

UNIVERSIDAD DE SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO SÁBATO

Propiedades estáticas y dinámicas de
nanoestructuras multiferroicas (*)

por Lic. Augusto Javier Román Eyzaguirre

Directora
Dra. Laura Steren

(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física*

República Argentina

2022

Resumen

Los multiferroicos son materiales simultáneamente ferroeléctricos y ferromagnéticos que permiten entrelazar propiedades magnéticas y eléctricas. Han despertado un importante interés debido a sus potenciales aplicaciones en el diseño de sensores, transductores y memorias. El sistema FePt/BaTiO₃ resulta prometedor para el control del magnetismo mediante campos eléctricos, puesto que las propiedades magnéticas del FePt son sensibles a tensiones, y el BaTiO₃ es ferroeléctrico y piezoeléctrico. En este trabajo nos concentramos en el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de la aleación FePt a través del empleo de técnicas experimentales y simulaciones micromagnéticas, para luego enfocarnos en el diseño y caracterización del multiferroico artificial FePt/BaTiO₃.

Analizamos la estructura del FePt y las características de su crecimiento en capas delgadas. Las mismas presentan una estructura policristalina constituida por granos pequeños de algunos nanómetros en la zona más cercana al sustrato, la cual luego adquiere un perfil columnar de un ancho promedio de decenas de nanómetros. Las capas están compuestas por una mezcla de fases FePt con estructura cristalina ordenada (L1₀) y desordenada (A1), donde predomina esta última. La estructura del FePt está comprimida por el sustrato en películas delgadas y por la capa ferroeléctrica en heteroestructuras. Esta compresión da lugar a una anisotropía magnética perpendicular al plano. Mediante la caracterización magnética de las muestras, identificamos la existencia de un espesor crítico, t_c , por encima del cual, la estructura de dominios magnéticos pasa de estar formada por dominios en el plano de la capa a dominios caracterizados por la oscilación periódica de la componente perpendicular de la magnetización (*stripes*). Determinamos que el mecanismo de inversión de la magnetización depende del espesor de la capa de FePt (t_{FePt}). Cuando $t_{FePt} < t_c$, el proceso combina rotación coherente de momentos con desplazamiento de paredes de dominio. Para $t > t_c$, el mecanismo de inversión está determinado por los *stripes* y el campo coercitivo presenta una fuerte dependencia de la constante de anisotropía.

Mediante experimentos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, caracterizamos la estructura del BaTiO₃. Mostramos que las capas son epitaxiales y están tensionadas por el sustrato. Debido a esta tensión presentan una estructura tetragonal entre 150 y 300 K, mientras que en el material masivo ocurren transiciones

estructurales en ese rango de temperatura. Si bien las transiciones estructurales del BaTiO_3 se suprimieron en las capas, observamos cambios en la expansión térmica en las temperaturas de transición estructural del material masivo.

Determinamos que, cuando la capa ferromagnética es de un espesor cercano al crítico y presenta dominios con forma de *stripes*, el magnetismo del FePt exhibe una extrema sensibilidad ante las tensiones inducidas por la expansión térmica del BaTiO_3 , indicando un acoplamiento magneto-elástico.

Palabras clave: Multiferroicos, Inversión de la magnetización, Acoplamiento magnetoelástico, FePt, BaTiO₃, Películas delgadas, Óxidos

Abstract

Multiferroics are simultaneously ferroelectric and ferromagnetic materials that can couple magnetic and electrical properties. They have aroused significant interest due to their potential applications in sensors, transducers, and memories. The FePt/BaTiO₃ system is promising for the control of magnetism through electric fields since the magnetic properties of FePt are sensitive to stresses, and BaTiO₃ is ferroelectric and piezoelectric. In this work, we concentrate on studying the magnetic and structural properties of the FePt alloy by using experimental techniques and micromagnetic simulations, to then focus on the design and characterization of the artificial multiferroic FePt/BaTiO₃.

We analyzed the structure of FePt and its growth characteristics in thin layers. They present a polycrystalline structure composed of small grains of a few nanometers near the substrate, which then acquires a columnar profile with an average width of tens of nanometers. The layers are composed of a mixture of FePt phases with an ordered (L1₀) and disordered (A1) crystalline structure, where the latter predominates. The structure of FePt is compressed by the substrate in thin films and by the ferroelectric layer in heterostructures. This compression gives rise to a magnetic anisotropy perpendicular to the plane. Through the magnetic characterization of the samples, we identified the existence of a critical thickness, t_c , above which the structure of magnetic domains changes from being formed by domains in the plane of the layer to domains characterized by the periodic oscillation of the perpendicular component of the magnetization (*stripes*). We determined that the magnetization reversal mechanism depends on the thickness of the FePt layer (t_{FePt}). When $t_{FePt} < t_c$, the process combines coherent rotation of moments with domain walls movement. For $t > t_c$, the *stripes* domain structure determines the magnetization reversal mechanism, and the coercive field strongly depends on the anisotropy constant.

We characterized the structure of BaTiO₃ through X-ray diffraction and transmission electron microscopy experiments. We showed that the layers are epitaxial and strained by the substrate. Consequently, they present a tetragonal structure between 150 and 300 K, even though the massive material presents structural transitions in that temperature range. Although the BaTiO₃ structural transitions were suppressed in the layers, we observed changes in thermal expansion at the structural transition temperatures of the bulk material.

We determined that when the ferromagnetic layer is close to the critical thickness and presents domains in the form of *stripes*, the magnetism of FePt is extremely sensitive to the stresses induced by the thermal expansion of BaTiO₃, indicating a magneto-elastic coupling.

Key words: Multiferroics, Reversal of magnetization, Magnetoelastic coupling, FePt, BaTiO₃, Thin films, Oxides

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Índice general | 5 |
| 1. Introducción | 7 |
| 1.1. Acoplamiento magnetoeléctrico en multiferroicos | 8 |
| 1.2. Motivaciones FePt/BTO | 10 |
| 1.2.1. Titanato de Bario (BTO) | 10 |
| 1.2.2. FePt | 19 |
| 2. Dominios magnéticos y mecanismos de inversión de la magnetización | 23 |
| 2.1. Interacciones en un material ferromagnético | 23 |
| 2.2. Anisotropía magnética | 24 |
| 2.2.1. Anisotropía de forma | 24 |
| 2.2.2. Anisotropía magnetocristalina | 26 |
| 2.2.3. Anisotropía por magnetostricción | 26 |
| 2.3. Dominios magnéticos y la longitud de intercambio | 26 |
| 2.4. Inversión de la magnetización en películas delgadas | 27 |
| 2.4.1. Modelos basados en sistemas de partículas | 27 |
| 2.4.2. Desplazamiento de paredes de dominio | 31 |
| 2.5. Películas ferromagnéticas con dominios de tipo stripe | 33 |
| 2.5.1. Anisotropía rotable | 35 |
| 3. Técnicas experimentales | 37 |
| 3.1. Técnicas de fabricación de películas delgadas | 37 |
| 3.1.1. Crecimiento de películas delgadas por <i>sputtering</i> | 37 |
| 3.1.2. Crecimiento de películas delgadas por ablación láser | 38 |
| 3.2. Difracción de rayos X | 39 |
| 3.2.1. El barrido $\theta/2\theta$ | 40 |
| 3.2.2. Difracción de rayos X por incidencia rasante | 41 |
| 3.2.3. Análisis de tensiones en películas policristalinas | 41 |
| 3.2.4. Mapa del espacio recíproco | 42 |
| 3.2.5. Análisis de tensiones en películas delgadas epitaxiales | 43 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.6. Configuración de haz paralelo | 44 |
| 3.3. Microscopía electrónica de transmisión | 45 |
| 3.4. Microscopías de sonda de barrido | 48 |
| 3.4.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM) | 48 |
| 3.4.2. Microscopía de fuerza magnética (MFM) | 49 |
| 3.5. Magnetómetro de fuerza vibrante | 50 |
| 4. Simulaciones micromagnéticas | 51 |
| 4.1. Parámetros del FePt | 52 |
| 4.1.1. Simulaciones de películas con <i>stripes</i> | 53 |
| 5. Estudio de películas delgadas de FePt | 59 |
| 5.1. Fabricación de muestras | 59 |
| 5.2. Características del crecimiento y estructura cristalina | 59 |
| 5.3. Caracterización magnética | 62 |
| 5.4. Mecanismos de inversión de la magnetización | 64 |
| 5.4.1. Películas de FePt con $t_{\text{FePt}} < t_c$ | 65 |
| 5.4.2. Películas de FePt con $t_{\text{FePt}} > t_c$ | 67 |
| 5.5. Anisotropía rotatable en películas de FePt | 69 |
| 5.6. Análisis de la dependencia del campo coercitivo en función de la temperatura | 72 |
| 6. Caracterización estructural de películas epitaxiales de titanato de bario | 79 |
| 6.1. Crecimiento de BaTiO ₃ | 79 |
| 6.2. Análisis de las películas delgadas de BTO depositadas por sputtering | 79 |
| 6.3. Análisis de las películas delgadas de BTO depositadas por PLD | 84 |
| 7. Bicapas de FePt/BaTiO₃ | 87 |
| 7.1. Análisis estructural de las bicapas multiferroicas | 87 |
| 7.2. Caracterización magnética | 89 |
| 7.3. Mecanismos de inversión de la magnetización | 92 |
| 7.4. Acoplamiento magnetoelástico | 93 |
| 8. Conclusiones | 97 |
| Bibliografía | 101 |
| Lista de Publicaciones | 113 |

Capítulo 1

Introducción

El estudio de materiales multiferroicos intrínsecos y artificiales (fabricados por diseño) tuvo un gran impulso a partir de los años 2010 cuando se visualiza que la inclusión de este tipo de materiales en dispositivos espintrónicos brindaría, no solo nueva física, sino promisorias aplicaciones. Los multiferroicos ofrecen la posibilidad de entrelazar propiedades magnéticas y eléctricas, razón por la cual han despertado un importante interés debido a sus potenciales aplicaciones en sensores, transductores, memorias y, en general, dispositivos de baja potencia [1]. En este marco, destaca el reciente desarrollo de Intel [2] que combina en un dispositivo el control eléctrico del magnetismo de un multiferroico con la conversión de corriente de carga en corriente de espín, dando como resultado un dispositivo lógico de baja potencia [1,2].

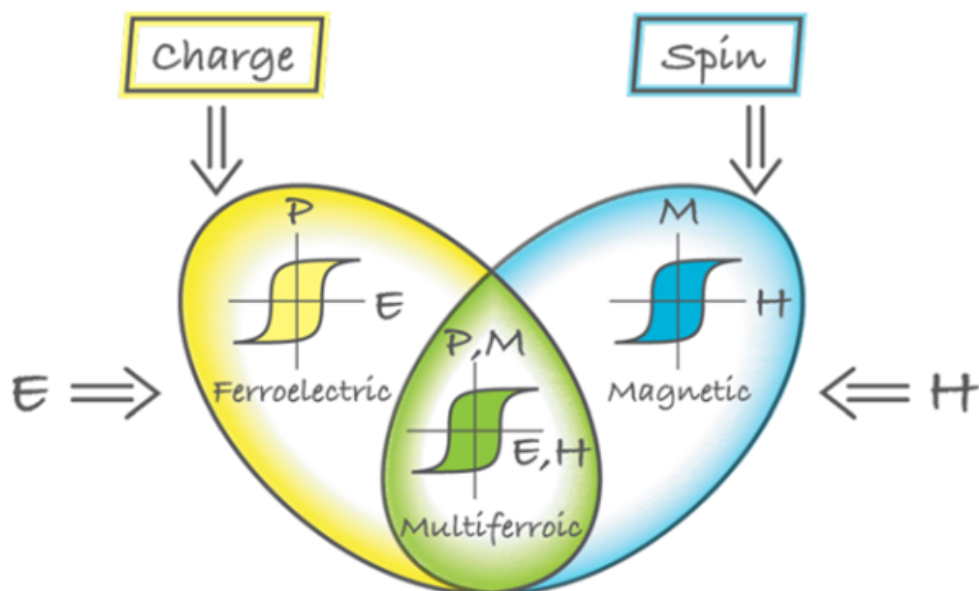


Figura 1.1: Representación de multiferroicos entendidos como materiales que tienen simultáneamente propiedades de los materiales magnéticos y ferroeléctricos [3]

Se denomina a un material multiferroico cuando presenta más de una ferroicidad (Figura 1.1). En particular, esto incluye a aquellos que son ferroeléctricos y ferromagnéticos simultáneamente [1]. Si estas propiedades están entrelazadas, de manera tal que es posible controlar el magnetismo (polarización) a través de un campo eléctrico (magnético), se dice que el material es magnetoeléctrico. Es importante aclarar que un

material puede presentar acoplamiento magnetoeléctrico sin que esto implique que el mismo sea multiferroico. El acoplamiento magnetoeléctrico (α) está definido por [4–6]:

$$\alpha = \frac{dP}{dH} = \mu_0 \frac{dM}{dE} \quad (1.1)$$

Desde el punto de vista fundamental se realiza un gran esfuerzo en la comprensión de los mecanismos de acoplamiento entre la ferroelectricidad y el magnetismo en estos materiales. Se han abordado distintos procedimientos para la medición del acoplamiento magnetoeléctrico. Los más utilizados consisten en la aplicación de un campo eléctrico alterno y la recolección de la señal magnética a través de modificaciones a magnetómetros comerciales. Los métodos que utilizan una señal alterna son más populares que aquellos que utilizan una señal continua debido a que presentan una mayor sensibilidad [7–11].

Los materiales multiferroicos pueden clasificarse según las fases que presenten: aquellos que presenten una sola fase se denominan intrínsecos, pues el acoplamiento es propio del material; mientras que los que tienen más de una fase, se denominan compuestos (o heteroestructuras) y, en general, se obtienen artificialmente [12].

La ferroelectricidad está estrechamente ligada a la simetría de la estructura cristalina y la conductividad. Para que un material sea ferroeléctrico, su estructura tiene que tener una dirección preferencial que rompa la simetría y genere dos estados de polarización termodinámicamente estables; un material de simetría central no puede tener polarización remanente. Un material ferroeléctrico tiene que ser aislante, dado que, si el material conduce, la polarización remanente se pierde por corrientes de fuga [13, 14]. Los multiferroicos, además de los requisitos impuestos en la simetría y conductividad propios de los materiales ferroeléctricos, necesitan elementos que aporten momentos magnéticos, como la existencia de electrones d o f no apareados. Estas restricciones limitan el número de materiales multiferroicos intrínsecos, que además suelen presentar un acoplamiento magnetoeléctrico débil. Las heteroestructuras multiferróicas artificiales son más flexibles y se pueden obtener aprovechando los distintos mecanismos de acoplamiento magnetoeléctrico que ocurren en la interfase entre fases magnéticas y ferroeléctricas [4].

1.1. Acoplamiento magnetoeléctrico en multiferroicos

Se tienen identificados tres mecanismos de acoplamiento magnetoeléctrico, mediados por: la interacción de intercambio, tensiones y carga. El primer tipo de acoplamiento está presente, fundamentalmente, en los multiferroicos intrínsecos. Mientras que, los acoplamientos magnetoeléctricos mediados por tensiones y/o por cargas se observan básicamente en multiferroicos artificiales [4, 15].

El acoplamiento mediado por la interacción de intercambio, en general, se da en óxidos multiferroicos intrínsecos como el BiFeO_3 . La interacción de intercambio suele darse entre los cationes de los óxidos de metales de transición y mediada por los átomos de oxígeno. El fuerte intercambio indirecto entre iones favorece el alineamiento antiferromagnético de los momentos magnéticos. El acoplamiento de intercambio entre los orbitales p de oxígeno y los orbitales d de los cationes vincula la polarización con el antiferromagnetismo en este caso [4].

El acoplamiento mediado por carga se da en sistemas en los que las propiedades magnéticas están íntimamente vinculadas a la conducción, donde un cambio en las cargas de dopaje genera un cambio magnético. Los multiferroicos, basados en este tipo de interacción, modulan la carga a través del cambio de polarización del ferroeléctrico. Como resultado, se genera una acumulación o drenaje de cargas sobre la interfase que modifica el magnetismo. Este acoplamiento se extiende sólo por unos cuantos nanómetros y los mecanismos que vinculan las cargas con el magnetismo son de distinta naturaleza según el caso [4].

El acoplamiento magnetoeléctrico mediado por tensiones se basa en el comportamiento piezoeléctrico y magnetostrictivo de las fases ferroeléctricas y ferromagnéticas que componen el material. Ante la acción de un campo eléctrico la fase piezoeléctrica genera una tensión sobre la fase magnética por su extensión o contracción. Esta tensión es la responsable del cambio en la magnetización del material. El proceso frente a la acción de un campo magnético es análogo. Este acoplamiento se extiende entre decenas y cientos de nanómetros de material. La condición importante para un acoplamiento magnetoeléctrico fuerte es un buen acoplamiento elástico entre las fases eléctrica y magnética. Algunas formas de aproximarse a cumplir este requerimiento se grafican en la Figura 1.2 y son: (a) la dispersión de nanopartículas ferromagnéticas en una matriz ferroeléctrica, (b) autoensamblado de multiferroicos y (c) multicapas que intercalan ferromagnéticos y ferroeléctricos [4, 16].

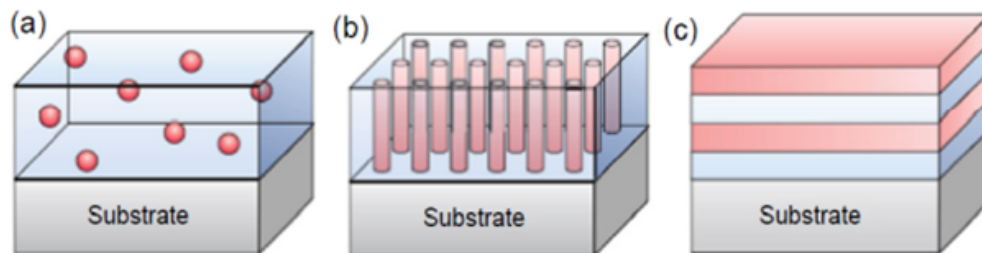


Figura 1.2: Nanoestructuras multiferroicas con buen acoplamiento elástico. (a) Nanopartículas ferromagnéticas en una matriz ferroeléctrica. (b) Nanopilares en una matriz, también denominados autoensamblados. (c) Multicapas que intercalan capas ferroeléctricas y ferromagnéticas [16]

En el caso de la dispersión de nanopartículas magnéticas en una matriz ferroeléctrica (Figura 1.2 a), el acoplamiento magnetoeléctrico se da a través de la superficie de grano permitiendo obtener un multiferroico en bloque con altos coeficientes de acoplamiento. La dispersión de una alta concentración de partículas ferromagnéticas puede incrementar la conductividad del material deteriorando las propiedades ferroeléctricas del mismo. Es por esto que la dificultad en la fabricación de este tipo de multiferroicos consiste en lograr una dispersión adecuada [12]. Los multiferroicos autoensamblados (Figura 1.2 b) se obtienen mediante el depósito simultáneo ambas fases. Por la inmiscibilidad entre diferentes óxidos, tanto la fase eléctrica, como la magnética, crecen epitaxiales y perpendiculares al plano [4]. Las multicapas con un ferroeléctrico y un ferromagnético (Figura 1.2 c) muestran ciertas ventajas frente a los otros sistemas mencionados. La fase magnética queda restringida a una capa, evitando así la conductividad no deseada que caracteriza a los sistemas de nanopartículas y los procedimientos de crecimiento son menos complejos que los multiferroicos autoensamblados.

Además, al tener características estructurales más simples resultan mejores candidatos para comprender los mecanismos de acoplamiento a través del modelado de estos sistemas [4, 16].

1.2. Motivaciones para el estudio de bicapas FePt/BaTiO₃

En este trabajo realizaremos un análisis de las propiedades estructurales y magnéticas de bicapas de FePt/BaTiO₃, donde el FePt es la capa ferromagnética y el BaTiO₃ (BTO) la capa ferroeléctrica. Una primer motivación para el estudio de estas bicapas son las predicciones teóricas para este sistema. A través de simulaciones de primeros principios Lee y coautores [17] predijeron cambios en la anisotropía magnética del FePt inducidos por la polarización del BaTiO₃. La Referencia 17 afirma que la aplicación de un campo eléctrico desplaza el ión de titanio que se hibridiza con el de Fe (Figura 1.3), dando como resultado un acoplamiento magnetoeléctrico mediado por cargas. Esta predicción es uno de los aspectos que hace prometedor el sistema elegido.

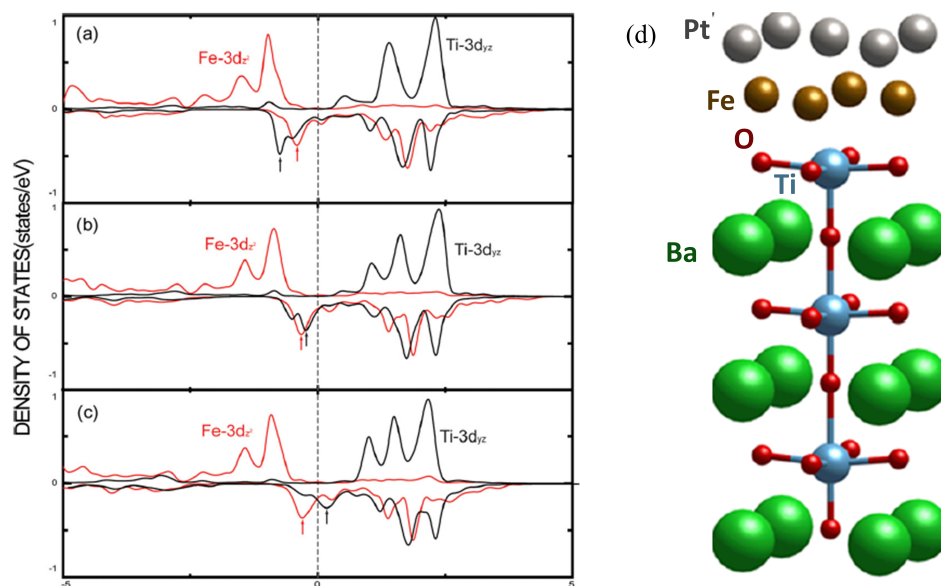


Figura 1.3: Densidad de estados para los diferentes estados de polarización del BTO: (a) polarización positiva, (b) sin polarizar (c) polarización negativa. (d) Esquema de la interfase FePT/BTO [17].

A continuación presentamos las características principales de estos materiales y los antecedentes experimentales de su aplicación en el diseño de multiferroicos artificiales.

1.2.1. Titanato de Bario (BTO)

El titanato de bario fue la primer perovskita ferroeléctrica en ser descubierta [14]. Los cristales ferroeléctricos conocidos hasta ese momento mostraban una estructura mucho más compleja caracterizada por enlaces de hidrógeno que se consideraban esenciales para la ferroelectricidad. De ahí que, durante varios años, el BTO fue uno de los ferroeléctricos más estudiados por la simplicidad de su estructura. Hoy en día continúa

siendo uno los materiales ferroeléctricos más estudiados debido a su notable respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente y su estabilidad química [14, 18].

Las perovskitas ferroeléctricas, como el BTO, deben su nombre al titanato de calcio originalmente conocido como perovskita y son óxidos de la forma ABO_3 , donde A es un metal mono o divalente (Ba^{+2} en el BTO) y B uno tetra o pentavalente (Ti^{+4} en el BTO). La configuración de los átomos en esta estructura está representada en la Figura 1.4 con los átomos de bario en las esquinas y los oxígenos formando un octaedro en torno al átomo de titanio. A temperatura ambiente, la estructura del BTO es de simetría tetragonal, esta simetría es la que da lugar al comportamiento ferroeléctrico, es decir, a dos estados de polarización termodinámicamente estables [14].

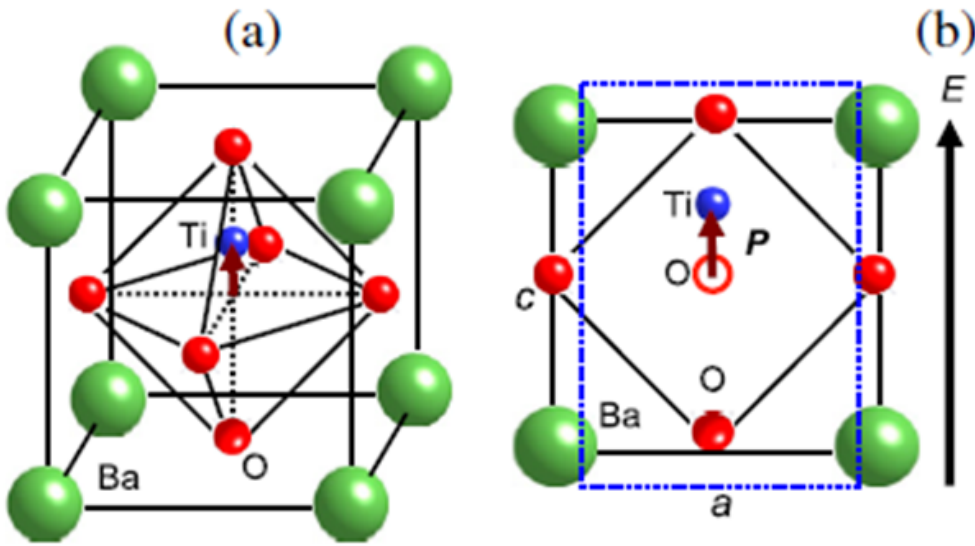


Figura 1.4: (a) Estructura de perovskita del titanato de bario (b) Efecto piezoeléctrico en la estructura del titanato de bario [19]

Además de las propiedades ferroeléctricas, el titanato de bario se caracteriza por ser piezoeléctrico a temperatura ambiente. Es decir, presenta un acoplamiento entre el campo eléctrico aplicado y sus propiedades mecánicas, de tal manera que se genera una deformación del material al aplicar un campo eléctrico. El tipo de deformación del material depende de la polaridad del mismo [14, 20]. Como esquematizamos en la Figura 1.4, el efecto piezoeléctrico del titanato de bario es la distorsión de la red por el desplazamiento del ión de titanio en la dirección paralela al eje c de su estructura tetragonal [19]. Por la simetría de la estructura, este efecto puede cuantificarse con dos coeficientes piezoeléctricos:

$$\frac{c - c_0}{c_0} = d_{33}E \quad (1.2)$$

$$\frac{a - a_0}{a_0} = d_{31}E \quad (1.3)$$

Donde (a_0) y (c_0) son los parámetros de red del titanato de bario en ausencia de campo eléctrico, mientras que a y c son los parámetros de la estructura tetragonal bajo la aplicación de un campo eléctrico E . Los coeficientes piezoeléctricos (d_{33}) y (d_{31})

representan la tasa de distorsión de los ejes c y a respectivamente bajo la acción de un campo eléctrico aplicado en la dirección paralela al eje c . Tazaki y coautores [19] reportan coeficientes de ($d_{33} = 149 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$) y ($d_{13} = 82 \frac{\text{pm}}{\text{V}}$) para monocristales de titanato de bario.

Estructura cristalina y transiciones de fase

En la Figura 1.5 se esquematizan la estructura y las transiciones de fase del titanato de bario con la temperatura. Por encima de los 120 °C de temperatura presenta una fase paraeléctrica debido a que su estructura cristalina tiene una simetría cúbica. En la transición a la fase ferroeléctrica el cristal se hace tetragonal, los octaedros se distorsionan y la celda unidad se extiende en la dirección de desplazamiento del ión [21]. Esto da lugar dos estados que son termodinámicamente estables y que se pueden alternar mediante la aplicación de un campo eléctrico [22].

A temperaturas por debajo de 120 °C, el BTO tiene tres fases ferroeléctricas distintas. Entre los 120 °C y los 5 °C se presenta en fase tetragonal y la polarización espontánea es paralela al eje c . Cuando la temperatura se encuentra por debajo de los 5 °C la simetría es ortorrómbica, pero para la comparación de los parámetros de red con las otras fases se la puede representar como una monoclinica. Finalmente, a temperaturas menores a -90 °C, se presenta en fase romboédrica [14, 21]. La expansión térmica del titanato de bario también se ve afectada por los cambios de fase [18, 23–25]. Como mostramos en la Tabla 1.1 los resultados reportados para el material cerámico presentan una relativa dispersión de datos. Rhodes [25] reportó los coeficientes de expansión térmica de un monocristal de BTO, en sus resultados puede verse que la expansión térmica varía según el eje cristalino. Mientras que Shebanov [26] propuso expresiones analíticas para la expansión de los parámetros de red que reproducimos en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1: Coeficiente de expansión térmica de titanato de bario cerámico expresado en $10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [18, 23, 24]

| | Romboédrica | Ortorrómbica | Tetragonal | Cúbica |
|--------------------------------|-------------|--------------|------------|--------|
| Von Hippel (1950) [18] | | 16 | 19 | 13 |
| Shirane and Takeda (1952) [24] | 5,2 | 4,6 | 6,5 | 9,8 |
| Rao y Mumarji (1997) [23] | 3,4 | 5,85 | 7,55 | 12,88 |

Los efectos de confinamiento y la tensión ejercida por el sustrato afectan a la es-

Tabla 1.2: Expansión térmica de los parámetros de red del titanato de bario monocristalino, donde los parámetros de red están medidos en Åy la temperatura, T en °C [26].

| | |
|---------------------------------|--|
| Romboédrica | $a_R = 4,00758 + 0,1881 \times 10^{-4}T$ |
| Ortorrómbica ("Monoclinica") | $a' = 4,01566 - 0,2569 \times 10^{-4}T$ $c' = 3,99021 + 0,1069 \times 10^{-4}T$ |
| Tetragonal | $a = 3,99153 + 0,6284 \times 10^{-4}T - 0,3443 \times 10^{-7}T^2 + 0,3495 \times 10^{-8}T^3$ $c = 4,03641 - 0,8647 \times 10^{-4}T + 0,9716 \times 10^{-6}T^2 - 0,9753 \times 10^{-8}T^3$ |
| Cúbica | $a = 4,00692 + 0,1537 \times 10^{-4}T + 0,8277 \times 10^{-7}T^2$ |

tructura cristalina de las películas delgadas de titanato de bario. En el caso de películas

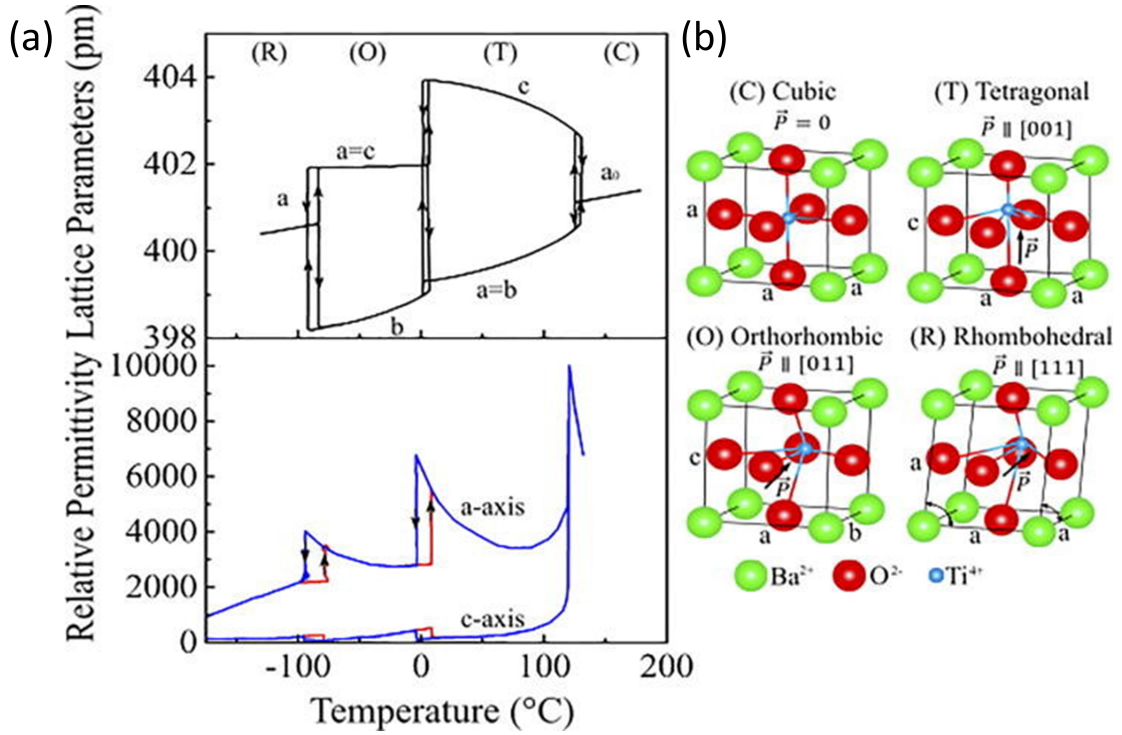


Figura 1.5: (a) Parámetros de red y permitividad eléctrica en función de la temperatura. (b) Cambios en la celda unidad del BTO en las diferentes fases [27].

policristalinas, la distorsión inducida por el tamaño de grano reduce la tetragonalidad de la estructura a temperatura ambiente lo cual lleva a una supresión del efecto ferroeléctrico [28]. En las películas epitaxiales, el sustrato ejerce una tensión biaxial que, dependiendo de la relación entre los parámetros de red del sustrato y la película, puede incrementar o reducir la distorsión tetragonal [28, 29].

Li y coautores [30] predicen la ausencia de transiciones de fase a bajas temperaturas en los films epitaxiales de BTO cuya deformación inducida por el sustrato sea mayor al 1%. Reproducimos el diagrama de fases calculado por los autores en la Figura 1.6. El desajuste de red entre el STO y el BTO es del 2.13%, por tanto, no se esperarían cambios en la simetría en las temperaturas correspondientes a las transiciones de fase. En la literatura encontramos resultados experimentales que corroboran esta afirmación [31, 32]. Terauchi [31] estudia Films de BTO entre 7 y 150nm de espesor entre 15 y 670K mediante DRX y no observa transiciones de fase. Tenne y coautores [32] estudian mediante Espectroscopía Ramman films de 1μm de BTO 5K y 325K. No observan transiciones de fase en este rango, además describen un crecimiento columnar del BTO formando granos de aproximadamente 100nm. Choi y coautores [33] estudian la transición cúbica-tetragonal corroborando mediante resultados experimentales la predicción teórica que sostiene que la temperatura de Curie de los films incrementa debido al anclaje en el sustrato.

Los trabajos realizados por He y coautores [34, 35] ameritan ser mencionados. Este grupo realiza un estudio de la estructura de películas delgadas de distintas perovskitas utilizando una fuente sincrotrón de rayos X. En particular, analizan películas de BTO depositadas sobre CaTiO₃ y MgO. En ambos casos los parámetros de red dentro del plano permanecen anclados al sustrato, de manera que no hay cambios en la simetría de la estructura. Sin embargo, el parámetro de red perpendicular al plano cambia la tasa de expansión en las temperaturas de transición del material masivo.

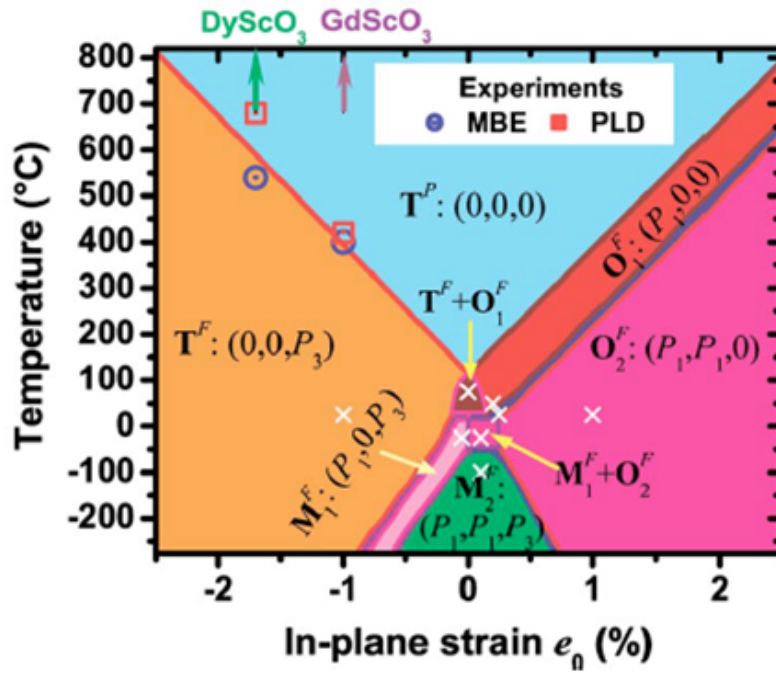


Figura 1.6: Diagrama de fases de películas de BaTiO₃ en función de la temperatura y deformación en el plano del sustrato. Los círculos y cuadrados denotan las temperaturas de transición del ferroeléctrico medidas en películas de BTO depositadas sobre sustratos DyScO₃ y GdScO₃ [30, 33].

El titanato de bario en el diseño de multiferroicos

El BaTiO₃ (BTO) es un material ferroeléctrico a temperatura ambiente con una robusta respuesta piezoeléctrica [14, 19, 36]. Esta propiedad lo hace atractivo para el diseño de materiales y dispositivos magnetoeléctricos mediados por tensiones. Para poder acoplar las fases ferroeléctrica y ferromagnética es necesario un buen acoplamiento elástico entre ellas. La estabilidad química de la interfase y un fuerte contacto mecánico favorecen este acoplamiento. Las tensiones residuales, superficie de los granos, dislocaciones, huecos o vacíos en la interfase tienden a obstaculizar este acoplamiento. De manera que sustratos monocristalinos y películas epitaxiales son ideales para estas aplicaciones [37].

El depósito de películas delgadas magnéticas sobre sustratos monocristalinos de BTO ha mostrado un buen acoplamiento magnetoelástico [38–42]. El BTO presenta transiciones de fase a distintas temperaturas: romboédrica-ortorrómbica a 183K, ortorrómbica-tetragonal a 278K y tetragonal-cúbica a 393K. Los cambios estructurales que tienen lugar en estas transiciones han sido utilizadas para el análisis del acoplamiento magnetoelástico [16, 36]. Estudios de películas epitaxiales de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ depositadas sobre BTO monocristalino indican que la dependencia en temperatura de la resistencia y la magnetización presentan discontinuidades en las transiciones de fase [38, 39]. Vaz y coautores [40] estudiaron el magnetismo de películas epitaxiales de magnetita depositadas sobre sustratos de BTO, observando cómo los cambios en la simetría del sustrato modifican la anisotropía magnética en el plano que presentan las películas. Un efecto análogo fue observado por Moubah y coautores [41], quienes depositan películas de SmCo amorfas sobre BTO monocristalino. Estas películas se caracterizan por presentar una fuerte anisotropía uniaxial en el plano del sustrato. A

partir de la dependencia en temperatura del campo de saturación estiman los cambios en la anisotropía inducidos por las tensiones del sustrato. Sahoo y coautores [42] observaron saltos en la dependencia en temperatura del campo coercitivo de películas policristalinas de Fe depositadas sobre BTO como consecuencia de las tensiones inducidas por las transiciones de fase. Como se ve en los ejemplos mencionados, es posible lograr un buen acoplamiento magnetoelástico utilizando sustratos monocristalinos de BTO, tanto cuando las películas magnéticas son epitaxiales como cuando su estructura es policristalina e incluso amorfa.

Entre los trabajos que utilizan sustratos monocristalinos de BTO como fase ferroeléctrica, destacan aquellos que además de un buen acoplamiento magnetoelástico reportan el control eléctrico del magnetismo. Tal es el caso de Sahoo y coautores [42], quienes logran modificar el campo coercitivo de películas policristalinas de Fe en un 20% mediante la aplicación de un campo eléctrico. En la Figura 1.7 a mostramos la variación del campo coercitivo ante la aplicación de campos eléctricos en el sistema mencionado. Las flechas indican cómo fue variado el campo eléctrico y puede observarse una histéresis que corresponde al comportamiento ferroeléctrico del sustrato. Por otro lado, Alberca y coautores [43] lograron medir el acoplamiento magnetoeléctrico en películas epitaxiales de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ depositadas sobre sustratos de BTO. Observaron un cambio en la magnetización de saturación al aplicar un campo eléctrico sobre el sustrato. El efecto observado se intensifica a temperaturas bajas como se muestra en la Figura 1.7 b y c.

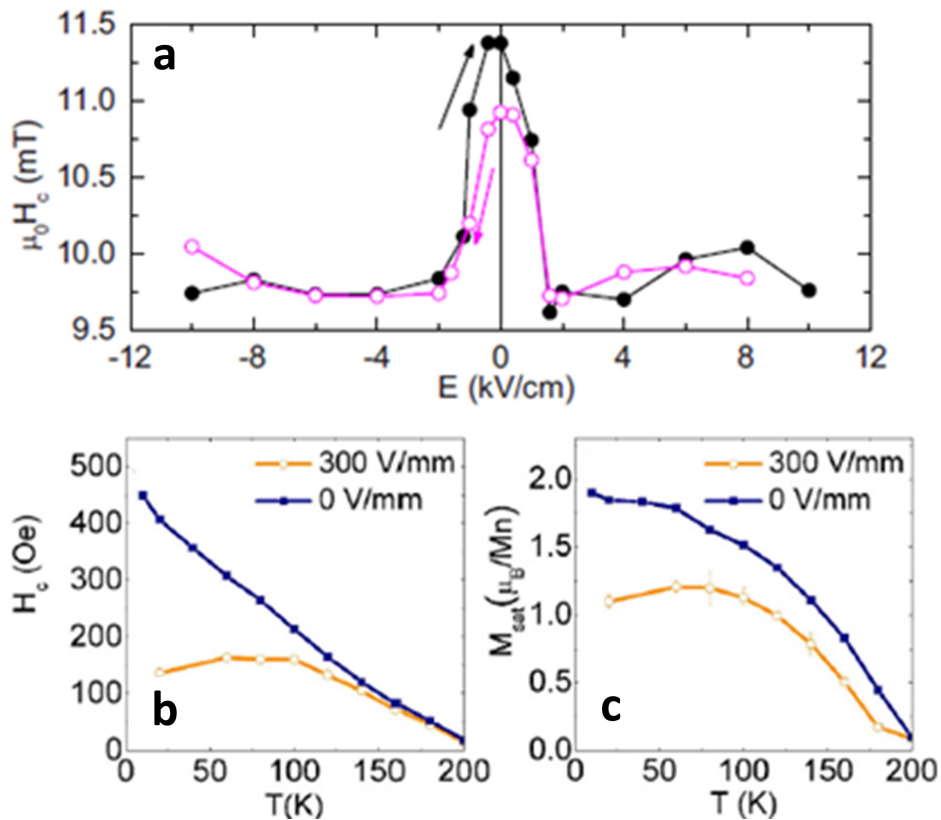


Figura 1.7: (a) Campo coercitivo de una película de Fe depositada sobre un sustrato de BTO en función del campo eléctrico aplicado al sustrato [42]. Dependencia en temperatura del (b) campo coercitivo y (c) magnetización de saturación de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BTO}$ aplicando un campo eléctrico al sustrato [43]

La industria electrónica, basada en semiconductores, no es compatible con el uso de sustratos de BTO. Estos representan un alto costo para la fabricación de dispositivos y la producción a gran escala está optimizada para sustratos de silicio. Es así que se inician los esfuerzos para la obtención de bicapas de estos materiales sobre otros sustratos [12, 29]. El paso de sustratos ferroeléctricos a películas delgadas ferroeléctricas presenta nuevas complicaciones en el diseño de heteroestructuras multiferroicas. La estructura cristalina de la fase ferroeléctrica, el anclaje en el sustrato y la presencia de pérdidas resistivas por defectos pueden disminuir y hasta anular la respuesta ferroeléctrica y piezoeléctrica del material [44–46].

