96}C_4$ en función de la temperatura del sustrato.

4. CONCLUSIONES

El efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las películas $Fe_{96}C_4$ fue estudiado. Las películas depositadas a mayor temperatura (≥ 100 ^{0}C) muestran mayor cristalinidad.

El tamaño de cristalito y la cristalinidad son consecuencia del aumento en la difusión, lo cual es sugerido por los patrones de difracción, los cuales

presentan picos más angostos en las películas crecidas a mayor temperatura.

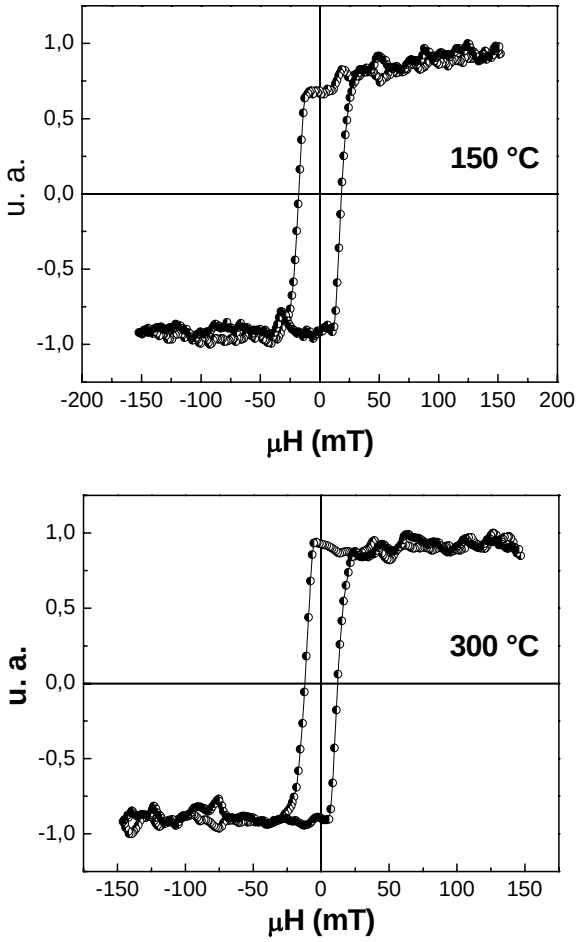


Figura 5. Ciclo de histéresis medido por MOKE para una temperatura de (a) 150 ^{0}C, (b) 300 ^{0}C

También se observa la presencia de una fase de carburo que se solapa en la posición de los planos de difracción del α-Fe. Esto es material de estudio, se propone crecer películas en un rango de temperatura menor entre 200 ^{0}C y 250 ^{0}C, y tomar los espectros con pasos mas finos para poder discernir cual fase aparece.

El campo coercitivo se mantiene prácticamente constante en un rango de temperatura, presentando un aumento respecto a una película de Fe crecida bajo las mismas condiciones a 300 ^{0}C, sugiriendo que los átomos de carbono (fase desconocida) actúan como un anclaje de las paredes de dominio. Mientras que a 24 ^{0}C y 300 ^{0}C, se comporta como Fe.

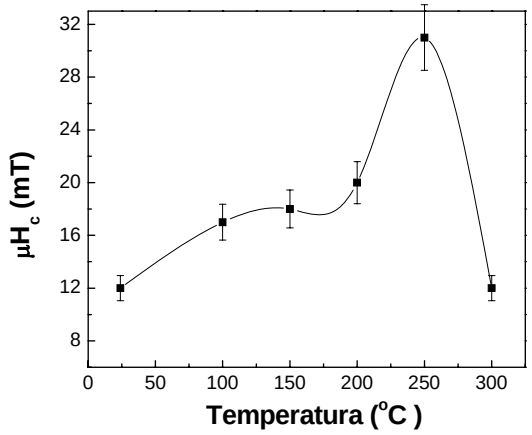


Figura 6. Campo coercitivo para las películas de $Fe_{96}C_4$ en función de la temperatura.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Cusenza S, Seibt M, Schaaf P, *J. Mater. Sci.* 2007; **254:** 955-960.

[2] Golzan M. M. McKenzie D. R, Miller Collocott . S. J, Amaratunga G. A. J, *Diamond Releated Mater. Sci.* 1995; **912:** 4.

[3] Lee Y. H, Han H. C, *J.Appl. Phys.* 2004; **7477:** 43-11A.

[4] McKenzie D. R, Kwok S. C. H, Bilek M, M, McCulloch D, G, Chu P, K, *Phys B.* 2007; **394:** 273-276.

[5] Kazama N, Heiman Neil, *J.Appl. Phys.* 1978; **94:** 1706-1708..

[6] Torres J., Cruz B., *Rev. Col. Fis.* 2008; **40**: 355 -358

[7] Le Caer G, Bauger-Grosse E, Pianelli A, Bouzy E, *J. Mater. Sci.* 1990; **25:** 4726.

[8] Tokumitsu K, Umemoto M, *Mater. Sci. Forum,* 2001; **183:** 360-362