

*Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física de la Materia Condensada*

# **Efectos de matriz y tamaño en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de nanopartículas magnéticas**

*Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas  
presentada por:*

*César Clavero Pérez*

*Y dirigida por*

*el Prof. Gaspar Armelles Reig y el Dr. Alfonso Cebollada Navarro*



*Instituto de Microelectrónica de Madrid  
Centro Nacional de Microelectrónica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas*

*Tres Cantos, Noviembre 2006*



*A mis padres Luis y Pilar*  
*A mi hermana Mónica*



Efectos de matriz y tamaño en las  
propiedades magnéticas y magneto-ópticas  
de nanopartículas magnéticas



# Contenido

Agradecimientos .....	xi
-----------------------	----

## Capítulo 1.- Introducción y motivación de la tesis

<b>1.1. Introducción y motivación de la tesis .....</b>	<b>15</b>
1.1.1. Efectos del tamaño de las nanopartículas .....	17
1.1.2. Efectos de matriz.....	18
1.1.3. Estrategias para la fabricación de nanoestructuras: aproximación ascendente (“bottom-up”) y descendente (“top-down”) .....	19
1.1.4. Modos de crecimiento: auto-ensamblado y auto-organización.....	20
1.1.5. Organización de la memoria de tesis.....	22
<b>1.2. Referencias .....</b>	<b>23</b>

## Capítulo 2.- Técnicas Experimentales

<b>2.1. Introducción .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2. Técnicas de crecimiento.....</b>	<b>29</b>
2.2.1. Pulverización catódica.....	30
2.2.2. Ablación láser.....	32
2.2.3. Sistemas de crecimiento empleados.....	33
2.2.3.1. Sistema de crecimiento IMM.....	33
2.2.3.2. Sistema de crecimiento LLN.....	40
<b>2.3. Técnicas de caracterización estructural.....</b>	<b>41</b>
2.3.1. Difracción de rayos X .....	41
2.3.1.1. Bajo ángulo: reflectometría XRR.....	45
2.3.1.2. Alto ángulo: difracción de rayos X.....	46
2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
2.3.3. Microscopías de barrido de sonda local: STM y AFM .....	50
2.3.3.1. Microscopía de efecto túnel (STM).....	50
2.3.3.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) .....	51
<b>2.4. Caracterización magneto-óptica .....</b>	<b>53</b>
2.4.1. El efecto magneto-óptico .....	54
2.4.1.1. Descripción macroscópica del efecto magneto-óptico .....	56
2.4.2. Sistema Kerr polar.....	60
2.4.2.1. Formulación óptica .....	63
2.4.2.2. Medida de la rotación Kerr.....	67
2.4.2.3. Medida de la elipticidad Kerr .....	69
2.4.3. Sistema Kerr transversal.....	70
<b>2.5. Referencias .....</b>	<b>72</b>

## Capítulo 3.- Efectos de matriz y tamaño en nanopartículas de Co embebidas en matriz dieléctrica

<b>3.1. Introducción .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2. Nanopartículas de Co embebidas en MgO.....</b>	<b>78</b>

<b>3.3. Nanopartículas de Co embebidas en AlN</b> .....	<b>90</b>
<b>3.4. Nanopartículas de Co embebidas en ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>94</b>
<b>3.5. Conclusiones</b> .....	<b>101</b>
<b>3.6. Referencias</b> .....	<b>102</b>

Capítulo 4: Efectos de matriz y de morfología en nanopartículas de Co embebidas en matriz metálica

<b>4.1. Introducción</b> .....	<b>107</b>
<b>4.2. Nanopartículas de Co auto-ensambladas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) con matriz de Al, Au y Pt</b> .....	<b>108</b>
4.2.1. Sistema Co / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	108
4.2.2. Efectos de la temperatura de deposición del Co y del grado de polarizabilidad de la matriz .....	116
4.2.2.1. <i>Morfología: formación de nanopartículas</i> .....	117
4.2.2.2. <i>Anisotropía magnética</i> .....	121
4.2.2.3. <i>Efectos de la nanoestructuración y de matriz en la actividad magneto-óptica</i> .....	125
<b>4.3. Nanopartículas de Co auto-organizadas sobre Au(111) y embebidas en Au.</b> .....	<b>133</b>
4.3.2. Obtención de la superficie Au(111).....	136
4.3.3. Anisotropía magnética.....	143
4.3.4. Actividad magneto-óptica.....	146
<b>4.4. Conclusiones</b> .....	<b>149</b>
<b>4.5. Referencias</b> .....	<b>149</b>

Capítulo 5: Nanopartículas de FePd con anisotropía magnética perpendicular

<b>5.1. Introducción</b> .....	<b>155</b>
<b>5.2. Aleaciones binarias L1<sub>0</sub></b> .....	<b>156</b>
<b>5.3. Nanopartículas de FePd en matriz dieléctrica: sistema MgO / FePd / MgO (001)</b> .....	<b>163</b>
5.3.1. Influencia de la temperatura de deposición en la estructura y en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas.....	164
5.3.1.1. <i>Morfología y estructura</i> .....	164
5.3.1.2. <i>Anisotropía magnética</i> .....	169
5.3.1.3. <i>Actividad magneto-óptica</i> .....	174
5.3.2. Influencia del tamaño de las nanopartículas en la estructura y en las propiedades magnéticas.....	177
<b>5.4. Nanopartículas de FePd en matriz metálica: sistema Pd / FePd / V / MgO (001)</b> .....	<b>183</b>
5.4.1. Morfología y estructura .....	183
5.4.2. Anisotropía magnética.....	193
5.4.3. Actividad magneto-óptica.....	197
<b>5.5. Conclusiones</b> .....	<b>199</b>
<b>5.6. Referencias</b> .....	<b>199</b>
<b>6.- Conclusiones generales</b> .....	<b>203</b>