Ziese y coautores [44] fabricaron bicapas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BTO}$ sobre sustratos conductores de $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ y modificaron la magnetorresistencia del Fe_3O_4 variando la corriente que circula por el BTO. Sin embargo, los autores aclaran que el cambio en la magnetorresistencia es similar al observado en sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$, por lo que este podría atribuirse más a las propiedades dieléctricas del BaTiO_3 que a su carácter ferroeléctrico. Chen y coautores [45] depositaron bicapas de $\text{FeNi}/\text{BaTiO}_3$ sobre sustratos de silicio platinizado. Las películas obtenidas presentan una estructura policristalina y una rugosidad que varía entre 5 y 20nm (RMS). Los autores reportaron un cambio en la magnetización cerca de la temperatura de transición tetragonal-cúbica del BTO. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1.8, las muestras no presentan una fuerte respuesta ferroeléctrica y predominan el efecto capacitivo y las pérdidas resistivas [47].

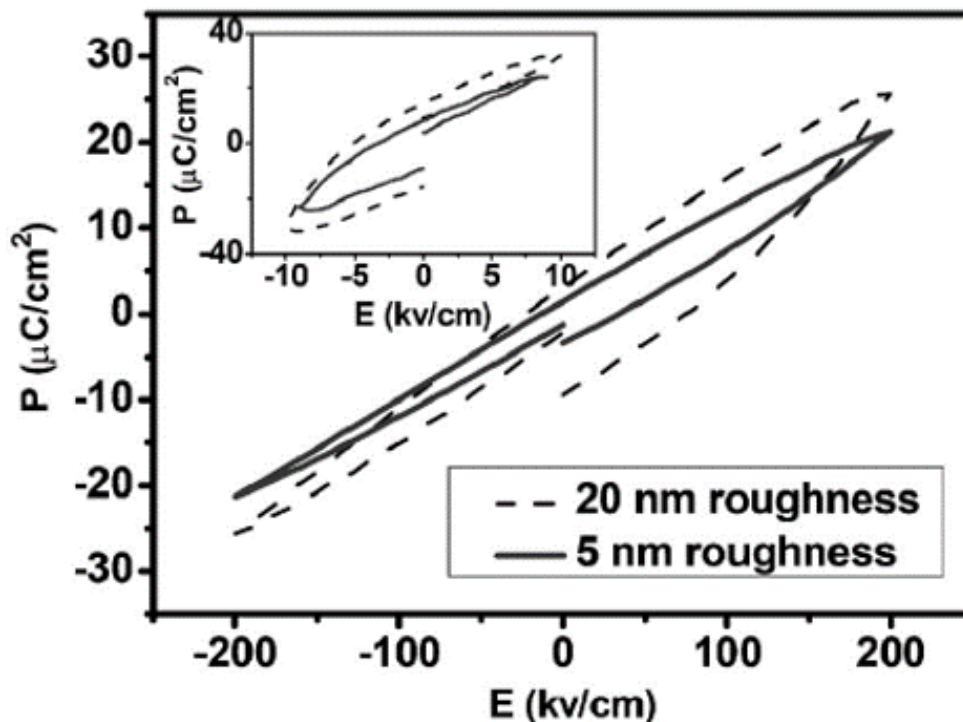


Figura 1.8: Ciclo de polarización en función del campo eléctrico de una bicapa de $\text{FeNi}/\text{BaTiO}_3$. El recuadro corresponde al ciclo recorrido en sentido opuesto [45]

Los trabajos de Zhang [9] y Li y coautores [10] representan un paso adelante en la fabricación de multiferroicos artificiales. En estos trabajos se estudian heteroestructuras epitaxiales de NiFe_2O_4 y $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositadas sobre una capa de BTO. Ambos reportaron la coexistencia de una respuesta ferroeléctrica y ferromagnética fuerte; en la Figura 1.9 a mostramos uno de los ciclos ferroeléctricos reportados. Además, midieron

el acoplamiento magnetoeléctrico aplicando un campo magnético alterno y midiendo el voltaje inducido en la capa ferroeléctrica. (1.9 c).

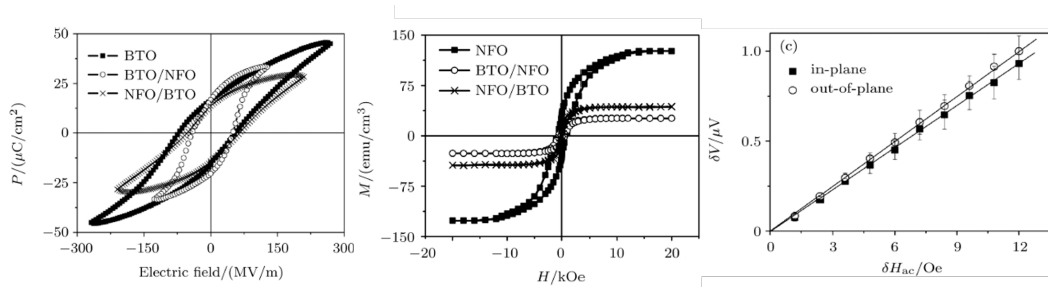


Figura 1.9: (a) polarización en función del campo eléctrico, (b) magnetización en función del campo magnético y (c) acoplamiento magnetoeléctrico del sistema BTO/NFO/STO [9]

Uno de los resultados más prometedores en este tipo de sistemas, lo encontramos en el trabajo de García y coautores [48], quienes fabricaron juntas túnel reemplazando el dieléctrico usual por un ferroeléctrico. La estructura utilizada en este estudio se basa en una tricapa $\text{Fe}(5\text{nm})/\text{BTO}(1\text{nm})/\text{LSMO}(30\text{nm})$, sobre la cual se depositó el electrodo representado en la Figura 1.10. En esta configuración se aplicó un pulso de voltaje que polariza el ferroeléctrico en una dirección y se midieron los cambios de resistividad en función del campo magnético aplicado. Los resultados están representados en la Figura 1.10, donde se puede ver que el cambio en la magnetoresistencia túnel (TMR) es de un 17% a un 3% según la polarización del ferroeléctrico. Este resultado muestra la posibilidad de controlar eléctricamente la polarización del momento magnético y tiene potenciales aplicaciones en el diseño de memorias no volátiles.

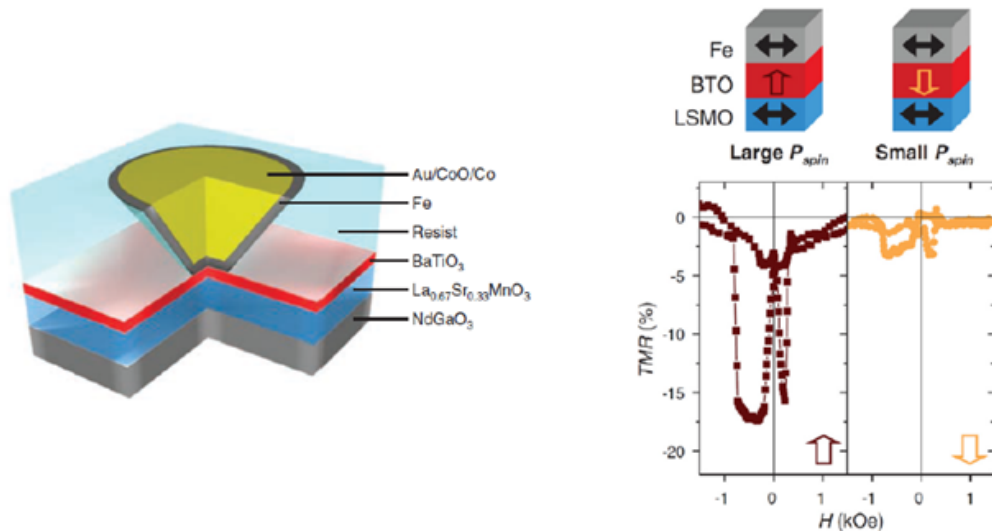


Figura 1.10: (a) Esquema del electrodo utilizado para la junta túnel. (b) Curvas de magnetoresistencia túnel de estructuras Fe/BTO/LSMO a una temperatura de 4.2K y un voltaje de 50mV aplicado para cambiar la polarización del BTO [48]

Como mostramos en los ejemplos anteriores, una estructura epitaxial de la fase ferroeléctrica parece ideal para la fabricación de heteroestructuras multiferroicas debido

a que presentan una robusta respuesta ferroeléctrica. Sin embargo, en el crecimiento epitaxial, la estructura cristalina de la película se ancla a la estructura del sustrato. Este efecto de anclaje puede anular el acoplamiento magnetoeléctrico mediado por tensiones [29, 46]. Radaelli y coautores [46] reportaron experimentalmente la ausencia de acoplamiento magnetoeléctrico en tricapas de Fe(6nm)/BTO(50nm)/LSMO(50nm). En la Figura 1.11 a, se puede ver que la aplicación de campos eléctricos para polarizar el BTO no modifica los ciclos de magnetización en función del campo magnético medidos por MOKE.

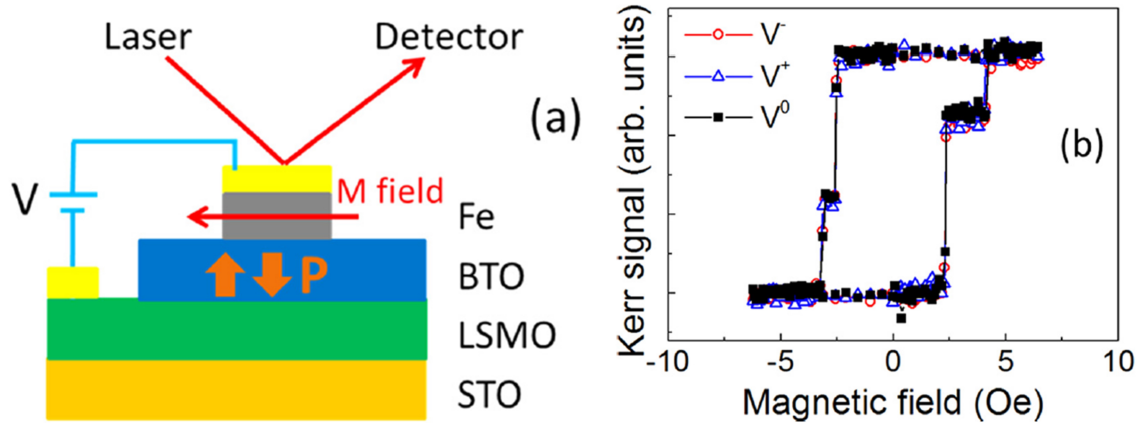


Figura 1.11: (a) Esquema del sistema analizado en la referencia 46(b) Magnetización en función del campo magnético para diferentes campos eléctricos aplicados a la capa ferroeléctrica [46]

Baldrati y coautores [49] modifican la anisotropía magnética de películas amorfas de $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{B}_{0,2}$ depositadas sobre películas epitaxiales de BTO de 100nm. Los autores fabrican microcapacitores (Figura 1.12) diseñados para poder invertir la polaridad del BTO mientras se realizan medidas del efecto magneto-óptico Kerr (MOKE). En los resultados obtenidos de estos experimentos, reportan un cambio de hasta un 60 % en el campo coercitivo. La curva de campo coercitivo de la capa ferromagnética en función del voltaje aplicado sobre el ferroeléctrico presenta una histéresis que el acoplamiento entre la ferroelectricidad del BTO y el magnetismo del $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{B}_{0,2}$ (Figura 1.12).

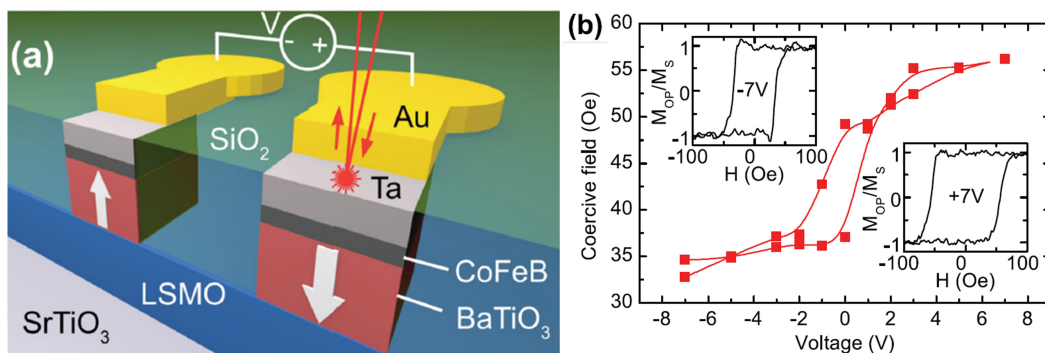


Figura 1.12: (a) Esquema del sistema analizado en la referencia 49. (b) Campo coercitivo en función del voltaje aplicado en la capa ferroeléctrica [49].

1.2.2. FePt

El FePt es un aleación ferromagnética de gran interés tecnológico [45, 50]. La fase químicamente ordenada de simetría tetragonal, denominada $L1_0$ (Figura 1.13), presenta una anisotropía magnetocristalina de hasta $70 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$, uno de los materiales de mayor anisotropía magnética [50, 51]. El tamaño de grano impone un límite al tamaño del bit, hoy la densidad de escritura se encuentra en $1 \frac{\text{Tb}}{\text{in}^2}$ con materiales cuyo tamaño de grano promedio es de 8 nanómetros. Los valores reportados de anisotropía magnética del FePt hacen del mismo uno de los principales candidatos para incrementar la densidad de escritura, pues para esta anisotropía se espera que un tamaño de grano térmicamente estable de 4 nanómetros [51]. Sin embargo, resultados experimentales han demostrado que la reducción del tamaño de grano y el incremento del desorden químico pueden dar lugar a una reducción de la temperatura de Curie y la anisotropía magnética [50, 51]. Se han abordado distintas estrategias para la fabricación de películas delgadas y nanopartículas de FePt en la fase ordenada. Las mismas implican temperaturas de hasta 943 K durante el depósito o la síntesis del material o en tratamientos térmicos posteriores [51–55].

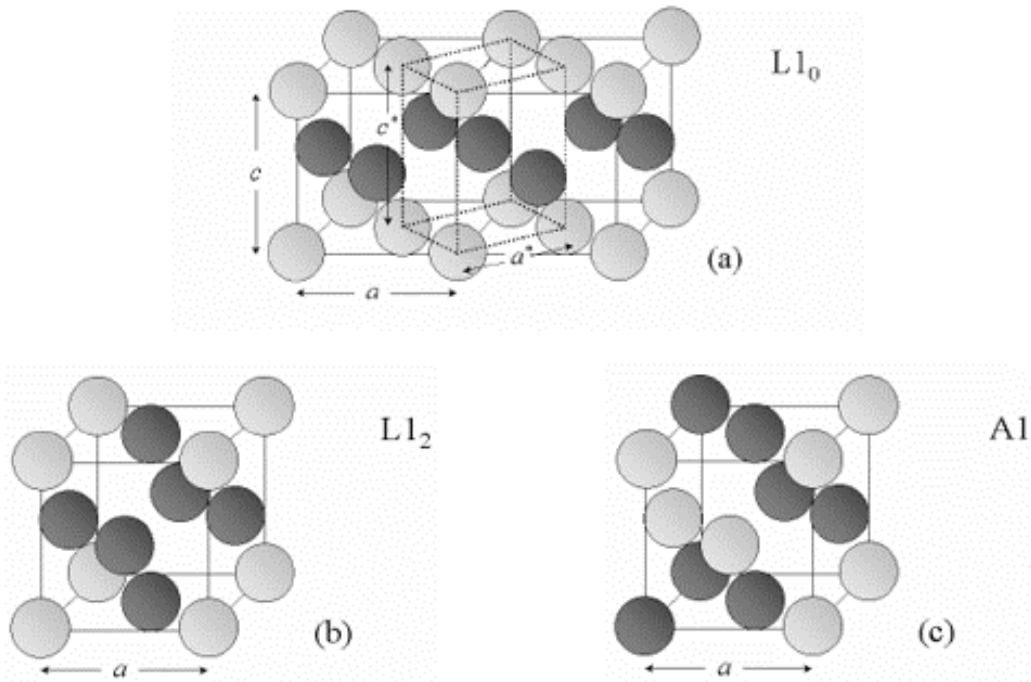


Figura 1.13: Esquema de la estructura cristalina de las distintas aleaciones de FePt. [56]

Las películas delgadas fabricadas a temperatura ambiente cristalizan en una fase desordenada y de simetría cúbica denominada $A1$ (Figura 1.13) [54]. La anisotropía magnética de las películas delgadas de esta fase es un orden de magnitud menor a la de la fase ordenada, razón por la cual ha sido menos estudiada [57, 58]. El factor de calidad reportado para películas delgadas de FePt en fase $A1$ ($Q = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_s^2} \approx 0,32$) es menor a 1, de manera que si bien la magnetización se encuentra principalmente en el plano se observan stripes a partir de un espesor crítico $t_{cr} \approx 30 \text{nm}$ [55, 57]. Esta configuración de dominios, denominada *weak stripes*, se ha estudiado recientemente en otros materiales con el objetivo de comprender la anisotropía rotatable que los mismos presentan y por su potencial aplicación en el diseño de dispositivos basados en ondas

de spin y en la manipulación de texturas magnéticas [57]. En particular, en los films de FePt, se ha observado una dependencia anómala del coercitivo con temperatura vinculada a las tensiones inducidas por la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y la película [59].

Diagrama de fases del FePt en Bulk

Las aleaciones de $Fe_{100-x}Pt_x$ presentan un diagrama de fases en el cual puede verse una importante dependencia entre la concentración atómica, la estructura cristalina y las propiedades magnéticas del $Fe_{100-x}Pt_x$. Como indica el diagrama de la Figura 1.14, las aleaciones de FePt cercanas a la concentración equiatómica ($35 < x < 55$) cristalizan en la estructura $L1_0$ por debajo de los 1300 °C. La aleación cristaliza en la fase A1 por encima de esta temperatura. Cuando la concentración atómica de platino es inferior a 35% o superior al 55% la estructura estable a temperatura ambiente es del tipo $L1_2$ [56].

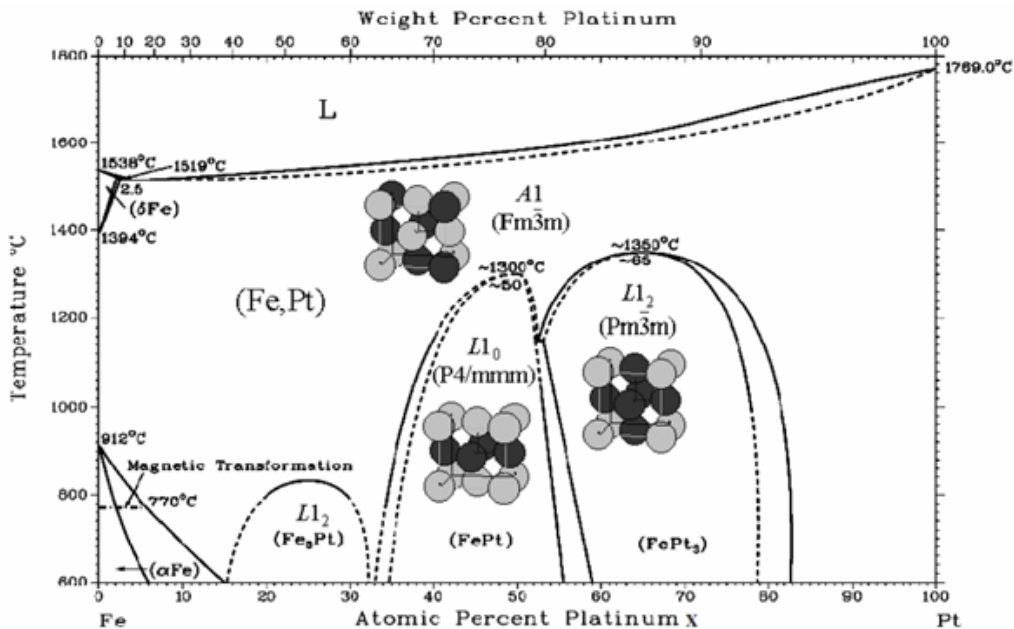


Figura 1.14: Diagrama de fases del FePt en bulk extraído de la referencia [56]

La estructura $L1_2$ es una fcc químicamente ordenada como se muestra en la Figura 1.13 b. Para concentraciones de platino inferiores al 35% la aleación de fase $L1_2$ es ferromagnética a temperatura ambiente y se caracteriza por presentar un valor alto de magnetización de saturación. La temperatura de Curie (temperatura de transición ferromagnético-paramagnético) de esta aleación es de 410K. La aleación rica en platino ($Fe_{100-x}Pt_x$, con $x > 55$) es paramagnética a temperatura ambiente y presenta un orden antiferromagnético por debajo de 160K [56].

La estructura cristalina del FePt a temperatura ambiente ($L1_0$) es una bct químicamente ordenada de parámetros de red $a = 2,7235 \text{ \AA}$, $c = 3,720 \text{ \AA}$ y una tetragonalidad $\frac{c}{a} = 1,36$ [60,61]. Esta estructura también puede describirse utilizando la pseudo celda fct esquematizada en la Figura 1.13, para la cual se han reportado los siguientes parámetros de red: $a = 3,905 \text{ \AA}$; $c = 3,735 \text{ \AA}$ y tetragonalidad $\frac{c}{a} = 0,96$ [53, 56, 62]. Esta fase se caracteriza por presentar valores altos de anisotropía magnetocristalina

que tiene origen en la interacción spin-órbita grande que caracteriza al Pt y la hibridación de los orbitales $5d(Pt) - 3d(Fe)$, que acoplan el momento magnético del spin a la estructura cristalina de simetría tetragonal. De esta manera el eje paralelo al parámetro de red c pasa a ser un eje de fácil magnetización [56]. La temperatura de Curie de esta fase es de 750K, lo cual permite estimar una interacción de intercambio $A_{ex} = 1,34 \times 10^{-6} \frac{\text{erg}}{\text{cm}}$ correspondiente a una temperatura de 0 K [51, 63].

La estructura A1 es termodinámicamente estable por encima de 1300 °C, el ordenamiento del FePt es rápido lo cual dificulta su obtención a temperatura ambiente [63]. Sin embargo, se han abordado distintos caminos para estabilizar esta fase en bulk. Wriths y coautores [64] caracterizan estructural y magnéticamente el material en bulk tras someter la muestra a una temperatura mayor a 1300 °C y enfriarla en agua. Los autores afirman que no ha sido posible suprimir el orden por este medio, sin embargo observan una reducción de la tetragonalidad y miden una temperatura de Curie de 723K, menor a la temperatura de la fase ordenada [65]. Whang y coautores [66] reportaron haber logrado estabilizar la fase A1 enfriando abruptamente la muestra en una solución salina con hielo tras haber sido llevada a 1643K. A partir de su análisis puede estimarse un parámetro de red $a = 3,80 \text{ \AA}$ y verifican el desorden químico del material. Lyubina y coautores [56] estudian pastillas formadas FePt nanocristalino obtenido a través de molido mecánico, reportando un parámetro de red $a = 3,807 \text{ \AA}$ para la estructura desordenada del FePt nanocristalino.

El orden químico de la aleación modifica el entorno local de los átomos: el tipo de átomos que lo rodean y el número de primeros vecinos. Esto modifica la interacción de intercambio y en consecuencia se ha observado una dependencia de la temperatura de Curie del orden químico. La temperatura de Curie reportada para la aleación desordenada (A1) es de 585K a partir de la cual se puede estimar la interacción de intercambio $A_{ex} = 1,09 \times 10^{-6} \frac{\text{erg}}{\text{cm}}$ [51, 56, 63]. La magnetización de saturación, en cambio, es independiente del orden y depende principalmente del contenido de Fe [56].

El FePt en multiferroicos artificiales

El FePt es un material ferromagnético a temperatura ambiente. Las películas de este material en su fase ordenada, se caracterizan por tener una fuerte anisotropía perpendicular al plano del sustrato [51]. Cálculos de primeros principios analizan el efecto de las tensiones y deformaciones en la estructura del material y en su anisotropía magnética [67–69]. Estos trabajos observan una fuerte dependencia entre la tetragonalidad (c/a) de la estructura cristalina y el valor de la anisotropía magnética. En particular, Lukashev y coautores [69] predicen que una tensión biaxial del 1,5 % podría generar un cambio de anisotropía del 21 %. Los autores, además mencionan que los piezoeléctricos tradicionales pueden inducir deformaciones que varían entre 0,1 y 2 %, lo cual hace atractivo el FePt para el control eléctrico de la anisotropía magnética en multiferroicos artificiales.

Trabajos recientes reportaron el control eléctrico del magnetismo en heteroestructuras multiferroicas que utilizan el FePt como capa ferromagnética y como fase ferroeléctrica sustratos monocristalinos de PMN-PT ($0,7\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0,3\text{PbTiO}_3$) [70–74]. Yang y coautores [72, 74] describieron el efecto de la polarización del PMN-PT en las propiedades magnéticas del FePt tras un recocido a distintas temperaturas y variando el espesor de la capa magnética. Los autores observaron un aumento del orden en la capa ferromagnética y una reducción del acoplamiento magnetoeléctrico con

el incremento de la temperatura del recocido. Este trabajo afirma que la coexistencia de fases de FePt (A1 y L1₀) favorece el acoplamiento magnetoeléctrico. En la fase ordenada, debido a la fuerte anisotropía magnética, los cambios inducidos por tensiones no llegan a generar cambios apreciables en las curvas de magnetización. El análisis del acoplamiento magnetoeléctrico en función del espesor de la capa ferromagnética muestra la presencia de dos mecanismos de acoplamiento que coexisten. En las muestras más delgadas (3 nm de FePt) es más relevante el acoplamiento mediado por cargas, mientras que en las muestras más gruesas observan que el efecto predominante es el acoplamiento mediado por tensiones. Leiva y coautores [71] analizaron el acoplamiento con películas de espesores entre 17 y 50 nm. Observaron que el acoplamiento magnetoeléctrico en películas menores a 26 nm es un 20 % menor al acoplamiento de las películas más gruesas lo cuál podría estar vinculado al cambio en la configuración de dominios magnéticos que se da por encima de un espesor crítico.

La revisión detallada en los párrafos anteriores muestra la potencialidad del sistema elegido. La fase desordenada del FePt aparece como la más indicada para lograr un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico debido a sus propiedades magnetostrictivas. La magnitud del acoplamiento depende del espesor y está fuertemente vinculada con la configuración de dominios magnéticos, razón por la cual realizaremos un estudio detallado de la estructura de dominios y los mecanismos de inversión de la magnetización en las películas de FePt. Heteroestructuras con BTO como fase ferroeléctrica han mostrado un fuerte acoplamiento, sin embargo, son pocos los trabajos que han obtenido dicho acoplamiento utilizando películas delgadas ferroeléctricas debido al efecto del sustrato. Qué condiciones tiene que cumplir la capa ferroeléctrica para que el acoplamiento magnetoeléctrico no se vea suprimido es aún una discusión abierta. Por esto, realizaremos un estudio detallado de la estructura cristalina de las películas de BTO con el objetivo de evaluar el efecto de las tensiones inducidas por el sustrato. Finalmente analizaremos el efecto de las tensiones inducidas por la capa ferroeléctrica en el magnetismo del FePt.

Capítulo 2

Dominios magnéticos y mecanismos de inversión de la magnetización

2.1. Interacciones en un material ferromagnético

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por tener una magnetización espontánea en ausencia de campo magnético y su magnetización tiene una respuesta típica en función del campo magnético (Figura 2.1). En esta curva se definen la magnetización remanente, como el valor de la magnetización a campo cero; y el campo coercitivo, como el valor de campo en el cual la magnetización cambia de signo. El origen del ferromagnetismo está asociado a interacciones de intercambio entre momentos magnéticos [37, 75].

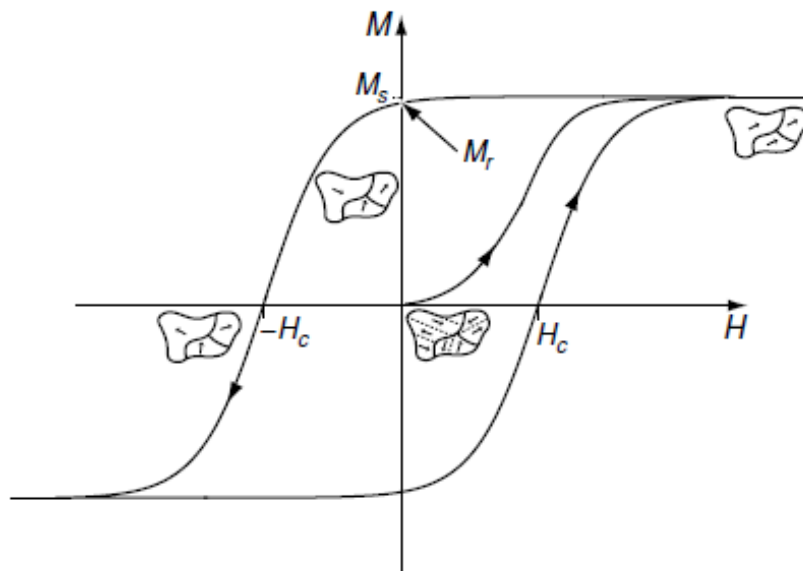


Figura 2.1: Ciclo típico de magnetización vs campo magnético de un material ferromagnético. Se indica el campo coercitivo (H_c), la magnetización de saturación (M_s) y la magnetización remanente (M_r) [75]

La energía de intercambio depende de la orientación relativa de los espines. La energía asociada a esta interacción para dos átomos puede describirse mediante la siguiente expresión [76]:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_1 \cdot S_2 \quad (2.1)$$

Donde J_{ex} es una constante llamada integral de intercambio y S_i es el momento de espín. En los materiales ferromagnéticos, la integral de intercambio es positiva y, en consecuencia, para espines paralelos la energía es mínima [76].

La magnetización de un material, entendida como momento magnético por unidad de volumen, puede describirse como un vector en función de la posición, $\vec{M}(r)$. En este marco, la energía de intercambio puede entenderse como el costo energético de los cambios de la magnetización en el espacio [77]:

$$E_{ex} = A_{ex} \int (\nabla \vec{m}(r))^2 dV \quad (2.2)$$

Donde $\vec{m}(r) = \frac{\vec{M}(r)}{M_s}$ es la magnetización normalizada por la magnetización de saturación y A_{ex} es una constante del material denominada *stiffness* de intercambio. Esta última se relaciona con T_c , la temperatura de Curie (temperatura de transición ferromagnético-paramagnético), y J_{ex} , la constante integral de intercambio a través de la siguiente expresión [63]:

$$A_{ex} \approx \frac{J_{ex}S^2Z_c}{a} \approx \frac{k_B T_c}{2a} \quad (2.3)$$

Donde Z_c es el número de átomos por celda, S el momento magnético, a es el parámetro de red y k_B la constante de Boltzman. A través de la expresión 2.3 es posible estimar la constante de *stiffness* a partir del valor experimental de la temperatura de Curie [63].

Otra contribución a la energía del sistema relevante es la energía de Zeeman, que representa la interacción del material con un campo magnético externo \vec{H}_{ext} . Esta interacción se representa mediante la siguiente expresión [76]:

$$E_{Zeeman} = - \int (\vec{H}_{ext} \cdot \vec{M}) dV \quad (2.4)$$

2.2. Anisotropía magnética

Decimos que un material tiene anisotropía magnética, cuando las propiedades magnéticas del mismo dependen de la dirección en la cuál se miden [76]. Existen distintos factores que pueden dar origen a la anisotropía magnética, detallaremos aquellos que son relevantes para el sistema estudiado.

2.2.1. Anisotropía de forma

La forma del material es uno de los factores que puede imponer una anisotropía magnética como consecuencia de la interacción magnetostática, que está relacionada con el campo desmagnetizante que se forma dentro del propio material ferromagnético. La energía magnetostática, asociada a este campo está dada por [77]:

$$E_{demag} = -\frac{1}{2\mu_0} \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV ; \quad \nabla \cdot \vec{H}_d = \nabla \cdot \vec{M} \quad (2.5)$$

Esta integral es matemáticamente compleja para resolver y sólo tiene solución analítica en algunos casos. En particular, para un elipsoide de magnetización uniforme, el campo desmagnetizante está dado por [77]:

$$\vec{H}_d = -\vec{N}_d \cdot \vec{M} \quad (2.6)$$

Donde \vec{N}_d se define como el tensor desmagnetizante y está determinado por la forma del material ferromagnético. Los elementos de este tensor fueron calculados para los ejes principales de un elipsoide y cumplen con la siguiente relación [76]:

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad (2.7)$$

Esta relación permite estimar rápidamente algunos casos límite:

$$\text{Esfera} : N_a = N_b = N_c = \frac{4\pi}{3} \quad (2.8)$$

$$\text{Película delgada} : N_c = 4\pi, N_a = N_b = 0 \quad (2.9)$$

$$\text{Hilo} : N_a = N_b = 2\pi, N_c = 0 \quad (2.10)$$

Utilizando el tensor de desmagnetizante, la energía magnetostática por unidad de volumen de un material de magnetización uniforme puede escribirse como [77]:

$$e_{demag} = \frac{1}{2} M_s^2 \vec{m} \cdot \vec{N}_d \cdot \vec{m} \quad (2.11)$$

Donde m es la magnetización normalizada, un versor que indica la dirección de la magnetización.

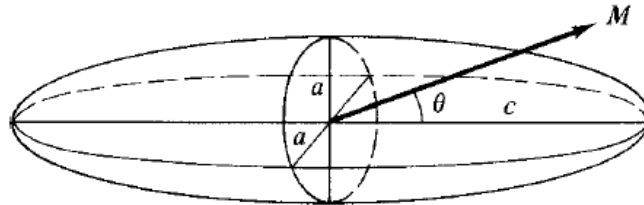


Figura 2.2: Elipsoide de revolución. M es el vector magnetización y θ es el ángulo que forma la magnetización con el eje principal

Para ilustrar el efecto de la forma en la energía magnetostática, tomaremos un elipsoide de revolución en el que la magnetización forme un ángulo θ con el eje principal, como representamos en la Figura 2.2. Evaluando la ecuación 2.11 para este caso, la densidad de energía desmagnetizante será [76]:

$$e_{demag} = K_f \cos^2 \theta, \quad K_f = \frac{1}{2} M_s^2 (N_c - N_a) \quad (2.12)$$

Donde N_a y N_c son los factores desmagnetizantes a lo largo de los ejes principales del elipsoide. K_f es la constante de anisotropía de forma y la definimos de modo que sea positiva cuando a sea un eje fácil. Utilizando el factor desmagnetizante de una película delgada (Ecuación 2.9) obtenemos la anisotropía de forma para dicho caso:

$$K_{f-pd} = 2\pi M_s^2 \quad (2.13)$$

2.2.2. Anisotropía magnetocristalina

La estructura cristalina es otro de los elementos que puede definir una dirección preferencial. La anisotropía magnetocristalina se debe principalmente al acoplamiento espín-órbita. La interacción electrostática de los orbitales que contienen los electrones magnéticos con el potencial creado en el sitio atómico por el resto del cristal tiende a estabilizar un orbital particular y, por la interacción espín-órbita, el momento magnético se alinea en una dirección cristalográfica particular [63]. Por lo general, estructuras tetragonales y hexagonales presentan una anisotropía uniaxial, mientras que materiales de simetría cúbica, presentan una anisotropía cúbica. En estos casos, la contribución a la energía libre estaría dada por:

$$\text{Tetragonal/Hexagonal} : E_{mc} = \int K \text{sen}^2 \theta dV \quad (2.14)$$

$$\text{Cúbica} : E_{mc} = \int K \left(\text{sen}^4 \theta \cos^2 \varphi \text{sen}^2 \varphi + \cos^2 \theta \text{sen}^2 \theta \right) dV \quad (2.15)$$

Donde θ y φ son los ángulos polares de la magnetización y K la constante de anisotropía magnetocristalina.

En el caso de los materiales policristalinos, la distribución de de los ejes cristalinos dará como resultado una anisotropía promedio determinada por la textura cristalina del material [76].

2.2.3. Anisotropía por magnetostricción

Definimos K_{me} como la constante de anisotropía magnetoelástica. Esta constante de anisotropía efectiva describe el efecto magnetostrictivo. La magnetostricción en materiales significa que la aplicación de una tensión altera las propiedades magnéticas [76]. Para el caso de un material isotrópico (por ejemplo, policristalino), el término de energía magnetostrictiva estará descrita por [77]:

$$E_{me} = \int K_{me} \left[(\vec{m} \cdot \vec{d})^2 \right] dV, \quad K_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (2.16)$$

λ_s es la constante de magnetostricción, σ una tensión biaxial y \vec{d} un vector perpendicular al plano en que fue aplicada la tensión. Consideramos σ positiva cuando la tensión es extensiva y negativa para una tensión compresiva.

2.3. Dominios magnéticos y la longitud de intercambio

Se define como dominio magnético a la región del material que posee magnetización uniforme y la frontera entre dos dominios magnéticos se denomina pared de dominio. Las paredes de dominio representan un costo energético debido a la interacción de intercambio y la anisotropía magnética. La formación de dominios minimiza la energía magnetostática, pero representa un costo energético por la formación de paredes de dominio. En consecuencia, la formación de dominios magnéticos será el resultado de la competencia entre la energía de intercambio y la magnetostática. Este razonamiento

permite definir la longitud de intercambio l_{ex} [63]:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A_{ex}}{4\pi M_s^2}} \quad (2.17)$$

Donde A_{ex} y M_s son la constante de *stiffness* y la magnetización de saturación respectivamente. Esta longitud puede interpretarse como la escala más corta en la que la magnetización se puede torcer para minimizar la interacción dipolar [63].

2.4. Inversión de la magnetización en películas delgadas

Los mecanismos de inversión de la magnetización en películas delgadas han sido motivo de investigación durante varias décadas por sus implicaciones en la comprensión de los ciclos de histéresis [78]. El análisis de los mecanismos de inversión de la magnetización y la posibilidad de controlarlos son un aspecto importante para la evaluación y diseño de materiales magnéticos para aplicaciones tecnológicas [79–81]. La relación entre los mecanismos de inversión, la anisotropía magnética y las propiedades de magnetotransporte es, a su vez, un aspecto relevante para el diseño de dispositivos espintrónicos [78, 82, 83].

Los modelos de inversión de la magnetización en películas delgadas se basan en modelos más simplificados como son la rotación coherente de partículas o el desplazamiento de paredes de dominio en cristales infinitos.

A continuación, presentamos una revisión de distintos modelos de inversión de la magnetización en películas delgadas. Veremos que la dependencia del campo coercitivo con el ángulo que forma el campo aplicado con el eje fácil de anisotropía es una de las principales herramientas para identificar el mecanismo de inversión.

2.4.1. Modelos basados en sistemas de partículas

Rotación coherente, el modelo de Stoner-Wohlfarth

Una de las primeras descripciones de la inversión de la magnetización fue desarrollada por Stoner-Wohlfarth en 1948 [84]. El modelo describe la rotación de la magnetización en una partícula monodominio con anisotropía uniaxial. En su propuesta original, Stoner y Wohlfarth plantean que dicha anisotropía es de forma aunque el modelo se aplica a cualquier anisotropía uniaxial independientemente de su origen (magnetocristalina, magnetoelástica, etc) [77].

Para un monodominio de anisotropía uniaxial la densidad de energía libre estará dada por:

$$e_{libre} = -K_u \cos^2(\phi - \theta) - HM_s \cos\phi \quad (2.18)$$

Donde K_u es una constante de anisotropía efectiva uniaxial, ϕ el ángulo entre la magnetización del monodominio y el campo aplicado y θ el ángulo entre el campo aplicado y el eje fácil (Figura 2.3). Es importante destacar que, para el caso de un único monodominio de anisotropía uniaxial, el problema siempre puede reducirse al plano formado por el eje fácil y el campo aplicado.

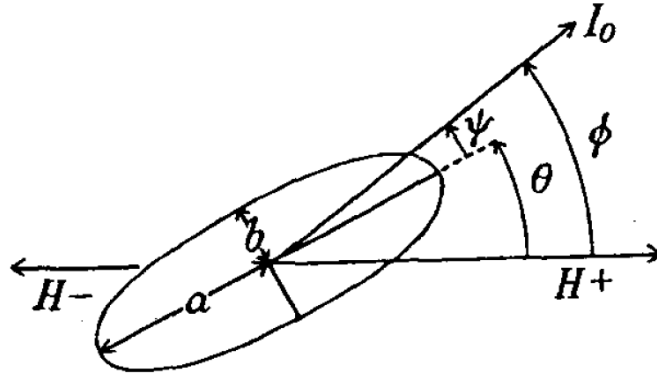


Figura 2.3: Monodominio de anisotropía uniaxial con un campo magnético aplicado en una dirección arbitraria [84].

Se define una energía reducida $\eta = \frac{e_{libre}}{K_u}$ que permite independizar el problema de la saturación y de la anisotropía:

$$\eta = -\frac{1}{2} \cos^2(\phi - \theta) - h \cos \phi, \quad h = \frac{HM_s}{2K_u} \quad (2.19)$$

Resulta útil también definir el campo de anisotropía:

$$H_A = \frac{2K_u}{M_s} \quad (2.20)$$

Considerando que la magnetización normalizada en la dirección del campo magnético está dada por $m = \cos \phi$, es posible obtener la curva de magnetización $m(h)$ que minimiza la energía libre utilizando sus derivadas (Ecuaciones 2.21 y 2.22).

$$\frac{d\eta}{d\phi} = \frac{1}{2} \text{sen} [2(\phi - \theta)] + h \text{sen} \phi \quad (2.21)$$

$$\frac{d^2\eta}{d\phi^2} = \cos [2(\phi - \theta)] + h \cos \phi \quad (2.22)$$

Stoner y Wohlfarth definen el campo crítico (*switching field*) como el campo en el cuál el equilibrio pasa de estable a inestable. Ello implica que para un dado valor de θ , el valor de h que hace que las ecuaciones 2.21 y 2.22 se anulen simultáneamente:

$$h_{sw}(\theta) = \frac{1}{\left(\cos^{\frac{2}{3}}(\theta) + \text{sen}^{\frac{2}{3}}(\theta)\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.23)$$

Es importante remarcar que el campo crítico y el campo coercitivo son magnitudes definidas de manera distinta y que sólo en determinadas condiciones toman el mismo valor [77]. El campo coercitivo está definido como el campo en el cuál la magnetización cambia de signo. La construcción de las curvas de magnetización en función del campo magnético permite obtener la dependencia angular del campo coercitivo:

$$h_c(\theta) = \begin{cases} \frac{1}{\left(\cos^{\frac{2}{3}}(\theta) + \text{sen}^{\frac{2}{3}}(\theta)\right)^{\frac{3}{2}}}, & 0 \leq \theta \leq 45^\circ \\ \frac{1}{2} \text{sen}(2\theta), & 45^\circ < \theta \leq 90^\circ \end{cases} \quad (2.24)$$

Sistema de partículas no interactuantes

El modelo más simple para describir la inversión de la magnetización en una película delgada policristalina considera las cristalitas como partículas monodominio con bordes de grano no magnéticos lo suficientemente anchos como para anular la interacción de intercambio entre cristalitas vecinas [85]. El modelo de Stoner-Wohlfarth puede extenderse fácilmente a un arreglo 2D de partículas magnéticas no interactuantes cuyos ejes de anisotropía están distribuidos al azar. Para esto, bastará con promediar la magnetización para cada campo [84]:

$$\bar{m}(h) = \int_0^{90^\circ} \cos\phi(h) \sin\theta d\theta \quad (2.25)$$

Si el campo magnético se aplica en el plano que contiene a las partículas, el ciclo de magnetización en función del campo magnético es independiente de la dirección en que se aplique. De manera que la remanencia y el campo coercitivo para un arreglo de partículas independientes está dado por:

$$m_r = 0,5 \quad (2.26)$$

$$h_c = 0,479 \quad (2.27)$$

Huang y Judy [86] evaluaron la variación del campo coercitivo con el ángulo Ω que forma el campo aplicado con el plano de la película delgada (Figura 2.4).

