

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Sistemas magnéticos artificiales obtenidos mediante
pulverización catódica:
películas delgadas amorfas de TbFe y multicapas de
Ni/CO**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Celso Prados Espasandín

Director:

Antonio Hernando Grande

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0455-1

© Celso Prados Espasandín, 1995

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS



* 5 3 0 9 5 3 7 1 4 6 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**Sistemas Magnéticos Artificiales
obtenidos mediante Pulverización Catódica:
Películas Delgadas Amorfas de TbFe y
Multicapas de Ni/Co**

memoria presentada por

Celso Prados Espasandín

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
por la

Universidad Complutense de Madrid

Madrid, octubre de 1995

La realización de esta memoria ha sido posible gracias a la colaboración y estímulo de muchas personas. A todas ellas quisiera agradecer con estas palabras su apoyo incondicional.

En primer lugar deseo agradecer al Profesor D. Antonio Hernando Grande, director de este trabajo, el haberme integrado en su grupo investigador en el Instituto de Magnetismo Aplicado, y sus esfuerzos por intentar transmitirme sus conocimientos y entusiasmo por el trabajo científico. En estos años ha supuesto mucho más que un director de tesis.

A los Doctores D. Manuel Vázquez y D. Guillermo Rivero, por su valiosas enseñanzas y sugerencias.

Al Doctor D. -X. Chen, al que debo un buen "tanto por ciento" de mi formación.

A los Doctores J. E. Evetts, A. L. Greer, J. Leake y R. E. Somekh por su acogida y orientación durante mi estancia en el Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge. Quiero incluir también aquí mi agradecimiento a la Doctora Jun Huang.

Al Doctor Carlos Prieto por sus medidas de espectroscopía EXAFS en las películas de TbFe.

Una mención muy especial a todos los doctores, becarios y personal administrativo con los que he compartido tantos buenos momentos durante estos años en el Instituto de Magnetismo Aplicado. Mi intención era haber particularizado mi agradecimiento en cada uno de ellos, pero su número y la cantidad de recuerdos imborrables que han dejado en mi memoria, hace que esta tarea resulte imposible.

Por último al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador, a RENFE por la beca que me concedió en los primeros meses después de mi licenciatura, así como a todas las Instituciones, tanto públicas como privadas, que con su apoyo y confianza colaboran en el funcionamiento del Instituto de Magnetismo Aplicado, y que en gran medida han posibilitado la realización de este trabajo

A mis padres

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Objetivos y planteamientos	1
1.2	Aleaciones de tierra rara-metal de transición y grabación magneto-óptica	3
1.2.1	Estructura de un disco magneto-óptico	3
1.2.2	Principios de la grabación MO	3
1.2.3	¿Por qué se utilizan compuestos de TR-MT.	5
1.3	Modificaciones de las propiedades magnéticas de materiales heterogéneos	6
1.4	Magnetorresistencia anisótropa	7
	Bibliografía	12
2	Técnicas Experimentales	13
2.1	Pulverización Catódica	13
2.1.1	Técnicas de deposición de películas delgadas	13
2.1.2	Descripción general de la técnica de deposición catódica.	14
2.1.3	Mecanismo físico de la pulverización	16
2.1.4	Características del flujo de partículas pulverizadas	17
2.1.5	Técnicas de pulverización	18
2.1.6	Obtención de compuestos y multicapas	26
2.2	Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)	27
2.2.1	Operación a temperaturas superiores a la ambiente	30
2.3	Difracción de rayos X	32
2.3.1	Difracción de rayos X en multicapas	35
2.4	Dependencia con la tensión de la susceptibilidad inicial	36
2.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	37
2.6	EXAFS	38
	Bibliografía	40

3 Películas delgadas amorfas de Tb_xFe_{100-x}	42
3.0 Introducción	42
3.1 Preparación y tratamiento de las muestras	44
3.2 Caracterización estructural	47
3.2.1 Difracción de rayos X	47
3.2.2 EXAFS	48
3.3 Caracterización Magnética	52
3.3.1 Ciclo de histéresis	52
3.4 Caracterización Magnetoelástica	58
3.4.1 Susceptibilidad inicial	58
3.4.2 Anisotropía Magnética	62
3.4.3 Magnetostricción	63
3.5 Modelo de cargas puntuales y modelo metálico	65
3.5.1 Anisotropía Perpendicular	66
3.5.2 Magnetostricción Positiva	70
3.5.3 EXAFS y Anisotropía	72
3.5.4 Relajación y modelo de cargas puntuales	74
Bibliografía	76
4 Multicapas de Ni/Co	78
4.0 Introducción	78
4.1 Preparación de las muestras	78
4.2 Caracterización estructural	80
4.2.1 Difracción de rayos X	80
4.3 Caracterización magnética	87
4.3.1 Comportamiento magnético a altas temperaturas	87
4.3.1.1 Imanación de saturación a alta temperatura	88
4.3.1.2 Campo coercitivo a alta temperatura	98
4.4 Magnetorresistencia	102
4.4.1 Ciclos de histéresis	102
4.4.2 Dispositivo de medida de magnetorresistencia	103
4.4.3 Medida de magnetorresistencia	105
4.4.4 Modelo de cuatro resistencias	109
4.4.4 Sensor del campo magnético	116
Bibliografía	119
5 Conclusiones y futuros trabajos	121
5.1 Películas delgadas amorfas de $TbFe$	121
5.2 Propiedades magnéticas del Ni en sistemas heterogéneos Ni/Co y Ni/Ag	122
5.3 Magnetorresistencia Anisótropa en multicapas Ni/Co	123
5.4 Futuros trabajos	124

Apéndice: Anisotropía local y magnetostricción	126
A.0 Introducción	126
A.1 Ejes de simetría uniaxial local alineados	128
A.2 Ejes de simetría uniaxial local con fluctuación de orientación alrededor del eje fácil macroscópico	128

Capítulo 1

Introducción

Un hacha fabricada con silex, probablemente es tan *artificial* (etimológicamente, *hacer con arte*) como una película delgada de un material amorfo metálico ferromagnético, o una multicapa de algunas millonésimas de milímetro de espesor. Sin embargo, en estos últimos, el *arte* necesario para *hacerlos*, supone la modificación de la estructura íntima de la materia, mediante procedimientos que distan mucho de suceder de forma natural.

En las últimas décadas, el desarrollo de los métodos de producción de materiales ha servido de fundamento para una enorme revolución en la Física del Estado Sólido. Pero esta *conmoción* científica, no se ha limitado al plano de los trabajos teóricos o meramente experimentales, sino que ha alterado de manera definitiva la vida cotidiana de toda la Humanidad. Recordemos cómo el desarrollo de la tecnología electrónica, sobre la que se fundamenta la revolución informática y de las telecomunicaciones de finales del siglo XX, no habría sido posible sin que se consiguiera un control en la producción de materiales y dispositivos, que casi alcanza la dimensión atómica. El campo de los Materiales Magnéticos, no ha sido ni mucho menos ajeno a estos cambios. La fabricación de aleaciones metálicas amorfas y nanocristalinas, sólidos granulares, aleaciones metaestables, películas delgadas ultrafinas y multicapas, ha supuesto en muchos casos, la necesidad de revisar conceptos que se suponían bien establecidos, y la aparición de fenómenos físicos que no se conocían en los materiales *tradicionales*.

1.1 Objetivos y planteamientos.

En el presente trabajo se estudian algunas de las propiedades magnéticas de materiales fabricados mediante la técnica de pulverización catódica; fundamentalmente se tratan tres temas genéricos que se pueden considerar de gran actualidad:

- La anisotropía perpendicular en películas delgadas de aleaciones amorfas de tierras raras-metales de transición (TR-MT).
- Modificación de propiedades magnéticas en materiales heterogéneos.

- Magnetorresistencia.

En este capítulo de introducción se describe de forma general el marco en el que se sitúan los fenómenos que se estudian a lo largo de la memoria. En el segundo capítulo se describen las técnicas experimentales que se han utilizado en la realización de los experimentos.

El capítulo tercero se dedica al estudio de películas delgadas de aleaciones amorfas de TbFe. Estos materiales exhiben, desde el punto de vista magnético, dos propiedades interesantes que han sido objeto de un gran esfuerzo investigador: magnetostricción gigante y anisotropía perpendicular. La primera de ellas tiene aplicación inmediata en sistemas sensores y actuadores. En cuanto a la anisotropía perpendicular, permite usar estos materiales como soporte en los sistemas de grabación magneto-óptica. Pero además, el origen físico de la presencia de esta anisotropía en una película delgada amorfa de este tipo, no está aún bien establecido. A pesar de que los resultados más recientes parecen indicar un origen estructural, la propia naturaleza de esta anisotropía de la estructura y su relación con la magnética sigue siendo motivo de controversia. En este trabajo se intentan correlacionar resultados estructurales, magnéticos y magnetoelásticos, obtenidos en un amplio rango de composiciones, con el fin de arrojar algo de luz sobre este tema.

En el capítulo cuarto se estudian materiales heterogéneos en forma de multicapa. En una primera parte se discuten las modificaciones de las propiedades magnéticas intrínsecas del Ni, cuando forma parte de un sistema heterogéneo en compañía de un material magnético (Co) o no magnético (Ag). Además, se analiza en ambos sistemas la evolución con la temperatura de una magnitud como el campo coercitivo. En la actualidad, los materiales magnéticos de más baja coercitividad (nanocristales ricos en hierro) y los imanes permanentes de mayor producto energético (aleaciones de NdFeB), son materiales heterogéneos. Estas propiedades se fundamentan, en muchas ocasiones en el tipo de interacción entre las distintas fases del material. Por lo tanto, no es aventurado asegurar que el conocimiento de los mecanismos de interacción entre distintas fases en los sistemas magnéticos heterogéneos, es una de las piedras angulares de la investigación actual en el campo de los Materiales Magnéticos. En último término permite la posibilidad de *diseño* de materiales con propiedades concretas. Sin embargo, la complejidad estructural y composicional de estos sistemas, suele ocultar o desvirtuar el papel que juegan distintas magnitudes físicas. Así por ejemplo, en los materiales nanocristalinos obtenidos a partir de aleaciones amorfas, se observan anomalías en la evolución con la temperatura del campo coercitivo, así como en la temperatura de Curie de la fase amorfa en la que se encuantran embebidos los nanocristales. Varios mecanismos se han propuesto como responsables de estos fenómenos: las interacciones dipolares entre cristalitos, y la penetración de la interacción de canje en la matriz amorfa son algunos de ellos. El estudio de tales comportamientos en sistemas mucho más sencillos, como multicapas de materiales puros, permitiría avanzar hacia el mejor conocimiento de problemas semejantes.

En la segunda parte de este capítulo, se estudia la magnetorresistencia anisótropa a temperatura ambiente en multicapas de Ni/Co. Los valores que se obtienen para los bajos campos magnéticos requeridos, pueden resultar interesantes desde el punto de vista aplicado. Pero además, se propone una disposición de campos, voltajes y corrientes, la cual saca provecho del carácter anisótropo de la magnetorresistencia y de sus valores intrínsecos elevados, para dar factores de magnetorresistencia extraordinariamente elevados. Por último, y basado en este efecto, se construye un sencillo dispositivo sensor de campo magnético con una de estas muestras como núcleo.

El capítulo quinto, recoge las principales conclusiones, así como los futuros trabajos que sugieren.

1.2 Aleaciones de TR-MT y grabación magneto-óptica [1].

Los discos magneto-ópticos (MO) re-escribibles se usan corrientemente en sistemas de almacenamiento de datos informáticos. Pero ha sido el reciente lanzamiento en el mercado de la grabación acústica del *Mini-Disc* por parte de la compañía SONY, lo que está introduciendo la tecnología magneto-óptica en la vida cotidiana.

1.2.1 Estructura de un disco magneto-óptico

En primer lugar consta de un sustrato de material orgánico de bajo coste y fácil manufacturado (generalmente policarbonatos) con surcos circulares que delimitan las pistas en las que se graba la información. Sobre este material se dispone una estructura de cuatro capas:

- En la parte superior, una lámina reflectora metálica (Cr, Al...), cuya función es reflejar hacia el interior del disco el calor, durante el proceso de escritura, y la luz transmitida, durante el proceso de lectura.
- Debajo, se sitúan dos capas protectoras y amplificadoras de luz (Si_3N_4 , AlN...), a ambos lados de una película delgada magnética (la lámina de memoria) en la que quedan grabados los dominios magnéticos o *bits*. Hasta el momento presente, son aleaciones de tierra rara-metal de transición las que se usan para construir estas láminas.

1.2.2 Principios de la grabación MO.

En la grabación magnética, la inversión local de la imanación se realiza a temperatura ambiente con la aplicación de campos magnéticos elevados (alrededor de cinco veces el campo coercitivo, esto es, varios kOe) mediante cabezales magnéticos en contacto con el material que soporta la grabación.

En la grabación termo-magnética o magneto-óptica, todo esto se lleva a cabo cerca de la temperatura de Curie (bajo H_c), mediante la aplicación de bajos

campos magnéticos. El calentamiento local se consigue por medio de un haz de rayos laser enfocado sobre el material de grabación, y que está producido por una cabeza óptica lejos del material soporte (1 mm).

Escritura (Figura 1.2).

De manera más precisa, el medio magnético recibe durante menos de 1 μ s un pulso de luz laser que inmediatamente se convierte en calor. Localmente, la temperatura alcanza el punto de Curie, y al mismo tiempo se aplica un pequeño campo magnético (100 a 400 Oe) en el sentido correspondiente a la señal que se graba: por ejemplo, arriba para 1, y abajo para 0. La inversión de la imanación se inicia de este modo. En el momento que se retira el pulso de laser, el material se enfría y el campo coercitivo aumenta rápidamente: la posición de las paredes se congelan, y el tamaño del dominio se estabiliza en un valor d , que viene dado por la expresión [2]

$$d \approx \frac{4\sqrt{AK_u}}{\mu_0 M_s H_c} \quad (1.1)$$

En algunas aleaciones TR-MT, con campo coercitivo de hasta 10 kOe, se consiguen dominios de alrededor de 100 Å. (Desafortunadamente, aquí empiezan a jugar un importante papel los problemas ópticos de difracción).

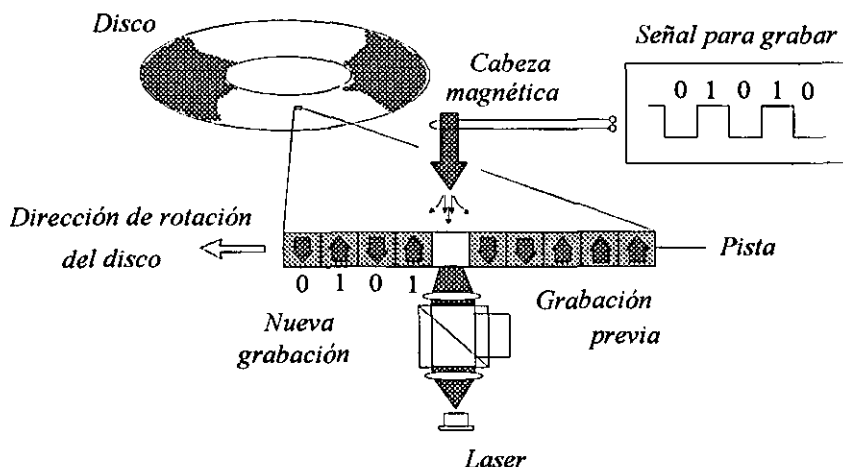


Figura 1.1 Proceso de escritura magneto-óptica

Lectura (Figura 1.2).

Este proceso se basa en el efecto magneto-óptico conocido como efecto Kerr polar: cuando una onda linealmente polarizada interactúa con un medio magnético, se divide en dos ondas circulares, a izquierda y a derecha, que no ven

el mismo índice de refracción. Por lo tanto, ambas no se propagan con la misma velocidad y sufren diferente absorción. El resultado de la reflexión es una onda elípticamente polarizada, con un desplazamiento del plano de polarización y una elipticidad que dependen de la imanación del material. De esta manera, la luz reflejada por el material presentará un ángulo de polarización positivo o negativo, de acuerdo con el sentido de la imanación de cada dominio [3]. Así, el proceso de lectura consiste en la detección y reconstrucción en señales eléctricas de estos cambios de polarización

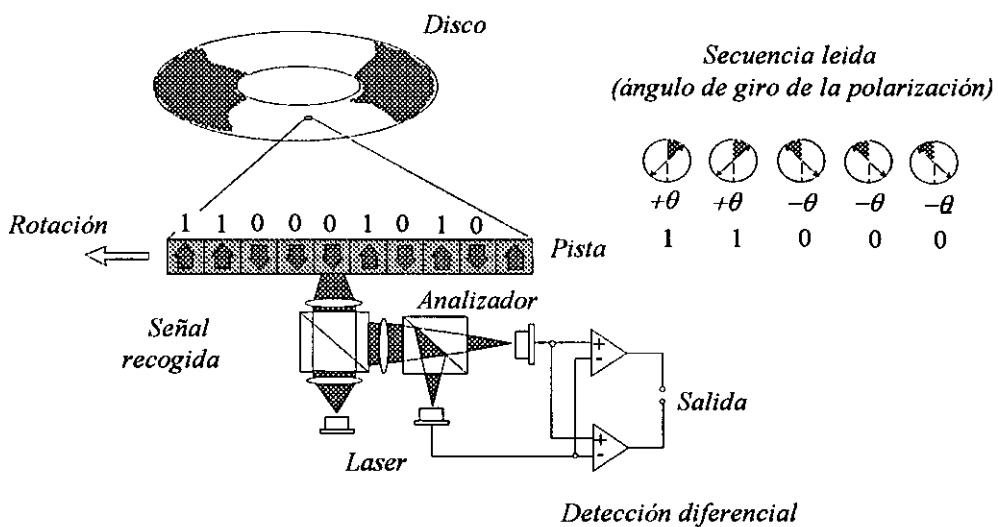


Figura 1.2 Proceso de lectura magneto-óptica.

1.2.3 ¿Por qué se utilizan compuestos de TR-MT?

Las películas delgadas de TR-MT son los únicos materiales que presentan al mismo tiempo, alta anisotropía uniaxial con el eje perpendicular al plano de la película y estructura amorfa ferrimagnética:

Alta anisotropía perpendicular

Es necesaria esta propiedad para conseguir que la imanación se alinee en dirección perpendicular al plano de la película. Resulta sorprendente la aparición de este fenómeno en una estructura amorfa. Al análisis del origen de esta anisotropía perpendicular se dedica parte de los trabajos que aparecen en esta memoria.

Estructura ferrimagnética

Una segunda propiedad importante que caracteriza estas aleaciones es que exhiben estructura ferrimagnética (con Gd, Tb, Dy, Ho...). Como consecuencia de esta estructura magnética:

- Existe una *temperatura de compensación*, que se puede elegir cercana a la del ambiente, para la que imanación se anula. A esta temperatura el campo coercitivo (inversamente proporcional a la imanación total) es muy alto y asegura el estabilización de los dominios según la expresión (1.1).
- *Baja imanación* por encima de la temperatura ambiente, lo que implica que el campo desimanador es bajo y no altera la estructura de dominios.
- *Buen control de la temperatura de Curie* por debajo de 200° C mediante variaciones de la composición, lo que resulta interesante para poder utilizar potencias de láser razonables.

Estructura amorfa

Es posible conseguir aleaciones amorfas en un amplio rango de contenido en tierra rara. De esta manera, debido a la relativamente alta resistividad que presentan, la conductividad térmica no es muy elevada, lo que ayuda a limitar la zona calentada. Además, la estructura amorfa del medio hace que el nivel de ruido sea muy bajo.

Desventajas

Se pueden resumir en dos, estas aleaciones muestran débiles efectos magneto-ópticos y no son muy resistentes a la corrosión.

1.3 Modificación de las propiedades magnéticas de materiales heterogéneos.

La clave de la aparición de nuevas y en algunos casos sorprendentes propiedades en los materiales heterogéneos, reside fundamentalmente en el reducido tamaño de sus fases constituyentes. De esta manera, se pueden obtener materiales en los que la composición, estructura o propiedades intrínsecas fluctúan en distancias del mismo orden que las longitudes físicas típicas, tales como recorrido libre de los electrones de conducción, longitud de correlación de canje, etc. Así, modificaciones de las propiedades individuales de alguna de las fases, collevan radicales variaciones macroscópicas en el material, e incluso la aparición de fenómenos físicos, no descritos en materiales homogéneos. A continuación se describen algunos ejemplos:

- Los nanocristales obtenidos a partir de aleaciones metálicas amorfas, son algunos de los materiales magnéticamente más blandos que se conocen [4]. El fundamento de estas características se relaciona con la longitud de correlación de canje. En estos materiales toma un valor que es superior a

la distancia entre cristales, y produce una cancelación de la anisotropía macroscópica del material. [5]

- Los imanes de mayor producto energético también poseen estructura nanocristalina pero propiedades radicalmente distintas [6]. La fase cristalizada, de gran anisotropía, manifiesta sus mejores propiedades cuando su tamaño es inferior al del monodominio y además, los cristales se encuentran aislados magnéticamente mediante una fase paramagnética
- Ciertos materiales con estructura de multicapa [7] o de sólido granular [8] que alternan fases ferromagnéticas y paramagnéticas, exhiben propiedades tales que como la magnetorresistencia gigante. Este fenómeno se relaciona con la variación de la dispersión de los electrones de conducción con el estado de imanación del material, la cual fluctúa en dirección en longitudes de decenas de Å.
- Recientemente, se han descrito en la literatura experimentos que ponen en evidencia la aparición de fenómenos magnéticos en láminas ultrafinas de materiales paramagnéticos, al ser depositados sobre cristales de Co [9]. la inducción de magnetismo en sustancias que cuando se presentan como material masivo no lo son se relaciona con el hecho de que la longitud de penetración del campo del material magnético, es del mismo orden que el tamaño del material no magnético.

1.4 Magnetorresistencia anisótropa.

Magnetorresistencia (MR) es el cambio de la resistividad eléctrica inducido por un campo magnético externo. Cuando calificamos la MR como positiva o negativa nos referimos al incremento o decremento de la resistividad con el campo magnético. El modelo de Drude de conducción en los metales no da cuenta de la aparición de este fenómeno, sin embargo aparece, en mayor o menor medida, en todos los metales. La MR no sólo depende de la intensidad del campo magnético, sino también, en algunas ocasiones, de su orientación respecto a la corriente, y así se distingue entre magnetorresistencia longitudinal y transversal. Normalmente se expresa en valores relativos de variación de la resistividad respecto a un estado de imanación concreto (generalmente el estado desimanado). Se distinguen distintos tipos de magnetorresistencia [10]:

- *Magnetorresistencia ordinaria*. Es la que se observa en los metales no magnéticos. existe también en los magnéticos, pero se encuentra enmascarada por otros efectos. Su valor es muy pequeño y ambas MR transversal y longitudinal son positivas, creciendo con el cuadrado del campo y sin que alcance ningún tipo de saturación [11].
- *Magnetorresistencia anisótropa* [12]. Es la que aparece en los metales ferromagnéticos y sus aleaciones. La longitudinal suele ser positiva, y la transversal negativa. Es el tipo de magnetorresistencia que aparece en las muestras de Ni/Co que se estudian en esta memoria.

- *Magnetorresistencia gigante*. En 1988, Baibich y colaboradores [7] descubrieron elevados valores de magnetorresistencia negativa en multicapas de Fe/Cr, en las que la interacción de canje entre láminas induce un alineamiento antiferromagnético de las láminas adyacentes de Fe. Las variaciones de resistencia que se encontraron eran mayores que un factor dos. Posteriormente, estos efectos, junto con complicadas oscilaciones de la MR y en el sentido del acoplamiento del canje, se han observado en una gran variedad de multicapas. A causa de los elevados valores que adopta, la MR en estos materiales se suele denominar *gigante*. Sin embargo, lo que la distingue de la MR anisótropa, no estanto su magnitud como el hecho de que es negativa en todas las direcciones de aplicación del campo. Más recientemente, y de manera independiente, Berkiwitz [13] y Xiao [8] han encontrado magnetorresistencia gigante también en sistemas granulares. El origen de este tipo de MR parece estar en la dispersión que sufren los electrones de conducción con el momento magnético del material, cuya orientación, en el estado desimanado, fluctua en longitudes de decenas de Å. Cuando se imana el material la dispersión se modifica, y la resistividad varía notablemente.

A continuación se describe con mayor detalle el fenómeno de la magnetorresistencia anisótropa, que es la que exhiben las multicapas de Ni/Co que se analizan en este trabajo [14].

El descubrimiento de la magnetorresistencia anisótropa en los materiales ferromagnéticos se debe a William Thompson, Lord Kelvin (Glasgow, 1857) [15]. La fenomenología de esta propiedad es muy similar a la de la magnetostricción. Ambas magnitudes dependen, no del sentido de la imanación, sino de su dirección. La dispersión de los electrones de conducción (y por lo tanto la resistividad del material) varía según la orientación de los orbitales 3d de átomo magnético respecto a la corriente. El cambio del estado de imanación del material hace variar la orientación de los orbitales 3d, por medio de la interacción espín-órbita, dando lugar a un efecto de resistividad anisotrópico [16].

Generalmente, el análisis de la magnetorresistencia anisótropa se hace en el marco de la ecuación del transporte de Boltzmann para un gas de electrones libres, en la aproximación de tiempo de relajación. La corriente total se describe en términos de dos contribuciones independientes, constituidas por las dos posibilidades de espín [17]. El recorrido libre del electrón depende de su espín y, con el fin de tener en cuenta el efecto anisotrópico, del ángulo entre el vector velocidad \mathbf{v} e imanación \mathbf{M} .

La función de distribución electrónica, en la posición \mathbf{r} y con una velocidad \mathbf{v} se escribe de la forma:

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = f_0(\varepsilon) + g(\mathbf{v}, \mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Aquí, $f_0(\varepsilon)$ es la distribución de Fermi-Dirac en equilibrio en la energía $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, y $g(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ es la desviación del equilibrio en presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} . La ecuación (1.2) y las posteriores se aplican a sendos tipos de portadores. La ecuación del transporte de Boltzmann lineal y en la aproximación de tiempo de relajación viene dada por la expresión:

$$\mathbf{v} \frac{\partial g(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = -\frac{g(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{\tau}, \quad (1,3)$$

en la que e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente, y τ es el tiempo de relajación, que depende del spín. A bajas temperaturas (bajas para el gas de electrones), sólo se consideran los electrones con energía de Fermi. Por lo tanto se escribe $\tau = \lambda/v_F$, donde λ representa el recorrido libre del electrón. La velocidad de Fermi v_F se asume que es la misma para ambos tipos de portadores. La densidad de corriente se obtiene integrando la ecuación de Boltzmann en el espacio de velocidades de acuerdo con la expresión:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int d^3v \mathbf{v} g(\mathbf{v}, \mathbf{r}), \quad (1.4)$$

en la que h es la constante de Plank.

Para introducir el efecto anisotropico, se asume una dependencia del recorrido libre medio con el ángulo θ entre la velocidad \mathbf{v} del electrón y la imanación M de la forma:

$$\lambda(\theta) = \lambda_0 (1 - a \cos^2 \theta - b \cos^4 \theta). \quad (1.5)$$

Los parámetros a y b son una medida de la anisotropía de la dispersión (*scattering*). Normalmente se desprecian los términos de orden superior.

Para materiales masivos, la distribución de no equilibrio es independiente de \mathbf{r} , y la solución de la ecuación de Boltzmann viene dada por:

$$g(\hat{\mathbf{u}}) = eE\hat{u}_x \left[\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] \lambda(\theta), \quad (1.6)$$

donde \mathbf{E} se dirige a lo largo del eje x , y \hat{u}_x es la componente x del vector reducido $\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{v}/v_F$. De la sustitución en las ecuaciones (1.6) y (1.4), se obtiene la densidad de corrient \mathbf{J} y la conductividad para cada tipo de portador σ .

$$\sigma \equiv \frac{J}{E} = \frac{ne^2}{2mv_F} \frac{3}{4\pi} \int d^3\hat{u} \hat{u}_x^2 \lambda(\theta), \quad (1.7)$$

donde n es la densidad de electrones total dada por:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{mv_F}{h} \right]^3. \quad (1.8)$$

La evaluación de la ecuación (1.7) si el recorrido libre medio es isótropo conduce al conocido resultado de Drude. En el caso de recorridos libres medios anisotrópicos como el de la expresión (1.5), la conductividad para cada tipo de portadores es función del ángulo Θ entre \mathbf{M} y \mathbf{E} .

$$\sigma(\Theta) = \frac{ne^2}{2mv_F} \lambda_0 \left[1 - \frac{1}{5}a - \frac{3}{35}b - \left(\frac{2}{5}a + \frac{12}{35}b \right) \cos^2\Theta \right] \quad (1.9)$$

De aquí se sigue que, si el mecanismo microscópico que conduce a un recorrido libre medio que contiene hasta la cuarta potencia del $\cos\theta$, la conductividad sólo depende de la segunda potencia de $\cos\Theta$. Si indicamos con los superíndices \uparrow y \downarrow las contribuciones de los dos portadores, el efecto de magnetorresistencia anisótropa para cada uno de ellos viene dado por la variación relativa entre la medida cuando imanación y corriente son paralelos (par) y perpendiculares (per):

$$\left(\frac{\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{per}}}{\rho_{\text{par}}} \right)^{\uparrow(\downarrow)} = \left(\frac{\sigma_{\text{par}} - \sigma_{\text{per}}}{\sigma_{\text{par}}} \right)^{\uparrow(\downarrow)} = \frac{\frac{2}{5}a^{\uparrow(\downarrow)} + \frac{12}{35}b^{\uparrow(\downarrow)}}{1 - \frac{1}{5}a^{\uparrow(\downarrow)} - \frac{3}{35}b^{\uparrow(\downarrow)}}. \quad (1.10)$$

El efecto total, considerando ambas contribuciones:

$$\left(\frac{\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{per}}}{\rho_{\text{par}}} \right) = \frac{\lambda_0^{\uparrow} \left(\frac{2}{5}a^{\uparrow} + \frac{12}{35}b^{\uparrow} \right) + \lambda_0^{\downarrow} \left(\frac{2}{5}a^{\downarrow} + \frac{12}{35}b^{\downarrow} \right)}{\lambda_0^{\uparrow} \left(1 - \frac{1}{5}a^{\uparrow} - \frac{3}{35}b^{\uparrow} \right) + \lambda_0^{\downarrow} \left(1 - \frac{1}{5}a^{\downarrow} - \frac{3}{35}b^{\downarrow} \right)}. \quad (1.11)$$

Capítulo 1. Introducción

La introducción de las condiciones de contorno o periodicidad adecuadas sobre la función $g(v,r)$ al resolver la ecuación (1.3), permite el estudio de este fenómeno en diversas geometrías.

Bibliografía

- [1] J. Daval, B. Bechevet, *J. Magn. Magn. Mat.*, **129**, 98 (1994)
- [2] B. G. Huth, *IBM J. Res. Develop.*, **18**, 100 (1974)
- [3] H. S. Bennet y E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **8**, 1239 (1973)
- [4] Y. Yoshizawa, S. Oguma y K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64** (10), 6044 (1988)
- [5] R. Alben, J. J. Becker y M. C. Chi, *J. Appl. Phys.*, **73** (10), 6525 (1978)
- [6] R. Skomski y J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **48** (21), 15812 (1993)
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazales, *Phys. Rev. Lett.*, **66** 2472, (1988)
- [8] J. Q. Xiao, J. S. Jiang y C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, **46** 9266 (1992)
- [9] M. G. Samant *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1112 (1994)
- [10] C. L. Chien, J. Q. Xiao y J. S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **73** (10), 5309 (1993)
- [11] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Reinhart y Winston, New York (1976)
- [12] T. R. McGuire y R. I. Potter, *IEEE Trans on Mag*, **11** (4) 1018 (1975)
- [13] A. Berkowitz, A. P. Young, J. R. Mitchell, S. Zhang, M. J. Carey, F. S. Spada, F. T. Parker, A. Hutten y G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992)
- [14] Rh. G. S. M. Rijks, R. Coehoorn, M. J. M. de Jong y W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. B.*, **51** (1), 283 (1995)
- [15] W. Thompson, *Proc. R. Soc.* **8**, 546 (1857)
- [16] S. Chikazumi y S. H. Charap, *Physics of Magnetism*, Krieger Publishing Company, Inc, Florida (1964)
- [17] N. F. Mott, *Proc. R. Soc.* **153**, 699 (1936)

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1 Pulverización Catódica

2.1.1 Técnicas de deposición de películas delgadas.

Existen numerosos métodos de producción de materiales en forma de película delgada [1]. Se puede establecer una clasificación atendiendo a la naturaleza de los procesos que intervienen en el transporte de material a depositar y en la propia deposición. Así, es posible distinguir entre técnicas de deposición de películas delgadas físicas, químicas y fisico-químicas:

-TÉCNICAS FÍSICAS:

- *Evaporación* del material a depositar por medio de energía térmica, y posterior condensación sobre un sustrato, generalmente refrigerado.
- *Epitaxia de haces moleculares*. Es una variedad de la evaporación en la que el material se calienta en vacío mediante una resistencia, dentro de pequeños compartimentos (células Knudsen), lo que da lugar a un haz de átomos que es eyectado por un pequeño orificio.
- *Deposición por haz de iones*. Se genera un haz de iones del material que se desea depositar, y se deposita a baja energía (alrededor de 100 eV), directamente sobre un sustrato.
- *Deposición catódica (Sputtering)*. La extracción de material se realiza mediante un proceso mecánico, al ser éste bombardeado con los iones acelerados de un plasma gaseoso mantenido a baja presión. La naturaleza del campo eléctrico utilizado en la aceleración de los iones caracteriza las diferentes modalidades de ésta técnica.
- *Deposición catódica mediante haz de iones*. Es un proceso mezcla de los dos anteriores, en el que se produce un haz de iones que se acelera contra el blanco para producir la extracción de material.
- *Ablación laser*. La extracción de material se realiza comunicando energía mediante un haz laser de alta potencia.

TÉCNICAS QUÍMICAS:

- *Deposición química en fase húmeda.* Se deposita un material sobre un sustrato a través de una reacción química o electroquímica.
- *Deposición química en fase de vapor (CVD).* Los componentes de una fase gaseosa reaccionan para formar una película sólida sobre un sustrato.

TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Es una variedad de la deposición química en fase de vapor, en la que la reacción química es asistida mediante algún proceso físico. Así se distinguen: CVD asistida por plasma, foto-CVD, laser-CVD, etc.

2.1.2 Descripción general de la técnica de deposición catódica

La *pulverización catódica* o *sputtering*, es un proceso de deposición física mediante plasma luminiscente mantenido a baja presión (10^{-3} -1 mbar). Mediante la aplicación de un campo eléctrico, los iones del plasma se aceleran contra el material a depositar, denominado *blanco*. La energía transmitida a los átomos del blanco a través de la interacción mecánica del choque, hace que algunos de ellos se desprendan, y finalmente se depositen sobre un sustrato. Esta técnica permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos, conductores o dieléctricos. Además, todo sustrato, tanto dieléctrico como conductor, que pueda ser puesto en vacío y calentado ligeramente (60 ó 70°C) es compatible con este proceso.

Una instalación de pulverización catódica consta fundamentalmente de los siguientes elementos (figura 2.1):

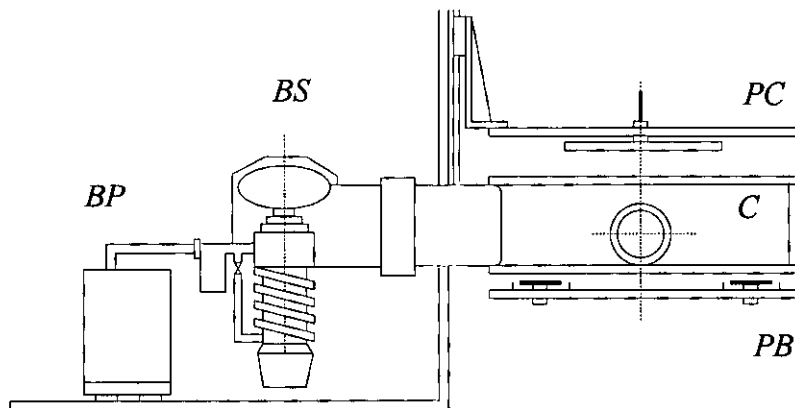


Figura 2.1. Instalación típica de pulverización catódica: C, cámara de procesos; PB, pletina de blancos; PC, pletina de cierre; BP, bombeo primario; BS, bombeo secundario.

- una cámara de depósito equipada para pulverización catódica;
- un grupo de bombeo en dos etapas (primaria y secundaria), capaz de llegar a presiones inferiores a 10^{-5} mbar y de bombear eficazmente contra 10^{-2} mbar;
- una fuente de alimentación eléctrica de alta tensión, continua o de alta frecuencia dependiendo del proceso.

El blanco está situado en la cámara de vacío en forma de placa de unos milímetros de espesor y superficie similar a la zona a recubrir (figura 2.2). El blanco se fija sobre un electrodo refrigerado (cátodo) que se polariza a una tensión continua o de radiofrecuencia, dependiendo del tipo de pulverización que se vaya a realizar. Otro electrodo (ánodo), se sitúa paralelo al blanco y a unos pocos centímetros; en muchos casos, el ánodo es al mismo tiempo porta sustratos y se conecta a masa para facilitar su ionización.

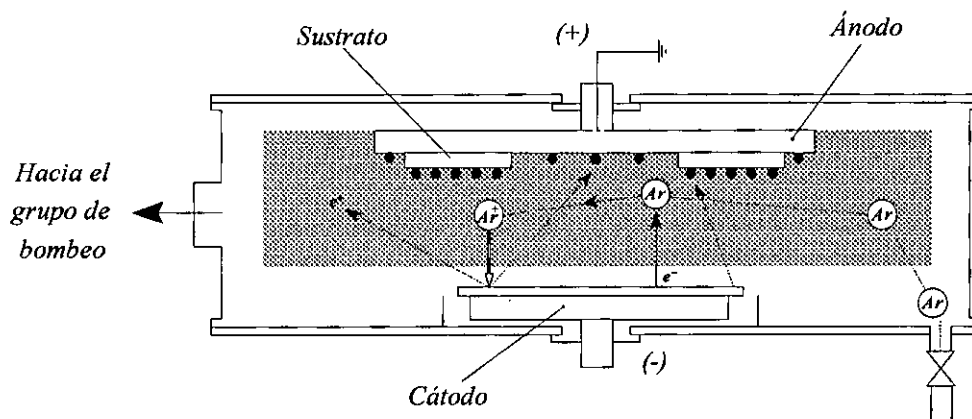


Figura 2.2. Recinto de pulverización

El equipo de pulverización catódica que se ha utilizado para la fabricación de gran parte de las muestras objeto de esta memoria es un modelo *ALCATEL SCM-600*, perteneciente al Instituto de Magnetismo Aplicado. Consta de una cámara de depósito cilíndrica, de 600 mm de diámetro, en cuya base se alojan tres cátodos circulares de 100 mm de diámetro y un cátodo circular de 50 mm de diámetro; el grupo de bombeo consta de dos etapas, primaria de rotatoria y secundaria de turbomolecular. Alcanza un vacío en la cámara de 10^{-7} mbar y puede evacuar continuamente contra una presión de 10^{-2} mbar. El gas de descarga es argón de pureza N-55. Asimismo cuenta con dos fuentes de alimentación RF y una DC, lo que permite llevar a cabo diversos procesos, como deposición simultánea o alternada de varios materiales, limpieza iónica del sustrato, etc. Una tercera fuente, en este caso RF, está conectada a la pletina portasustratos, y permite hacer limpieza iónica del sustrato (*etching*) y pulverización con el sustrato polarizado (*bias sputtering*). Los cátodos,

refrigerados por agua, están situados en la base de la cámara de depósito. La plataforma superior de la cámara, también refrigerada por agua, puede rotar con velocidad controlada, y alberga dos porta sustratos circulares de 100 mm de diámetro. La distancia entre blanco y sustrato se puede ajustar entre 50 y 100 mm. Uno de los portasustratos se puede calentar hasta 650°C.

2.1.3 Mecanismo físico de la pulverización

En la pulverización catódica, la eyección de átomos es un proceso puramente mecánico debido al choque de iones sobre el material a depositar. Mientras que en un proceso de evaporación, para desprender los átomos se les comunica energía térmica, en la pulverización existe una transferencia de energía mecánica, a través de intercambio de cantidad de movimiento entre el ión del gas luminiscente y los átomos del blanco (figura 2.3). Este mecanismo confiere a la pulverización tres características diferenciadoras respecto a otros procesos de deposición:

- El proceso es puramente mecánico, y el blanco se mantiene a temperatura ambiente. En la práctica, el blanco se calienta ligeramente debido al bombardeo iónico, y necesita refrigeración.
- El carácter mecánico del proceso hace que el banco compuesto por varios elementos se pulverice igual que un elemento puro, y que la aleación se deposite en la misma proporción que la del blanco. En la práctica, suele haber cierta pérdida de estequiometría; en materiales en forma de óxidos, ésto se compensa mediante lo que se conoce como *pulverización reactiva*.

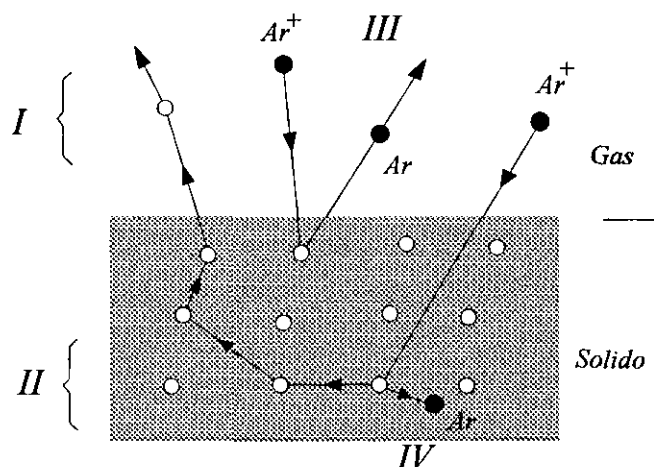


Figura 2.3. Mecanismo físico de pulverización: I, expulsión de átomos; II, colisión ión-átomo, transferencia de cantidad de movimiento y generación de calor; III, neutralización de iones, expulsión de átomos gaseosos; IV, absorción de iones gaseosos.

- La energía de las partículas pulverizadas es mucho mayor que la de las evaporadas. La energía media es de 1 a 10 eV, lo que correspondería a temperaturas de evaporación superiores a 10000°C [2].

2.1.4 Características del flujo de partículas pulverizadas

Las partículas expulsadas bajo el impacto de los iones son eléctricamente neutras; al atravesar el plasma sólo se ioniza una fracción de partículas que no sobrepasa el 1%. Ésto permite utilizar este proceso para recubrir materiales aislantes (cerámicas vidrios, plásticos). En sistemas convencionales, el bombardeo iónico es normal al plano del blanco, y la eyección de material se realiza preferentemente en la dirección perpendicular. Las velocidades de los átomos evaporados térmicamente, siguen una ley de distribución donde el máximo se sitúa alrededor de energías de 0.2 eV, aproximadamente. En pulverización catódica, la velocidad media corresponde a una energía de 4 eV, y una fracción apreciable de partículas alcanza 50 eV [2]. Por tanto, los átomos pulverizados llegan al sustrato con energías 50 ó 100 veces superiores a las de los evaporados.

Como consecuencia de todo ésto:

- La energía de los átomos pulverizados es suficiente para producir la expulsión de los gases adsorbidos por el sustrato, por lo que se realiza así un desgaseado parcial de la superficie a recubrir.
- Una parte de los átomos pulverizados, altamente energéticos (50 a 100 eV), es capaz de pulverizar el sustrato y crear así centros de nucleación [3].