<b>Apéndice I Descripción microscópica del efecto magneto-óptico .....</b>	<b>205</b>
<i>I.1. Contribuciones intrabanda: Modelo de Drude.....</i>	<i>205</i>
<i>I.2. Contribución interbanda.....</i>	<i>208</i>
<i>I.3. Referencias .....</i>	<i>209</i>
<b>Apéndice II.- Formalismo de matrices de transferencia .....</b>	<b>211</b>
<i>Referencias .....</i>	<i>218</i>
<b>Apéndice III.- Aproximación de medios efectivos .....</b>	<b>219</b>
<i>Referencias .....</i>	<i>222</i>
<b>Listado de acrónimos y abreviaturas .....</b>	<b>225</b>
<b>Publicaciones.....</b>	<b>227</b>



## Agradecimientos

*Probablemente, si a lo largo de nuestra vida tanto personal como profesional estuviéramos más acostumbrados a dar las gracias por todo lo que recibimos, las cosas funcionarían mucho mejor. Por ello, me gustaría dedicar unas cuantas líneas a todas aquellas personas que han hecho posible esta tesis. Por supuesto me gustaría empezar por mis directores de tesis, Gaspar Armelles y Alfonso Cebollada, que han sabido guiar mis primeros pasos en el mundo de la investigación de manera atenta y paciente. Sin duda, sus dos maneras de entender la ciencia me han dado una perspectiva mucho más amplia en mis comienzos. Gracias Gaspar por haberme enseñado los recovecos de la magneto-óptica, y por haber estado siempre atento a mi trabajo. Gracias Alfonso por tus lecciones de física experimental y por tu dedicación. Quiero también agradecer a Juan José de Miguel, mi tutor de tesis en la Universidad Autónoma de Madrid, el haber sido un eficaz e indispensable enlace con el mundo universitario.*

*Quiero agradecer a las personas que en día a día siempre me han ayudado y de los que tanto he aprendido a lo largo de estos años. A José Miguel García-Martín por sus medidas de AFM y MFM, y sobre todo haber estado siempre ahí para echar un cable, a Yves Huttel por su ayuda con el Kerr transversal in situ, por sus medidas de XPS y por tantas otras cosas. También quiero agradecer a todos aquellos que me ayudaron en los inicios en el Instituto. A Laura Lechuga por su ayuda con la financiación en los primeros meses, a José Luis Costa-Kramer por sus lecciones de litografía y tecnología, a Elena Navarro por su ayuda con el AFM y a Borja Sepúlveda por su colaboración con las primeras simulaciones. Gracias también a las personas que de un modo u otro han contribuido en los resultados que se presentan en esta tesis. A Olivier Fruchart del Laboratorio Louis Néel de Grenoble (Francia) por haberme acogido en su laboratorio y por haberme ayudado en mis estancias allí. A Rosalía Serna, del Instituto de Óptica del CSIC, por las facilidades ofrecidas para medir elipsometría. A Zorica Konstantinović, Montserrat García del Muro, Amílcar Labarta y Xavier Batlle del Departamento de Física Fundamental de la Universidad de Barcelona por proporcionarme los sistemas Co-ZrO<sub>2</sub> cuyo estudio se reflejan en este trabajo de tesis. A Francesca Peiró, Jordi Arbiol, S. Estradé y Albert Cornet del Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona por las imágenes de TEM y EELS. A Alejandra Lukszew de la Universidad de Toledo (E.E.U.U.) por su colaboración con las aleaciones binarias FePd y FePt. A Andrew Kellock por las mediciones de RBS en el Centro de Investigación de IBM Almaden en California (E.E.U.U.). A Lluís Balcells por sus mediciones de SQUID en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona-ICMAB (CSIC). A Antonio García por sus simulaciones mediante el formalismo de la matriz de "scattering" en el IMM... y espero no olvidarme de nadie.*

*Para terminar quiero agradecer al personal investigador, al personal administrativo y en especial al grupo de becarios del IMM, por haber creado un clima muy agradable en el Instituto, que ha hecho mucho más llevadero el trabajo diario.*

Gracias a todos



# Capítulo 1

## Introducción y motivación de la tesis

<b>1.1. Introducción y motivación de la tesis .....</b>	<b>15</b>
1.1.1. <i>Efectos del tamaño de las nanopartículas .....</i>	17
1.1.2. <i>Efectos de matriz.....</i>	18
1.1.3. <i>Estrategias para la fabricación de nanoestructuras: aproximación           ascendente (“bottom-up”) y descendente (“top-down”) .....</i>	19
1.1.4. <i>Modos de crecimiento: auto-ensamblado y auto-organización.....</i>	20
1.1.5. <i>Organización de la memoria de tesis.....</i>	22
<b>1.2. Referencias .....</b>	<b>23</b>

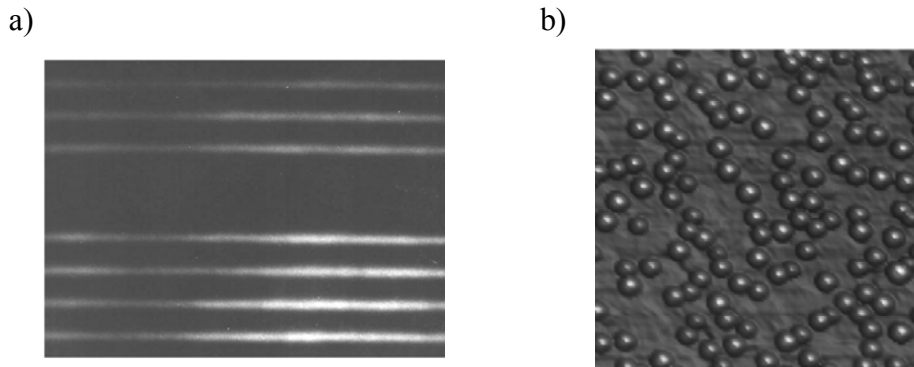


*“What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?... I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.”*

*Richard P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom"  
Charla impartida en el encuentro anual de la American Physical Society  
de 1959 [Ref. 1].*