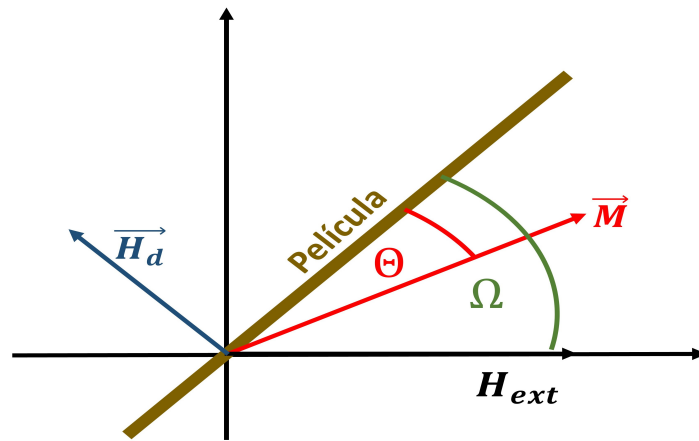


Figura 2.4: Esquema del modelo propuesto por Huang y Judy [86].

Para esto definieron un campo magnético perpendicular al plano de la película que represente el efecto del campo desmagnetizante dado por la expresión:

$$H_d = -4\pi M_s \sin\Theta \quad (2.28)$$

Donde Θ es el ángulo que forma la magnetización con el plano de la muestra. La inclusión del campo desmagnetizante en el término de la energía de Zeeman (Ecuación 2.4) da lugar a un incremento del campo coercitivo cuando Ω se acerca a 90° . En la Figura 2.5, se presentan los resultados de sus cálculos [86]. Esta dependencia del campo coercitivo fue observada más adelante en películas delgadas de CoPtCrB [87]

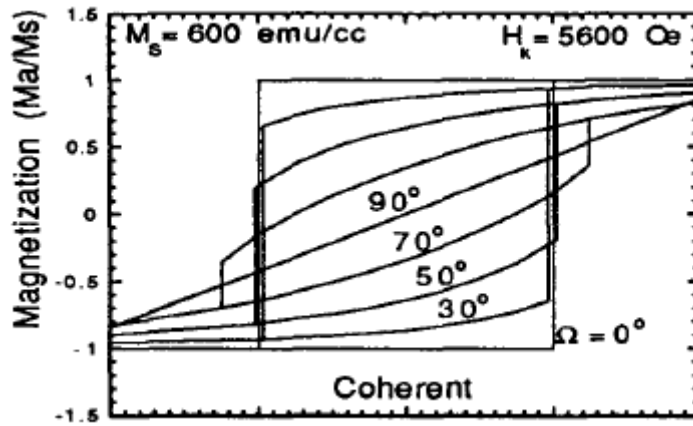


Figura 2.5: Ciclos de magnetización variando el ángulo que forman el campo aplicado y el plano calculados para un film formado por partículas que rotan de manera coherente [86]

Incorporación de la interacción entre partículas

El modelo de Stoner-Wolfarth para un sistema de partículas, asume que la rotación de las partículas es independiente. Oh y Park [88] presentan un análisis más general del modelo de películas delgadas describiéndolas como un arreglo de partículas de Stoner-Wolfarth interactuantes. A través de simulaciones de micromagnetismo varían tanto la interacción dipolar como la interacción de intercambio entre las partículas. Para simular la película delgada definieron cada celda como un grano cristalino y construyeron un arreglo 2D con condiciones periódicas de contorno.

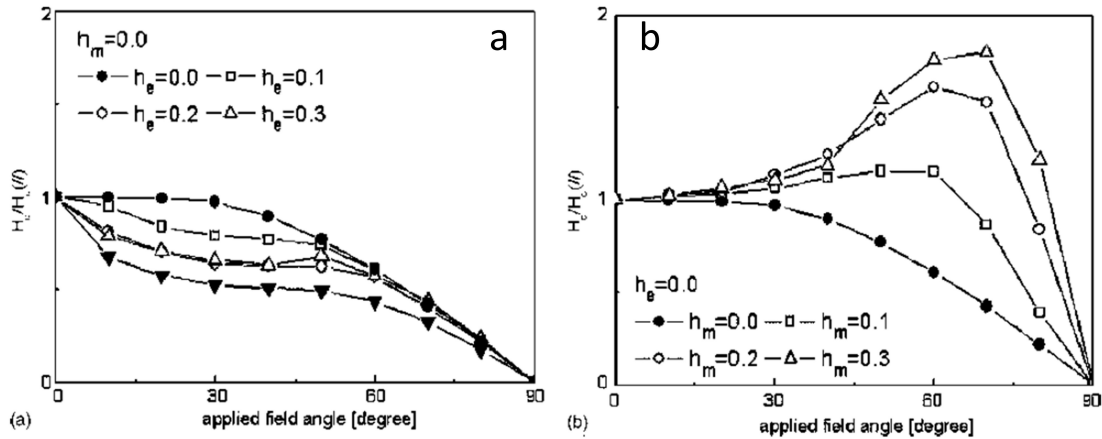


Figura 2.6: Dependencia angular de la coercividad con Ω variando (a) la interacción de intercambio $h_e = \frac{A}{KD^2}$ y (b) la interacción magnetostática $h_m = \frac{M_s^2}{2K}$

El estudio varía el ángulo Ω que forma el campo aplicado con el plano de las partículas (Figura 2.4) para evaluar la dependencia angular del campo coercitivo. Fijando la interacción dipolar entre partículas en cero (Figura 2.6 a), los autores observaron que al aumentar la interacción de intercambio entre las partículas, la dependencia angular se aproxima a la de una partícula individual de Stoner-Wolfarth. Por otro lado, al aumentar la interacción magnetostática entre partículas (Figura 2.6 a), observan la aparición de un máximo cerca al eje difícil. Este máximo se debe a que en una película

delgada el campo desmagnetizante aumenta a lo largo del eje z debido al efecto de forma.

2.4.2. Desplazamiento de paredes de dominio

Analizando resultados experimentales en películas de FeNi con anisotropía uniaxial, Bradley y Prutton [89] encontraron campos coercitivos experimentales menores a los esperados por rotación coherente, indicando que éstos podrían explicarse por el desplazamiento de paredes de dominio. En su análisis, sugieren que el modelo de rotación coherente resulta insuficiente y señalan que la forma de las curvas de magnetización puede explicarse por nucleación y crecimiento de dominios.

La fórmula de Kondorsky

Kondorsky [90] propuso un modelo para la inversión de la magnetización por movimiento de paredes de dominio. Este modelo considera un cristal infinito con una pared de Bloch de 180° anclada que comenzará a moverse cuando la contribución del término de Zeeman supere la energía de pared [91]. Este razonamiento da como resultado la siguiente relación entre el campo coercitivo y el ángulo θ que forma el campo aplicado con el eje fácil:

$$H_c(\theta) = \frac{H_0}{\cos(\theta)} \quad (2.29)$$

Resultados experimentales en monocristales de ortoferritas con anisotropía uniaxial siguen la dependencia angular descrita por esta fórmula [92].

El modelo de dos fases, una generalización de la fórmula de Kondorsky

Una de las dependencias angulares más frecuentes en películas delgadas, es la denominada con *forma de M*. En ésta, el campo coercitivo crece cuando aumenta el ángulo que forma la dirección del campo aplicado con el eje fácil hasta alcanzar un máximo, y presenta el valor mínimo cuando el campo se aplica en la dirección del eje difícil. Algunos trabajos sobre aleaciones de cobalto buscaron explicar esta dependencia angular de la coercitividad a través de la fórmula de Kondorsky. Sin embargo, la comparación de este modelo con los datos experimentales muestra que la fórmula de Kondorsky es insuficiente para explicar la inversión de la magnetización en películas delgadas [93–96].

En 1944 Neel [97] presenta la *teoría de fases*: una descripción fenomenológica de los sistemas en los que la inversión de la magnetización es un proceso combinado de rotación de dominios y movimiento de paredes. En el marco de esta teoría, se denomina *fase* al conjunto de dominios cuya magnetización presenta la misma dirección y sentido. Cada *fase* está definida por la dirección de la magnetización (m_i) y su volumen (ν_i). La magnetización del sistema será el promedio de la magnetización de las *fases* ponderado por el volumen de las mismas:

$$\vec{m} = \sum_i \nu_i \vec{m}_i \quad (2.30)$$

La *teoría de fases* considera sistemas con al menos una dimensión grande, en comparación al tamaño de las paredes de dominio. En estos sistemas el costo energético de la pared de dominio pierde relevancia y la magnetización pasa a estar determinada por

la relación entre los volúmenes de las *fases*. Bajo estas consideraciones la energía libre por unidad de volumen estará dada por:

$$e_{libre} = \sum_i \nu_i g(\vec{m}_i) - M_s \vec{H} \cdot \vec{m} + 2\pi M_s^2 \vec{m} \cdot \vec{N}_d \cdot \vec{m} \quad (2.31)$$

El primer término corresponde a la energía de anisotropía, donde g es una función que describe la anisotropía efectiva. A continuación está el término de la energía de Zeeman. El último término corresponde a la energía desmagnetizante, donde \vec{N}_d es el tensor desmagnetizante. [77].

Suponev y coautores [98] propusieron una generalización de la fórmula de Kondorsky que considere la rotación de multidominios para el caso de una anisotropía uniaxial, utilizando la teoría de fases de Neel [97, 99]. Para el caso de un elipsoide de revolución formado por dos fases, obtuvieron la siguiente relación entre el campo coercitivo y el ángulo que forma el campo con el eje fácil [98].

$$H_c(\Psi) = \frac{H_c(0) \cos(\theta)}{\frac{1}{y} \text{sen}^2(\theta) + \cos^2(\theta)}, y = \frac{N_A + N_x}{N_z} \quad (2.32)$$

Donde N_z , N_x y $N_y (= N_x)$ son los factores desmagnetizantes del elipsoide de revolución sobre sus ejes principales y N_A es el factor desmagnetizante efectivo correspondiente a la anisotropía uniaxial efectiva cuya dirección preferencial es paralela al eje z . El modelo predice $H_c(90^\circ) = 0$, esto es válido para monocristales. Para materiales policristalinos se espera una distribución de aleatoria de ejes de anisotropía, lo que da como resultado $H_c(90^\circ) \neq 0$. También es importante remarcar que para un cristal infinito o cuya dimensión en la dirección del eje fácil es infinita, $N_z = 0$ y por lo tanto el campo coercitivo sigue la fórmula de Kondorsky [98].

Mathews y coautores [78] analizaron la inversión de la magnetización en películas epitaxiales de LSMO sobre sustratos de $NdGaO_3$, mostrando un buen acuerdo entre sus resultados experimentales y la generalización de la fórmula de Kondorsky [98] (Ecuación 2.32), es decir un proceso combinado de rotación y movimiento de paredes de dominio. Boscher y coautores [83] identificaron el mismo mecanismo de inversión para películas de LSMO depositadas sobre sustratos de $SrTiO_3$. En la discusión acerca del origen de la anisotropía, los autores sugieren una anisotropía inducida por los escalones del sustrato.

La inversión de la magnetización en cintas de FeTa fabricadas por litografía óptica también se ha descrito mediante el modelo de dos fases. Han y coautores [100] observaron que el campo coercitivo tiene la dependencia angular pronosticada por la ecuación 2.32. El ángulo correspondiente al máximo campo coercitivo está determinado por la relación entre N_x y N_z , siendo el último el factor desmagnetizante en el eje paralelo a las cintas.

El modelo de dos fases también resulta una buena descripción en la anisotropía inducida mediante cambios en la morfología de la superficie. Tal es el caso del trabajo de Li y coautores [101], donde logran inducir una anisotropía uniaxial en películas de FeCoTa depositadas sobre un sustrato flexible. Aplicando una tensión durante el depósito logran variar la amplitud de las oscilaciones en la superficie. En consecuencia observan un aumento del parámetro $y = \frac{N_A + N_x}{N_z}$ al aumentar la tensión durante el depósito. De manera análoga, Barwall y coautores [102] utilizaron este modelo para analizar el efecto de la temperatura de depósito en la anisotropía inducida en películas de Co_2MnAl depositadas sobre sustratos de silicio.

En esta sección hemos descrito el desarrollo de los distintos modelos de inversión de la magnetización, desde la descripción de partículas pequeñas y cristales infinitos hasta modelos desarrollados específicamente para películas delgadas. En el desarrollo puede verse cómo la dependencia angular del campo coercitivo es una de las principales herramientas para identificar cuál es el mecanismo de inversión.

2.5. Películas ferromagnéticas con dominios de tipo stripe

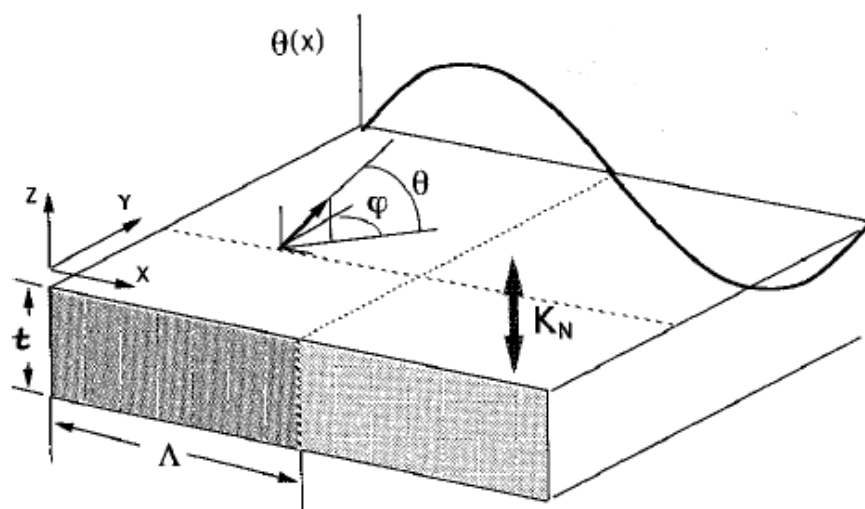


Figura 2.7: Esquema de dominios *weak stripe* [103]

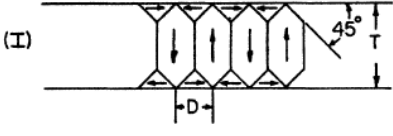
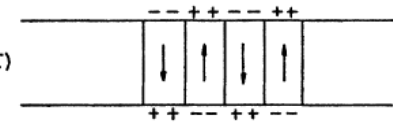
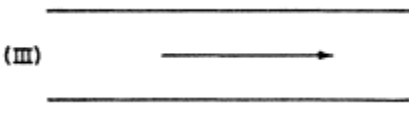
La estructura de dominios tipo *stripe* consiste en la oscilación periódica de la componente perpendicular al plano de la magnetización a lo largo de una dirección en el plano de la muestra (Figura 2.7). Esta estructura de dominios se forma principalmente en películas de aleaciones ferromagnéticas de metales de transición que presentan una anisotropía perpendicular al plano de la muestra. Dicha anisotropía puede ser resultado de tensiones residuales del proceso de fabricación, tensiones del sustrato por la diferencia de coeficientes de expansión térmica, estructura cristalina del material, entre otras posibles causas [104].

La formación de stripes está vinculada con la relación entre la anisotropía de forma (K_d) y la anisotropía perpendicular (K_{PMA}) a la superficie del film, esta relación puede expresarse mediante el factor de calidad $Q = \frac{K_{PMA}}{K_d} = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_s^2}$ [104]. Para valores de $Q > 1$, la formación de *stripes* se da incluso para films muy delgados, se caracterizan por paredes de dominio delgadas y la magnetización dentro de los stripes es totalmente perpendicular al plano. En el caso de films con una anisotropía moderada ($Q < 1$), los *stripes* aparecen a partir de un espesor crítico y presentan variaciones más suaves entre un dominio y otro. Algunos autores denominan *weak stripes* a estos últimos [104].

Un primer intento por describir esta configuración de dominios es dado por Kittel en 1964. En este trabajo Kittel comparó la energía libre por unidad de superficie de tres configuraciones distintas de dominios (Tabla 2.1): (I)Stripes de paredes muy delgadas, (II) stripes con dominios cerrados y (III) la magnetización dentro del plano. Evalúa el modelo propuesto para $Q > 1$ y obtiene que para espesores muy delgados la configuración

de menor energía es la magnetización dentro del plano, mientras que para espesores mayores a un espesor crítico, la configuración más estable sería la de los dominios cerrados (I). El trabajo agrega que, para casos de $Q \gg 1$, la configuración de dominios sería una configuración intermedia entre (I) y (II) [105].

Tabla 2.1: Energía libre por unidad de superficie de las configuraciones de dominios descritas en la referencia [105]

| Configuración de dominios | Energía Libre (Kittel) |
|--|--|
|  | $E_{Libre} = \sigma_W \left(2\sqrt{2} + \frac{(T-D)}{D} \right) + \frac{\rho_a D}{2}$ |
|  | $E_{Libre} = \sigma_W \frac{T}{D} + 1,7M_s^2 D$ |
|  | $E_{libre} = E_a = \rho_A T$ |

Es importante aclarar que el modelo de Kittel sólo considera stripes verticales, tanto en la configuración I, como en la configuración II. De manera que sólo habría remanencia en el plano en la configuración sin stripes. Esta descripción es adecuada para casos de $Q > 1$, pero resulta insuficiente para los films con *weak stripes*, que tienen remanencia en el plano [104].

En 1966 Murayama [106] desarrolló el caso $Q = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_s^2} < 1$, para esto propone la variación de los ángulos polar y azimutal en el plano x-z (Figura 2.7) y encontró una solución a través de principios variacionales y la linealización de la ecuación resultante. La solución es válida cerca del espesor crítico. La principal conclusión del trabajo es la relación entre el espesor d y el semiperiodo de los stripes $\frac{\lambda}{2}$ [106]:

$$\frac{\lambda}{2} \approx \sqrt{\frac{2d}{M_s}} \left\{ \frac{\pi A_{ex}}{2K_{PMA}} \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (2.33)$$

Donde, como definimos anteriormente, M_s , A_{ex} y K_{PMA} son la magnetización de saturación, la constante de *stiffness* y la anisotropía magnética perpendicular al plano, respectivamente.

En 2015 Fin y co-autores incorporaron al análisis experimental de los films con dominios de tipo stripes la observación de los dominios magnéticos en el plano a través de XRMS [107]. Esto sumó información para la discusión acerca de los modelos de cálculo de energía libre que proponen distintas configuraciones de dominios magnéticos [103, 105, 106, 108]. Los autores observaron la presencia de magnetización en el plano, tanto paralela a los stripes como perpendicular a los mismos. La presencia de una magnetización en el plano perpendicular a los stripes sugiere una configuración de dominios cerrados. Dominios cerrados implicarían que el periodo de la magnetización

en el plano sea la mitad del periodo de los stripes. Sin embargo, en los resultados experimentales observan un periodo igual al periodo de los stripes. Para explicar esto propusieron un corrimiento vertical de los centros de los dominios cerrados (Figura 2.8).

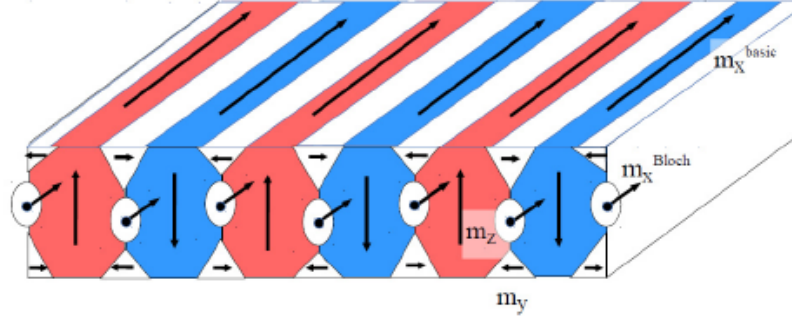


Figura 2.8: Esquema de configuración de dominios propuesto en la Ref. [107]

2.5.1. Anisotropía rotable

Decimos que un sistema presenta anisotropía rotable cuando es posible definir una dirección preferencial mediante la aplicación de un campo magnético [104]. Esta anisotropía es una de las características particulares de las películas delgadas con dominios de tipo *stripe*. La contribución a la densidad de energía libre y el campo de rotación asociado pueden definirse de la siguiente manera [103, 104]:

$$E_{ROT} = K_{ROT} \sin^2 \varphi \quad (2.34)$$

$$H_{ROT} = \frac{2K_{ROT}}{M_y} \quad (2.35)$$

Donde K_{ROT} es la constante de anisotropía rotable y M_y es la magnetización promedio en la dirección de paralela a los *stripes*.

En 1963 el fenómeno de la anisotropía rotable fue observado experimentalmente. Por un lado, Spain [109] observó en los dominios magnéticos de films de Permalloy que era necesario aplicar un campo mínimo para modificar la dirección de los stripes, es decir, una anisotropía definida por la dirección en la cual la muestra fue saturada. Esta anisotropía se denominó anisotropía rotable. Por otro, Lehrer [110] reportó una dependencia senoidal del torque en función del ángulo, donde el ángulo correspondiente al mínimo se modifica con la dirección de saturación de la muestra. Además, observó una histéresis en la dependencia angular del torque que atribuyó a la anisotropía rotable. En dicho trabajo, el autor muestra que el efecto de la anisotropía rotable disminuye en la medida en que el campo aplicado se acerca al campo de saturación, lo cual sugiere la relación entre dicha anisotropía y la configuración de dominios de tipo *stripe*. Además menciona que el efecto de la anisotropía depende del coeficiente de magnetostricción de los films. En 1965, Sugita y Fujiwara [111] evaluaron la relajación de films de FeNi mediante la aplicación de un campo magnético alterno transversal a la dirección en la cual la muestra fue saturada. Estudiaron los dominios magnéticos para distintas intensidades y tiempos de aplicación del campo concluyendo que es necesario un campo mínimo (H_{ROT}) para rotar los stripes, y un proceso de nucleación y reordenamiento de dominios.

Entre los primeros esfuerzos por explicar el fenómeno de la anisotropía rotable está el modelo propuesto por Fujiwara y coautores [108] que da una descripción cualitativa del origen de la anisotropía rotable. Este modelo plantea que el momento magnético dentro de los stripes tiene una componente no nula en el plano, como se esquematiza en la Figura 2.7, y que las paredes entre stripes están fijas. Proponen dos escenarios posibles para la rotación de los momentos: (1) Que los momentos roten alrededor del eje z formando un ángulo fijo φ_0 con el eje y (Figura 2.7), lo que representa un incremento en la energía magnetostática por la formación de polos en las paredes, (2) Que los momentos roten alrededor del eje y (Figura 2.7), donde el incremento en la energía libre se dará en el término de intercambio.

Alvarez-Prado y co-autores [103] estudiaron la configuración micromagnética midiendo la susceptibilidad transversal en films de Fe_x y Si_{1-x} y multicapas Fe_x y $\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$. Para dicho análisis, a partir de la descomposición en polares del perfil de magnetización, proponen una variación periódica del ángulo polar en la dirección x.

El trabajo menciona que, tras evaluar distintos perfiles para $\theta(x)$, encuentran que $\theta(x) = \theta_0 \text{sen}\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)$ es el perfil que mejor se adapta a los resultados experimentales. Siguiendo el mismo razonamiento que Fujiwara [108] dos posibles contribuciones energéticas que podrían dar origen a la anisotropía rotable y deduce a partir del modelo propuesto expresiones para el campo magnético necesario para rotar los stripes.

En el caso de la energía demagnetizante, propone que ante la aplicación de un campo, los momentos rotan un ángulo φ_0 de manera tal que $\nabla \cdot M \neq 0$. Es decir, se forman polos libres que dan una contribución no nula de carga magnética en volumen [103]:

$$H_{ROT-FPD} \approx 8M_S \frac{J_2^2(\theta)}{J_0(\theta_0)} \left(\pi - \frac{\lambda}{2t} \left[1 - e^{-\frac{2t\pi}{\lambda}} \right] \right) \quad (2.36)$$

Donde J_0 y J_2 son las funciones de Bessel, λ es el periodo de los *stripes*, t es el espesor y M_s es la magnetización de saturación.

En cambio, en el caso en que el origen de la anisotropía fuese la energía de intercambio, ante la aplicación de un campo transversal, los momentos se acomodan garantizando que $\nabla \cdot M = 0$. Esta imposición significa: $\cos\theta(x)\varphi(x) = cte = \varphi_m$. En este caso aparece una contribución extra en la energía de intercambio que da lugar a una anisotropía rotacional con el siguiente campo:

$$H_{ROT-EX} = \frac{2A_{ex}J_0(\theta_0)}{M_S} \frac{\pi^2\theta_0^2}{\lambda^3} \int_0^\lambda \cos^2\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \tan^2\left[\theta_0 \sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)\right] dx \quad (2.37)$$

De esta manera, Álvarez-Prado y coautores presentan la posibilidad de contrastar resultados experimentales con el modelo micromagnético propuesto e identificar el efecto en la estructura de dominios de la aplicación de un campo magnético transversal a los *stripes*.

En este capítulo, hemos dado un panorama de distintas configuraciones de dominios y mecanismos de inversión de la magnetización presentes en películas delgadas. Estos modelos serán utilizados para el análisis de los resultados experimentales.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas durante la realización de esta tesis.

3.1. Técnicas de fabricación de películas delgadas

Un material forma una película delgada cuando una de sus dimensiones (espesor) es mucho menor que las otras dos. El espesor de las películas delgadas suele ir desde unas cuantas capas atómicas hasta las decenas de nanómetros y para formarse requieren de una base de espesor mucho mayor que se denomina sustrato. Dependiendo de las condiciones de fabricación y las características del sustrato, el crecimiento de las películas puede ser: amorfo, cuando los átomos que lo conforman no se presentan en un arreglo periódico o éste pierde periodicidad por distorsiones; policristalino, cuando está formado por granos o cristalitas de orientación cristalográfica aleatoria; texturado, cuando una de las orientaciones cristalográficas predomina frente a las otras que componen la película; y epitaxial, cuando la película crece orientada en una dirección cristalina de manera que exista una correlación cristalográfica entre la película y el sustrato [112–114]. Existe una gran variedad de técnicas para la fabricación de películas delgadas. En esta tesis se utilizaron muestras fabricadas por *sputtering* y por ablación de láser pulsado. A continuación se presenta una descripción de dichas técnicas.

3.1.1. Crecimiento de películas delgadas por *sputtering*

El crecimiento de películas delgadas por *sputtering* es uno de los más utilizados para aleaciones metálicas. Esta técnica se basa en la transferencia de momento por iones energéticos, usualmente de Ar^+ , para arrancar material de un blanco masivo al sustrato sobre el que se va a depositar la película. La técnica más simple es la conocida como sputtering DC, en la cual se establece una diferencia de potencial entre un blanco metálico (cátodo) y el sustrato (ánodo). Esta diferencia de potencial acelera los iones de Ar^+ hacia el blanco metálico estableciendo una corriente. De esta forma se genera un plasma de iones de argón que golpea el blanco con energía suficiente para arrancar y transferir parte de su energía a los átomos de la superficie. Estos salen en dirección al sustrato y se adhieren a él. La presión en la cámara debe ser ajustada para que los iones dispersados sufran algunas colisiones antes de llegar al sustrato. Si no lo hacen, es posible que lleguen con energía suficiente para arrancar átomos ya depositados en la película. Por otro lado, si sufren demasiadas colisiones tienen poca movilidad al llegar

a la superficie de la película en crecimiento, pudiendo resultar en baja adhesión con el sustrato y una superficie rugosa [63].

Una forma de aumentar la eficiencia de depósito es a través de lo que se conoce como *magnetron sputtering DC*. En este caso, el equipo cuenta con imanes permanentes que generan campos magnéticos perpendiculares obligando a los electrones a describir trayectorias helicoidales, aumentando así las probabilidades de colisionar con los átomos de gas ionizando más átomos de argón.

Las películas delgadas estudiadas en esta tesis fueron fabricadas el equipo de *sputtering DC/RF* del Laboratorio de Resonancias Magnéticas situado en el Centro Atómico Bariloche en colaboración con Javier Gomez, Alejandro Butera y Martín Sirena.

3.1.2. Crecimiento de películas delgadas por ablación láser

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD) se basa en el impacto de un pulso de láser de alta potencia sobre un blanco de alta densidad que produce la ablación del material en la superficie y la formación de un plasma del material ionizado. El plasma está compuesto por átomos, moléculas, iones y electrones de alta energía que salen del blanco formando una pluma para depositarse sobre el sustrato (ver esquema en la Figura 3.1) [112, 115]. Esta técnica presenta ventajas que la hacen ideal para la fabricación de óxidos. Permite un depósito congruente, es decir, que las películas obtenidas tienen la misma estequiometría que el blanco y, además, éste puede realizarse en presencia de gases reactivos, en particular oxígeno. De esta manera, los elementos de la pluma reaccionan con las moléculas del gas formando compuestos simples (óxidos, nitruros) [112].

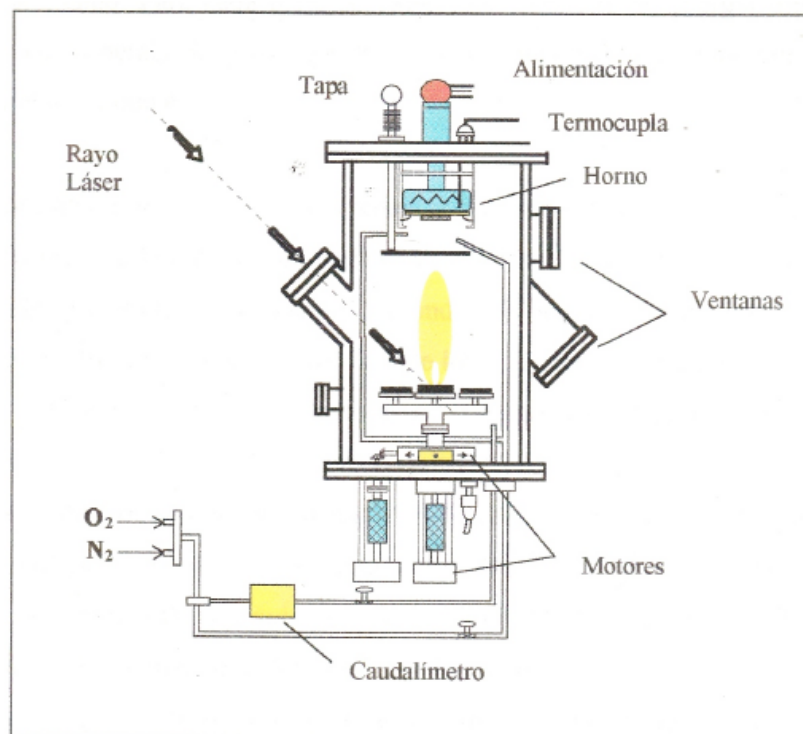


Figura 3.1: Esquema del sistema de crecimiento de películas por ablación de láser pulsado (PLD) [112]

El sistema consiste en un láser pulsado de alta potencia como fuente de energía para

la ablación del material. El blanco y el sustrato se encuentran dentro de una cámara de vacío. El sustrato se fija con pintura de plata en una plancha y frente a esta se encuentra el blanco. Para poder garantizar altas temperaturas en el sustrato, se controla la temperatura de la plancha con un calentador monitoreado por una termocupla. La temperatura señalada por la termocupla es mayor que la temperatura del sustrato y la diferencia puede llegar incluso a 50 °C [112]. Entre la salida del haz del láser y su llegada a la cámara de depósito se ubican lentes y espejos con el fin de focalizar el haz. Variando la posición de las lentes se puede modificar el área de impacto del haz sobre el blanco [112].

El crecimiento epitaxial de películas delgadas por ablación láser requiere de un proceso de optimización de los parámetros de crecimiento. Los parámetros relevantes para el depósito son: fluencia, presión de oxígeno, temperatura del sustrato y distancia blanco sustrato.

La fluencia es densidad de energía del haz y puede modificarse variando la potencia del láser o el tamaño del área de impacto sobre el blanco. Para cada material existe una densidad de energía umbral (en general mayor a $0,8J/cm^2$) a partir de la cual se obtiene películas con la misma estequiometría que el blanco. La eficiencia con que el blanco absorbe energía del láser depende de la longitud de onda del láser [112].

El uso de oxígeno como gas de fondo es común en el crecimiento de óxidos dado que permite generar un ambiente oxidante que favorezca la correcta estequiometría de la película. Esto evita la pérdida de oxígeno que puede darse durante el crecimiento, y la estabilización de las fases cristalinas deseadas a la temperatura de crecimiento [112].

La temperatura del sustrato juega un rol importante en la estructura cristalina y la estequiometría de la película. En general, es necesario utilizar temperaturas altas para obtener películas epitaxiales o texturadas. El rango de temperaturas utilizado usualmente para el crecimiento de películas por ablación láser está entre 500°C y 800°C para la mayoría de los materiales [112].

La elección de la distancia blanco-sustrato depende, en gran medida, de la longitud de la pluma. Cuando la longitud de la pluma es menor que la distancia blanco-sustrato, las partículas que forman la pluma coalescen durante el vuelo generando la formación de partículas micrométricas sobre la superficie y una adhesión pobre de la película al sustrato. La longitud de la pluma depende de la presión del gas de fondo, de la fluencia y de la morfología del blanco [112].

Las muestras fabricadas por la técnica de láser pulsado se realizaron en el Laboratorio de Ablación Láser del Centro Atómico Constituyentes.

3.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) fue utilizada para estudiar la estructura cristalina de las muestras y las tensiones inducidas por el sustrato.

Al incidir sobre un cristal con un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ , el haz es difractado como se muestra en la Figura 3.2. En el esquema, representamos los vectores de onda del haz incidente (\vec{K}_0) y el haz difractado (\vec{K}), lo que permiten definir el vector de scattering [116]:

$$\vec{Q} = \vec{K} - \vec{K}_0, \quad |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3.1)$$

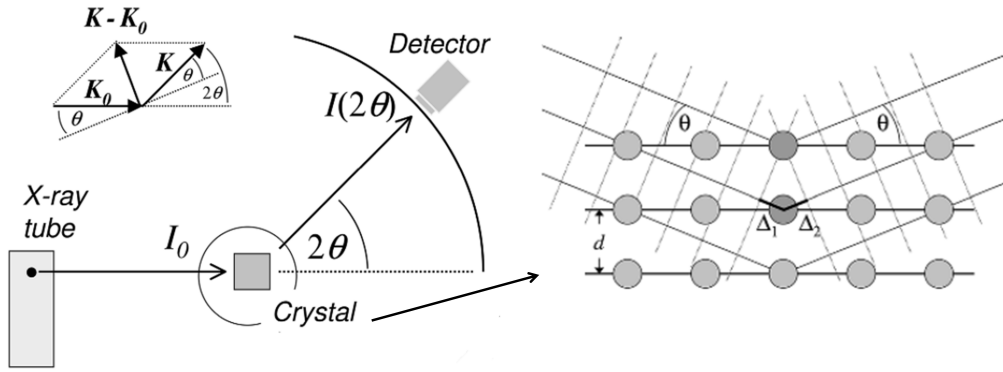


Figura 3.2: Esquema de la difracción de rayos X producida en un cristal. \vec{K}_0 y \vec{K} son los vectores de onda del haz de rayos X y d la distancia entre planos cristalinos [116].

Según la condición de Laue, los máximos de difracción se darán cuando el vector de scattering sea un vector del espacio recíproco de la red cristalina. Una condición equivalente para los máximos es la Ley de Bragg [117]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.2)$$

donde θ es el ángulo que forma el haz incidente con los planos cristalinos difractados, λ la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} la distancia entre planos cristalinos con índice de Miller hkl y n un número entero que determina el orden de difracción [116].

3.2.1. El barrido $\theta/2\theta$

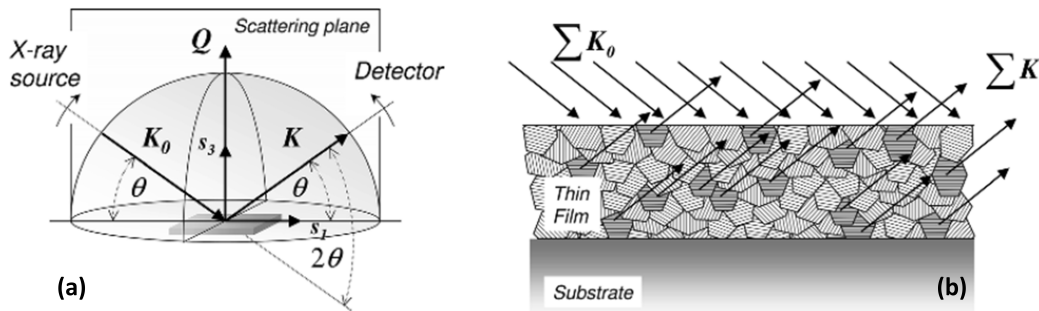


Figura 3.3: Esquema de la geometría de difracción de rayos X $\theta/2\theta$. Difracción $\theta/2\theta$ en una película policristalina [116].

Esta geometría es una de las más utilizadas para la difracción de películas delgadas, polvos y materiales policristalinos. En la Figura 3.3 presentamos un esquema de esta geometría que consiste en garantizar que el ángulo θ_i que forma el haz incidente con el plano de la muestra sea el mismo que forma el haz difractado θ_d . En la práctica, la fuente de rayos X esta fija y la condición $\theta_i = \theta_d$ se logra rotando la muestra un ángulo θ y el detector un ángulo 2θ , de ahí el nombre de la geometría. Como se muestra en la figura, el vector de scattering es perpendicular al plano de la muestra y, en consecuencia, solamente estarán en condición de difracción los planos cristalinos paralelos al plano del sustrato.

En el caso de películas policristalinas, sólo difractarán aquellas cristalitas cuyos planos cristalinos cumplan con la condición mencionada, como se muestra en

la Figura 3.3 b. El tamaño promedio de las cristalitas difractadas puede estimarse utilizando la fórmula de Scherrer [117]:

$$D = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.3)$$

Donde D es el tamaño de cristalita, λ la longitud de onda del haz de rayos X, B el ancho del pico de difracción y θ el ángulo correspondiente a la reflexión de Bragg.

3.2.2. Difracción de rayos X por incidencia rasante

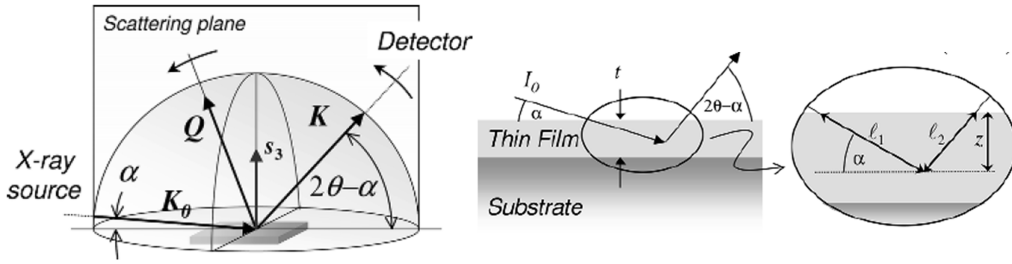


Figura 3.4: Esquema de la geometría de difracción de rayos X por incidencia rasante [116].

La difracción por incidencia rasante es una geometría desarrollada específicamente para películas delgadas policristalinas. En este experimento, se mantiene fijo el ángulo α que forman el haz incidente y el plano de la muestra (Figura 3.4). En consecuencia, el vector de scattering varía durante el barrido y el ángulo ψ_p que forman los planos difractados con el plano del sustrato varía con θ [116]:

$$\psi_p = \theta - \alpha \quad (3.4)$$

Esta geometría permite evitar los picos del sustrato que muchas veces obstaculizan el análisis de las reflexiones de la película. Para $\alpha \gg \theta$, es posible fijar un valor de α que haga que la profundidad de la penetración del haz de rayos X (z en la Figura 3.4) sea menor al espesor de la película, evitando así la difracción del sustrato [116]. En particular, cuando el sustrato es monocristalino, existe un amplio rango de valores de α para los cuales el sustrato no difracta. Esto permite evitar los picos de difracción del sustrato incluso cuando z es mayor al espesor de la película, es decir aunque el haz de rayos X llegue al sustrato.

3.2.3. Análisis de tensiones en películas policristalinas

En la Figura 3.5 representamos las coordenadas polares del vector de scattering en relación al sistema de referencia de la muestra, estas determinan la familia de planos que se medirá en el experimento de difracción. Definiremos ε_{ψ_p} como la deformación de los planos que forman un ángulo ψ_p con el plano, esta deformación puede calcularse mediante la siguiente expresión [116]:

$$\varepsilon_{\psi_p} = \frac{d_{\psi_p} - d_0}{d_0} \quad (3.5)$$

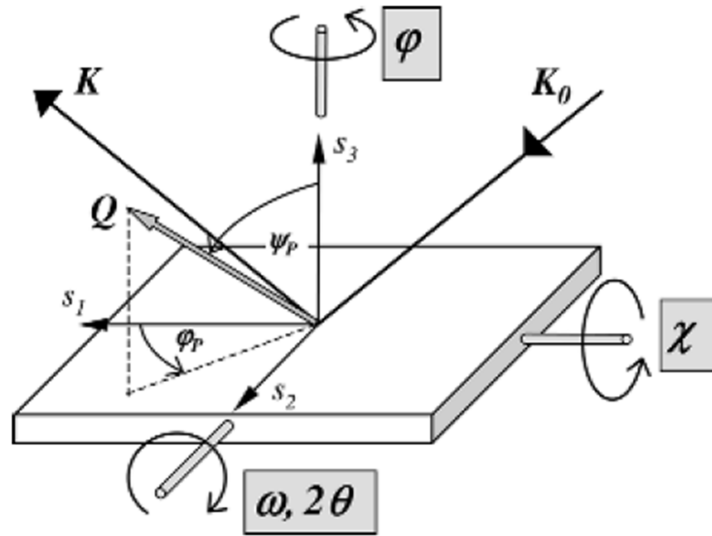


Figura 3.5: Ángulos de rotación de la muestra (φ , χ , ω , 2θ) en relación a la dirección del vector de scattering (ψ_p , φ_p) [116].

Donde d_{ψ_p} es la distancia entre los planos cristalinos que forman un ángulo ψ_p con el plano del sustrato y d_0 es la distancia entre planos cristalinos en ausencia de tensiones. Esta deformación se relaciona con las tensiones a través de la generalización de la ley de Hook, que para el caso de una tensión biaxial en el plano de la muestra estará dada por [116]:

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\parallel} \text{sen}^2 \psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{\parallel} \quad (3.6)$$

Donde σ_{\parallel} es una tensión biaxial, E es el módulo elástico y ν es el módulo de Poisson. σ_{\parallel} será positivo para tensiones extensivas y negativo cuando la tensión sea compresiva. Esta ecuación permite calcular las tensiones midiendo la distancia entre planos cristalinos para distintos valores de ψ_p .

3.2.4. Mapa del espacio recíproco

Las películas delgadas epitaxiales son películas monocristalinas que crecen orientadas en una dirección cristalina de tal manera que su estructura guarda una correlación cristalográfica con la del sustrato. El hecho de que se trate de un monocristal, presentan una nueva variedad de problemas para el análisis de su estructura. El barrido $\theta/2\theta$ solamente permite medir la distancia entre los planos cristalinos paralelos al sustrato, lo que resulta insuficiente para una adecuada caracterización estructural de la película.

En la Figura 3.6, Q_z y Q_x indican las direcciones perpendicular y paralela al plano de la muestra. Como mostramos en la figura, el barrido $\theta/2\theta$ permite recorrer el espacio de momentos solamente en la dirección Q_z , mientras que variando ω es posible acceder a otras zonas de este espacio. La relación entre las coordenadas del vector de scattering en el espacio de momentos y los ángulos instrumentales (θ y ω) esta dada por [116]:

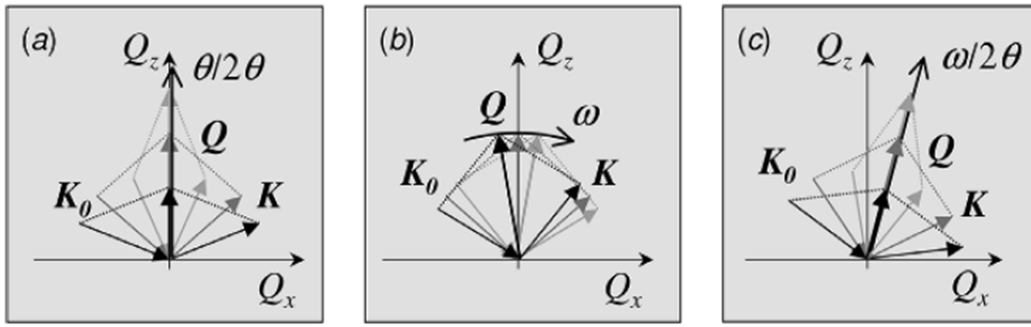


Figura 3.6: (a) Barrido $\theta/2\theta$. (b) Barrido ω . (c) Barrido radial en el espacio de momentos [116].