Los fenómenos de nucleación y crecimiento en las capas pulverizadas son análogos a los que se presentan en la evaporación, aunque es posible resaltar dos particularidades:

- El reparto uniforme y la mayor densidad de los islotes de crecimiento hacen que sea posible obtener capas continuas de mayor espesor; se atribuye a esta característica el hecho de que las capas pulverizadas sean en general más adherentes que las evaporadas.
- Una consecuencia de la fuerte densidad de los islotes es que el tamaño de los granos cristalinos sea en general, menor que en las capas evaporadas (10 a 20 nm).

Las películas no crecen de manera uniforme, como los materiales masivos. La rugosidad del sustrato, los efectos de sombra y la distribución de los islotes de crecimiento conducen a un crecimiento preferencial del depósito según la dirección normal al sustrato. Así resulta una estructura columnar como la descrita en el modelo de B. A. Movchan y A. V. Demchishin [4] (figura 2.4). La estructura depende esencialmente de dos factores: *temperatura* y *presión de argón*.

Tal y como se representa en la figura, las películas pulverizadas crecen con una estructura columnar. Cuanto más alta es la temperatura, más gruesas y compactas están las columnas. En cuanto al efecto de la presión, cuanto más elevada es ésta, más separadas están las columnas, y menos densa es la película crecida.

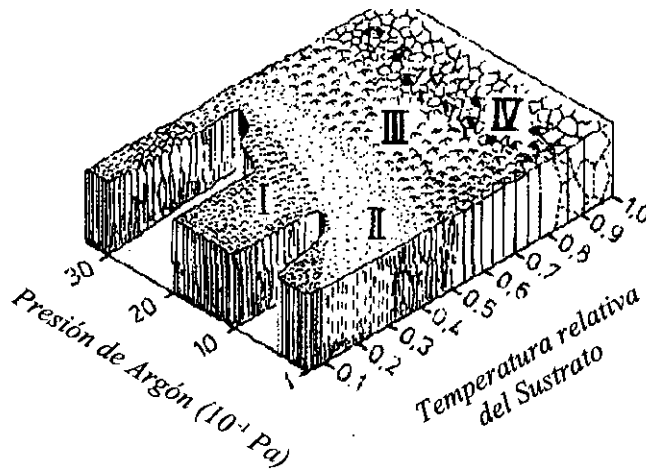


Figura 2.4. Estructura columnar del depósito . I, estructura porosa; II, zona de transición; III, estructura columnar; IV, recristalización de los granos. Los ejes representan la temperatura del sustrato T , en relación a la temperatura de fusión del material, T_M .

2.1.5 Técnicas de pulverización

La fabricación de una película delgada mediante la técnica de pulverización catódica supone dos condiciones iniciales: realización de vacío en el interior de la cámara, y mantenimiento de una presión constante y comprendida entre 10^{-3} y 1 mbar del gas de trabajo. La presión de depósito depende de la técnica utilizada y de las condiciones de crecimiento de la película. En segundo lugar, es necesario ionizar el gas de la cámara (en general argón) para conseguir un flujo importante de iones mediante la polarización del blanco.

Vacío

La calidad del vacío que se obtiene en la cámara, es crucial en la realización del depósito. El vacío previo interviene decisivamente en la pureza de la muestra. En la pulverización de metales tales como el cobalto, es necesario la obtención de un vacío mejor que 10^{-6} mbar con el fin de evitar el crecimiento de óxidos. La naturaleza del gas de descarga durante la pulverización interviene en tres aspectos:

- La *presión del gas de descarga* determina el recorrido libre medio de las moléculas pulverizadas y en la cantidad de moléculas gaseosas que llegan al sustrato por unidad de tiempo.
- El *flujo gaseoso Q* , se define como el producto de la velocidad de bombeo, S , medida en litros por segundo, y la presión en la cámara P .
- *Pureza del gas residual*. Si el gas introducido fuera absolutamente puro, la presión de vapor de los materiales que ponemos en vacío fuese nula y las superficies de la cámara no desgasificaran, el flujo gaseoso Q , estaría constituido únicamente por argón y se obtendrían películas de excelente calidad. La desviación de las condiciones anteriormente citadas va en detrimento de la pureza del gas de depósito.

Por todo lo anterior, la mejora de la pureza del gas residual pasa por la disminución del flujo de desgasificación de las paredes, y el aumento de la velocidad de bombeo del gas considerado a la presión de trabajo. En nuestro caso, durante el proceso de depósito se utiliza el bombeo de la turbomolecular, que mantiene $S = 430$ l/s.

Ionización de gases

El fenómeno de ionización de un gas es un proceso físico por el cual el gas, que en condiciones normales es un aislante eléctrico, se hace conductor. El mecanismo físico es el siguiente: el gas colocado entre dos electrodos siempre contiene algunos electrones libres. De manera natural, debido a la acción de los rayos ultravioletas y cósmicos ambientales, algunos átomos del gas se ionizan. Al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos, estos electrones se aceleran, chocan contra átomos de gas, e inducen nuevas ionizaciones (figura 2.5)

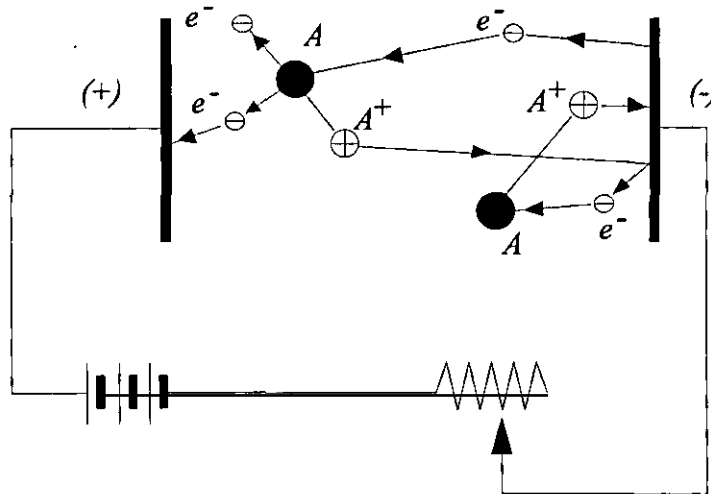


Figura 2.5. Ignición de la descarga; A , átomo neutro de gas, A^+ ión de gas, e^- electrón.

Los iones, al quedar cargados positivamente, son atraídos por el electrodo negativo (donde se sitúa el blanco en un sistema de pulverización), y expulsan, por efecto del choque, átomos y electrones. Estos electrones, también acelerados por el campo eléctrico, encuentran en su recorrido nuevos átomos a los que también ionizan, repitiéndose nuevamente todo el proceso. Si la presión del gas está comprendida entre ciertos valores, el fenómeno se amplificará hasta un estado de equilibrio donde las neutralizaciones compensen a las ionizaciones. Estos procesos reciben el nombre genérico de *descarga*.

Según su evolución con la corriente y el voltaje en el cátodo, se distinguen tres etapas en la descarga [1] (figura 2.6)

- *Descarga de Townsend* no luminiscente, caracterizada por su baja densidad iónica. Esta es la región en la que trabajan los tubos de ionización.
- *Descarga luminiscente*, también conocida como *descarga abnormal*. Se obtiene una vez que el bombardeo iónico alcanza toda la superficie del blanco. Posteriores aumentos de la potencia de la fuente, producen incrementos del voltaje y de la densidad de corriente. Es el régimen que se usa en la deposición catódica. Si no se refrigera el blanco, se producen electrones térmicos que se unen a los secundarios, lo que da lugar a una posterior avalancha o *arco*.
- *Descarga en régimen de arco*; se utiliza en soldadura y metalurgia dada su elevada temperatura. Apenas se utiliza en procesos de deposición por su inestabilidad. Se manifiesta como fenómeno parasitario en las cámaras de pulverización al perturbar la alimentación eléctrica. Se caracteriza por una fuerte luminosidad, y una densidad iónica muy elevada (más del 10% de los átomos están ionizados)

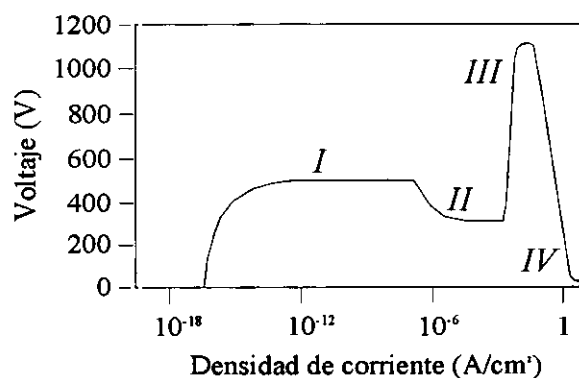


Figura 2.6. Distintos regímenes de descarga: I, descarga de Townsend; II, descarga normal; III, descarga anormal; IV, descarga de arco.

Proceso diodo a tensión continua o diodo DC

La figura 2.7 representa la disposición típica de una cámara de depósito que hace uso de este proceso. Está equipada con dos electrodos: un cátodo conectado al polo negativo de una fuente de alimentación de alta tensión (3 a 5 kV), y un ánodo situado a algunos centímetros del anterior. La cámara está conectada a un grupo de bombeo con dos misiones principales: evacuar el aire hasta alcanzar un vacío inferior a 10^{-5} mbar y mantener una presión constante del gas de descarga durante el proceso de pulverización (típicamente, entre 10^{-2} y 1 mbar). De esta manera, se mantiene una corriente de gas de depósito lo más puro posible. En nuestro caso el gas utilizado es el argón.

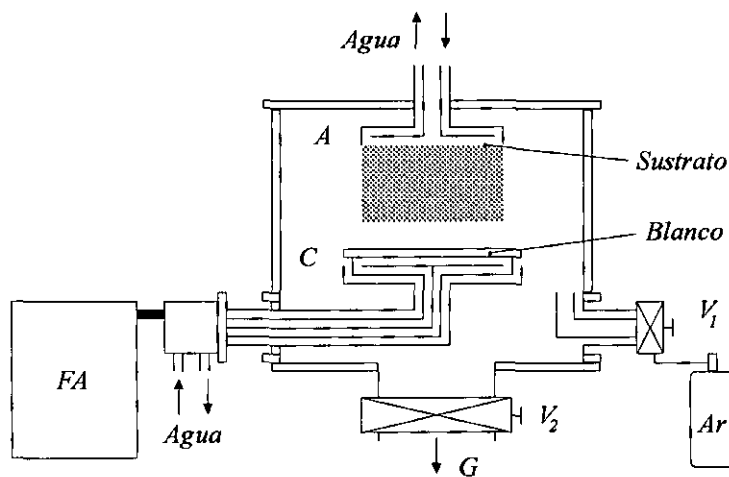


Figura 2.7. Dispositivo típico de pulverización diodo DC: A, ánodo; C, cátodo; FA, fuente de alimentación; G, hacia el grupo de bombeo; V₁ microválvula de gases; V₂, válvula de aislamiento de la cámara.

El proceso diodo DC permite depositar cualquier tipo de material conductor (metales y sus aleaciones), y algunos ligeramente conductores o semiconductores (como carbono, germanio, silicio, carburo de silicio). No permite la pulverización de materiales dieléctricos como sílice, alúmina, etc, ya que las cargas eléctricas aportadas por los iones sobre el blanco no pueden ser conducidas por el material aislante. Para estos casos, es necesario utilizar el proceso RF. En cuanto al tipo de materiales que pueden ser recubiertos, no existe prácticamente limitación, si se exceptúan aquellos que no pueden ser puestos en vacío, y los que no resisten un ligero calentamiento (sin refrigeración, se alcanzan fácilmente los 200°C)

Pulverización en radiofrecuencia o proceso diodo RF

Mediante este proceso es posible la pulverización de blancos constituidos por materiales aislantes, y que por lo tanto, no son susceptibles de ser utilizados en procesos diodo DC. El plasma está constituido por tantos iones como electrones. Durante la polarización negativa del blanco, éste atrae los iones positivos que lo

pulverizan y cargan positivamente. En el semiperiodo positivo, el blanco atrae electrones, que lo descargan (figura 2.8).

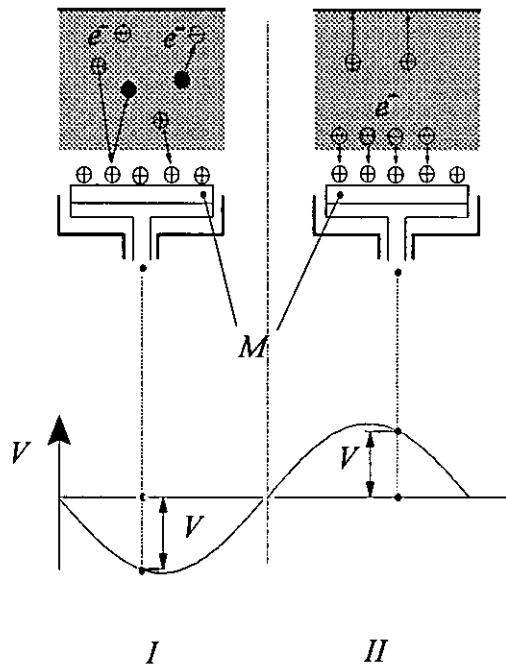


Figura 2.8. Pulverización de materiales aislantes. En el semiperiodo negativo *I*, tiene lugar la atracción de iones y la pulverización del blanco aislante *M*. En *II*, se produce la atracción de electrones y la neutralización.

Cuando la frecuencia es suficientemente baja (por debajo de 150 kHz), la movilidad de los iones es tal que, teniendo en cuenta las dimensiones típicas de estos sistema, pueden llegar a alcanzar ambos electrodos durante un periodo, y así, pulverizan alternativamente cátodo y ánodo.

Al incrementar la frecuencia se consiguen dos efectos importantes:

- Por un lado, los electrones del plasma oscilan con suficiente energía como para ionizar los átomos gaseosos. Se reduce la dependencia de la descarga respecto a la emisión de electrones secundarios por el blanco. De ello resulta una disminución de la tensión de ignición de la descarga para una presión dada, o alternativamente, una disminución de la presión mínima para una tensión de polarización dada. Mientras que en el caso de procesos diodo DC se necesitan típicamente 1000V para iniciar la descarga, en RF pueden ser suficientes 100 V, y la presión mínima se reduce en un orden de magnitud.
- Otro efecto del incremento de frecuencia es que, dada la elevada masa de los iones, éstos permanecen lo suficientemente inmóviles como para que sea despreciable el bombardeo de los electrodos.

La diferencia de movilidad entre los portadores se traduce en una característica $I(V)$ como la que se representa en la figura 2.9.

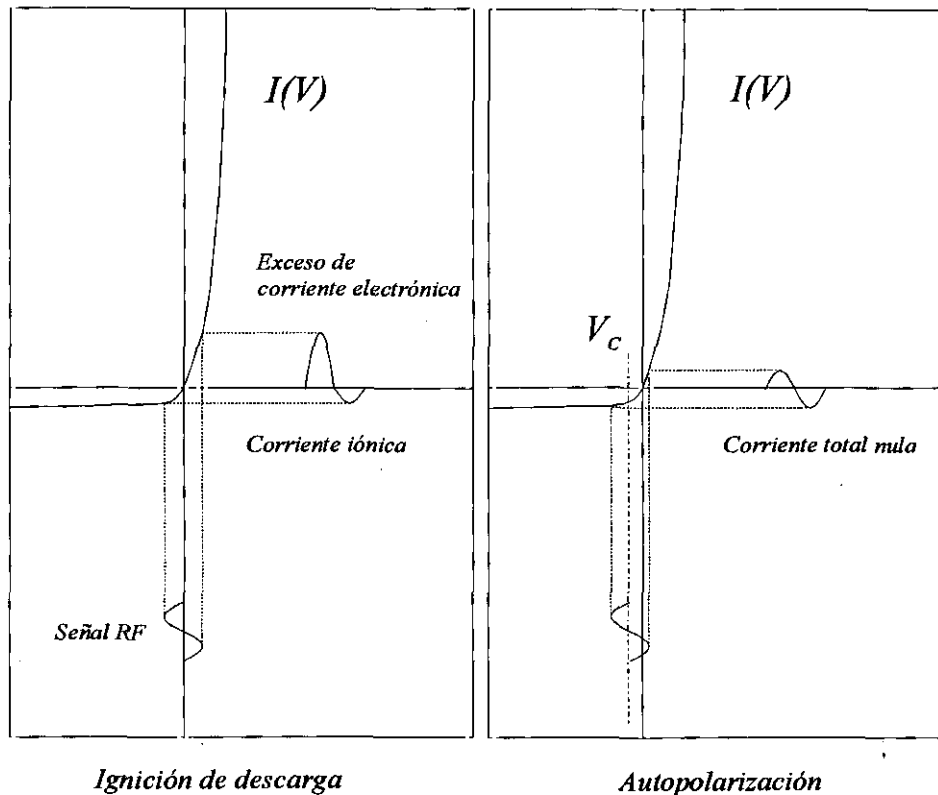


Figura 2.9. Aparición de la tensión negativa pulsada en el cátodo RF.

Aparece un exceso de la corriente electrónica respecto a la corriente iónica. Durante el semiperiodo positivo, se atrae hacia el electrodo una gran cantidad de electrones negativos, mientras que en el semiperiodo negativo, la densidad de iones es baja. Si el electrodo se acopla capacitivamente a la fuente de alimentación, la imposibilidad de transporte neto de carga hace que se desarrolle un potencial negativo pulsado en este electrodo [5, 6] (segunda parte de la figura 2.9). El valor medio de este potencial se denomina *potencial de autopolarización*, V_C , y gracias a él se consigue la pulverización efectiva del cátodo en RF. La unión capacitiva se consigue a través del propio blanco, si está constituido por un material dieléctrico, o mediante un capacitor de bloqueo en serie, para permitir la pulverización de blancos construidos con materiales conductores.

La frecuencia a la que aparecen los fenómenos anteriormente descritos se sitúa entre 1 y 30 MHz. Al encontrarse dentro de la banda de radiocomunicación, sólo se permite la utilización de la frecuencia de 13.56 MHz y sus armónicos. En el sistema aquí empleado, sólo se utiliza 13.56 MHz.

La figura 2.10 describe un sistema típico de pulverización RF. Al igual que en el sistema diodo DC, puede estar constituido por varios cátodos de distintas formas y tamaños situados a distancia variable del sustrato. En nuestro caso se utilizan cátodos circulares planos de 100 mm de diámetro a 100 mm de distancia desde el sustrato.

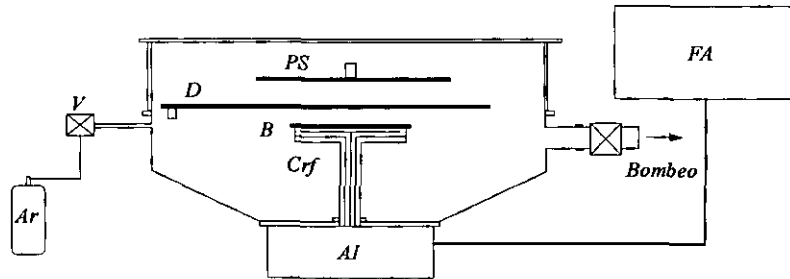


Figura 2.10. Cámara de pulverización catódica diodo RF: PS, portasustratos; FA, fuente de alimentación; D, diafragma; B, blanco; Crj, cátodo de radiofrecuencia; AI, adaptador de impedancias; V, válvula de gases.

Dada la naturaleza de la polarización RF, con el fin de situar apropiadamente en el cátodo la mayor parte posible de la potencia generada por la fuente, es necesario ajustar la impedancia de ambos sistemas. La impedancia del cátodo varía con el tipo y dimensiones del blanco, la presión del gas de descarga, la posición del sustrato etc. Por consiguiente, se utiliza un dispositivo adaptador de impedancias constituido por una red de condensadores e inductancias ajustables de manera automática o manual. Cuando se alcanza la condición de ajuste de impedancias, se anula la potencia reflejada, y toda la potencia generada se transmite hacia el sistema.

Las limitaciones en cuanto a los materiales que se pueden utilizar como sustrato son las mismas que en el caso de procesos diodo DC.

Pulverización magnetrón

El cátodo magnetrón es un perfeccionamiento del cátodo utilizado en la pulverización diodo clásica, y que permite aumentar la velocidad de depósito. Este perfeccionamiento consiste en la aplicación de un campo magnético intenso, perpendicular al campo eléctrico en las proximidades del cátodo, y por tanto paralelo a su superficie.

Como se ha mencionado anteriormente, una descarga diodo DC se mantiene por los electrones secundarios eyectados del cátodo como consecuencia del bombardeo iónico. Los electrones que no chocan con moléculas de gas, se alinean con el campo eléctrico (perpendiculares al cátodo), y finalmente son captados por el ánodo (figura 2.11a). En un sistema magnetrón, en las

proximidades de la superficie del blanco, se superpone al campo eléctrico existente, un campo magnético perpendicular. De este modo, los electrones describen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, y aumentan considerablemente las posibilidades de ionizar moléculas de gas en las proximidades del cátodo.

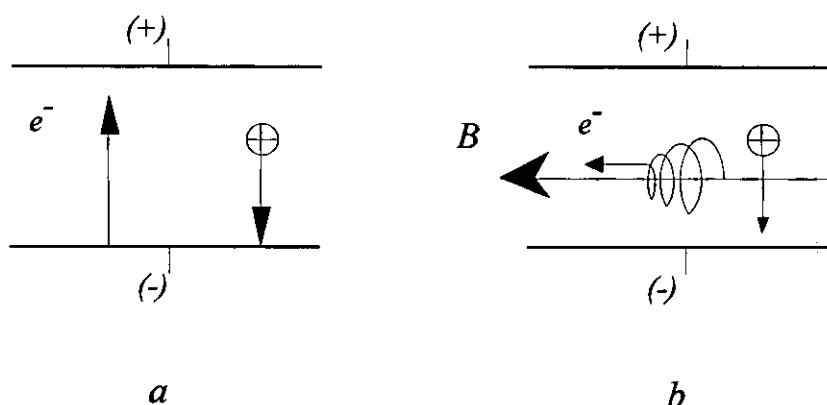


Figura 2.11. Principio del efecto magnetrón; *a*, sistema diodo; *b*, cátodo magnetrón

La eficacia de ionización de los electrones secundarios emitidos por el cátodo crece al alargar sus trayectorias. El aumento de densidad iónica se produce en una zona próxima al blanco, donde los iones tienen más posibilidades de ser atraídos por el cátodo. Las consecuencias más inmediatas son el aumento de velocidad de depósito, y la posibilidad de disminuir la presión de trabajo.

Las velocidades de depósito pueden llegar a ser 50 veces superiores a las que se obtienen en los procesos diodo a igualdad de las otras condiciones. La disminución de la presión mínima de trabajo, hace que sea posible realizar pulverizaciones magnetrón en DC a presiones de 10^{-3} mbar.

Generalmente se distinguen dos tipos de cátodos magnetrón [1], en función de su forma geométrica: magnetrones planos (circulares y rectangulares) y magnetrones cilíndricos (en barras o magnetrones cilíndricos huecos, también llamados postmagnetrones). En nuestro caso se han utilizado magnetrones planos, bien rectangulares o circulares, constituidos por imanes permanentes, los cuales, dada su disposición, producen un campo inhomogéneo paralelo a la superficie del cátodo. El máximo de la componente transversal está comprendida entre 200 y 500 Oe, y el mínimo de intensidad, alrededor de 80 ó 90 Oe. La inhomogeneidad del campo magnético se traduce en una inhomogeneidad en el rendimiento de pulverización a lo largo de la superficie del blanco, y por lo tanto en el desgaste desigual del mismo. Como se comentará más adelante, este fenómeno cobra especial importancia en el caso de blancos compuestos. Un caso importante en la técnica magnetrón se presenta a la hora de pulverizar materiales que son magnéticos a temperatura ambiente. Si el espesor del blanco es

demasiado grande, las líneas de campo del magnetrón se cierran a través del propio blanco, con lo que se disminuye, e incluso se anula, la eficacia del mismo. Si se reduce demasiado su espesor, debido a la inhomogeneidad de desgaste, se corre el peligro de perforar el propio cátodo durante la pulverización.

Los materiales magnéticos más utilizados en los cátodos magnetrón son ferritas de bario, Alnico o imanes de tierra rara. Estos últimos, al poseer un elevado campo coercitivo y producto energético máximo, saturan los blancos magnéticos, y son capaces de mantener un campo suficientemente alto delante del blanco.

La refrigeración de un magnetrón es fundamental, debido a la cantidad de potencia eléctrica que se disipa en forma de calor. Sólo una pequeña parte de la energía que proviene del bombardeo iónico se emplea en la eyección de átomos. Dada la inhomogeneidad en la distribución del campo magnético, el bombardeo iónico y la producción de calor se concentra en ciertas zonas del blanco.

2.1.6 Obtención de compuestos y multicapas

Uno de los campos de aplicación principales de las técnicas de pulverización catódica es el depósito de materiales compuestos. En esta técnica, la composición de la capa pulverizada es generalmente la misma que la del blanco. Esto es en general válido incluso cuando los rendimientos de pulverización de algunos de los constituyentes son diferentes. Al iniciarse la pulverización del material compuesto, el constituyente con mejor rendimiento es eyectado de forma preferente. Así, se forma en la superficie del blanco una capa de composición diferente, pobre en la especie de más alto rendimiento. De esta forma, se reduce la proporción de esta sustancia que se pulveriza, restableciéndose la composición inicial.

Pulverización directa de la aleación

Esta técnica se utiliza para la fabricación de aleaciones de diversas composiciones, como NiCr, Permalloy, FeB, etc. Cuando se realiza un proceso de pulverización de este tipo, es importante el control de la temperatura del blanco y de la tensión de polarización. Si uno de los constituyentes de la aleación es demasiado volátil (como ocurre en el caso del latón, constituido por Zn y Cu), puede producirse su evaporación, lo que dará lugar a una pérdida de la proporción en la capa depositada respecto a la composición del blanco. Por otra parte, puesto que el aumento de rendimiento con la tensión aplicada no es igual para todos los materiales, variaciones de la tensión de polarización pueden conllevar cambios demasiado grandes de los rendimientos de polarización de los elementos del blanco.

Blancos compuestos

En este caso, el blanco está dividido en diferentes partes, constituida cada una de ellas por uno de los elementos de la aleación final, en lugar de por una aleación

homogénea como en el caso anterior. La composición de la muestra final depende de la superficie de cada una de las distintas zonas, y del rendimiento de pulverización de cada uno de los elementos. Si además se utiliza un sistema magnetrón, lo que implica que la eficiencia de la pulverización no va a ser demasiado homogénea a lo largo de la superficie del blanco, es también muy importante la posición relativa de los distintos elementos.

Los blancos compuestos se fabrican de diferentes modos. Los más sencillos consisten en soldar o pegar el elemento más escaso sobre un blanco del otro material [7]. En casos más elaborados, el blanco del material principal está constituido por una serie de hoquedades donde se disponen piezas de distintos materiales según la composición y proporciones que se deseen en el depósito [8]

Copulverización de constituyentes

Consiste en pulverizar separadamente cada uno de los constituyentes del depósito. Como cada elemento es polarizado independientemente, se puede llegar a tener un gran control sobre la composición de la película, mediante la aplicación de diferentes tensiones a cada uno de los blancos.

Pulverización alterna

Este modo de deposición se utiliza tanto para la obtención de aleaciones, como sólidos granulares o multicapas. Se pulveriza cada uno de los componentes independientemente durante un cierto tiempo. La alternancia del depósito se puede conseguir de diversas formas: eléctricamente, mediante la polarización alternada de los diferentes blancos, o bien mecánica a través del desplazamiento del sustrato sobre los diferentes blancos o mediante el ensombrecimiento de los mismos.

El diferente tiempo durante el cual se está depositando cada uno de los elementos puros, supone la obtención de uno u otro tipo de material. Así, si el tiempo es inferior al necesario para el crecimiento de una monocapa atómica, la película resultante será la aleación de los constituyentes, o la obtención de un sólido metaestable o granular si éstos son inmiscibles (normalmente se requiere algún tipo de tratamiento térmico [9]. Cuando el tiempo de depósito es superior, se obtiene un material con alternancia composicional abrupta y de pequeño periodo espacial en la dirección de crecimiento. Este tipo de material, conocido como multicapa, se obtuvo por primera vez con constituyentes metálicos en 1980 [10].

2.2 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

El momento magnético de sustancias ferromagnéticas se mide mediante múltiples técnicas experimentales, tanto *directas* como *indirectas* [11]. Entre estas últimas, las más comunes son las técnicas de difracción de neutrones, resonancia

ferromagnética, efecto Hall ferromagnético, efecto Mössbauer, etc. Entre las técnicas de medida directa se suele establecer una división en dos grupos:

- El primero está constituido por las técnicas basadas en la medida de la fuerza ejercida sobre la muestra por un campo magnético inhomogéneo; ejemplos de este grupo son la balanza de Faraday o el magnetómetro de torque.
- El segundo grupo incluye aquellos métodos basados en la medida del voltaje inducido en un sistema de bobinas de detección, cuando varía el flujo magnético que las atraviesa. Esta variación de flujo puede deberse a cambios en el campo magnético aplicado a la muestra, y por lo tanto a cambios en su imanación (fundamento del método balístico), o bien a variaciones de la posición del espécimen con respecto a las bobinas de detección (principio de funcionamiento de los magnetómetros de extracción, del magnetómetro de muestra vibrante y del magnetómetro SQUID).

La naturaleza física del voltaje inducido en el sistema de bobinas captoras, podría también utilizarse como criterio de clasificación. Así, en los magnetómetros de extracción y en los de muestra vibrante, la ley de Faraday establece que, al variar temporalmente el flujo magnético que atraviesa el circuito constituido por las espiras, aparece una fuerza electromotriz que depende de la magnitud del flujo magnético, y de la velocidad de variación de dicho flujo. En los magnetómetros SQUID, el circuito de detección está constituido por una o varias espiras superconductoras, en cada una de cuales se inserta una o varias uniones Josephson. Al variar el flujo magnético a través de estas espiras, en virtud de un efecto de interferencia cuántica superconductora, aparece una corriente eléctrica en el circuito que se relaciona con el flujo que lo atraviesa.

El magnetómetro de muestra vibrante recibe este nombre del método que emplea para realizar la medida: se hace vibrar la muestra en dirección vertical mediante un dispositivo similar a un altavoz. La muestra imanada por efecto de un campo magnético aplicado, induce un voltaje en un sistema de bobinados secundarios situados a ambos lados de la muestra. Esta señal se amplifica y se compara con la producida por un imán de calibrado situado entre un sistema de bobinas detectoras similar. Esta señal se denomina señal de referencia. El voltaje de salida es proporcional al momento magnético del espécimen.

Durante la realización del trabajo experimental presentado en esta memoria, se ha empleado un magnetómetro LDJ modelo 9600 cuyo esquema de medida se representa en la figura 2.12 [12].

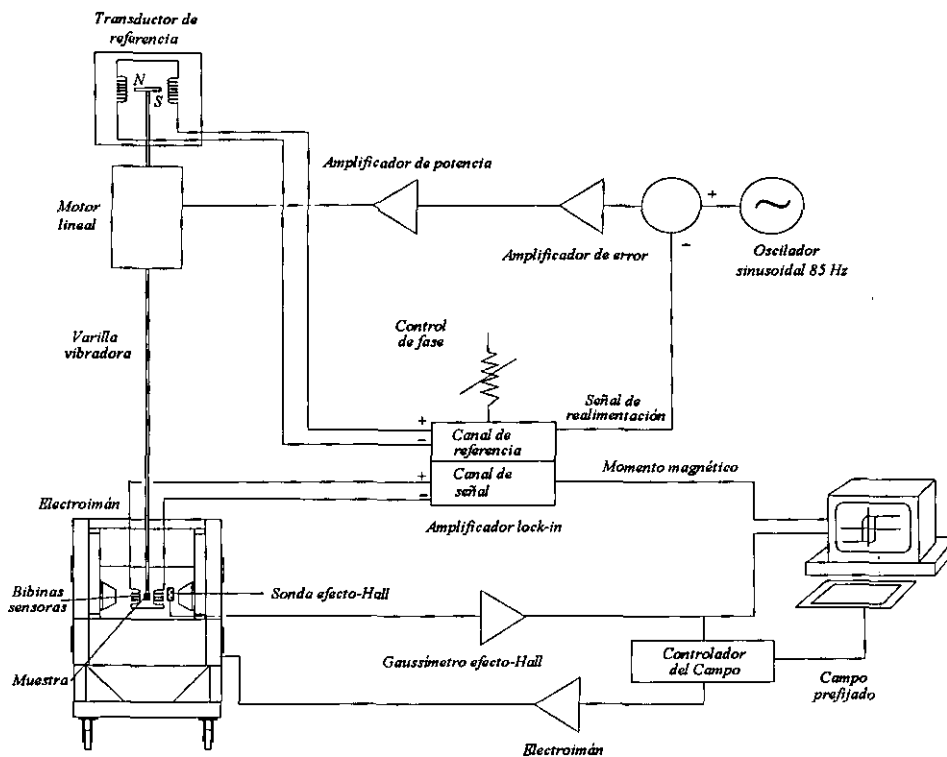


Figura 2.12. Representación esquemática del modo de operación del Magnetómetro de Muestra Vibrante.

En este sistema, la medida del voltaje inducido en el sistema de bobinas detectoras se realiza mediante el uso de la técnica de detección síncrona, también conocida como detección sensible a la fase. Ésto se lleva a cabo mediante el uso de un amplificador "lock-in" (ALI), el cual realiza dos funciones básicas. La primera de ellas es detectar síncronamente el voltaje inducido en el bobinado secundario, proporcional al momento magnético de la muestra. Este voltaje es amplificado mediante un filtro de ganancia seleccionable en cinco décadas. Cada uno de estos intervalos de amplificación corresponde a un rango de medida de momento magnético diferente, y que se extienden desde 0.01 hasta 100 e.m.u. Como referencia se utiliza la señal generada por un imán permanente que oscila solidario con la muestra. La señal procedente de los bobinados de medida se amplifica sólo en su componente fundamental, que es la frecuencia de oscilación. Una vez amplificada, la señal se demodula para producir un nivel continuo. Esta técnica permite la detección de señales extremadamente pequeñas a la vez que se conserva una alta relación señal-ruido.

La segunda de las funciones que realiza el ALI es amplificar la señal de referencia que proviene del imán permanente, y mediante un sistema de realimentación negativa, controlar de manera precisa la amplitud y frecuencia de vibración de la muestra. A este sistema de control realimentado se le denomina control de ganancia automático. De esta manera todas las medidas se realizan con la misma

frecuencia y amplitud de oscilación independientemente de las características de peso o masa de la muestra.

A través de sencillas consideraciones matemáticas, se puede mostrar que la señal de salida del magnetómetro es proporcional, además de al momento magnético del espécimen, a la frecuencia y amplitud de la vibración. Se considera el espécimen que se está midiendo, como un dipolo magnético de valor m . Si se asume que la velocidad que se imprime a la muestra durante la vibración sólo tiene componente en la dirección z , y que consta de un solo armónico a la frecuencia de oscilación, se inducirá un voltaje en estas bobinas en virtud de la ley de Faraday. Conocido el número de vueltas y la sección de las bobinas, la distancia entre éstas y la muestra, y la frecuencia y amplitud del movimiento, el voltaje inducido será sólo representativo del valor del momento m de la muestra. El amplificador que gobierna el movimiento de la muestra, utiliza la señal de error procedente de la realimentación para rectificar el movimiento del motor de vibración y, en consecuencia, el movimiento del imán de referencia y de la muestra.

Con este sistema, es posible medir momentos magnéticos del orden de 10^{-4} e.m.u. con niveles aceptables de ruido y haciendo uso de constantes de tiempo del amplificador "lock-in" del orden de un segundo.

Otro aspecto importante en el funcionamiento de un VSM es el sistema de control del campo magnético aplicado. En nuestro caso, el campo se aplica mediante un electroimán alimentado por una fuente de alimentación LDJ 9300. El electroimán y la fuente de alimentación, combinados con un gaussímetro de efecto Hall, forman un lazo de realimentación que produce un campo preciso y regulado, independiente de fluctuaciones de la línea, remanencia o no linealidad del núcleo, y otras condiciones que desvirtúan a los sistemas de lazo abierto. El campo magnético máximo accesible a temperatura ambiente con este sistema es de 2.5 tesla.

2.2.1 Operación a temperaturas superiores a la ambiente

Con el fin de llevar a cabo experimentos de caracterización magnética a temperaturas superiores a la ambiente, se acopla al magnetómetro un sistema de calefacción de la muestra, que permite la medida hasta un límite aproximado de 650° C. En primer lugar, para la instalación de este sistema se necesita un mayor espacio en el entrehierro del electroimán que para el sistema de temperatura ambiente. Esto se traduce en que el mayor campo magnético accesible para las medidas con temperatura es de 1 tesla en lugar de los 2.5 tesla de los que se dispone a temperatura ambiente.

En la figura 2.13 se esquematiza el diseño del sistema de calefacción. Básicamente consiste en una resistencia bifilar de material no magnético (una aleación de Cr-Ni), arrollada sobre un tubo que hace las veces de cámara portamuestras. Todo el conjunto está en el interior de un tubo concéntrico con el anterior, y el espacio entre ambos constituye la cámara de la resistencia.

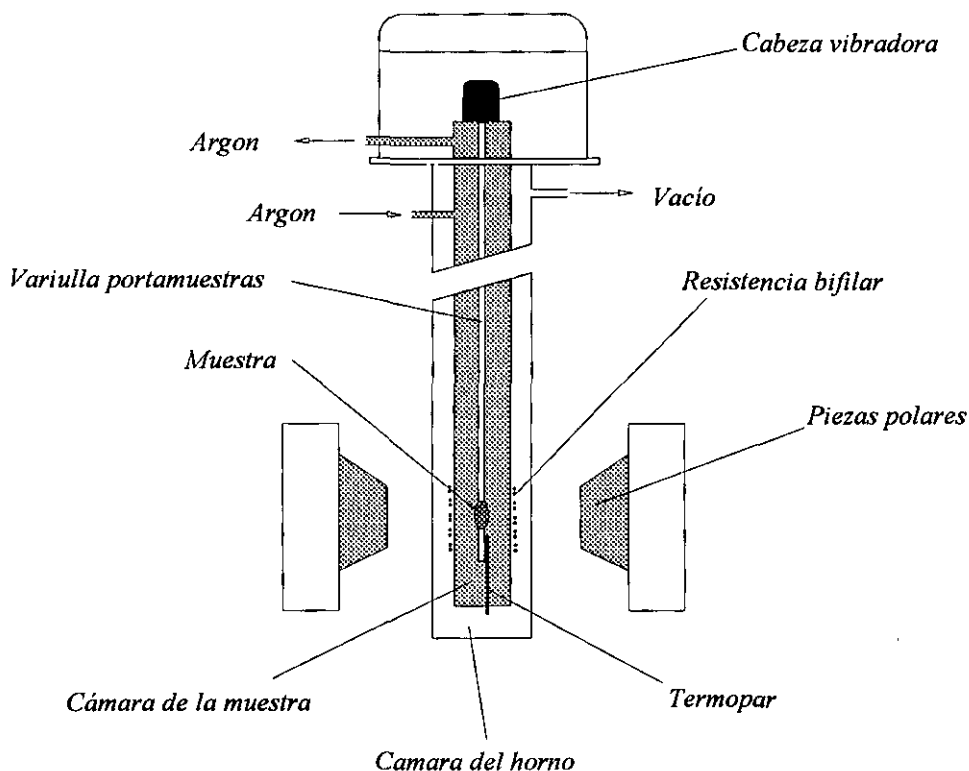


Figura 2.13. Representación esquemática del dispositivo de medida a alta temperatura, acoplado al Magnetómetro de Muestra Vibrante. Algunas de la dimensiones representadas están exageradas.

En la cámara de la resistencia se hace vacío mediante una bomba rotatoria con el fin de preservar la resistencia de los efectos de las altas temperaturas. En la cámara de la muestra se mantiene un flujo de argón para evitar oxidaciones en la muestra. La muestra se fija a la varilla de alúmina mediante un cemento de alta temperatura. La resistencia del horno se alimenta mediante un auto-transformador, y la temperatura se controla mediante un termopar situado próximo a la muestra. La corriente que fluye por la resistencia apenas induce campo magnético, al compensarse los efectos de cada una de las ramas del hilo bifilar.

Como se describirá en capítulos posteriores, este sistema de alta temperatura se ha usado fundamentalmente para determinar diferencias en temperaturas de Curie en el Ni del orden de decenas de grados. A fin de comprobar la precisión que proporciona este dispositivo, se midió la dependencia con la temperatura del momento magnético de una esfera patrón de Ni, SRM 772. En la figura 2.14 se

presenta esta curva junto con su derivada frente a la temperatura. La temperatura de Curie medida es de 355°C, y la T_c nominal de este estándar es de 354.2°C.

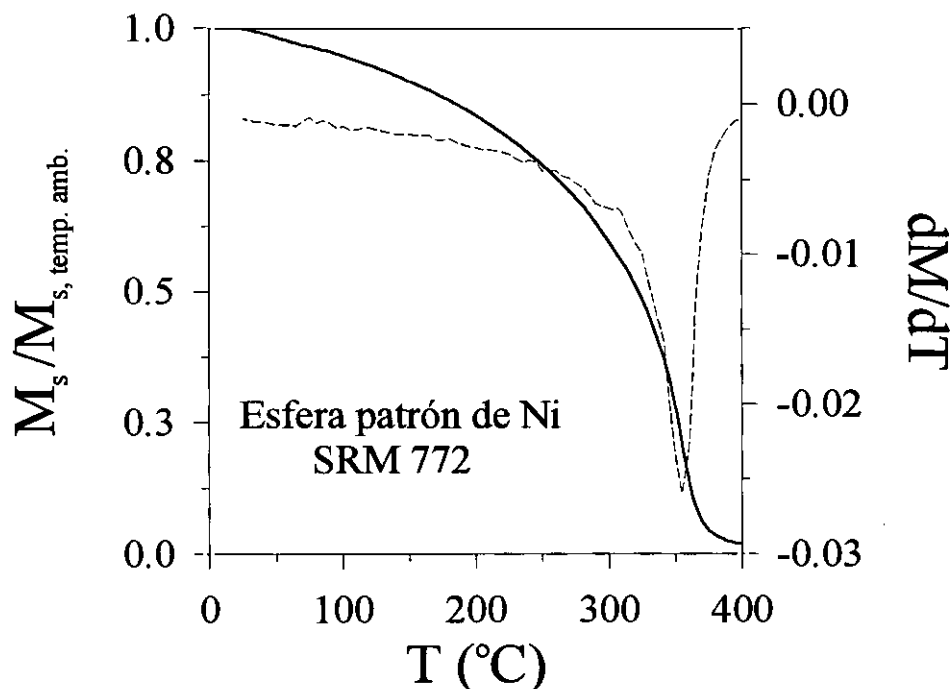


Figura 2.14. Dependencia con la temperatura de la imanación de saturación de una esfera estándar de Ni. La línea discontinua representa la derivada frente a la temperatura. La temperatura de Curie medida es de 355°C.

2.3 Difracción de rayos X

Una propiedad fundamental de toda onda, y en particular de las ondas electromagnéticas, es la difracción. Este fenómeno cobra su verdadera importancia cuando la longitud de onda de la radiación, es del mismo orden que las dimensiones del obstáculo o rendija difractadores. Así, la radiación adecuada para el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos, debe tener una longitud de onda del orden del espaciado atómico típico, esto es, una longitud de algunos amstrongs (10^{-10} m). Esta parte del espectro electromagnético es conocida como rayos X.