## **1.1. Introducción y motivación de la tesis**

El diseño de materiales con propiedades muy distintas a los elementos o compuestos que los conforman ha suscitado un gran interés en los últimos años, tanto desde un punto de vista fundamental como tecnológico. Por ejemplo, en el caso de los semiconductores se ha conseguido manipular su estructura de bandas electrónicas mediante la creación de superredes formadas por capas delgadas epitaxiales de diferentes materiales<sup>2</sup> [Fig. 1.1. a)]. También se ha comprobado cómo la reducción de la dimensionalidad en nanoestructuras semiconductoras como los puntos y los anillos cuánticos provoca cambios en sus propiedades eléctricas y ópticas<sup>3</sup> [Fig. 1.1. b)]. Del mismo modo, en el campo del magnetismo también se han combinado distintos materiales para obtener otros con propiedades magnéticas muy distintas y en ocasiones novedosas, como en el caso de multicapas Fe/Cr, en las cuales se observó por primera vez la aparición de magneto-resistencia gigante (GMR) [Ref. 4], o en el caso de sistemas CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co en los cuales se observó la aparición de magneto-resistencia túnel (TMR) [Ref. 5]. Tanto la GMR como la TMR han sido también observadas en sistemas granulares formados por nanopartículas magnéticas embebidas en matrices metálicas y aislantes respectivamente, en los cuales se ha puesto de manifiesto la importancia, entre otros, de la naturaleza de la matriz y de la distribución de tamaños de las nanopartículas<sup>6,7</sup>.



*Fig. 1.1. a) Imagen de TEM correspondiente a una superred de AlAs y GaAs que presenta una estructura de bandas modificadas con respecto a los materiales que la constituyen. b) Imagen de AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en la cual se pueden apreciar puntos cuánticos de InAs sobre GaAs con propiedades modificadas debido a su baja dimensionalidad.*

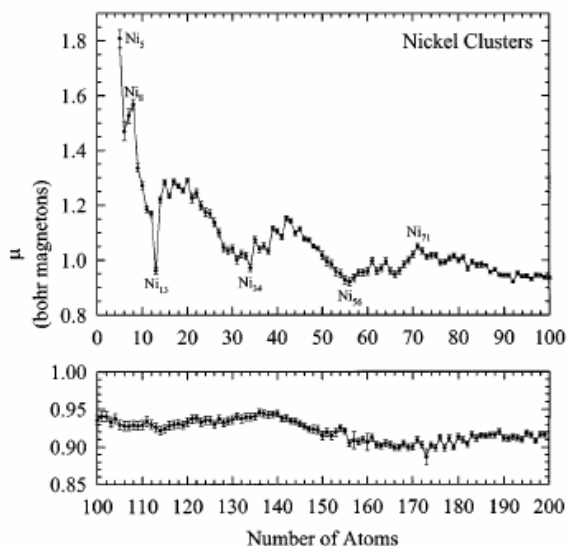
En esta búsqueda de materiales con propiedades modulables los sistemas formados por nanopartículas<sup>§</sup> resultan de un extraordinario interés, ya que por sí mismas, debido a su reducida dimensionalidad, las nanopartículas presentan propiedades muy diferentes a las de los materiales que las constituyen. Estas propiedades modificadas aparecen como consecuencia de varios factores, como el relativamente alto número de átomos situados en la superficie, la aparición de efectos cuánticos de tamaño y la modificación del movimiento colectivo de los electrones en su interior. Sin embargo, para cualquier aplicación tecnológica las nanopartículas deben estar soportadas sobre un sustrato o embebidas en una matriz. El hecho de que una fracción relativamente alta de átomos se sitúe en la superficie hace que las nanopartículas sean muy sensibles al medio que las rodea, influyendo considerablemente la naturaleza de la matriz en sus propiedades y por tanto en las propiedades globales del sistema. Por ello, el estudio combinado de los efectos de tamaño en las nanopartículas y de los efectos relacionados con la matriz en la cual se encuentran embebidas, es tremendamente importante para el diseño de nuevos materiales. En esta tesis se prestará especial atención a cómo afectan los efectos de tamaño y de matriz a las propiedades magnéticas, ópticas y magneto-ópticas de sistemas de nanopartículas magnéticas embebidas en diferentes matrices dieléctricas y metálicas. Por esta razón, en los siguientes apartados se repasan los efectos de tamaño y de matriz más importantes que aparecen en estos sistemas.

<sup>§</sup> Habitualmente se aplica el término nanopartícula para denominar a las partículas que cuentan con una o varias de sus dimensiones dentro de la nanoescala, es decir, por debajo de 100 nm [Ref. 1].



### 1.1.1. Efectos del tamaño de las nanopartículas

El tamaño es un parámetro muy importante que influye considerablemente en las propiedades de las nanopartículas. Se ha observado tanto en nanopartículas libres como en nanopartículas embebidas en una matriz que a medida que el tamaño de las mismas disminuye se produce un aumento del momento magnético por átomo<sup>8,9,10</sup> y de la anisotropía magnética efectiva<sup>11,12,13</sup>. Ambos fenómenos son debidos a las diferentes propiedades que presentan los átomos situados en la superficie, con un menor número de coordinación que aquellos situados en el interior. A medida que se reduce el tamaño de las nanopartículas aumenta el número relativo de átomos situados en la superficie, y dichos efectos de tamaño se hacen más relevantes. A modo de ejemplo, en la Fig. 1.2. se muestra la evolución del momento magnético por átomo medido en nanopartículas libres de Ni formadas por entre 5 y 200 átomos [Ref. 9]. Como se puede ver, se observa un descenso desde valores cercanos al valor atómico hacia valores cercanos los del material masivo ( $0.61 \mu_B/\text{átomo}$ ).



*Fig. 1.2. Evolución del momento magnético por átomo en nanopartículas de Ni formadas por entre 5 y 200 átomos. Extraído de la Ref. 9.*

Otro de los efectos de tamaño más estudiados en sistemas de nanopartículas magnéticas es el llamado comportamiento superparamagnético, propio de nanopartículas con tamaños tan reducidos que la energía necesaria para voltear la imanación es comparable a la energía térmica, de manera que presentan un comportamiento similar al paramagnetismo<sup>14</sup>. Teniendo en cuenta el modelo de Arrhenius-Neél, se considera que para que las nanopartículas no presenten un

comportamiento superparamagnético su energía magnetostática, que vienen dada por el producto de su constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$  y el volumen de la nanopartícula  $V$ , tiene que ser 25 veces mayor que la energía térmica ( $K_B T$ ), de manera que se define el volumen crítico superparamagnético como<sup>14</sup>:

$$V_c = \frac{25K_B T}{K_{eff}} \quad (1.1)$$

La reducción de la dimensionalidad, además de a las propiedades magnéticas, también afecta considerablemente a la actividad óptica y magneto-óptica de los sistemas de nanopartículas. En metales la respuesta óptica y magneto-óptica es fundamentalmente debida a la contribución de los electrones libres. En el caso de nanopartículas embebidas en matrices dieléctricas, los electrones se encuentran confinados en su interior, de modo que cuando el tamaño de las nanopartículas es del orden del recorrido libre medio de los electrones se producen efectos debidos a la dispersión de los mismos por la superficie de las nanopartículas. Este efecto se traduce en modificaciones en las propiedades ópticas y magneto-ópticas.