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\theta - \omega) - \cos(\theta + \omega)] \quad (3.7)$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\theta - \omega) - \sin(\theta + \omega)] \quad (3.8)$$

Recorrer el espacio de momentos permite acceder a distintos máximos de difracción, como mostramos en la Figura 3.7. Llamamos mapa del espacio recíproco al barrido del área del espacio de momentos (Q_x, Q_z) que rodea una reflexión de Bragg [116]. En películas epitaxiales, esto suele hacerse en torno a una de las reflexiones del sustrato y, conociendo el parámetro de red, puede graficarse utilizando los índices de Miller (h, k, l) como coordenadas.

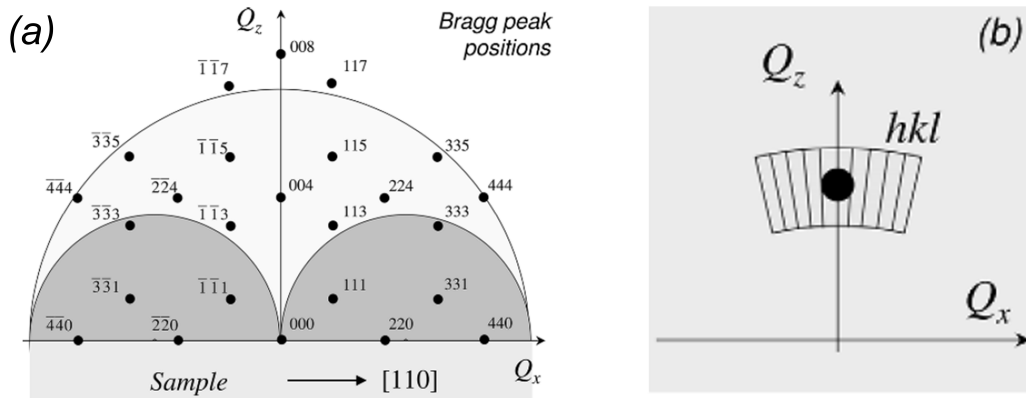


Figura 3.7: (a) Posiciones de las reflexiones de Bragg de un sustrato de silicio (001) en el espacio de momentos. (b) Mapa del espacio recíproco en torno a la reflexión hkl [116].

3.2.5. Análisis de tensiones en películas delgadas epitaxiales

La relación entre el parámetro de red de la película y el del sustrato es crucial para obtener el crecimiento epitaxial. El desajuste entre estos parámetros (Ecuación 3.9) permite cuantificar dicha relación. Para un crecimiento epitaxial, el desajuste debe ser inferior al 15% y, además, los vínculos químicos del sustrato y la película deben ser de la misma naturaleza [22, 112].

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_p - a_s}{a_s} \cdot 100 \% \quad (3.9)$$

Donde a_p y a_s son los parámetros de red de la película y el sustrato respectivamente.

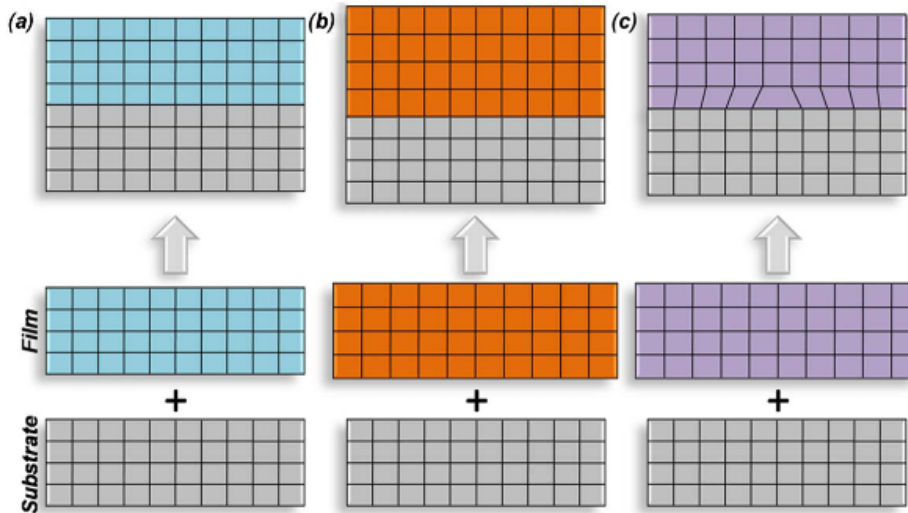


Figura 3.8: Esquema de formas de crecimiento epitaxial: (a) Acuerdo casi perfecto entre película y sustrato. (b) Tensionado. (c) Relajado [118]

En un crecimiento epitaxial, la diferencia entre los parámetros de red del sustrato y la película tiene como resultado la deformación de la estructura de esta última debido a las tensiones inducidas por el sustrato [119]. En la Figura 3.8 mostramos las diferentes formas de crecimiento de una película. En el caso de un acuerdo casi perfecto entre el sustrato y el material (Figura 3.8 a), la película crece sin deformar su estructura. Cuando el desajuste entre sustrato y película es relativamente pequeño, la película crece tensionada (Figura 3.8 b). Para desajustes mayores, dentro del rango de crecimiento epitaxial, la película relaja tensiones mediante la formación de defectos (Figura 3.8 c) [118].

El mapa del espacio recíproco permite estudiar las características del crecimiento en películas epitaxiales. A modo de ejemplo, en la Figura 3.9, se muestra un esquema de las posiciones de las reflexiones de Bragg de una película de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en relación a los picos (202) y (002) del sustrato de silicio. El efecto de tensiones se puede ver en la reflexión (202). En esta, cuando la película está totalmente relajada, la posición del máximo coincide con la esperada para el material masivo, mientras que, cuando la película está totalmente tensionada, la coordenada h coincide con la del sustrato. Cuando la posición del máximo de la película está en un punto intermedio, decimos que la película está parcialmente tensionada [119].

3.2.6. Configuración de haz paralelo

En general, las fuentes de rayos X en difractómetros de laboratorio generan un haz divergente. Los experimentos de difracción de rayos X en polvos sitúan la muestra en una posición tal que el haz difractado converge en el detector; los barridos simétricos ($\theta/2\theta$) mantienen inalterada esta condición. Cuando se hacen barridos asimétricos esta condición deja de ser válida y se hace necesario cambiar la óptica del haz. Los experimentos descritos en esta sección requieren de una óptica de haz paralelo, es decir

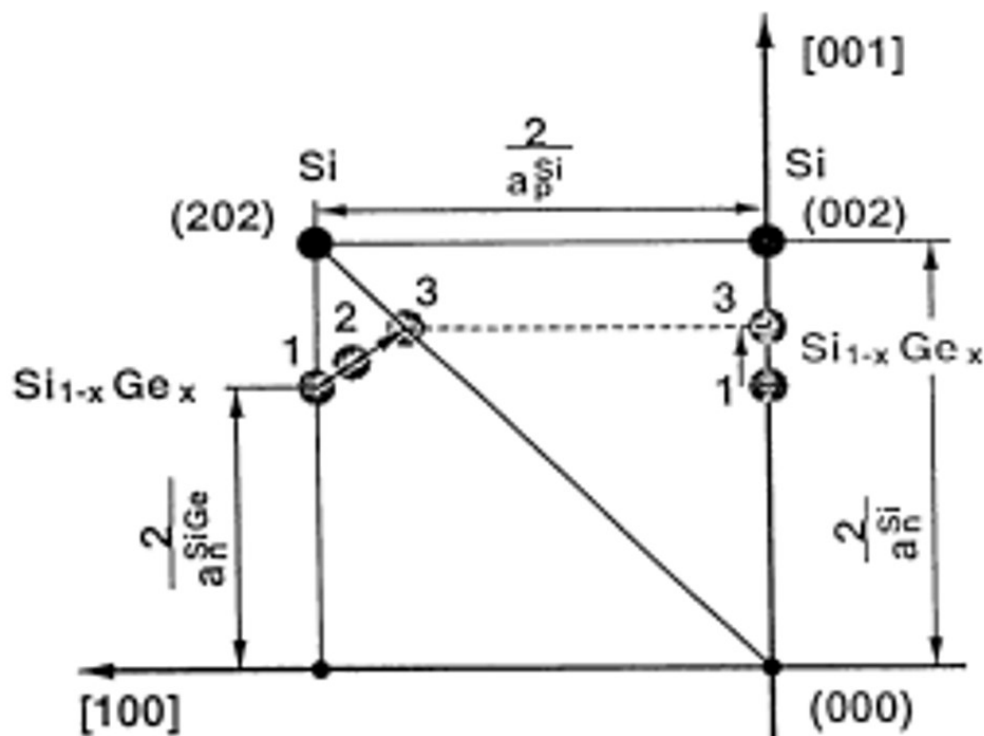


Figura 3.9: Mapa del espacio recíproco en torno a las reflexiones de Bragg del Silicio (001). La numeración indica el tipo de crecimiento: 1. Totalmente tensionado. 2. Parcialmente tensionado. 3. Relajado [119].

un haz con la menor divergencia lo suficientemente baja como para que el mismo no requiera ser enfocado [116].

La producción de un haz paralelo implica el uso de una serie de elementos ópticos que reducen considerablemente la intensidad del haz, extendiendo la duración de los experimentos y limitando la precisión de los mismos. La radiación sincrotrón resuelve estas limitaciones, al tratarse de una fuente de rayos X de alta intensidad y de muy baja divergencia. Los experimentos de difracción de esta tesis fueron realizados en la línea XRD2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil cuya fuente tiene una divergencia de 0.5 mrad y posee un difractor de 6 círculos que permite hacer todas las rotaciones de la muestra necesarias para los experimentos descritos en esta sección.

3.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener resolución atómica e información de la composición química del material. El principio de funcionamiento de esta técnica consiste en un haz de electrones emitido utilizando un filamento que atraviesa una serie de lentes para incidir sobre la muestra a analizar. Los electrones interactúan con la muestra produciendo un haz transmitido que genera permite generar una imagen que depende de la estructura cristalina de la muestra. Para esta medición se fabrican laminas del orden de 100 nm a partir de un corte transversal de la película. Esto con el objetivo de que los electrones puedan atravesar la muestra.

En la Figura 3.10 se representan los dos tipos principales de TEM: *conventional*

TEM (CTEM) y *scanning* TEM (STEM) que se diferencian principalmente en la forma en cómo el haz incide sobre la muestra. En el caso del CTEM el haz de electrones incide de manera paralela sobre la muestra iluminando un región mayor de la misma [120], mientras que en el STEM el haz es enfocado sobre la muestra y se realiza un escaneo de la misma para generar la imagen.

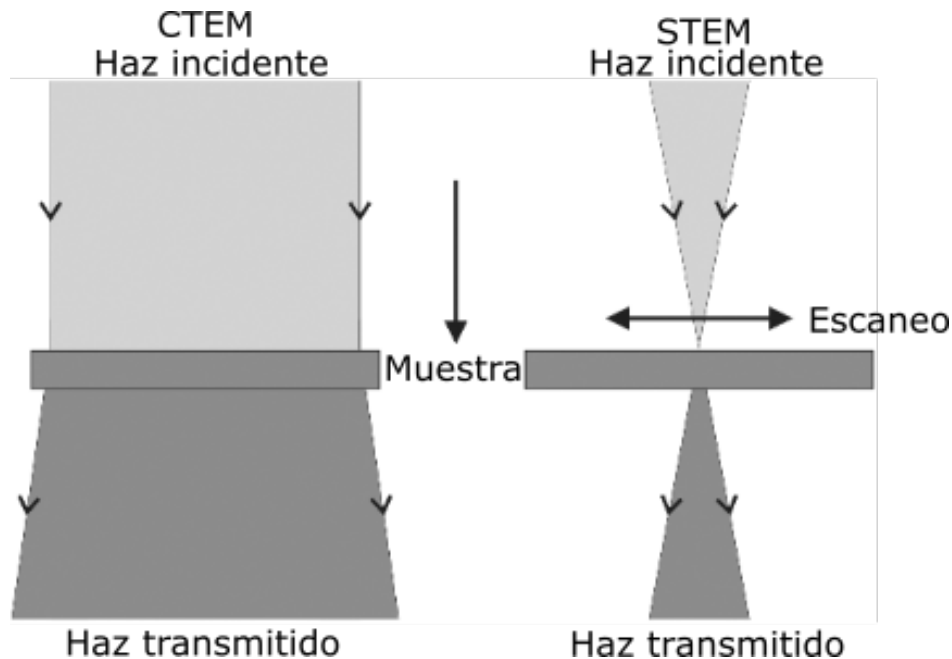
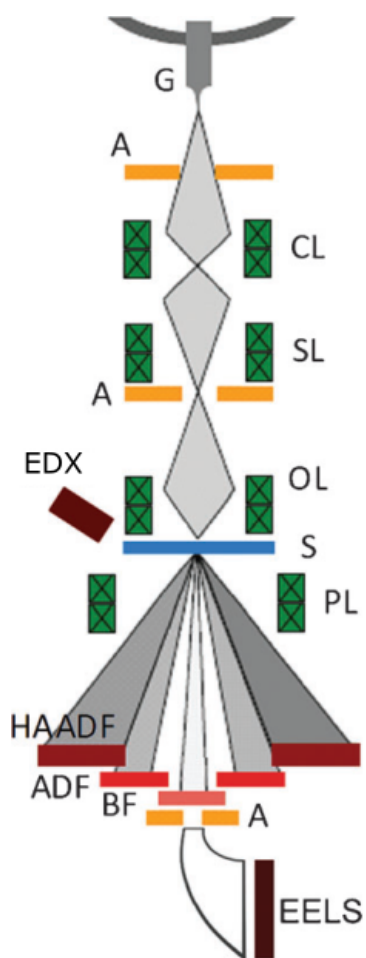


Figura 3.10: Esquema de los tipos de TEM: CTEM y STEM [120]

En la configuración denominada *high resolution* STEM (HRSTEM) se utiliza mejora aún más la resolución utilizando tanto el haz transmitido como el difractado. En esta configuración la fase del haz difractado se mantiene y puede interferir de manera constructiva o destructiva con el haz transmitido. A esta técnica se la denomina imagen por contraste de fase y es lo que permite alcanzar resolución atómica [121]. Esta técnica es compatible con otras técnicas analíticas como *high-angle annular dark field imaging* o imagen en campo oscuro a grandes ángulos (HAADF), *energy-dispersive x-ray spectrometry* o espectrometría de rayos x dispersados (EDX) y *electron energy-loss spectrometry* o espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS) entre otras (Figura 3.11). En las imágenes obtenidas en la configuración HRSTEM-HAADF los detectores se encuentran a ángulos superiores a los 30 mradianes por lo tanto no detectan a los electrones que conforman al haz transmitido pero sí son sensibles a los electrones dispersados por los elementos con número atómico Z mayor. Por lo tanto los elementos con Z mayor se observarán más brillantes que los elementos más livianos en las imágenes de HRSTEM-HAADF.

Las mediciones de HRSTEM-HAADF fueron realizadas en las facilidades del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) en colaboración con la Dra. Myriam Aguirre utilizando un FEI Titan G2 at 300-keV. Adicionalmente se analizaron mapas de las tensiones obtenidos a partir de las imágenes de HRSTEM mediante *General Phase Analysis* (GPA) [123].



| Símbolo | Componente |
|---------|---------------------------------|
| G | Cañón de electrones |
| A | Aperturas |
| CL | Lentes condensadoras |
| SL | Lentes escaneadoras |
| OL | Lentes objetivo |
| S | Muestra |
| PL | Lentes de proyección |
| BF | Detector de campo claro |
| ADF | Detector anular de campo oscuro |
| HAADF | Detector HAADF |
| EDX | Detector EDX |
| EELS | Espectómetro EELS |

Figura 3.11: Esquema de un microscopio STEM [122]

3.4. Microscopías de sonda de barrido

Las microscopías de sonda de barrido (SPM por sus siglas en inglés) permiten analizar de manera local la superficie de la muestra. El principio de funcionamiento de estas microscopías se esquematiza en la Figura 3.12. Consiste en una punta sujeta a un viga (*cantilever*) por microfabricación que recorre la superficie de la muestra. En general, las puntas tienen un radio del orden de los 10 nm en su extremo mas delgado. Existen distintos mecanismos para medir la fuerza que actúa sobre la punta, uno de los más utilizados consiste en medir la deflexión de un laser reflejado en el *cantilever*. Esta información es enviada a un controlador que aplica una tensión al piezoeléctrico de tal manera que la distancia entre la punta y la muestra se mantenga constante. Las características de la punta y la distancia a la muestra determinarán el tipo de microscopía [124].

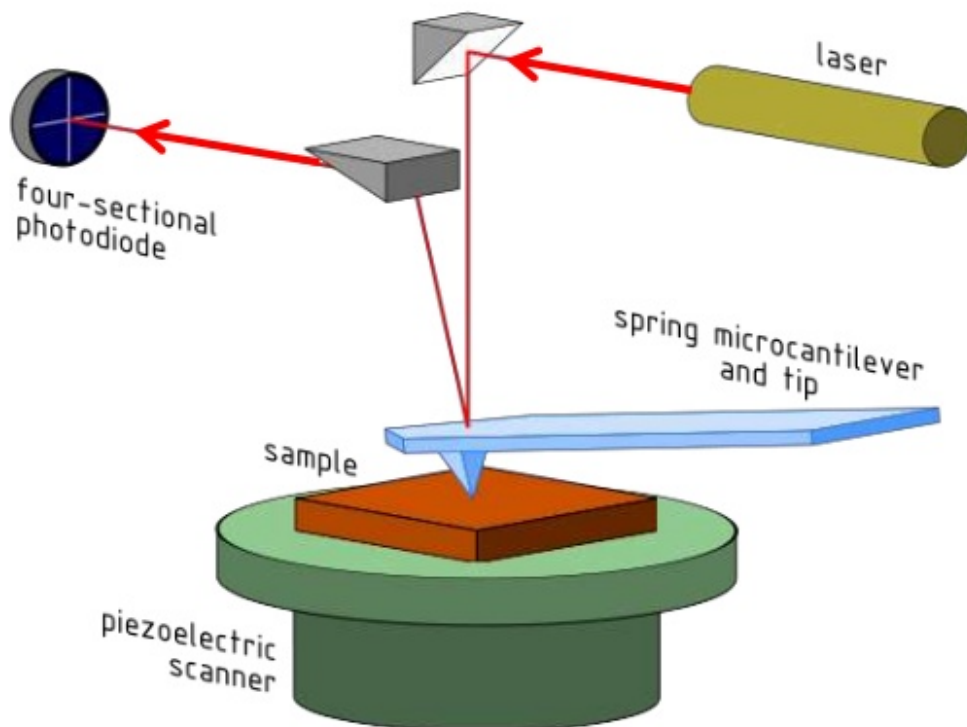


Figura 3.12: Principio de funcionamiento de las microscopías de sonda de barrido [125]

3.4.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica permite explorar la topografía de la superficie. Esta técnica realiza un mapa de alturas a partir de la deflexión del láser debido a la interacción de la muestra con la punta a través de las fuerzas de corto alcance. Estas fuerzas son relevantes cuando la distancia entre la punta y la muestra es menor a 1 nm. La resolución lateral de esta técnica esta dada por el área de contacto entre la punta y la muestra, que a presión ambiente puede variar entre 5 y 10 nm. La resolución vertical, en cambio, puede llegar a estar por debajo del nanómetro [124].

Hay diferentes modos de medición siendo los más comunes el modo contacto continuo y el modo contacto intermitente (*tapping*). En el primero, la punta se mantiene en contacto sobre la superficie a lo largo de toda la medición manteniendo una deflexión constante del *cantilever* o lo que es lo mismo, una fuerza constante entre el *cantilever* y la superficie de la muestra. En el modo *tapping* el *cantilever* oscila a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia entrando en contacto intermitente con la superficie de la muestra. Al interactuar con la superficie, las variaciones de la altura provocan un cambio en la amplitud (o en la fase) de la oscilación que es compensada mediante un sistema de retroalimentación que modifica la distancia entre la punta y la muestra para mantener la amplitud (o la fase) constante [124].

3.4.2. Microscopía de fuerza magnética (MFM)

La microscopía de fuerza magnética permite obtener información acerca de la estructura de dominios magnéticos a partir de la interacción entre una punta magnética y la muestra. Para esto se pone a oscilar la punta cerca de su resonancia y la interacción de la punta con el campo desmagnetizante de la muestra dará como resultado un corrimiento de la frecuencia de resonancia, es decir un cambio en la amplitud (o la fase) de la oscilación [77].

La interacción magnética puede ser opacada por las fuerzas de corto alcance cuando la punta se encuentra cerca de la muestra. Para separar la señal magnética del efecto de las fuerzas de corto alcance se aleja la punta de la muestra. Por lo general es conveniente que la distancia entre la punta y la muestra esté entre 10 y 100 nm. En superficies muy rugosas esta distancia puede ser insuficiente para desacoplar los efectos de superficie [124].

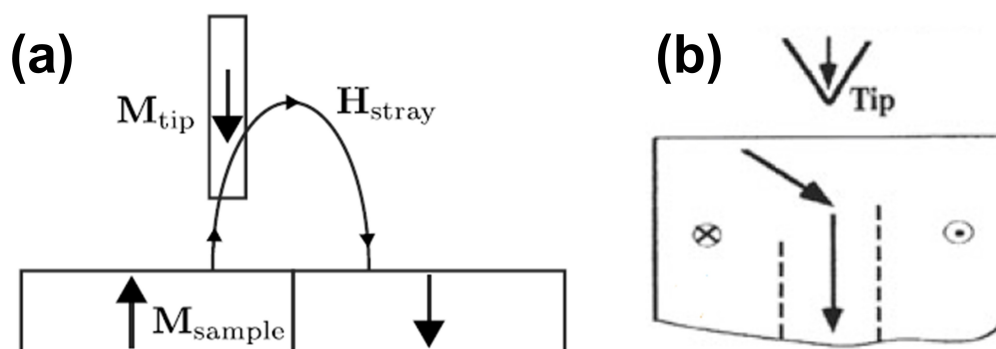


Figura 3.13: Esquema de la interacción de una punta de microscopía de fuerza magnética con (a) dominios perpendiculares y (b) pared de dominio [124]

La señal magnética depende de la componente perpendicular al plano del campo desmagnetizante de la muestra y puede interpretarse de manera directa en dos situaciones: cuando la magnetización de los dominios magnéticos tiene una componente perpendicular al plano (3.13) y en las paredes de dominio.

En este trabajo se utilizó el microscopio de sonda de barrido marca Veeco modelo Nanoscope III del Centro Atómico Constituyentes para las medidas de topografía y MFM a temperatura ambiente. Las mediciones de MFM con campo magnético externo y a bajas temperaturas se realizaron en el microscopio marca Asylum de la Unité Mixte de Physique CNRS/Thales en colaboración con Karim Bouzehouane.

3.5. Magnetómetro de fuerza vibrante

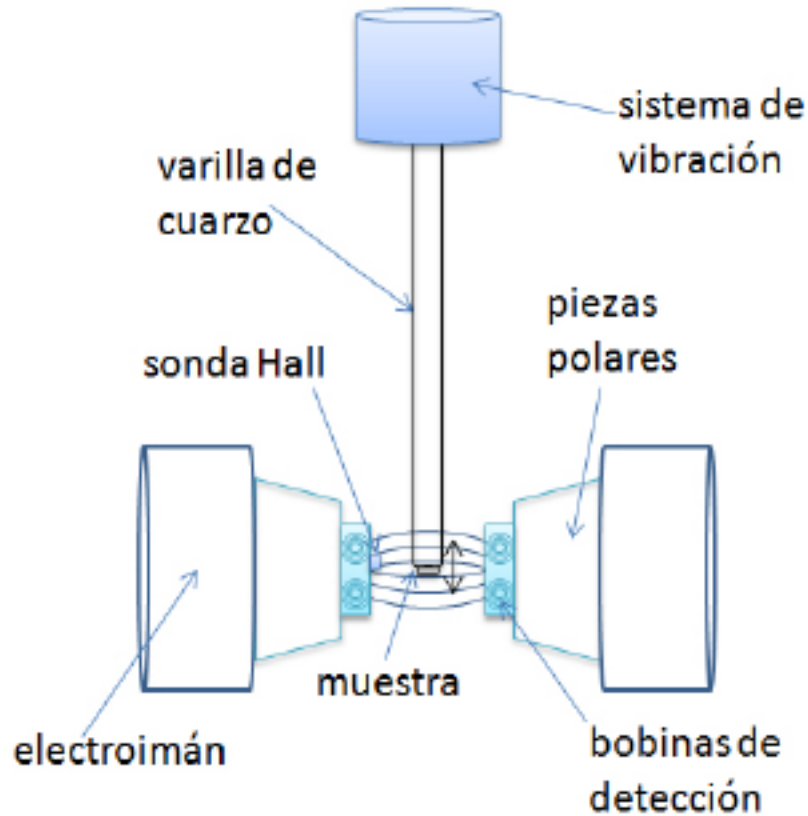


Figura 3.14: Esquema de magnetómetro de fuerza vibrante [126]

El magnetómetro de muestra vibrante permite calcular la magnetización de la muestra en función de un campo magnético externo aplicado sobre la misma. Dicho instrumento funciona colocando la muestra sobre una varilla sin señal magnética. Se hace vibrar la varilla, típicamente entre 10 y 100 Hz, generando un flujo variable en un sistema bobinas secundarias que envuelve la muestra. El flujo variable induce una *fem* que es medida y permite determinar la magnetización del material.

Las medidas de magnetometría se realizaron en el magnetómetro marca Quantum Design del Centro Atómico Constituyentes y en el magnetómetro marca LakeShore del Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche en colaboración con Javier Gómez y Alejandro Butera.

Capítulo 4

Simulaciones micromagnéticas

La interpretación de imágenes de estructuras de dominios magnéticos obtenidas por diversas técnicas experimentales, así como un mejor análisis de los ciclos de magnetización se obtiene con el soporte de los resultados de simulaciones micromagnéticas. Hoy en día se dispone de diversos programas de acceso libre que permiten, entre otras herramientas, reproducir imágenes y ciclos mencionados a través de simulaciones. En este trabajo se utilizó MuMax³ [127] para reproducir imágenes de microscopía de fuerza magnética y ciclos de magnetización en función del campo magnético.

A modo de ejemplo, describimos el caso de un sistema con anisotropía uniaxial, cuya energía total está dada por [77, 127]:

$$E_{Total} = \int \left[A_{ex} (\nabla \vec{m}(r))^2 - \frac{M_s}{2\mu_0} \vec{H}_d \cdot \vec{m}(\vec{r}) - K_u (\vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{u})^2 - M_s \vec{H}_{ext} \cdot \vec{m}(\vec{r}) \right] dV \quad (4.1)$$

Donde, A_{ex} es la constante de *stiffness* de intercambio, \vec{H}_d es el campo desmagnetizante, K_u es la constante de anisotropía uniaxial efectiva y H_{ext} es el campo magnético externo.

Aplicando principios variacionales para minimizar la energía libre (Ecuación 4.1), es posible definir un campo magnético efectivo [77];

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_d + \frac{2A}{M_s} \nabla \cdot \nabla \vec{m}(\vec{r}) - \frac{K_u}{M_s} \nabla (\vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{u}) \quad (4.2)$$

A partir de este campo efectivo, es posible definir el torque de la magnetización como [77]:

$$\tau = M_s (\vec{m}(\vec{r}) \times \vec{H}_{eff}) \quad (4.3)$$

La condición $\tau = 0$ será equivalente a minimizar la energía libre. La dinámica de la magnetización estará descrita por [77, 127]:

$$\frac{dm}{dt} = \gamma_{LL} \frac{1}{1 + \alpha^2} (\vec{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha (\vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{H}_{eff}))) \quad (4.4)$$

Donde, γ_{LL} es la constante giromagnética y α es un parámetro empírico de atenuación.

En esta tesis se hicieron simulaciones de micromagnetismo utilizando el programa Mumax³ [127] que calcula la evolución temporal y los estados de equilibrio resolviendo la Ecuación 4.4. El programa ofrece la posibilidad de utilizar distintos métodos de

Runge-Kutta para el cálculo de la evolución temporal. En este trabajo se utilizó el método de Dormand-Prince que por su velocidad en comparación con los métodos de Euler y Heun es el más indicado para el proceso de optimización de parámetros de la simulación. Las simulaciones se hicieron a $T = 0$ K, es decir, sin considerar fluctuaciones térmicas.

La minimización de energía para los estados de equilibrio en la simulación de los ciclos de magnetización en función del campo magnético se llevó adelante con el método del gradiente conjugado configurado en el comando *minimize* del programa Mumax³ [127]. Un problema frecuente en la minimización de energía es el estancamiento del sistema en un mínimo local de energía que no corresponda al estado de equilibrio. Para sortear esta dificultad se simuló la evolución temporal a temperatura finita por 0,1 ns y a continuación se buscó el mínimo con el comando *minimize* a una temperatura de 0 K. Esta estrategia, recomendada por los desarrolladores del programa [128] para la simulación de películas delgadas, no modifica la temperatura de la simulación, sólo rompe el equilibrio metaestable con las fluctuaciones para luego hacer la minimización a temperatura nula.

Durante el proceso de optimización de parámetros, resulta útil realizar cálculos rápidos de la remanencia a partir de distintas configuraciones iniciales de la magnetización. Para estas simulaciones se utilizó el comando *relax* que busca el estado de relajación del sistema mediante el método Runge-Kutta de Bogacki-Shampine.

Para esto, el programa construye una grilla de celdas ortorómbicas. Esta grilla es el universo de la simulación, dentro de ella se puede definir la forma del material. Los parámetros que definen el material simulado son: la magnetización de saturación (M_s), la constante de *stiffness* de intercambio (A_{ex}), la anisotropía magnética (K_u en un material de anisotropía uniaxial). Las celdas representan los momentos magnéticos e interactúan entre sí según los parámetros definidos para la simulación.

La resolución numérica de la Ecuación 4.4 parte del supuesto de que el material puede dividirse en celdas de magnetización uniforme. El tamaño de estas celdas está vinculado con longitud de intercambio que es una estimación de la escala mínima de magnetización uniforme. El tamaño mínimo de magnetización uniforme depende de las características de cada sistema, en algunos casos puede ser mayor y en otros menor a la longitud de intercambio. Un parámetro alternativo para evaluar si el tamaño de celda está en el rango adecuado, es el ángulo que forma la magnetización entre primeros vecinos. Lo recomendado es que dicho ángulo sea menor a 0.4 rad [129].

Mumax³ permite extender el universo de la simulación mediante condiciones periódicas de contorno. Las condiciones periódicas de contorno se definen con un vector (P_x, P_y, P_z) que indica la cantidad de veces que se repite el sistema en cada dirección. Esto implica envolver de magnetización el universo de la simulación en las direcciones definidas para incorporar la interacción de intercambio y agregar el campo desmagnetizante generado por las imágenes al campo desmagnetizante efectivo [127].

4.1. Parámetros del FePt

Como punto de partida para la simulación de las películas delgadas de FePt se tomaron los parámetros reportados en la bibliografía para el material masivo. La magnetización de saturación se fijó en $M_s = 1130 \frac{emu}{cm^3}$ [63] y la constante de intercambio en $A = 0,95 \times 10^{-6} \frac{erg}{cm}$ [130]. La longitud de intercambio correspondiente a estos parámetros es de $l_{ex} = 3,4$ nm.

Con el objetivo de definir un rango adecuado de tamaño de celda, se hizo una primer tanda de simulaciones de una grilla de $64 \times 64 \times 8$ celdas cúbicas. La longitud de la arista de los cubos se varió entre 2 y 5,5 nm. Partiendo de una configuración de magnetización aleatoria se hizo evolucionar el sistema por 20 ns en ausencia de campo magnético. En la Figura 4.1 se muestra el ángulo máximo entre momentos vecinos en función del tamaño de celda. Como mencionamos antes, lo recomendable es que este valor sea inferior a 0.4 rad. En la figura puede verse que esta condición se cumple cuando el tamaño de celda es menor a 4 nm.

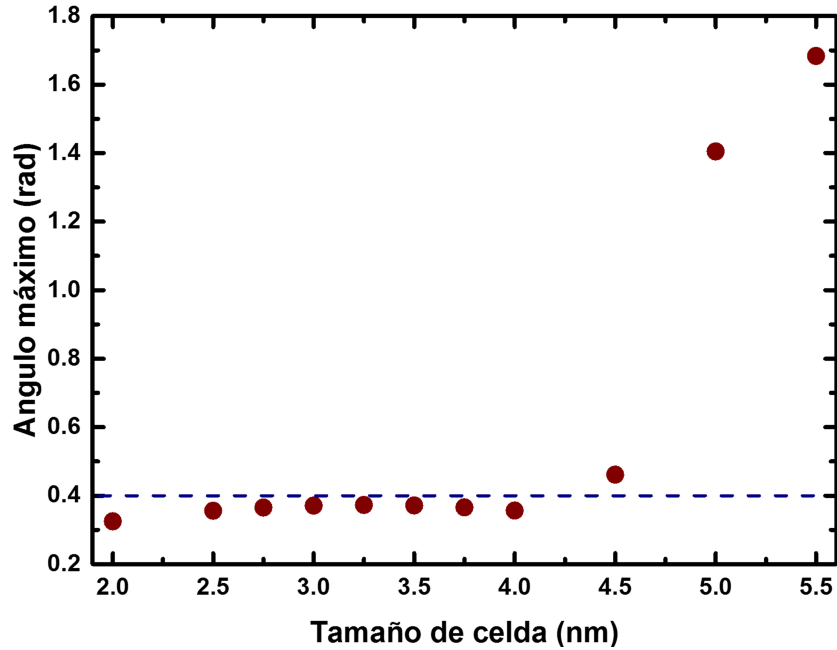


Figura 4.1: Ángulo máximo entre momentos vecinos en función del tamaño de celda para una simulación de FePt utilizando una grilla de $64 \times 64 \times 8$. La línea segmentada indica el ángulo máximo recomendado [129]

Para realizar las simulaciones de películas policristalinas de FePt se definieron regiones con forma de granos utilizando el algoritmo de Voronoi que incluye el programa Mumax³. Se utilizó un tamaño de grano de 10 nm debido a que los resultados de difracción de rayos X indican que el tamaño promedio de grano varía entre 9 y 12.5 nm.

Se realizaron simulaciones variando la interacción de intercambio entre granos y la anisotropía uniaxial con el objetivo de reproducir los resultados experimentales de las películas delgadas de FePt depositadas sobre sustratos de silicio.

4.1.1. Simulaciones de películas con *stripes*

Para la simulación de películas con dominios de tipo *stripe* se calculó la configuración de dominios de películas de FePt de 40 nm de espesor, variando los parámetros hasta reproducir los resultados experimentales.

En una primera aproximación al sistema, se realizaron simulaciones de una película de 40 nm de espesor variando el valor de la constante de anisotropía magnética perpendicular al plano (K_{PMA}) entre 0 y $3 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$ con el objetivo de identificar en qué rango de anisotropía se forman los dominios de tipo *stripe* y evaluar la dependencia de la

magnetización de remanencia. En esta primer tanda de simulaciones no se consideró el efecto de las fronteras de grano en la interacción de intercambio. Se hizo la simulación con un área de $400 \times 400 \text{ nm}^2$ utilizando una grilla de $128 \times 128 \times 16$ y condiciones periódicas de contorno (16,16,0). Utilizando el comando *relax* y partiendo de un estado de magnetización uniforme se encontraron los estados de equilibrio para cada valor de K_{PMA} . En la Figura 4.2 se muestra la estructura de dominios obtenida para estas simulaciones; los colores indican la componente z de la magnetización m_z . Se puede ver que para $K_{PMA} \geq 1,7 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$ los dominios magnéticos toman forma de *stripes*, mientras que por debajo de ese valor el estado de remanencia es un monodominio. También se puede ver que el periodo de los *stripes* pasa de 80 a 100 nm cuando la constante de anisotropía perpendicular pasa de 1.7 a $3 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$

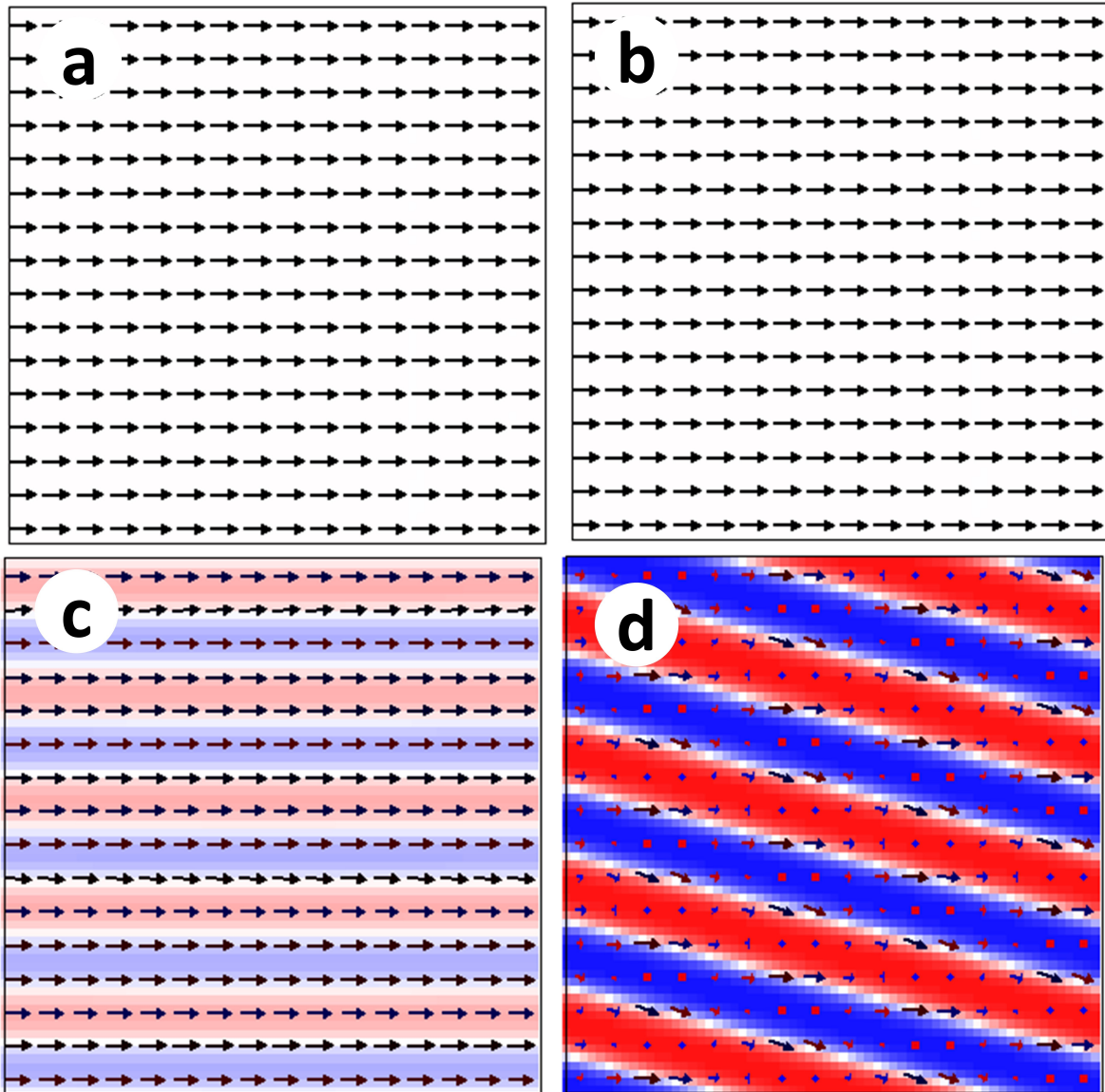


Figura 4.2: Simulación micromagnética de la estructura de dominios de una película de FePt de 40 nm de espesor. Los colores indican la componente z de la magnetización. Se presentan los resultados para diferentes valores de anisotropía: (a) $K_{PMA} = 0 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$ (b) $K_{PMA} = 1,6 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$ (c) $K_{PMA} = 1,7 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$ (d) $K_{PMA} = 3 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$

En la Figura 4.3 se muestra la remanencia obtenida por simulaciones como función

de K_{PMA} . Puede verse que la misma decrece con la anisotropía magnética y que es monótona.

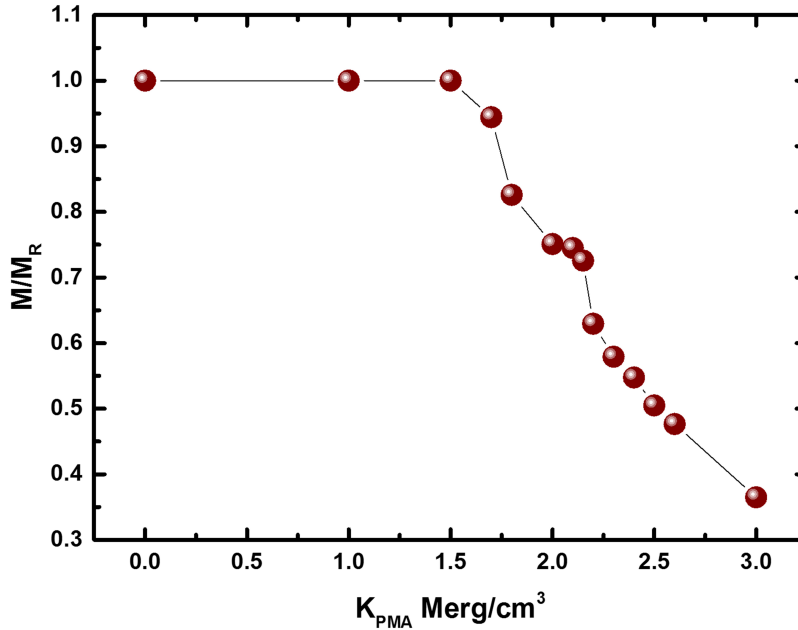


Figura 4.3: Remanencia ($\frac{M_r}{M_s}$) obtenida mediante simulaciones de micromagnetismo en función de la anisotropía

Los bordes de grano en películas policristalinas pueden reducir la interacción de intercambio entre granos vecinos, razón por la cual los materiales policristalinos se modelan muchas veces como arreglos de partículas no interactuantes o de interacción reducida [84–86]. En la Figura 4.4 se presenta la remanencia en función de la interacción entre granos vecinos. Ahí puede verse que, dada una constante de anisotropía, una reducción de la interacción de intercambio entre granos genera una reducción de la magnetización remanente.

Un aspecto a destacar de la variación de la energía de intercambio entre granos es que la misma modifica el valor mínimo de la anisotropía perpendicular K_{min} necesario para que se formen dominios con forma de *stripes*. En la Figura 4.5 se muestra dicho valor como función de la interacción entre granos. Puede verse que mientras menor sea la interacción entre granos, más fácil va a ser para el sistema formar *stripes*.

El factor de calidad $Q = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_s^2}$ compara la anisotropía perpendicular con la anisotropía de forma y está íntimamente ligado a la presencia y formación de dominios [77]. En las simulaciones, este parámetro fue variado por dos caminos, por un lado modificando el valor de K_{PMA} y por otro modificando la magnetización de saturación. En la Figura 4.6 se muestra la magnetización de remanencia en función de Q . Ahí puede verse que, en los casos estudiados, la magnetización de remanencia decrece con Q , tanto al variar la constante de anisotropía como al variar la magnetización de saturación; sin embargo el sistema muestra mayor sensibilidad a los cambios cuando Q cambia por una variación de la constante de anisotropía. En el caso del campo coercitivo se observa un máximo en su dependencia con la temperatura. Por los demás, la situación es análoga. El sistema se muestra más sensible a cambios en la anisotropía magnética que a los cambios en la magnetización de saturación.