El método general de operación de un sistema de difracción de rayos X (XRD), consiste en un haz de radiación emergente de un tubo de rayos X, que se hace incidir sobre la muestra a analizar. La radiación difractada, que presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra, se recoge

mediante un detector. Este fenómeno es descrito por la ley de Bragg [13]: sea $d_{(hkl)}$ la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) , y λ la longitud de onda de la radiación utilizada. Entonces, el ángulo θ entre el haz incidente y la familia de planos (hkl) para el que aparecerá máximo de difracción, verificará:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde n representa el orden de difracción.

En la realización de los difractogramas de este trabajo, se ha empleado difractómetro de polvo SIEMENS D-5000, que utiliza la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. El método de polvo es especialmente versátil, puesto que no precisa de muestras monocristalinas (a diferencia de otros métodos como el del cristal giratorio o el método de Laue, que son indicados para el estudio de monocristales únicos) [14]. La radiación monocromática incide sobre la muestra policristalina, y cada cristalito individual difracta cuando su orientación es tal, que contiene planos que forman con el haz incidente un ángulo que satisface la ley de Bragg. El tubo emisor de rayos X permanece fijo y, mientras el portamuestras gira un ángulo θ , el detector gira un ángulo 2θ (Fig 2.15). De esta forma, el detector y el tubo de radiación se mantienen siempre en posición especular respecto al portamuestras. Cuando el ángulo θ sea tal que verifica la ley de Bragg para la familia de planos (hkl) , el detector recogerá intensidad procedente de aquellos cristales cuyos planos de la familia (hkl) sean paralelos al plano del portamuestras.

Para la identificación de las fases a través del diagrama de difracción, se compara la posición y relación de intensidades de los máximos de difracción con los valores tabulados en la base de datos ASTM. A pesar de que el método de polvo se aplica fundamentalmente a muestras policristalinas y orientadas al azar, la aparición de máximos con intensidades relativas distintas a las consignadas en las fichas ASTM, indica la presencia de texturas o crecimientos preferenciales de la dirección correspondiente a ese máximo de difracción, a lo largo de la perpendicular al plano del portamuestras.

La relación (2.1) se verifica exactamente sólo cuando nos encontramos en las *condiciones ideales de Bragg*. Esto ocurre cuando los cristales de la muestra son suficientemente grandes (tamaño lineal típico superior a 1000 \AA), se encuentran libres de tensiones y la radiación incidente es exactamente monocromática. Las desviaciones respecto a estas condiciones ideales, tienen como consecuencia un ensanchamiento de los picos de difracción. Este ensanchamiento de los picos se cuantifica con la medida de la anchura del máximo a mitad de su altura, $2(\Delta\theta)$. A continuación se discute brevemente el ensanchamiento de los máximos de difracción debido al dispositivo experimental y a la naturaleza del material analizado, en concreto al tamaño de los cristales.

Ensanchamiento debido al dispositivo experimental. Aparece como consecuencia de la divergencia del haz, del tamaño de las lentes y del ensanchamiento natural de la radiación incidente. Se puede estimar su efecto sobre el diagrama de difracción utilizando una muestra patrón, con un tamaño cristalino superior a 1000 Å y libre de tensiones internas. Se admite que, por las características de la muestra no se debería producir ensanchamiento en los picos, y por lo tanto, el ensanchamiento que aparezca se debe a efectos del instrumento. Así, si se denota este ensanchamiento debido al aparato como $2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}$, el ensanchamiento debido a la naturaleza de la muestra se puede estimar a partir del ensanchamiento experimental a través de la siguiente relación [15]:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{experimental}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}^2} \quad (2.2)$$

Ensanchamiento debido al tamaño de los cristales. El cumplimiento estricto de la ley de Bragg, daría lugar a diagramas de difracción formados por líneas o "deltas de Dirac", esto es, sólo habría intensidad difractada cuando el ángulo θ verificara exactamente la relación (2.1). En la deducción de esta relación se parte, como premisa inicial, de que la periodicidad cristalina se extiende hasta el infinito [13]. Cuando se considera el tamaño finito del dominio de coherencia cristalino, las líneas de difracción se convierten en *funciones picudas* (similares en aspecto a gaussianas). En esta situación finita, no sólo existe difracción para los ángulos que verifican exactamente la ley de Bragg, sino que hay difracción en un estrecho intervalo alrededor de ellos. La anchura del pico a mitad de altura $\Delta(2\theta)$ se puede correlacionar con el tamaño del dominio de coherencia cristalina (tamaño del cristal), ξ , a través de la fórmula de Scherrer [15], que viene dada por:

$$\xi = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y θ es la posición angular del máximo de difracción.

De la relación de Scherrer se puede deducir lo que ocurre cuando se realiza un experimento de difracción de rayos X en una sustancia amorfa. Estructuralmente estos materiales se caracterizan por la ausencia de orden cristalino a largo alcance, o expresado de otra forma, el dominio de coherencia está, a grandes rasgos en el orden del nm. Así la anchura del "pico" de difracción será del orden de decenas de grados. En este tipo de materiales, la difracción de rayos X se emplea para determinar su grado de amorficidad y la transición al estado cristalino.

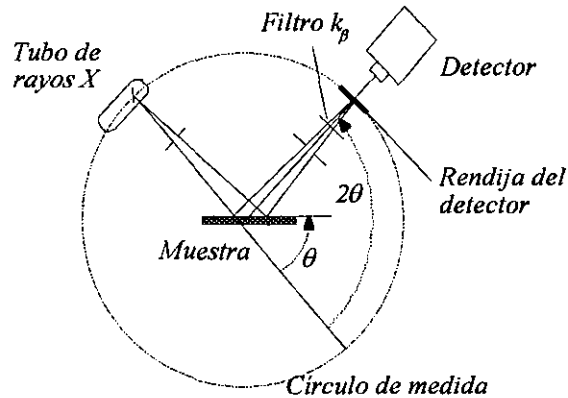


Figura 2.15. Trayectoria del haz de rayos X en la configuración $\theta/2\theta$.

2.3.1 Difracción de rayos X en multicapas

Desde la fabricación de los primeras estructuras metálicas en forma de multicapa [10], se ha utilizado la difracción de rayos X como técnica de caracterización, no solo de los materiales que constituyen la muestra, sino de la misma estructura de la multicapa. De esta forma, se definen tres longitudes características en una multicapa: (i) la longitud de onda de la modulación Λ , que es la anchura de la estructura composicional que se repite, (ii) el parámetro de red de los materiales constituyentes, y (iii) la longitud de coherencia estructural ξ , definida anteriormente

Los perfiles de difracción en la configuración $\theta/2\theta$, se dividen comunmente en dos regiones [16], bajos ángulos ($\leq 15^\circ$) y altos ángulos ($\geq 15^\circ$). La región de bajos ángulos es el resultado de la difracción por parte de la modulación química de las capas. La posición de los picos viene dada por [17]:

$$\sin^2 \vartheta = \left(\frac{n\lambda}{2\Lambda} \right)^2 + 2\bar{\delta}_s \quad (2.4)$$

donde θ es el ángulo de la posición del pico, n el orden de difracción, λ la longitud de onda de la radiación X, y $1 - \bar{\delta}_s$, es la parte real del índice de refracción promedio de la superred. El valor de $\bar{\delta}_s$ es típicamente $\approx 3 \times 10^{-5}$, así que únicamente aparece alguna desviación respecto a la ley de Bragg para valores de 2θ inferiores a 3° cuando se usa la radiación del Cu.

El aspecto de la región de altos ángulos del diagrama de difracción depende fundamentalmente de la longitud de coherencia estructural en la dirección de crecimiento. Si $\xi < \Lambda$, la posición de los picos corresponde a los espaciados atómicos de los materiales constituyentes. Ésto ocurre cuando las láminas son

muy gruesas, cuando uno de los materiales es amorfo, o bien en multicapas con gran desacoplo de los parámetros de red. Si $\xi > \Lambda$, los picos de la superred se observan en posiciones determinadas por la ecuación (2.5):

$$2 \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (2.5)$$

donde n es el orden del satélite alrededor del pico de Bragg principal y $\bar{d} = \Lambda / (N_A + N_B)$, con N_A y N_B el número de planos atómicos de los materiales A y B en una bilamina. Por conveniencia, los picos a altos ángulos se suelen indexar alrededor de la constante de red promedio \bar{d} . Las únicas magnitudes que se pueden determinar directamente de las posiciones de los picos son \bar{d} y Λ . Para obtener los parámetros de red de los materiales constituyentes, se requiere el modelado de la multicapa [16].

2.4 Dependencia con la tensión de la susceptibilidad inicial

El análisis de la dependencia de la susceptibilidad inicial con la tensión se ha empleado en numerosas ocasiones para determinar la magnetostricción de saturación en muestras con imanación isotrópica, anisotropía magnética uniforme y perfecto alineamiento de ejes fáciles, y por último, cuando el signo de la magnetostricción es positivo, en materiales que presentaban anisotropía perpendicular al plano de la muestra [18,19].

En la referencia [19] encontramos el caso general de una muestra ferromagnética larga (en forma de cinta, hilo o película), que posee una anisotropía uniaxial $K_u \sin \phi$, con K_u negativo, sometido a una tensión de tracción τ a lo largo del eje z. Bajo tensión nula o lo suficientemente pequeña, la imanación de la muestra yace en un plano perpendicular al eje z.

Cuando se aplica un campo magnético H a lo largo del eje z, la energía libre F del sistema se puede expresar de la siguiente manera:

$$F = F_0 - K \cos^2 \phi - \mu_0 M_s H \cos \phi \quad (2.6)$$

donde M_s es la imanación de saturación, H el campo aplicado y K incluye la anisotropía uniaxial K_u y la inducida por la tensión σ : $K = K_u + (\frac{1}{2}) \lambda_s \sigma$.

De la minimización de la energía con respecto al ángulo ϕ se obtiene la expresión:

$$K \sin(2\phi) + \mu_0 M_s H \sin \phi = 0 \quad (2.7)$$

una variación del campo aplicado dH , producirá una rotación de la imanación $d\phi$, tal que: $\mu_0 M_s H \cos \phi d\phi + \mu_0 M_s \sin \phi dH = -2K \sin(2\phi) d\phi$, y,

$$\frac{\partial \phi}{\partial H} = \frac{-\mu_0 M_s \sin \phi}{\mu_0 M_s H \cos \phi + 2K \cos(2\phi)} \quad (2.8)$$

Finalmente, la susceptibilidad χ viene dada por:

$$\chi = M_s \frac{\partial \cos \phi}{\partial H} = \frac{\mu_0 M_s^2}{\mu_0 M_s H \cos \phi + 2K \cos(2\phi)} \quad (2.9)$$

Cuando $\phi = \pi/2$, se obtiene la expresión clásica dada por Becker y Döring [20]:

$$\chi = -\frac{\mu_0 M_s^2}{2K_u + 3\lambda_s \sigma} \quad (2.10)$$

De este resultado, es posible obtener la magnetostricción de saturación a partir de la dependencia con la tensión del inverso de la susceptibilidad:

$$\lambda_s = -\frac{1}{3} \mu_0 M_s^2 \frac{\partial \chi^{-1}}{\partial \sigma}, \quad (2.11)$$

y la constante de anisotropía uniaxial, a partir de la ordenada en el origen de χ^{-1} :

$$K_u = -\frac{\mu_0 M_s^2}{2} \chi^{-1}(\sigma = 0) \quad (2.12)$$

Las expresiones 2.11 y 2.12, son válidas para muestras con magnetostricción isotrópica y anisotropía uniforme. Un análisis de lo que ocurre en un sistema con dispersión de ejes fáciles de anisotropía local se realiza en el Apéndice de esta memoria.

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Durante la realización del trabajo objeto de esta memoria se han utilizado algunas de las técnicas de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) como técnicas complementarias de caracterización de muestras. En concreto, se ha utilizado para estimar el espesor y composición de las diversas películas delgadas y multicapas. Para esto se han utilizado los equipos del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense, y del Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Cambridge.

Básicamente, el microscopio electrónico está constituido por el filamento emisor del haz de electrones, un sistema acelerador de los electrones (hasta energías de 30-40 kV, y una serie de lentes magnéticas que dirigen y condensan el haz. Además, en los sistemas de barrido, otro conjunto de bobinas deflecta el haz con el fin de barrer la superficie de la muestra.

La incidencia de los electrones acelerados sobre la muestra da lugar a una serie de procesos que proporcionan diferente tipo de información sobre la misma. Algunos de ellos son retrodispersados, y otros ionizan los átomos del material, dando lugar a la emisión de electrones secundarios, electrones Auger, radiación X, etc.

Con los electrones secundarios emitidos, es posible construir un imagen de contraste topográfico de la superficie de la muestra.

Cuando lo que se analiza es la radiación X procedente de la muestra como consecuencia de la interacción con el haz, podemos conocer la composición cuantitativa del material con una precisión aproximada del 1% en composición atómica para compuestos binarios. En el microanálisis de rayos X se utilizan fundamentalmente dos técnicas de detección. El primer método consiste en el análisis de la longitud de onda de los fotones emitidos y se conoce como WDS (espectroscopía por dispersión de longitudes de onda, *Wavelength Dispersion Spectroscopy*). La longitud de onda de los fotones se determina a partir de la difracción del fotón al incidir sobre un cristal de espaciado conocido. El segundo método, que es el usado en las medidas que aquí se presentan, se conoce como EDE (espectroscopía por dispersión de energía, *Energy Dispersion Spectroscopy*). Consiste en el análisis de la energía del fotón de X, que se determina a partir de la ionización que produce al incidir sobre un monocristal semiconductor. Este método es el más utilizado en la actualidad, aunque presenta la limitación de detectar con dificultad elementos con número atómico inferior al del boro. En general, la realización precisa de un análisis cuantitativo de la composición de una muestra requiere el uso de una serie de correcciones debidas al efecto del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, etc., así como la utilización de patrones de elementos puros o de composición conocida.

2.6 EXAFS

Con este nombre es conocida una de las técnicas espectroscópicas de absorción de rayos X [21]. La palabra EXAFS es un acrónimo de la expresión en inglés *Extended X-ray Absorption Fine Structure*. Los átomos exhiben espectros de absorción de rayos X del mismo modo que dan espectro de emisión. Proviene de la ionización y transiciones permitidas entre capas electrónicas. Las energías puestas en juego en estas ionizaciones están dentro del orden de los keV, y dependen fundamentalmente del número atómico. En general, las técnicas de absorción de rayos x, necesitan un haz intenso de espectro continuo, de ahí que

se usen como fuentes de radiación sincrotrones y anillos de almacenamientos de partículas.

Otra técnica de absorción relacionada con el EXAFS es la que se conoce como AEFS (*Absorption Edge Fine Structure*). Aquí, se examinan con gran resolución los detalles de la estructura fina en la estructura del eje de absorción. La técnica EXAFS examina la variación del espectro de absorción con la energía (o longitud de onda) a lo largo de un rango mucho más amplio, que se extiende desde el propio borde de absorción, hasta una energía de 1 keV mayor. La absorción muestra generalmente un rizado, conocido como estructura fina de Kronig, del cual, mediante un apropiado procesado de los datos, se puede extraer información de la estructura local alrededor del átomo sintonizado, y en especial información sobre la longitud y naturaleza de los enlaces. El origen del rizado se relaciona con las propiedades ondulatorias del electrón: los fotoelectrones ionizados interactúan con los átomos vecinos en el sólido, los cuales actúan como centros secundarios de dispersión para los fotoelectrones. De esta manera, se pueden producir interferencias entre ondas dispersadas adyacentes, que influyen en la probabilidad de absorción de los fotones X incidentes. El grado de interferencia depende de la longitud de onda de los fotoelectrones (y por lo tanto de la longitud de onda de los fotones de la radiación X incidente), y de la estructura local, incluidas las distancias interatómicas, en la región del átomo emisor. Por lo tanto, el EXAFS es una especie de difracción electrónica *in situ*, en la que la fuente del electrón es el propio átomo que participa en el proceso de absorción de rayos X. Con el uso de técnicas de transformada de Fourier, es posible analizar el diagrama de rizado y obtener algo parecido a una función de distribución radial.

Con la técnica de EXAFS se puede determinar la estructura local tanto de materiales cristalinos como no cristalinos. Por lo tanto, es particularmente útil para estudiar materiales desordenados, tales como amorfos metálicos, en los que es difícil obtener información estructural. El EXAFS posee una importante ventaja sobre las técnicas convencionales de difracción de rayos X a la hora de determinar curvas de distribución radial en materiales amorfos, y es que es posible sintonizar el eje de absorción de cada elemento presente en la aleación, y obtener una función de distribución radial parcial para cada elemento. Por el contrario, la difracción convencional proporciona una única función ponderada para todos los elementos presentes.

Bibliografía

- [1] J. L. Vossen y W. Kern, *Thin Films Processes*, Academic Press (1978)
- [2] R. V. Stuart et al., *J. Appl. Phys.* **40**, 2 (1969)
- [3] C. Sella, 1er Symp. Europeo sobre Pulverización Catódica (Toulouse), editado por la Société Française du Vide (1969)
- [4] B. A. Movchan y A. V Demchishin, *Phys. Met. Metall. (URSS)* **28** (1969)
- [5] H. S. Butler y G. S. Kino, *Phys. Fluids* **6** (1963)
- [6] G. S. Anderson et al., *J. Appl. Phys.* **37** (1966)
- [7] J. Huang, C. Prados, J. E. Evetts y A. Hernando, *Phys. Rev. B* **51**, 297 (1995)
- [8] P. I. Williams, D. G. Lord y P. J. Grundy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5257 (1994)
- [9] F. Conde, C. Gómez-Polo y A. Hernando, *J. Magn. Mag. Mater.* **138**, 123 (1994)
- [10] I. K. Schuller, *Phys Rev. Lett.* **44**, 1597 (1980)
- [11] J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Hodder & Stoughton (1991)
- [12] LDJ Model 9600 Vibrating Sample Magnetometer Operation Manual
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed. Addison Wesley, Londres (1978)
- [14] L. V. Azároff, *Elements of X Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co., New York (1968)
- [15] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Ed. Dunod, Paris (1964)
- [16] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten y Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292, (1992)
- [17] P. F. Micelli, D. A. Neumann y H. Zabel, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 24 (1986)

- [18] J. M. Barandiaran et al, *Phys. Rev. B* **35**, 10, (1987)
- [19] E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnetostriction. Theory and Applications of Magnetoelasticity*, CRC Press, 200, (1993)
- [20] R. Becker y W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer Verlag, Berlín (1939)
- [21] A. R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, 87, (1990)

Capítulo 3

Películas delgadas amorfas de Tb_xFe_{100-x}

3.0 Introducción

Los elevados valores de anisotropía magnética y magnetostricción que presentan las aleaciones TbFe, tanto en monocristales y policristales, como en forma de aleaciones amorfas, hacen que éstos materiales sean objeto de un activo estudio desde comienzos de los años 70 [1,2]. El origen de estas propiedades magnéticas es la combinación de tres factores:

- El campo cristalino *asférico*_[CPEI]* que actúa sobre las posiciones del Tb.
- El intenso acoplamiento spín-órbita característico de las tierras raras.
- La distribución asférica de carga en las órbitas 4f de las tierras raras ($L \neq 0$)

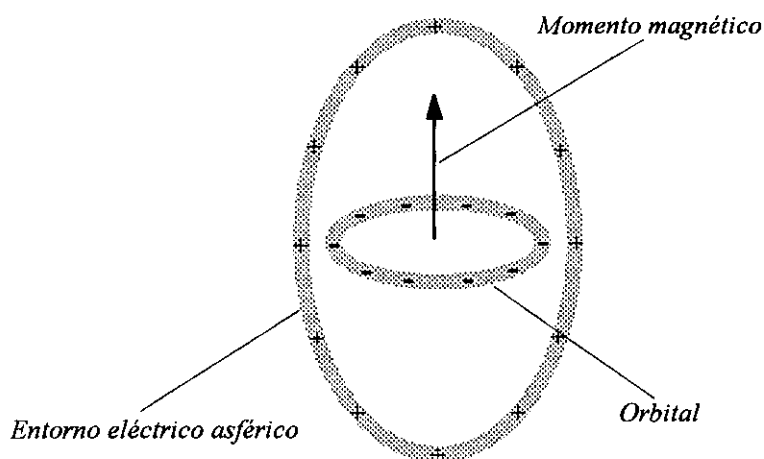


Figura 3.1. Representación esquemática del origen de la anisotropía magnética.

* A lo largo de este capítulo, se utilizará el término *asférico* y *asfericidad*, para designar la simetría no esférica del campo cristalino y los orbitales atómicos.

En la figura 3.1 se representa esquemáticamente el origen microscópico de la anisotropía magnética. La asfericidad del orbital atómico que posee momento magnético, junto con la asfericidad de su entorno, hace que, por interacción coulombiana, exista al menos una orientación de equilibrio en la que permanece fija la órbita. Si además, la interacción espín-órbita es grande, al quedar fijado el orbital electrónico en una determinada orientación, también lo hará su momento magnético.

Una excelente revisión de las propiedades magnéticas y magnetoelásticas de los compuestos cristalinos de tierras raras y metales de transición, se puede encontrar en [1].

Tal y como se apunta en el capítulo anterior, también en aleaciones amorfas de esta composición, y en forma de película delgada, se encuentran elevados valores de magnetostricción, y lo que quizá es más sorprendente, la presencia de una importante anisotropía magnética perpendicular al plano de la película. Esta anisotropía perpendicular en aleaciones amorfas de Tierra Rara y Metales de Transición (TR-MT), fue observada por primera vez por Chaudhari, Cuomo y Gambino [2] en películas delgadas de Gd-Co crecidas mediante pulverización catódica.

Desde la fabricación de las primeras de estas aleaciones, han sido numerosos los trabajos científicos que se han dedicado a su estudio. Una de las principales razones para ello ha sido, aparte de sus propiedades magnetoelásticas, su aplicación como material de soporte en la grabación magneto-óptica. Sin embargo, el origen último de la aparición de la anisotropía magnética perpendicular al plano de la película, aún no se ha determinado por completo. Son numerosos los modelos que se han propuesto con el fin de explicar esta propiedad en películas amorfas como las de TbFe. Debido a la gran diversidad de modelos existente, se emplea una gran variedad de términos para discutir la anisotropía de estos compuestos. Puesto que la mayor parte de la anisotropía en las películas amorfas de TbFe tiene su origen en la interacción del campo eléctrico local con la nube 4f de los átomos de Tb, su magnitud refleja la asfericidad eléctrica de su entorno. Esta distribución asférica de la carga, que se pone de manifiesto en diversas magnitudes macroscópicas, se expresa en términos de diferentes anisotropías locales. Atendiendo al origen microscópico de esta asfericidad, se pueden establecer cuatro clases de anisotropía: anisotropía *anelástica* (AA), *intrínseca* (AI), *ordenamiento de pares* de especies atómicas (AOP) y anisotropía *magnetoelástica* (AME).

Podemos agrupar dentro de tres tendencias los modelos que se han propuesto para dar cuenta de la anisotropía perpendicular de las películas amorfas de TbFe, las cuales se enumeran a continuación:

- El proceso de crecimiento favorece la aparición de una ordenación de pares. Esta ordenación es la que induce la anisotropía perpendicular (AOP). Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Gambino y Cuomo [3].

- Suzuki, Haimovich y Egami [4], propusieron la distorsión anelástica del entorno atómico de la tierra rara como causa de la anisotropía, (AA).
- En tercer lugar, algunos autores proponen que la estructura de las películas amorfas consiste en unidades nanocristalinas con un tamaño demasiado pequeño para que se detecten mediante difracción de rayos x. Análisis de las distribuciones de pares, parecen mostrar un orden a corto alcance que puede ser característico de estructuras nanocristalinas de Fe bcc, con un tamaño aproximado de 1 nm con átomos de Tb en posiciones de la red de Fe [5]. También Mergel *et al.* en la referencia [6] sugieren que durante el crecimiento se forman planos hexagonales con el eje fácil perpendicular al plano de la película. Se trataría pues de una anisotropía intrínseca (AI).

Recientemente, estudios espectroscópicos de absorción de rayos x (técnica normalmente conocida como EXAFS, que es el acrónimo de la expresión inglesa Extended X-ray Absorption Fine Structure) en películas amorfas de TbFe, muestran la existencia de una anisotropía estructural fuertemente correlacionada con la anisotropía magnética. Estos estudios se encuentran en [7, 8 y 9]. El análisis de estos resultados, conduce a los autores a sugerir la existencia de una distribución anisótropa de los pares de las especies atómicas de la aleación. Así, se encuentra diferente densidad de enlaces de un determinado tipo en las direcciones paralelas que en la dirección perpendicular al plano de la película.

3.1 Preparación y tratamiento de las muestras

Las películas delgadas de Tb_xFe_{100-x} utilizadas en los diversos experimentos que se describen a lo largo de este capítulo, se han obtenido en forma amorfa mediante la técnica de pulverización catódica. Se han fabricado en un amplio rango de composiciones, $0.1 < x < 0.5$, con el fin de estudiar la dependencia de sus propiedades estructurales y magnéticas con la composición.

Una primera serie de muestras, sobre la que se ha llevado a cabo la mayor parte de la caracterización estructural y magnética, se ha fabricado en el Departamento de Ciencia de Materiales y Metalurgia de la Universidad de Cambridge. Una segunda serie, se ha fabricado en el Instituto de Magnetismo Aplicado, Laboratorio "Salvador Velayos"

Primera serie

La composición de las películas que forman parte de esta primera serie, varía en el rango $0.1 < x < 0.45$. Se han depositado a temperatura ambiente mediante un sistema de pulverización catódica magnetrón en continua. Las condiciones del sistema permitían la obtención de ultra-alto vacío como etapa previa a la deposición (10^{-8} mbar). El sistema de bombeo constaba de una primera etapa de bombeo con rotatoria y una etapa secundaria de bombeo con difusora. Durante el depósito, el gas de descarga era Ar, a una presión controlada alrededor de 2×10^{-2}

mbar. La potencia de deposición era, en todos los casos, de 40 W. La distancia entre el blanco y el sustrato era de 37 mm. En estas condiciones, el rendimiento de pulverización era de aproximadamente 1.1 Å/s. Dadas las dimensiones de la cámara de depósito, la homogeneidad de las películas se aseguraba mediante un sistema de traslación y rotación simultánea del portasustratos.

Se utilizó un blanco compuesto, formado por una lámina de hierro a la que se unían, mediante soldadura, láminas de Tb de elevada pureza. La composición de la película depositada, se controlaba ajustando el área y la posición de las láminas de Tb sobre el Fe. La influencia de la posición de las láminas de Tb sobre la composición final de la película, viene determinada por el diferente rendimiento de pulverización a lo largo de la superficie del blanco. Como se describe en el capítulo de Técnicas Experimentales, el campo magnético inhomogéneo del sistema magnetrón impone la inhomogeneidad de rendimiento. La composición de las películas se determinó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

Como sustratos se han utilizado materiales plásticos, tales como Kapton[®] y PET[®] en forma de película de 40 μm de espesor. La elección del sustrato se ha realizado atendiendo a dos factores fundamentales: sus propiedades mecánicas (plástico de bajo módulo de Young) que permite una posterior caracterización magnetoelástica, y su resistencia a los tratamientos térmicos, a fin de que no sufra alteración apreciable durante el propio proceso de pulverización, y durante los posteriores tratamientos térmicos.

El espesor de las películas ha sido medido mediante un palpador *Talysurf 6*. Para ello, además de sobre el sustrato plástico, se ha pulverizado sobre trozos de oblea de silicio. Éstos eran de forma alargada, con una banda central oscurecida a la pulverización mediante un recubrimiento metálico; así, se conseguía una película discontinua con un hueco central de algunos milímetros de anchura. El perfil de este hueco, medido mediante el palpador, proporciona una medida del espesor de la película. La figura 3.2 es una reproducción de uno de los registros obtenidos en la medida de espesor de una de las películas.



Figura 3.2. Registro obtenido de la medida de espesor de una película de TbFe. Cada una de las divisiones equivale a 0.2 μm, con lo que el espesor total de la película es de aproximadamente 0.6 μm.

Las muestras de las diferentes composiciones que forman parte de esta serie, fueron sometidas a un proceso de recocido a una temperatura de 175°C durante 30 minutos, en una cámara de vacío a una presión de 10^{-6} mbar. Esta temperatura era lo suficientemente baja para no modificar las propiedades del sustrato plástico, ni para producir cristalizaciones en la película (como se comprobó mediante difracción de rayos X). La temperatura de cristalización de una aleación amorfa de composición $Tb_{40}Fe_{60}$ se sitúa en 320° C.

Segunda serie

El rango composicional de esta serie se extiende para x desde 0.1 hasta 0.5. Las muestras se depositaron a temperatura ambiente mediante un sistema de pulverización catódica magnetrón de radiofrecuencia. El sistema permitía la obtención de un vacío previo de aproximadamente 10^{-7} mbar. Para ello se utiliza una primera etapa de bombeo con rotatoria y una secundaria con turbomolecular. Como atmósfera de depósito se ha utilizado argón de calidad N-55, a una presión constante de 5×10^{-3} mbar. Durante el depósito se bombeaba continuamente con rotatoria y turbomolecular. La potencia incidente durante el depósito se mantenía en 300 W, y la potencia reflejada se mantenía, por medio de la red de impedancia, en un valor prácticamente nulo. La distancia entre electrodos era de 100 mm.

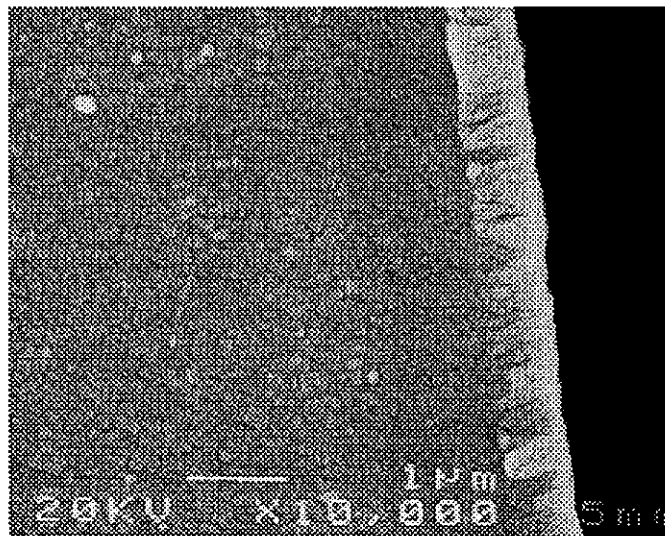


Figura 3.3. Micrografía electrónica del canto de un trozo de oblea de Si sobre el que se ha depositado una película de TbFe. La escala indica que el espesor aproximado de la película es de 1 μ m.

Para esta serie también se utilizó un blanco compuesto. En este caso, se utilizó un blanco comercial de Fe (marca CERAC), de forma circular, de 100 mm de diámetro y 7 mm de espesor. Sobre este blanco de Fe, se adosaron láminas de Tb de 0.1 mm de espesor, mediante una resina epoxi conductora de plata. La

superficie del blanco recubierta de Tb, y la disposición de las láminas, determinaban la composición final de la película (la cual, también se ha determinado mediante Fluorescencia de rayos X).

Como sustratos se han utilizado PET y obleas monocristalinas de silicio. Las películas depositadas sobre Si, se han empleado fundamentalmente para la estimación de los espesores. En este caso, dicha estimación se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido sobre el canto de la película (fig 3.3).

3.2 Caracterización estructural

3.2.1 Difracción de rayos X

Se ha hecho uso de la difracción de rayos X con el fin de confirmar la estructura amorfa de las películas depositadas. Como consecuencia de la propia estructura del material, ésta es prácticamente toda la información que podemos obtener a través de esta técnica de análisis. También se ha realizado difracción de rayos X en las muestras sometidas a tratamientos térmicos. Dicho análisis pone de manifiesto que los tratamientos aplicados no son lo suficientemente energéticos como para producir la cristalización de las películas.

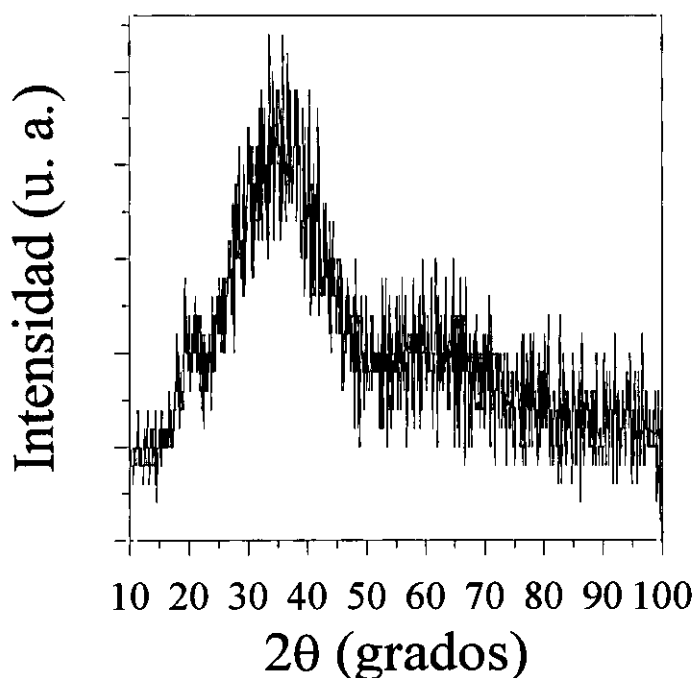


Figura 3.4. Diffractograma de rayos X de una película de TbFe depositada sobre Kapton. La ausencia de picos nítidos de difracción indica la estructura amorfa de la película.

Los análisis se han llevado a cabo en la configuración $\theta/2\theta$, entre ángulos de 10 y 100 grados. En la figura 3.4 se presenta el diagrama de difracción de una película de composición $Tb_{21}Fe_{79}$ depositada sobre Kapton. Las muestras de las demás composiciones, presentan diagramas similares.

3.2.2 EXAFS

Como ya quedó apuntado en la introducción de este capítulo, numerosos autores señalan hacia la anisotropía en la orientación de los enlaces, como origen de la anisotropía magnética perpendicular, en estas películas amorfas. A esto es a lo que se llama Anisotropía debida a Ordenación de Pares (AOP). El EXAFS, como técnica de caracterización estructural capaz de indagar en la naturaleza del entorno atómico de un determinado tipo de átomo en un material, se ha utilizado ampliamente en el estudio de películas delgadas con anisotropía perpendicular [7, 8 y 9]

En los experimentos que aquí se describen, lo que se trata de establecer es la posible existencia de diferencias en las esferas de coordinación de los primeros vecinos de los átomos constituyentes de la película, cuando se analiza en direcciones contenidas en el plano de la muestra y en la dirección perpendicular. A partir de estos resultados, se intenta correlacionar la naturaleza del entorno atómico con las propiedades magnéticas.

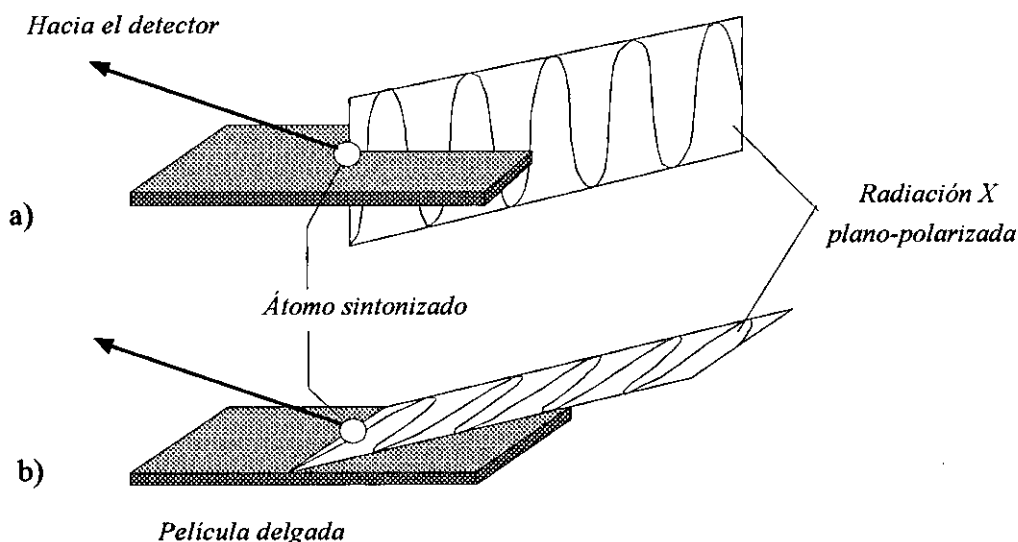


Figura 3.5. Esquema de algunas de las geometrías utilizadas en la obtención de los espectros EXAFS, tanto en la dirección perpendicular (a) como a lo largo del plano de la película (b).

Se han llevado a cabo experimentos de EXAFS en el borde K del hierro y en el borde L_{III} del terbio, para muestras Tb_xFe_{100-x} , en un amplio rango de composiciones ($10 < x < 55$). Los experimentos han sido realizados por el Dr. Carlos Prieto en la estación experimental de la línea XAS-3 del anillo de almacenamiento DCI (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Orsay, France). Los datos fueron recogidos a temperatura ambiente, utilizando dos métodos: transmisión, para tomar el espectro en el plano, y la técnica de la detección del rendimiento electrónico total, para medir ambos, el espectro fuera de plano, y una vez más, el espectro en el plano. De esta forma era posible comparar la señal EXAFS perteneciente a la totalidad de la muestra (transmisión), con aquella procedente de la zona más cercana a la superficie (rendimiento electrónico total). La figura 3.5 muestra una representación esquemática de las diferentes geometrías de medida que se han utilizado.

En la figura 3.6 se muestra un espectro EXAFS típico, correspondiente al borde K del Fe de una muestra de composición $Tb_{39}Fe_{61}$. Se representan las curvas tanto para polarización eléctrica en el plano de la película, como fuera de plano.

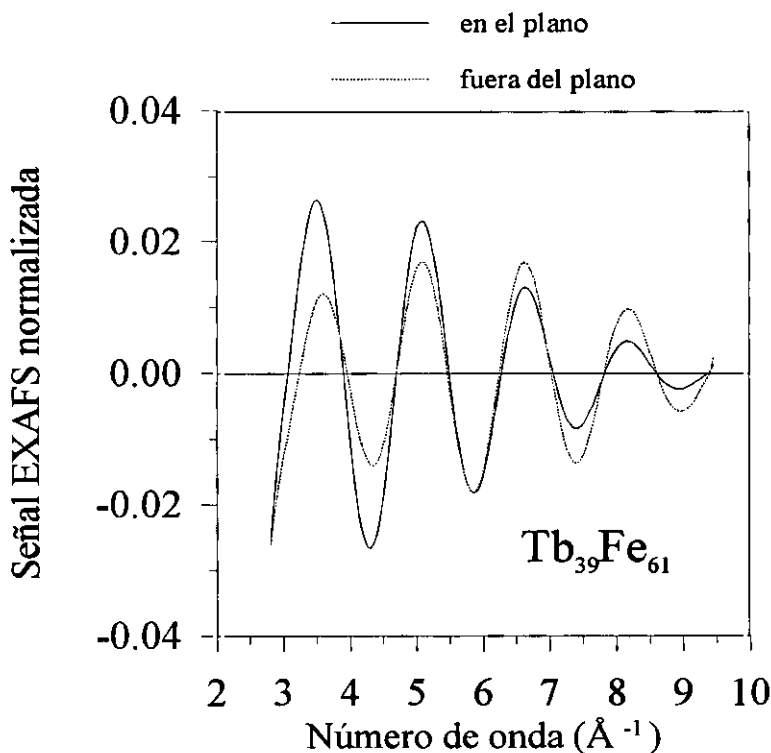


Figura 3.6. Señal EXAFS normalizada para la película de composición $Tb_{39}Fe_{61}$.

A la vista de esta figura, es patente la existencia de una anisotropía en la distribución atómica entre las direcciones "en el plano" de la película y la dirección perpendicular

La figura 3.7 representa, en unidades arbitrarias, la magnitud de las transformadas de Fourier con peso k^3 de las señales EXAFS, para las películas de composición $Tb_{39}Fe_{61}$ y Tb_9Fe_{91} . Para el caso de las muestras con alto contenido en Fe (para composiciones Tb_xFe_{100-x} con x entre 30 y 40), la amplitud del máximo de la transformada de Fourier de la señal EXAFS, es un 30 % mayor cuando la polarización es fuera del plano, que para el espectro en el plano. Sin embargo, en las muestras con bajo contenido en Tb, la magnitud de la transformada correspondiente al espectro en el plano, es ligeramente mayor (alrededor del 5%).

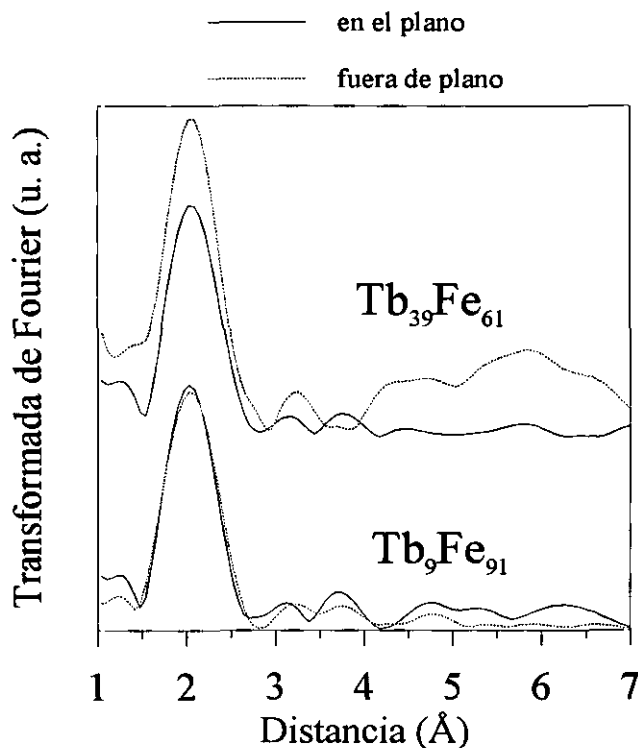


Figura 3.7. Transformada de Fourier con peso k^3 de los espectros EXAFS con polarización en el plano y perpendicular a las películas de composición $Tb_{39}Fe_{61}$ y Tb_9Fe_{91} .

En la figura 3.8 se representa la diferencia de amplitud entre los máximos principales de la transformada de Fourier en el plano y perpendicular, en función del contenido en Tb. Se observa como la máxima anisotropía entre ambas direcciones aparece para muestras con un contenido en terbio alrededor del 40 %.

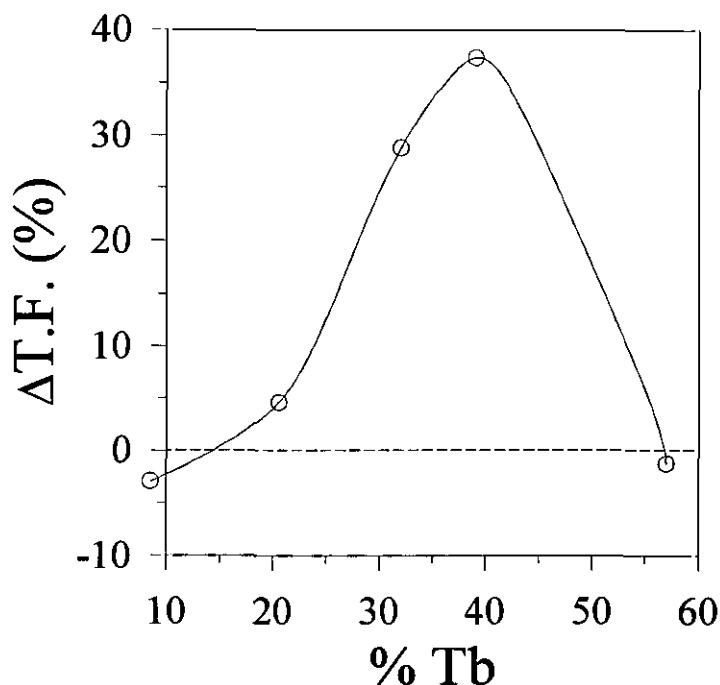


Figura 3.8. Diferencia de amplitudes entre los máximos de la transformada de Fourier de la señal EXAFS en el plano y perpendicular.