### 1.1.2. Efectos de matriz

Como se ha dicho, las nanopartículas son muy sensibles al medio que las rodea debido al relativamente alto número de átomos situados en su superficie. La naturaleza de la intercara nanopartícula-matriz influye fuertemente tanto en las propiedades magnéticas como en las propiedades ópticas y magneto-ópticas de las nanopartículas. Por ejemplo, se han encontrado diferencias en la anisotropía magnética de las nanopartículas debido a efectos de superficie dependientes de la matriz en la cual están embebidas<sup>12,15</sup> o la aparición de ferromagnetismo en nanopartículas de Au rodeadas por tios<sup>16</sup>. La presencia de óxidos, nitruros, etc.. en la intercara en matrices dieléctricas o de aleaciones en matrices metálicas provoca que el entorno de las nanopartículas varíe. En el caso de matrices metálicas formadas por determinados elementos no magnéticos como Pt y Pd, y con menor intensidad en Au, se ha observado la polarización de las capas atómicas más próximas a las nanopartículas magnéticas<sup>17</sup>, debido a la hibridación de los orbitales  $5d$  de las matrices con los orbitales  $3d$  de los metales ferromagnéticos<sup>18,19</sup>. Se ha observado cómo la polarización de la matriz promueve el acoplo magnético de las nanopartículas mediante canje magnético<sup>20</sup> y provoca un aumento de la actividad magneto-óptica global del sistema.

Por otro lado, la utilización de matrices con distintos índices de refracción permite modular las propiedades ópticas y magneto-ópticas de los sistemas de nanopartículas. Por ejemplo, es posible desplazar la posición del máximo de absorción en el espectro relacionado con la excitación de la resonancia de plasmón

superficial utilizando matrices transparentes con distintos índices de refracción, tal y como se ha comprobado en nanopartículas de Cu<sup>21</sup>, o modificar y en ocasiones aumentar la actividad magneto-óptica de los sistemas mediante la utilización de matrices con índices de refracción adecuados<sup>22</sup>.

Una vez revisados los efectos de tamaño y de matriz que aparecen en los sistemas de nanopartículas, se presentan a continuación las dos aproximaciones que se han utilizado hasta la fecha para la fabricación de nanopartículas: las aproximaciones ascendente y descendente.

### 1.1.3. Estrategias para la fabricación de nanoestructuras: aproximación ascendente (“bottom-up”) y descendente (“top-down”)

En los últimos años los métodos de preparación y síntesis de nanopartículas han experimentado una mejora notable debido al gran interés que estas han suscitado. Existen fundamentalmente dos aproximaciones para la fabricación de nanopartículas. La aproximación descendente (“top-down”) implica esculpir o moldear las nanoestructuras a partir del material en cuestión, mientras que en la aproximación ascendente (“bottom-up”) las nanoestructuras se crean a partir de la unión de entidades más pequeñas como átomos, moléculas, etc. La aproximación descendente ha sido la más utilizada tradicionalmente en el ámbito de la microelectrónica, y se han desarrollado un gran número de técnicas<sup>23</sup> como son la litografía óptica, electrónica y de rayos X, la litografía mediante haz de iones focalizado, la nanoimpresión, la litografía de barrido de sonda local o la litografía por interferencia láser.

En la Fig. 1.3. a) se muestra un ejemplo de nanopilares de Ni obtenidos mediante litografía por interferencia láser y posterior electrodeposición<sup>31</sup>. Sin embargo, se espera que en el futuro la aproximación ascendente permita controlar con una mayor precisión el tamaño y la forma de las nanoestructuras, ya que se basa en su construcción a partir de componentes elementales. Dentro de la aproximación ascendente se han desarrollado un gran número de técnicas tanto en fase de vapor como mediante métodos químicos. Entre las técnicas en fase de vapor más extendidas se encuentran la pulverización catódica<sup>24</sup>, la ablación láser<sup>25</sup>, la epitaxia por haces moleculares<sup>26</sup> y la formación de nanopartículas mediante condensación o fuentes de “clusters”<sup>27</sup>. A modo de ejemplo, en la Fig. 1.3. b) se muestra una película de nanoestructuras de Fe obtenidas mediante pulverización catódica sobre zafiro<sup>17</sup>. En cuanto a la obtención de nanopartículas mediante métodos químicos se han desarrollado una amplia gama de procedimientos coloidales<sup>28,29</sup>. En la Fig. 1.3. c) se muestra una película de nanopartículas de FePt obtenidas mediante síntesis de compuestos con contenido de Fe y Pt<sup>30</sup>.

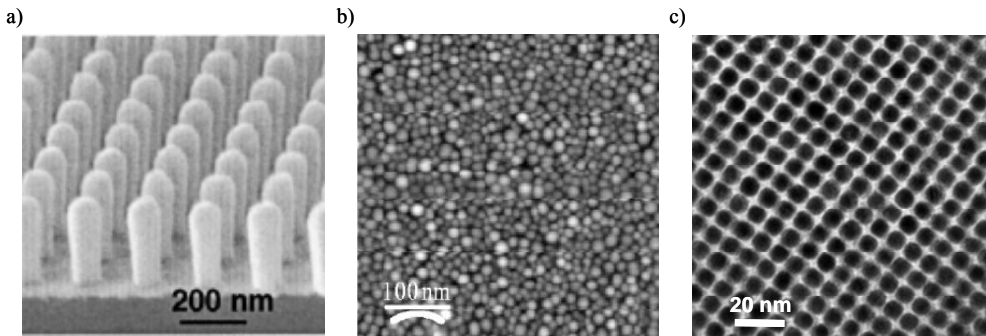


Fig. 1.3. a) Aproximación descendente: Imagen de microscopía electrónica de barrido correspondiente a nanopilares de Ni preparados mediante litografía por interferencia láser y posterior electrodeposición [Ref. 31]. b) Aproximación ascendente: nanopartículas de Fe preparadas sobre zafiro mediante pulverización catódica [Ref. 17]. c) Aproximación ascendente: nanopartículas de FePt preparadas mediante métodos químicos [Ref.30].