Utilizando la información comentada en esta sección y variando de manera sis-

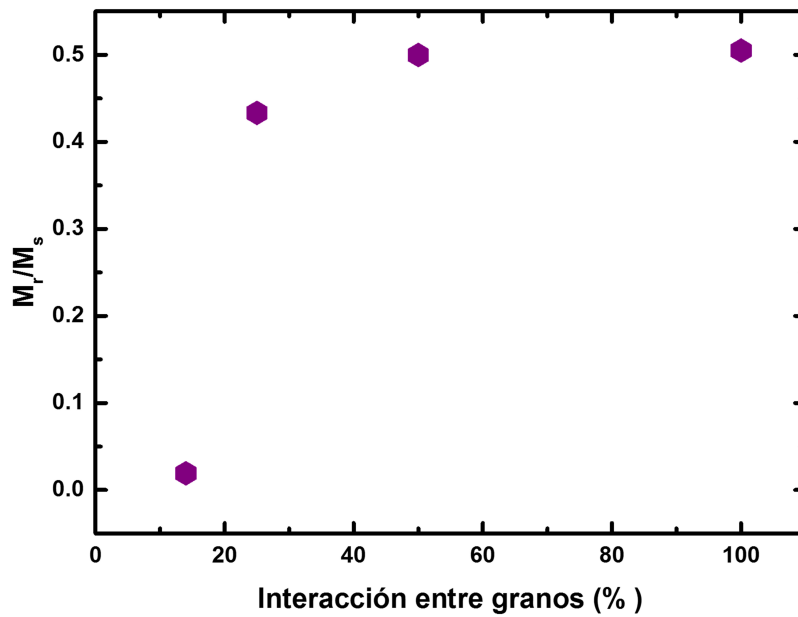


Figura 4.4: Simulación micromagnética de la magnetización de remanencia en función de la interacción de intercambio entre granos vecinos expresada como porcentaje de la interacción de intercambio para $K_{PMA} = 2,5 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$

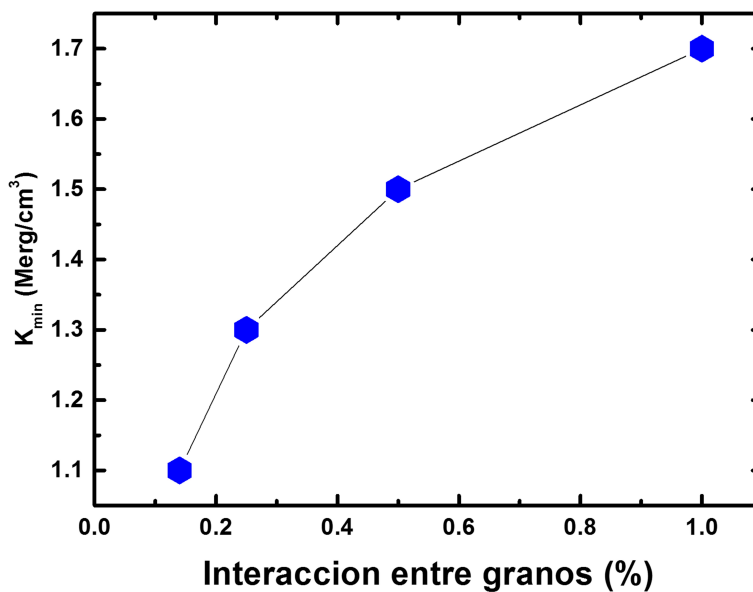


Figura 4.5: Constante de anisotropía mínima necesaria para que la película presente *stripes* en función de la constante de intercambio

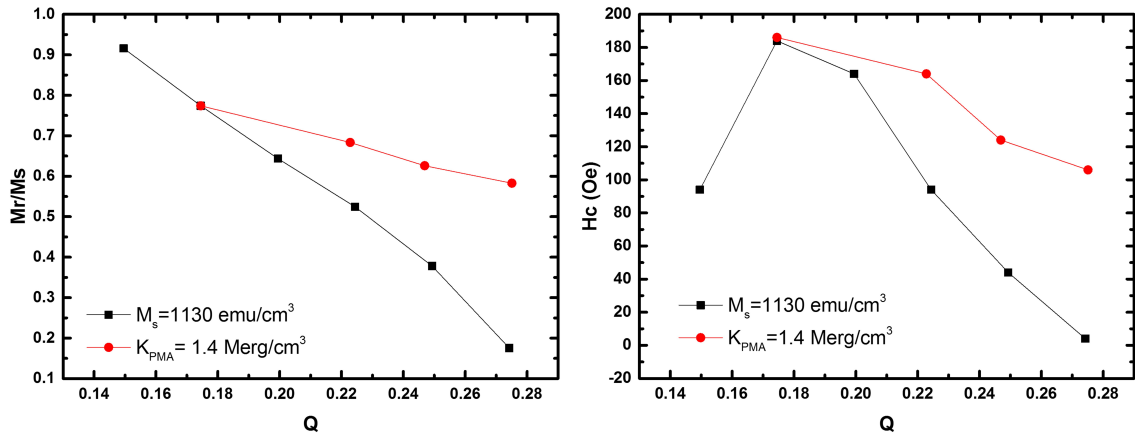


Figura 4.6: Simulación micromagnética de la magnetización de remanencia y el campo coercitivo en función del factor de calidad $Q = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_s^2}$

temática es posible reproducir diversos resultados experimentales películas delgadas con dominios magnéticos de tipo *stripes*. En la Figura 4.7 mostramos la comparación entre la curva de magnetización experimental y la simulada para las películas de FePt de 60 y 40 nm. En ambos casos, se fijó la anisotropía en $1.6 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3}$. La interacción entre granos utilizada para lograr la reproducción del experimento fue de 16 % en la película de 40 nm y 20 % en la de 60 nm.

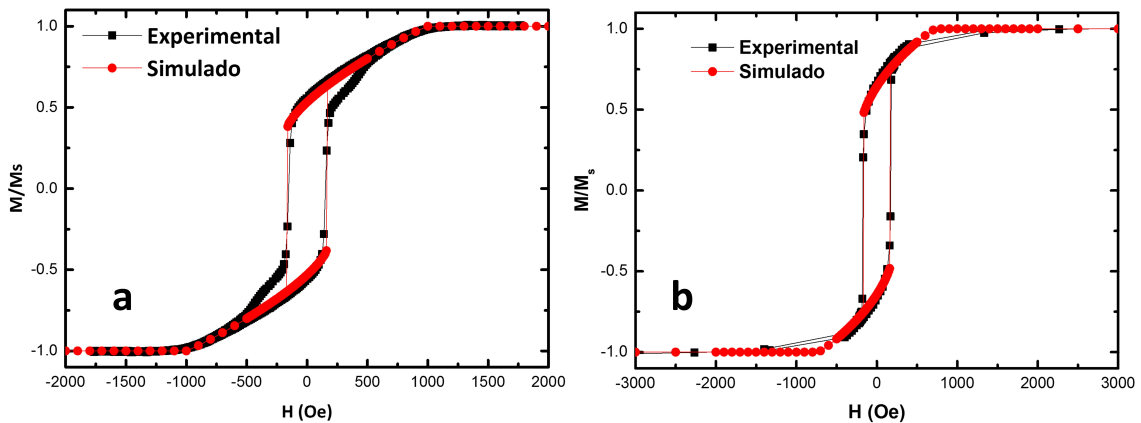


Figura 4.7: Curvas de magnetización obtenidas mediante simulaciones micromagnéticas comparada con el experimento para una película de FePt de (a) 60 nm y (b) 40 nm de espesor

Capítulo 5

Estudio de películas delgadas de FePt

En este capítulo se presentará una investigación teórica-experimental del magnetismo de películas delgadas de FePt. Desde el punto de vista experimental, se realizó un estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de una serie de muestras depositadas sobre silicio monocristalino, de espesor variable entre 10 y 60 nm. Los resultados experimentales fueron complementados con simulaciones micromagnéticas de la magnetización de los distintos sistemas así como de su estructura de dominios magnéticos.

5.1. Fabricación de muestras

Para el análisis del magnetismo en películas delgadas de FePt se fabricaron, mediante la técnica de *dc magnetron sputtering*, muestras de los siguientes espesores: 10, 20, 40, 60 nm. Las mismas fueron depositadas sobre sustratos de silicio (001) y cubiertas con 4 nm de rutenio para protegerlas de la oxidación. Para su fabricación, la cámara del equipo fue llevada a una presión de base de 1×10^{-6} torr, luego se introdujo argón hasta alcanzar una presión de $2,6 \times 10^{-3}$ torr, presión a la que las capas fueron depositadas con una potencia de 20 W. Los depósitos se hicieron a temperatura ambiente. En estas condiciones, las películas de FePt crecieron con una tasa de $0.19 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$. Las películas de analizadas en este capítulo fueron fabricadas en el equipo del Laboratorio de Resonancias Magnéticas situado en el Centro Atómico Bariloche en colaboración con Javier Gómez y Alejandro Butera

5.2. Características del crecimiento y estructura cristalina

Las películas delgadas de FePt fueron analizadas por HR-TEM¹ y XRD para examinar las características de su crecimiento y estructura cristalina.

Las imágenes de HR-TEM (Figura 5.1) nos permiten analizar el crecimiento del FePt sobre el sustrato. Se aprecia en la figura la composición de granos de la muestra

¹Las imágenes de TEM fueron adquiridas por la Dra. M. Aguirre, INA-UNIZAR (MSCA-RISE-SPICOLST)

cuyo tamaño varía entre 3 y 8 nm en la zona de interfase con el sustrato. Luego se forman columnas de diferentes anchos y largos que incrementan su tamaño en la medida que se alejan del sustrato; llegando a tener granos de hasta 20nm. El tamaño de los granos se obtuvo a partir del perfil de intensidad (Figura 5.1 b), donde los mínimos de intensidad representan las fronteras de grano. El promedio de tamaño de grano observado por TEM es de 11nm.

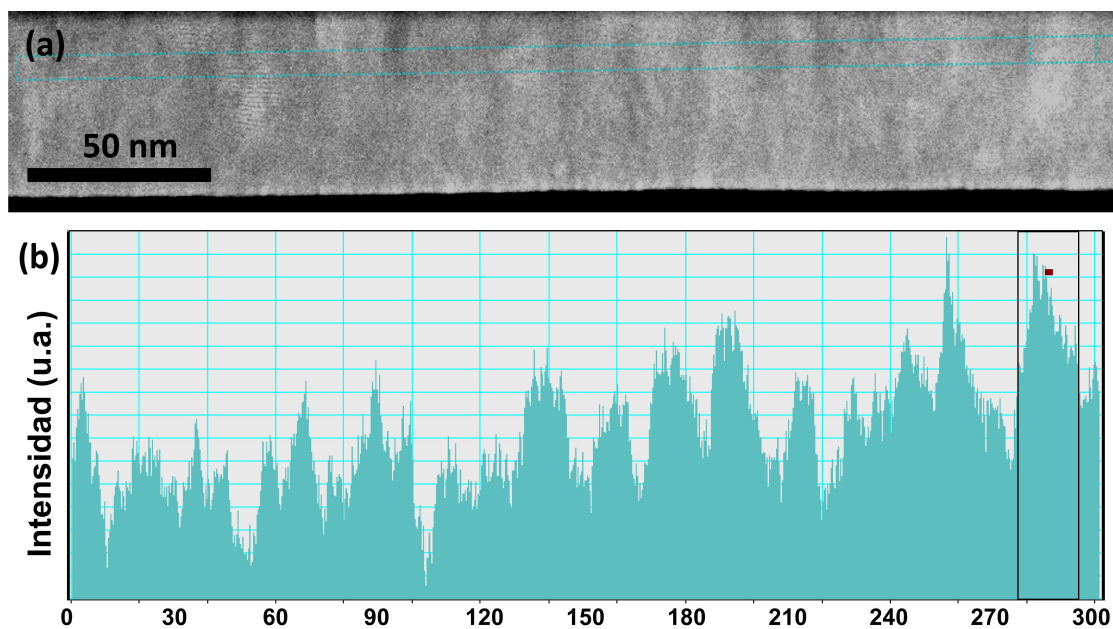


Figura 5.1: (a) Imagen de HR-TEM de una película de 60nm de FePt. (b) Perfil de intensidades en del área seleccionada.

A través de la Difracción de Electrones de Area Seleccionada (SAED por sus siglas en inglés), pudimos observar la estructura cristalina de las muestras en distintas zonas. Observamos diferencias entre los patrones tomados en distintas regiones de la muestra. Mientras algunos corresponden claramente a la estructura desordenada del FePt (A1) y presentan sólo la reflexión (111), otros presentan también la reflexión (100) que puede asociarse a la fase ordenada ($L1_0$) [130], sugiriendo una coexistencia de fases A1- $L1_0$.

En la Figura 5.3 se muestra el difractograma indexado de una película de FePt de 60nm de espesor depositada sobre Silicio en un barrido simétrico $\theta 2\theta$. Se observa una estructura policristalina. La relación entre las intensidades de los picos de difracción indica que está texturada en la dirección (111). En la literatura la estructura de estas películas se ha reportado como una FCC por la superposición de los picos (200) y (002) [55, 57–59]. Sin embargo las imágenes de TEM sugieren una mezcla de fases. El ensanchamiento de los picos de difracción debido al estructura nanocristalina de las películas y las microdeformaciones pueden ser los responsables de que no sea posible diferenciar los picos (200) y (002) [116, 131].

Aplicando la fórmula de Scherrer [116] al ancho del pico más intenso del patrón de difracción (111), estimamos el tamaño de cristalita para muestras de diferentes espesores (Figura 5.4) mostramos los resultados obtenidos en función del espesor. Se observa un valor mínimo de 9.25 nm para las películas de 20 nm de espesor que crece monotonamente con el espesor de la película hasta alcanzar los 12.5 nm en las películas

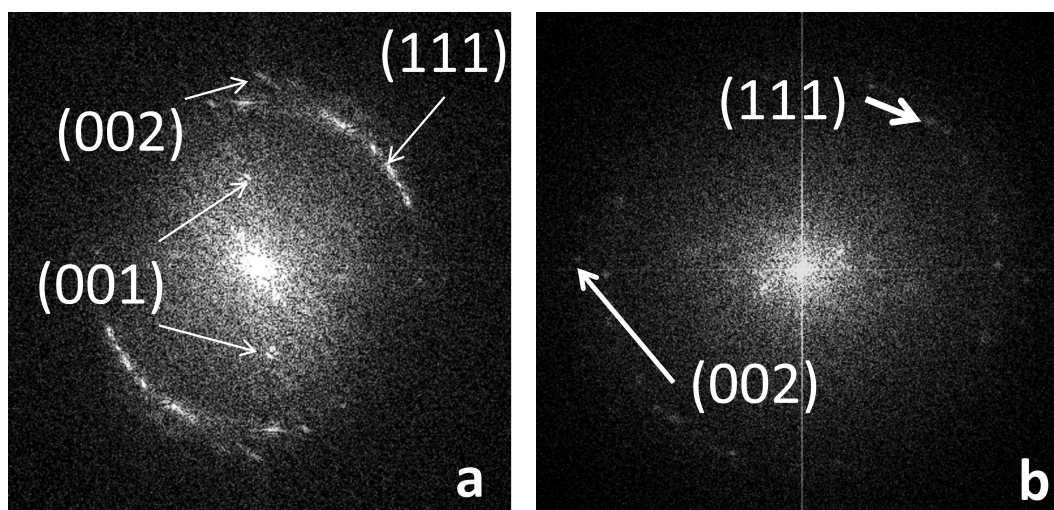


Figura 5.2: (a) y (b) Patrones de SAED de dos regiones distintas de una película de FePt de 60 nm de espesor

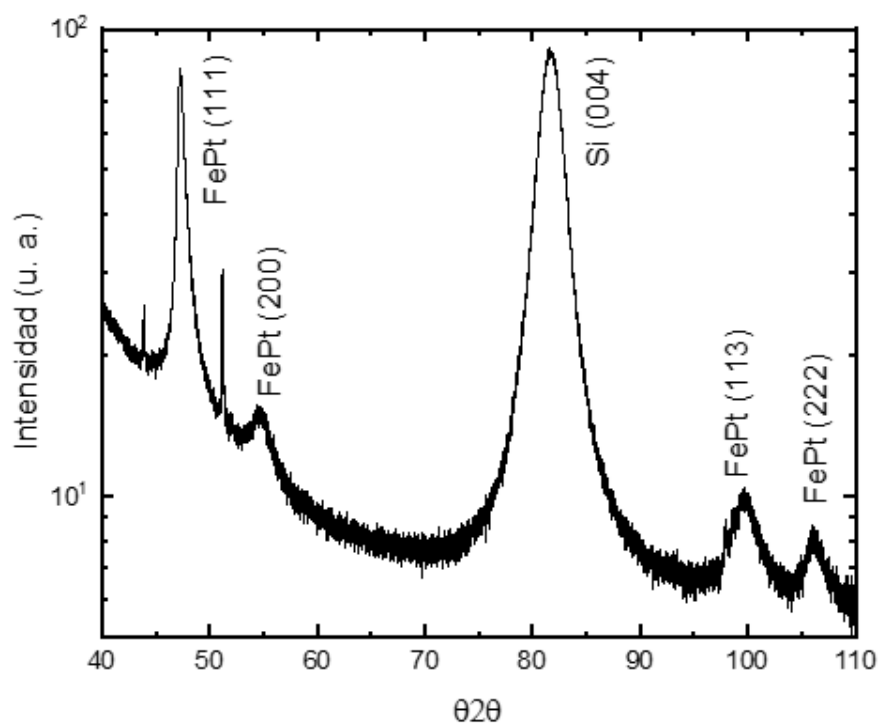


Figura 5.3: Difractograma de barrido simétrico $\theta 2\theta$ de una película delgada de FePt de 60 nm.

de 60 nm. Los tamaños medidos por DRX son sistemáticamente mayores al promedio obtenido por TEM, esta diferencia es esperable por la que los granos más grandes difractan con mayor intensidad y por las limitaciones estadísticas del promedio obtenido por TEM [132]. En una serie de trabajos Takahashi y coautores [54, 55, 131] muestran la fuerte dependencia entre la estructura cristalina y el tamaño de grano. En películas de FePt fabricadas por *sputtering*, observan que granos menores a 4nm tienen una estructura de tipo A1, mientras que por encima de los 7nm es posible estabilizar la fase L10 a través de tratamientos térmicos. Considerando estos resultados y el rango de tamaño de grano observado en nuestras muestras, resulta razonable que hayan granos en la muestra en la fase ordenada L1₀.

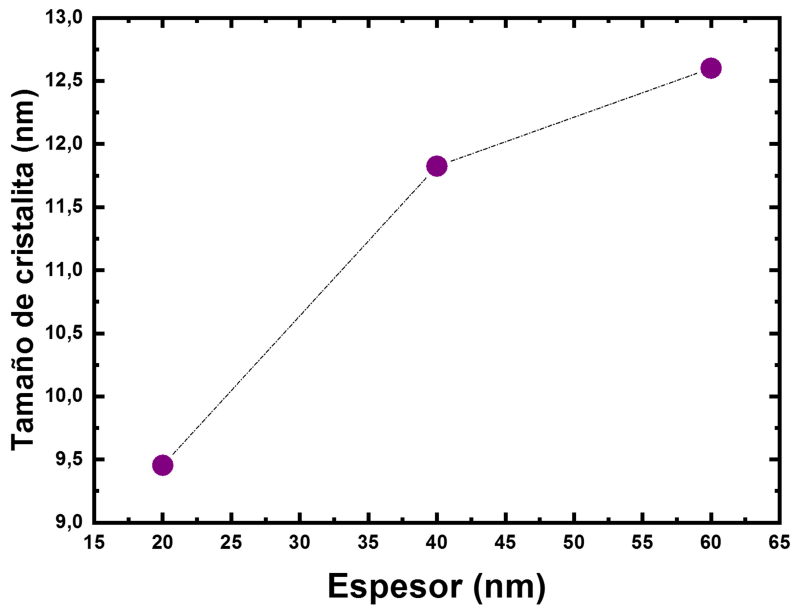


Figura 5.4: Tamaño de cristalitas de las películas de FePt en función del espesor de las mismas.

Para estimar los efectos del sustrato en la estructura realizamos experimentos de difracción en dos geometrías distintas. Los ángulos relevantes para la geometría de difracción se muestran en la Figura 5.5. Por un lado utilizamos la geometría simétrica convencional $\theta 2\theta$ ($\Psi = 0$) que permite observar la distancia entre los planos paralelos al sustrato y por otro lado, fijamos $\Psi = 70$ para medir la distancia entre planos cuya dirección se acerca a la perpendicular al sustrato [116]. En la Figura 5.5b se puede ver un corrimiento del pico (111) hacia la derecha, lo cual significa que el sustrato ejerce una compresión del 1.17% en el plano.

5.3. Caracterización magnética

Se realizaron medidas de magnetización en función del campo magnético a distintas temperaturas y orientación de campo magnético, en el plano de las muestras sobre la serie de películas de FePt de distintos espesores. Los ciclos de magnetización muestran claramente diferencias entre sí, de acuerdo a si el espesor de la películas es mayor o menor a un espesor crítico determinado t_c . En la Figura 5.6 se muestran ciclos para películas de espesor $t < t_c$ y $t > t_c$, medidas con el campo magnético aplicado en

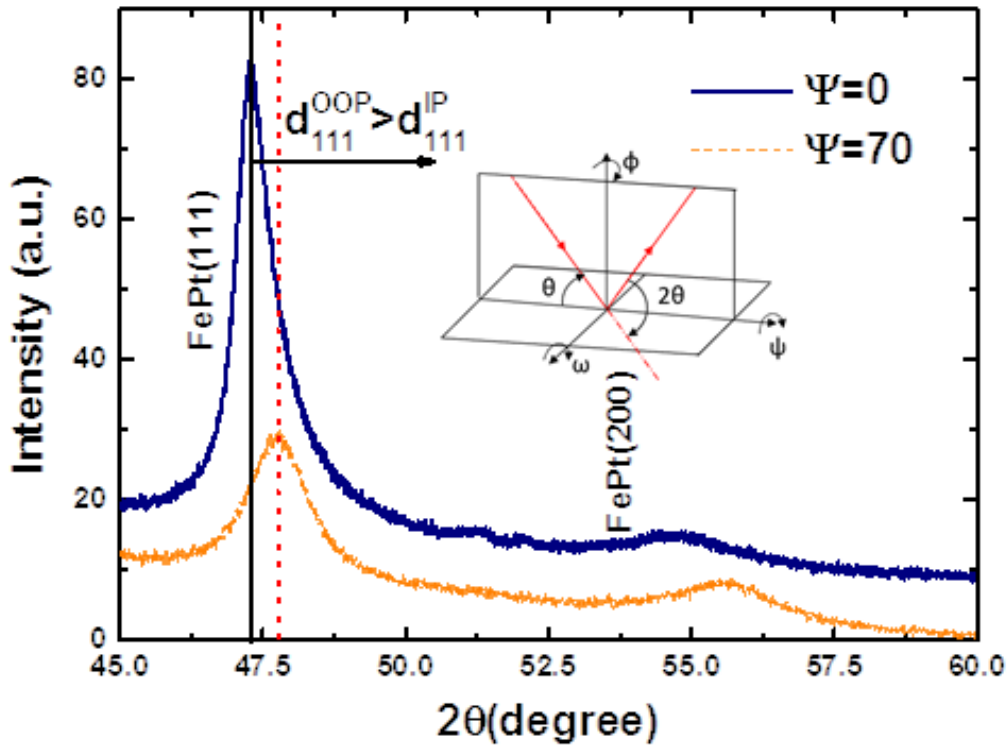


Figura 5.5: Difractograma de película delgada de FePt de 60nm de espesor depositada sobre silicio medido en geometría $\theta 2\theta$ convencional ($\Psi = 0$) y para $\Psi = 70$. Se esquematiza también la geometría de Difracción de Rayos X

el plano de la muestra, sobre la dirección paralela al eje cristalino [100] del sustrato. El campo de saturación de las muestras es aproximadamente 2000 Oe y se mantiene aproximadamente constante con el espesor de las muestras. En contraste, la forma del ciclo y el campo coercitivo cambian considerablemente. Las muestras más delgadas ($t < t_c$) presentan un ciclo más cuadrado y un coercitivo menor a 20 Oe. En las muestras gruesas ($t > t_c$) la magnetización cerca de la remanencia varía linealmente con el campo magnético, cambiando la forma del ciclo. El coercitivo de las muestras más gruesas presenta cambios importantes con el espesor, como reportaron Mansilla y coautores [58]. En la Tabla 5.1 presentamos los parámetros extraídos de los ciclos de histéresis para las muestras analizadas.

Las imágenes obtenidas por MFM (Figura 5.6 c y d) muestran la correlación entre la estructura de dominios y la forma del ciclo de histéresis. En las películas más delgadas no observamos contraste magnético, lo que sugiere que la magnetización permanece en el plano de la muestra [124] o que el tamaño de los dominios magnéticos es considerablemente mayor al área barrida. Para descartar la última hipótesis realizamos barridos de hasta $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ en distintas zonas de la muestra sin observar contraste magnético en ninguna de ellas. El mismo comportamiento se observó en todas las películas delgadas ($t < t_c$). Por otro lado, las muestras de 40 y 60 nm presentan dominios magnéticos con forma de cintas, denominados *stripes*, cuyo periodo aumenta con el espesor siguiendo la dependencia descrita en el modelo de Murayama 2.33 ($\frac{\lambda}{2} \propto \sqrt{2}$). (Tabla 5.1), en consonancia con las predicciones del modelo de Murayama [106].

Identificamos un espesor crítico que se encuentra entre 20 y 40 nm y permite agrupar a películas con características similares en lo que respecta a su estructura de dominios

magnéticos y la forma de sus ciclos de magnetización. La definición del espesor crítico para este grupo de muestras coincide con el reportado por Mansilla y coautores [57].

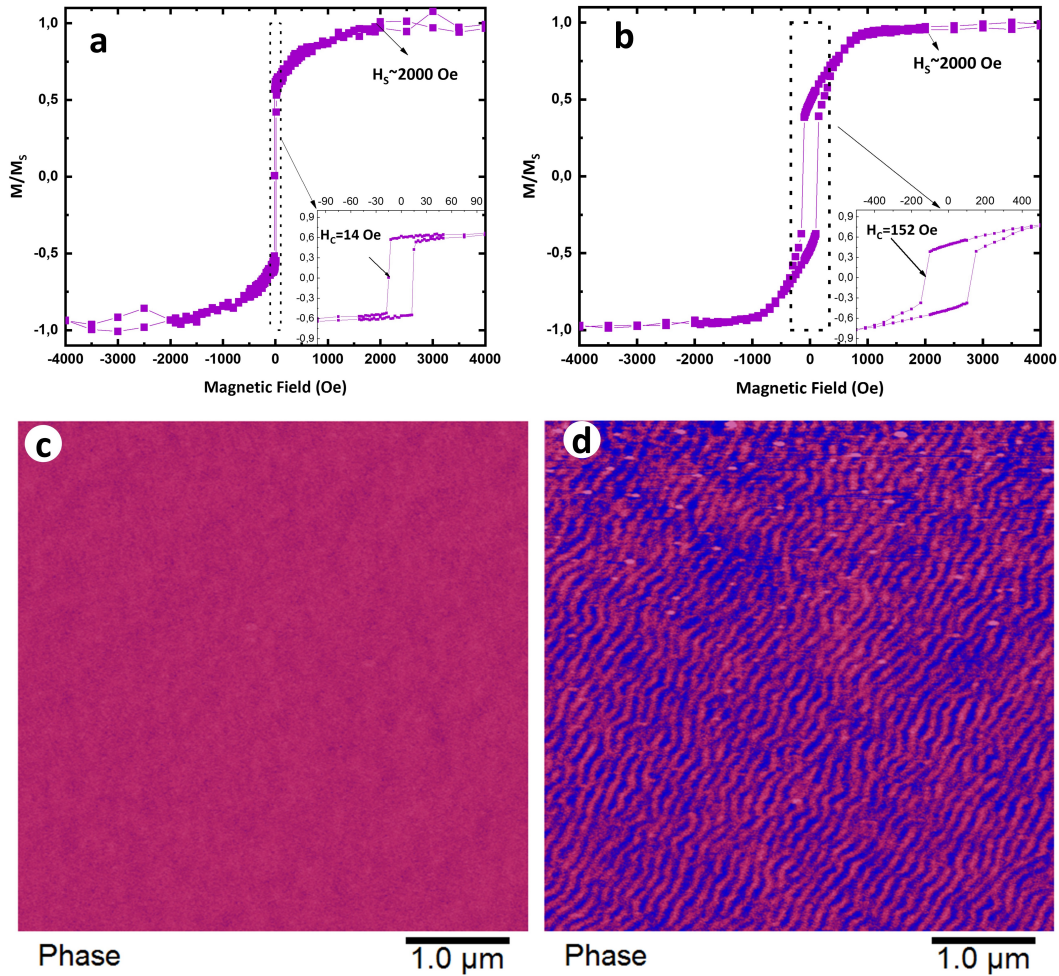


Figura 5.6: imágenes de MFM curvas de magnetización en función del campo magnético de películas delgadas de FePt sobre Silicio de (a y c) 10 nm y (b y d) 60 nm

| Espesor (nm) | $\frac{M_r}{M_s}$ | H_c (Oe) | λ (nm) |
|--------------|-------------------|-------------|----------------|
| 10 | 0.65 | 15 ± 3 | - |
| 20 | 0.84 | 10 ± 3 | - |
| 40 | 0.62 | 42 ± 3 | 90 ± 10 |
| 60 | 0.46 | 126 ± 5 | 110 ± 10 |

Tabla 5.1: Remanencia M_r/M_s , campo coercitivo H_c y periodo de los *stripes* λ de las películas delgadas de FePt depositadas sobre Si.

5.4. Mecanismos de inversión de la magnetización

En esta sección presentaremos el análisis de los mecanismos de inversión de la magnetización en los diferentes regímenes. Con este objetivo, estudiamos las curvas de magnetización y su dependencia de la dirección del campo aplicado. Variando la dirección de aplicación del campo magnético en el plano de las muestras.

5.4.1. Películas de FePt con $t_{\text{FePt}} < t_c$

En la Figura 5.7 se muestran dos ciclos característicos medidos a 0° y 90° del eje [100] en el plano de las muestras. Se observa una diferencia notable entre ambas curvas, indicio de la existencia de una anisotropía magnética axial en el plano. Se observaron dos comportamientos diferentes en rangos de campo diferenciados. Para campos magnéticos superiores a 50 Oe, la magnetización, independientemente del ángulo, varía suavemente hacia la saturación. Para campos magnéticos menores a 50 Oe, la magnetización es sensible a la dirección de aplicación del campo magnético. Cuando el campo se aplica sobre el eje fácil, se observa un ciclo cuadrado, mientras que, cuando el campo es aplicado sobre el eje difícil el ciclo presenta una remanencia y un campo coercitivo casi nulos.

En la Figura 5.7 b mostramos la remanencia medida en función del ángulo φ formado entre el campo aplicado y el eje fácil de magnetización. Determinamos como eje fácil la dirección que presenta el valor máximo de remanencia, $M_{R-MAX} = 0,65M_S$ en el caso de la muestra de 10 nm de espesor. La curva $\frac{M_R}{M_S}(\varphi)$ presenta un mínimo en $\varphi = 90^\circ$ y un periodo de 180° lo cual indica que las muestras presentan una anisotropía uniaxial en el plano.

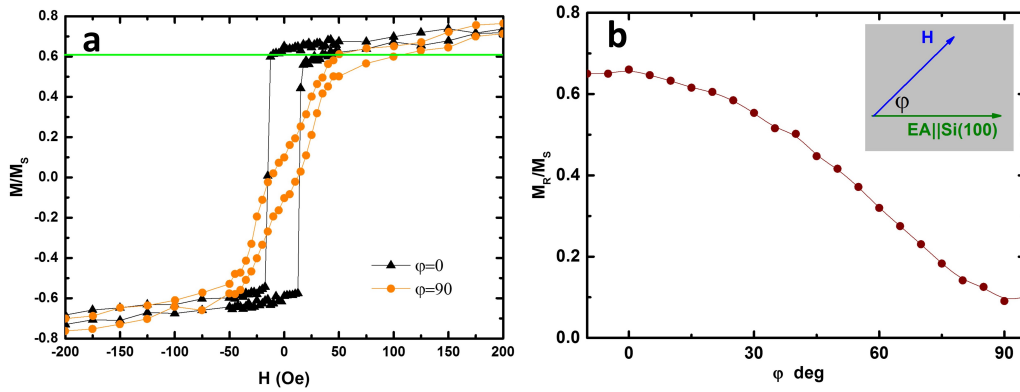


Figura 5.7: (a) Ciclo de histéresis adquiridos para ángulos azimutales $\varphi = 0^\circ$ y $\varphi = 90^\circ$, y (b) remanencia en función del ángulo azimutal φ para una película de FePt de 10 nm de espesor, medidos a temperatura ambiente.

Para profundizar la comprensión del proceso de inversión de la magnetización analizamos la dependencia angular del campo coercitivo de la muestra de 10nm de espesor (Figura 5.8). El campo coercitivo se presenta normalizado por su valor para $\varphi = 0^\circ$. El campo coercitivo crece con φ hasta alcanzar un máximo para $\varphi = 70^\circ$ y luego un mínimo en el eje difícil. Esta forma, denominada en algunos trabajos, como *forma de "M"* se ha atribuido a distintos mecanismos de inversión de la magnetización [86, 94, 98, 133, 134].

Presentamos la comparación de los resultados experimentales con los principales modelos de inversión de la magnetización: Stoner-Wolfarth [84], Kondorsky [90] y el modelo de dos fases [98, 99]. Puede verse que el modelo de Stoner-Wolfarth no ajusta los datos experimentales, esto indica que la inversión no se da por rotación coherente y sugiere la presencia de dominios y que la inversión de la magnetización está vinculada a una rotación incoherente de momentos magnéticos, nucleación de dominios y/o movimiento de paredes de dominio [81]. El comportamiento podría ser asociado al modelo de Kondorsky, que propone la inversión de la magnetización por desplazamiento

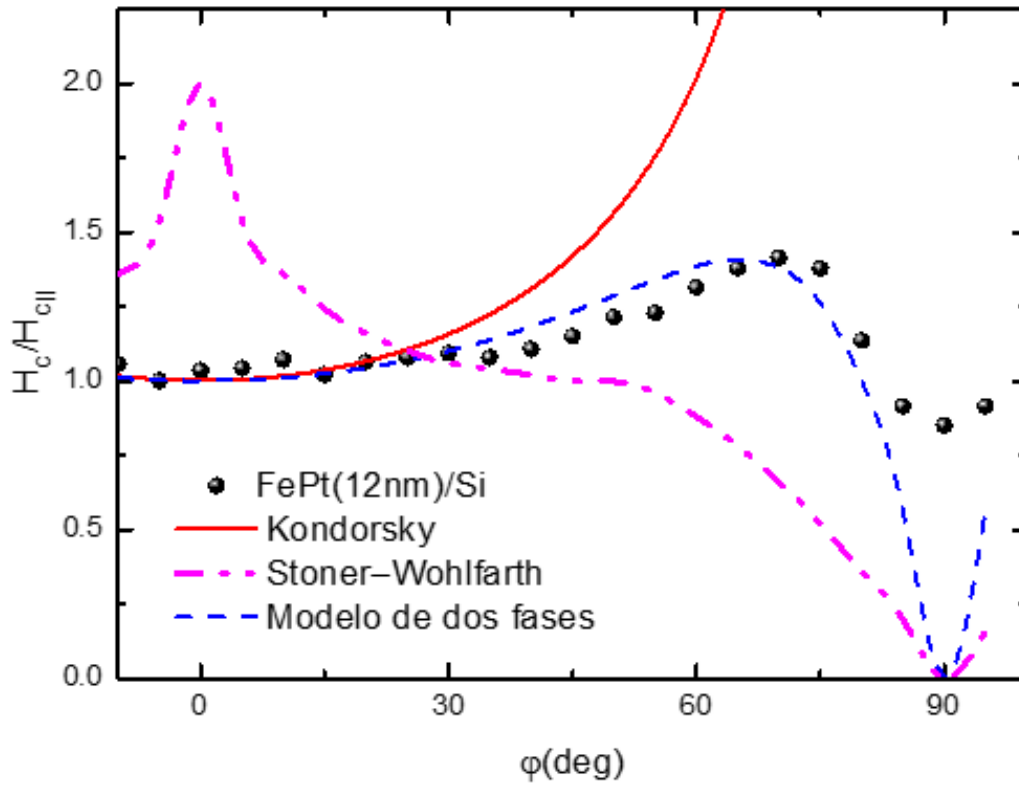


Figura 5.8: Dependencia angular del campo coercitivo normalizado para FePt10nm/Si.

de paredes de dominio [93–96]. Sin embargo, en la Figura 5.8, puede verse que este modelo no ajusta en todo el rango angular. Los resultados experimentales se alejan de lo esperado según el modelo a medida que φ aumenta.

El modelo de dos fases presentado por Suponev y coautores [98] presenta un mejor acuerdo con lo observado experimentalmente. Este modelo describe la inversión de la magnetización de una muestra con dominios que presentan dos conjuntos de dominios magnéticos. La inversión, según este modelo es un proceso combinado de la rotación coherente de aquellos dominios cuya magnetización tiene la misma dirección y el corrimiento de las paredes que hay entre estos dominios.

El modelo de dos fases [98] es el que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales, salvo por el hecho de que el campo coercitivo no se anula cuando $\varphi = 0^\circ$ como en el modelo (Ecuación 2.32). La referencia 98 contempla este caso, atribuyendo el valor finito a una distribución aleatoria de ejes de anisotropía debido a la estructura policristalina de la muestra. Usando la Ecuación 2.32 derivamos $y = \frac{N_A + N_x}{N_z} = 6,76$. Este parámetro compara el factor desmagnetizante efectivo a lo largo del eje fácil (incluida la anisotropía uniaxial) con el factor de desmagnetización efectivo a lo largo del eje duro. Para una película delgada infinita los factores desmagnetizantes dentro del plano de la misma resultan $N_y = N_x = 0$ lo que implica que para el este caso $y \rightarrow \infty$, y la expresión 2.32 se reduzca a la fórmula de Kondorsky (Ecuación 2.29). El valor finito de y indica que otras contribuciones al factor desmagnetizante efectivo en el plano compiten con el efecto de forma.

En la Figura 5.9 presentamos el ciclo de histéresis medido con el campo magnético aplicado sobre el eje difícil. Calculamos la derivada de las ramas del ciclo para identificar con mayor definición los campos críticos. La variación de la magnetización en

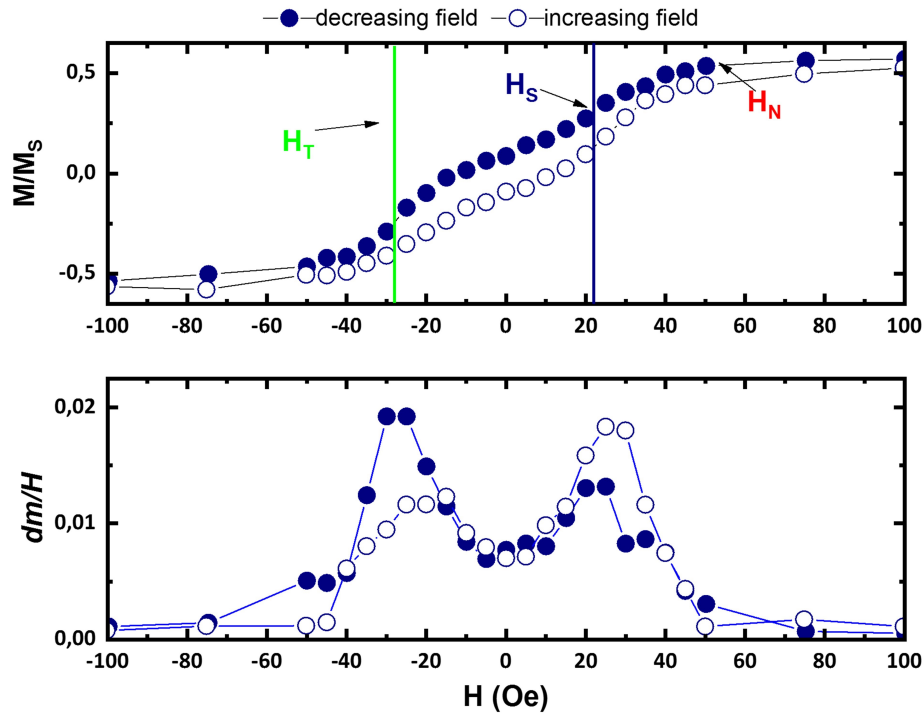


Figura 5.9: (a) Magnetización normalizada y (b) su derivada en función del campo magnético, para $\varphi = 90^\circ$.

los distintos intervalos de campo magnético podría describirse según la referencia [135] como originada por un sistema heterogeneo de terrazas y escalones con anisotropía de orden 4 y orden 2, respectivamente. La simetría de la anisotropía que prevalece en las distintas zonas de la muestra, da origen a una inversión activada por campos magnéticos de distintos valores y mecanismos particulares a cada zona (rotación casi coherente, creación de pares de dominios y desplazamiento de paredes de dominio), La misma fenomenología se observa en películas cuyo crecimiento combina rasgos de crecimiento capa por capa e islas.

Acorde a los resultados expuestos en esta sección, la inversión de la magnetización en nuestro sistema, cuando el espesor de la película de FePt es menor al espesor crítico, es el resultado de una anisotropía uniaxial inducida por el sustrato y la distribución aleatoria de ejes esperada por la estructura policristalina de las películas de FePt.

5.4.2. Películas de FePt con $t_{\text{FePt}} > t_c$

El análisis detallado del magnetismo de películas con espesor mayor al crítico se realizó a través de experimentos y simulaciones realizadas sobre una película de FePt de 60 nm. En la Figura 5.10 mostramos la dependencia angular de la remanencia y el campo coercitivo derivados de los ciclos de histéresis medidos para esta muestra. El campo magnético fue aplicado sobre el plano de la muestra variando el ángulo φ . Las curvas de magnetización fueron medidas desde la saturación desde la saturación. A diferencia de las muestras más delgadas, en este caso, tanto la remanencia como el coercitivo se mantienen constantes al rotar el campo magnético entre 0° y 180° , fortaleciendo la hipótesis de que la anisotropía uniaxial es un efecto de superficie. Este resultado pone en evidencia el origen del término de anisotropía de orden dos en la superficie de las películas.

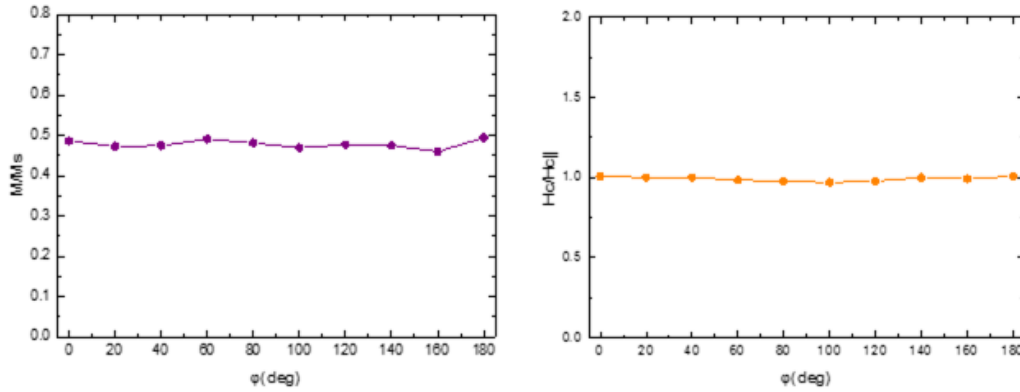


Figura 5.10: Resultados de las mediciones de magnetometría de la muestra FePt(65nm)/Si: (a) Remanencia y (b) campo coercitivo normalizado en función del ángulo φ entre uno de los ejes cristalinos del sustrato y el campo aplicado. El campo magnético fue aplicado paralelo al plano de la muestra.