Los datos del primer máximo de la transformada de Fourier han sido analizados mediante métodos de ajuste estandarizados, haciendo uso de fases teóricas y funciones de amplitud calculadas mediante códigos FEFF [10]. La información contenida en el máximo de la transformada de Fourier centrado en 2 \AA , se ha utilizado para estudiar las primeras esferas de coordinación. Se han considerado tres contribuciones: dos de ellas correspondientes a enlaces Fe-Fe, y una tercera a enlaces Fe-Tb. Los resultados de los mejores ajustes se presentan en la tabla 3.1 para dos muestras representativas, una con alto y otra con bajo contenido en Tb. En el espectro "fuera de plano" de la muestra con alto contenido en Tb, no se detecta en la transformada ninguna contribución procedente de pares Fe-Tb. En la tabla se representa la longitud de enlace que corresponde a cada una de las esferas de coordinación, el número de coordinación y el factor de Debye-Weller.

Longitudes de enlaces Fe-Fe de estos valores aparecen en la literatura, por ejemplo en superredes de Fe/Ru [11], en las que el hierro presenta estructura hexagonal. Los factores de Debye-Waller son similares a los del Fe-bcc. Diversos datos sobre distancias medias entre primeros vecinos en aleaciones amorfas de TR-MT, obtenidos mediante técnicas diversas se resumen en la referencia [12].

Tabla 3.1. Parámetros de EXAFS calculados para los espectros tomados con la polarización de los rayos X paralela y perpendicular al plano de la muestra. La distancia, el factor de Debye-Waller y el número de coordinación se representan, respectivamente por d , s y N .

Muestra	Geometría	Par	d (Å)	s (Å ⁻²)	N
$Tb_{39}Fe_{61}$	en-el-plano	Fe-Fe	2.37	0.045	3.78
		Fe-Fe	2.53	0.045	3.54
		Fe-Tb	2.86	0.045	0.34
	fuera-de-plano	Fe-Fe	2.428	0.045	6.2
		Fe-Fe	2.622	0.045	1.6
$Tb_{21}Fe_{79}$	en-el-plano	Fe-Fe	2.364	0.05	3.85
		Fe-Fe	2.527	0.05	3.61
		Fe-Tb	2.863	0.05	0.33
	fuera-de-plano	Fe-Fe	2.364	0.05	3.85
		Fe-Fe	2.527	0.05	3.61
		Fe-Tb	2.863	0.05	0.33

Las conclusiones fundamentales que se desprenden del análisis de los espectros de EXAFS se resumen en:

- Aparece clara diferencia entre los espectros EXAFS medidos con la polarización eléctrica contenida en el plano de la película, y aquellos en los que la polarización es perpendicular a la misma. Ésto se traduce en una diferencia entre el tipo de enlace en direcciones contenidas en el plano de la película, y en direcciones perpendiculares. Esta anisotropía de enlaces se hace más evidente en las aleaciones con alto contenido en hierro.
- El ajuste de los espectros experimentales indica, para las muestras ricas en Tb, una mayor densidad de enlaces del tipo Fe-Tb en la dirección perpendicular, que en direcciones contenidas en el plano de la película. En las muestras con bajo contenido en Tb, los ajustes no muestran una clara anisotropía en la distribución de enlaces. Sin embargo, la diferencia de amplitudes del máximo principal de las transformadas de Fourier "en el plano" y "perpendicular", adopta signo contrario en muestras dentro de uno y otro rango composicional.

3.3 Caracterización magnética

3.3.1 Ciclo de histéresis

Se ha realizado el ciclo de histéresis a temperatura ambiente en todo el rango de composiciones depositado; de éstos se han obtenido los parámetros magnéticos más representativos, principalmente imanación de saturación y campo coercitivo,

tanto antes como después del tratamiento térmico. Dicha caracterización, se ha llevado a cabo mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante, cuyo funcionamiento y principales características fueron descritas en el capítulo de Técnicas Experimentales.

Los ciclos de histéresis se han realizado en dos geometrías, en las que siempre se mide la imanación de la muestra en la dirección del campo aplicado:

- *Longitudinal*: Se aplica el campo magnético en el plano de la película.
- *Perpendicular*: El campo es perpendicular al plano de la película.

De los ciclos en estas dos configuraciones, se pone de manifiesto una de las propiedades más relevantes de estas aleaciones: para cierto rango de composiciones, presentan una acusada anisotropía magnética perpendicular al plano de la película.

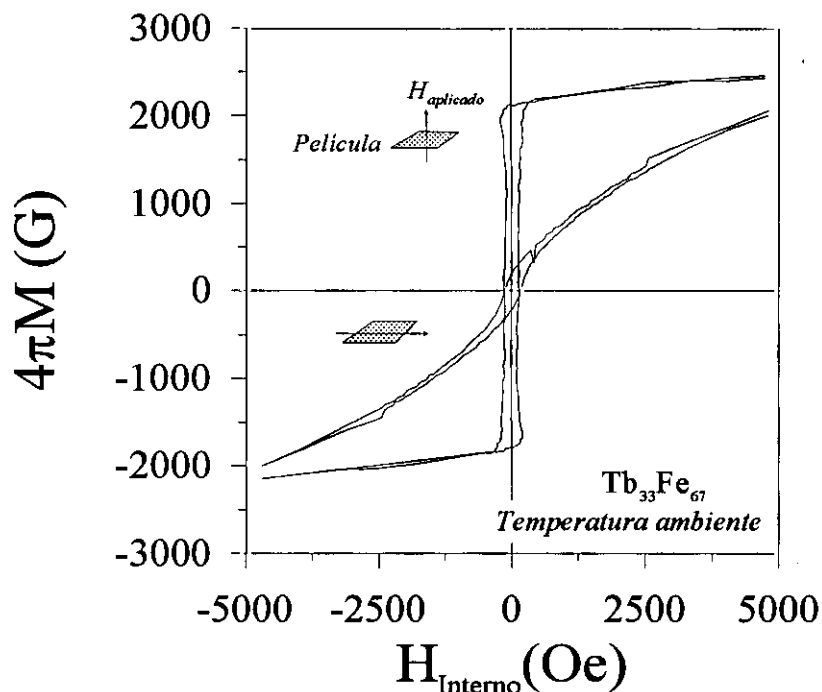


Figura 3.9: Ciclos de histéresis longitudinal y perpendicular de la muestra $Tb_{33}Fe_{67}$ a temperatura ambiente. Aunque el eje de abscisas de la figura se corte en ± 5 kOe, el campo magnético aplicado máximo es de 25 kOe.

En la figura 3.9 se presentan los ciclos de histéresis para la muestra de composición $Tb_{33}Fe_{67}$, medidos a temperatura ambiente, en las direcciones longitudinal y perpendicular al plano de la película. Se observa como el ciclo en la dirección perpendicular corresponde a la aplicación de campo magnético en la dirección de un eje fácil de anisotropía, mientras que cuando se aplica el campo

en el plano de la película, el ciclo obtenido correspondería a la aplicación del campo en dirección perpendicular a dicho eje. En el eje de abscisas de la figura, se representa el *campo magnético interno*. La geometría de las muestras en forma de película delgada, implica un factor desimanador muy elevado en la dirección perpendicular. Las dimensiones típicas de las películas medidas eran de 1 μm de espesor y algunos milímetros de las dos dimensiones que definen el plano. Con estas dimensiones, el factor desimanador en la dirección perpendicular, se puede considerar como igual a la unidad, y nulo en el plano de la película.

Imanación de saturación

En la figura 3.10 se representa la imanación de saturación de las películas delgadas de TbFe en función de la composición, para mediciones realizadas a temperatura ambiente. La característica más destacada que nos muestra este gráfico, es que la imanación tiende a anularse para una composición alrededor del 25 % de Tb.

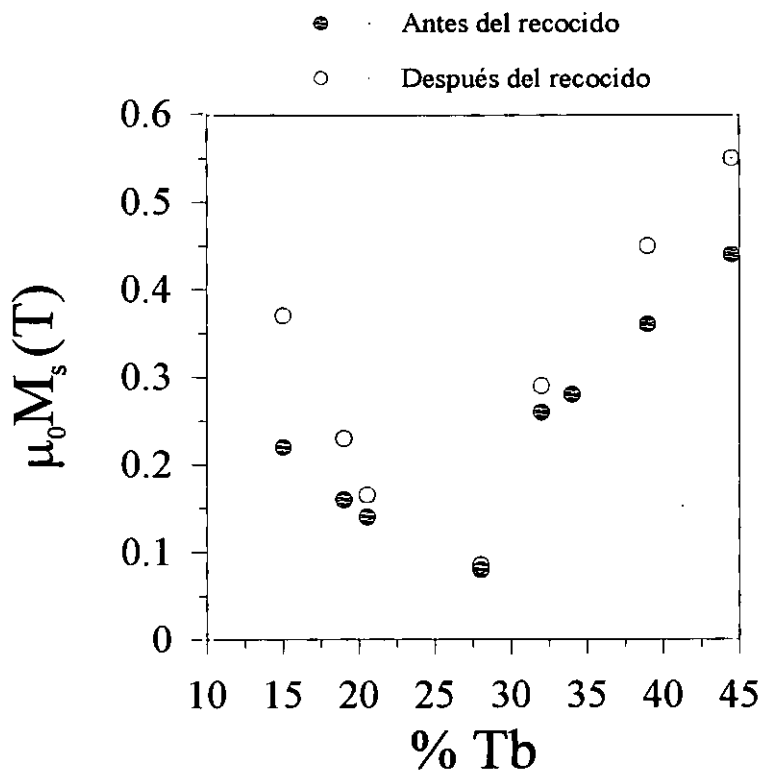


Figura 3.10: Dependencia de la imanación de saturación con la composición en películas delgadas amorfas de Tb_xFe_{100-x} a temperatura ambiente, antes y después del tratamiento térmico.

Es bien sabido que la imanación de saturación de las aleaciones de tierra rara-metal de transición (TR-MT), está fundamentalmente determinada por la fuerte

interacción de canje entre las dos especies. Ésto se manifiesta en un alineamiento de los momentos magnéticos de la TR y el MT. Para las tierras raras ligeras, el alineamiento con el momento del metal de transición es paralelo, mientras que es antiparalelo para las TR pesadas [13, 14]. En el caso de las aleaciones de TbFe, el orden magnético es ferrimagnético: alrededor de la composición antes mencionada de 25% de Tb hay, para esta temperatura una compensación entre el momento del Fe y el del Tb. Diversos autores mencionan comportamientos similares en este tipo de aleaciones [14, 15, 16]. Según la composición en Tb va creciendo por encima del 50%, la imanación de saturación disminuye. Para un porcentaje de Tb alrededor del 60 %, la temperatura de Curie de la aleación está por debajo de la ambiente, y la imanación de saturación se anula.

En la figura 3.10 también se representa el efecto del tratamiento térmico sobre la imanación de saturación. A pesar de que la tendencia general no varía después del tratamiento (el punto de compensación aparece alrededor de la misma composición), los valores de saturación son más altos que en el caso de las muestras antes del tratamiento. Este hecho puede considerarse como una tendencia general al margen de la dispersión de valores debida al error experimental, que proviene, en su mayor medida de la dificultad de evaluar de manera precisa el volumen exacto de la muestra que se mide, pero minimizado por la sistemática repetición de las medidas.

Estudios anteriores de la saturación con la composición para muestras cristalinas, arrojan valores definitivamente superiores de imanación que en el caso de las muestras amorfas, superiores incluso a los valores presentados en esta memoria para las muestras tratadas térmicamente. Este hecho se atribuye a la presencia de un acoplamiento magnético más fuerte en los compuestos ordenados (cristalinos), lo cual se refleja en un aumento de las correspondientes temperaturas de Curie [17]. En nuestro caso, este posible aumento de la temperatura de Curie, y en consecuencia de la imanación de saturación a temperatura ambiente, no se podría achacar a un efecto de la cristalización, como demuestra el estudio estructural. Sin embargo tanto las medidas estructurales ya indicadas, como las medidas magnetoelásticas que se expondrán a continuación, parecen indicar que el *tratamiento térmico, aún sin ser lo suficientemente energético como para producir cristalizaciones en las muestras, sí que es capaz de inducir reorganizaciones atómicas apreciables. Ésto puede dar origen a un cierto aumento de la temperatura de Curie como consecuencia del tratamiento térmico, y por lo tanto, a un aumento de la imanación de saturación a temperatura ambiente.*

Campo coercitivo

En la figura 3.11 se representa el campo coercitivo de las películas en función de su composición porcentual en Tb. Estos valores se han obtenido a partir de los ciclos de histéresis medidos en la dirección perpendicular, a temperatura ambiente. Se representan los valores tanto antes como después del recocido. Las líneas de puntos destacan la tendencia que se observa en la evolución de esta

magnitud. Tanto la evolución general de H_c , como los valores numéricos obtenidos, coinciden con los apuntados en la referencia [18]. Es de destacar que, al igual que ocurre en otras magnitudes magnéticas y magnetoelásticas que aquí se presentan, el campo coercitivo en las proximidades del punto de compensación, adquiere valores anormalmente inferiores a la tendencia general. La principal razón de ésto podría ser la cercanía a la temperatura ambiente de la temperatura de Curie de estas composiciones cercanas a la compensación.

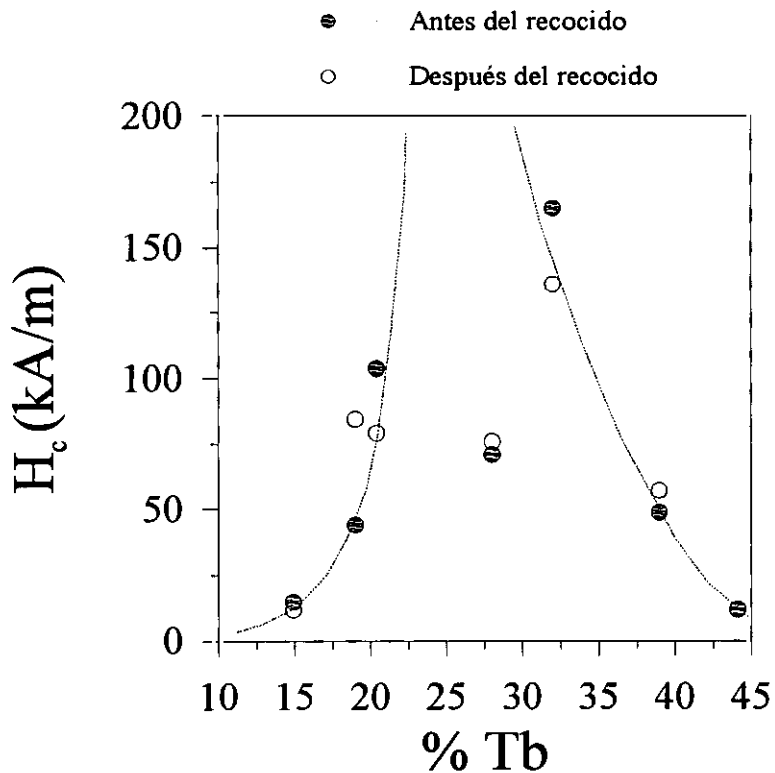


Figura 3.11: Dependencia del campo coercitivo en la dirección perpendicular con la composición en películas delgadas amorfas de Tb_xFe_{100-x} , a temperatura ambiente, antes y después del tratamiento térmico.

La dependencia con la composición de la coercitividad, obtenida a partir de los ciclos de histéresis medidos con el campo paralelo al plano, se muestra en la figura 3.12.

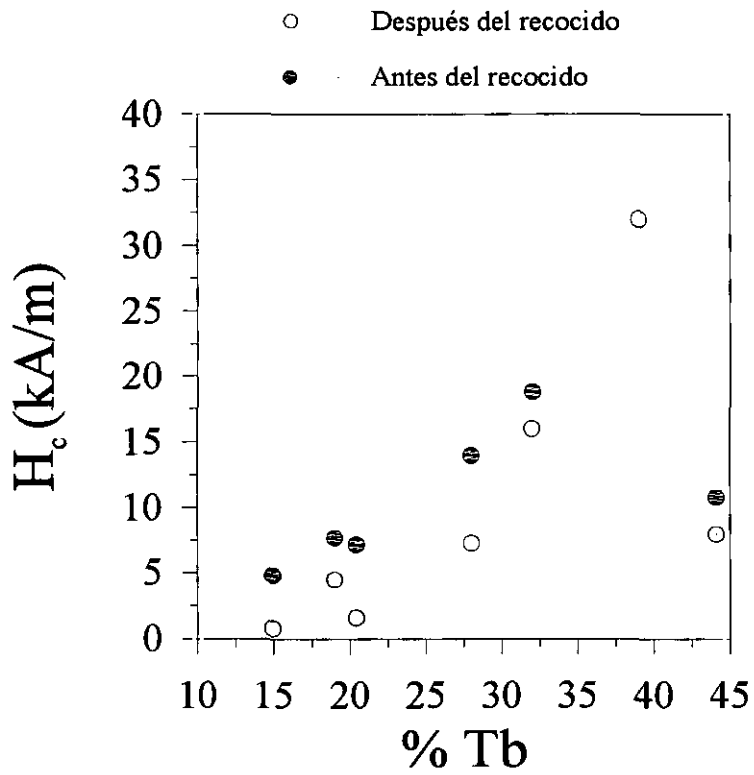


Figura 3.12: Dependencia del campo coercitivo en el plano de la película con la composición.

Los valores obtenidos son un orden de magnitud inferiores a los correspondientes en la dirección perpendicular. Este resultado se corresponde con la presencia de la anisotropía perpendicular al plano de la película: el modelo más sencillo que se podría aplicar para dar cuenta del proceso de imanación de estas películas es el de un momento magnético m (equivalente a M_s del material masivo) con un eje de anisotropía uniáxica K .

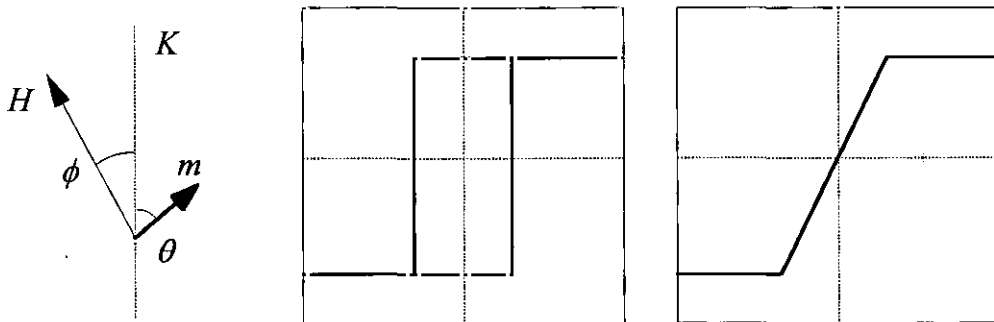


Figura 3.13 Eje de anisotropía uniáxica y ciclos de histéresis.

Dentro del esquema de la figura 3.13a, la energía total E del sistema (energía de anisotropía más energía Zeeman) viene dado por:

$$E = K \sin^2 \vartheta - \mu_o M_s H \cos(\phi - \vartheta) \quad (3.1)$$

De la minimización de E frente a θ , se obtiene la forma de los ciclos de histéresis. El análisis de los casos en que el campo es paralelo y perpendicular al eje de anisotropía se analizan de manera inmediata:

- Campo aplicado a lo largo del eje de anisotropía, $\phi=0$ (fig 3.13b). El ciclo de histéresis es perfectamente cuadrado. El campo coercitivo es:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_o M_s} \quad (3.2)$$

- Campo aplicado a lo largo del eje de anisotropía, $\phi=\pi/2$ (fig 3.13c). El ciclo es anhisterético. El cálculo de la pendiente se describe en el capítulo de Técnicas Experimentales.

La expresión 3.2 describe la tendencia asintótica del campo coercitivo perpendicular que se muestra en la figura 3.2. La imanación de las películas tiende a cero alrededor de la composición de compensación. Como la imanación está en el denominador de 3.#, el campo coercitivo en función del porcentaje de Tb es una función picuda alrededor de la composición de compensación. La anisotropía no decrece tan uniformemente como la imanación alrededor de la compensación (incluso toma sus valores más altos en composiciones cercanas), pero se anula para la composición de compensación.

3.4 Caracterización magnetoelástica

3.4.1 Susceptibilidad inicial

La caracterización magnetoelástica de estas aleaciones amorfas de TbFe se ha realizado, fundamentalmente, a través del estudio de la variación de la susceptibilidad inicial con la tensión. Mediante este tipo de medida, es posible obtener el valor de la magnetostricción de saturación del material y de su anisotropía magnética.

En las técnicas de *medida directa* de la magnetostricción, lo que se mide es el cambio de dimensión del material al variar su estado de imanación. En películas delgadas, esta medida se realiza normalmente mediante métodos ópticos (en la mayoría de los casos se mide, con técnicas interferométricas, la deflexión del conjunto formado por película y sustrato), o mediante métodos capacitivos (midiendo, por ejemplo, la variación con el campo aplicado de la capacidad de un condensador, una de cuyas armaduras está constituida por la propia película). En

la referencia [19] se puede encontrar una revisión de distintos métodos de medidas magnetoelásticas en películas delgadas.

En el caso de la medida de la *variación de la susceptibilidad con la tensión*, se está haciendo uso, en última instancia, de la definición de magnetostricción a través del coeficiente de acoplamiento magnetoelástico. Siguiendo las definiciones de la referencia [20], la constante de acoplamiento magnetoelástico local en una posición atómica i , $B(i)$, se define como:

$$B(i) = \frac{dK(i)}{d\varepsilon} \quad (3.3)$$

donde $K(i)$ es la anisotropía magnética local, y ε la deformación. Esta deformación se determina a través de la minimización de la energía magnetoelástica para un estado determinado de imanación. La magnetostricción de saturación, λ_s , se obtiene finalmente de la diferencia de deformaciones entre el estado de imanación del material a lo largo de la dirección de medida y el estado de imanación en dirección perpendicular. Así, se obtiene la relación de proporcionalidad entre el factor de acoplamiento magnetoelástico y la constante de magnetostricción de saturación:

$$\lambda_s = \frac{\langle B(i) \rangle}{3G} \quad (3.4)$$

donde G es el módulo elástico de cizalladura, y los paréntesis triangulares indican el promedio macroscópico de la magnitud.

En definitiva, a través de estas definiciones, junto con la ley de Hooke, la magnetostricción de saturación se relaciona con la variación de la anisotropía magnética con la tensión, que es lo que realmente se mide mediante este método. Las películas amorfas de TbFe han sido crecidas sobre sustratos plásticos, con el fin de introducir deformaciones con facilidad, mediante la aplicación de tensión sobre el conjunto película-sustrato.

En la figura 3.14, se representa esquemáticamente el método de medida de la variación de la susceptibilidad inicial con la tensión. Las muestras, en general, presentan una acusada anisotropía perpendicular. Al poseer, además, magnetostricción positiva, cuando se aplica una tensión en el plano de la película aumenta la susceptibilidad en la dirección de aplicación de la tensión.

En las medidas realizadas, se ha aplicado, a través de un solenoide, un campo alterno de frecuencia 10 kHz. La amplitud del campo era de aproximadamente 400 Am^{-1} , la cual fue seleccionada para que la excitación del material en el plano de la película, se encontrara siempre en la zona lineal. La medida del voltaje en el bobinado secundario se realiza mediante una técnica de detección en fase, a través de un amplificador "lock-in".

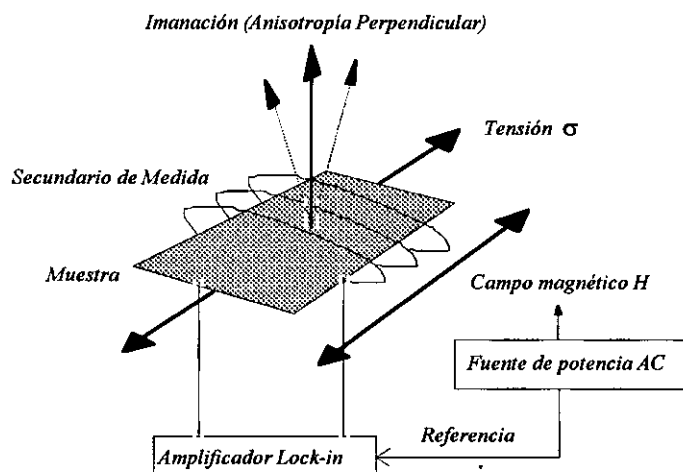


Figura 3.14: Esquema del dispositivo experimental empleado para medir la anisotropía y la magnetostricción.

A la vista de los ciclos de histéresis que presentan estas muestras, es fácil apreciar su relativamente alta dureza magnética, más si cabe, debido a la presencia de la anisotropía perpendicular cuando se tratan de imanar en el plano. Los valores de la susceptibilidad inicial son pequeños, y por lo tanto, con el fin de obtener una señal apreciable es necesaria una cuidadosa compensación del secundario de medida. La pequeña imanación de la muestra, y la escasa sección transversal de las películas, también contribuyen a que el voltaje medido sea pequeño. El bobinado de medida se construyó con 1000 vueltas. El sistema compensador se construyó de la manera siguiente: se utilizó un bobinado primario similar al que aplicaba el campo sobre la muestra, y en serie con éste; en su interior, un bobinado compensador en serie con el de medida que recogía el flujo magnético en sentido contrario.

En el sistema experimental utilizado, la señal del sistema de secundarios, sin muestra en el secundario de medida, no era superior a 3 ó 4 μV . Los valores típicos de voltaje durante las medidas eran de alrededor de 20 μV , y las variaciones observadas, oscilaban entre 5 y 10 μV , valores suficientes como para obtener resultados con la adecuada precisión.

Los bobinados y el dispositivo de aplicación de la tensión en los que se situaban las películas delgadas, se diseñaron y construyeron poniendo especial cuidado en evitar movimientos de la muestra, y del propio sistema, durante la aplicación de las tensiones. Antes de cada medida se calibraba el comportamiento del sistema al aplicar la tensión. Para ello se realizaba la medición utilizando, en lugar de la muestra, un trozo de sustrato plástico de las mismas dimensiones que la muestra a medir.

Para la aplicación de la tensión se utilizó un sistema de garras y pesas. La tensión se aplica sobre el conjunto película-sustrato. A pesar de la diferencia en las propiedades mecánicas (módulo de Young) entre el sustrato plástico y la película

mecánica, la diferencia de espesores entre uno y otra (40 μm de sustrato por 1 μm de película), hace que sea necesario introducir una corrección, a fin de evaluar la tensión mecánica efectiva que soporta la película.

A través de sencillas consideraciones mecánicas es posible establecer un factor corrector para la tensión que se aplica sobre la película σ_f , en función de la masa del sistema de pesas, m , los módulos de Young de la película y el sustrato, E_f y E_s , el espesor de la película y el sustrato, t_f y t_s , y la anchura de la muestra, b . Así, considerando el conjunto película-sustrato como una asociación "en paralelo", tenemos que [21]:

$$\sigma_f = E_f \frac{mg}{b(E_f t_f + E_s t_s)} \quad (3.5)$$

donde g es la aceleración debida a la gravedad. En la figura 3.15 se representa el conjunto película-sustrato, y se indican las dimensiones usadas en la expresión 3.5.

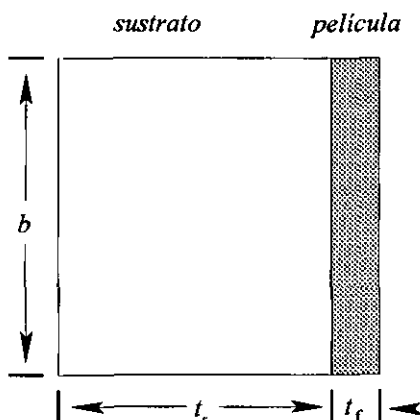


Figura 3.15: Representación esquemática del conjunto película-sustrato

En el capítulo de Técnicas Experimentales se describe la manera en que se obtiene la anisotropía magnética y la constante de magnetostricción de saturación, a partir de la variación de la susceptibilidad inicial con la tensión. Esta relación es válida para muestras con magnetostricción isotrópica anisotropía uniforme y perfecto alineamiento de los ejes fáciles. Estas películas delgadas de TbFe presentan una acusada anisotropía a lo largo de la dirección perpendicular, pero, dada su estructura amorfa, es muy probable que exista una cierta dispersión en la dirección de los ejes fáciles locales alrededor de dicho eje. En el Apéndice I se analiza la manera en que esta desviación de las premisas ideales influye en la medida final.

3.4.2. Anisotropía magnética

Como ha sido mencionado con anterioridad, una de las particularidades de este tipo de aleaciones de Tierra Rara y Metal de Transición, es la presencia de una acusada anisotropía perpendicular al plano de la película. Este efecto se pone de manifiesto en los ciclos de histéresis presentados en la figura 3.9.

A través de las mediciones de la evolución de la susceptibilidad inicial con la tensión aplicada, se ha obtenido la dependencia de la anisotropía magnética con la composición de las películas de TbFe. La figura 3.16, muestra la anisotropía frente a la composición, tanto antes como después del tratamiento térmico.

La anisotropía magnética perpendicular en este tipo de películas ha sido ampliamente estudiada en los últimos años (ver [16] y sus referencias). En general, se han utilizado numerosos métodos de producción de las muestras y de medida de la anisotropía. Los valores presentados en la figura son del mismo orden que los obtenidos por otros métodos, como por ejemplo, medidas de torque [7, 8, 9, 16].

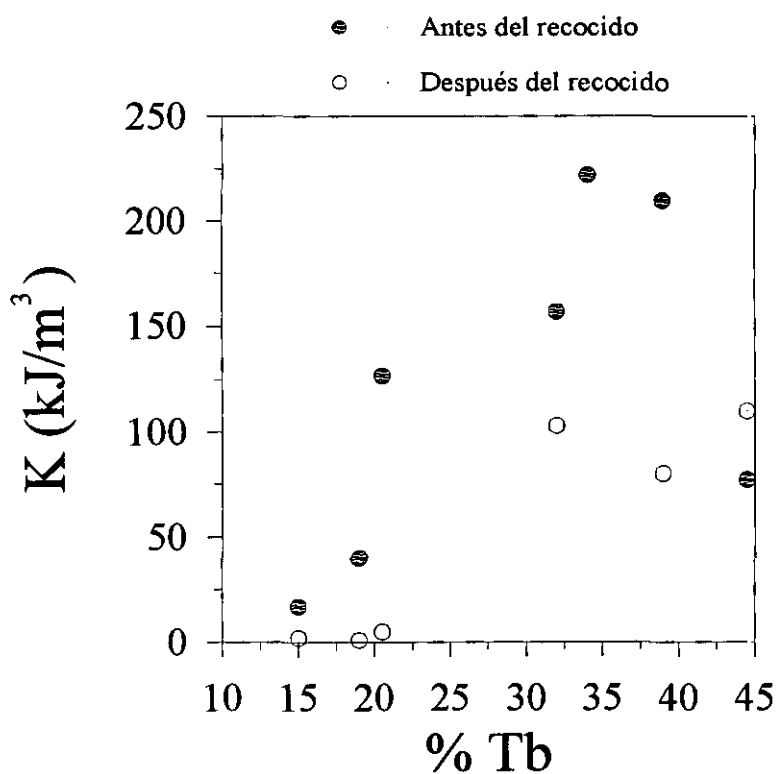


Figura 3.16: Anisotropía magnética antes y después del recocido.

Como apuntan otros autores [7], la anisotropía perpendicular aumenta con el contenido en terbio, y se obtienen los valores más altos para proporciones de Tb por encima del 30%. A la vista de los resultados de la figura 3.16, después de

aplicar el tratamiento térmico se observa una importante disminución en el valor de la anisotropía perpendicular. A pesar de la dispersión de valores representados, se distinguen con claridad dos rangos de composición:

- *Bajo contenido en Tb* (hasta 30 % aprox.): El tratamiento térmico elimina casi por completo la anisotropía perpendicular.
- *Alto contenido en Tb* (desde 30 %): El tratamiento térmico rebaja la anisotropía, pero ésta se mantiene con un valor elevado.

Hay que hacer notar que, como se apuntó al hablar de los ciclos de histéresis, la temperatura de Curie de estas aleaciones presenta una fuerte dependencia con la composición. Por lo tanto, los valores de anisotropía obtenidos a temperatura constante, sólo proporcionan una medida aproximada de la dependencia composicional.

3.4.3 Magnetostricción

En la figura 3.17 se presenta la dependencia con la composición de la magnetostricción de saturación, para las películas de Tb_xFe_{100-x} .

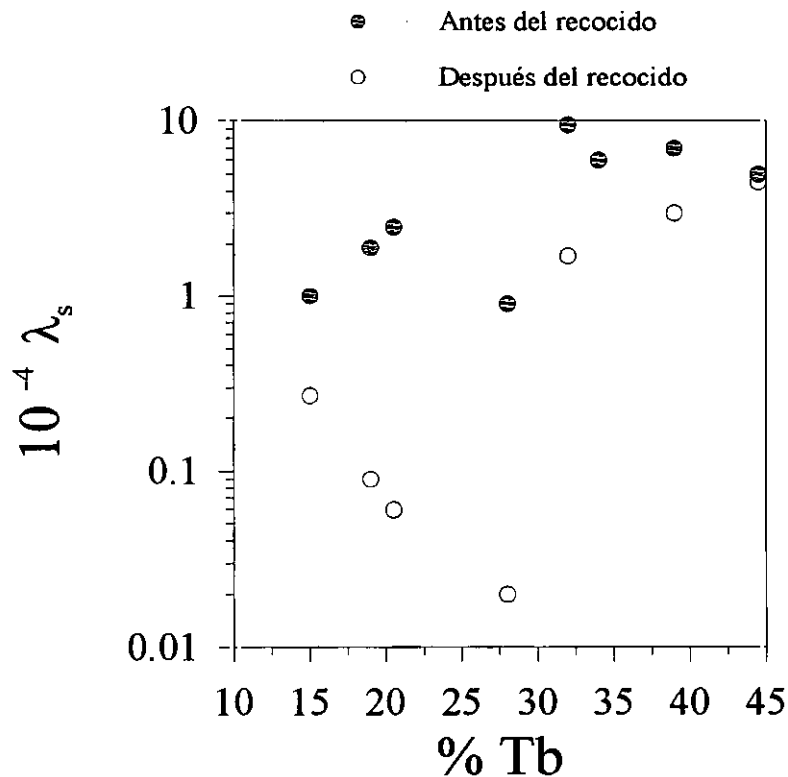


Figura 3.17. Dependencia con la composición de la magnetostricción de saturación. Se representan los valores antes y después del recocido.

Se representan los valores tanto antes como después del tratamiento térmico. Estas medidas se han obtenido a partir de la dependencia con la tensión aplicada, de la susceptibilidad inicial de las películas. El método de medida se describe en apartados anteriores. En todo el rango de composiciones se encuentra que el valor de la anisotropía perpendicular disminuye con la tensión aplicada, lo que indica que la magnetostricción de estas películas es *positiva* en todo el rango de composiciones estudiado.

En primer lugar, se puede hacer notar que la magnetostricción de saturación de estas películas antes del tratamiento térmico, siguen una evolución similar (aunque con valores inferiores) que la de los correspondientes compuestos policristalinos. En la figura 3.18 se muestra la comparación entre los valores antes del tratamiento térmico en estas películas y los valores que aparecen en la literatura para muestras policristalinas de composición Tb_2Fe_{17} , Tb_6Fe_{23} , $TbFe_3$ y $TbFe_2$ [1]. En la gráfica, la tendencia de la magnetostricción con la composición en los compuestos policristalinos se señala con una línea punteada. El valor máximo de magnetostricción tanto en este caso como en las películas amorfas, se obtiene para la composición $TbFe_2$.

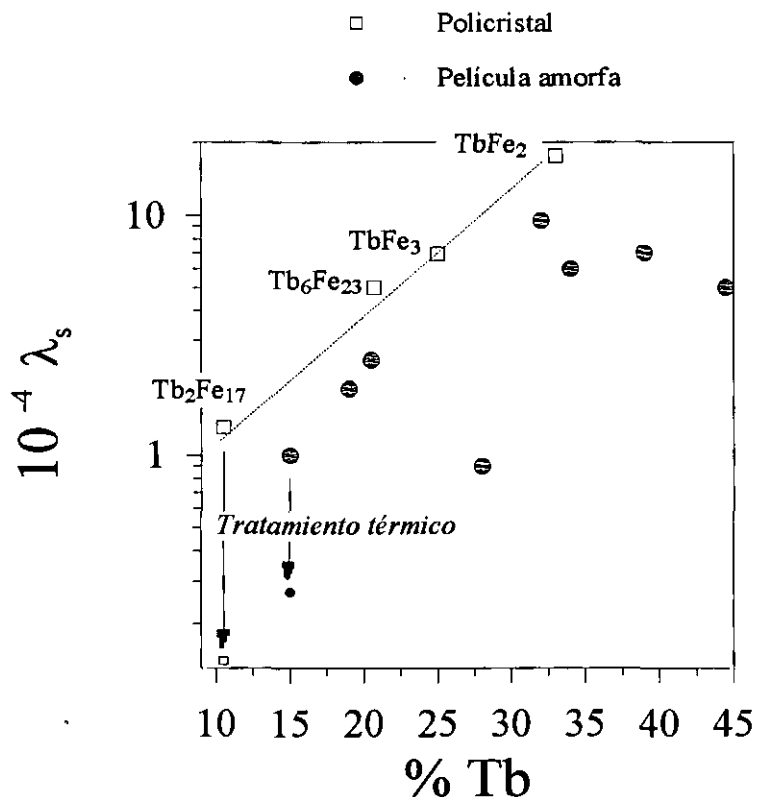


Figura 3.18. Comparación entre la magnetostricción de saturación de las películas amorfas de $TbFe$ y la de muestras policristalinas de similar composición (Clark).

Otro factor destacable de los valores presentados en la figura 3.18, es la importante disminución de la magnetostricción producida por el tratamiento térmico. También se encuentran en la literatura disminuciones en el valor de la constante de magnetostricción superiores a un orden de magnitud, cuando se somete al compuesto a un tratamiento térmico. En la figura 3.18 también se muestra el efecto de un tratamiento térmico en una muestra policristalina de Tb_2Fe_{17} . En este caso, el tratamiento se realizó a $1000^\circ C$, a diferencia de las películas amorfas, que se trataron a $175^\circ C$. Sin embargo, este ejemplo puede resultar ilustrativo para mostrar que se pueden producir relajaciones de la magnetostricción superiores a un orden de magnitud en estas películas delgadas. En trabajos anteriores sobre películas amorfas de $TbFe$, se presentan valores inferiores a los obtenidos con el método de la dependencia de la susceptibilidad inicial con la tensión [12, 15]. En general, todas estas medidas se realizan mediante métodos directos (ópticos, capacitivos, etc.). La elevada dureza magnética de estos compuestos, hace que en general no se alcance la saturación en este tipo de dispositivos de medida [18], por lo que se suelen subestimar los valores de magnetostricción de saturación; esto podría explicar este hecho. Al igual que en el caso de la anisotropía magnética, si se atiende al comportamiento de la magnetostricción con el tratamiento térmico, se distinguen dos intervalos composicionales:

- *Bajo contenido en Tb* (hasta 30 % aprox.)
- *Alto contenido en Tb* (desde 30 %.)

Para las aleaciones con alto contenido en Tb, la relajación que produce el tratamiento es mucho menor que para las muestras con bajo contenido. Este comportamiento de la anisotropía y de la magnetostricción frente a la relajación producida por el tratamiento térmico, parece indicar que el origen de la anisotropía es distinto en estas dos regiones composicionales. Esto se traduciría, en cuanto a la estructura microscópica, en que el origen de la asfericidad del entorno de los átomos de Tb es distinto dependiendo del rango de composición. Cuando el contenido en Tb es bajo, la anisotropía se relaja con facilidad y casi por completo. En el segundo caso, aunque la anisotropía y la magnetostricción también sufren una fuerte relajación, conservan valores que están dentro del mismo orden de magnitud de las aleaciones sin relajar.

3.5 Modelo de cargas puntuales y modelo metálico.

Tal y como se apunta en la introducción de este capítulo, desde el descubrimiento de anisotropía perpendicular en películas delgadas amorfas de Tierra Rara-Metal de Transición, se han propuesto numerosos mecanismos físicos para dar cuenta de esta propiedad. De todos ellos, el más aceptado en la actualidad es la presencia, a pesar de su estructura amorfa, de un cierto ordenamiento local en la

orientación de los enlaces entre las distintas especies químicas. Este ordenamiento a corto alcance no se detecta mediante las técnicas tradicionales de difracción de rayos X. Sin embargo, los experimentos de absorción (EXAFS) sí encuentran anisotropía entre los espectros medidos en el plano y en la dirección perpendicular a la película, lo que significa la existencia de diferente entorno de enlaces en sendas direcciones alrededor del átomo sintonizado.

En este apartado se discute, a partir de los diferentes datos experimentales presentados con anterioridad (fundamentalmente los estudios estructurales de EXAFS, los magnéticos de anisotropía y magnetostricción, y su relajación con el tratamiento térmico), los posibles orígenes de la anisotropía en las películas delgadas amorfas de TbFe, dentro del marco de los modelos de carga puntual y metálico.

3.51 Anisotropía perpendicular

En el átomo de terbio, la densidad electrónica correspondiente al orbital 4f tiene forma de disco [22], y la naturaleza del acoplamiento espín-órbita hace que el momento magnético sea perpendicular al plano de la órbita [1]. Así, la anisotropía perpendicular macroscópica de estas películas, debe ser el reflejo de una disposición preferencial de los átomos de Tb con su órbita 4f contenida en el plano de la película. Como se describe en la introducción de este capítulo, la ligadura que fija la posición del orbital electrónico en una posición determinada, es la interacción electrostática por parte del entorno no esférico del átomo. Se han propuesto dos modelos para describir cómo tiene lugar ésta interacción: el modelo iónico [20] o de carga puntual, y el modelo metálico [23]. Básicamente, y sin entrar en sus formulaciones matemáticas precisas, estos dos modelos de anisotropía consisten en lo siguiente:

-Modelo iónico (aproximación de carga puntual). El modelo de anisotropía de un solo ión dentro de la aproximación de carga puntual, se ha utilizado en numerosas ocasiones para dar cuenta de la anisotropía perpendicular y la magnetostricción de películas delgadas amorfas de TR-MT [20, 24]. Como se indicaba en la figura 3.1, el estado orbital de los iones magnéticos, juega un papel importante a la hora de determinar la anisotropía magnética de un material. En el modelo de un solo ión, se estudia la influencia del campo cristalino inducido por el entorno del átomo magnético sobre su estado orbital. La aproximación de carga puntual toma como campo cristalino, el campo electrostático producido por los átomos vecinos más próximos. El modelo considera que estos átomos han perdido sus electrones de conducción, y por lo tanto, se comportan como iones positivos cuya carga se encuentra concentrada en un punto.

Tal y como se menciona con anterioridad, el orbital 4f del Tb es una distribución de carga negativa con forma de disco, y su momento magnético se sitúa de manera perpendicular al plano de la órbita. Por lo tanto, la existencia de anisotropía perpendicular en películas delgadas de TbFe supone que el orbital 4f

ha de tener una posición de mínima energía cuando se sitúa paralelo al plano de la película. Para dar cuenta de esta situación de mínima energía, una de las situaciones que predice el modelo de cargas puntuales sería la presencia de mayor número de cargas positivas (o más cercanas) alrededor de la posición del Tb situadas en el plano de la película, que en la dirección perpendicular. La figura 3.19 muestra un esquema de la situación arriba descrita. El orbital 4f en el plano de la película supone que su momento magnético se sitúa perpendicular a la misma. La mayor densidad de átomos de hierro (que en este modelo se comportan como cargas positivas puntuales al ceder sus electrones de conducción) en direcciones a lo largo del plano de la película, fija la órbita y el momento magnético en la posición de la figura mediante interacción electrostática.