En esta tesis se utiliza la aproximación ascendente para la obtención de las nanopartículas, mediante técnicas de deposición en fase de vapor como la pulverización catódica y la ablación láser. Sin embargo, dentro de la aproximación ascendente existen dos modos de crecimiento: el auto-ensamblado y la auto-organización, tal y como se detalla en el apartado siguiente.

#### 1.1.4. Modos de crecimiento: auto-ensamblado y auto-organización

Obedeciendo a cómo se forman y distribuyen las nanopartículas sobre el sustrato tras la deposición existen dos modos de crecimiento, denominados *auto-ensamblado* y *auto-organizado*. Cuando un átomo proveniente de la fase de vapor es absorbido por una superficie, éste se difunde a lo largo de la misma en un proceso térmicamente activado, *i.e.* cuanto mayor es la temperatura del sustrato mayor es el recorrido medio de los átomos sobre él. En ese instante fundamentalmente pueden suceder dos cosas: que se encuentre con otro átomo y formen un núcleo estable e inmóvil constituyendo un centro de nucleación o que se incorpore a otro centro de nucleación. El segundo proceso no contribuye a la formación de nuevas nanopartículas, sino al aumento del tamaño de las ya existentes. Por otro lado, la primera posibilidad es más frecuente en los primeros estadios del crecimiento, mientras que la incorporación a nanopartículas existentes domina a tiempo mayores. A partir de este modelo de difusión y nucleación<sup>27,32,33</sup> se deduce que la densidad de nanopartículas depende exponencialmente con la

temperatura del sustrato, disminuyendo a medida que la temperatura del mismo aumenta. En el caso de una superficie homogénea, las nanopartículas se distribuyen aleatoriamente sobre la superficie, dando lugar a un crecimiento denominado *auto-ensamblado*. En la Fig. 1.4. a) se muestra un ejemplo de nanopartículas de Co auto-ensambladas, depositadas mediante pulverización catódica sobre zafiro. Como se puede ver, las nanopartículas se distribuyen aleatoriamente sobre el sustrato. Sin embargo, en los últimos años se ha puesto de manifiesto la posibilidad de utilizar sustratos con centros de nucleación preferenciales situados periódicamente, capaces de promover la formación de patrones de nanopartículas periódicamente situadas, al menos en un rango intermedio, dando lugar a un crecimiento que se denomina *auto-organizado*. Para obtener este tipo de crecimiento se ha utilizado, por ejemplo, la reconstrucción “herringbone” de la superficie (111) del Au, tal y como se muestra en la Fig. 1.4. b). En este caso se ha observado que las nanopartículas de Co [Ref. 34] y Ni [Ref. 35] crecen preferentemente en los vértices de la reconstrucción y forman una distribución ordenada de nanopartículas [Fig. 1.4. c)]. La obtención de nanopartículas espacialmente ordenadas mediante auto-organización abre un gran abanico de posibilidades en cuanto a aplicaciones técnicas, como por ejemplo en medios de grabación magnética.

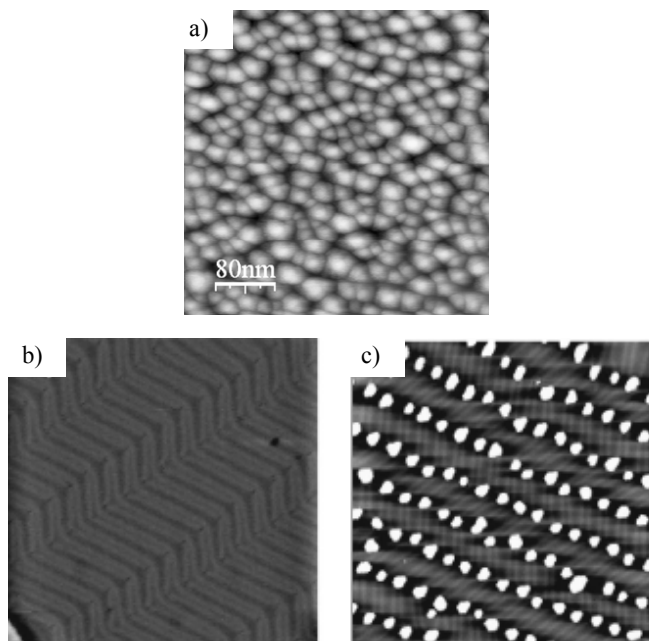


Fig. 1.4. a) Auto-ensamblado: imagen de AFM de nanopartículas de Co autoensambladas preparadas mediante pulverización catódica sobre zafiro [Ref. 36]. b) Imagen de AFM correspondiente a la reconstrucción “herringbone” de la superficie Au(111) y c) Auto-organización: imagen de STM de nanopartículas de Co auto-organizadas en los pliegues de la reconstrucción “herringbone” [Ref. 37].

### 1.1.5. Organización de la memoria de tesis

En la presente memoria tesis se combinan aspectos experimentales relacionados con la fabricación y caracterización de los sistemas de nanopartículas con aspectos más fundamentales relacionados con el análisis e interpretación de los procesos de inversión de la imanación y de la actividad magneto-óptica. Por ello, tras la introducción previamente presentada, el capítulo 2 se dedica a la descripción de las técnicas y de los equipos experimentales utilizados en la fabricación y en la caracterización tanto morfológica y estructural, como óptica, magnética y magneto-óptica.