Como mostramos en la Figura 5.7(b), las películas de FePt por encima del espesor crítico presentan una estructura de dominios magnéticos de tipo *stripe*. El periodo de los stripes obtenido a partir de las imágenes de MFM es de 90 y 110 nm para las películas de 40 y 60 nm de espesor respectivamente.

Para dar una descripción del proceso de inversión de la magnetización en las muestras con dominios magnéticos de tipo *stripe* realizamos simulaciones micromagnéticas utilizando el programa de uso libre Mumax³ [127, 136]. Utilizamos la magnetización reportada para el FePt en bulk $M_S = 1130 \frac{emu}{cm^3}$ y una interacción de intercambio de $A_{ex} = 1,09 \times 10^{-6} \frac{erg}{cm}$ [1, 11, 15], lo que da como resultado una longitud de intercambio $l_{ex} \approx 3nm$. Para la simulación utilizamos una grilla de $256 \times 256 \times 32$ con una celda definida de tal manera que las dimensiones de la simulación sean $800 \times 800 \times 60nm^3$; con esto garantizamos que el tamaño de celda sea del orden de la longitud de intercambio. Utilizamos condiciones periódicas de contorno para simular la película delgada y definimos un área tal que la simulación incluya la mayor cantidad de *stripes* que permite la capacidad de la computadora para reducir los artefactos. Incluimos en la simulación granos de 10 nm contruidos mediante el algoritmo de Voronoi. Variamos la anisotropía perpendicular al plano K_{PMA} y la interacción de intercambio entre los granos hasta que el campo coercitivo y la magnetización de remanencia coincidan con los datos experimentales.

En la Figura 5.11 mostramos los resultados de la simulación realizada con una anisotropía $K_{PMA} = 1,6 \frac{Merg}{cm^3}$ y una interacción de intercambio entre granos del 20% de la interacción entre momentos vecinos. El valor de anisotropía coincide con los valores reportados para películas delgadas de FePt en la fase desordenada y una reducción en la interacción de intercambio en las fronteras de granos es algo esperable para un material policristalino [57, 58, 85]. En la figura se ve cómo la curva simulada reproduce lo obtenido experimentalmente y la configuración de dominios obtenida en la simulación coincide con lo observado mediante MFM (Figura 5.12), donde los stripes se forma paralelos a la dirección del campo aplicado. En el corte transversal y-z que mostramos en la Figura 5.11 se puede ver que entre los *stripes* se forman dominios de tipo clausura en el plano y-z, esta configuración reduce la contribución de la energía magnetostática del sistema. Durante la inversión de la magnetización la estructura de stripes se conserva.

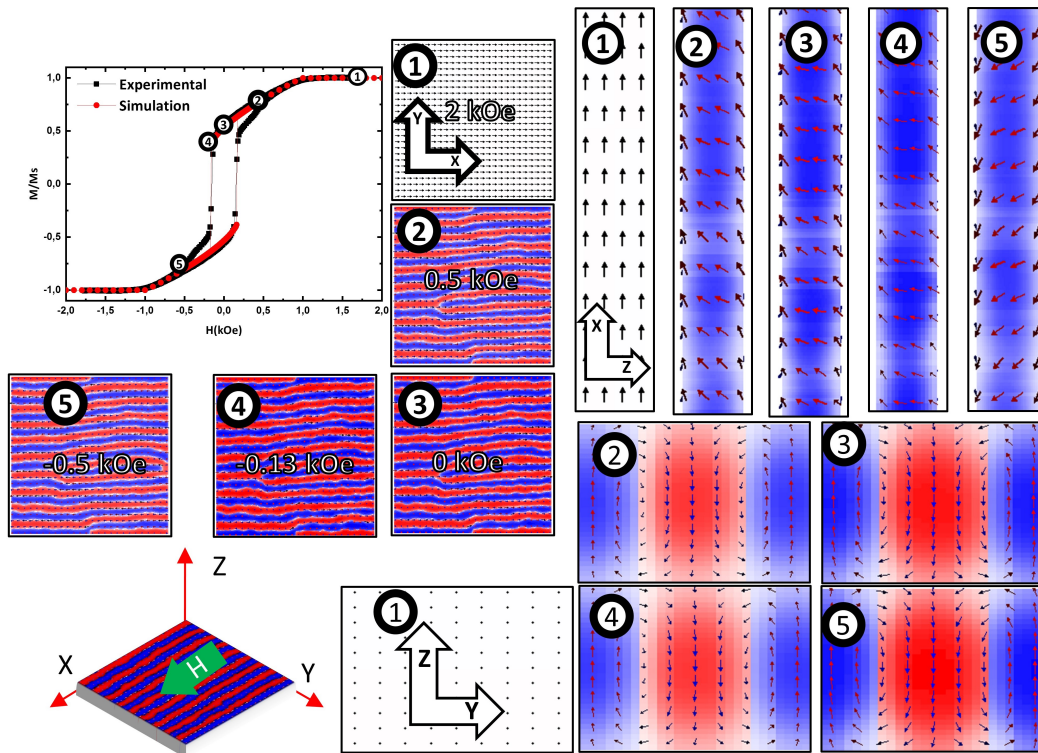


Figura 5.11: Ciclos de magnetización, simulado y experimental de una película delgada de FePt60 nm. Estructura de dominios en función del campo magnético.

Los momentos magnéticos que forma cada stripe rotan de manera coherente en el plano x - z , mientras que los dominios de tipo clausura formados en el plano y - z permanecen fijos.

La componente perpendicular al plano de la muestra m_z varía de manera senoidal sobre la recta transversal a los stripes, como mostramos en la Figura 5.13 a. El periodo de esta variación λ_S no depende del campo aplicado. La amplitud de esta oscilación aumenta a medida que el campo magnético aplicado se acerca al coercitivo, donde la componente paralela a los stripes m_x se invierte. En la Figura 5.13 b mostramos el perfil de m_x , donde se puede ver el cambio de signo de la magnetización por encima del campo coercitivo. En los campos situados entre la saturación y el coercitivo, los máximos relativos en este perfil indican la posición del centro de los dominios tipo clausura que se forman en el plano y - z . Una vez se invierte la magnetización, estos máximos pasan a ser mínimos relativos.

5.5. Anisotropía rotatable en películas de FePt

Las películas magnéticas con estructura de dominios con forma de stripes se caracterizan por presentar una anisotropía rotatable, es decir una anisotropía uniaxial cuya dirección se puede definir aplicando un campo magnético lo suficientemente intenso. Para el análisis de esta anisotropía, realizamos medidas de MFM cuyos resultados se muestran en la Figura 5.14 e. La muestra fue saturada en la dirección x medida en remanencia, tras aplicar un campo magnético en la dirección transversal (y). Mediante este procedimiento identificamos que el campo necesario para rotar los stripes se encuentra entre 200 y 400 Oe. A través de simulaciones micromagnéticas (Figura 5.14),

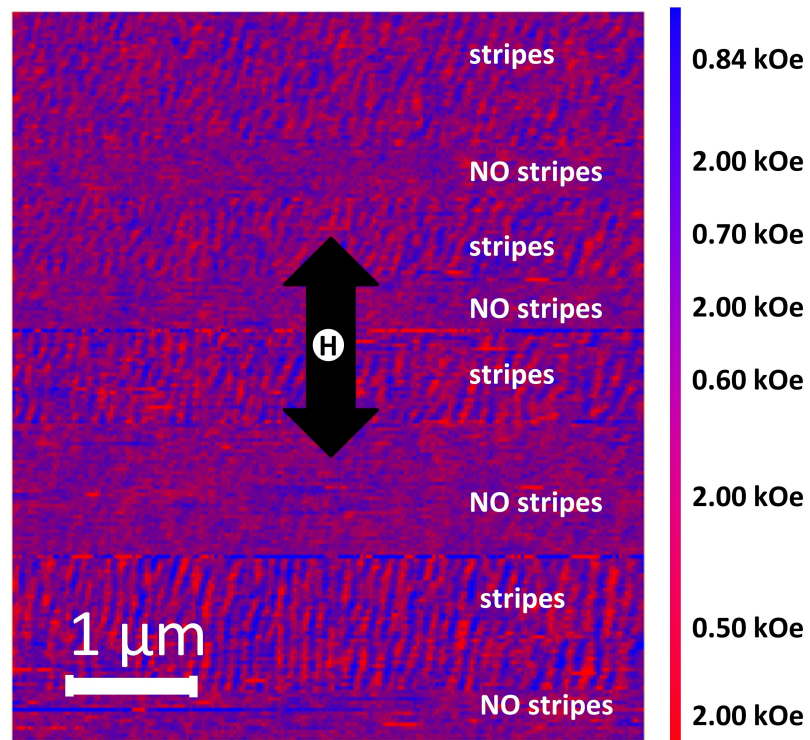


Figura 5.12: MFM de la muestra de FePt de 49 nm de espesor con el campo magnético aplicado en la dirección paralela a los *stripes*.

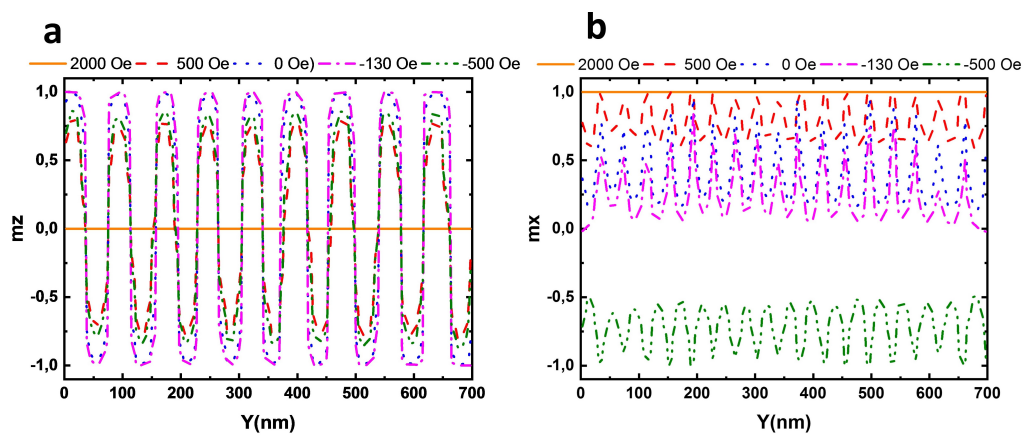


Figura 5.13: Perfil de (a) m_z y (b) m_x sobre una recta transversal a los *stripes*. Donde z es la perpendicular al plano de la muestra y x la dirección paralela al campo aplicado.

vimos que los stripes rotan completamente a partir de los 280 Oe.

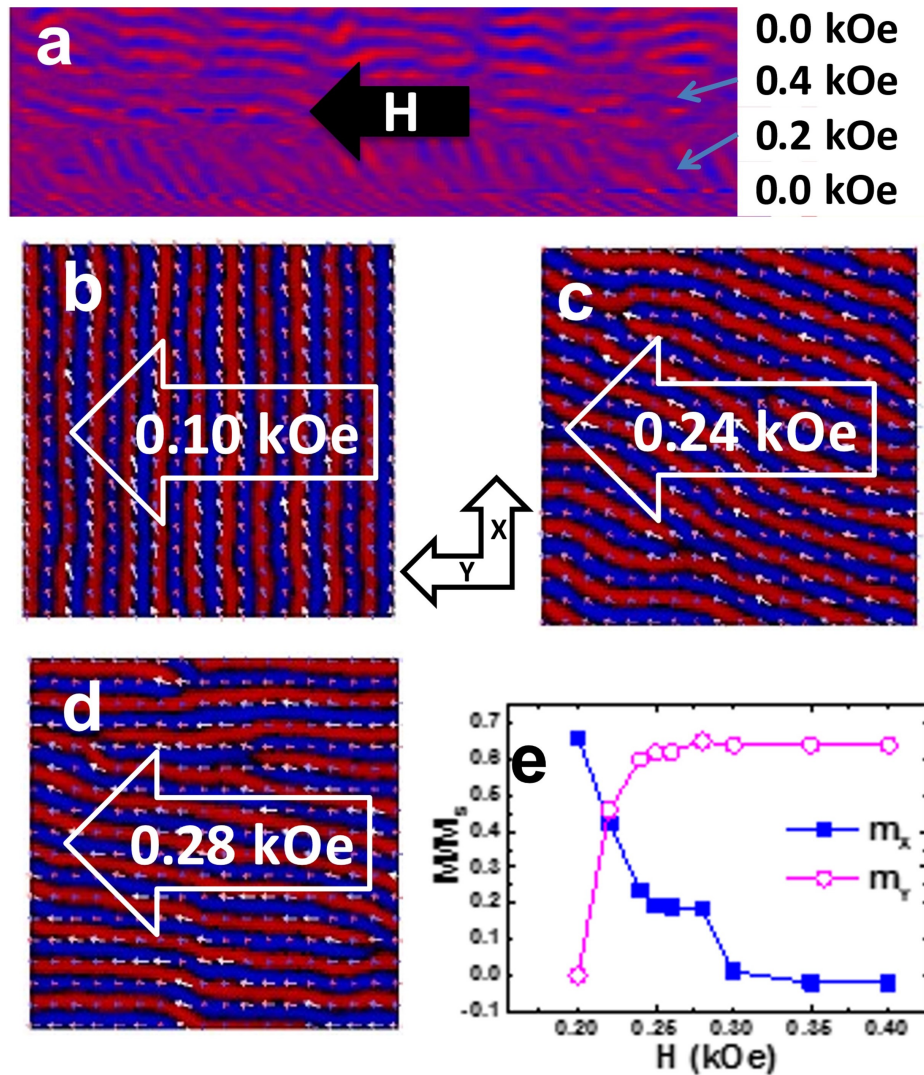


Figura 5.14: (a) Imágenes de MFM medidas tras aplicar un campo magnético transversal, Variando el campo entre 0 y 400 Oe para una película de FePt de 49 nm de espesor. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. Configuración de dominios simulada para una muestra de 40nm tras aplicar un campo transversal a los stripes de (b) 100 Oe, (c) 240 Oe y (d) 280 Oe. (e) Componentes x e y de la magnetización en función del campo magnético aplicado.

Como mostramos en el capítulo 2.5, Alvarez-Prado y coautores [103] identifican dos posibles orígenes para la anisotropía rotatable: uno asociado a la energía desmagnetizante y otro a la interacción de intercambio. Los autores presentan expresiones analíticas para el campo de rotación en ambos casos. Para la expresión que corresponde a la interacción desmagnetizante, nuestros datos dan campo de rotación $H_{ROT-SPD} = 340Oe$, mientras que si consideramos el origen por la interacción de intercambio el campo H_{ROT-EX} es ordenes de magnitud mayor al resultado experimental. Esto sugiere que en nuestro sistema el origen de la anisotropía rotatable se encuentra en el costo de energía magnetostática que representa la rotación de los stripes.

5.6. Análisis de la dependencia del campo coercitivo en función de la temperatura

Tanto en películas como nanopartículas ferromagnéticas se ha observado que el campo coercitivo decrece con la temperatura. Tanto para los monodominios, como para las películas que presentan paredes de dominio ancladas por defectos, los principales modelos predicen un campo coercitivo decreciente con la temperatura [76, 137]. Guzmán y co-autores [59] reportaron una dependencia anómala del campo coercitivo con la temperatura en el caso de las películas de FePt cuyo espesor es mayor al espesor crítico. En particular muestran que para espesores entre 35 y 56 nm el campo coercitivo es creciente y alcanza un máximo en un rango de temperatura por debajo de ambiente. Los autores atribuyen esta dependencia del coercitivo a una transición entre la configuración de dominios en el plano y la formación de *stripes*. Definen la temperatura correspondiente al máximo campo coercitivo como la temperatura de transición y aclaran que, dada la dependencia del campo coercitivo, no se espera una desaparición abrupta de los *stripes*.

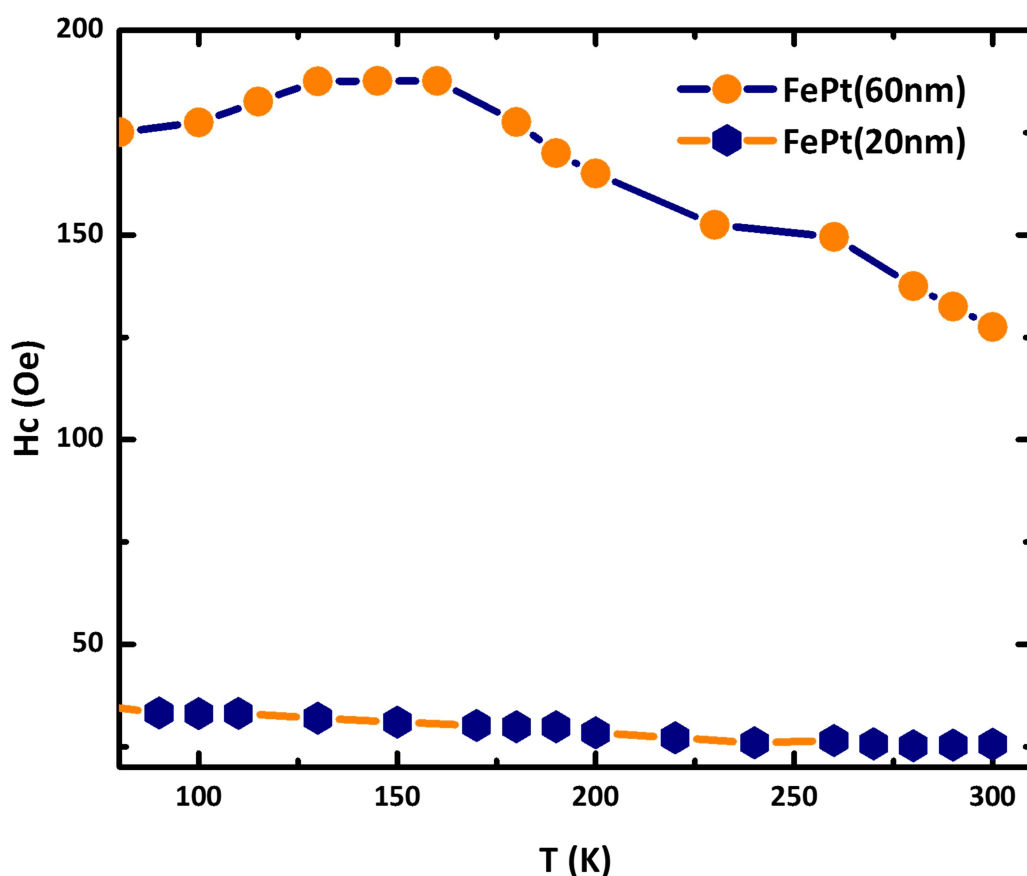


Figura 5.15: Variación del campo coercitivo con la temperatura para películas de FePt depositadas sobre silicio.

Nuestras muestras siguen el comportamiento descrito por Guzmán y coautores [59]. En la Figura 5.15 presentamos la dependencia en temperatura de dos muestras representativas. Se puede ver que el campo coercitivo de la muestra de FePt de 20nm de espesor es menor a 40 Oe y decrece monótonamente con la temperatura, mientras que

la película de 60nm de espesor presenta un máximo para 150K y el campo coercitivo es mayor a 120 Oe.

Con el objetivo de analizar la transición, realizamos medidas de MFM a una muestra de FePt de 42nm de espesor variando la temperatura. Dado que esta muestra presenta el máximo en el campo coercitivo en $T_{Hmax} = 250K$, cerca de ambiente, es posible barrer un rango mayor de temperaturas por debajo de la transición que en películas más gruesas. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Figura 5.16, donde se puede ver que la estructura de *stripes* se conserva para un rango de temperaturas entre 77 y 300 K. Observamos un incremento de un 20 % en el periodo de los *stripes* cuando la temperatura pasa de ambiente a 77 K. Murayama [106] atribuye un incremento en el periodo de los *stripes* a una reducción de la anisotropía perpendicular. Este resultado sugiere una transición gradual entre la estructura de *stripes* y los dominios en el plano debido a una reducción de la anisotropía magnética perpendicular al plano.

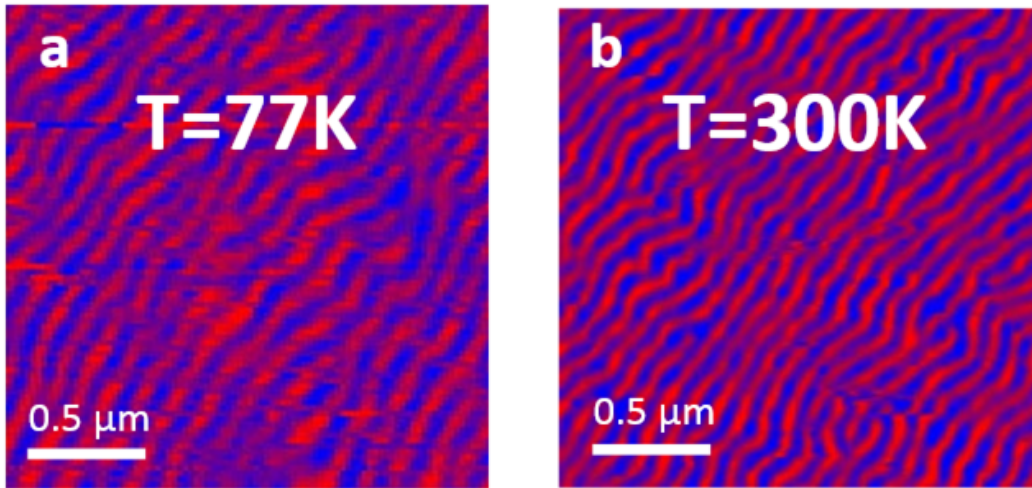


Figura 5.16: Imágenes de MFM medidas a una temperatura de (a) 77K y (b) 300K

Para tener una mejor descripción de esta transición hicimos simulaciones micro-magnéticas del sistema variando la anisotropía perpendicular entre 0,7 y $1,8 \frac{Merg}{cm^3}$, esto es equivalente a variar el factor de calidad $Q = \frac{K_{PMA}}{2\pi M_S^2}$ entre 0.1 y 0.3. En la Figura 5.17 graficamos el campo coercitivo y la remanencia en función de la anisotropía. Ahí se ve cómo la remanencia disminuye cuando la anisotropía magnética perpendicular aumenta, mientras que el campo coercitivo crece hasta alcanzar un máximo para $K_{Hmax} = 1,2 \frac{Merg}{cm^3}$. Las simulaciones muestran que la estructura de stripes se conserva por debajo del máximo del campo coercitivo, incluso hasta $0,7 \frac{Merg}{cm^3}$, el valor más bajo de anisotropía simulado. El periodo de los *stripes* aumenta un 20 % al pasar de 1.8 a $0,7 \frac{Merg}{cm^3}$.

Si bien, no hay un cambio en la estructura de dominios en la remanencia, queda por delante entender qué representa el máximo en el campo coercitivo. Con este objetivo realizamos simulaciones para anisotropías por encima y por debajo del valor correspondiente al máximo en H_c . En la Figura 5.18 presentamos ciclos de histéresis calculados para valores de anisotropía mayores y menores que $K_{Hmax} = 1,2 \frac{Merg}{cm^3}$ donde se observa la máxima coercitividad. Las coercitividades son bastante cercanas, y

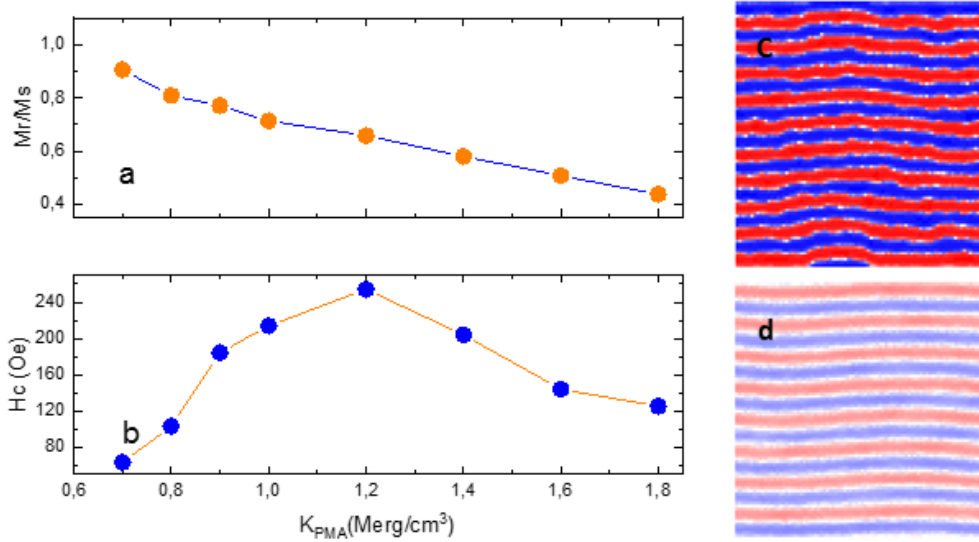


Figura 5.17: Resultados simulación micromagnética de película de FePt de 60nm de espesor. (a) Remanencia y (b) Campo coercitivo en función de la anisotropía perpendicular al plano de la película. Imágenes de MFM simuladas correspondientes a (c) $0,7 \frac{\text{Mer/g}}{\text{cm}^3}$ y (d) $1,8 \frac{\text{Mer/g}}{\text{cm}^3}$

ambos ciclos presentan una variación lineal de la magnetización hasta el campo coercitivo, a pesar de la diferencia en la pendiente. Observamos una marcada diferencia entre los ciclos calculados, en la región del campo coercitivo. El ciclo calculado para $K_{PMA1} = 1,6 \frac{\text{Mer/g}}{\text{cm}^3}$ presenta un cambio brusco de magnetización en el campo coercitivo mientras que el calculado para $K_{PMA2} = 0,9 \frac{\text{Mer/g}}{\text{cm}^3}$ exhibe una variación algo más suave de la magnetización cerca del campo coercitivo.

Para comprender la diferencia en el proceso de inversión de la magnetización en las dos situaciones analizadas $K_{PMA1} < K_{Hmax}$ y $K_{PMA2} > K_{Hmax}$, realizamos simulamos la dinámica de la magnetización cerca del campo coercitivo. Iniciamos la simulación desde el último estado micromagnético antes del campo coercitivo, aplicamos un campo magnético ligeramente superior y simulamos la evolución temporal del sistema. En la Figura 5.19 mostramos los resultados de estas simulaciones.

Por debajo del máximo del campo coercitivo, los momentos magnéticos giran en el plano de la película. En una primera etapa los *stripes* rotan ligeramente en el plano $x-y$ (Figura 5.19 a y b). Luego la formación de vórtices cerca de los bordes de la muestra da lugar a la aparición de dominios invertidos paralelos al campo aplicado (Figura 5.19 c). Finalmente, los dominios formados se expanden desde el límite hasta el centro de la muestra (Figura 5.19 d). Por otro lado, por encima del máximo del campo coercitivo, los momentos magnéticos giran fuera del plano de la película. La estructura de *stripes* permanece a lo largo de todo el proceso de inversión de la magnetización. Hay una rotación coherente de los momentos magnéticos de cada *stripe*, pero éstos no giran simultáneamente.

El proceso de inversión de la magnetización es más rápido cuando la constante de anisotropía está por encima K_{Hmax} . Como mostramos en la Figura 5.19, los espines completan la rotación después de 8 ns, mientras que cuando la constante de anisotropía está por debajo del máximo de la coercitividad el proceso de inversión termina después

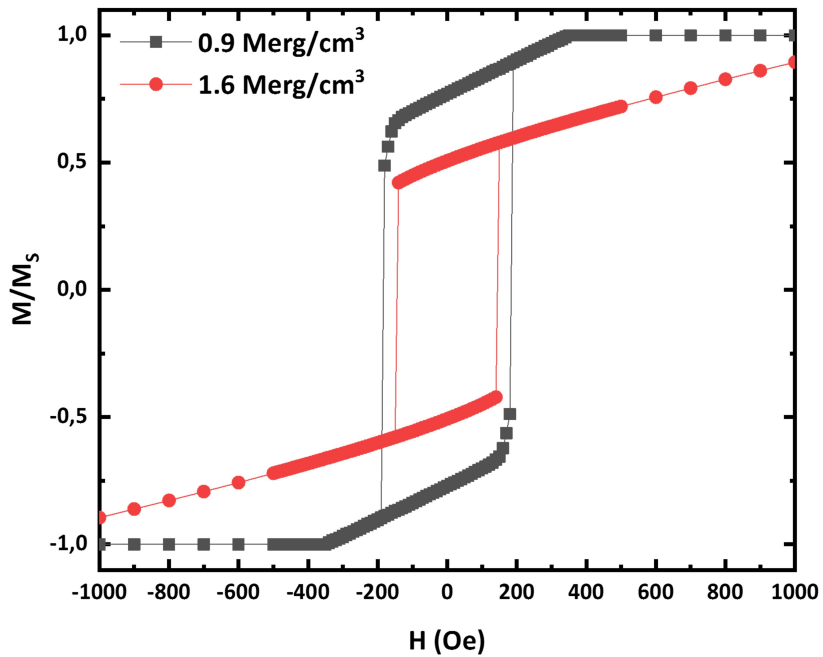


Figura 5.18: Simulación micromagnética de ciclos de histeresis. Comparación de valores de anisotropía magnética perpendicular.

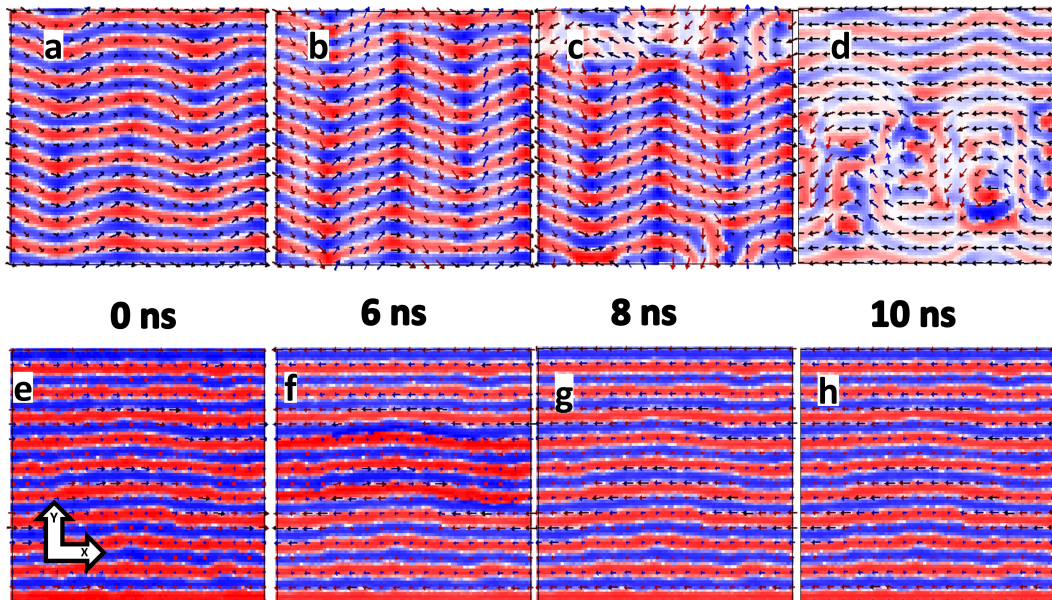


Figura 5.19: Simulación micromagnética de película de 60 nm de FePt. Comparación de distintas anisotropías magnéticas: (a-d) $K_{PMA1} = 0,9 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3} < K_{Hmax}$ y (e-h) $K_{PMA2} = 1,6 \frac{\text{Merg}}{\text{cm}^3} > K_{Hmax}$.

de los 10 ns. Los resultados de la simulación indican que el máximo en el campo coercitivo está relacionado con un cambio en el proceso de magnetización inversa.

Los datos experimentales y las simulaciones indican que el comportamiento anómalo en la dependencia en temperatura del campo coercitivo se debe al efecto de una reducción de la anisotropía magnética perpendicular. Guzmán y coautores [59] atribuyen este cambio en la anisotropía a la tensión inducida por diferencia entre la expansión térmica del sustrato y la de la película. Para evaluar el efecto de la temperatura en las tensiones, realizamos experimentos de difracción a temperaturas menores a ambiente. En la Figura 5.20 mostramos los resultados de análisis del pico (111), donde puede verse que en todo el rango de temperatura analizado, la distancia entre planos cristalográficos está comprimida dentro del plano. Esta compresión da lugar a la anisotropía magnética perpendicular. La tensión compresiva disminuye al bajar la temperatura, esto da como resultado una reducción de la anisotropía magnética.

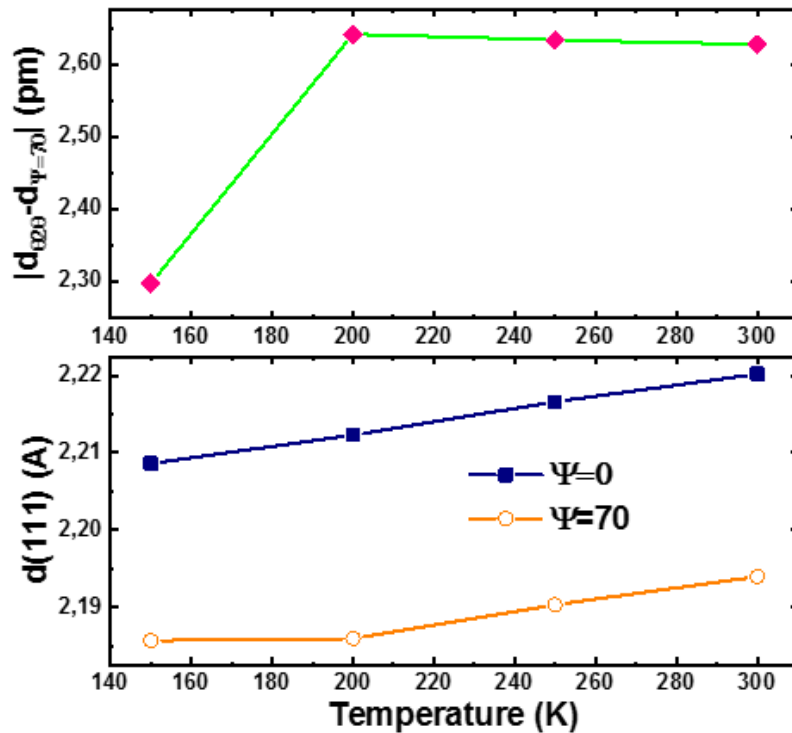


Figura 5.20: Resultados del análisis de la reflexión (111) en función de la temperatura: (a) Diferencia entre la distancia interplanar en el plano y fuera del plano. (b) distancia interplanar en función de la temperatura para distintas geometrías de difracción

Conociendo la deformación de la estructura cristalina es posible estimar la tensión y así obtener un valor aproximado de la variación de la anisotropía magnética perpendicular entre 300 y 150K [116, 138]. Para el cálculo de la tensión utilizamos los valores reportados en la literatura del módulo de Poisson $\nu = 0,33$ y un módulo de Young $E = 180GPa$ del FePt [139]. El coeficiente de magnetostricción reportado para películas de FePt en fase desordenada se encuentra entre 100y 170 ppm [71, 140]. Con estos datos, estimamos que la variación de la anisotropía cuando la temperatura pasa de ambiente a 150K es $\Delta K_{300K \rightarrow 150K} = -0,5 \pm 0,1 \frac{Merg}{cm^3}$. En la Figura 5.17, podemos ver que esta variación de anisotropía es suficiente para que el campo coercitivo alcance el máximo correspondiente al inicio de la transición.

La dependencia en temperatura de las películas de FePt depositadas sobre sustratos de silicio es resultado de la competencia entre el efecto de la temperatura que reduce la coercividad y un incremento del campo coercitivo por la reducción de anisotropía magnética perpendicular. Esta reducción en la anisotropía magnética se debe a la tensión inducida en la muestra por la diferencia de coeficientes de expansión entre el sustrato y la película. Como resultado del análisis estructural, estimamos la variación de anisotropía entre 300 y 150K debida a tensiones y encontramos que el cambio de anisotropía es suficiente para que el campo coercitivo alcance el valor máximo en 150K.

Capítulo 6

Caracterización estructural de películas epitaxiales de titanato de bario

La construcción del multiferroico FePT/BTO requirió de una primera etapa de trabajo dedicada a la fabricación y caracterización de la película ferroeléctrica. En particular, nos interesa el efecto del sustrato en las transiciones de fase a bajas temperaturas (menores a ambiente). Por esta razón el análisis estructural se hará a distintas temperaturas.

6.1. Crecimiento de BaTiO₃

Para este análisis, una película de BTO de 60 nm de espesor fue fabricada por sputtering. La presión de la cámara se llevó 0.4 torr y la relación Ar/O₂ en 9:1. La temperatura del sustrato se fijó en 720 y la tensión utilizada para el depósito fue de 25 W. En estas condiciones el rate de crecimiento fue de $2 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Con el objetivo de comparar los métodos de fabricación, también se depositó una capa de 60nm de BTO sobre un sustrato de STO utilizando la técnica de PLD. Para la fabricación de esta muestra se fijó una presión de oxígeno de 0.02 torr en la cámara y la temperatura del sustrato en 650 °C. La potencia del laser fue de 1.1 W. Tras el crecimiento se realizó inyectó oxígeno en la cámara hasta alcanzar los 300 torr y se dejó enfriar (sin fijar ninguna rampa). En estas condiciones, la tasa de crecimiento fue de $40 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

6.2. Análisis de las películas delgadas de BTO depositadas por sputtering

En la Figura 6.1 mostramos el difractograma indexado de una película de BTO de 60 nm de espesor depositada sobre un sustrato monocristalino de SrTiO₃ (STO) (001). Como puede verse solamente están presentes las reflexiones (00*l*) del BTO y el sustrato lo que es un claro signo de la estructura epitaxial de la película. Utilizando la ley de Bragg y la posición del pico BTO(002) calculamos un parámetro de red perpendicular al plano $c = 4,278 \text{ \AA}$, esto representa una expansión de un 6% respecto del material masivo. Esta distorsión indica que el sustrato ejerce una tensión biaxial compresiva. En el recuadro ponemos el detalle del pico BTO(002), donde puede verse que el pico

es asimétrico y se ensancha hacia la derecha. Esta asimetría sugiere un relajamiento de la estructura a lo largo de la recta perpendicular a la superficie del sustrato, de tal manera que la estructura de las regiones más alejadas del sustrato se va aproximando a la del material masivo. Este proceso de relajación ha sido observado en películas delgadas epitaxiales de distintos materiales [34-37].

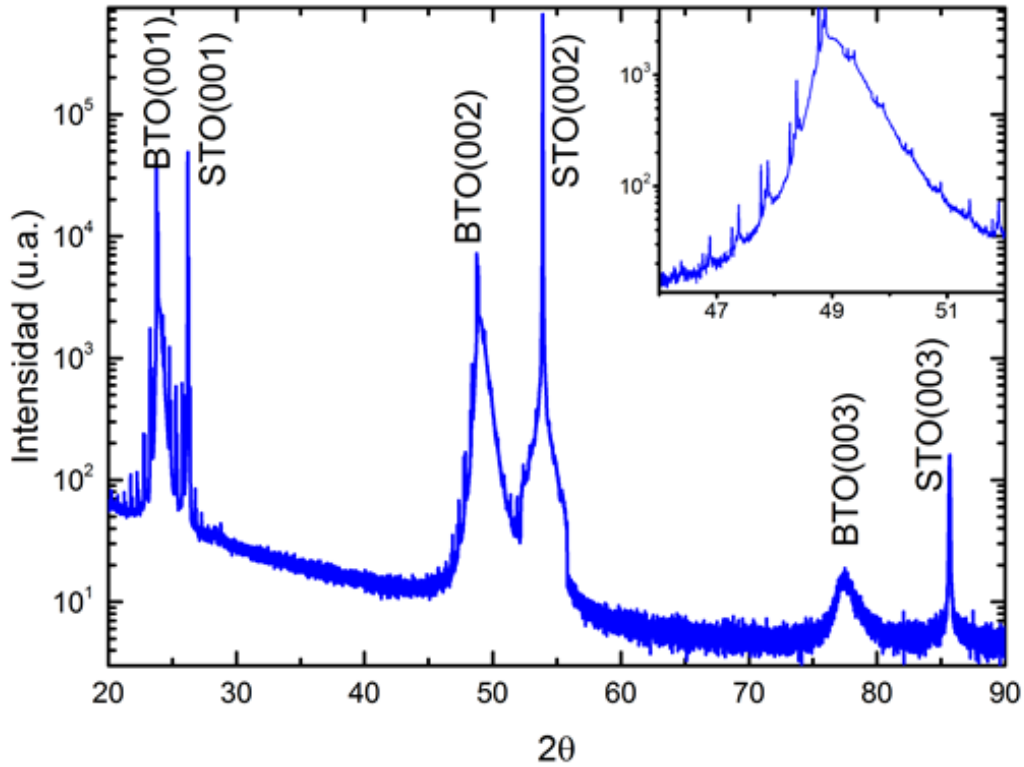


Figura 6.1: Difractograma $\theta 2\theta$ de una película epitaxial de BTO de 60nm sobre un sustrato de STO.

Para poder medir el parámetro de red dentro del plano de la película de BTO, realizamos medidas del espacio recíproco (RSM) entorno a los picos (103) y (113) del sustrato de STO. En la Figura a se muestra la reflexión (103) en la grilla de coordenadas hkl correspondiente a la estructura del STO. Los máximos de intensidad de la película de BTO y del sustrato están alineados en la coordenada h , esto significa que los parámetros de red en el plano coinciden. En la Figura 6.2, mostramos un detalle del máximo correspondiente a la reflexión (103) del BTO. Al igual que en el difractograma, el pico de intensidad presenta la asimetría que refleja un proceso de relajación a lo largo de la película. El pico se ensancha hacia valores menores de h y mayores de l . Esto indica que el parámetro de red dentro del plano se expande a medida que la estructura se relaja, mientras que el parámetro de red perpendicular al plano disminuye acercándose a los valores del material masivo. El RSM nos permite analizar la simetría de la estructura cristalina del BTO epitaxial comparando las distancias interplanares calculadas d_{hkl} , d_{klh} y d_{-h-kl} . Observamos que las tres distancias son iguales, lo cuál nos indica que se trata de una simetría tetragonal. Las distancias calculadas para las reflexiones analizadas son $d_{103} = 1,341(2) \text{ \AA}$ y $d_{113} = 1,269(2) \text{ \AA}$.