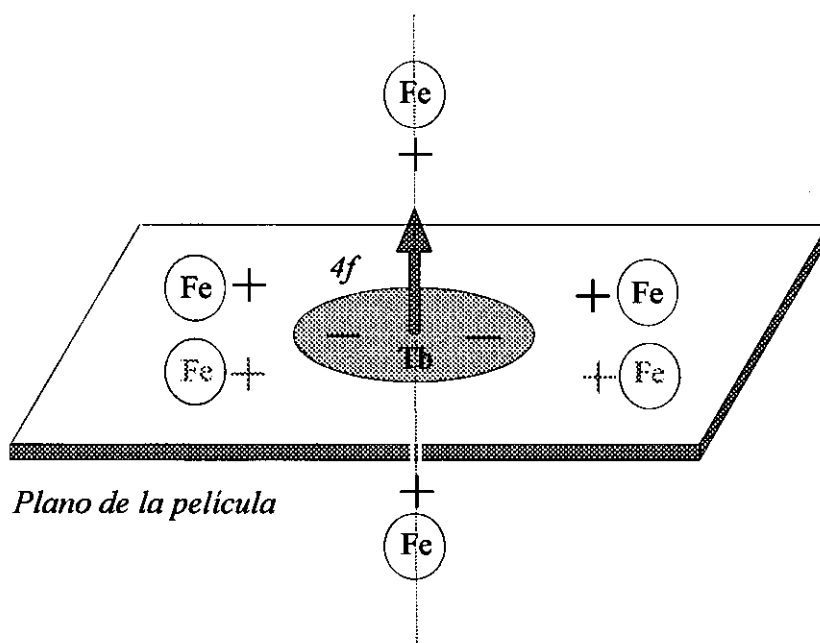


Figura 3.19. Representación esquemática de una distribución de cargas que daría cuenta de la anisotropía perpendicular en películas de TbFe, dentro del modelo iónico.

-Modelo metálico. Esta aproximación se fundamenta en el modelo de cohesión en metales conocido como "átomo macroscópico de Miedema" [25]. Dentro de este modelo, una aleación se considera como un conjunto de celdas atómicas neutras unidas (celdas de Wigner-Seitz), las cuales conservan algunas de las propiedades de los metales elementales: electronegatividad, volumen por átomo, densidad de carga en el borde de la celda (representada por n_{ws}), etc. Una vez formada la aleación, la discontinuidad de la densidad de carga en la frontera de las celdas debe ser eliminada. Un posible proceso para ésto, que conduce a la aparición de una densidad de carga esférica en la celda, es la redistribución de

carga entre orbitales con el mismo valor de l , pero con diferentes números cuánticos azimutales, m . Los valores de n_{ws} para todos los elementos metálicos se han calculado [25], y se asume que están estrechamente relacionados con las densidades electrónicas en los bordes de las celdas de Wigner-Seitz de los elementos constitutivos de una aleación.

La figura 3.20 es una representación esquemática de cómo el modelo metálico puede dar lugar a una distribución de carga esférica en torno a una determinada posición atómica.

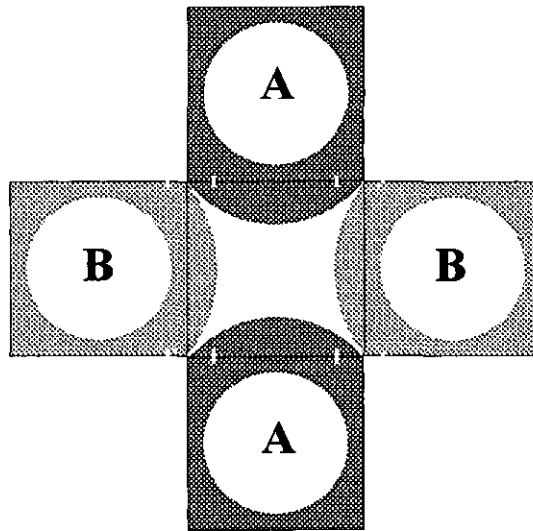


Figura 3.20. Representación esquemática del modelo metálico de anisotropía.

El cuadrado central representa la celda unidad del un átomo alrededor del cual se crea forma la distribución de carga anisotrópica. Cada uno de los otros recuadros representan las celdas de Wigner-Seitz de los átomos vecinos, que son de dos tipos, designados por A y B respectivamente. Los átomos A y B acumulan distinta densidad de carga negativa en la frontera de sus celdas. Esto se representa con un distinta intensidad de gris en el borde de las celdas. La continuidad de la densidad de carga entre celdas supone la aparición de una densidad anisotrópica en la frontera de la celda central.

Los valores de las densidades de carga n_{ws} para elementos metálicos indican que el hierro acumula más carga negativa en el borde de su celda unidad que el terbio [25]. Así, la distribución de especies atómicas que daría cuenta de la presencia de una anisotropía perpendicular en una película delgada de TbFe, dentro del modelo metálico, sería la que se representa en la figura 3.21.

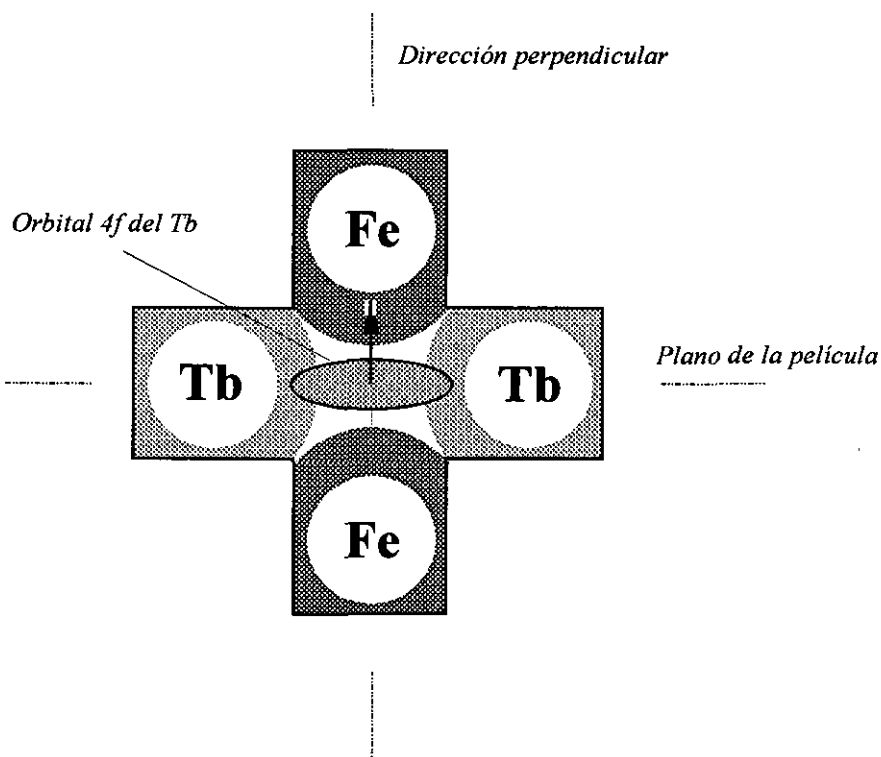


Figura 3.21. Distribución de especies atómicas que daría cuenta de la anisotropía perpendicular en las películas de TbFe.

La presencia de una mayor densidad de carga negativa a lo largo de la dirección perpendicular, hace que el orbital 4f del Tb quede fijado paralelo al plano de la película.

Como primera conclusión, se puede hacer notar como, a la hora de dar cuenta de la anisotropía perpendicular en las películas amorfas de TbFe, los modelos anteriores llegan a conclusiones contrarias:

- El *modelo iónico* predice mayor densidad de *enlaces Tb-Fe a lo largo de direcciones contenidas en el plano* de la película.
- El *modelo metálico* predice mayor densidad de *enlaces Tb-Fe a lo largo de la dirección perpendicular*.

Aparte de la anisotropía perpendicular, otra propiedad importante de las películas delgadas amorfas de TbFe, y que deben tener en cuenta los modelos antes mencionados, es su comportamiento magnetoelástico. Tal y como muestran los resultados representados en la figura 3.17, la magnetostricción de estas muestras es siempre positiva. Esto supone que, al aplicar una tracción a lo largo de una dirección contenida en el plano de la película, la anisotropía perpendicular disminuye.

3.5.2 Magnetostricción positiva

Se podría estimar, de una manera sencilla, el comportamiento de la anisotropía perpendicular de estas películas frente a una tensión de tracción, aplicada en el plano, dentro de cada uno de los modelos descritos.

En la figura 3.22 se muestra de manera esquemática, como evolucionaría la anisotropía perpendicular, frente una tracción σ aplicada en el plano, dentro del modelo iónico.

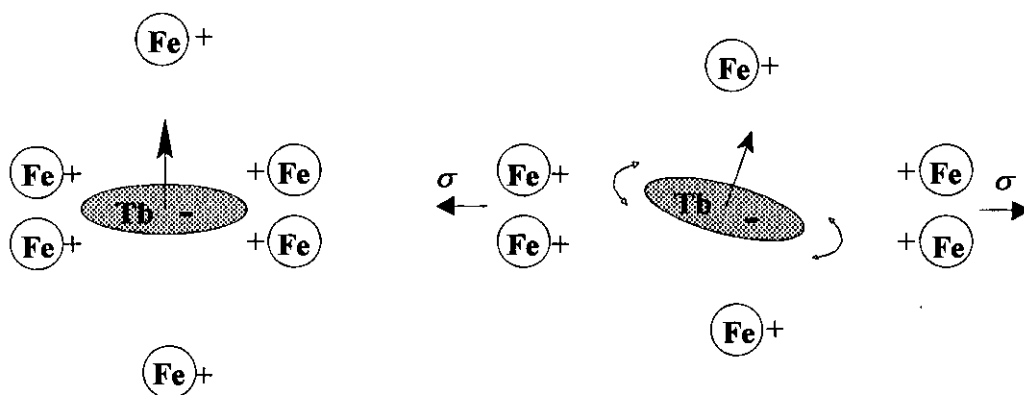


Figura 3.22. Influencia de una tracción en el plano sobre la anisotropía perpendicular, en el marco del modelo iónico. La deformación inducida por la tracción tiende a rebajar la intensidad de la anisotropía.

Como se mostraba en la figura 3.19, este modelo explica la aparición de anisotropía perpendicular mediante una mayor densidad de pares Tb-Fe a lo largo de direcciones en el plano. Cuando se aplica la tracción en el plano, las distancias Tb-Fe aumentan en la dirección de la tracción, y disminuyen en la dirección perpendicular al plano de la película. De este modo, disminuye la interacción electrostática por parte de los iones del hierro en el plano, sobre la órbita 4f del Tb, y aumenta la atracción por parte de los iones en la dirección perpendicular. Como consecuencia de esto, la posición de equilibrio de la órbita 4f paralela al plano de la película se hace menos estable, y la anisotropía perpendicular se hace menos intensa. La disminución de la anisotropía perpendicular al aplicar una tracción en el plano indica que *el signo de la constante de magnetostricción es positivo*.

Hay que hacer notar que, dentro del modelo iónico, una alta densidad (o menor longitud) de enlaces Tb-Tb en la dirección perpendicular, también daría cuenta de la aparición de la anisotropía perpendicular al plano: la repulsión electrostática entre los orbitales negativos del Tb, haría que su posición de mínima energía fuera con todos ellos en planos paralelos (figura 3.23). Sin embargo una tracción en el plano, supondría una mayor anisotropía perpendicular, y en consecuencia magnetostricción negativa.

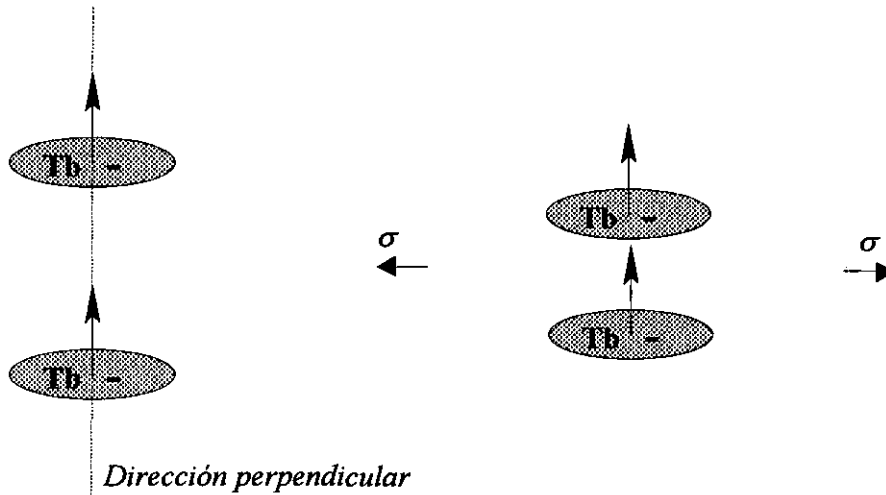


Figura 3.22. Una mayor densidad de enlaces Tb-Tb en la dirección perpendicular, también daría cuenta de la anisotropía perpendicular. Sin embargo, el signo de la magnetostricción sería negativo.

La figura 3.23 muestra, de manera esquemática, el comportamiento de la anisotropía perpendicular frente a una tracción en el plano, según el modelo metálico.

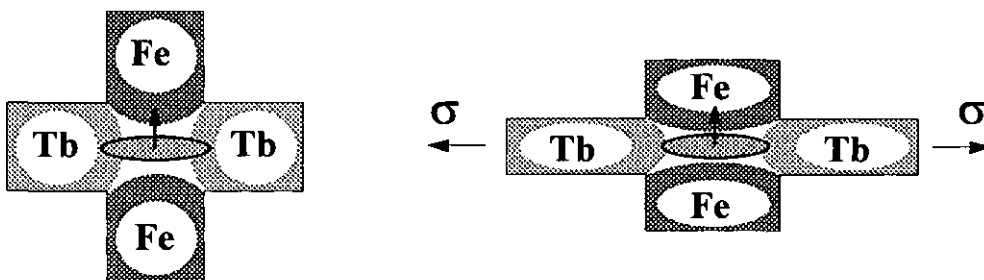


Figura 3.22. Influencia de una tracción en el plano sobre la anisotropía perpendicular, en el marco del modelo metálico. La deformación inducida por la tracción tiende a aumentar la intensidad de la anisotropía.

Aquí, la presencia de la anisotropía se explica con una mayor densidad de enlaces Tb-Fe en la dirección perpendicular. La tensión de tracción, acerca la carga negativa en la dirección perpendicular. Como consecuencia, aumenta la repulsión electrostática entre el orbital 4f y la carga negativa de las celdas de Fe. La anisotropía perpendicular se hace más intensa y el signo de la magnetostricción sería negativo.

En general, la presencia de sólo carga negativa alrededor del orbital 4f del Tb, no puede dar cuenta, a través de interacción electrostática, de la aparición simultánea de anisotropía perpendicular a la película y magnetostricción positiva (figuras 3.33 y 3.23)

3.5.3 EXAFS y anisotropía.

Los experimentos de EXAFS muestran la presencia de anisotropía en la orientación de enlaces en las películas de TbFe, la cual evoluciona con el contenido en Tb de manera paralela a la anisotropía perpendicular. La figura 3.23 muestra la evolución con la composición de la anisotropía magnética, y de la diferencia entre los máximos de las transformadas de Fourier en el plano y en la dirección perpendicular.

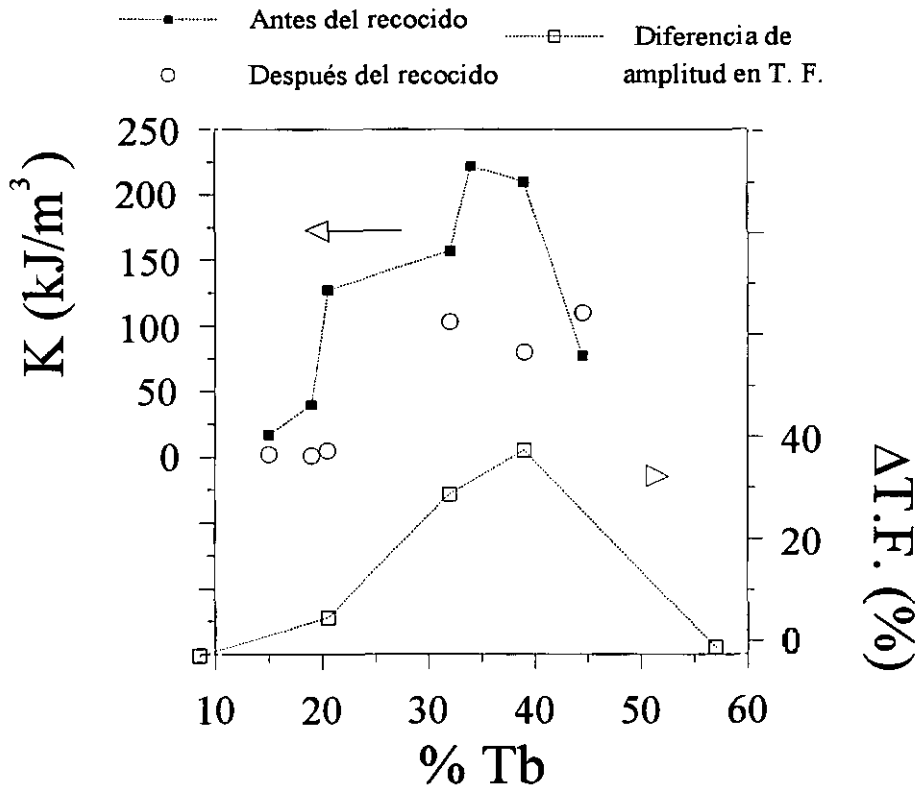


Figura 3.24. Comparación de la evolución con el contenido en Tb de la anisotropía magnética y la diferencia de alturas de los picos principales de las transformadas de Fourier en el plano y en la dirección perpendicular.

Tal y como sucede para la anisotropía magnética y para la magnetostricción, en la evolución de los espectros EXAFS del Fe también se pueden distinguir dos regiones composicionales: por debajo y por encima del 30 % de contenido en Tb.

- En la región con *bajo contenido en Tb* (menos del 30%), la anisotropía de los espectros EXAFS (cuantificada a través de la diferencia de alturas de las transformadas de Fourier) es *pequeña*. Para una muestra con el 10% en Tb, la altura de la transformada en el plano es mayor que la de fuera de plano, mientras que para la muestra con el 20 % de Tb, el pico fuera de plano es un 5% más alto. El análisis cuantitativo de los espectros, no revela diferencia entre los enlaces a lo largo de una y otra dirección (Tabla 3.1). Estas composiciones de baja anisotropía de orientación de enlaces, también se corresponden con la región donde la anisotropía es más baja y fácilmente relajable con un tratamiento térmico no muy energético.

- En la región de *alto contenido en Tb* (más del 30 % atómico) es donde se observa la mayor anisotropía en los espectros EXAFS, lo que indica una mayor anisotropía en la orientación de los enlaces. La altura del máximo fundamental de la transformada de Fourier es mucho mayor para los espectros fuera de plano que para las señales dentro del plano (un 30% para la muestra con 40 % de Tb). El análisis cuantitativo de los espectros indica que la anisotropía en la orientación de pares consiste en una mayor densidad de pares Tb-Fe en direcciones contenidas en el plano de la película que en la dirección perpendicular. Las medidas magnéticas en este rango composicional, muestran los valores más altos de anisotropía perpendicular y magnetostricción, los cuales, a diferencia del rango de bajo contenido en Tb, conservan sus elevados valores después del tratamiento térmico.

Los trabajos de Harris et al. [7-9] muestran resultados similares a los aquí presentados, para el rango de composiciones con bajo contenido en Tb (el estudio es hasta el 25 % de contenido en Tb): los máximos más intensos en la transformada de Fourier corresponden a los espectros en el plano, pero las diferencias con los espectros en la dirección perpendicular son relativamente pequeñas. Sin embargo, el ajuste cuantitativo de los datos experimentales, indica la presencia de mayor densidad de pares Tb-Fe en la dirección perpendicular a la película y de pares Fe-Fe en el plano. A partir de estos datos, se concluye que esta anisotropía en la distribución de pares es el origen de la anisotropía magnética perpendicular. Efectivamente, tal y como se expone en el apartado anterior, esta distribución, dentro del marco del modelo metálico puede dar cuenta de la anisotropía perpendicular de forma inmediata, pero no explicaría de forma clara el signo positivo de la constante de magnetostricción. Además, tal y como muestran las figuras 3.16 y 3.17, en esta zona composicional la anisotropía no alcanza sus máximos valores, y se relaja fácilmente con un tratamiento térmico poco energético.

Así, la conjunción de los resultados de las medidas magnéticas de anisotropía, magnetoelásticas de variación de la anisotropía con la tensión (magnetostricción) y estructurales de EXAFS, parecen indicar que el origen de la elevada anisotropía perpendicular de las películas amorfas de TbFe, está en una distribución anisótropa de los enlaces, con una mayor densidad de pares Tb-Fe en direcciones contenidas en el plano de la película.

3.5.4 Relajación y modelo de cargas puntuales

La magnitud del cambio de anisotropía magnética y magnetostricción tras la aplicación de un tratamiento térmico poco energético (175° C, media hora), es distinto según el rango de composiciones donde nos encontremos. En la zona de bajo contenido en Tb, la anisotropía se relaja prácticamente por completo tras el tratamiento, mientras que en la región de alto contenido, si bien también disminuye, conserva un valor finito y elevado. Esta diferencia de relajación se puede explicar haciendo uso de los resultados estructurales de EXAFS:

- En la región de *bajo contenido en Tb*, los experimentos de EXAFS no mostraban con claridad la presencia de anisotropía en la ordenación de pares, incluso algunos ajustes conducen a conclusiones que pueden parecer contradictorias [7-9]. Así es posible afirmar que la AOP no es el origen fundamental de la anisotropía perpendicular en esta región. La mayor densidad de carga positiva alrededor de la nube electrónica del Tb puede estar originada por deformaciones anelásticas del entorno del Tb (Figura 3.25). Esta anisotropía anelástica se podría relajar mediante pequeños reordenamientos atómicos, que no implicarían grandes aportes energéticos. De ahí que, tal y como indica la segunda parte de la figura 3.25, un tratamiento térmico como el que se ha aplicado a estas muestras haga desaparecer prácticamente toda la anisotropía magnética.

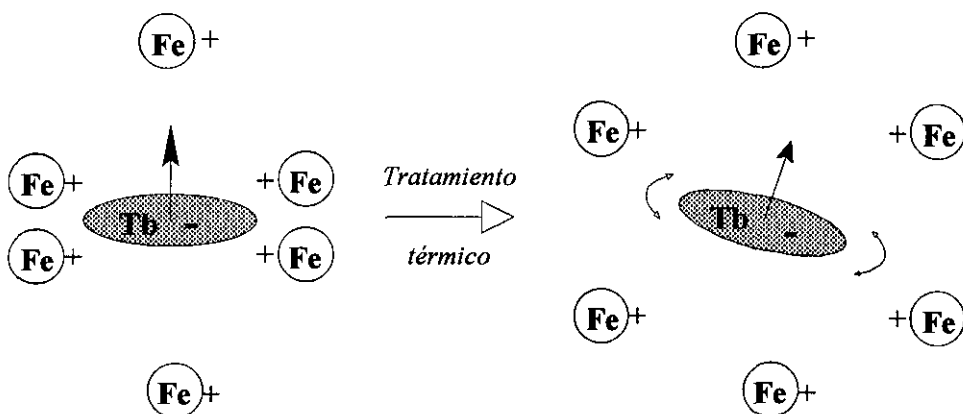


Figura 3.25. Representación esquemática del proceso de relajación de la anisotropía en la región de bajo contenido en Tb.

- En la región de *alto contenido en Tb*, los experimentos de EXAFS revelan de manera clara la presencia de anisotropía en la ordenación de pares. La relajación de esta anisotropía necesitaría mayores reordenamientos atómicos, que implicarían un aporte de energía mayor que el de los tratamientos a los que se han sometido las muestras. Así, como se representa en la Figura 3.26, la disminución de la anisotropía en esta región procedería de la desaparición de las deformaciones anelásticas, mientras que la anisotropía de ordenación de pares apenas se relaja.

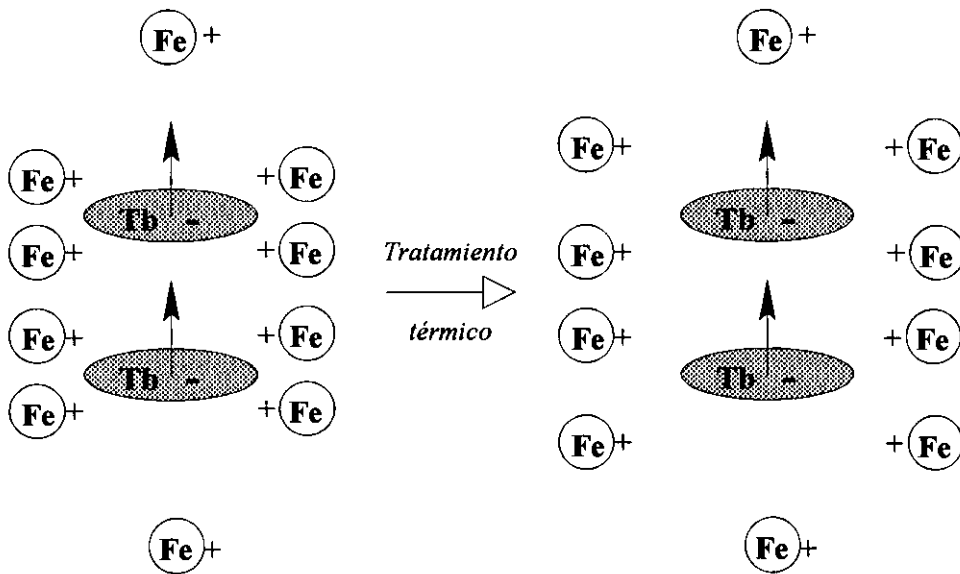


Figura 3.25. Representación esquemática del proceso de relajación de la anisotropía en la región de alto contenido en Tb.

Bibliografía

- [1] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Cap. 7, Ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland Company, (1980)
- [2] P. Chaudhari, J. J. Cuomo y R. J. Gambino, *IBM J. Res. Dev.*, **11**, 66 (1973)
- [3] R. J. Gambino y J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 296 (1978)
- [4] Y. Suzuki, J. Haimovich y T. Egami, *Phys. Rev. B* **35**, 2162 (1987)
- [5] M. Tewes, J. Zweck y H. Hoffmann, *J. Magn. Mag. Mater.* **95**, 43 (1991)
- [6] D. Mergel, H. Heitmann y P. Hansen, *Phys. Rev. B* **47**, 882 (1993)
- [7] V. G. Harris, K. D. Aylesworth, W. T. Elam y N. C. Koon, *J. Alloys and Compounds* **181**, 431 (1992)
- [8] V. G. Harris, K. D. Aylesworth, B. N. Das, W. T. Elam y N. C. Koon, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1939 (1992)
- [9] V. G. Harris, W. T. Elam, N. C. Koon y F. Hellman, *Phys. Rev. B.* **49**, 3637 (1994)
- [10] J. J. Rehr et al., *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991)
- [11] F. Baudalet et al., *Phys. Rev. B* **47**, 2344 (1993)
- [12] P. Hansen, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Cap. 4, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science Publishers B. V., 308 (1991)
- [13] I. A. Campbell, *J. Phys. F* **2**, L47 (1972)
- [14] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz y K. Witter, *J. Appl. Phys.* **66**(2), 756 (1989)
- [15] D. W. Forester, C. Vittoria, J. Schelleng y P. Lubitz, *J. Appl. Phys.* **43**(3), 1966 (1978)
- [16] F. Hellman y E. M. Gyorgy, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1391 (1992)

- [17] E. Belorizky, M. A. Fremy, J. P. Gavigan, D. Givord y H. S. Li, *J. Appl. Phys.* **61**, 3971 (1987)
- [18] P. I. Williams y P. J. Grundy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 897 (1994)
- [19] P. T. Squire, *Meas. ,Sci. Technol.* **5**, 67 (1994)
- [20] Y. Suzuki y N. Ohta, *J. Appl. Phys.* **63**, 3633 (1988)
- [21] J. Huang, J. E. Evetts y R. E. Somekh, *I. E. E. E. Trans. Magn.* **29**, (1993)
- [22] S. Legvold, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Cap. 3, Ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland Company, (1980)
- [23] R. Coehoorn, *J. Magn. Mag. Mater.* **99**, 55 (1991)
- [24] Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino y N. Ohta *I. E. E. E. Trans. Magn.* **23**, 2275 (1993)
- [25] F. R. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema y A. K. Niessen, en: *Cohesion in Metals, Transition Metals Alloys*, North-Holland, Amsterdam (1988)

Capítulo 4

Multicapas de Ni/Co

4.0 Introducción

La práctica totalidad de los nuevos materiales magnéticos, desde los que poseen la más baja coercitividad -nanocristales ricos en hierro- hasta los imanes más potentes -basados en aleaciones de tierras raras y metales de transición-, poseen una estructura heterogénea constituida por dos o más fases magnéticas. Se ha llegado a alcanzar un extraordinario control sobre las propiedades magnéticas aplicadas, a partir del control de sus propiedades estructurales. La obtención de la propia estructura heterogénea y su modificación, se suele conseguir por medio de tratamientos térmicos y metalúrgicos. Sin embargo, la complejidad local de estos materiales, hace que sea difícil la comprensión de los mecanismos que gobiernan la interacción entre las distintas fases, los cuales, en definitiva están en el origen de las sorprendentes propiedades macroscópicas que exhiben. El estudio de sistemas heterogéneos, composicional y estructuralmente más sencillos, hace posible la separación de los papeles que desempeñan los diferentes elementos del fenómeno de interacción (composición, geometría interfase, etc), y determinar cuál es la influencia de cada uno de ellos en una determinada propiedad macroscópica. Así, a lo largo de la primera parte de este capítulo, se estudian los sistemas heterogéneos en forma de multicapa Ni/Co y Ag/Ni con el fin de arrojar algo de luz sobre los fenómenos de evolución con la temperatura de la interacción entre fases en materiales amorfos nanocristalizados.

Por otra parte, se aprovecha las propiedades de magnetorresistencia anisotrópica que presentan este tipo de aleaciones con el fin de plantear una alternativa a lo que se conoce como magnetorresistencia gigante.

4.1 Preparación de las muestras

Se han preparado muestras con estructura de multicapa, de composiciones Ni/Co, Ni/Ag en un amplio rango de espesores de las diferentes bilaminas constituyentes. Con el fin de unificar la nomenclatura de las muestras descritas a

lo largo de este capítulo, se designa cada una de ellas como $(A_xB_y)_n$. A y B representan los elementos de cada bilamina, x e y el espesor en Å de cada elemento y, finalmente, n representa el número de bilaminas que forman la multicapa. Hay que hacer notar que en la literatura sobre este tema, se suele emplear el término *capa* para designar dos conceptos diferentes. Así, se usa con el significado de *plano atómico*, y también para nombrar cada uno de los elementos de lo que se conoce como *multicapa (multilayer)* [1]. La confusión estriba en el hecho de que cada uno de los elementos o *capas* de una multicapa, normalmente está formado por alguna decena de planos o *capas* atómicas. Por lo tanto, a lo largo de esta memoria, aunque se seguirá utilizando el término ya generalmente aceptado de multicapa, se utilizará el término *lámina* para designar a sus elementos constituyentes.

Los estudios que a continuación se describen se han llevado a cabo sobre dos series de muestras, todas ellas fabricadas en el Instituto de Magnetismo Aplicado, Laboratorio "Salvador Velayos", mediante la técnica de pulverización catódica a temperatura ambiente. La técnica de pulverización empleada tanto para el Co como para el Ni ha sido radiofrecuencia magnetrón, con una potencia de 300 W. Para la deposición de la plata se empleó el modo DC magnetrón, siendo la potencia de deposición de 100 W. Tanto en un caso como en otro, la atmósfera de descarga era argón de calidad N-55, a una presión constante de 5×10^{-3} mbar. El vacío previo que se alcanzaba en la cámara era aproximadamente de 10^{-7} mbar. La distancia entre electrodos era de 100 mm. En estas circunstancias, los rendimientos para los distintos elementos son los siguientes: 14.3 Å/s para la plata, 0.7 Å/s para el cobalto y 0.8 Å/s para el níquel.

La estructura de multicapa se ha obtenido mediante deposición alternada desde uno y otro blanco. En todos los casos, se utilizaron blancos comerciales (marca CERAC), de forma circular, de 100 mm de diámetro y 7 mm de espesor.

Como sustratos se han utilizado obleas monocristalinas de silicio con orientación (111).

Primera serie

La primera serie de muestras consta de dos sistemas de multicapas:

- Sistema ferro (baja T_c)-ferro (alta T_c). Se crecieron multicapas de composición $(Ni_xCo_{150})_{40}$, donde x variaba entre 25 y 100 Å.
- Sistema ferro (baja T_c)-para. Se fabricaron multicapas $(Ni_xAg_{150})_{40}$ con el mismo rango de variación en x que en el caso anterior

En este sistema, se ha prestado especial atención a la variación de las propiedades magnéticas con la temperatura. Así, se pretende comparar su comportamiento con el de las muestras nanocristalinas en forma de cinta obtenidas mediante enfriamiento ultrarrápido y posteriores recocidos. Deste el punto de vista geométrico y composicional, los sistemas en forma de multicapa son mucho más sencillos y controlados, lo que permite aislar de una manera más sencilla, la

influencia de las diversas propiedades estructurales en el comportamiento magnético.

Segunda serie

Sobre la segunda serie de muestras se ha llevado a cabo un estudio de sus propiedades magnetorresistivas. Además, una de estas aleaciones se ha utilizado como núcleo de un sencillo dispositivo sensor de campo magnético. La composición general de esta serie responde a la expresión $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$, donde x e y varían entre 25 y 50 Å.

4.2 Caracterización estructural

4.2.1 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X. Se ha utilizado en todos los casos la configuración $\theta/2\theta$, de forma que el haz emitido y el detector se encontraban en todo momento en posición especular con respecto a la muestra. De este modo, y en virtud de la ley de Bragg, se recogen los máximos de difracción correspondientes a los planos paralelos al plano de la muestra. El estudio se ha realizado tanto a bajos como a altos ángulos.

Bajos ángulos

En un sistema heterogéneo cristalino en forma de multicapa existen al menos dos tipos de periodicidad. Por una parte la periodicidad a escala atómica propia de la estructura cristalina y por otra, la periodicidad artificial que se logra mediante la deposición alternada y controlada de elementos diferentes. Mientras que el periodo de la primera es típicamente de unos pocos Å (por ejemplo, el parámetro de red del Ni cúbico es de 3.5338 Å), el periodo de las multicapas utilizadas en este trabajo es de decenas de Å. Las posibilidades experimentales del difractómetro utilizado (el cual se describe en el capítulo de Técnicas Experimentales) hacen que el mínimo ángulo de trabajo sea aproximadamente de $\theta=0.4$ grados, por debajo del cual el propio haz incidente enmascara todo tipo de reflexión. Esto corresponde a una periodicidad detectable en primer orden de difracción de unos 110 Å. Por esta razón, la caracterización mediante difracción a bajo ángulo sólo se puede llevar a cabo sobre la segunda de las series de muestras fabricadas.

La figura 4.1 muestra los difractogramas a bajo ángulo para multicapas de Ni/Co, cuya periodicidad varía entre 100 y 50 Å. En ninguno de los difractogramas representados se ha realizado ningún tipo de tratamiento numérico de suavizado de las curvas. El tamaño de paso angular del goniómetro del difractómetro era de 0.003° , y el tiempo durante el que se recogían datos en cada paso, de 24

segundos. Aparecen con nitidez los picos de periodicidad de la multicapa, a ángulos que se relacionan con la longitud de cada bilamina elemental (50, 75 y 100 Å respectivamente).

Es difícil realizar un análisis cuantitativo detallado de la estructura de la multicapa a partir de estos difractogramas, debido al pequeño contraste de dispersión entre el Co y el Ni. Sin embargo, el hecho de que lleguen a aparecer picos hasta de tercer orden de difracción, indica que la modulación en la composición química de la muestra es suficientemente abrupta, y da cuenta de la calidad de las interfases. Dado que las muestras de ambas series se han preparado bajo las mismas condiciones de fabricación, se puede considerar que todas ellas exhiben las mismas propiedades de interfase.

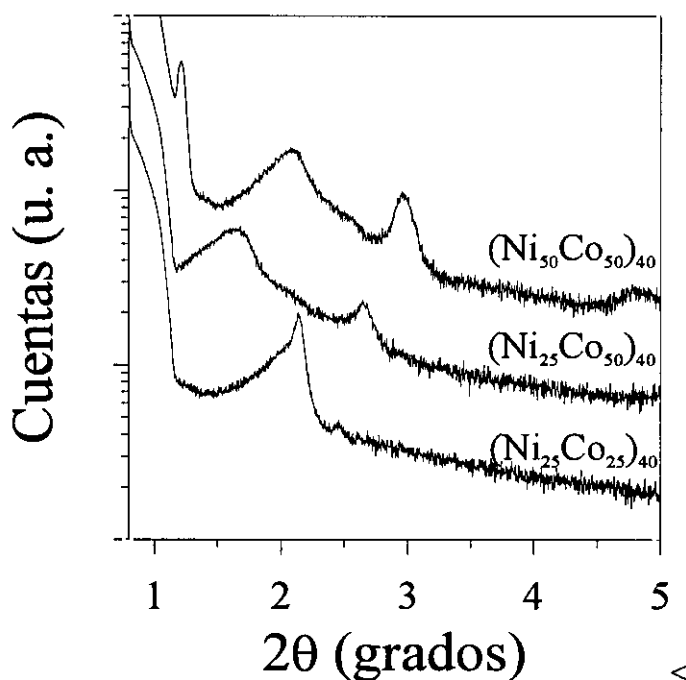


Figura 4.1. Difractogramas a bajo ángulo obtenidos en multicapas de Ni/Co de diferentes periodicidades. Se observa como el haz incidente tiene una amplitud aproximada de $2\theta=0.8$ grados, lo que limita el valor máximo de periodo detectable.

En la referencia [2] se presentan resultados para sistemas semejantes, pero crecidos mediante un método diferente, epitaxia de haces moleculares, con el que se consigue un mayor control sobre la deposición de los materiales. En esas condiciones, para una multicapa de periodicidad 89 Å, se obtienen también picos de difracción hasta de tercer orden.

La tabla 4.1 resume la posición de los máximos de los diferentes picos a bajos ángulos, así como el cálculo del periodo al que corresponde cada uno de los máximos de los diferentes órdenes de difracción.

Tabla 4.1. Resumen de los difactogramas a bajo ángulo de las multicapas de Ni/Co correspondientes a la segunda serie de muestras.

Muestra	n	$(2\theta)_{\text{pico}}$	d (Å)
$(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$	1	1.2°	73.6
	2	2.1°	84.1
	3	3°	89.3
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$	1	1.65°	54.5
	2	2.7°	65.4
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$	1	2.15°	41.1

Los resultados que se muestran en la tabla reflejan una apreciable dispersión en los valores del periodo de la multicapa, dependiendo del orden de difracción usado para el cálculo. Además, aparece cierta desviación con el espesor nominal de cada bilamina elemental. La expresión utilizada para la obtención del periodo, d , es la bien conocida ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

donde θ es el ángulo para el que aparece máximo de difracción, n es el orden de difracción, y $\lambda=1.509 \text{ \AA}$, la longitud de onda de la radiación X utilizada. Si consideramos una incertidumbre $\Delta\theta$ en la determinación del máximo de difracción, el error en el cálculo del periodo, Δd vendrá dado por:

$$\Delta d = \frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \Delta \theta \quad (4.2)$$

Si consideramos un máximo de difracción situado en $2\theta=2^\circ$ y una incertidumbre en su medida de $\Delta\theta=0.2^\circ$, el error en la determinación del periodo será aproximadamente de 9 \AA . Si se considera un máximo en $2\theta=1^\circ$ con una indeterminación de solamente $\Delta\theta=0.1^\circ$, el error en d será de 17 \AA . Según esto, la dispersión de valores que se muestra en la tabla 4.1 entra dentro de un intervalo de error experimental razonable.

Por lo tanto, se puede concluir que los difractogramas de rayos X que se muestran en la figura 4.1, son una clara indicación de que se ha conseguido fabricar multicapas metálicas de la suficiente calidad, en lo que se refiere a lo abrupto de la composición química en la interfase, como para ser consideradas como sistemas heterogéneos con sus componentes bien diferenciados y controlados.

Altos ángulos

En la figura 4.2 se reproduce el espectro de rayos X a altos ángulos, correspondiente a una multicapa de composición $(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$. También se presentan la posición y la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes a muestras policristalinas aleatoriamente orientadas de Co cúbico centrado en las caras (líneas continuas) y de Ni cúbico centrado en las caras (líneas discontinuas). El difractograma obtenido se puede indexar según estas reflexiones. El pico que aparece a $2\theta \sim 28.5^\circ$ se asigna a la reflexión (111) del Si (recordemos que el sustrato es precisamente un monocristal de Si con esta orientación).

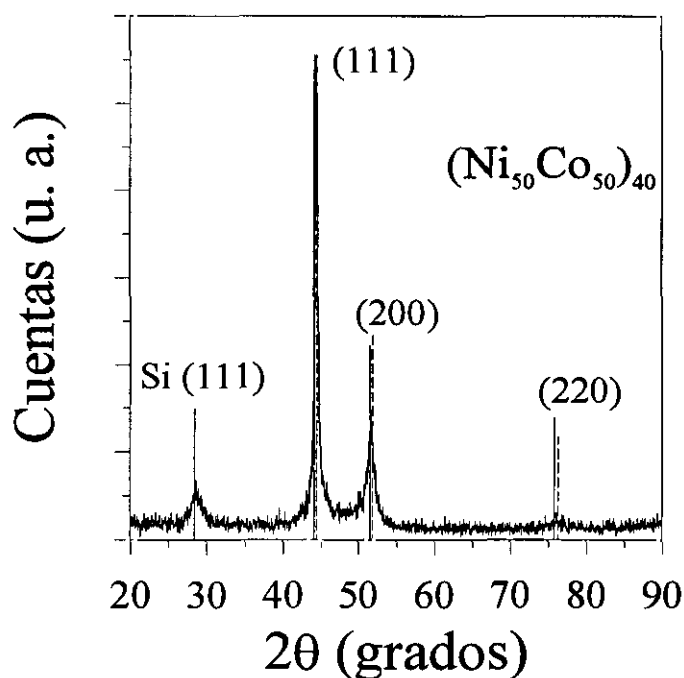


Figura 4.2. Difractograma a altos ángulos de una multicapa de composición $(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$. Las líneas continuas representan los picos de difracción para Co cúbico fcc y las discontinuas las reflexiones para el Ni cúbico fcc.

El pico más intenso, que aparece para $2\theta \sim 44.5^\circ$, es el pico central de la multicapa [3], que corresponde a una media ponderada de los picos de las refracciones de los planos (111) del Ni y del Co. La configuración $\theta/2\theta$ en la que se han realizado los difractogramas, recoge las difracciones de los planos paralelos al plano de la película. Así, el hecho de que las alturas de los picos correspondientes a las reflexiones (200), y sobre todo a la (220), con respecto a la altura del pico (111) sean menores que las teóricas para el policristal, indica

que la muestra ha crecido con sus cristales orientados preferentemente con el eje (111) en la dirección de crecimiento.