En el capítulo 3 se estudian sistemas de nanopartículas de Co embebidas en diferentes matrices dieléctricas como son AlN, MgO y ZrO<sub>2</sub>, con el fin de determinar cómo influyen los efectos derivados del índice de difracción de la matriz, de la intercara matriz-nanopartícula y del tamaño de las nanopartículas en la respuesta óptica y magneto-óptica del sistema. En cada caso se presenta una completa caracterización morfológica y estructural de los sistemas, requisito fundamental para el análisis e interpretación de la actividad magnética y magneto-óptica que se presenta a continuación.

El capítulo 4 se dedica al estudio de nanopartículas de Co embebidas en este caso en distintas matrices metálicas como son Al, Au y Pt, con el fin de esclarecer cómo afectan matrices metálicas con diferentes índices de refracción y grados de polarizabilidad a la actividad magnética y magneto-óptica de los sistemas. Para la obtención de las nanopartículas en este capítulo se utilizan dos modos de crecimiento. Por un lado se obtienen nanopartículas auto-ensambladas de Co sobre sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), y por otro lado se realiza una aproximación a la auto-organización mediante la preparación de la superficie reconstruida del Au(111). Del mismo modo que en anterior capítulo se presenta una completa caracterización morfológica y estructural, en la cual se basa el consiguiente análisis e interpretación de la actividad magnética y magneto-óptica.

El capítulo 5 se centra en la obtención de nanopartículas de aleación FePd con alto grado de ordenamiento químico y con alta anisotropía magnetocristalina, para lo cual se utilizan dos aproximaciones. Por un lado, se emplea un sustrato dieléctrico como es el MgO(001) para favorecer el crecimiento tridimensional de la aleación y por otro lado se introduce una capa intermedia de V entre la película de FePd y el sustrato de MgO(001) con el fin de relajar los requerimientos de temperatura de deposición y de grado de ordenamiento químico en la obtención de materiales con anisotropía magnética perpendicular.

A pesar de que al final de cada Capítulo se exponen las conclusiones que se derivan de cada parte de la tesis, en el Capítulo 6 se presentan y resumen las conclusiones generales más importantes obtenidas. La memoria de tesis se

completa con la presentación de tres apéndices dedicados a la descripción microscópica del efecto Kerr, al formalismo de matrices de transferencia y por último a la aproximación de medios efectivos, apéndices a los que se hace referencia de forma recurrente a lo largo de la memoria.

## 1.2. Referencias

- 
- <sup>1</sup> R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom", Engineering and Science, February (1960), <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- <sup>2</sup> L. Esaki and R. Tsu, "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors", IBM J. Res. Devel. **14**, 61 (1970).
- <sup>3</sup> D. Granados and J. M. García, "Customized nanostructures MBE growth: from quantum dots to quantum rings", J. Cryst. Growth **251**, 213 (2003).
- <sup>4</sup> M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- <sup>5</sup> J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions", Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995).
- <sup>6</sup> X. Batlle and A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R15 (2002).
- <sup>7</sup> S. Mitani, H. Fujimoria, K. Takanashia, K. Yakushijia, J. -G. Haa, S. Takahashia, S. Maekawaa, S. Ohnumab, N. Kobayashib, T. Masumotob, M. Ohnumac and K. Honoc, "Tunnel-MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems", J. Magn. Magn. Mat. **198**, 179 (1999).
- <sup>8</sup> J. P. Bucher, D. C. Douglass, L. A. Bloomfield, "Magnetic properties of free cobalt clusters", Phys. Rev. Lett. **66**, 3052 (1991).
- <sup>9</sup> S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, L. A. Bloomfield, "Surface-Enhanced Magnetism in Nickel Clusters", Phys. Rev. Lett. **76**, 1441 (1996).
- <sup>10</sup> S. Linderoth and S. N. Khanna, "Superparamagnetic behaviour of ferromagnetic transition metal clusters", J. Magn. Magn. Mat. **104**, 1574 (1992).
- <sup>11</sup> J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes, Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert et al., "Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters", Surf. Science Rep. **56**, 189 (2005).
- <sup>12</sup> F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice, and A. Vaurès, "Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions", Phys. Rev. B **65**, 094409 (2002).
- <sup>13</sup> M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lacante, A. Mosset, J. Osuna, T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, "Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles", Phys. Rev. B **57**, 2925 (1998).

- <sup>14</sup> B. D. Cullity, *“Introduction to magnetic materials”*, Addison-Wesley publishing company, London (1972).
- <sup>15</sup> F. Luis, F. Bartolomé, F. Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev and N. B. Brookes, *“Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping”*, Europhys. Lett. **76**, 142 (2006).
- <sup>16</sup> P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, *“Permanent Magnetism, Magnetic Anisotropy, and Hysteresis of Thiol-Capped Gold Nanoparticles”*, Phys. Rev. Lett. **93**, 087204 (2004).
- <sup>17</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, *“Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization”*, Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004).
- <sup>18</sup> S. Uba, L. Uba, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, V. N. Antonov and R. Gontarz, *“Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayers”*, Phys. Rev. B **53**, 6526 (1996).
- <sup>19</sup> Y. P. Lee, K. W. Kim, R. Gontarz, and Y. V. Kudryavtsev, *“Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayered films”*, C. Appl. Phys. **1**, 451 (2001).
- <sup>20</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, G. Armelles, and A. Cebollada, *“Capping-layer-induced magnetic coupling in a two-dimensional nanostructured system”*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2139 (2004).
- <sup>21</sup> U. Kreibitz, M. Vollmer, *“Optical Properties of Metal Clusters”*, Springer, Berlin, 1995.
- <sup>22</sup> S. Melle, J. L. Menéndez, G. Armelles, D. Navas, M. Vázquez, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn and U. Gösele, *“Magneto-optical properties of nickel nanowire arrays”*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4547 (2003).
- <sup>23</sup> J. I. Martín, J. Nogués, Kai Liu, J. L. Vicent and Ivan K. Schuller, *“Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties”*, J. Magn. Magn. Mat. **256**, 449 (2003).
- <sup>24</sup> S. I. Shah, *“Sputtering: Introduction and general discussion”*, Ed. D. A. Glocker and S. I. Shah, *“Handbook of Thin Film Process Technology”*, IOP Publishing (1995).
- <sup>25</sup> A. Morimoto and T. Shimizu, *“Laser ablation”*, Ed. D. A. Glocker and S. I. Shah, *“Handbook of Thin Film Process Technology”*, IOP Publishing (1995).
- <sup>26</sup> P. Kamp, A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesini, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan, and A. Rogalev, *“Correlation of spin and orbital anisotropies with chemical order in Fe<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub> alloy films using magnetic circular x-ray dichroism”*, Phys. Rev. B **59**, 1105 (1999).
- <sup>27</sup> J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes, Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert et al., *“Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters”*, Surf. Science Rep. **56**, 189 (2005).
- <sup>28</sup> X. M. Lin and A.C.S. Samia, *“Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles”*, J. Magn. Magn. Mat. **305**, 100 (2006).
- <sup>29</sup> S. Sun and C. B. Murray, *“Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices”*, J. Phys. Lett. **85**, 4325 (1999).
- <sup>30</sup> S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *“Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices”*, Science **287**, 1989 (2000).
- <sup>31</sup> C. A. Ross, S. Haratani, F. J. Castañón, Y. Hao, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, B. Vögeli, M. Farhoud, M. Walsh, and Henry I. Smith, *“Magnetic behavior of lithographically patterned particle arrays”*, J. App. Phys. **91**, 6848 (2002).
- <sup>32</sup> J. A. Venables, G. D. Spiller and M. Hanbücken, *“Nucleation and growth of thin films”*, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984).