A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizamos un análisis más detallado de las tensiones en la interfase película/sustrato y el proceso de relajación de la película. En la Figura 6a mostramos una imagen representativa de la interfase

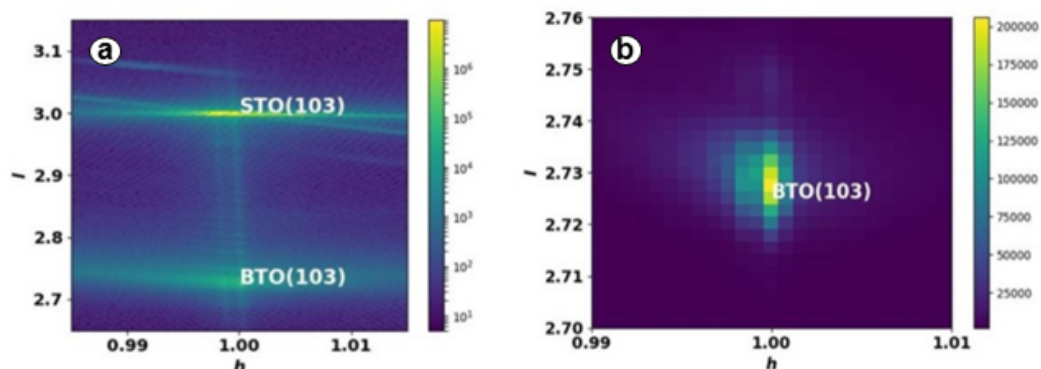


Figura 6.2: (a) Mapa del espacio recíproco en torno a la reflexión (103) del STO para una película de 60nm de BTO. (b) Detalle la reflexión (103) del BTO.

obtenida por TEM, se observa una transición bien definida entre el sustrato y la película y una estructura ordenada monocristalina. En las Figuras 6.3 c y d mostramos un mapa y un perfil de tensiones obtenidos por análisis geométrico de la fase (GPA). En estos puede verse nuevamente una relajación de la estructura desde los primeros nanómetros, la deformación de la estructura del BTO disminuye del 7% al 4% en los primeros 20nm. Esta relajación también se puede ver en la figura 6.3 b, donde mostramos los parámetros de red calculados a partir de las imágenes de TEM en función del espesor. El parámetro de red dentro del plano crece, mientras que el parámetro c decrece a medida que se aleja del sustrato. La forma en que la estructura relaja depende del desajuste red entre el sustrato y la película. En aquellos sistemas de desajuste pequeño como las películas de BTO depositadas sobre $GdScO_3$ (1%) y $DyScO_3$ (1,7%) no ha sido reportado un proceso de relajación apreciable de la estructura, mientras que sistemas que con un desajuste mayor ($\sim 5\%$) relajan a través de dislocaciones y otros defectos [141] [33]. La relajación de la estructura es suave lo cual es esperable porque el desajuste de red entre el sustrato y la película intermedio (2,13%).

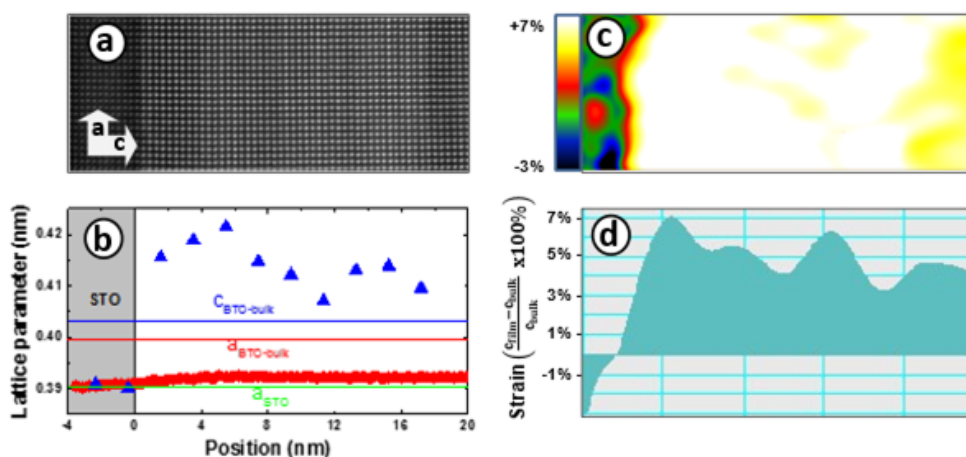


Figura 6.3: (a) Imagen de la interfase BTO/STO obtenida por TEM (b) parámetros de red del BTO en función de la distancia al sustrato (c) Mapa deformación por tensiones en la interfase BTO/STO obtenido por GPA (d) Perfil de deformación del parámetro c del BTO.

A partir del análisis de RSM tomados entre 150 y 300K analizamos la simetría de la estructura del BTO epitaxial depositado sobre STO. Observamos que la película presenta una simetría tetragonal en todo el rango de temperatura estudiado. El parámetro de red dentro del plano a permanece anclado al sustrato. El parámetro de red c , perpendicular al sustrato, presenta una variación en temperatura distinta a la dependencia lineal del sustrato. Esto podemos verlo también en la dependencia en temperatura de la tetragonalidad como mostramos en la Figura 6.4. En la Figura 6.5 presentamos el coeficiente de expansión térmica de las películas de BTO calculado a partir de los parámetros de red medidos. Puede verse que la dependencia en temperatura de esta magnitud cambia en las temperaturas de transición del BTO masivo.

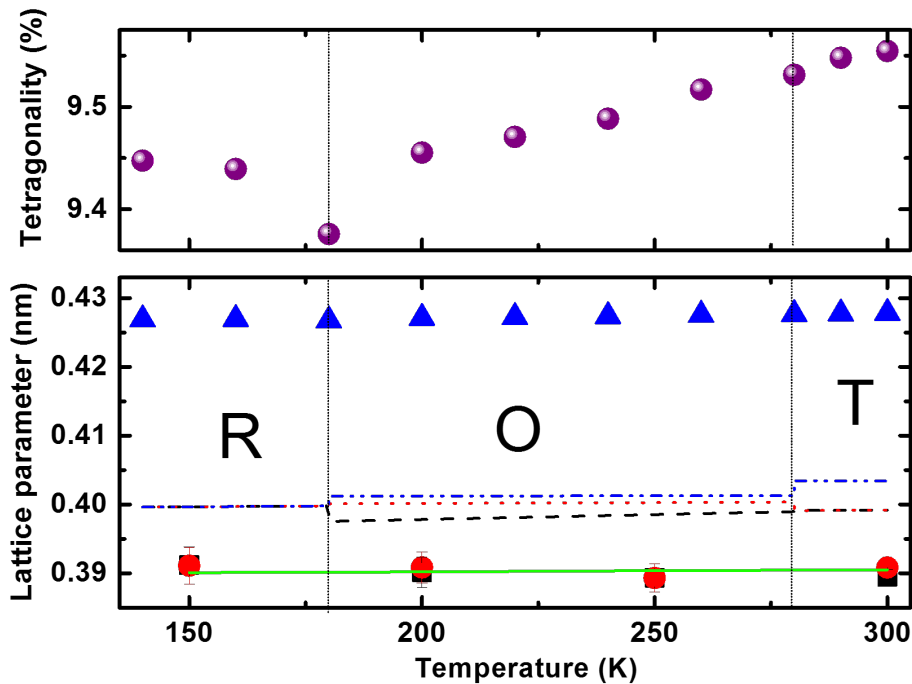


Figura 6.4: Parámetros de red y tetragonalidad de la película de 60nm de BTO depositada sobre STO obtenidos a partir de los RSM en función de la temperatura. La línea segmentada indica los parámetros de red del BTO masivo.

Los resultados obtenidos a partir del análisis estructural de las películas de titanato de bario depositadas sobre sustratos monocristalinos de STO confirman las predicciones teóricas de Li y coautores [30] que indican la ausencia de cambios en la simetría de la estructura del BTO a bajas temperaturas. Sin embargo esto no significa que no se observen cambios en la dependencia en temperatura de los parámetros de red. En línea con los resultados experimentales reportados por He y coautores [34], se observaron cambios en la dependencia en temperatura de la tetragonalidad y del parámetro c . La presencia de estos cambios en las transiciones de fase del BTO plantean la posibilidad de evaluar el efecto de las tensiones en películas magnéticas depositadas sobre BTO.

Como complemento al análisis estructural del BTO, en la Figura 6.6 presentamos una medición de la respuesta piezoeléctrica correspondiente a una muestra depositada sobre STO:Nb, realizada utilizando una señal alterna de 7 kHz. La histéresis que se observa en la respuesta indica que las muestras fabricadas por este método son ferroeléctricas.

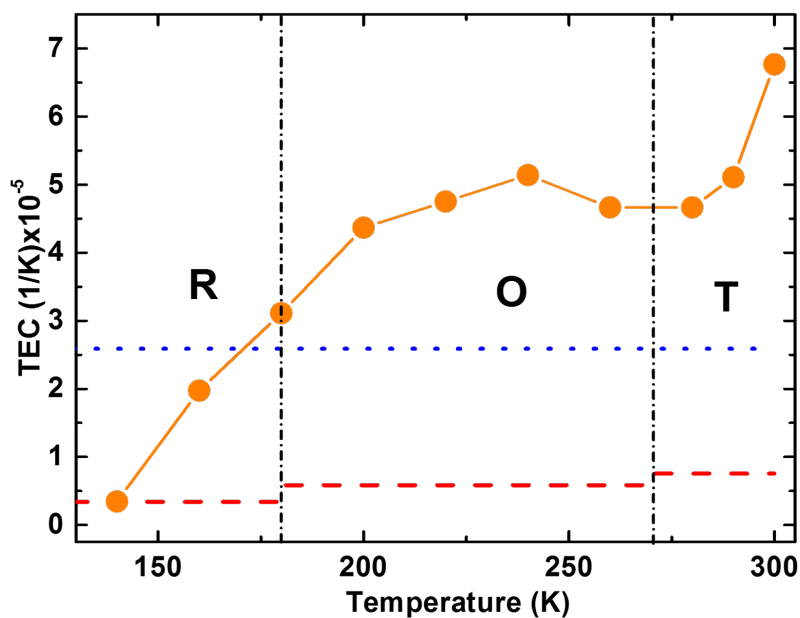


Figura 6.5: Coeficiente de expansión térmica del sistema BTO(60nm)/STO comparado con los coeficientes de expansión de BTO masivo (línea segmentada roja) y del STO (línea de puntos azul).

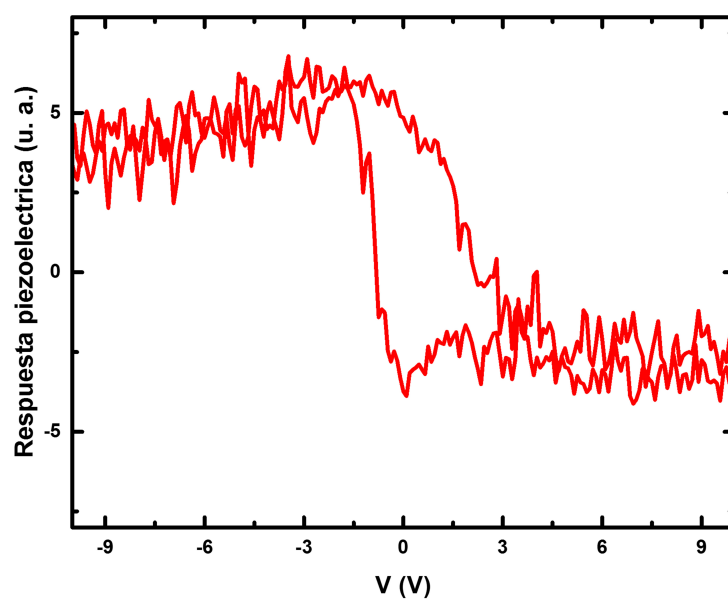


Figura 6.6: Respuesta piezo eléctrica de una película de BTO(60nm)/STO:Nb

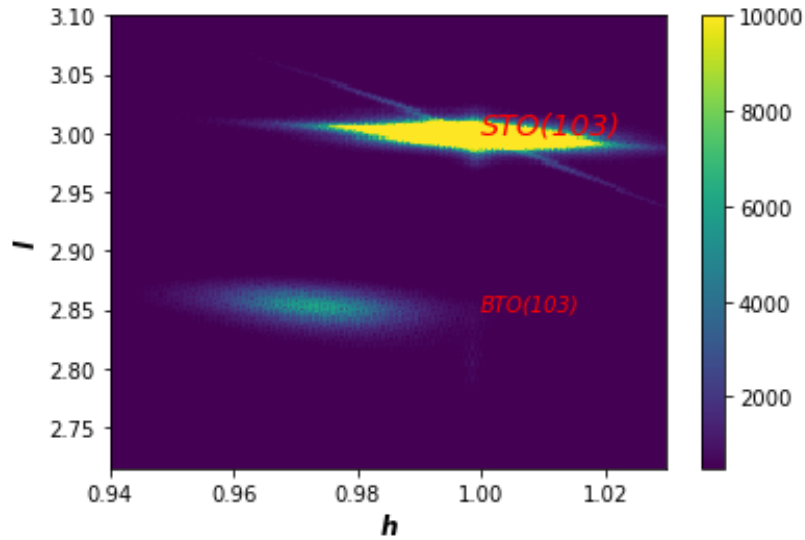


Figura 6.7: Mapa del espacio recíproco de la muestra de BTO depositada por PLD

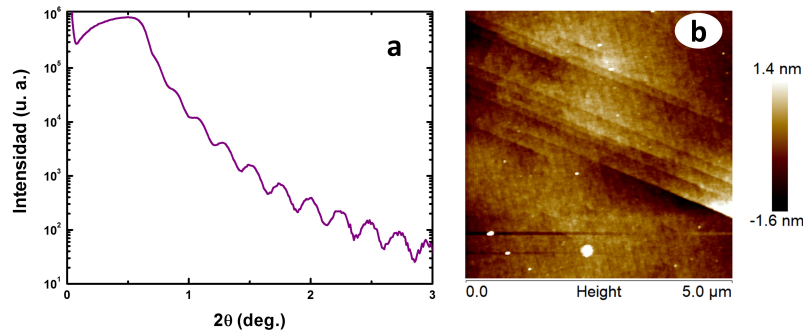


Figura 6.8: (a) Reflectometría de rayos X y (b) microscopía de fuerza atómica de una película delgada de BTO(60nm)/STO depositada por PLD.

6.3. Análisis de las películas delgadas de BTO depositadas por PLD

Estas películas fueron también caracterizadas por difracción de rayos X y se realizaron mapas del espacio recíproco. El parámetro perpendicular al plano de la muestra es $c = 4,11$, esto representa una expansión del 1.8% respecto del material masivo. En la Figura 6.7 se presenta el patrón obtenido. La presencia de un único pico del film es una clara muestra de la estructura epitaxial de la muestra. A diferencia de lo obtenido por sputtering, en este caso, el BTO no se encuentra relativamente relajado, esto puede verse en que la coordenada h del pico de BTO no coincide con la del sustrato. El parámetro de red en el plano de la muestra obtenido a partir del mapa del espacio recíproco es $a = 3,98 \text{ \AA}$, lo que representa una pequeña compresión respecto del material masivo.

La calidad de la superficie de la muestra fue evaluada por microscopía de fuerza atómica (Figura 6.8), de donde se obtuvo una rugosidad de 0.4 nm. La baja rugosidad de la superficie también puede notarse en las oscilaciones de la reflectometría utilizada para el cálculo del espesor.

Finalmente presentamos una curva de corriente vs voltaje (Figura 6.9). Esta medi-

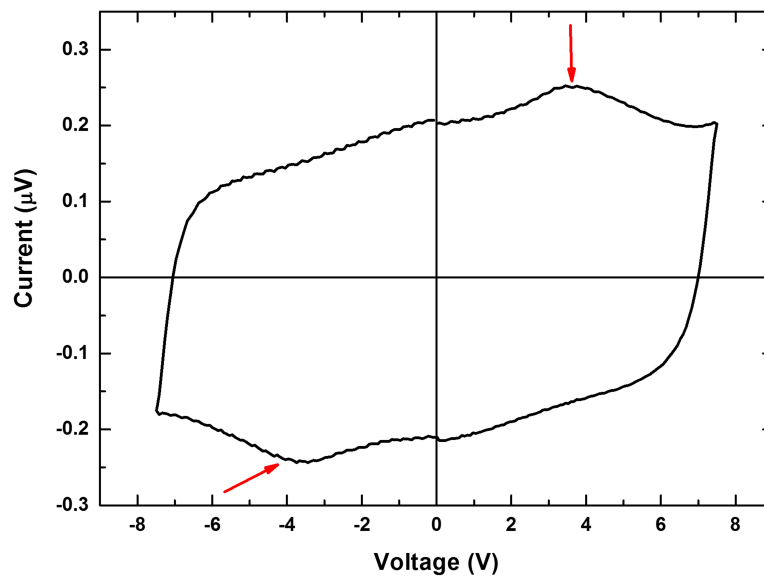


Figura 6.9: Corriente vs Voltaje de la muestra de BTO(60nm)/LaNiO₃/STO depositada por PLD

ción corresponde al trabajo de López-Pedroso [142]. En la misma se señalan los picos en la corriente que corresponden a la inversión de la polarización de un material ferroeléctrico.

Los resultados de la caracterización estructural y las medidas eléctricas muestran que, para ambas técnicas de fabricación, hemos obtenido muestras epitaxiales y ferroeléctricas con superficies de muy buena calidad. La técnica de PLD da como resultado películas relajadas, mientras que el parámetro de red de las películas realizadas por sputtering está totalmente anclado al sustrato.

Capítulo 7

Bicapas de FePt/BaTiO₃

En este capítulo presentamos la caracterización de bicapas multiferroicas de FePt/BaTiO₃ (BTO). Como mencionamos en el Capítulo 1, la sensibilidad de la anisotropía magnética del FePt ante tensiones y las propiedades piezoeléctricas del BaTiO₃ hacen que esta heteroestructura atractiva para el control eléctrico del magnetismo a través de tensiones. Para el análisis se investigó una serie de muestras donde se dejó fijo el espesor del BTO en 60 nm, variando el espesor de la capa ferromagnética (FePt), analizando los siguientes espesores: 10, 20, 40 y 60 nm. Las bicapas se fabricaron por sputtering utilizando las condiciones descritas en los capítulos 5 y 6.

7.1. Análisis estructural de las bicapas multiferroicas

En la Figura 7.1 presentamos el difractograma de la bicapa FePt/BTO. En el mismo puede verse que el BTO tiene un crecimiento epitaxial con el eje c perpendicular al plano. A partir de la posición del pico de difracción (002), calculamos un parámetro de red $c = 4,24 \text{ \AA}$. Esto representa una expansión del 5% respecto al material masivo como consecuencia de la compresión ejercida por el sustrato de STO. El FePt, en cambio, presenta una estructura policristalina, texturada en la dirección [111]. Esto puede verse en la presencia de distintas reflexiones en el difractograma $\theta 2\theta$ y la relación entre sus intensidades. El difractograma obtenido por incidencia rasante, mostrado en el recuadro de la Figura 7.1, permite identificar con mayor claridad que la película de FePt es una película policristalina.

Con el objetivo de evaluar las tensiones sobre la película de FePt realizamos experimentos de difracción en distintas geometrías. En la Figura 7.2 mostramos el pico (111) del FePt medido variando el ángulo ψ , que es el ángulo entre el plano del sustrato y los planos cristalinos en condición de difracción. El corrimiento del pico hacia ángulos mayores cuando se aumenta ψ indica que la película está comprimida. La compresión estimada de la distancia entre planos (111) es de un 0.7%.

En la Figura 7.3 mostramos la imagen TEM de la bicapa FePt(40nm)/BTO(60nm)/STO junto a los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED). Estos resultados corroboran la estructura obtenida por difracción de rayos X. El patrón de puntos (Figura 7.3 c) muestra que la película de BTO es un monocristal de estructura tetragonal, cuyo eje cristallino c es perpendicular al plano del sustrato. Por otro lado, el patrón de difracción de electrones del FePt (Figura 7.3 c) presenta anillos discon-

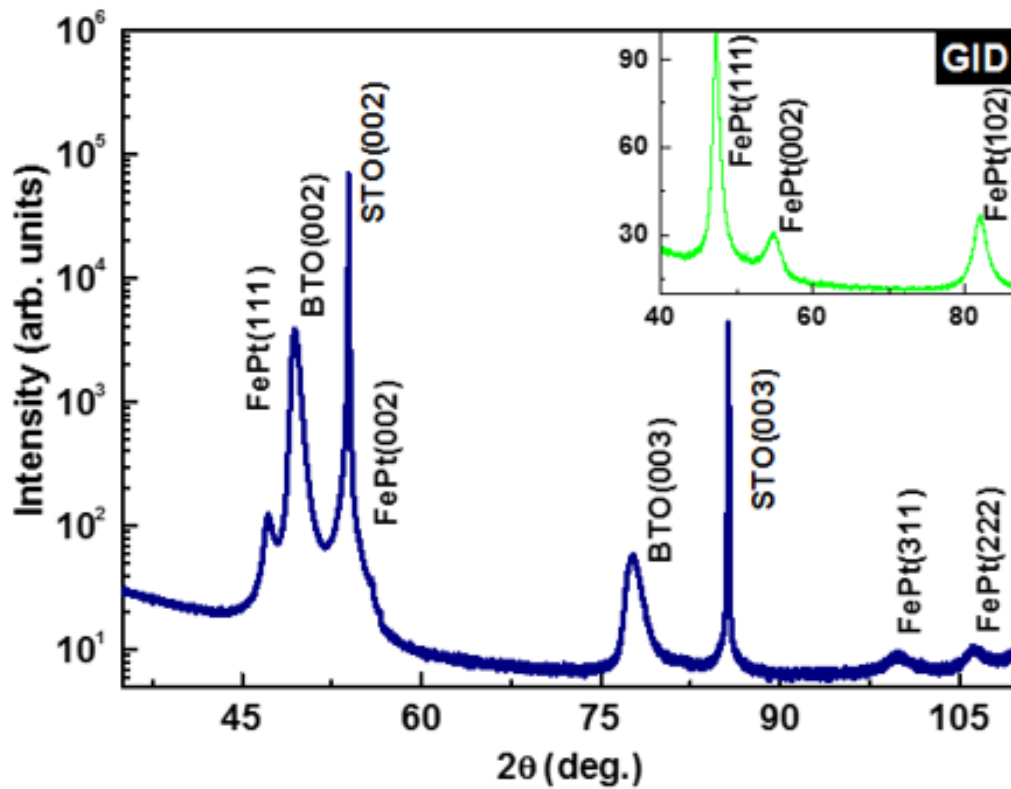


Figura 7.1: Difractograma de rayos X de una bicapa de FePt(40nm)/BTO(60nm) depositada sobre sustrato de STO medido en la configuración convencional ($\theta 2\theta$). En el recuadro se muestran los resultados obtenidos de la medición con incidencia rasante.

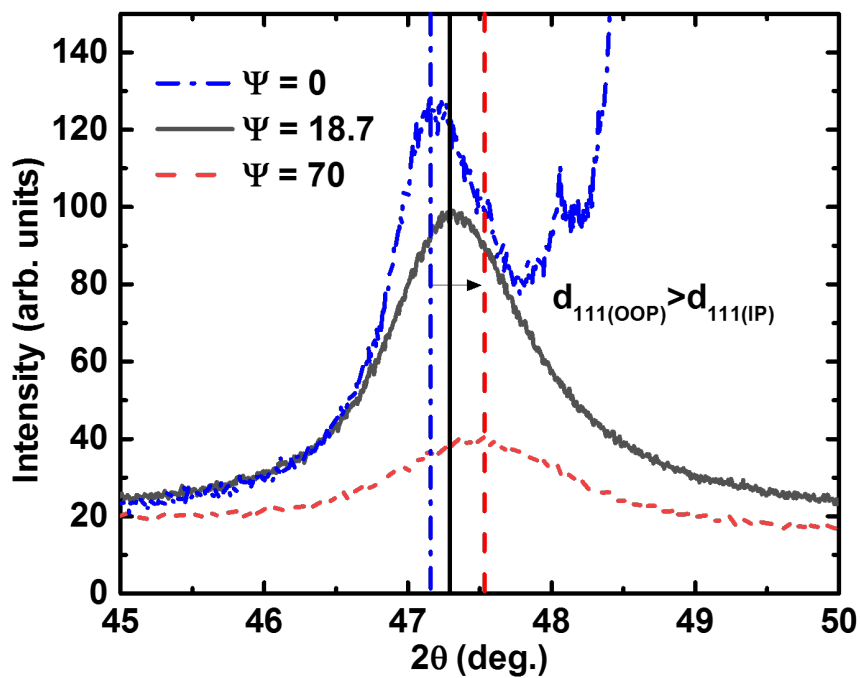


Figura 7.2: Pico de difracción FePt(111) de la muestra FePt(40nm)/BTO para distintos valores de ψ

tinuos, lo cual indica una estructura policristalina cuya distribución no es uniforme. La reflexión (001) corresponde a la fase ordenada de FePt [130], la presencia de esta reflexión en los patrones SAED medidos depende del área seleccionada. Este resultado sugiere una mezcla entre las fases químicamente ordenada ($L1_0$) y desordenada ($A1$). En la imagen de TEM (7.3 a) también se pueden identificar zonas visiblemente más ordenadas que otras, lo que va en línea con la idea de la mezcla de fases.

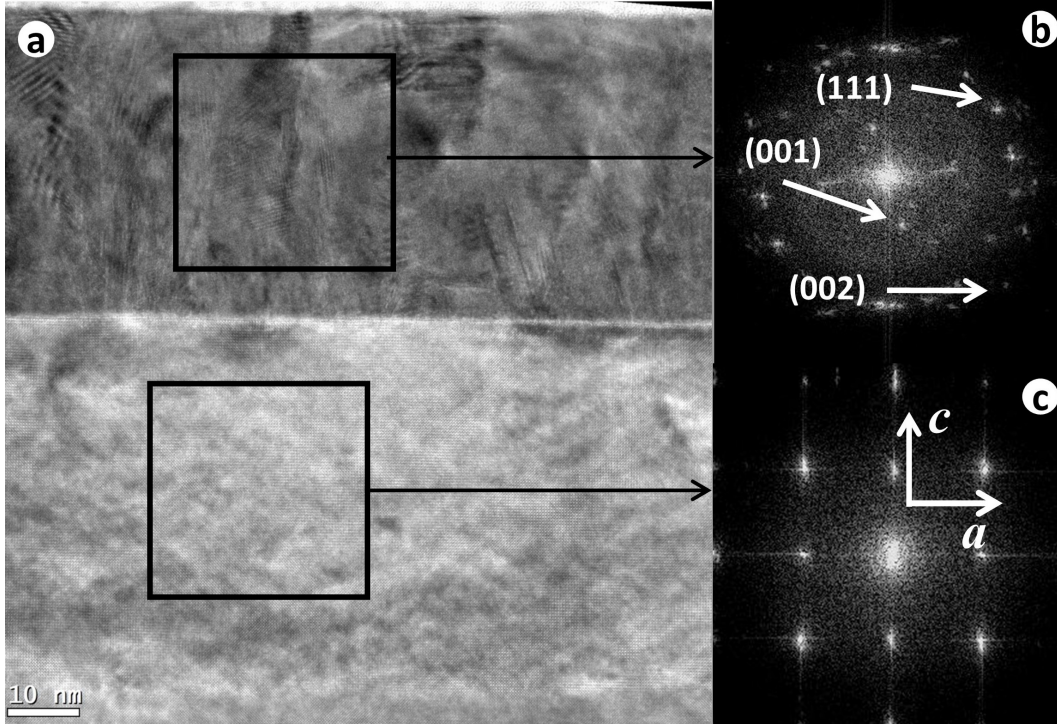


Figura 7.3: (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la bicapa FePt(40nm)/BTO(60nm)/STO y difracción de electrones del area seleccionada de la capa de (b) FePt y (c) BTO

Mediante microscopía de transmisión electrónica analizamos la interfase FePt/BTO. La imagen TEM (Figura 7.3 a) muestra una interfase bien definida, no se observó interdifusión entre las capas. El mapa de deformaciones obtenido mediante GPA (Figura 7.4) nos permite analizar las deformaciones de la capa epitaxial de BTO generadas por tensiones. Se observa que la película policristalina de FePt tensiona la capa ferroeléctrica, generando compresiones y expansiones de los parámetros de red dentro y fuera del plano del sustrato. Las compresiones y expansiones oscilan entre 1 y 4% y comienzan a 30nm de la interfase FePt/BTO. Las capas más cercanas al sustrato presentan una distorsión del 7% en relación al material masivo, tal como describimos en el capítulo 6.

7.2. Caracterización magnética

El magnetismo en las bicapas fue caracterizado mediante medidas de magnetometría y microscopía de fuerza magnética (MFM). En la Figura 7.5 mostramos los ciclos de histéresis de las bicapas, medidos con el campo aplicado a lo largo del eje cristalino [100] del sustrato junto a las imágenes obtenidas por MFM para muestras representativas. Al igual que en la discusión presentada en el capítulo 5, estos datos nos permiten

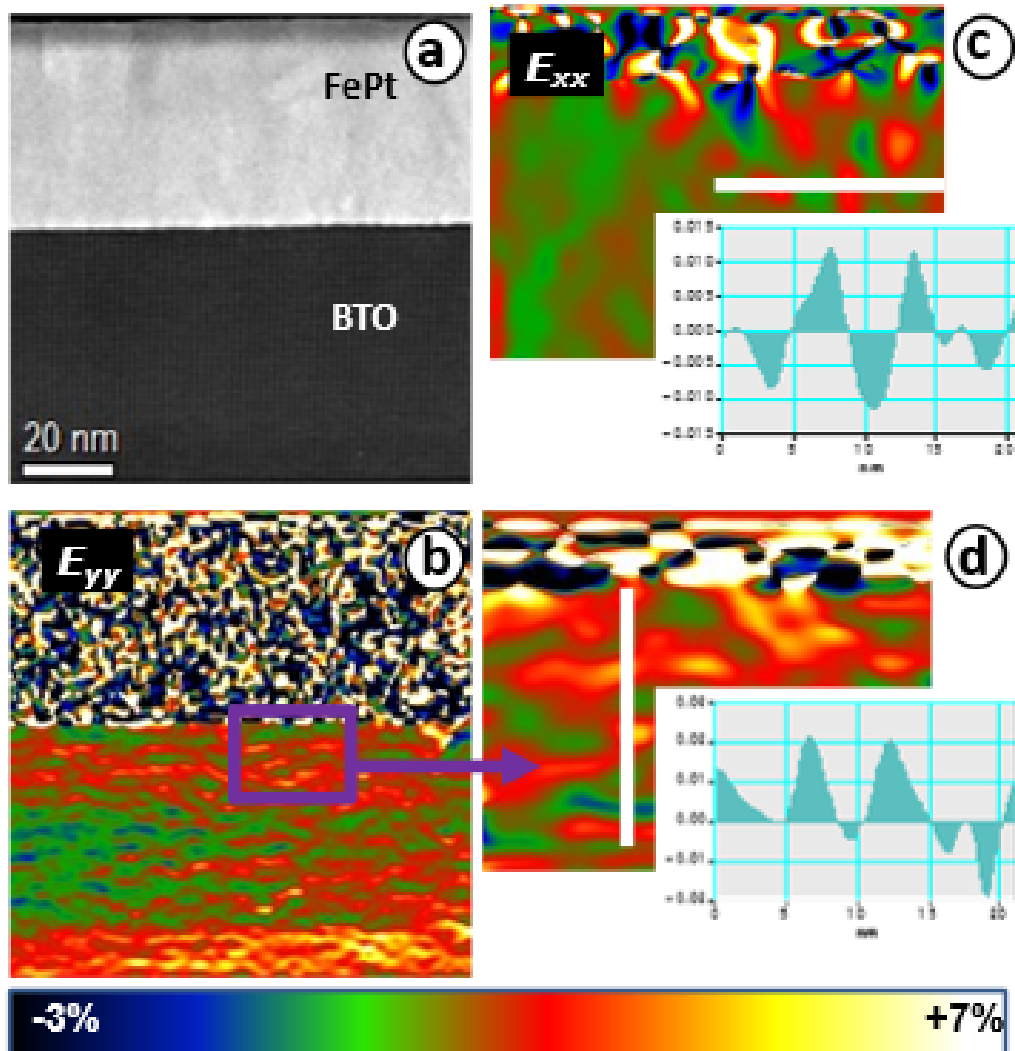


Figura 7.4: (a) Imagen TEM de la interfase FePt/BTO. Mapa de deformaciones obtenido por GPA (b y d) parámetro de red perpendicular al plano y (c) parámetro paralelo al plan para una muestra de FePt(40nm)/BaTiO₃

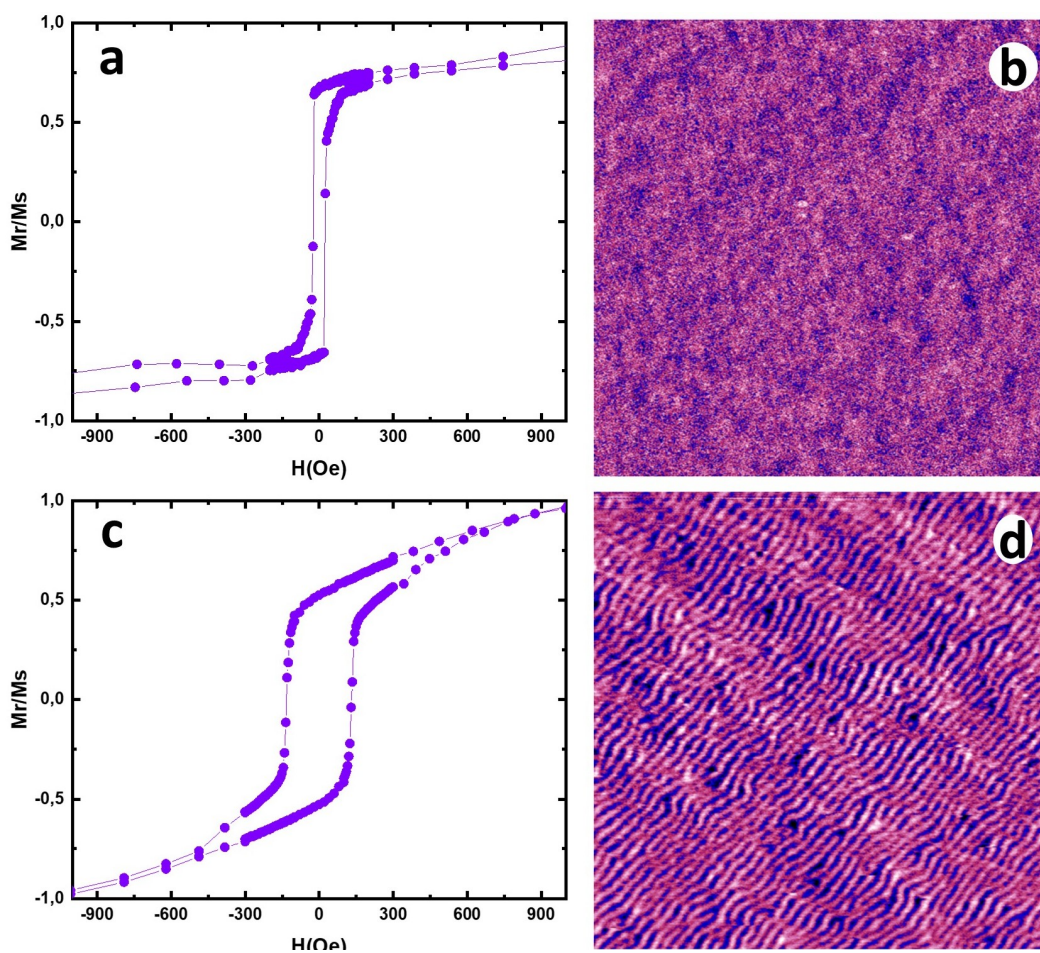


Figura 7.5: Ciclos de magnetización en función del campo magnético e imagen de MFM correspondientes a las muestras (a, b) FePt(10nm)/BTO(60nm)/STO y (c,d) FePt(60nm)/BTO(60nm)/STO

identificar un espesor crítico t_c que corresponde a la transición de dominios magnéticos en el plano a dominios con forma de *stripes* que viene acompañada de un cambio en la forma de los ciclos. El espesor crítico de las bicapas se encuentra entre 20 y 40 nm, el mismo rango identificado para las muestras depositadas sobre silicio.

El análisis de las curvas de magnetización medidas con el campo aplicado sobre distintas direcciones en el plano de la muestra, nos permitió identificar una anisotropía uniaxial en las muestras de espesor menor a t_c , mientras que las muestras más gruesas ($t > t_c$) son isotrópicas en el plano.

7.3. Mecanismos de inversión de la magnetización

Analizamos los mecanismos de inversión en las bicapas de manera análoga a lo descrito en el capítulo 5. En el caso de las bicapas cuya capa de FePt se encuentra por debajo del espesor crítico, utilizamos la dependencia angular del campo coercitivo. Por otro lado, las muestras más gruesas se analizaron mediante simulaciones de micromagnetismo, variando los parámetros hasta reproducir los resultados experimentales.

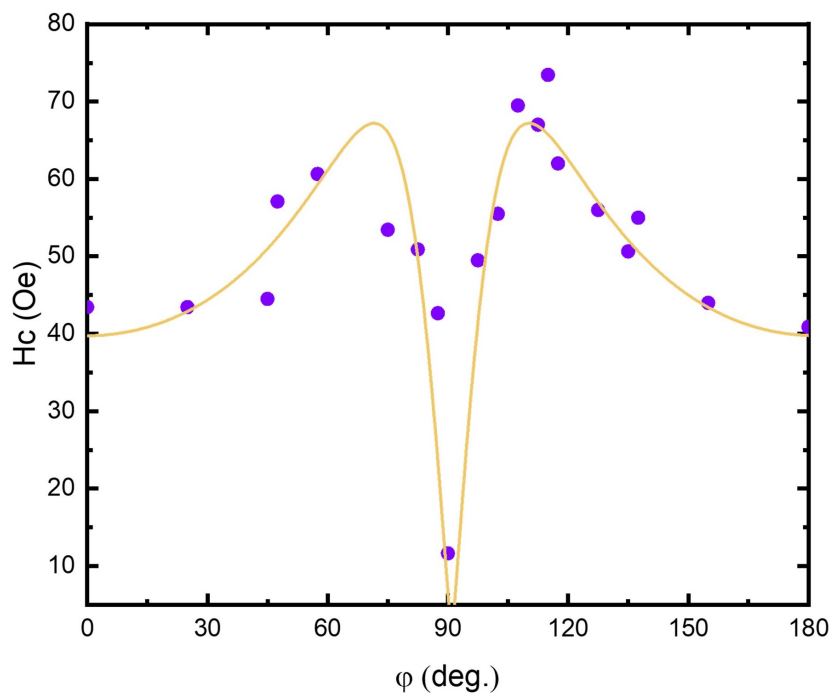


Figura 7.6: Campo coercitivo en función del ángulo φ que forma la dirección del campo aplicado el eje cristalino [100] del sustrato de STO. El ajuste corresponde al modelo propuesto por Suponev [98]

En la Figura 7.6 mostramos la dependencia angular del campo coercitivo medida con el campo aplicado dentro del plano de la muestra. Como puede verse, el modelo de dos fases [98] ajusta con los datos experimentales, lo cual muestra que la inversión de la magnetización es un proceso combinado de rotación de dominios y movimiento de paredes de dominio. Como resultado del ajuste (Ecuación 2.32) obtuvimos un parámetro $y = \frac{N_A + N_x}{N_z} = 10$. Este parámetro ha sido utilizado como una forma indirecta de medir la anisotropía uniaxial [78], el valor obtenido para la bicapa FePt(10nm)/BTO(60nm)/STO es mayor que el valor obtenido para la monocapa del

FePt del mismo espesor (Capítulo 5). Esto sugiere que la anisotropía inducida por la superficie de la película de BTO es mayor que la inducida por el sustrato de Silicio.

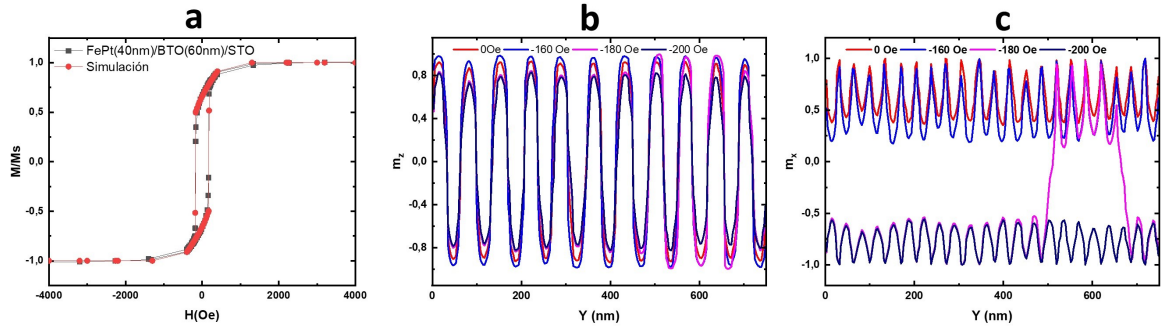


Figura 7.7: (a) Comparación de los resultados experimentales de la bicapa FePt(40nm)/BTO(60nm)/STO con el ciclo obtenido de la simulación micromagnética. Perfiles de magnetización a lo largo de la dirección transversal a los stripes para la componente (a) m_z y (b) m_x

Como puede verse en la Figura 7.7 a, las simulaciones reproducen correctamente los resultados experimentales. La inversión de la magnetización se da preservando la estructura de stripes. Estos rotan en el plano xz de manera tal que cuando el campo se acerca al coercitivo, la componente z (m_z) se hace máxima y la componente x (m_x) de la magnetización cambia de signo; esto puede verse en los perfiles de la Figuras 7.7 b y c.

De la misma manera que en las monocapas de FePt depositadas sobre Si, identificamos que el mecanismo de inversión depende del espesor de la capa de FePt. Cuando dicho espesor se encuentra por debajo del espesor crítico ($t_{FePt} < t_c$) la inversión de la magnetización se da por un proceso combinado de rotación de dominios y movimiento de paredes, dicho proceso está fuertemente influenciado por la anisotropía uniaxial que presentan las muestras en el plano. Por encima del espesor crítico ($t_{FePt} > t_c$) observamos una inversión de la magnetización determinada por la estructura de dominios de tipo *stripes*. En este último régimen, la inversión de la magnetización y, en particular, el campo coercitivo están fuertemente influenciados por la anisotropía magnética perpendicular.

7.4. Acoplamiento magnetoelástico

Dada la dependencia observada entre la anisotropía magnética y el campo coercitivo, analizaremos el acoplamiento magnetoelástico a partir de la dependencia en temperatura del campo coercitivo de las bicapas.

En la Figura 7.8 mostramos la dependencia en temperatura del campo coercitivo del sistema estudiado. El efecto del sustrato en esta dependencia se ve con mayor claridad en las muestras que se encuentran por encima del espesor crítico. Mientras en las muestras de FePt depositadas sobre silicio el campo coercitivo alcanza un máximo en el rango de temperaturas estudiado (como puede verse en el capítulo 5 o en la referencia 59) en las muestras de FePt depositadas sobre BTO, el campo coercitivo decrece con la temperatura.