La expresión 4.3, conocida como *ecuación de Scherrer*, permite determinar la longitud de coherencia cristalina ξ (magnitud que se relaciona con el tamaño de grano cristalino) correspondiente a una reflexión centrada en θ , a partir de la anchura a mitad de altura del pico, $\Delta(2\theta)$, y la longitud de onda λ de la radiación utilizada:

$$\xi = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (4.3)$$

Aplicando esta fórmula la reflexión (111) de la multicapa, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 4.2. Si se tiene en cuenta que el espesor total de las muestras varía entre 2000 y 4000 Å, se comprueba que las muestras no son monocristalinas en la dirección de crecimiento, si bien la coherencia cristalina se extiende a lo largo de varias biláminas. Esta situación corresponde al caso en que $\xi > A$ descrita en el capítulo de Técnicas Experimentales (A es el espesor de la bilámina elemental)

Tabla 4.2. Posición de las reflexiones (111), sus anchuras a mitad de altura y la longitud de coherencia cristalina en la dirección de crecimiento.

Muestra	2θ	$\Delta(2\theta)$	ξ (Å)
$(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$	44.435°	0.3857°	225
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$	44.457°	0.4979°	172
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$	44.433°	0.4404°	194

La figura 4.3 muestra el difractograma para altos ángulos correspondiente a la muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$. Dado el menor espesor total de la multicapa, la intensidad de la reflexión (111) del Si es más patente que en el caso anterior.

Evolución con la temperatura

El grueso de la caracterización magnética de las muestras correspondientes a la primera serie, se ha llevado a cabo a temperatura superior a la ambiente. Parte de las conclusiones que se obtienen de los datos experimentales se fundamentan en el hecho de que la muestra posee una estructura heterogénea en forma de multicapa. Por ello, se hace necesario comprobar que durante la medida con la temperatura, no se pierde la periodicidad espacial, en especial en las muestras de Ni/Co al tratarse de elementos miscibles.

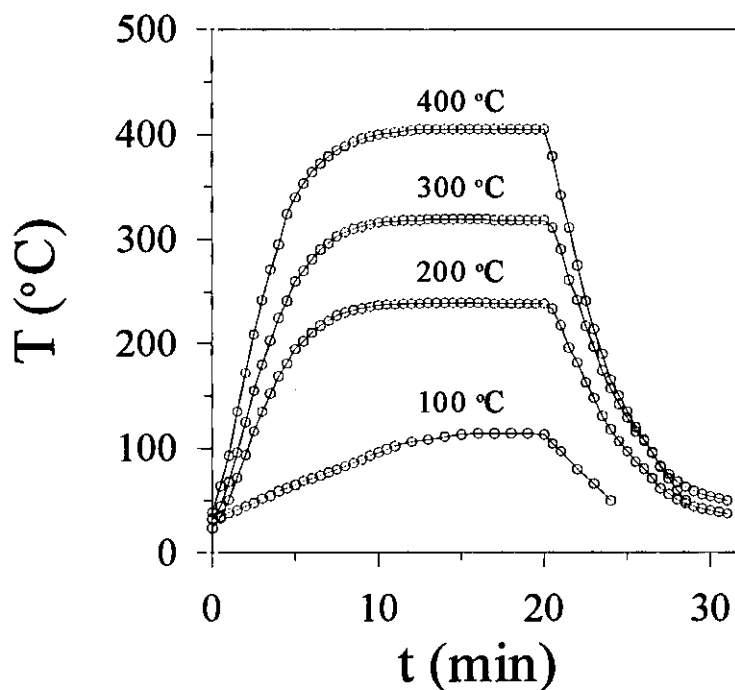


Figura 4.4. Gráficos temperatura-tiempo de cada tratamiento térmico. La temperatura con que se designa cada tratamiento corresponde a la temperatura aproximada de la zona plana.

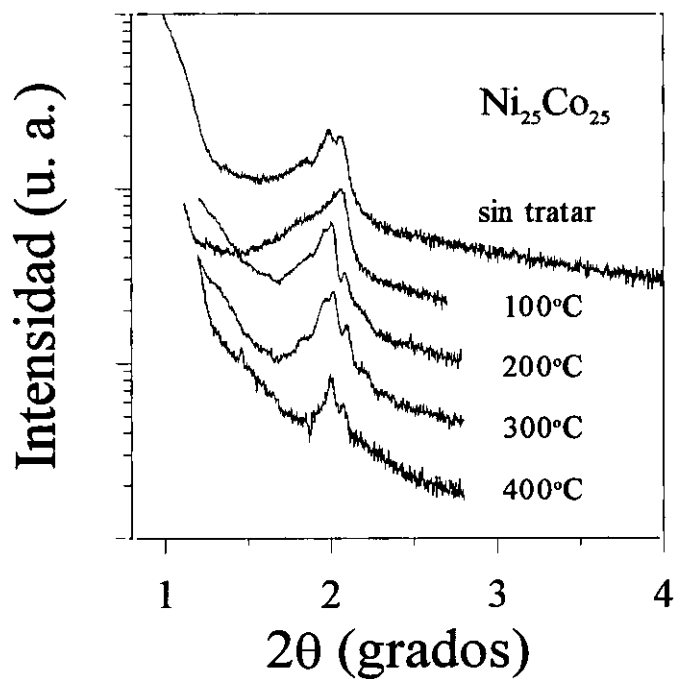


Figura 4.5. Difractogramas a bajo ángulo de una misma muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$ sin tratar y tras sucesivos tratamientos térmicos.

En la figura 4.5 se presentan los difractogramas a bajo ángulo de la muestra sin tratar y después de cada tratamiento. Se observa la aparición del máximo característico de la multicapa en un ángulo que corresponde a una periodicidad espacial alrededor de 50 Å.

Se comprueba como la estructura de multicapa no desaparece, ni siquiera después de los cuatro tratamientos superpuestos para esta muestra con un periodo espacial de tan solo 50 Å. Ésto nos permite asegurar que, de producirse una degradación de la interfase por difusión o aleado de los componentes, ésta no llega a afectar a una fracción mayoritaria del espesor de cada lámina (25 Å). De esta manera, dado que las muestras sobre las que se han realizado los estudios a alta temperatura tienen un periodo espacial cuatro veces superior, se puede inducir que no se destruye su estructura de multicapa durante el proceso de medida.

4.3 Caracterización magnética

4.3.1 Comportamiento magnético a altas temperaturas

En este apartado se estudia la evolución por encima de la temperatura ambiente, de las propiedades magnéticas de las multicapas fabricadas. Este tipo de estudios se ha llevado a cabo con asiduidad en otras clases de sistemas magnéticos heterogéneos, fundamentalmente en sistemas nanocristalinos obtenidos a partir de tratamientos térmicos sobre una aleación amorfa [4-6]. La propia naturaleza del proceso de obtención y la complejidad composicional y estructural de estos materiales, dificulta enormemente la interpretación de los fenómenos a los que da lugar su estructura heterogénea. Así, a diferencia de en aquellos, en los experimentos descritos en esta memoria se puede alcanzar un mayor conocimiento de la estructura, composición y geometría de cada una de las fases, lo que permite avanzar un poco más en la clarificación de su comportamiento magnético.

Los trabajos realizados sobre materiales nanoestructurados obtenidos a partir de aleaciones amorfas fabricadas por enfriamiento ultrarrápido, se resumen a grandes rasgos a continuación:

- El material heterogéneo se obtiene a partir del tratamiento térmico aplicado a una aleación amorfa homogénea. Están constituidos básicamente por dos fases magnéticas, los precipitados nanocristalinos (ricos en Fe) de alta temperatura de Curie, y la matriz intergranular amorfa. Esta fase pierde contenido en hierro durante la cristalización, lo que se manifiesta en un descenso de su temperatura de Curie.
- La evolución con la temperatura de la imanación de saturación permite determinar la temperatura de Curie de la interfase amorfa, la cual no

coincide con la de una aleación amorfa homogénea de la misma composición.

- La evolución con la temperatura del campo coercitivo no exhibe el decrecimiento monótono que se observa en materiales homogéneos.

Para realizar este estudio de evolución de las propiedades magnéticas con la temperatura, se han utilizado las muestras de la primera de las series; las dimensiones de las láminas en esta serie, son asimilables a las distancias típicas que caracterizan a los materiales nanocristalinos. Así, en aleaciones amorfas ricas en hierro con adiciones de Nb y Cu se han calculado los tamaños típicos de los cristalitas que precipitan como consecuencia de los tratamientos térmicos y la distancia media de separación entre los mismos [7]. El primero de estos parámetros se ha calculado a partir del ensanchamiento de los picos del diagrama de difracción de rayos X. La distancia entre granos se puede estimar si además se conoce la fracción de muestra cristalizada, dato al cual se accede mediante espectroscopía Mössbauer o medidas magnéticas. Los tamaños típicos de los nanocristales oscilan alrededor de los 20 nm, con la particularidad de que este tamaño no varía excesivamente a lo largo de los distintos estados de cristalización. Básicamente, a través de los distintos tratamientos térmicos aumenta la fracción de muestra cristalizada, o lo que es lo mismo, aumenta el número de nanocristales y, por lo tanto, disminuye la distancia entre ellos. Este parámetro oscila entre 20 nm para los primeros estados de nanocristalización, y 8 nm para los más avanzados (posteriores tratamientos térmicos inducen la aparición de distintas fases que no se consideran en este estudio comparativo). En los experimentos descritos a continuación, el papel de fase cristalina de elevada temperatura de Curie lo desempeña las láminas de Co, cuyo espesor se conserva constante con un valor de 150 Å. Como fase de baja temperatura de Curie, haciendo las funciones de matriz amorfa, se utilizan láminas de Ni con espesor variable entre 25 y 100 Å.

4.3.1.1 Imanación de saturación a alta temperatura

En la figura 4.6 se esquematiza lo que sería la evolución de la imanación con la temperatura de un sistema multifásico constituido por una fase A, de temperatura de Curie alrededor de 1000° C, y un sistema B con T_c de 350° C. El momento a temperatura ambiente correspondiente a la fase A es seis veces el de la fase B. Se aprecia cómo en la temperatura de Curie de la fase B, aparece un marcado cambio de pendiente en esta curva correspondiente al sistema A+B.

En principio, a una determinada temperatura, para un sistema multifásico A_xB_y , donde x e y se relacionan con el volumen de cada fase, la imanación debería ser,

$$M_{A+B} = \frac{xM_A + yM_B}{x+y} \quad (4.4)$$

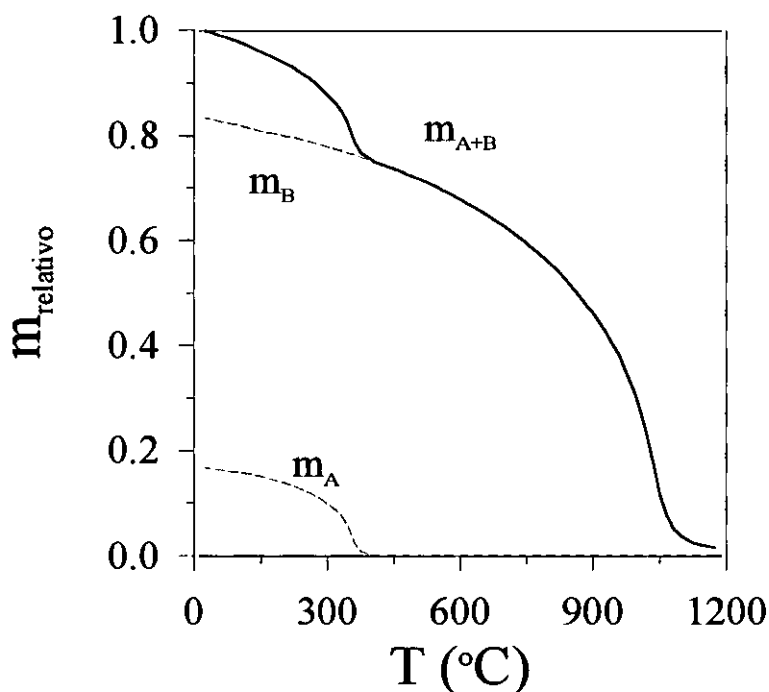


Figura 4.6. Representación de la evolución de la imanación de saturación con la temperatura de un sistema multifásico A/B.

En la tabla 4.3 se recogen los valores de imanación de saturación y temperatura de Curie para el Co y el Ni a temperatura ambiente [8,9].

Tabla 4.3. Parámetros magnéticos de Ni y Co. T_c es la temperatura de Curie, σ_s la imanación específica y $4\pi M_s$ la imanación de saturación, ambas a temperatura ambiente.

	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	σ_s (emu/g)	$4\pi M_s$ (G)
Ni	354.2	55.09	6394
Co	1115	164.8	17870

Según estos parámetros, la curva representada en 4.6 correspondería, de forma aproximada, a un sistema heterogéneo constituido por Ni y Co, en el que el volumen de Co fuera el doble que el de Ni. Algunas de las muestras estudiadas se aproximan a esta relación nominal de volúmenes.

El análisis de la evolución de la imanación de saturación con la temperatura, se divide en dos partes, evolución de su temperatura de Curie y de su momento magnético con el espesor de las láminas de Ni.

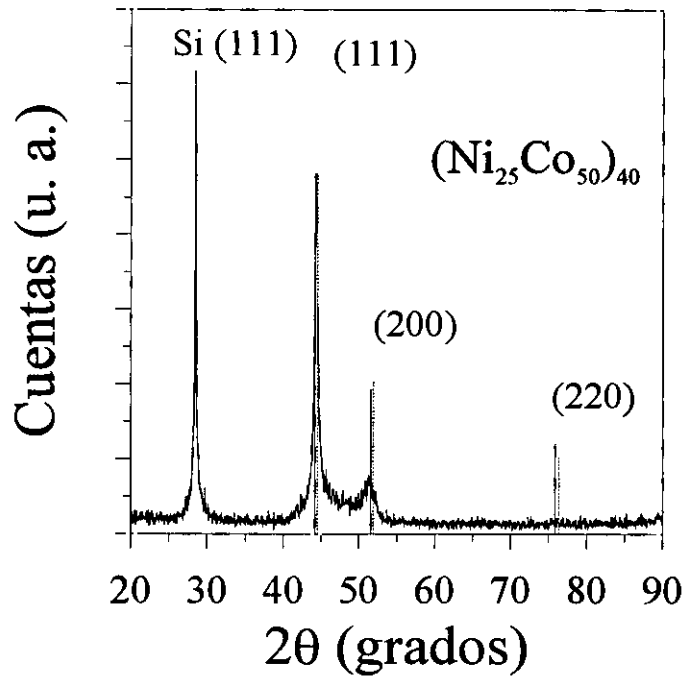


Figura 4.3. Difractograma a altos ángulos de una multicapa de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$.

Tal y como se menciona en este mismo apartado, no es posible determinar mediante el equipo de difracción de rayos X utilizado, la periodicidad de las multicapas de la primera serie. Por lo tanto, el estudio de la influencia sobre la interfase de las altas temperaturas se ha realizado sobre una muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$. Tampoco es posible la monitorización *in situ* de la estructura durante la medida magnética. De esta forma, se ha optado por someter a una misma muestra de la composición que arriba se indica, a tratamientos térmicos consecutivos, que en conjunto superan el tratamiento térmico global al que se somete a cada muestra durante cada medida magnética (el sistema alcanzaba una temperatura de 400°C en menos de 50 minutos). La figura 4.4 indica la temperatura y el tiempo correspondiente a cada tratamiento. En todos ellos la muestra se mantenía en una atmósfera de flujo constante de argón, de igual manera que durante las medidas magnéticas. A grandes rasgos constan de tres etapas de aproximadamente 10 minutos cada una. La primera de ellas corresponde a la subida de la temperatura, la segunda es un intervalo a temperatura constante, y la tercera es la bajada hasta la temperatura ambiente. Cada tratamiento se nombra con el valor aproximado de la temperatura de la segunda etapa, aunque, en ningún momento, a la vista de la gráfica 4.4 se pueda hablar de recocidos isotérmicos.

En cuanto a la temperatura de Curie del Ni (a partir de ahora la denotaremos por T_{Ni}), se observa que prácticamente tiene el mismo valor en ambas multicapas (alrededor de 355°C , que es la temperatura de Curie del Ni masivo).

En la figura 4.8, se presenta el mismo tipo de medidas para muestras con 50 \AA de Ni. En este caso se observan diferencias cualitativas importantes con respecto a la muestra anterior.

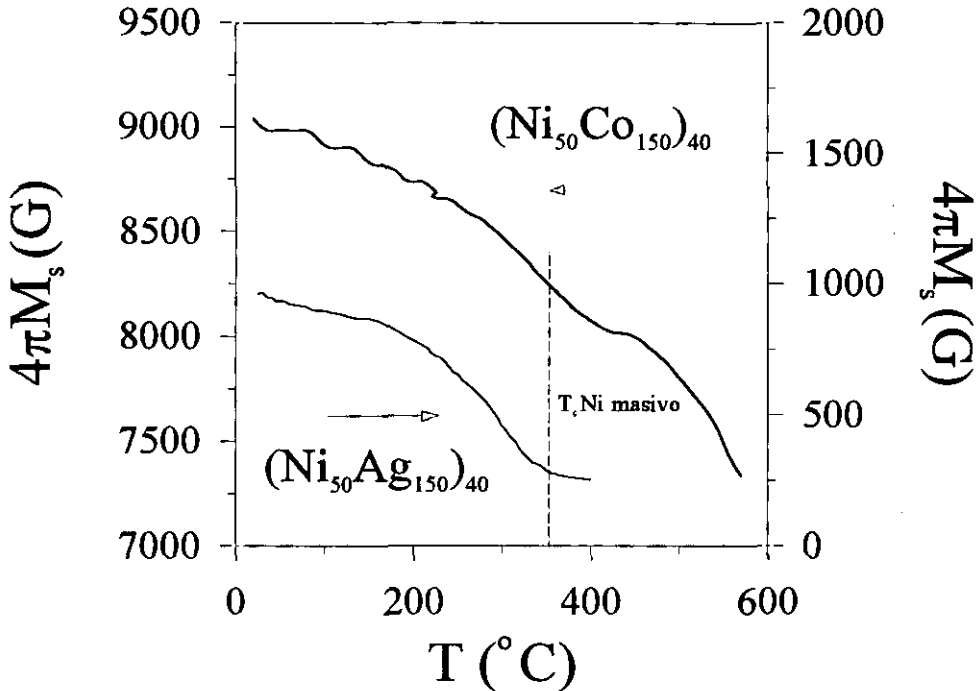


Figura 4.8. Evolución con la temperatura de la imanación de saturación de $(Ni_{50}Co_{150})_{40}$ y $(Ni_{50}Ag_{150})_{40}$.

La característica más reseñable de estos resultados es que, *para ninguna de las dos muestras $(Ni_{50}Co_{150})_{40}$ y $(Ni_{50}Ag_{150})_{40}$, T_{Ni} coincide con la temperatura de Curie del Ni masivo. Para el caso de la muestra con plata, T_{Ni} está por debajo de los 354°C , mientras que en la muestra con cobalto está claramente por encima.* La figura 4.9 muestra la comparación entre la evolución de la imanación con la temperatura de las muestras de cobalto anteriormente presentadas. Las flechas indican la posición de T_{Ni} en cada una de las muestras.

Se ha llevado a cabo una caracterización similar para otros espesores de las láminas de Ni. Los resultados, en lo que concierne a la evolución de T_{Ni} en función del espesor de Ni (que se denota por l_{Ni}) y de la naturaleza de las láminas adyacentes, se detalla en la figura 4.10.

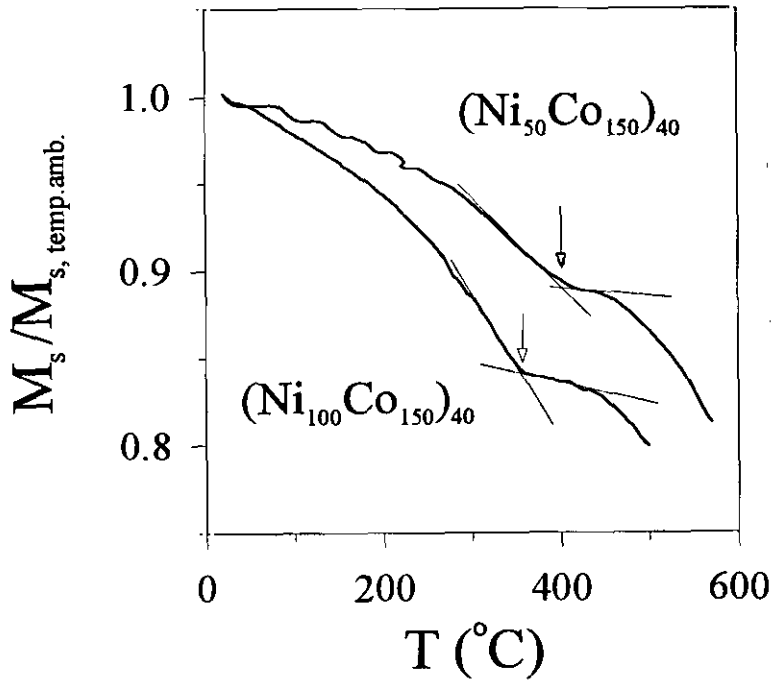


Figura 4.9. Comparación entre el comportamiento de las multicapas $(\text{Ni}_{100}\text{Co}_{150})_{40}$ y $(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{150})_{40}$.

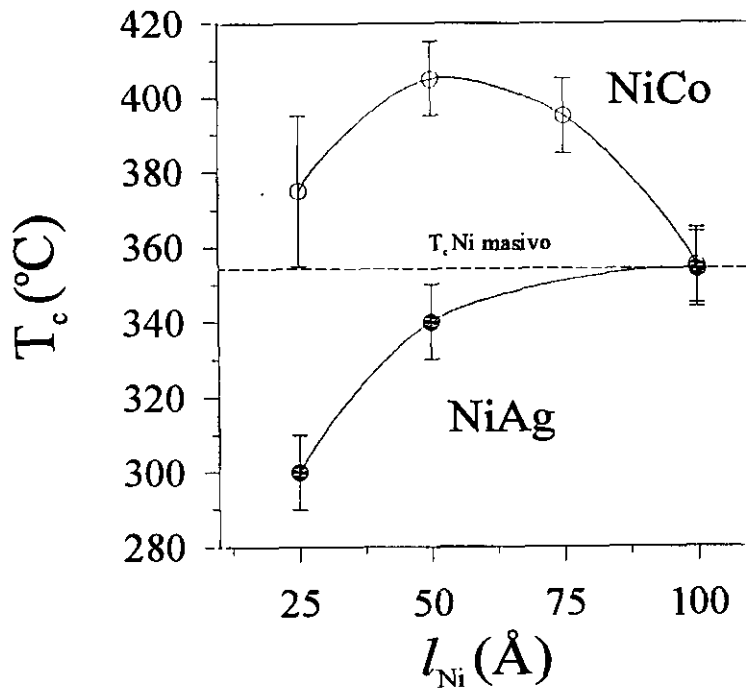


Figura 4.10. Temperatura de Curie del Ni en multicapa, en función del espesor de Ni y de la naturaleza de las láminas adyacentes.

El comportamiento del Ni cuando forma parte de multicapas del tipo Ni/NM, en las que NM representa un elemento no magnético, se ha estudiado ampliamente con anterioridad. Así, en las referencias [10] y [11] encontramos estudios sobre las propiedades de sistemas Ni/Ag en una amplia variedad de espesores de Ni. También se han estudiado los sistemas Ni/Cr [12] y Ni/Au [13]. En todos ellos se describe una disminución de la temperatura de Curie del Ni cuando el espesor de las láminas que constituyen la multicapa desciende por debajo de 100 Å, y se describe en todos los casos una evolución muy similar a la que se presenta en la figura 4.10. En la mayoría de estos trabajos, se apunta como origen del decrecimiento de la temperatura de Curie, el debilitamiento del orden magnético conforme disminuye el espesor de Ni. Medidas realizadas sobre multicapas de Ni/Cr con espesores de Ni inferiores a 20 Å, establecen un espesor de 8 Å como límite por debajo del cual el Ni deja de exhibir ferromagnetismo. A partir de este dato, se predice que los primeros planos atómicos de las intercaras de las películas de Ni, son ferromagnéticos con muy débil imanación, o bien no magnéticos. Estas láminas "magnéticamente muertas", tendrían un espesor de aproximadamente 4 Å. El orden magnético, como todo fenómeno cooperativo, depende drásticamente de la dimensionalidad del sistema. Así, conforme un sistema (en este caso el Ni) evoluciona desde la tridimensionalidad (representada por el Ni masivo o por multicapas de espesor de Ni superior a 100 Å) hacia la bidimensionalidad (una lámina constituida por un solo plano de átomos, o según la referencia [12], una multicapa con espesor de Ni inferior a 8 Å), la intensidad de las interacciones de canje responsables del orden magnético va disminuyendo. Por el contrario, cuando el otro elemento constituyente de la multicapa es un elemento ferromagnético, como es el caso del Co, cabe esperar un reforzamiento del magnetismo en el Ni, que se tradujera en un incremento de su temperatura de Curie. La figura 4.11 representa el incremento de T_{Ni} que se produce al sustituir el elemento no magnético (en este caso la plata) por el cobalto, en función del espesor de Ni.

Por lo tanto, el tamaño de un sistema magnético, cuando éste es del orden de unas decenas de planos atómicos, no es el único factor que modifica el valor de su temperatura de Curie. La naturaleza magnética de las fases colindantes también es un factor decisivo. Se puede considerar, a grandes rasgos, que el valor de la temperatura de Curie de un sistema magnético es indicativo de la magnitud de las interacciones de canje entre sus momentos elementales, los cuales se cuantifican mediante el llamado campo molecular. De esta manera, se puede asumir que el fenómeno de aumento de T_{Ni} que se encuentra en estas multicapas de Ni/Co se relaciona con un aumento de campo molecular promedio en las láminas de Ni.

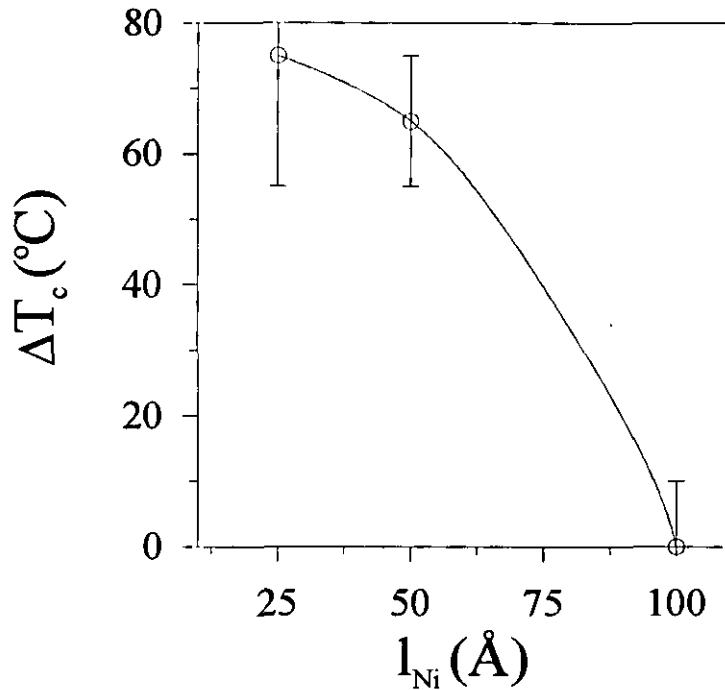


Figura 4.11. Aumento de la temperatura de Curie del Ni en multicapas Ni/Co respecto a muestras Ag/Ni con espesores similares de Co y Ag, en función del espesor de Ni.

Consideremos un sistema magnético heterogéneo compuesto, por simplicidad, por dos fases A y B. Se pueden distinguir tres constantes de canje: i) la correspondiente a los átomos en el interior de la fase A, que denotamos como J_A , ii) la de los átomos de la fase B, que denominamos J_B y iii) la constante de canje de los átomos de la interfase, que tendrá un valor intermedio entre los dos anteriores. En el caso de multicapas como las que estamos tratando, la constante de canje varía localmente según nos desplazamos a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie. Llegados a este punto, podemos introducir el concepto de *anchura de canje de la interfase* (ACI), como la distancia a la cual la constante de canje local en el material cambia desde J_A hasta J_B . A pesar de que la interacción de canje entre los momentos de un sistema ordenado ferromagnéticamente adquiere unos valores elevados en términos de campo molecular (del orden de 1000 T), su longitud de alcance es pequeña, situándose en un par de distancias atómicas [14]. Dentro de este orden de magnitud se situará, por lo tanto, la anchura de canje de las interfases en un sistema magnético heterogéneo. A pesar del pequeño valor de ACI, su influencia en las propiedades magnéticas macroscópicas será tanto más patente cuanto mayor sea el *volumen* de átomos en las interfases en relación con el volumen total de la muestra. Son

los sistemas heterogéneos, tales como los amorfos cristalizados y las multicapas que aquí se estudian, los que presentan una relación entre la superficie de las intercaras y el volumen de la muestra lo suficientemente alta como para que la ACI alcance valores significativos.

Dos factores importantes contribuyen a ACI:

- *La estructura de la interfase*: la rugosidad y la interdifusión en la interfase conduciría a un gradiente de composiciones a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase ideal. A pesar de que los resultados de difracción de rayos X de las figuras 4.1 y 4.5 muestran la existencia clara de periodicidad, siempre es de esperar la presencia de un gradiente de composiciones.
- *Interacciones electrón-electrón a través de la interfase*. Está bien establecido que, en multicapas de materiales ferro-paramagnéticos, las interacciones de canje se propagan a través de los espaciadores paramagnéticos mediante polarización electrónica, incluso en el caso de interfases ideales [15]

En primera aproximación, un material magnético alcanza su temperatura de Curie cuando la energía de agitación térmica es lo suficientemente alta como para superar la energía de orden ferromagnético. Ésto se puede cuantificar a través de la expresión:

$$\mu_B B_{\text{mol}} = kT_c \quad (4.5)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, B_{mol} es el campo molecular y k es la constante de Boltzman. En el Ni, el incremento de la temperatura de Curie, ΔT_c alcanza hasta un valor de 75°C para $l_{\text{Ni}}=25 \text{ \AA}$. Estos valores supondrían entonces que el contacto con las láminas de Co equivale a un incremento del campo molecular promedio, ΔB_{mol} , del orden de 100 T. Este valor de ΔB_{mol} , tal y como se menciona con anterioridad, se podría atribuir a la formación de aleaciones Ni-Co a lo largo de la interfase, (la temperatura de Curie del material en la interfase variaría desde la del Co hasta la del Ni siguiendo una ley prácticamente lineal [8]) La otra posibilidad sería la penetración del campo molecular del Co en el Ni mediante polarización de los electrones de las láminas de Ni. Como el campo molecular del Co a temperatura ambiente es del orden de 1000 T, un promedio de 100 T en láminas de Ni de este espesor, se puede obtener sin más que considerar que el decaimiento exponencial de la interacción de canje tiene lugar en una sola distancia atómica. Un análisis teórico detallado de estos fenómenos de interacción ferromagnética en materiales compuestos por fases de diferentes temperaturas de Curie se lleva a cabo en la referencia [16].

Momento magnético

La degradación de las propiedades magnéticas en el Ni, cuando forma parte de multicapas Ni/NM, a medida que disminuye su espesor, no sólo se manifiesta en

la disminución de su temperatura de Curie, sino también en la bajada de su imanación [12, 13]. En estos trabajos se recoge la existencia de una dependencia lineal de la imanación de saturación con el inverso del espesor de las láminas de Ni. Esta dependencia se deduce del modelo de zonas de Ni "magnéticamente muertas". Considérese $M_{o,Ni}$ como la imanación del Ni masivo, y $M_{s,Ni}$ la imanación de saturación del Ni cuando está formando parte de multicapas del tipo Ni/NM. Supongamos que existe una lámina "muerta" de valor $l_o/2$ a cada lado de cada lámina de Ni y que el resto de átomos de la lámina posee un valor de momento similar al del Ni masivo. La fracción de átomos en cada lámina con un momento similar al del Ni masivo será entonces $(1-l_o/l_{Ni})$. De aquí se deduce que dentro de este modelo de láminas "magnéticamente muertas", la imanación de saturación vendrá dada por:

$$M_{s,Ni} = M_{o,Ni}(1-l_o/l_{Ni}) \quad (4.6)$$

Esta dependencia lineal de la imanación de multicapas del tipo Ni/NM se muestra en la referencia [13] para multicapas de Ni/Au.

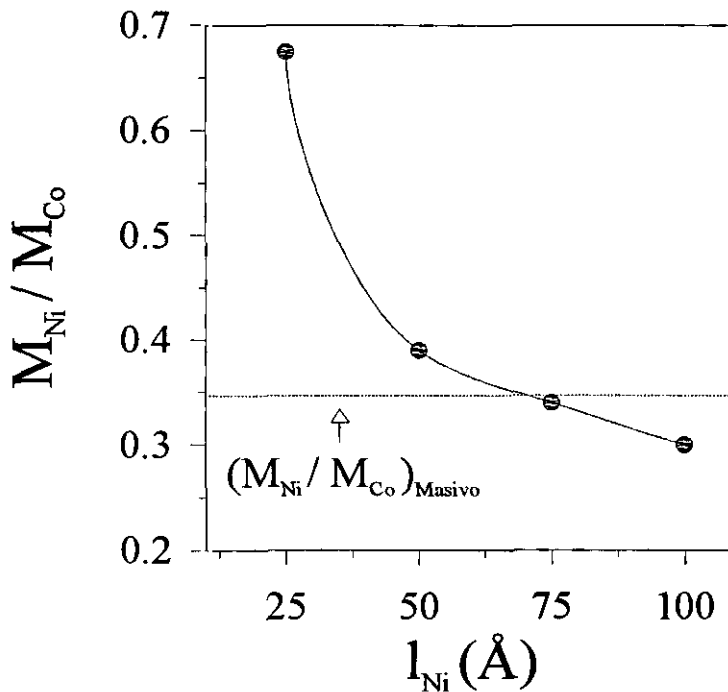


Figura 4.12. Evolución del cociente M_{Ni}/M_{Co} , con el espesor de la lámina de Ni, l_{Ni} .

En la figura 4.12 se representa el cociente entre la imanación correspondiente al Ni y la correspondiente al Co para distintas multicapas Ni/Co, en función de l_{Ni} . La imanación del Ni se ha estimado a partir de la caída de momento de cada una

de las muestras desde temperatura ambiente hasta T_{Ni} . El momento restante a esta temperatura, ha servido para estimar la imanación del Co. La diferencia entre la imanación de saturación del Co a temperatura ambiente y a 350°C es de aproximadamente un 4 % [8]. A pesar de ello, la gráfica indica que se está sobrestimando el valor del momento del Co, al quedar incluido en su valor el "momento del ruido" procedente del portamuestras, sustrato, adhesivo de alta temperatura, etc. Este ruido de fondo se hace más patente en las medidas a alta temperatura. La necesidad de que el entrehierro del electroimán sea más ancho para dar cabida al dispositivo calefactor, disminuye la sensibilidad del magnetómetro al aumentar la distancia entre las bobinas detectoras. Mediante esta representación del cociente de imanaciones se elimina el posible error procedente de la determinación de la superficie de la película que se mide.

Si aplicamos a las multicapas Ni/Co un razonamiento similar al utilizado en las muestras Ni/NM, podemos considerar que en un espesor l_o a ambos lados de las láminas de Ni, éste posee un momento similar al del Co. Si denotamos por $M_{o,Co}$ la imanación de saturación del Co, se puede escribir que el momento de cada lámina de Ni consta de dos términos, $M_{o,Co}(l_o/l_{Ni})$, correspondiente a la fracción de átomos en la láminas externas, y $M_{o,Ni}(1-l_o/l_{Ni})$, que tiene en cuenta el momento de los átomos interiores a la lámina de Ni. La imanación de saturación del Ni cuando forma parte de una multicapa de Ni/Co tendría por lo tanto la siguiente expresión:

$$M_s = M_{o,Ni} + (M_{o,Co} - M_{o,Ni}) \frac{l_o}{l_{Ni}}. \quad (4.7)$$

Al igual que en el caso de las multicapas de Ni/NM, también aparece una dependencia con la inversa del espesor de las láminas de Ni.

La magnitud que se representa en la figura 4.12, M_{Ni}/M_{Co} tendría entonces la siguiente expresión:

$$\frac{M_{Ni}}{M_{o,Co}} = \frac{M_{o,Ni}}{M_{o,Co}} + \left(1 - \frac{M_{o,Ni}}{M_{o,Co}}\right) \frac{l_o}{l_{Ni}} \quad (4.8)$$

Según esta expresión existen dos valores extremos de l_{Ni} . El primero de ellos corresponde a láminas de Ni de espesor muy grande comparado con la longitud l_o , en cuyo caso, se obtendría la relación de imanaciones correspondiente a los materiales masivos (de valor 0.35). Por otro lado, cuando se verifica que $l_o = l_{Ni}$, la imanación de las láminas de Ni sería igual a la imanación del Co.

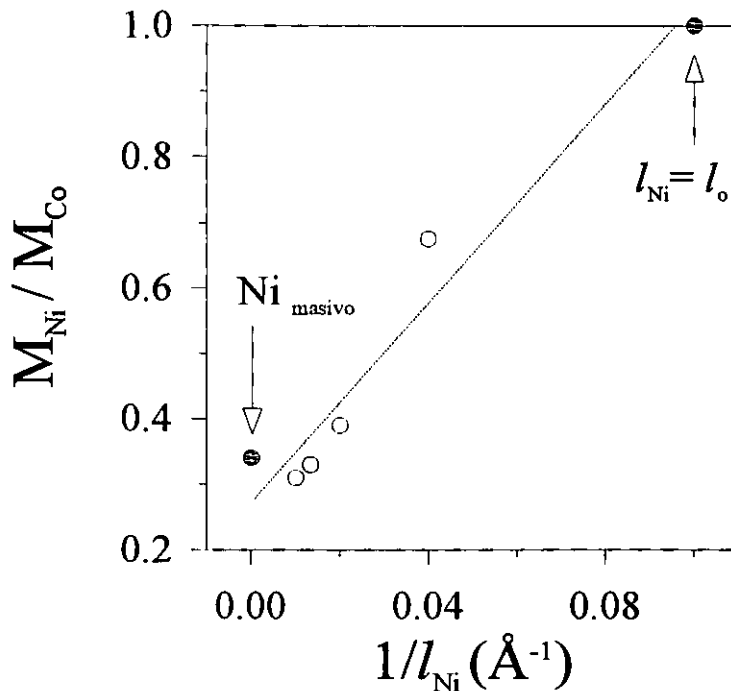


Figura 4.13. Evolución del cociente M_{Ni}/M_{Co} frente a la inversa del espesor de la lámina de Ni, $1/l_{Ni}$.

En la figura 4.13 se representan los valores de M_{Ni}/M_{Co} frente a la inversa del espesor de las láminas de Ni. El punto negro representa el caso extremo en el que el espesor de la lámina de Ni es precisamente l_0 , y por lo tanto la razón de imanaciones debería ser la unidad. Siguiendo las indicaciones que aparecen en la literatura para sistemas Ni/NM, se ha elegido un valor de $l_0=8 \text{ \AA}$.

4.3.1.2 Campo coercitivo a alta temperatura

Además de la evolución de la imanación de saturación con la temperatura, también se ha determinado el comportamiento del campo coercitivo, H_c , a temperaturas superiores a la del ambiente, en las multicapas de Ni/Co y Ni/Ag. Para ello se han medido los ciclos de histéresis de las distintas multicapas manteniendo estabilizada la temperatura de la muestra. El campo máximo aplicado en cada una de estas medidas era suficiente para saturar la muestra a esa temperatura.

La figura 4.14 muestra la evolución del campo coercitivo con la temperatura para las multicapas $(Ni_{100}Co_{150})_{40}$, representado con círculos huecos, y para $(Ni_{100}Ag_{150})_{40}$, con círculos negros. En la muestra de Ni/Ag el campo coercitivo decrece, que es el comportamiento típico de esta magnitud. A medida que la temperatura aumenta, la anisotropía y la imanación de saturación de la muestra disminuyen, y así lo hace el campo coercitivo, hasta que se alcanza la temperatura

de Curie del Ni, donde el material deja de presentar orden magnético. Sin embargo, no se observa un comportamiento similar en la muestra de Ni/Co. Inicialmente, presenta unos valores de campo coercitivo y una evolución similares a la composición anterior, pero alrededor de los 300° C, H_c comienza a crecer conforme aumenta la temperatura. Finalmente, se alcanza un valor máximo a partir del cual se recupera la evolución descendente.

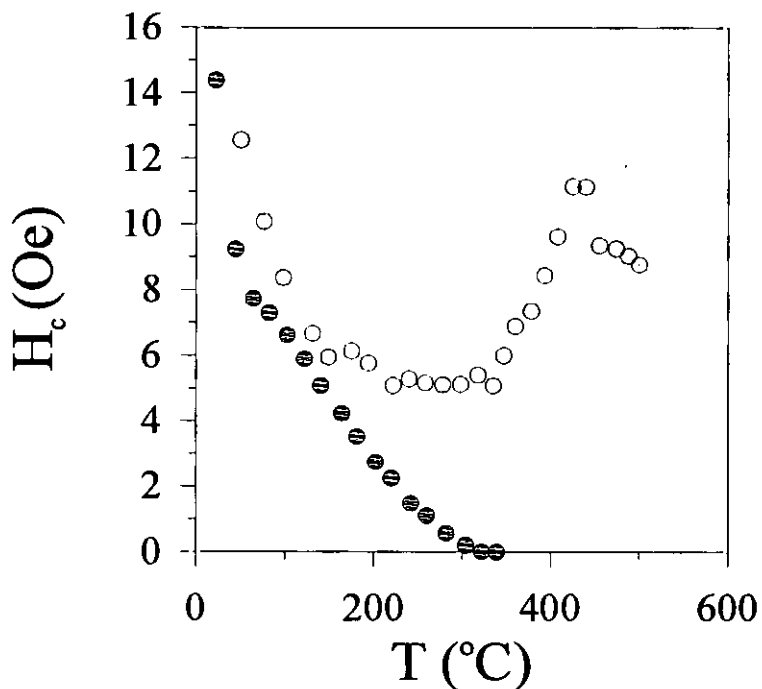


Figura 4.14. Evolución del campo coercitivo con la temperatura (por encima de la temperatura ambiente), en las muestras de composición $(Ni_{100}Co_{150})_{40}$, con símbolos huecos y $(Ni_{100}Ag_{150})_{40}$, con símbolos negros.

Similar comportamiento al anteriormente descrito se observa en la figura 4.15. Aquí se representa la evolución del campo coercitivo con la temperatura para muestras similares, pero con un espesor de 50 Å en las láminas de Ni.

Sin embargo, el campo coercitivo para la multicapa Ni/Co con el menor espesor en las láminas de Ni, $(Ni_{25}Co_{150})_{40}$, exhibe un comportamiento diferente (Fig 4.16). Además de ser magnéticamente bastante más duras a temperatura ambiente que las composiciones anteriores y que la correspondiente multicapa con Ag, no presenta tramo creciente ni máximo relativo para el rango de temperaturas estudiado.