<sup>33</sup> H. Brune, "*Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*", Surf. Science. Repts. 31, 125 (1998).

<sup>34</sup> O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner, "*Self-Organized Growth of Nanosized Vertical Magnetic Co Pillars on Au(111)*", Phys. Rev. Lett. **83**, 2769 (1999).

<sup>35</sup> D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, "*Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations*", Phys.Rev. Lett. **66**, 1721 (1991).

<sup>36</sup> Imagen de AFM obtenida por J. M. García-Martín en el IMM-CNM.

<sup>37</sup> S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, and J. P. Bucher, "*Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111)*", Phys. Rev. B **59**, 11887 (1999).



# Capítulo 2

## Técnicas Experimentales

<b>2.1. Introducción .....</b>	<b>29</b>
<b>2.2. Técnicas de crecimiento.....</b>	<b>29</b>
2.2.1. Pulverización catódica.....	30
2.2.2. Ablación láser.....	32
2.2.3. Sistemas de crecimiento empleados.....	33
2.2.3.1. Sistema de crecimiento IMM.....	33
2.2.3.2. Sistema de crecimiento LLN.....	40
<b>2.3. Técnicas de caracterización estructural.....</b>	<b>41</b>
2.3.1. Difracción de rayos X.....	41
2.3.1.1. Bajo ángulo: reflectometría XRR.....	45
2.3.1.2. Alto ángulo: difracción de rayos X.....	46
2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
2.3.3. Microscopías de barrido de sonda local: STM y AFM.....	50
2.3.3.1. Microscopía de efecto túnel (STM).....	50
2.3.3.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	51
<b>2.4. Caracterización magneto-óptica.....</b>	<b>53</b>
2.4.1. El efecto magneto-óptico.....	54
2.4.1.1. Descripción macroscópica del efecto magneto-óptico.....	56
Configuración Kerr polar.....	57
Configuración Kerr transversal.....	58
2.4.2. Sistema Kerr polar.....	60
2.4.2.1. Formulación óptica.....	63
2.4.2.2. Medida de la rotación Kerr.....	67
2.4.2.3. Medida de la elipticidad Kerr.....	69
2.4.3. Sistema Kerr transversal.....	70
<b>2.5. Referencias .....</b>	<b>72</b>



## **2.1. Introducción**

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales más importantes utilizadas a lo largo de esta tesis y los fundamentos físicos en los cuales se basan. La preparación y caracterización de sistemas de nanopartículas magnéticas exige la utilización de un gran número de técnicas experimentales, tanto de crecimiento y caracterización estructural, como de caracterización magnética, óptica y magneto-óptica. Este capítulo se divide en tres grandes bloques. El primero está dedicado a la descripción de las técnicas de crecimiento utilizadas para la preparación de los sistemas de nanopartículas: pulverización catódica y ablación láser. En el segundo bloque se describen las técnicas de caracterización estructural y morfológica empleadas, centrandó la atención en la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), y las microscopías de barrido de sonda local (SPM). En el último bloque se analiza con detalle el efecto magneto-óptico, que es el fundamento en el cual se basan las técnicas de caracterización magnética y magneto-óptica más importantes utilizados en la tesis.

## **2.2. Técnicas de crecimiento**

Para la preparación de los sistemas de nanopartículas que se presentan en esta tesis se utilizaron fundamentalmente dos técnicas: pulverización catódica y ablación láser. Ambas técnicas permiten el crecimiento a ritmos lentos, controlados y estables de materiales tanto metálicos como dieléctricos. Una de sus mayores ventajas es que se desarrollan en condiciones de ultra-alto vacío, evitando la entrada de contaminantes en la estructura y preservando las propiedades de los materiales.

### 2.2.1. Pulverización catódica

La pulverización catódica, también conocida como “*sputtering*”, es una de las técnicas de deposición de láminas delgadas más utilizada tanto en investigación fundamental como en la industria<sup>1</sup>. Permite la deposición de materiales conductores y aislantes, así como la formación de compuestos distintos a los de partida mediante codeposición o pulverización catódica reactiva. El mecanismo físico de la pulverización catódica es puramente mecánico y consiste en el bombardeo del blanco del material a depositar por iones procedentes de un plasma de gas inerte a baja presión. Estos, al chocar con el material, son capaces de arrancar átomos que salen eyectados en todas las direcciones y van a parar al sustrato, formando un depósito controlado. Existen diferentes métodos dependiendo del modo de generación del plasma y de su confinamiento, que se presentan con más detalle a continuación.