Hemos discutido la dependencia en temperatura de la coercividad en términos de la expansión térmica del sustrato (ver Capítulo 6). En la Figura 7.9 presentamos la

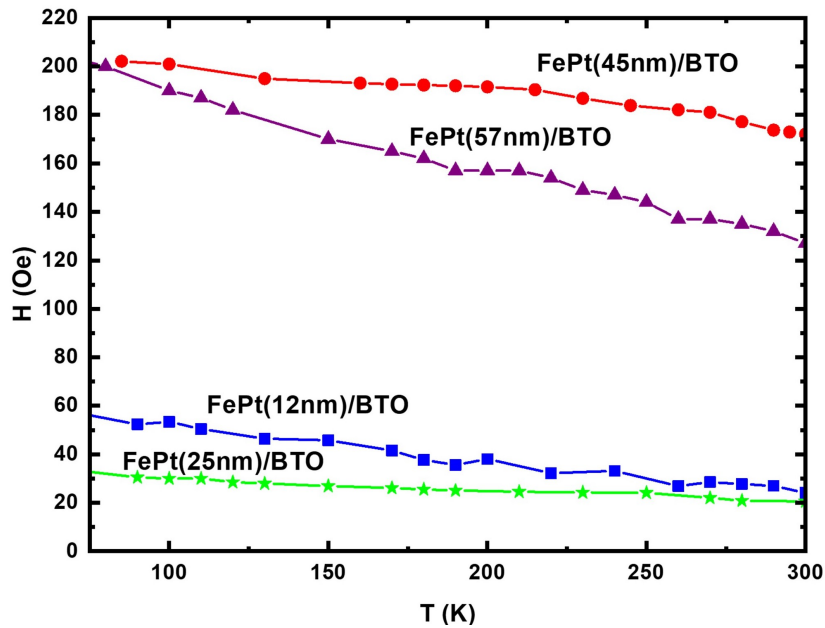


Figura 7.8: Campo coercitivo en función de la temperatura de bicapas de FePt/BTO

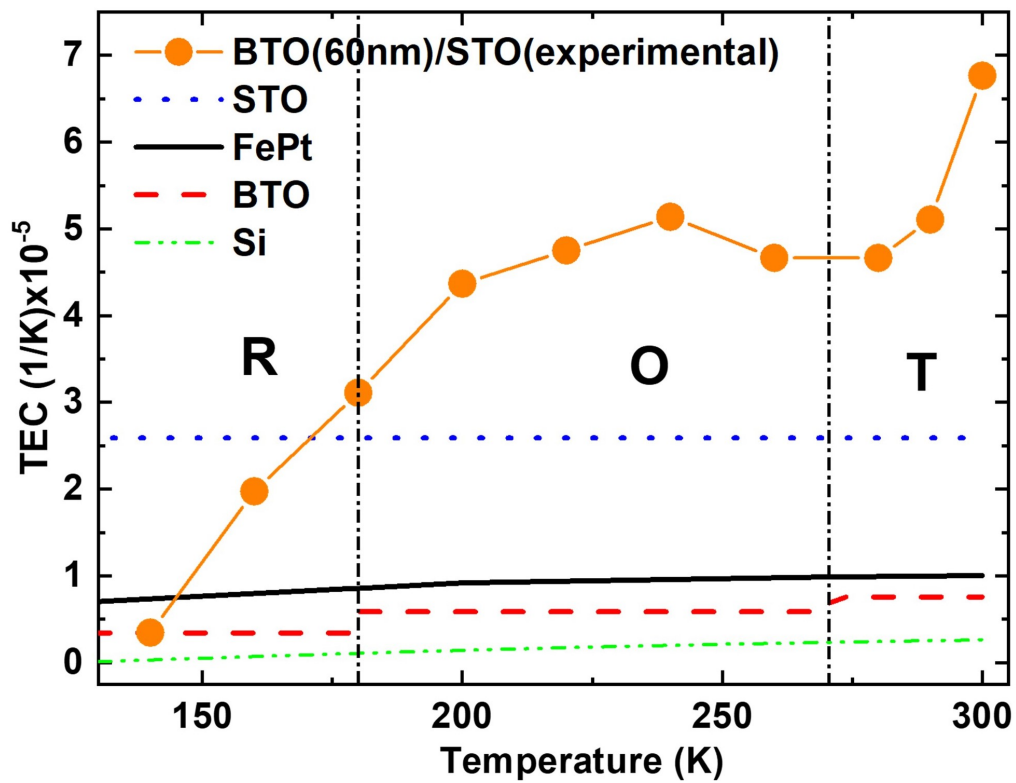


Figura 7.9: Comparación de los coeficientes de expansión térmica [23, 143–146]

comparación de los coeficientes de expansión térmica de las distintas fases de las estructuras multiferroicas. En el caso de las películas depositadas sobre silicio, la contracción térmica del sustrato es más lenta que la de la película, lo que genera una tensión extensiva sobre la película que disminuye la anisotropía magnética perpendicular al bajar la temperatura. En el caso de las películas depositadas sobre BTO/STO, el STO y en consecuencia la película de BTO se contrae más rápido que el FePt, por lo que observaremos un incremento de la anisotropía magnética al bajar la temperatura.

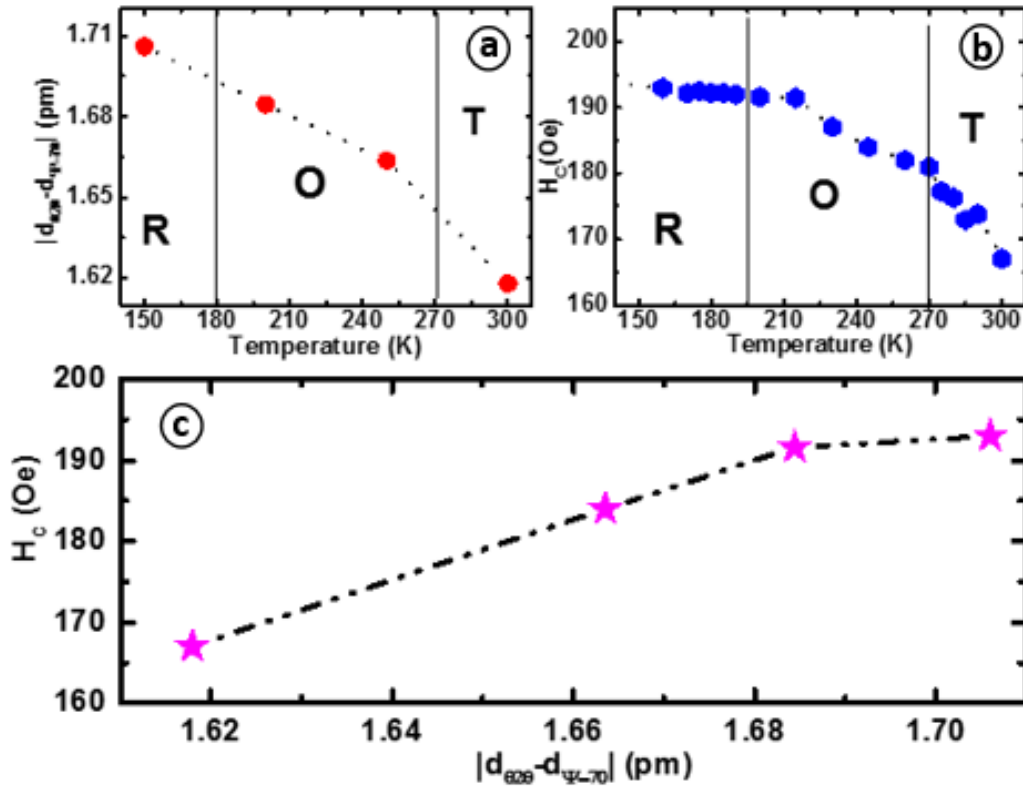


Figura 7.10: a) Dependencia en temperatura de la diferencia entre la distancia entre planos cristalinos FePt(111) perpendiculares al plano y la distancia entre los planos FePt(111) paralelos al sustrato. (b) Dependencia en temperatura del FePt(40nm)/BTO (c) Correlación entre el campo coercitivo y la deformación por tensiones de la estructura del FePt

En el caso de la bicapa FePt(40nm)/BTO, que presentamos con mayor detalle en la Figura 7.10 b, observamos cambios en la pendiente de la dependencia del campo coercitivo en temperatura en las temperaturas de transición del BTO masivo. Estos cambios de pendiente no fueron observados para las muestras con otros espesores. Con el objetivo de correlacionar los cambios en el coercitivo con las tensiones inducidas por el BTO estimamos la deformación inducida por tensiones utilizando difracción de rayos X. En la Figura 7.10 a mostramos la dependencia en temperatura de la deformación. Dos aspectos se pueden destacar de este resultado. Por un lado, hay un incremento de la deformación inducida por tensiones al disminuir la temperatura, que es lo que esperabamos considerando la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. Por otro, hay una correlación entre el campo coercitivo y la deformación inducida por tensiones (Figura 7.10 c). El rango de temperaturas cuya dependencia en temperatura tiene pendiente más grande, coincide con el salto más grande en la deformación ($|d_{\theta 2\theta} -$

$d_{\Psi=70}|$). Más aún, si volvemos a la expansión térmica medida en la película de BTO (Figura 7.9), podemos ver que el rango de mayor pendiente en la dependencia del campo coercitivo coincide con el rango de mayor coeficiente de expansión de las películas de BTO.

Hemos observado un acoplamiento magnetoelástico entre la capa ferroeléctrica y la capa ferromagnética de la heteroestructura, este se observa con mayor claridad en la muestra con una capa de 40 nm de FePt que es la muestra con dominios magnéticos con forma de *stripes* más cercana al espesor crítico. Las simulaciones de micromagnetismo mostraron que en esta región el campo coercitivo es más sensible a los cambios en la anisotropía magnética perpendicular al plano del sustrato.

Capítulo 8

Conclusiones

En esta tesis doctoral se ha trabajado en el diseño, fabricación e investigación de multiferroicos artificiales integrados por capas ferromagnéticas (FM) y ferroeléctricas (FE). Una primera etapa fue dedicada a la investigación experimental y por simulaciones de las propiedades magnéticas de capas delgadas de FePt y su correlación con la estructura cristalina de las mismas. Se trabajó luego en la fabricación y caracterización de las películas ferroeléctricas de BaTiO₃, para finalmente integrar ambas componentes en heteroestructuras híbridas FE/FM. Las propiedades de este último fueron estudiadas a nivel estructural y magnético, analizando en detalle el acoplamiento magnetoelástico entre las dos componentes.

Hemos caracterizado estructuralmente las películas FePt, tanto en monocapas depositadas sobre silicio, como en bicapas FePt/BTO depositadas sobre sustratos de STO. En ambos casos, las películas de FePt presentan una estructura policristalina constituida por granos pequeños de algunos nanómetros en la zona más cercana al sustrato, la cual luego adquiere un perfil columnar de un ancho promedio de decenas de nanómetros. Las capas están compuestas por una mezcla de fases FePt con estructura cristalina ordenada (L1₀) y desordenada (A1), donde predomina esta última. La estructura del FePt está comprimida por el sustrato en películas delgadas y por la capa ferroeléctrica en heteroestructuras.

Como parte del análisis estructural complementado con rayos X de alta resolución observamos que la estructura cristalina de las películas y capas de FePt en multiferroicos sufren una compresión en el plano de las mismas. En el caso de las películas de FePt la deformación es del 1,17%, mientras que para las bicapas medimos una compresión del 0.7%.

Mediante la caracterización magnética de las películas y bicapas, identificamos la existencia de un espesor crítico, t_c , por encima del cual la estructura de dominios cambia radicalmente. La estructura pasa de estar conformada por dominios en el plano a *stripes*, dominios caracterizados por la oscilación periódica de la componente de la magnetización perpendicular al plano que da lugar a la formación de cintas. El espesor crítico de las películas estudiadas de FePt se encuentra entre 20 y 40 nm. Junto a los cambios observados en la estructura de dominios, observamos cambios en la anisotropía de las muestras y el mecanismo de la inversión de la magnetización. El espesor crítico de la capa de FePt y el cambio en el mecanismo de inversión es el mismo tanto para las películas de FePt como para las bicapas de FePt/BTO.

Como se ha mencionado más arriba, la anisotropía magnética del FePt está acoplada fuertemente a la estructura cristalina y tensiones que sufre la aleación tanto en películas

delgadas como en bicapas. En películas de espesor menor a t_c , identificamos la presencia de una anisotropía magnética uniaxial en el plano a partir de la dependencia angular de la magnetización remanente. En las películas más delgadas estudiadas, observamos una diferencia en la anisotropía en el plano de la muestra. Las bicapas FePt(10nm)/BTO son más anisotrópicas que las películas de FePt(10nm) depositadas sobre silicio.

Esta diferencia disminuye con el espesor, lo que sugiere que la anisotropía uniaxial en el plano de la muestra es un efecto de la superficie. Por encima del espesor crítico, las películas son isotrópicas en el plano.

Se ha hecho un estudio exhaustivo del mecanismo de inversión de magnetización en capas delgadas de FePt mediante experimentos y simulaciones micromagnéticas.

Determinamos que la inversión de magnetización en películas delgadas ($t_{FePt} < t_c$) es bien descrita por el modelo de dos fases que combina la rotación coherente y movimiento de paredes de dominio. Los ciclos de histéresis medidos a lo largo del eje difícil sugieren la existencia de algún tipo de inhomogeneidad en las películas que da lugar a una inversión por etapas. El modelo más sencillo que describe este comportamiento es el que plantea la presencia de terrazas y escalones en la componente magnética, promovidas por el sustrato.

Por otro lado la presencia de dominios magnéticos de tipo *stripes* modifica cualitativamente el mecanismo de inversión de las películas gruesas ($t > t_c$). La magnetización dentro de cada franja se invierte mediante una rotación coherente en el plano que forman la dirección del campo aplicado y la dirección perpendicular a la película. Los *stripes* de la estructura de dominios se mantienen durante todo el proceso de inversión.

En las películas de FePt depositadas sobre Si con espesor mayor al crítico observamos que el campo coercitivo presenta una dependencia anómala en temperatura, alcanzando un máximo por debajo de temperatura ambiente. Descartamos, mediante la realización de experimentos de microscopía de fuerza magnética a diferentes temperaturas una transición abrupta de estructuras de los dominios magnéticos con la temperatura. Explicamos estos resultados experimentales por un cambio de anisotropía magnética perpendicular con temperatura originado en tensiones surgidas por la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre película y sustrato. Los resultados de las simulaciones asocian el máximo en la dependencia de la temperatura del campo coercitivo a un cambio en el mecanismo de inversión de la magnetización como consecuencia de los efectos magnetostrictivos que no afecta la estructura de dominios en remanencia. Para temperaturas por debajo de la que corresponde al máximo en el coercitivo, las simulaciones predicen una inversión de los momentos magnéticos a través de su rotación en el plano de la muestra.

En pos de construir el multiferroico artificial, trabajamos en el crecimiento y caracterización de capas delgadas del ferroeléctrico BaTiO₃(BTO). Se lograron depositar capas ferroeléctricas epitaxiales según demostramos a través de imágenes de HR-TEM y patrones de difracción de rayos X. Igualmente, mostramos que las películas de BTO están tensionadas respecto al material masivo y se forma en una estructura tetragonal que mantiene en todo el rango de temperatura estudiado ($150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) debido al anclaje de la celda de BTO en la estructura del sustrato. A pesar de no observarse las transiciones estructurales reportadas para el material masivo, se midieron, cambios en la pendiente de la curva de expansión térmica en función de la temperatura a las temperaturas críticas del material masivo.

Finalmente, analizamos el acoplamiento magnetoelástico en las bicapas de FePt/BTO. Observamos el efecto de la expansión térmica del BTO en la dependencia en

temperatura del campo coercitivo del FePt cercano al espesor crítico y con dominios magnéticos tipo *stripes*. Identificamos las características en las cuales el campo coercitivo de la heteroestructura presenta mayor sensibilidad a tensiones. Estas características constituyen información crucial para el uso de estos materiales como componentes de circuitos lógicos controlados únicamente por campos eléctricos aprovechando el carácter multiferroico de la estructura.

Bibliografía

- [1] N. A. Spaldin and R. Ramesh, “Advances in magnetoelectric multiferroics,” *Nature materials*, vol. 18, no. 3, pp. 203–212, 2019.
- [2] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, and I. A. Young, “Beyond cmos computing with spin and polarization,” *Nature Physics*, vol. 14, no. 4, pp. 338–343, 2018.
- [3] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics*, vol. 2, p. 20, 2009.
- [4] C. A. Vaz, J. Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, “Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures,” *Advanced materials*, vol. 22, no. 26-27, pp. 2900–2918, 2010.
- [5] W. Prellier, M. Singh, and P. Murugavel, “The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 30, p. R803, 2005.
- [6] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [7] E. Kita, “Dc magnetoelectric effect measurements by a squid magnetometer,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 397–400, 1994.
- [8] P. Borisov, A. Hochstrat, V. Shvartsman, and W. Kleemann, “Superconducting quantum interference device setup for magnetoelectric measurements,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 10, p. 106105, 2007.
- [9] Z. Yi, D. Chao-Yong, M. Jing, L. Yuan-Hua, and N. Ce-Wen, “Multiferroic behaviour of epitaxial nife₂o₄–batio₃ heterostructures,” *Chinese Physics B*, vol. 17, no. 10, p. 3910, 2008.
- [10] T. Li, M. Zhang, F. Yu, Z. Hu, K. Li, D. Yu, and H. Yan, “Effect of misfit strain on multiferroic and magnetoelectric properties of epitaxial la_{0.7}sr_{0.3}mno₃/batio₃ bilayer,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 8, p. 085002, 2012.
- [11] T. Li, F. Zhang, K. Li, H. Wang, and Z. Tang, “Evolution of the charge-and strain-mediated magnetoelectric coupling effect in the la_{0.7}sr_{0.3}mno₃/batio₃ bilayer,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 638, pp. 344–348, 2015.
- [12] J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C.-W. Nan, “Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films,” *Advanced materials*, vol. 23, no. 9, pp. 1062–1087, 2011.

-
- [13] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, “Ferroelectric memories,” *Science*, vol. 246, no. 4936, pp. 1400–1405, 1989.
- [14] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press, 2001.
- [15] C.-G. Duan, J. P. Velev, R. F. Sabirianov, Z. Zhu, J. Chu, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, “Surface magnetoelectric effect in ferromagnetic metal films,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 13, p. 137201, 2008.
- [16] G. Srinivasan, S. Priya, and N. Sun, *Composite magnetoelectrics: materials, structures, and applications*. Elsevier, 2015.
- [17] M. Lee, H. Choi, and Y.-C. Chung, “Ferroelectric control of magnetic anisotropy of fept/batio3 magnetoelectric heterojunction: A density functional theory study,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, p. 17C729, 2013.
- [18] H. Von and A, “Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 22, p. 221, 1950.
- [19] R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, M. Daimon, and S.-y. Koshihara, “Lattice distortion under an electric field in batio3 piezoelectric single crystal,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 21, p. 215903, 2009.
- [20] B. Jaffe, W. Cook, and H. Jaffe, “The piezoelectric effect in ceramics,” *Piezoelectr. Ceram*, vol. 1, pp. 7–21, 1971.
- [21] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, *Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [22] A. Visinoiu, “Growth mechanism and structure of epitaxial perovskite thin films and superlattices,” *Martin Luther University, Halle Wittenberg*, 2003.
- [23] M. R. Rao and A. Umarji, “Thermal expansion studies on ferroelectric materials,” *Bulletin of materials science*, vol. 20, no. 7, pp. 1023–1028, 1997.
- [24] G. Shirane and A. Takeda, “Transition energy and volume change at three transitions in barium titanate,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 7, no. 1, pp. 1–4, 1952.
- [25] R. Rhodes, “Barium titanate twinning at low temperatures,” *Acta Crystallographica*, vol. 4, no. 2, pp. 105–110, 1951.
- [26] L. Shebanov, “X-ray temperature study of crystallographic characteristics of barium titanate,” *physica status solidi (a)*, vol. 65, no. 1, pp. 321–325, 1981.
- [27] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. Rossetti Jr, and J. Rödel, “Batio3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives,” *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 4, p. 041305, 2017.
- [28] K. M. Ring and K. L. Kavanagh, “Substrate effects on the ferroelectric properties of fine-grained batio 3 films,” *Journal of applied physics*, vol. 94, no. 9, pp. 5982–5989, 2003.

- [29] D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C.-B. Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J.-M. Triscone, “Strain tuning of ferroelectric thin films,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 589–626, 2007.
- [30] Y. Li and L. Chen, “Temperature-strain phase diagram for ba ti o 3 thin films,” *Applied physics letters*, vol. 88, no. 7, p. 072905, 2006.
- [31] H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani, K. Kamigaki, Y. Yano, T. Terashima, and Y. Bando, “Structural study of epitaxial batio3 crystals,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 61, no. 7, pp. 2194–2197, 1992.
- [32] D. Tenne, X. Xi, Y. Li, L. Chen, A. Soukiassian, M. Zhu, A. James, J. Lettieri, D. Schlom, W. Tian *et al.*, “Absence of low-temperature phase transitions in epitaxial batio 3 thin films,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 17, p. 174101, 2004.
- [33] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. Chen, X. Pan, V. Gopalan *et al.*, “Enhancement of ferroelectricity in strained batio3 thin films,” *Science*, vol. 306, no. 5698, pp. 1005–1009, 2004.
- [34] F. He and B. O. Wells, “Lattice strain in epitaxial ba ti o 3 thin films,” *Applied physics letters*, vol. 88, no. 15, p. 152908, 2006.
- [35] F. He, B. Wells, Z.-G. Ban, S. Alpay, S. Grenier, S. Shapiro, W. Si, A. Clark, and X. Xi, “Structural phase transition in epitaxial perovskite films,” *Physical review B*, vol. 70, no. 23, p. 235405, 2004.
- [36] B. Jaffe, W. Cook, and H. Jaffe, “The piezoelectric effect in ceramics,” *Piezoelectr. Ceram*, vol. 1, pp. 7–21, 1971.
- [37] C. A. Vaz, “Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 33, p. 333201, 2012.
- [38] M. K. Lee, T. K. Nath, C.-B. Eom, M. C. Smoak, and F. Tsui, “Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric batio 3 substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, pp. 3547–3549, 2000.
- [39] W. Eerenstein, M. Wiora, J. Prieto, J. Scott, and N. Mathur, “Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures,” *Nature materials*, vol. 6, no. 5, pp. 348–351, 2007.
- [40] H. Tian, T. Qu, L. Luo, J. Yang, S. Guo, H. Zhang, Y. Zhao, and J. Li, “Strain induced magnetoelectric coupling between magnetite and ba ti o 3,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 6, p. 063507, 2008.
- [41] R. Moubah, F. Magnus, B. Hjörvarsson, and G. Andersson, “Strain enhanced magnetic anisotropy in smco/batio3 multiferroic heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 5, p. 053905, 2014.
- [42] S. Sahoo, S. Polisetty, C.-G. Duan, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, and C. Binck, “Ferroelectric control of magnetism in ba ti o 3/ fe heterostructures via interface strain coupling,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 9, p. 092108, 2007.

- [43] A. Alberca, C. Munuera, J. Azpeitia, B. Kirby, N. M. Nemes, A. M. Perez-Muñoz, J. Tornos, F. Mompean, C. Leon, J. Santamaria *et al.*, “Phase separation enhanced magneto-electric coupling in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ ultra-thin films,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [44] M. Ziese, A. Bollero, I. Panagiotopoulos, and N. Moutis, “Magnetoresistance switch effect in a multiferroic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ bilayer,” *Applied physics letters*, vol. 88, no. 21, p. 212502, 2006.
- [45] Y.-C. Chen, T.-H. Hong, Z.-X. Jiang, and Q.-R. Lin, “Study on multiferroic properties in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{BaTiO}_3$ bilayer films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E305, 2008.
- [46] G. Radaelli, D. Petti, M. Cantoni, C. Rinaldi, and R. Bertacco, “Absence of strain-mediated magnetoelectric coupling at fully epitaxial Fe/BaTiO_3 interface,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 17, p. 172604, 2014.
- [47] J. T. Evans, “Characterizing ferroelectric materials,” *Proc. IEEE ISAF*, pp. 1–123, 2011.
- [48] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff *et al.*, “Ferroelectric control of spin polarization,” *Science*, vol. 327, no. 5969, pp. 1106–1110, 2010.
- [49] L. Baldrati, C. Rinaldi, A. Manuzzi, M. Asa, L. Aballe, M. Foerster, N. Biškup, M. Varela, M. Cantoni, and R. Bertacco, “Electrical switching of magnetization in the artificial multiferroic $\text{CoFeB}/\text{BaTiO}_3$,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 2, no. 7, p. 1600085, 2016.
- [50] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. F. Doerner, “High k_{eff} materials approach to 100 Gbits/in^2 ,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 36, no. 1, pp. 10–15, 2000.
- [51] D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, A. Lyberatos, D. Mitin, N. Y. Safonova, and M. Albrecht, “FePt heat assisted magnetic recording media,” *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 34, no. 6, p. 060801, 2016.
- [52] H. Kanazawa, G. Lauhoff, and T. Suzuki, “Magnetic and structural properties of $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{50}\text{Pt}_{50}$ alloy thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, pp. 6143–6145, 2000.
- [53] N. Hai, N. Dempsey, M. Veron, M. Verdier, and D. Givord, “An original route for the preparation of hard FePt,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 257, no. 2-3, pp. 139–145, 2003.
- [54] S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais, “Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO,” *Journal of applied physics*, vol. 95, no. 5, pp. 2582–2586, 2004.
- [55] Y. Takahashi, T. Seki, K. Hono, T. Shima, and K. Takanashi, “Microstructure and magnetic properties of FePt and Fe/FePt polycrystalline films with high coercivity,” *Journal of applied physics*, vol. 96, no. 1, pp. 475–481, 2004.

- [56] J. V. Lyubina, *Nanocrystalline Fe-Pt alloys: Phase transformations, structure and magnetism*. Cuvillier Verlag, 2007.
- [57] M. V. Mansilla, J. Gómez, E. S. Leva, F. C. Gamarra, A. A. Barahona, and A. Butera, “Thickness and temperature dependence of the dynamic magnetic behavior in disordered fept films,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, no. 18, pp. 2941–2945, 2009.
- [58] E. S. Leva, R. Valente, F. M. Tabares, M. V. Mansilla, S. Roshdestwensky, and A. Butera, “Magnetic domain crossover in fept thin films,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 14, p. 144410, 2010.
- [59] J. Guzmán, N. Álvarez, H. Salva, M. Mansilla, J. Gómez, and A. Butera, “Abnormal temperature dependence of the coercive field in fept thin films,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 347, pp. 61–67, 2013.
- [60] P. Bayliss, “Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals,” *The Canadian Mineralogist*, vol. 28, no. 4, pp. 751–755, 1990.
- [61] S. Yuasa, H. Miyajima, and Y. Otani, “Magneto-volume and tetragonal elongation effects on magnetic phase transitions of body-centered tetragonal ferh1-xptx,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, no. 8, pp. 3129–3144, 1994.
- [62] K. v. Buschow, P. Van Engen, and R. Jongebreur, “Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 38, no. 1, pp. 1–22, 1983.
- [63] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [64] R. Wirths, P. Runow, and H. Schöpgens, “Magnetic study of the ordered and quenched equiatomic fept alloy,” *physica status solidi (a)*, vol. 33, no. 1, pp. 135–142, 1976.
- [65] J. Woolley and B. Bates, “Ordering in copt—fept alloys,” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 1, no. 5, pp. 382–389, 1959.
- [66] S. Whang, Q. Feng, and Y.-Q. Gao, “Ordering, deformation and microstructure in l10 type fept,” *Acta materialia*, vol. 46, no. 18, pp. 6485–6495, 1998.
- [67] S. Ostanin, S. Razee, J. Staunton, B. Ginatempo, and E. Bruno, “Magnetocrystalline anisotropy and compositional order in fe 0.5 pt 0.5: Calculations from an ab initio electronic model,” *Journal of applied physics*, vol. 93, no. 1, pp. 453–457, 2003.
- [68] A. Sakuma, “First principle calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of fept and copt ordered alloys,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, no. 8, pp. 3053–3058, 1994.

-
- [69] P. V. Lukashev, N. Horrell, and R. F. Sabirianov, “Tailoring magnetocrystalline anisotropy of fept by external strain,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07A318, 2012.
- [70] J. M. Vargas and J. Gómez, “In-plane anisotropic effect of magnetoelectric coupled pmn-pt/fept multiferroic heterostructure: Static and microwave properties,” *APL Materials*, vol. 2, no. 10, p. 106105, 2014.
- [71] L. Leiva, J. A. Torres, J. Gómez, D. V. Rodriguez, J. Milano, and A. Butera, “Electric field control of magnetism in fept/pmn-pt heterostructures,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 544, p. 168619, 2022.
- [72] Y. Yang, J. Wen, Y. Xiong, L. Ma, L. Lv, Q. Cao, D. Wang, and Y. Du, “Electrical controlled magnetism in fept film with the coexistence of two phases,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 8, p. 082402, 2015.
- [73] X. Zhao, J. Wen, B. Yang, H. Zhu, Q. Cao, D. Wang, Z. Qian, and Y. Du, “Electric field manipulated multilevel magnetic states storage in fept/(011) pmn-pt heterostructure,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 36 038–36 044, 2017.
- [74] Y. Yang, J. Li, X. Peng, B. Hong, X. Wang, H. Ge, D. Wang, and Y. Du, “Surface-effect enhanced magneto-electric coupling in fept/pmn-pt multiferroic heterostructures,” *AIP Advances*, vol. 7, no. 5, p. 055833, 2017.
- [75] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2010.
- [76] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [77] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [78] M. Mathews, E. P. Houwman, H. Boschker, G. Rijnders, and D. H. Blank, “Magnetization reversal mechanism in la 0.67 sr 0.33 mno 3 thin films on ndgao 3 substrates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 1, p. 013904, 2010.
- [79] J. Wang, H. Sepeshri-Amin, Y. Takahashi, S. Okamoto, S. Kasai, J. Kim, T. Schreffl, and K. Hono, “Magnetization reversal of fept based exchange coupled composite media,” *Acta Materialia*, vol. 111, pp. 47–55, 2016.
- [80] T. Hauet, L. Piraux, S. Srivastava, V. Antohe, D. Lacour, M. Hehn, F. Montaigne, J. Schwenk, M. Marioni, H. Hug *et al.*, “Reversal mechanism, switching field distribution, and dipolar frustrations in co/pt bit pattern media based on auto-assembled anodic alumina hexagonal nanobump arrays,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 17, p. 174421, 2014.
- [81] Y. Yoo, M. Kläui, C. Vaz, L. Heyderman, and J. Bland, “Switching field phase diagram of co nanoring magnets,” *Applied physics letters*, vol. 82, no. 15, pp. 2470–2472, 2003.

- [82] A. Mihai, J. Attané, A. Marty, P. Warin, and Y. Samson, “Electron-magnon diffusion and magnetization reversal detection in fept thin films,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 6, p. 060401, 2008.
- [83] H. Boschker, J. Kautz, E. P. Houwman, G. Koster, D. H. Blank, and G. Rijnders, “Magnetic anisotropy and magnetization reversal of la 0.67 sr 0.33 mno 3 thin films on srtio 3 (110),” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 10, p. 103906, 2010.
- [84] E. C. Stoner and E. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [85] G. F. Hughes, “Magnetization reversal in cobalt–phosphorus films,” *Journal of applied physics*, vol. 54, no. 9, pp. 5306–5313, 1983.
- [86] M. Huang and J. Judy, “Calculations of the angular dependence of apparent and true coercivities of thin film magnetic recording media,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 29, no. 6, pp. 4083–4085, 1993.
- [87] K. R. Coffey, T. Thomson, and J.-U. Thiele, “Angular dependence of the switching field of thin-film longitudinal and perpendicular magnetic recording media,” *Journal of applied physics*, vol. 92, no. 8, pp. 4553–4559, 2002.
- [88] D. Oh and J. K. Park, “Crystallographic texture and angular dependence of coercivity of ordered copt thin film,” *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 10, p. 10N105, 2005.
- [89] B. Bradley and M. Prutton, “Magnetization reversal by rotation and wall motion in thin films of nickel-iron alloys,” *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTRONICS*, vol. 6, pp. 81–96, 1959.
- [90] E. Kondorsky, “On hysteresis in ferromagnetics,” *J. Phys.(USSR)*, vol. 2, pp. 161–181, 1940.
- [91] F. Schumacher, “On the modification of the kondorsky function,” *Journal of applied physics*, vol. 70, no. 6, pp. 3184–3187, 1991.
- [92] S. Reich, S. Shtrikman, and D. Treves, “Angular variation of coercivity in orthoferrite single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 140–141, 1965.
- [93] C. Byun, J. Sivertsen, and J. Judy, “A study on magnetization reversal mechanisms of cochr films,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 22, pp. 1155–1157, 1986.
- [94] S. Shtrikman and D. Treves, “The coercive force and rotational hysteresis of elongated ferromagnetic particles,” *Journal de Physique et le Radium*, vol. 20, no. 2-3, pp. 286–289, 1959.
- [95] R. Fisher and M. Khan, “Switching characteristics of certain sputtered thin films,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 26, pp. 1626–1628, 1990.

-
- [96] S. Jeong, Y. Hsu, D. Laughlin, and M. M., “Magnetic properties of nanostructured copt and fept thin films,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 36, pp. 2336–2338, 2000.
- [97] L. Néel, “Les lois de l’aimantation et de la subdivision en domaines élémentaires d’un monocristal de fer,” *J. phys. radium*, vol. 5, no. 12, pp. 265–276, 1944.
- [98] N. Suponev, R. Grechishkin, M. Lyakhova, and Y. Pushkar, “Angular dependence of coercive field in (sm, zr)(co, cu, fe) z alloys,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 157, pp. 376–377, 1996.
- [99] L. Néel, R. Pauthenet, G. Rimet, and V. Giron, “On the laws of magnetization of ferromagnetic single crystals and polycrystals. application to uniaxial compounds,” *Journal of Applied Physics*, pp. S27–S29, 1960.
- [100] X. Han, J. Ma, Z. Wang, Y. Yao, Y. Zuo, L. Xi, and D. Xue, “Tunable in-plane uniaxial anisotropy and the magnetization reversal mechanism of patterned high-frequency soft magnetic feta strips,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 485004, 2013.
- [101] J. Li, Q. Zhan, S. Zhang, J. Wei, J. Wang, M. Pan, Y. Xie, H. Yang, Z. Zhou, S. Xie *et al.*, “Magnetic anisotropy and high-frequency property of flexible fecota films obliquely deposited on a wrinkled topography,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2017.
- [102] V. Barwal, S. Husain, N. Behera, E. Goyat, and S. Chaudhary, “Growth dependent magnetization reversal in co2mnl full heusler alloy thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 53901, 2018.
- [103] L. Alvarez-Prado, G. Perez, R. Morales, F. Salas, and J. Alameda, “Perpendicular anisotropy detected by transversely biased initial susceptibility via the magneto-optic kerr effect in fe x si 1– x thin films and fe x si 1– x/si multilayers: Theory and experiment,” *Physical Review B*, vol. 56, p. 3306, 1997.
- [104] L.-C. Garnier, M. Marangolo, M. Eddrief, D. Bisero, S. Fin, F. Casoli, M. G. Pini, A. Rettori, and S. Tacchi, “Stripe domains reorientation in ferromagnetic films with perpendicular magnetic anisotropy,” *Journal of Physics: Materials*, vol. 3, no. 2, p. 024001, 2020.
- [105] C. Kittel, “Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles,” *Physical Review*, vol. 70, no. 11-12, p. 965, 1946.
- [106] Y. Murayama, “Micromagnetics on stripe domain films. i. critical cases,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 21, pp. 2253–2266, 1966.
- [107] S. Fin, R. Tomasello, D. Bisero, M. Marangolo, M. Sacchi, H. Popescu, M. Eddrief, C. Hepburn, G. Finocchio, M. Carpentieri *et al.*, “In-plane rotation of magnetic stripe domains in fe 1- x ga x thin films,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 22, p. 224411, 2015.
- [108] H. Fujiwara, Y. Sugita, and N. Saito, “Mechanism of rotatable anisotropy in thin magnetic films of ni, fe, and ni–fe,” *Applied Physics Letters*, vol. 4, no. 12, pp. 199–200, 1964.

- [109] R. Spain and H. Fuller, “Stripe domains in thin magnetic films and their application to magneto-optical displays,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 953–959, 1966.
- [110] S. S. Lehrer, “Rotatable anisotropy in negative magnetostriction ni–fe films,” *Journal of applied physics*, vol. 34, no. 4, pp. 1207–1208, 1963.
- [111] Y. Sugita and H. Fujiwara, “Relaxation phenomenon in magnetic films with stripe domains,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 20, no. 1, pp. 98–102, 1965.
- [112] D. Rubi, “Propiedades estructurales de transporte de películas delgadas de la0.5ca0.5mno3,” Master’s thesis, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires-Argentina, 10 2001.
- [113] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*. Wiley, 2013, vol. 471660817.
- [114] C. Thompson, “Structure evolution during processing of polycrystalline films,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, no. 1, pp. 159–190, 2000.
- [115] P. Willmott and J. Huber, “Pulsed laser vaporization and deposition,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, no. 1, p. 315, 2000.
- [116] M. Birkholz, *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [117] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [118] L. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 4-6, pp. 89–133, 2010.
- [119] G. Bauer and W. Richter, *Optical characterization of epitaxial semiconductor layers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [120] P. Goodhew, “General introduction to transmission electron microscopy (tem),” *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*, pp. 1–19, 2011.
- [121] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [122] D. G. Stroppa, L. F. Zagonel, L. A. Montoro, E. R. Leite, and A. J. Ramirez, “High-resolution scanning transmission electron microscopy (hrstem) techniques: High-resolution imaging and spectroscopy side by side,” *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 2, pp. 437–443, 2012.
- [123] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, “Quantitative measurement of displacement and strain fields from hrem micrographs,” *Ultramicroscopy*, vol. 74, no. 3, pp. 131–146, 1998.
- [124] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz *et al.*, *Scanning probe microscopy*. Springer, 2003, vol. 4.

-
- [125] A. Deshpande and B. J. LeRoy, “Scanning probe microscopy of graphene,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 4, pp. 743–759, 2012.
- [126] N. Alvarez, “Dominios magnéticos y respuesta dinámica en aleaciones ferromagnéticas de fept,” Ph.D. dissertation, Instituto Balseiro, Bariloche-Argentina, 2 2016.
- [127] A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, and B. Van Waeyenberge, “The design and verification of mumax3,” *AIP advances*, vol. 4, no. 10, p. 107133, 2014.
- [128] “<https://groups.google.com/g/mumax2/c/ijox93ms21w/m/oyepqvihfgaj>.”
- [129] J. Leliaert, J. Mulkers, B. Van Waeyenberge, and P. Gypens, “Mumax³ workshop,” 2020, online Spintronics Seminar Series.
- [130] S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Miyazaki, Y. Shimada, and K. Fukamichi, “Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of fept (001) epitaxial films,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 2, p. 024413, 2002.
- [131] J. L. Lábár, M. Adamik, B. Barna, Z. Czigány, Z. Fogarassy, Z. E. Horváth, O. Geszti, F. Misják, J. Morgiel, G. Radnóczy *et al.*, “Electron diffraction based analysis of phase fractions and texture in nanocrystalline thin films, part iii: Application examples,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, no. 2, pp. 406–420, 2012.
- [132] J. Langford, D. Louër, and P. Scardi, “Effect of a crystallite size distribution on x-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, no. 3, pp. 964–974, 2000.
- [133] I. Jacobs and C. Bean, “An approach to elongated fine-particle magnets,” *Physical Review*, vol. 100, no. 4, p. 1060, 1955.
- [134] J. Bernasconi, S. Strässler, and R. Perkins, “Simple models for the coercivity of hard magnetic materials,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 24, no. 1. American Institute of Physics, 1975, pp. 761–762.
- [135] R. Hyman, A. Zangwill, and M. Stiles, “Magnetic reversal on vicinal surfaces,” *Physical Review B*, vol. 58, p. 9276, 1998.
- [136] J. Leliaert, J. Mulkers, J. De Clercq, A. Coene, M. Dvornik, and B. Van Waeyenberge, “Adaptively time stepping the stochastic landau-lifshitz-gilbert equation at nonzero temperature: Implementation and validation in mumax3,” *Aip Advances*, vol. 7, no. 12, p. 125010, 2017.
- [137] P. Gaunt, “Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities,” *Philosophical Magazine B*, vol. 48, pp. 261–276, 1983.
- [138] Z. P, Y. W, and B. J, “Influence of stress and texture on soft magnetic properties of thin films,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 38, pp. 3501–3520, 2002.

- [139] P. Rasmussen, X. Rui, and J. Shield, “Texture formation in fept thin films via thermal stress management,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, 2005.
- [140] M. Ruffoni, C. Ndao, N. Dempsey, S. Pascarelli, and D. Givord, “The local atomic-scale joule magnetostriction of fept,” 2008.
- [141] D. Kim, M. D. Rossell, M. Campanini, R. Erni, J. Puigmartí-Luis, X.-Z. Chen, and S. Pané, “Magnetoelectric coupling in micropatterned batio₃/cofe₂o₄ epitaxial thin film structures: Augmentation and site-dependency,” *Applied Physics Letters*, vol. 119, no. 1, p. 012901, 2021.
- [142] A. López-Pedroso, Ph.D. dissertation, 2022.
- [143] J. Arblaster, “Crystallographic properties of platinum,” *Platinum Metals Review*, vol. 41, no. 1, pp. 12–21, 1997.
- [144] G. White, “Thermal expansion of magnetic metals at low temperatures,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 86, no. 1, p. 159, 1965.
- [145] K. Lyon, G. Salinger, C. Swenson, and G. White, “Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 k,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 3, pp. 865–868, 1977.
- [146] D. de Ligny and P. Richet, “High-temperature heat capacity and thermal expansion of sr₂ti₃ and sr₂zr₃ perovskites,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 6, p. 3013, 1996.

Lista de Publicaciones

Artículos en revistas internacionales con arbitraje

- 'BaTiO₃ thin films on platinized silicon: Growth, characterization and resistive memory behavior' A. Román, M. Rengifo, L. S. Medina, M. Reinoso, R. M. Negri, L. B. Steren, y D. Rubi *Thin Solid Films* 628 (2017) 208-213.

Artículos en preparación

- 'Magnetization reversal in Al FePt thin films: experiments and simulations' A. Román, A. Lopez Pedroso, K. Bouzehouane, J. E. Gómez, A. Butera, M. H. Aguirre, M. Soares Medeiros, L. B. Steren
- 'Thermal effects on the magneto-elastic coupling across FePt/BaTiO₃ interfaces' A. Román, A. Lopez Pedroso, J. Gomez, I. Neckel, A. Butera, M. Medeiros Soares, L.B. Steren

Participaciones en congresos

- (*Oral*) 'Inversión de la magnetización en películas delgadas de FePt: Experimentos y simulaciones' A. Román, J. Gomez, A. Butera, K. Bouzehouane, C. García, L. Steren *Reunión anual del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología 2021* Julio 2021
- (*Oral*) 'Magnetization Reversal of FePt Thin Films: Experiments and Simulations' A. Román, J. Gomez, A. Butera, K. Bouzehouane, C. García, L. Steren *65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials* Noviembre 2020.
- (*Poster*) 'Análisis del acoplamiento magnetoelástico mediante caracterización magnética y estructural en bicapas de FePt/BaTiO₃' A. Román, A. López Pedroso, L. Neñer, D. Perez, M. Aguirre, M. Soares, M. Sirena, A. Butera, L. Steren *XIX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados* Buenos Aires, Argentina, Junio 2019.
- (*Oral*) 'Análisis del acoplamiento magnetoelástico mediante caracterización magnética y estructural en bicapas de FePt/BaTiO₃' A. Román, A. López Pedroso, L. Neñer, D. Perez, M. Aguirre, M. Soares, M. Sirena, A. Butera, L. Steren *XIV Reunión Anual de Cristalografía* Buenos Aires, Argentina Noviembre 2018.

- (Oral) 'Analysis of magneto-elastic coupling mechanisms in FePt/BaTiO₃ bilayers through structural and magnetic characterization' A. Román, A. López Pedroso, L. Neñer, D. Perez, M. Aguirre, M. Soares, M. Sirena, A. Butera, L. Steren *Joint European Magnetic Symposia* Mainz-Alemania Septiembre 2018.
- (Oral)'Cambios en la anisotropía magnética inducidos por tensiones en FePt/BaTiO₃' A. Román, A. Lopez Pedroso, A. Lo Giudice, L. Cantarutti, L. Neñer, M. H. Aguirre, A. Butera , J. E. Gómez , M. Sirena , L.B. Steren *XVII Encuentro De Superficies Y Materiales Nanoestructurados-Nano 2017* Bariloche-Argentina Mayo 2017
- (Poster)'Mechanisms Of Anisotropy Control By Strain In FePt/BaTiO₃' M. Cababie, A. Lopez Pedroso, M Rodriguez, A. Román, D. Rubi, L.B. Steren, M. Tortarolo, L. Pietrasanta, J. Gomez, A.Butera And M. Sirena. *Joint European Magnetic Symposia* Glasgow Reino Unido, Agosto 2016
- (Poster)Films Delgados De BaTiO₃ Sobre Pt/Si: Crecimiento Por Ablación Láser, Caracterización y Propiedades De Memoria Resistiva M. Rengifo, A. Román, L. Saleh Medina, M. Negri, L. Steren, P. Levy, D. Rubi. *XVI Encuentro De Superficies Y Materiales Nanoestructurados-Nano 2016* Buenos Aires-Argentina, 2016