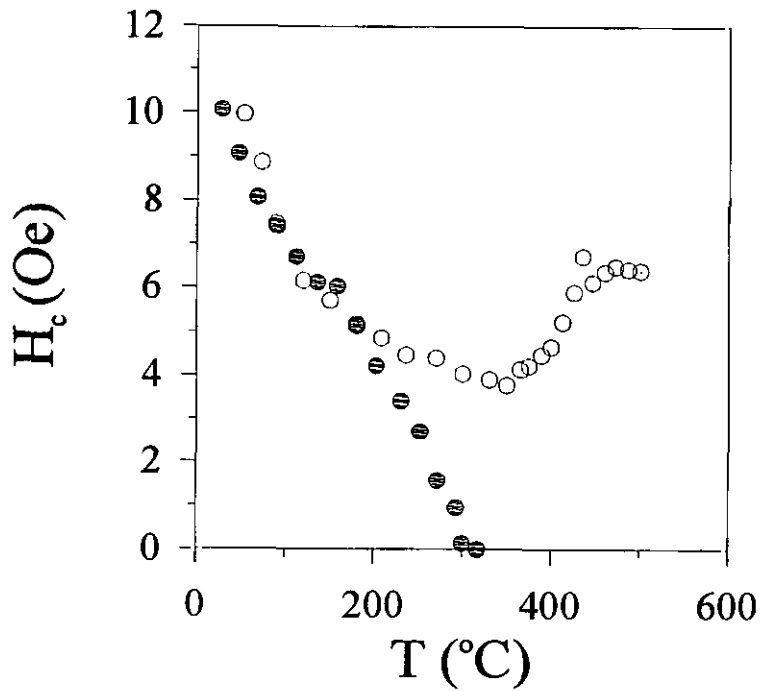


Figura 4.15. Evolución del campo coercitivo con la temperatura (por encima de la temperatura ambiente), en las muestras de composición $(Ni_{50}Co_{150})_{40}$, con símbolos vacíos y $(Ni_{50}Ag_{150})_{40}$, con símbolos llenos.

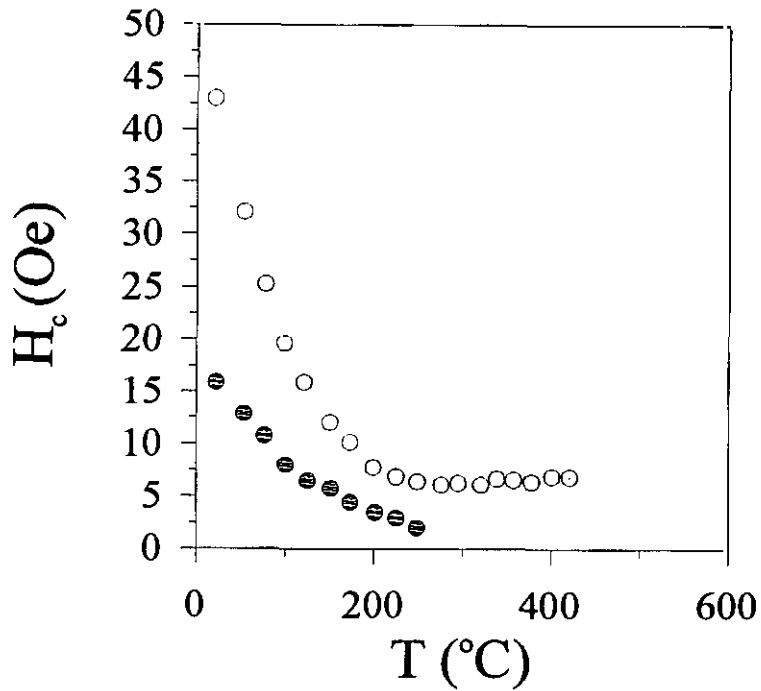


Figura 4.16. Evolución del campo coercitivo con la temperatura, en la muestra de composición $(Ni_{25}Co_{150})_{40}$.

Comportamientos anómalos del campo coercitivo con la temperatura, similares a los presentados aquí, se han observado en otros sistemas magnéticos multifásicos como nanocristales [6] y aleaciones metaestables [17].

Tal y como se apuntó en la sección introductoria de este capítulo, la influencia de la microestructura en las propiedades magnéticas macroscópicas de un sistema multifásico, está fundamentalmente gobernada por el grado de acoplamiento magnético entre las diferentes fases. Este parámetro se describe a través de la razón entre la longitud de correlación de canje L , y la longitud de fluctuación estructural, l . Cuando L es mayor que l , el proceso de imanación tiene lugar de manera colectiva en todo el material, mientras que si $L < l$, cada una de las fases se imana independientemente de las otras, al no existir acoplo magnético entre ellas.

En las muestras de Ni/Co y Ag/Ni con mayor espesor de las láminas de Ni, a temperaturas por debajo de 200° C, se observan valores similares del campo coercitivo y una misma evolución con la temperatura. Estos hechos apuntan a que el proceso de inversión de la imanación en las muestras de Ni/Co se nuclea preferentemente en las láminas de Ni. La razón de esto es, presumiblemente, la menor anisotropía del Ni comparada con la del Co. Así, una vez nucleado un dominio con imanación invertida en el Ni, éste crece y se extiende a lo largo de toda la muestra mediante corrimiento de paredes.

Después de este primer tramo de temperaturas en el que el valor de H_c en las muestras de Ni/Co es decreciente, aparece una zona de estabilización y un posterior incremento, conforme T se va aproximando a T_{Ni} . Este comportamiento anómalo es originado por un acortamiento de la longitud de correlación de canje, L . Se produce la transición desde el estado ferromagnético al paramagnético en las láminas de Ni, lo que dificulta la nucleación de dominios de inversión y su posterior propagación. En la muestra de Ni/Co con menor espesor de Ni y a temperatura ambiente, el valor de H_c es bastante superior al de las demás multicapas. Además, no aparece con claridad el mismo comportamiento cerca de T_{Ni} que se observa en las otras muestras. Estos resultados indican que, en este caso, el espesor de Ni es demasiado pequeño como para inducir una reducción efectiva de H_c en toda la muestra. De la misma manera, la transición de Curie del Ni apenas afecta al comportamiento total de H_c .

En general, podemos resumir la evolución del campo coercitivo con la temperatura en este sistema heterogéneo Ni/Co en los siguientes términos:

- Por debajo de T_{Ni} , las interacciones de canje a través de las intercaras conducen a una longitud de correlación de canje L mayor que el espesor de una bilamina (esta longitud es claramente la longitud de fluctuación estructural, l , o más rigurosamente en nuestro caso, fluctuación composicional)
- La transición del Ni entre su estado ferromagnético y paramagnético produce un endurecimiento como consecuencia del acortamiento de L .

4.4 Magnetorresistencia

4.4.1. Ciclos de histéresis

Las medidas de magnetorresistencia (MR) se han realizado en muestras pertenecientes a la segunda serie, de composición $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$, donde x e y varían entre 25 y 50 Å.

Previa a la caracterización magnetoeléctrica, se llevó a cabo una caracterización magnética mediante la medida del ciclo de histéresis a temperatura ambiente. Las multicapas de Ni/Co, para espesores ultrafinos de las láminas de ambos elementos, presentan anisotropía magnética perpendicular [18]. En nuestro caso, el periodo espacial de la multicapa se sitúa alrededor de los 75 Å, que es demasiado grueso para que aparezca este fenómeno. Así, la medida de los ciclos de histéresis se ha hecho con el campo externo aplicado en el plano de la película. Algunas muestras presentaban dentro del plano, de manera muy leve, una dirección de más fácil imanación. Este fenómeno pudiera estar asociado a la presencia del campo magnético continuo producido por el magnetrón durante el proceso de deposición. De cualquier forma, esta pequeña anisotropía en el plano no afecta de manera apreciable a la caracterización magnetoeléctrica que a continuación se describe.

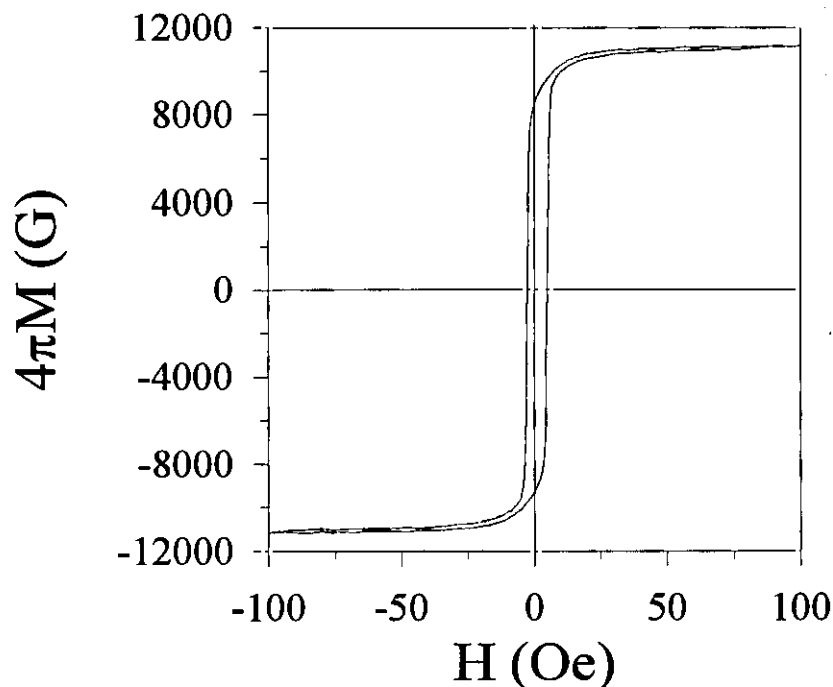


Figura 4.17. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de una multicapa $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$. El campo magnético se ha aplicado en el plano de la película.

En la figura 4.17 se presenta un ejemplo típico de ciclo de histéresis en el plano. El campo coercitivo es de aproximadamente 4 Oe a temperatura ambiente.

4.4.2 Dispositivo de medida de magnetorresistencia

Para las medidas de MR se ha utilizado la técnica de las cuatro puntas [19], con un multímetro FLUKE 8842a en configuración de "cuatro hilos". Las muestras se cortaron en forma aproximadamente circular, con unos 4 mm de diámetro. La corriente constante se introduce entre dos de los contactos y se mantiene constante en un valor de 1 mA. La tensión se mide entre los dos contactos.

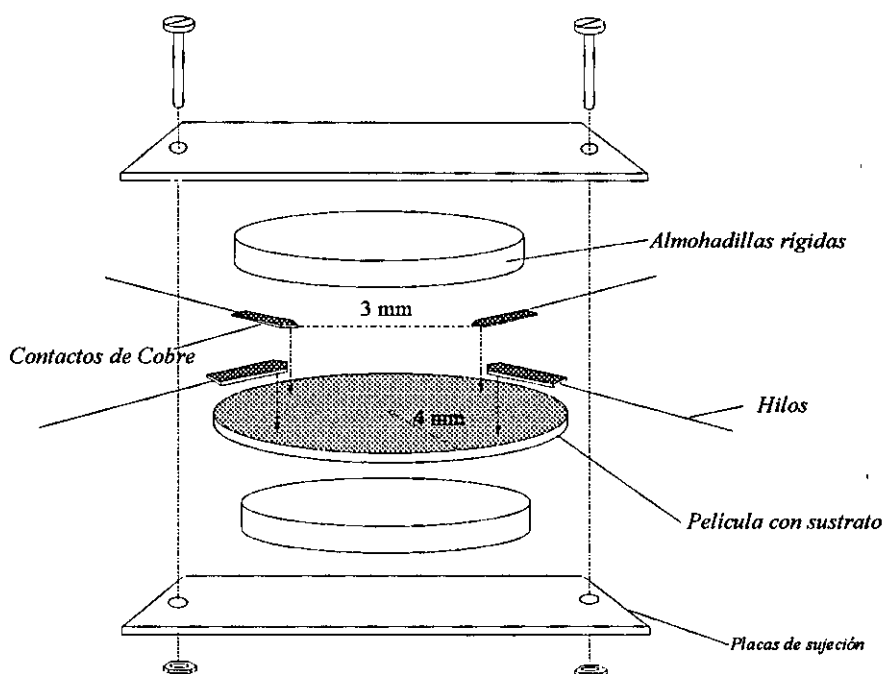


Figura 4.18. Representación del dispositivo de cuatro contactos utilizado para las medidas de magnetorresistencia.

El dispositivo de medida de cuatro puntas que se ha utilizado se representa en la figura 4.18. Los cuatro contactos se hicieron con cuatro láminas de cobre de 1 mm de anchura, a las que se conectaban los cables conductores, dispuestas formando un cuadrado de 3 mm de lado. Mediante unas placas de sujeción y unas almohadillas rígidas y aislantes, se aseguraba el buen contacto entre las tiras de cobre y la película metálica. El campo magnético se aplicaba mediante un solenoide alimentado por una fuente Kepco de corriente continua. Con este sistema, el campo máximo aplicado en cada sentido era de 100 Oe. Antes de cada medida de la resistencia en función del campo, se precedía a la desimantación de la muestra mediante la aplicación de un campo alterno de amplitud decreciente. La

secuencia de aplicación de campo magnético para la medida fue la siguiente: desde campo nulo se aumentó el campo hasta 100 Oe. A continuación se procedió a la realización de un ciclo completo de amplitud 100 Oe.

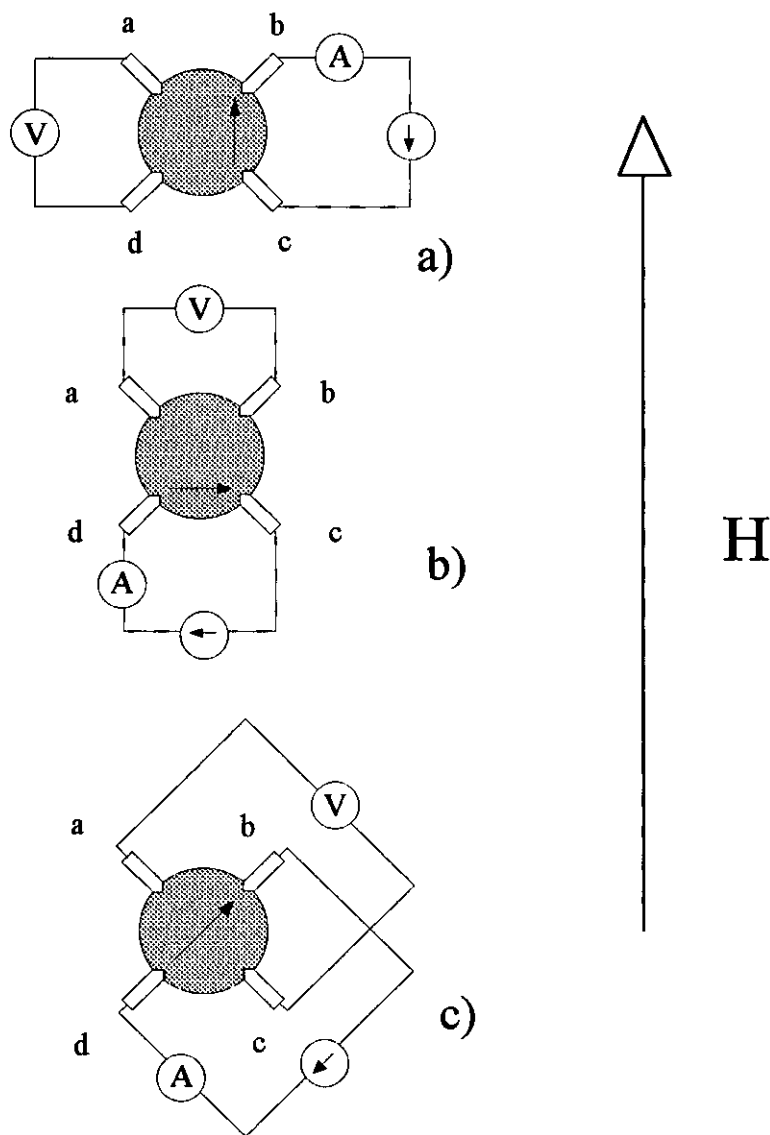


Figura 4.19. Configuraciones de corriente, voltaje y campo magnético utilizadas en la medida de magnetorresistencia: a) *longitudinal*, b) *transversal* y c) *cruzada*. El símbolo \odot representa una fuente de intensidad constante.

Las medidas de MR se llevaron a cabo en tres configuraciones de contactos distintas, dependiendo de los terminales por los que se introducía la corriente, y de su orientación respecto al campo magnético aplicado. En todos los casos, la corriente, el campo magnético aplicado y los contactos entre los que se medía la

caída de potencial, estaban contenidos en el plano de la película. Los tres modos de medida se esquematizan en la figura 4.19:

- *Configuración longitudinal*, $(V/I)_l$; la corriente fluye entre los contactos c y b , mientras que la caída de potencial se mide entre a y d . El campo magnético aplicado es paralelo a la corriente (fig 4.19a).
- *Configuración transversal*, $(V/I)_t$; la corriente se inyecta entre los contactos d y c , y se toma la caída de potencial entre los puntos a y b . En este caso, la corriente es perpendicular al campo magnético aplicado (fig 4.19b).
- *Configuración cruzada*, $(V/I)_c$; la corriente fluye a lo largo de la diagonal db , y la caída de potencial se mide en la otra diagonal, ac . El campo magnético se aplica en la misma dirección que en los casos anteriores (fig 4.19c).

4.4.3 Medida de magnetorresistencia

Se ha medido la evolución de la magnitud (V/I) a temperatura ambiente en cada una de las configuraciones descritas anteriormente, para tres muestras de composición $(Ni_xCo_y)_{40}$, con $x = 25$ y $y = 25$ Å, $x = 25$ y $y = 50$ Å, $x = 50$ y $y = 50$ Å respectivamente. En la figura 4.20 se muestra la evolución de (V/I) en las configuraciones longitudinal y transversal para la muestra $(Ni_{25}Co_{50})_{40}$. En todos los casos el factor de magnetorresistencia, MR , se ha definido de la manera habitual:

$$MR(H) = \frac{R(H) - R_{\min}}{R_{\min}} \times 100 \quad (\%) \quad (4.9)$$

La resistencia longitudinal aumenta con el campo aplicado (magnetorresistencia positiva), mientras que la transversal disminuye (magnetorresistencia negativa). Este comportamiento responde a lo que se conoce como magnetorresistencia anisótropa (AMR) [20]. Como se aprecia en la figura, los valores de factor de magnetorresistencia a saturación se sitúan por encima del 6 %, y ya con campos de 20 Oe se supera el valor de 5 %. Coincidiendo con los datos obtenidos de los ciclos de histéresis, la medida de magnetorresistencia arroja un valor de campo coercitivo alrededor de 4 Oe.

Además de los valores máximos del factor de magnetorresistencia, otro parámetro que se usa como elemento caracterizador de las propiedades de magnetotransporte de un material es su *sensibilidad* s , la cual se define, para una determinada excursión de campo magnético ΔH , a través de la siguiente expresión:

$$s = (\Delta R/R) / (2\Delta H) \quad (4.10)$$

En algunas ocasiones también se suele cuantificar el valor de la máxima pendiente de la curva de resistencia. El máximo valor de s obtenido a temperatura ambiente en la configuración longitudinal ha sido de $0.15\% \text{ Oe}^{-1}$ para $\Delta H=20 \text{ Oe}$, y la máxima pendiente de estas curvas de magnetorresistencia es de $1.1\% \text{ Oe}^{-1}$ para un valor de campo aplicado de 10 Oe .

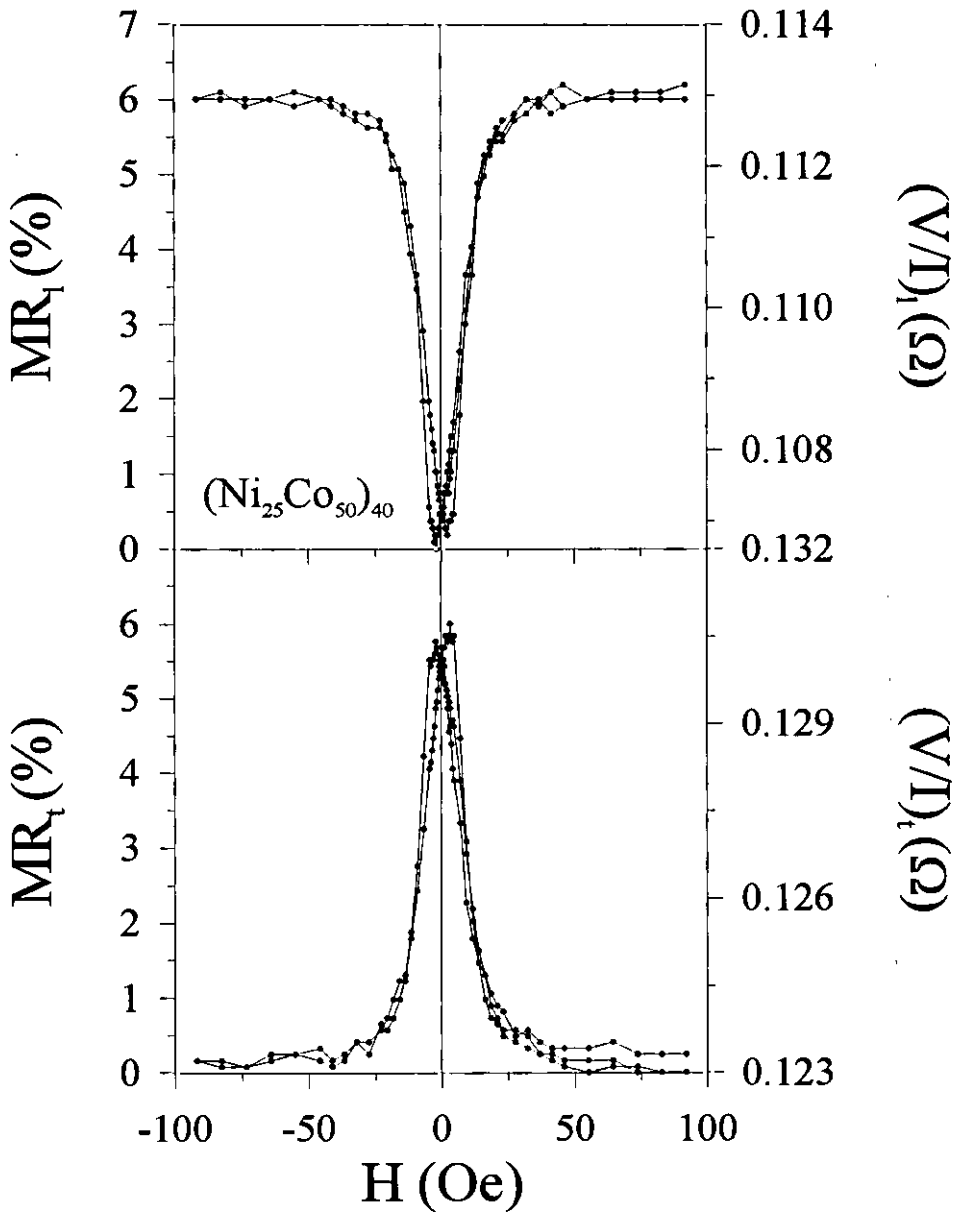


Figura 4.20. Evolución de la resistencia a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$ en las configuraciones longitudinal y transversal.

En la referencia [21], se describen experimentos de magnetorresistencia realizados sobre multicapas de composición similar a las aquí presentadas, pero crecidas mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE). Estas muestras también presentan magnetorresistencia anisótropa, la cual supera valores del 7% en algunos casos (si bien estas medidas se han obtenido a temperatura de 4.2 K). Los máximos valores de sensibilidad alcanzados, también a temperatura del helio líquido, son de $0.19\% \text{ Oe}^{-1}$ para una amplitud de campo de 22 Oe. Si embargo, estas muestras crecidas mediante MBE exhiben un campo coercitivo superior a 100 Oe.

Aparte de los elevados datos de AMR expuestos con anterioridad, los resultados más llamativos se muestran en la figura 4.21. Aquí se muestra la evolución de (V/I) con el campo magnético aplicado en configuración cruzada, para la misma muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$.

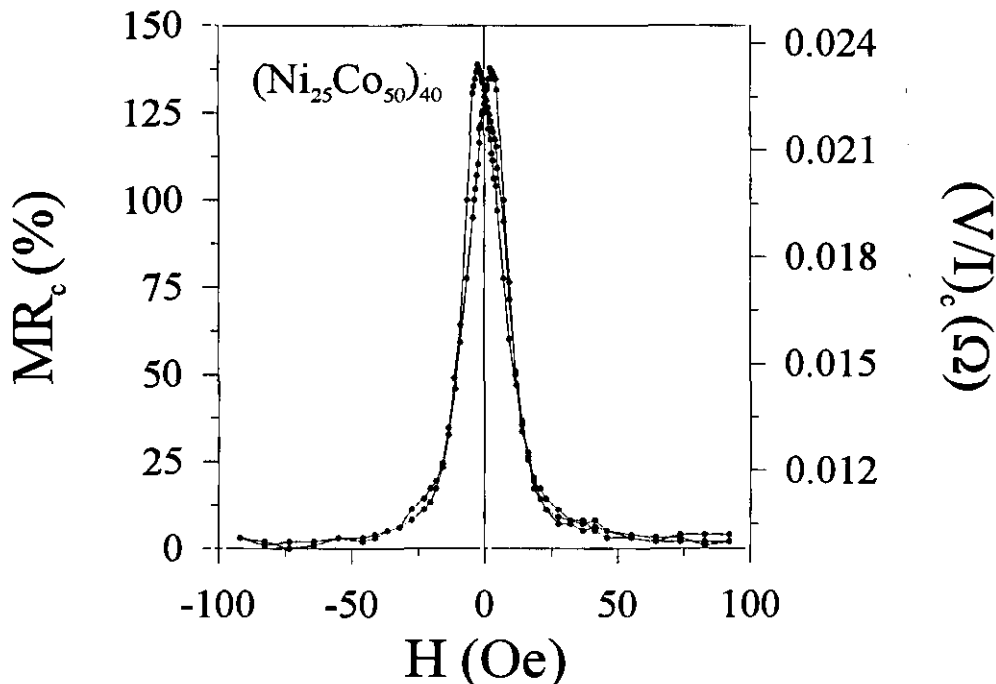


Figura 4.21. Evolución de la resistencia a temperatura ambiente para una multicapa de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$ en la configuración cruzada.

Se obtiene un factor máximo de magnetorresistencia en esta configuración cruzada a temperatura ambiente de 130 %, lo que supone una sensibilidad del $3\% \text{ Oe}^{-1}$ para una excursión de campo de $\Delta H=20 \text{ Oe}$, y una pendiente máxima de $25\% \text{ Oe}^{-1}$ para el campo de 10 Oe. Las muestras de diferente composición también exhiben comportamientos similares de magnetorresistencia en

configuración cruzada. En la figura 4.22 se muestran estas curvas para muestras de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$ y $(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$.

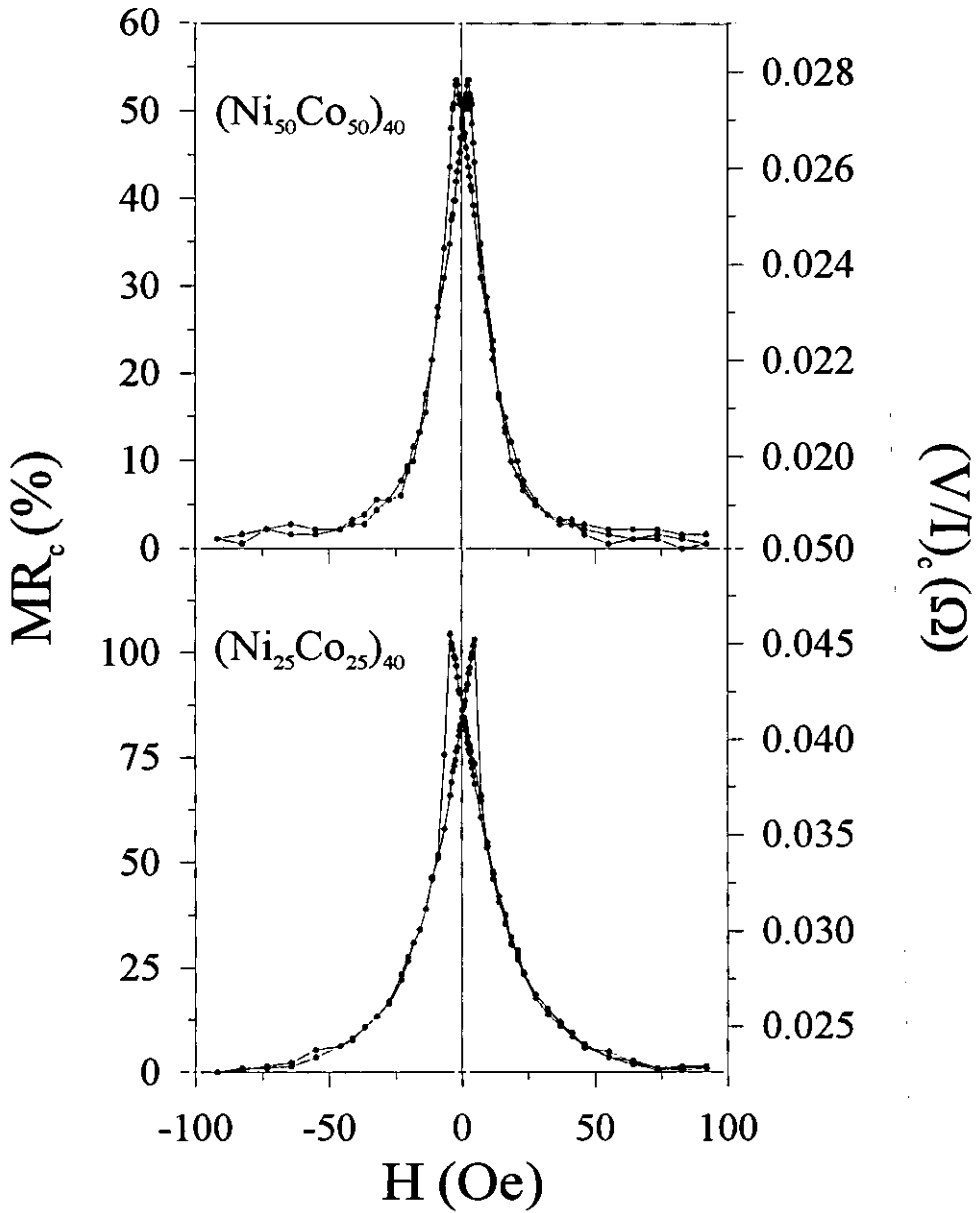


Figura 4.22. Evolución de la resistencia a temperatura ambiente para multicapas de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$ y $(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$ en configuración cruzada.

4.4.4 Modelo de cuatro resistencias

Tres son las características que convergen en este experimento y que finalmente dan lugar a estos valores de magnetorresistencia tan elevados:

- Las muestras utilizadas son notablemente más blandas que otros sistemas que presentan valores elevados de magnetorresistencia: las multicapas *ferro/para* y los *sólidos granulares* [22], que presentan GMI, suelen tener campos coercitivos del orden de miles de oersted y campos de saturación de algún tesla. Como se menciona anteriormente, otros sistemas *ferro/ferro* con elevada AMR tienen campos coercitivos superiores a 100 Oe a la temperatura donde presentan los mayores valores de magnetorresistencia.
- Las muestras utilizadas en este trabajo exhiben valores de magnetorresistencia longitudinal y transversal relativamente elevados a temperatura ambiente, pero a diferencia de los sistemas con GMR [22], en nuestro caso el comportamiento de la resistencia es anisótropo: aumenta con el campo cuando éste y la corriente son paralelos, mientras que disminuye en la configuración transversal.
- La disposición de corriente, voltaje y campo que se muestra en la figura 4.19c, refuerza el efecto de anisotropía en el comportamiento de la magnetorresistencia, lo cual, conjugado con los factores anteriores, se traduce en factores de magnetorresistencia a bajos campos y a temperatura ambiente tan elevados como los que aparecen en las figuras 4.21 y 4.22.

El comportamiento eléctrico del sistema muestra-cuatro contactos, se puede modelizar fácilmente mediante un conjunto de cuatro resistencias como el que se muestra en la figura 4.23 [23]. Las resistencias R_l y R_t se relacionan con las resistividades longitudinal y transversal respectivamente. Cada una de las configuraciones de medida que se han utilizado y que se esquematizaban en la figura 4.19, se puede representar dentro de este modelo de cuatro resistencias mediante la elección adecuada de los nodos por donde se introduce la corriente, y en los que se mide el voltaje. En la figura 4.23 se muestra la elección de nodos que correspondería con las configuraciones *longitudinal*, *transversal* y *cruzada* respectivamente.

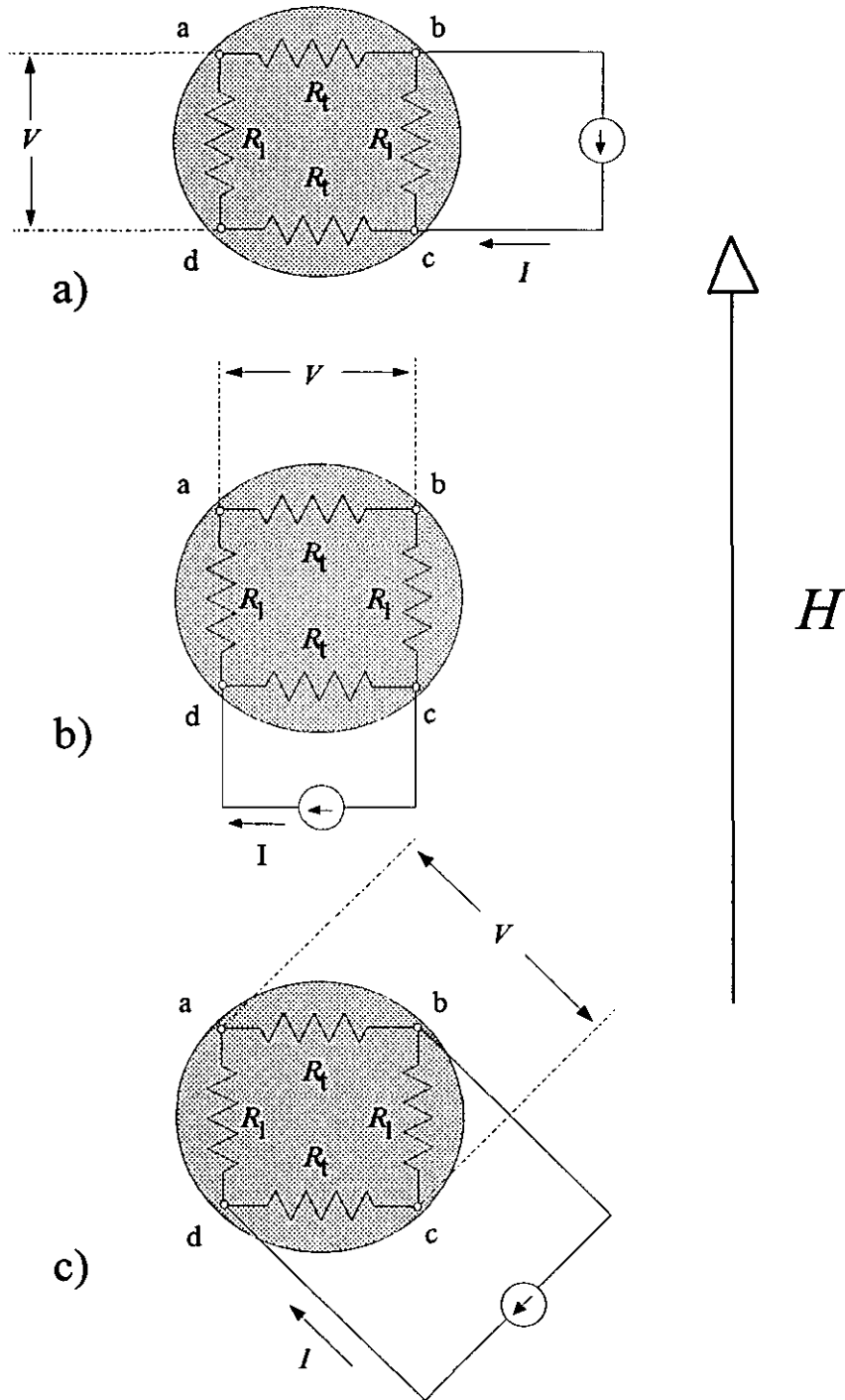


Figura 4.23. Modelo de cuatro resistencias que da cuenta del comportamiento eléctrico de las configuraciones de contactos a) longitudinal, b) transversal y c) cruzada.

Si se hace uso de las leyes circuitales elementales, se obtiene la relación entre el cociente (V/I) en cada configuración, y las resistencias R_l y R_t . Así se tiene que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{V}{I}\right)_l &= \frac{1}{2} \frac{R_l^2}{R_l + R_t} \\ \left(\frac{V}{I}\right)_t &= \frac{1}{2} \frac{R_t^2}{R_l + R_t} \\ \left(\frac{V}{I}\right)_c &= \frac{1}{2} |(R_l - R_t)| \end{aligned} \quad (4.11)$$

Si atendemos a las dos primeras ecuaciones, notamos que forman un sistema de segundo orden con dos incógnitas; despejando del mismo las incógnitas R_l y R_t , se puede obtener su valor en función de las magnitudes que realmente se miden, esto es, en función de $(V/I)_l$ y $(V/I)_t$:

$$\begin{aligned} R_l &= 2 \left(\left(\frac{V}{I}\right)_l + \sqrt{\left(\frac{V}{I}\right)_t \cdot \left(\frac{V}{I}\right)_l} \right) \\ R_t &= 2 \left(\left(\frac{V}{I}\right)_t + \sqrt{\left(\frac{V}{I}\right)_t \cdot \left(\frac{V}{I}\right)_l} \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

A partir de estas relaciones, es posible obtener de qué forma se relacionan las medidas en configuración cruzada con los datos de las configuraciones longitudinal y transversal:

$$\left(\frac{V}{I}\right)_c = \left| \left(\frac{V}{I}\right)_l - \left(\frac{V}{I}\right)_t \right| \quad (4.13)$$

En la figura 4.24 se representa la evolución de R_l y R_t con el campo magnético aplicado, para la muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$. Estas curvas han sido calculadas a partir de los valores experimentales de $(V/I)_l$ y $(V/I)_t$, y haciendo uso de las expresiones en 4.12.

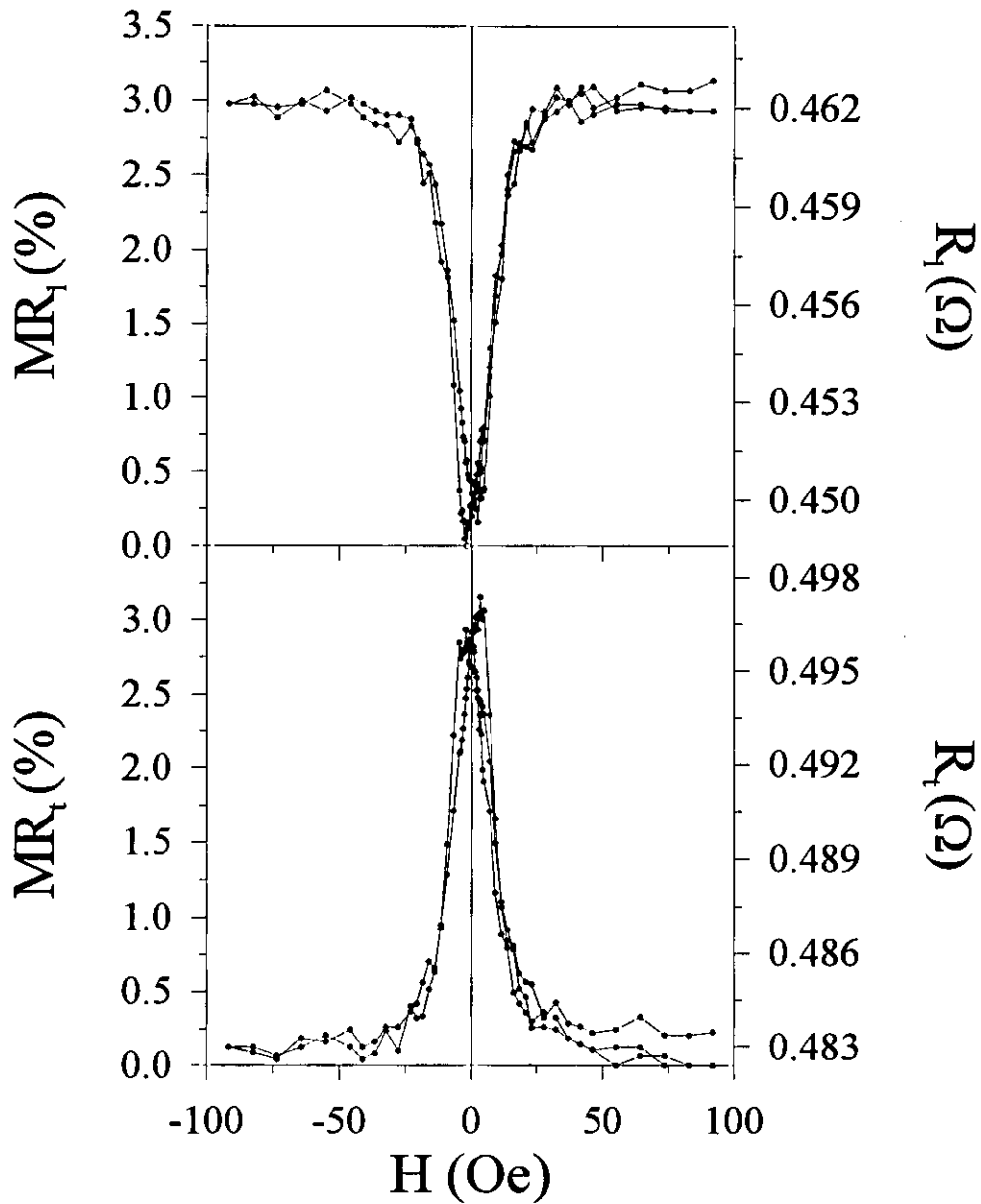


Figura 4.24. Representación de R_l y R_t frente al campo magnético aplicado, para la muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$. Los datos se han calculado a partir de las curvas de la figura 4.20 y las fórmulas 4.12.

En la tabla 4.4 se resumen algunos de los parámetros de magnetotransporte más importantes para las tres composiciones estudiadas

Tabla 4.4. Resumen de propiedades magnéticas y eléctricas a temperatura ambiente en multicapas de composición $(\text{Ni}_x\text{Co}_y)_{40}$. Los datos que se muestran son: campo coercitivo, factor de cambio de resistencia en las tres configuraciones, valores de R_l y R_t y su variación relativa máxima con el campo.

	Hc (Oe)	$\Delta(V/I)\%$	$\Delta(V/I)_l\%$	$\Delta(V/I)_t\%$	$R_l (\Omega)$	$R_t (\Omega)$	$MR_l \%$	$MR_t \%$
$(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50})_{40}$	2.84	6.03	5.40	53.6	0.327	0.387	3.22	2.90
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$	3.78	6.19	6.01	138.8	0.736	0.814	3.06	3.09
$(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$	4.15	6.47	6.14	104.4	0.450	0.496	3.23	3.34

Las enormes variaciones de $(V/I)_c$ y el signo de su evolución con el campo aplicado se pueden explicar en el marco de este *modelo de cuatro resistencias*. Supongamos las siguientes condiciones iniciales: la muestra es circular y homogénea, se encuentra desimanada y el campo magnético aplicado es nulo; los cuatro contactos son iguales y se sitúan simétricamente en forma de cuadrado perfecto. Esta situación supondría que $R_l = R_t$. Por lo tanto, según la ecuación 4.11, $(V/I)_c$ debe ser nulo. En la figura 4.23c, la corriente fluye desde el contacto d hacia b. En las condiciones anteriores, las líneas de corriente son simétricas respecto a la diagonal *db* y, por lo tanto, los contactos *a* y *c* están al mismo potencial eléctrico.

La muestra presenta magnetorresistencia anisótropa, así, cuando se aplica un campo magnético *H*, la resistencia en la dirección longitudinal R_l aumenta, mientras que en la dirección transversal R_t disminuye. Como consecuencia de esto, aparece una diferencia de potencial entre los nodos *a* y *c*. De acuerdo con la definición de factor de magnetorresistencia que se da en la expresión 4.9 y que es la comunmente aceptada [21, 22], el cambio de voltaje que se describe significaría un factor *infinito* de magnetorresistencia (el voltaje pasa de ser nulo a tener un valor finito).

En el caso de las medidas sobre la muestra de composición $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{50})_{40}$, el valor de R_l es menor que el de R_t (ver figura 4.24 y tabla 4.4), con lo que $(V/I)_c$ no es nulo en el estado desimanado. La razón de esta diferencia de resistencias iniciales estriba en la dificultad de cortar una muestra regular y simétrica, así como en la no simetría e inhomogeneidad de los contactos. Como R_l aumenta y R_t disminuye al imanarse la muestra, en este caso particular $(V/I)_c$ también disminuye con el campo aplicado. De esta forma, se da cuenta del comportamiento negativo de la magnetorresistencia cruzada en la medida 4.21.

Este tipo de muestras con magnetorresistencia anisótropa y una configuración cruzada de contactos como la representada en la figura 4.19c, pueden considerarse, desde el punto de vista eléctrico, como un puente de Wheatstone. Las ramas de este puente están constituidas por resistencias de valor R_l y R_t , colocadas dos a dos en ramas enfrentadas (dispositivo similar al mostrado en la

figura 4.23c y que se representa en la figura 4.25). Se pueden presentar tres situaciones iniciales diferentes:

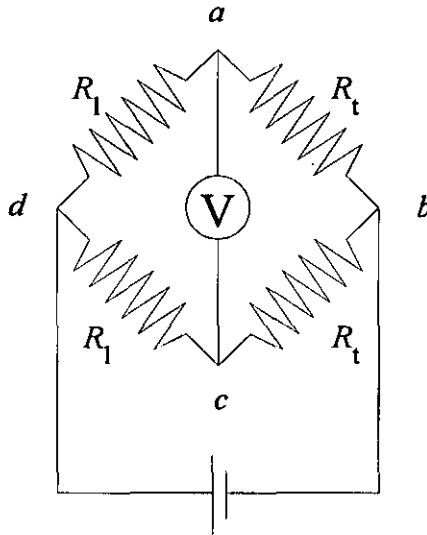


Figura 4.25. Puente de Wheatstone equivalente a la configuración cruzada de contactos.

- $R_l > R_t$. En esta situación el puente está desequilibrado, y aparecerá un voltaje entre los nodos a y c . Cuando se aplica el campo magnético, el valor de R_l aumenta y el de R_t disminuye. De este modo el puente se aleja aún más del equilibrio y aumenta el valor del voltaje. Desde un punto de vista magnetorresistivo, se puede decir que este sistema exhibe magnetorresistencia positiva, puesto que el cociente $(V/I)_c$ aumenta con el campo aplicado.
- $R_l < R_t$. Aquí el puente también está desequilibrado. Al aplicar el campo, R_l crece y R_t decrece, y el puente tiende a equilibrarse con la consiguiente disminución del voltaje entre a y c . El comportamiento magnetorresistivo en este caso es negativo, al disminuir $(V/I)_c$ con el campo magnético. Si los valores iniciales de R_l y R_t están lo suficientemente próximos (el valor de la diferencia entre ambos valores es menor que la suma de sus variaciones máximas entre el estado desimanado de la muestra y su saturación), existe un campo magnético para el cual el puente se equilibra, con lo que aparece un voltaje nulo entre los nodos a y c . A partir de este punto, si se sigue aplicando campo magnético, el sistema exhibirá un comportamiento magnetorresistivo positivo.
- $R_l = R_t$. Inicialmente el puente está en equilibrio y no aparece voltaje entre los contactos a y c . Al aplicar el campo magnético, el puente se desequilibra al variar en distinto sentido la resistencia de sus ramas. El sistema tiene un comportamiento magnetorresistivo positivo (el cociente

$(V/I)_c$ aumenta con el campo). Esta situación corresponde a la máxima sensibilidad de la respuesta del sistema frente al campo aplicado.

Las configuraciones en puente de Wheatstone se usan frecuentemente en la construcción de sensores magnetorresistivos con el fin de aumentar la eficacia del dispositivo [24, 25, 26]. En estos casos, se suelen emplear cuatro elementos magnetorresistivos (normalmente cuatro películas depositadas sobre un sustrato). A continuación, dos de las películas magnetorresistivas se apantallan del campo magnético externo mediante una lámina de material magnético blando lo suficientemente gruesa. Las otras dos películas van a constituir los elementos sensores de campo magnético. Los cuatro elementos magnetorresistivos se conectan en configuración de puente de Wheatstone, alternando películas apantalladas con no apantalladas. La presencia de un campo magnético externo varía la resistencia de los elementos que no están apantallados, lo cual se traduce en el desequilibrio del puente.

La figura 4.26 es una reproducción de los sistemas que se describen en las referencias [24, 25, 26]. Este esquema es la base de los productos que utilizan materiales con GMR, y que son comercializados por la compañía Nonvolatile Electronics Inc. de Minnesota.

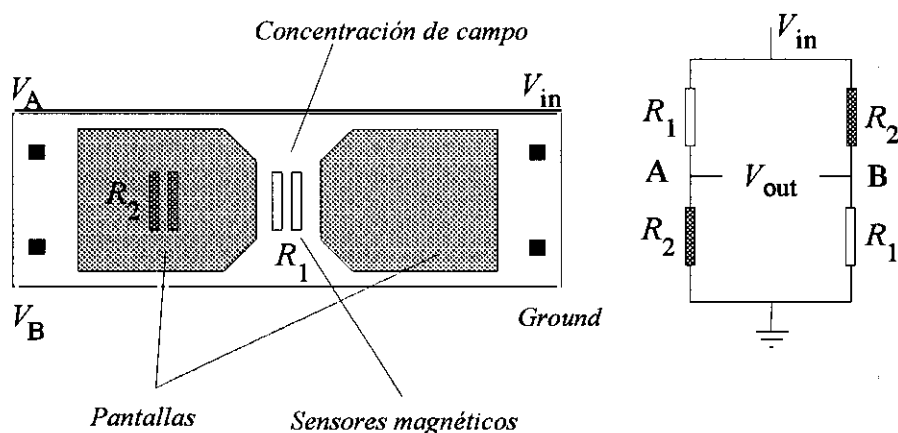


Figura 4.26. Reproducción de la configuración en puente usada en los dispositivos de las referencias [24, 25, 26].

Como quedó apuntado anteriormente, los materiales que presentan magnetorresistencia gigante suelen necesitar campos elevados para cambiar de manera apreciable su estado de imanación (los campos necesarios para saturar estos materiales pueden llegar a ser hasta de varios tesla). Además, los factores de magnetorresistencia realmente gigantes aparecen normalmente a temperaturas cercanas al helio líquido. De ahí la necesidad utilizar dispositivos en puente para obtener elevados factores de magnetorresistencia a temperatura ambiente, y de usar *concentradores de campo* con el fin de aumentar la sensibilidad. Estos concentradores consisten en dos láminas planas de un material de alta

permeabilidad, entre las que se sitúan los sensores no apantallados (como indica la figura, este material también suele servir de pantalla para los otros dos elementos).

Un sistema que se fundamente en materiales con elevada magnetorresistencia anisótropa y configuración *cruzada* de contactos, como el que se presenta en esta memoria con multicapas de Ni/Co, presenta ciertas ventajas con respecto a los que utilizan materiales con GMR:

- Aunque los factores de magnetorresistencia, tanto longitudinales como transversales, no sean tan altos como en el caso de materiales con GMR, con una configuración cruzada de contactos y una geometría adecuada, es posible obtener factores de magnetorresistencia muy elevados. Este aumento del factor de MR se obtiene también en materiales GMR con disposiciones en puente y pantallas magnéticas. En nuestro caso, se aprovecha el carácter anisótropo de la magnetorresistencia para que la propia muestra se comporte como un puente de Wheatstone. Así, el posible dispositivo se simplifica notablemente: no es necesaria la construcción del puente de medida ni el apantallado de ningún elemento.
- Por otra parte, las muestras que aquí se presentan exhiben campos coercitivos y campos de saturación relativamente bajos, y no sería necesaria la presencia de elementos concentradores del campo magnético para elevar la sensibilidad del sistema.

4.4.5 Sensor de campo magnético

A la vista de las propiedades magnetorresistivas que se consiguen con esta clase de materiales y esta configuración de contactos, se ha utilizado una de estas muestras para la realización de un sensor de campo magnético con núcleo magnetorresistivo. En este caso, la composición elegida para la película ha sido $(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25})_{40}$.

Según lo expuesto en los apartados anteriores, y que queda plasmado en la expresión 4.11, los mayores factores de magnetorresistencia cruzada se obtienen cuando la muestra y los contactos son perfectamente simétricos, esto es, cuando R_l y R_t son prácticamente iguales. A fin de obtener una muestra de forma circular, se ha pulverizado la multicapa sobre un sustrato (oblea de Si), cubierto con una máscara apropiada. La máscara consistía en una película plástica de pequeño espesor, en la que se ha practicado un orificio circular de 0.5 cm de diámetro. La película perforada se retira del sustrato una vez realizado el depósito, con lo que se obtiene una película con forma prácticamente circular. Los contactos, los cuales, a diferencia de en el sistema de medida que se muestra en la figura 4.18 ahora van a ser permanentes, se han hecho con pintura de plata e hilo de cobre.

A continuación, se describe el circuito electrónico que utiliza el sensor, y que es uno de los más simples posible. Básicamente consta de tres etapas (Figura 4.27):

- **Generador de intensidad.** Esta etapa genera una corriente eléctrica continua, independiente del valor de la impedancia de carga (fuente de intensidad). Para su realización, se aprovecha la corriente del lazo de realimentación de un amplificador inversor. Si se hace uso de leyes circuitales elementales y de las propiedades de los amplificadores operacionales [27], es fácil mostrar que, el valor de la intensidad I que circula por el lazo de realimentación de un amplificador operacional en esta configuración, no depende de la carga en esta rama, y sólo depende del valor del voltaje V_o y de la resistencia de entrada R_{g1} . Con unos valores de $V_o = 12$ V y $R_{g1} = 3$ k Ω , se obtiene una corriente continua que fluye entre los contactos a y c de valor $I \sim 4$ mA.

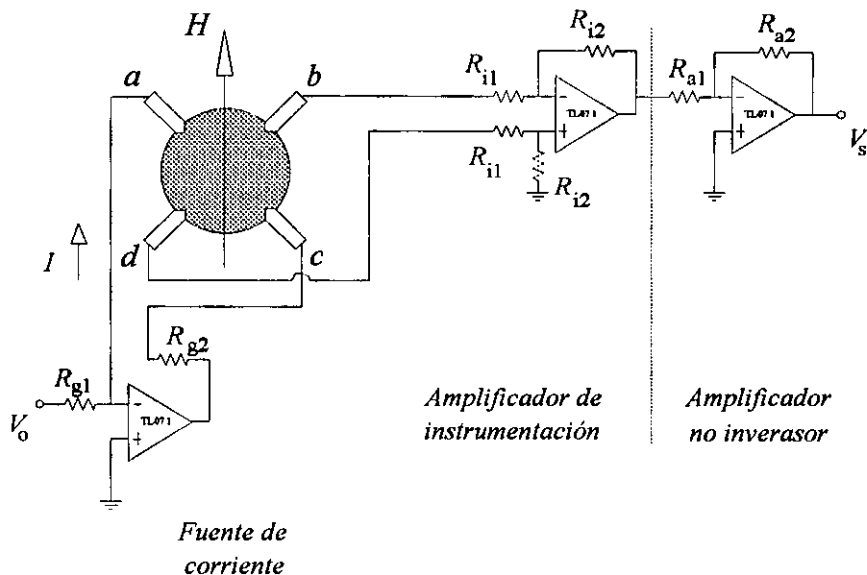


Figura 4.27. Sensor de campo magnético con núcleo de material de magnetorresistencia anisótropa y configuración cruzada de contactos. El dispositivo electrónico consta de tres etapas: generador de corriente, amplificador de instrumentación y amplificador inversor.

- **Amplificador de instrumentación.** Esta etapa proporciona una salida, que es proporcional a la diferencia de voltaje entre dos señales de entrada. [27] En nuestro caso, tal y como se indica en la figura 4.27, la señal de entrada es la diferencia de voltaje entre los contactos b y d de la película. El circuito empleado, con un solo amplificador operacional, es el más sencillo posible. En la referencia [27] se pueden encontrar otros circuitos con varios amplificadores operacionales, e incluso existen amplificadores de instrumentación monolíticos, como el *Analogic Devices AD521*.

- *Amplificador no inversor.* La señal de salida de la etapa anterior proporciona un voltaje que esta dentro del orden de los milivoltios. En esta etapa final, mediante un sencillo amplificador no inversor, se lleva la señal hasta décimas de voltio, V_s .

En la figura 4.28 se muestra la respuesta del sensor frente a un campo magnético aplicado. La lectura del voltaje de salida V_s y el control del campo aplicado, se ha llevado a cabo mediante un sistema de adquisición de datos por ordenador. Los puntos representan sólo algunos de los datos que se han tomado; el ajuste se ha realizado mediante el promedio de tres datos consecutivos.

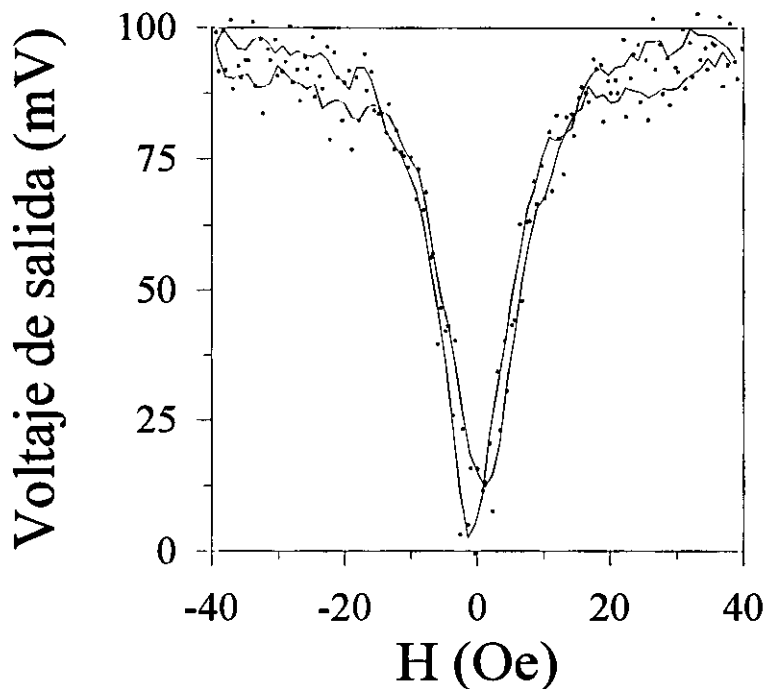


Figura 4.28. Respuesta del sensor con núcleo de material magnetorresistivo en función del campo magnético externo.

Aunque la respuesta del sensor construido conserve las características del proceso de imanación de un material magnético (no linealidad y presencia de histéresis), la gráfica 4.28 permite resaltar las propiedades de estas multicapas de Ni/Co con elevada magnetorresistencia anisótropa y configuración cruzada de contactos como núcleos de sensores. Sus propiedades de material magnético relativamente blando, hace que el rango de campo dentro del cual se encuentra la respuesta del sensor, sea de algunas decenas de oersted, en lugar de algunos tesla, como ocurre en los materiales con magnetorresistencia gigante. Por otra parte, los elevados factores de magnetorresistencia que se alcanzan en este sistema permiten, incluso con un dispositivo electrónico tan sencillo como el presentado en la figura 4.27, obtener respuestas razonables frente al campo magnético.

Bibliografía

- [1] J. de La Figuera, Tesis doctoral, U.A.M., (1995)
- [2] J. M. Gallego, S. Kim, T. J. Moran, D. Lederman y I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **51**(4), 2550 (1995)
- [3] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (24), 1597, (1980)
- [4] A. Hernando, I. Navarro y P. Gorriá, *Phys. Rev. B* **51**, 1 (1995)
- [5] A. Slawska-Waniewska, P. Nowicki, H. K. Lachowicz, P. Gorriá, J. M. Barandiarán y A. Hernando, *Phys. Rev. B* **50**, 6465 (1994)
- [6] A. Hernando y T. Kulik, *Phys. Rev. B* **49**, 7064 (1994)
- [7] I. Navarro, Tesis doctoral, U. C. M., (1994)
- [8] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand CVompany, INC., Canadá (1968)
- [9] MMM Properties, Units and Constants in Magnetism. Compiled by Lyndon J. Swartzendruber, NIST (1992)
- [10] C. Peng, Y. Cao y D. Dai, *J. Appl. Phys.* **71** (7), 3457 (1992)
- [11] B. Rodmacq y C. A. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.* **109**, 298 (1992)
- [12] K. Yamauchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **113**, 221 (1992)
- [13] J. R. Childress, C. L. Chien y A. F. Jankowski, *Phys. Rev. B* **45**, 2855 (1994)
- [14] N. García y A. Hernando, *Phys. Rev. B* **45** (6), 3117 (1992)
- [15] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky y H. Spowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986); Z. Celinski, B. Heinrich, J. F. Cochran, W. B. Muir y A. S. Arrot, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1156 (1990); S. S. Parkin, N. More y P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990)
- [16] I. Navarro, M. Ortuño y A. Hernando, enviado a *Phys. Rev. B* (1995)

- [17] P. Crespo, A. Hernando y A. García Escorial. *Phys. Rev. B* **49**, 13227 (1994)
- [18] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly y F. J. A. den Broeder, *Phys. Rev. Lett.* **68** (5), 682 (1992)
- [19] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Repts* **13**, 1, (1958)
- [20] T. R. McGuire y R. I. Potter, *IEEE Trans. Mag.* **11** (4), 1018 (1975)
- [21] J. M. Gallego, D. Lederman, T. J. Moran y I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **64** (19), 2590 (1994)
- [22] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. E. Etienne, G. Creuzer, A. Friedrich y J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472 (1988); C. L. Chien, J. Q. Xiao y J. S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **73** (10), 5309, (1993)
- [23] C. Prados, D. García, F. Lesmes, J. J. Freijo y A. Hernando, *Appl. Phys. Lett.* **67** (5), (1995)
- [24] *Electronic Design*, Penton Publication Inc., **42**(17), 48, (1994)
- [25] J. L. Simonds. Magnetolectronics today and tomorrow, *Physics Today*, **48** (4), 26 (1995)
- [26] J. Daughton, J. Brown, E. Chen, R. Beech, A. Pohm y W. Kude, *IEEE Trans. Mag.* **30** (6), 4608, (1994)

Capítulo 5

Conclusiones y futuros trabajos

A lo largo de esta memoria, se han analizado diversos aspectos magnéticos de sistemas fabricados mediante la técnica de pulverización catódica. En particular, se ha estudiado la anisotropía perpendicular y la magnetostricción gigante en películas delgadas amorfas de TbFe, la modificación de las propiedades magnéticas del Ni cuando forma parte de distintos sistemas heterogéneos y la magnetorresistencia anisótropa de las multicapas Ni/Co.

5.1 Películas Delgadas Amorfas de TbFe

Los estudios sobre este sistema se han centrado en la medida de la anisotropía magnética perpendicular y la constante de magnetostricción así como su variación con el tratamiento térmico, mediante el método de la dependencia con la tensión de la susceptibilidad inicial. Además, se relaciona el comportamiento de estas magnitudes, con la estructura local de la aleación. El análisis de esta última se ha llevado a cabo mediante la técnica de absorción de rayos x conocida como EXAFS. Las muestras utilizadas barren un amplio rango de composiciones. Las conclusiones más importantes que se derivan de esta parte del trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

i) Las medidas magnéticas muestran la presencia de una importante anisotropía perpendicular al plano de la película y una constante de magnetostricción gigante, cuyos valores son relativamente cercanos a los de las muestras policristalinas. El comportamiento de ambas magnitudes, después de la aplicación de un recocido poco energético, apunta hacia la existencia de dos intervalos de composición en los que el mecanismo originario de la anisotropía puede ser distinto:

- *Contenido en Tb por debajo del 30 %*. El tratamiento térmico relaja prácticamente por completo la anisotropía perpendicular.
- *Contenido en Tb por encima del 30 %*. Aunque el tratamiento hace disminuir la anisotropía, ésta no se relaja casi totalmente como en el caso anterior.

ii) Las medidas estructurales realizadas mediante la técnica del EXAFS indican que, a pesar de la estructura amorfa de las aleaciones, existe un cierto orden de corto alcance. Este ordenamiento corresponde a la presencia de una anisotropía en la distribución de enlaces, entre la dirección perpendicular a la película y direcciones contenidas a lo largo del plano. Aquí también se pueden distinguir dos rangos composicionales que coinciden, de manera aproximada, con los que

se establecían para la anisotropía magnética. Es en el rango de alto contenido en Tb donde la anisotropía de orientación de enlaces adquiere sus valores más altos.

iii) Se pueden proponer diversas geometrías del entorno eléctrico del Tb para dar cuenta de la anisotropía perpendicular en las películas delgadas de TbFe. Sin embargo, la presencia simultánea de anisotropía perpendicular y magnetostricción positiva (la anisotropía decrece al aplicar una tracción en el plano), indica que la situación más plausible es la existencia de una mayor densidad de carga positiva alrededor del orbital 4f del Tb en direcciones contenidas en el plano, que en la dirección perpendicular. El modelo de anisotropía de cargas puntuales, y una mayor densidad de pares Tb-Fe en el plano, da cuenta de esta situación.

iv) Otros autores, también mediante experimentos de absorción de rayos x, han observado anisotropía en la orientación de enlaces en este tipo de películas, y han correlacionado este hecho con la presencia de anisotropía magnética perpendicular. La cuantificación de estos experimentos arrojaba como resultado una mayor densidad de pares Tb-Fe en la dirección perpendicular, y de Fe-Fe y Tb-Tb a lo largo de direcciones en el plano. De esta manera, se daba cuenta de la anisotropía perpendicular dentro del modelo metálico de anisotropía, pero no se justificaba de manera clara el signo de la magnetostricción.

Los experimentos que se presentan en esta memoria, indican que los estudios estructurales anteriormente citados se han llevado a cabo en el rango composicional donde la anisotropía magnética es fácilmente relajable mediante un ligero tratamiento térmico. Es precisamente en este rango donde los espectros de EXAFS indican la existencia de una anisotropía estructural menos clara. De hecho, la cuantificación de estos espectros no arroja anisotropía en la orientación de enlaces en la región de bajo contenido en Tb. En la región de alto contenido en Tb, esta anisotropía se plasma en una mayor densidad de pares Tb-Fe en direcciones a lo largo del plano, que en la dirección perpendicular.

5.2 Propiedades magnéticas del Ni en sistemas heterogéneos Ni/Co y Ni/Ag.

El trabajo que se ha realizado en estos sistemas se ha centrado en el análisis, para distintos espesores de las láminas de Ni, de la evolución de sus propiedades magnéticas con la temperatura por encima de la temperatura ambiente. Las principales conclusiones se pueden resumir en los siguientes puntos:

i) El campo coercitivo en las multicapas de Ni/Ag exhibe un típico comportamiento decreciente. Hasta temperaturas no muy superiores a la del ambiente, las multicapas de Ni/Co presentan un comportamiento paralelo, lo que indica que el proceso de inversión de la imanación en estas muestras se nuclea en las láminas de Ni. A partir de una cierta temperatura, se observa un comportamiento anómalo, el cual consiste en la aparición de un máximo relativo de campo coercitivo entre 350 y 400° C. Esta anomalía se relaciona con la transición magnética que experimentan a estas temperaturas las láminas de Ni. La

transición hacia el paramagnetismo en el Ni se traduce en un acortamiento de la longitud de correlación de canje, aislamiento magnético de las láminas de Co, y endurecimiento magnético del material. Por debajo de un cierto espesor de las láminas de Ni (25 Å), el campo coercitivo de las muestras de Ni/Co es claramente superior al de las correspondientes de Ag/Ni, lo que indica que el espesor de Ni es insuficiente para nuclear la inversión de imanación en toda la muestra. Este hecho se corrobora en el estudio con la temperatura al no aparecer ningún máximo relativo de campo coercitivo durante la transición magnética del Ni.

ii) Las medidas de la imanación de saturación con la temperatura en los sistemas Ni/Co y Ag/Ni, indican que las propiedades magnéticas del Ni se modifican sustancialmente dependiendo de la naturaleza del elemento que le acompaña en el sistema heterogéneo. Además de la ya conocida disminución de la temperatura de Curie y del momento magnético del Ni al estar en compañía de un elemento no magnético (Ag), se muestra como la presencia de un elemento de "más intenso magnetismo" como es el Co, supone un nítido aumento de su temperatura de Curie y de su momento magnético. Este efecto es tanto más evidente cuanto más estrechas son las láminas de Ni. La calidad de las interfases en estas multicapas, así como su no excesiva degradación durante la medida a alta temperatura, parecen apuntar hacia la penetración de la interacción de canje del Co dentro de las láminas de Ni, vía interacción electrón-electrón, como el probable origen de este reforzamiento del magnetismo del Ni.

iii) Los resultados expuestos en los puntos anteriores, podrían aportar algo de luz sobre la comprensión de resultados similares que aparecen en otros sistemas magnéticos heterogéneos de mayor complejidad estructural y composicional. En sistemas nanocristalizados mediante tratamiento térmico de una aleación amorfa, se han descrito comportamientos anómalos del campo coercitivo con la temperatura, así como aumentos del punto de Curie de la matriz amorfa. Algunos de los mecanismos que se han propuesto para dar cuenta de estos hechos en los nanocristales, se fundamentan en la influencia de la interacción magnética dipolar, que aparece como consecuencia de la geometría esférica de los nanocristales dentro del material. La aparición de fenómenos similares en sistemas con geometría de multicapa, permitiría en cierta medida descartar la influencia de este tipo de interacciones en los sistemas nanocristalinos.

5.3 Magnetorresistencia anisótropa en multicapas Ni/Co.

En este apartado se incluyen las principales conclusiones que se han obtenido a partir de la caracterización magnetoeléctrica a temperatura ambiente de multicapas de Ni/Co fabricadas mediante pulverización catódica:

i) La magnetorresistencia a temperatura ambiente de este sistema presenta un comportamiento con el campo aplicado que se encuadra dentro de lo que se conoce como Magnetorresistencia Anisótropa. Los valores que se obtienen son

relativamente elevados si se comparan con muestras similares obtenidas por métodos diferentes tales como la epitaxia de haces moleculares. Estas características magnetorresistivas aparecen acompañadas de bajos valores del campo coercitivo.

ii) El empleo de una configuración cruzada de contactos en estas muestras supone la obtención de factores de magnetorresistencia notablemente elevados, siempre a temperatura ambiente notablemente elevados y con campos magnéticos de sólo algunas decenas de Oe. El origen de esta singular propiedad se encuentra en la conjunción de tres factores:

- Las propiedades de este sistema como material magnéticamente blando si se compara con los aquéllos otros en los que se observa magnetorresistencia gigante.
- Los relativamente elevados valores de magnetorresistencia longitudinal y transversal, y sobre todo el carácter anisótropo de esta magnitud.
- La configuración cruzada de contactos que saca partido del carácter anisótropo de la magnetorresistencia y hace que la propia muestra se comporte como un puente de Wheatstone que trabaja cerca del equilibrio.

iii) La disposición de medida que arriba se describe puede servir de base para la construcción de dispositivos magnetorresistivos, como sensores de campo magnético e intensidad eléctrica, cabezas lectoras para grabación magnética, etc. De hecho, se ha construido un sencillo dispositivo sensor de campo magnético para mostrar estas posibilidades.

5.4 Futuros trabajos.

Los trabajos y resultados que se presentan en esta memoria, sugieren la realización de una serie de estudios complementarios que permitirían confirmar, ampliar y aplicar las conclusiones que de ella se desprenden:

i) En cuanto a las *aleaciones de tierra rara-metal de transición*, la tendencia general con respecto a la anisotropía perpendicular es buscar nuevas aleaciones que mejoren las propiedades ópticas, más bien pobres, de este tipo de materiales. En este sentido, sería posible aplicar y ampliar el estudio magnético y estructural que aquí se presenta en la determinación de su influencia sobre las propiedades ópticas (fundamentalmente efecto Kerr). Con respecto a las propiedades magnetoelásticas, es esencial intentar disminuir el campo de anisotropía de las aleaciones, sin afectar en demasía los valores de la constante de magnetostricción. En este sentido, además de la adición de Dy a la aleación amorfa (recientemente han aparecido algunos trabajos sobre este tema, que se recogen en la bibliografía del capítulo correspondiente), también podría ser interesante el estudio del efecto del holmio (Ho) como elemento que facilite la imanación del material (y en consecuencia su elongación) a campos más bajos.

ii) Respecto a las propiedades magnéticas de los *sistemas heterogéneos* Ni/Co y Ni/Ag, se puede ampliar el estudio que aquí se presenta a sistemas en los que el Ni se sustituya por elementos de menor temperatura de Curie. De esta manera se disminuiría de manera definitiva cualquier posible modificación estructural inducida por el calentamiento durante el proceso de medida. Un buen candidato para este trabajo sería el gadolinio (Gd), que es un material ferromagnético con temperatura de Curie de 20 °C. También resultaría interesante el análisis de estos fenómenos cuando en materiales con estructura amorfa.

iii) En conexión con las propiedades de magnetostricción gigante de las aleaciones de TR-MT, se puede proponer el estudio de la siguiente situación: el gran problema de estas aleaciones de magnetostricción gigante, tal y como se ha dicho anteriormente, es la necesidad de elevados campos para obtener niveles de imanación apreciables. La fabricación de una multicapa de la que la aleación TR-MT se encuentre en compañía de un material ferromagnético blando (Permalloy, amorfo rico en Co, etc) podría resultar en un material heterogéneo de interesantes propiedades. Al imanarse con facilidad la parte blanda de la estructura, su interacción con la parte dura podría coadyuvar a una elongación apreciable del conjunto a menores campos que en la aleación homogénea.

iv) Por último, en lo referente a la magnetorresistencia anisótropa, se proponen varias vías de desarrollo:

- Ampliación del rango de composiciones con el fin avanzar en la consecución de mayores factores de MR y menor coercitividad.
- Análisis teórico del efecto de magnetorresistencia anisótropa en este tipo de materiales con geometría de multicapa. Trabajos recientes, parte de los cuales se recojen en la introducción de esta memoria, apuntan la influencia de la geometría del material sobre este efecto.
- Desarrollo de la disposición cruzada de medida como base de dispositivos magnetorresistivos.

Apéndice

Anisotropía local y magnetostricción

A.0 Introducción

La expresión 2.10 es válida para muestras con magnetostricción isotrópica, anisotropía uniforme y alineamiento perfecto de ejes de fácil imanación. Consideremos una muestra compuesta de estructuras locales uniaxiales de constante de anisotropía K . Asumamos que esta anisotropía local es más intensa que las interacciones de canje entre los momentos magnéticos de las diferentes unidades estructurales orientadas. Esta aproximación es razonable en el caso de átomos magnéticos de tierras raras en estructuras amorfas, para los que la longitud de correlación de canje es del orden de la longitud de correlación de las fluctuaciones en orientación de los ejes fáciles locales. En estas condiciones, la existencia de una anisotropía macroscópica es el reflejo de una distribución anisótropa en la orientación de los ejes locales.

Sea z el eje fácil macroscópico, que en el caso de las películas delgadas amorfas de Tb-Fe coincide con la dirección perpendicular al plano de la película. Sea y un eje contenido en el plano, a lo largo del cual se aplicarán, tanto la tensión σ como un campo magnético alterno ΔH , en todos los casos, mucho más pequeño que el campo de anisotropía. Sea x el eje contenido en el plano perpendicular a y .

Sea z' el eje fácil local y sea y' el eje perpendicular a z' y que está contenido en el plano formado por z' , M e y . El eje x' es perpendicular a los dos anteriores. De esta manera los ejes del sistema macroscópico constituido por la película, la dirección del campo y la tensión, se han designado por xyz , y los ejes locales, referenciados en el eje de anisotropía uniaxial local, por $x'y'z'$. En la figura A.1 se representan ambos sistemas de coordenadas, así como la imanación M , el campo y la tensión aplicada.

Se pueden distinguir dos casos que conducen a anisotropía macroscópica perpendicular:

- Perfecto alineamiento de los ejes fáciles locales respecto al eje z de la muestra.
- La orientación de los ejes fáciles locales fluctúa alrededor del eje fácil macroscópico z .

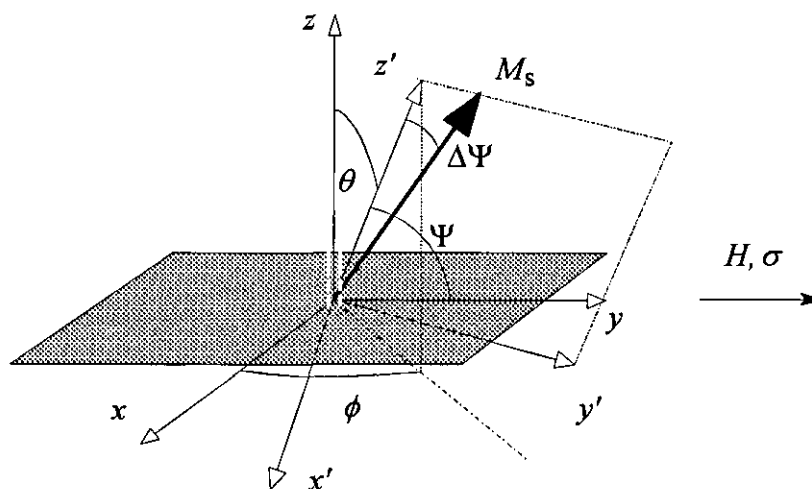


Figura A.1. Configuración de ejes y vectores.

En lo que sigue, se analiza la relación que existe entre los valores λ y K obtenidos a partir del método de la susceptibilidad inicial, con la intensidad de la anisotropía local y los coeficientes de magnetostricción característicos de la simetría de la estructura uniaxial.

La energía magnetoelástica referida a los ejes locales de simetría uniaxial se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}
 F = -\sigma \{ & \lambda_A [(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)^2 - (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)\alpha_3\beta_3] \\
 & + \lambda_B [(1 - \alpha_3^2)(1 - \beta_3^2) - (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)^2] \\
 & + \lambda_C [(1 - \alpha_3^2)\beta_3^2 + (\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)\alpha_3\beta_3] \\
 & + \lambda_D [(\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2)\alpha_3\beta_3] \}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

donde σ es la tensión de tracción aplicada, α_i y β_i son, respectivamente, las componentes de la dirección de la imanción y de la tensión respectivamente en el sistema local de ejes, y λ_A , λ_B , λ_C y λ_D son los coeficientes de magnetostricción.

A.1 Ejes de simetría uniaxial local alineados.

Supongamos que todas las unidades estructurales locales están alineadas de forma que los ejes z' son paralelos al eje z . De esta forma $\beta_1=\beta_3=0$ y $\beta_2=1$. La expresión de la energía magnetoelástica (A.1) se reduce a:

$$F = -\sigma\lambda_A(1 - \alpha_3^2) \quad (\text{A.2})$$

y la anisotropía macroscópica, K^{mac} . y la constante de magnetostricción experimental λ_s , obtenidas del inverso de la susceptibilidad se reducen a:

$$K^{\text{mac.}}=K \quad \text{y} \quad \lambda_s=\lambda_A \quad (\text{A.3})$$

A.2 Ejes de simetría uniaxial local con fluctuación de orientación alrededor del eje fácil macroscópico.

Consideremos ahora el caso en el que los ejes fáciles z' forman un cierto ángulo θ con el eje z . Siguiendo la figura A.1, se toma el eje de simetría local y' en el plano definido por el eje macroscópico y y el eje fácil z' . Sea Ψ el ángulo entre z' y la dirección del campo y tensión aplicados. De esta forma se verifica la relación $\cos\Psi=\text{sen}\theta\text{sen}\phi$. Si no se consideran movimientos de paredes, la imanación M rotará un ángulo $\Delta\Psi$ desde el eje z' hacia el eje y , cuando se aplique un campo ΔH y una tensión σ a lo largo de y . Este ángulo se puede encontrar a partir de la minimización de las energías Zeeman F_Z , de anisotropía F_k y magnetoelástica F_m . Las expresiones de estas energías son:

$$\begin{aligned} F_Z &= -\mu_0 M_s \Delta H \cos(\Psi - \Delta\Psi), \quad F_K = K \text{sen} 2\Delta\Psi \\ F_m &= -\sigma(\lambda_A \text{sen}^2\Psi + \lambda_C \cos^2\Psi) \text{sen}^2\Delta\Psi \\ &\quad - (\sigma/4)(\lambda_A + \lambda_C - \lambda_D) \text{sen} 2\Delta\Psi \sin 2\Psi \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

F_m se obtiene de la ecuación A.1, teniendo en cuenta que $\alpha_1=\cos\Delta\Psi$, $\alpha_2=0$, $\beta_3=\cos\Psi$, y $\beta_1=0$. Minimizando la suma de los tres términos energéticos se encuentra para $\Delta\Psi$ pequeño, tal y como corresponde la rango de susceptibilidad inicial de los campos aplicados:

$$\Delta\Psi = \frac{h(\sigma)\text{sen}\Psi - \sigma S \cos\Psi \text{sen}\Psi}{1 + h(\sigma)\cos\Psi} \quad (\text{A.5})$$

donde

$$\begin{aligned}
 h(\sigma) &= \frac{\mu_0 M_s \Delta H}{T} \ll 1, \\
 T &= 2K - \sigma(\lambda_A \text{sen}^2 \Psi + \lambda_C \text{cos}^2 \Psi), \\
 S &= \left(\frac{\sigma}{2}\right)(\lambda_A + \lambda_C - \lambda_D) \text{sen} 2\Psi.
 \end{aligned}
 \tag{A.6}$$

La variación de la imanación a lo largo del eje y viene dada por:

$$\Delta M_y = M_s \Delta \Psi \text{sen} \Psi.
 \tag{A.7}$$

Como $h(\sigma) \ll 1$, se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{1+h(\sigma)\text{cos}\Psi} &= 1 - h(\sigma)\text{cos}\Psi, \\
 h(\sigma) &= h(0) + \frac{\sigma(\lambda_A \text{sen}^2 \Psi + \lambda_C \text{cos}^2 \Psi)}{2K}.
 \end{aligned}
 \tag{A.8}$$

Si se toman en consideración las relaciones A.8 y la ecuación A.5, ΔM_y viene dado por la siguiente suma:

$$\begin{aligned}
 \Delta M_y &= M_s \left\{ A_1 h(0) + \frac{h(0)}{2K} (A_3 \lambda_A + A_4 \lambda_C) \right. \\
 &\quad - \left(\frac{\sigma}{2K} \right)^2 (\lambda_A + \lambda_C - \lambda_D) (A_5 \lambda_A + A_6 \lambda_C), \\
 &\quad \left. - A_2 \left[\frac{\sigma}{2K} (\lambda_A + \lambda_C - \lambda_D) - h^2(0) \right] \right\},
 \end{aligned}
 \tag{A.9}$$

donde

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \text{sen}^2\Psi, & A_2 &= \text{sen}^2\Psi \cos\Psi, & A_3 &= \text{sen}^4\Psi, \\
 A_4 &= \text{sen}^2\Psi \cos^2\Psi, & A_5 &= \text{sen}^5\Psi \cos\Psi, \\
 A_6 &= \text{sen}^3\Psi \cos^3\Psi.
 \end{aligned}
 \tag{A.10}$$

Consideremos ahora que la muestra está compuesta por una colectividad de estructuras uniáxicas magnéticamente desacopladas cuyos ejes fáciles y' se encuentran simétricamente distribuidos alrededor del eje z . El promedio de ΔM_y se puede obtener fácilmente mediante el promediado de los valores de A_i , referidos a los ejes de simetría a través de la relación:

$$\cos\Psi = \text{sen}\vartheta \cos\phi \tag{A.11}$$

Si la distribución angular de los ejes z' vienen dados por la función $L(\theta)$, el promedio de cada A_i será:

$$\langle A_i \rangle = \frac{1}{4\pi} L(\vartheta) A_i(\vartheta, \phi) \text{sen}\vartheta d\vartheta d\phi \tag{A.12}$$

Como consecuencia inmediata de la invariancia de L alrededor de z ,

$$\langle A_2 \rangle = \langle A_5 \rangle = \langle A_6 \rangle = 0 \tag{A.13}$$

Así el promedio de ΔM_y es:

$$\langle \Delta M_y \rangle = \frac{\mu_0 M_s^2 \Delta H}{2K^{\text{mac.}} - \lambda_s^{\text{mac.}} \sigma} \tag{A.14}$$

donde

$$K^{\text{mac.}} = \frac{K}{A_1} \quad \text{y} \quad \lambda_s^{\text{mac.}} = \frac{A_3}{A_1} \lambda_A + \frac{A_4}{A_1} \lambda_C \tag{A.15}$$

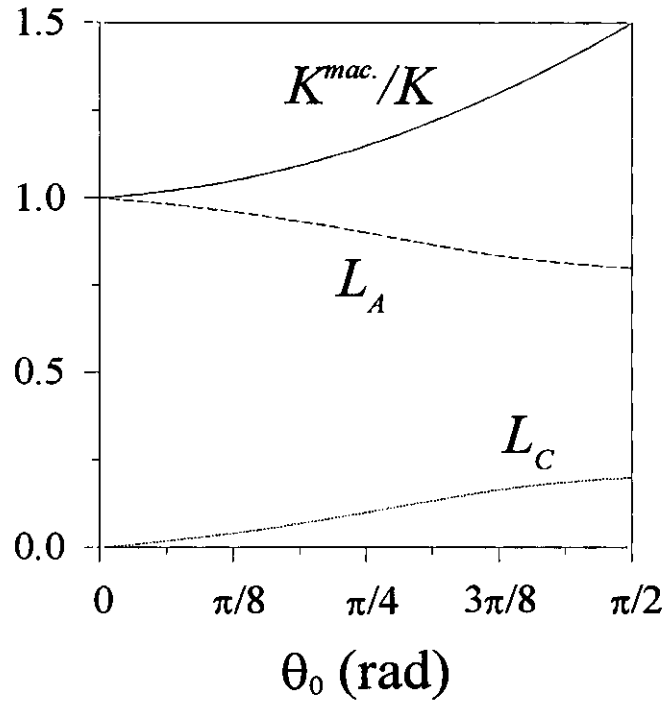
La figura A.2 muestra A_1 y $L_A=(A_3/A_1)$ y $L_C=(A_4/A_1)$, para una distribución uniforme de ejes fáciles alrededor de z , en función de θ_0 , y para $0 < \theta < \theta_0$.

La anisotropía y la magnetostricción macroscópicas dadas en A.15 se corresponden a las medidas obtenidas por el método de susceptibilidad inicial. Es

fácil obtener el caso trivial, en que todos los ejes están alineados a lo largo del eje z , $\Psi = \pi/2$:

$$A_1 = \langle A_1 \rangle = 1, A_3 = \langle A_3 \rangle = 1, \text{ y } A_4 = \langle A_4 \rangle = 0. \quad (\text{A.16})$$

con lo que se reproducen las expresiones de A.3.



Para el caso en que los ejes están isotrópicamente distribuidos obtiene que:

$$A_1 = \frac{1}{3}, A_3 = \frac{4}{15}, A_4 = \frac{1}{15}. \quad (\text{A.17})$$

En este caso, la anisotropía y la magnetostricción medidos por el método de susceptibilidad inicial sería:

$$K^{mac.} = 3K, \quad \lambda_s^{mac.} = \frac{4}{5}\lambda_A + \frac{1}{5}\lambda_C \quad (\text{A.18})$$