La *pulverización catódica en tensión continua DC* es la técnica más sencilla y a la vez menos versátil, siendo solamente utilizable en materiales conductores. El sustrato se coloca enfrente al blanco del material que se desea depositar, a pocos centímetros y conectado a tierra [Fig. 2.2.1]. Tras bombear y hacer vacío en la campana se introduce un gas inerte (generalmente Ar por su baja reactividad) con presiones típicas entre  $10^{-2}$  y 1 mbar, y se aplica un potencial negativo sobre el blanco (cátodo) de entre 0.5 y 5 kV. En este momento comienzan a fluir pequeñas corrientes iónicas y electrónicas. Debido a la diferencia de masa entre los electrones e iones, la energía cinética se transfiere mucho más rápido a los primeros, de modo que para altos voltajes colisionan con átomos neutros y producen más iones y electrones secundarios. Si la presión del gas está entre ciertos valores, el fenómeno se amplificará hasta su estado de equilibrio, donde las neutralizaciones compensan a las ionizaciones y el plasma es estable. Los iones positivos de Ar son atraídos y chocan contra el blanco, arrancando material que sale eyectado en todas las direcciones y forma un depósito controlado sobre el sustrato. Con esta técnica es posible controlar el ritmo de deposición variando la presión en la campana o el voltaje aplicado en el blanco, obteniéndose ritmos en torno a  $10 \text{ \AA/s}$ .

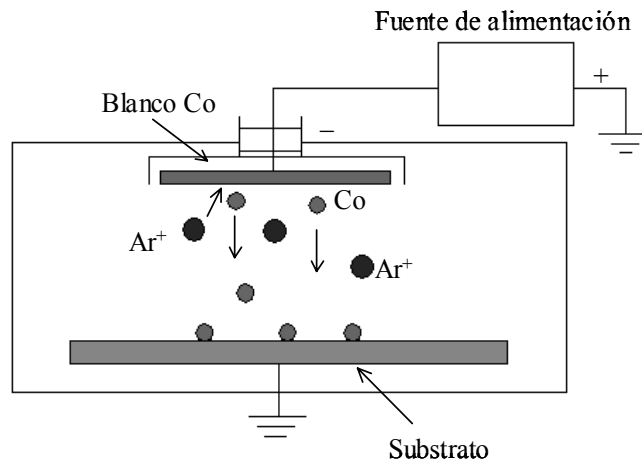


Fig. 2.2.1. Esquema de un sistema de pulverización catódica en tensión continua. Los iones de Ar son ionizados y acelerados contra el blanco, arrancando átomos del mismo que van a parar al sustrato.

La *pulverización catódica en radiofrecuencia RF* apareció como respuesta a la necesidad de pulverizar materiales dieléctricos, que no pueden serlo mediante la pulverización catódica DC. Para ello, se aplican campos alternos en el rango de la radiofrecuencia por encima de 50 kHz. A estas frecuencias los electrones son capaces de sostener el plasma sin necesidad de electrones secundarios, de modo que la tensión aplicada en el blanco puede bajar considerablemente hasta 100 V y la presión puede descender hasta  $10^{-3}$  mbar. A estas frecuencias el voltaje RF se puede acoplar a cualquier tipo de impedancia, de modo que se produce pulverización sin necesidad de que el blanco sea conductor.

En el caso de la *pulverización catódica magnetrón* se utiliza el campo magnético generado por un conjunto de imanes situados bajo el blanco para confinar los electrones en las cercanías de su superficie [Fig. 2.2.2.]. Los electrones siguen trayectorias helicoidales en torno a las líneas de campo, provocando un mayor número de colisiones con los átomos de gas, y haciendo más efectivo el proceso de ionización. Esta configuración permite obtener un plasma estable a menores presiones de Ar y aumentar, si es necesario, la velocidad de deposición. Para atraer los iones de Ar hacia el blanco y generar la pulverización se pueden usar tanto voltajes continuos como alternos, de modo que el método es aplicable a materiales conductores y aislantes.

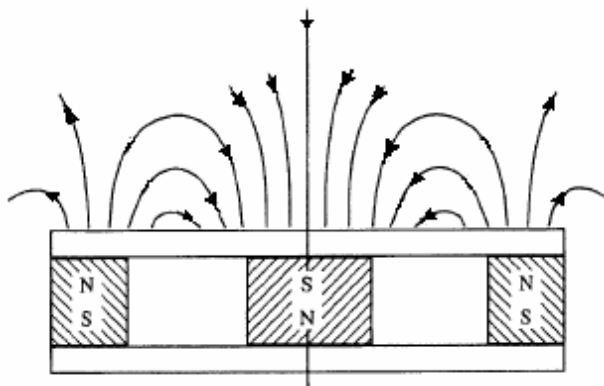


Fig. 2.2.2. Líneas de campo magnético en la superficie de un blanco de magnetrón.

En las anteriores técnicas la generación y mantenimiento del plasma están íntimamente ligados con el proceso de pulverización, de modo que los parámetros controlables están limitados. En la *pulverización catódica triodo* la ionización del plasma se realiza mediante un filamento emisor termoiónico y un ánodo, hacia el cual se dirigen los electrones, de manera que el proceso es más eficiente y más fácilmente controlable. El voltaje aplicado al blanco, y por tanto la energía con la que los iones de Ar chocan con él, es independiente de las condiciones del plasma. Debido a la más eficiente ionización del plasma es posible disminuir la presión de gas hasta valores en torno a  $10^{-4}$  mbar, reduciendo a su vez considerablemente los ritmos de deposición hasta valores al rededor de  $0.3 \text{ \AA/s}$ .

### 2.2.2. Ablación láser

La ablación láser permite la preparación de capas delgadas de una gran variedad de materiales tanto dieléctricos como metálicos con alto punto de fusión<sup>2</sup>. El proceso consiste en la irradiación del material mediante un haz láser pulsado y focalizado, provocando un calentamiento localizado y la consiguiente eyección de material en la dirección normal al mismo. De este modo, enfrentando el sustrato al blanco se obtiene un depósito controlado de material. Durante la ablación láser se observa una nube luminosa llamada “pluma de ablación” debida a que el material expulsado del blanco lo hace con alta energía en forma de plasma.

El proceso de ablación puede dividirse en varias etapas. Tras la llegada del pulso láser a la superficie del blanco la temperatura local en la zona irradiada aumenta rápidamente, causando la evaporación de material. Sin embargo,



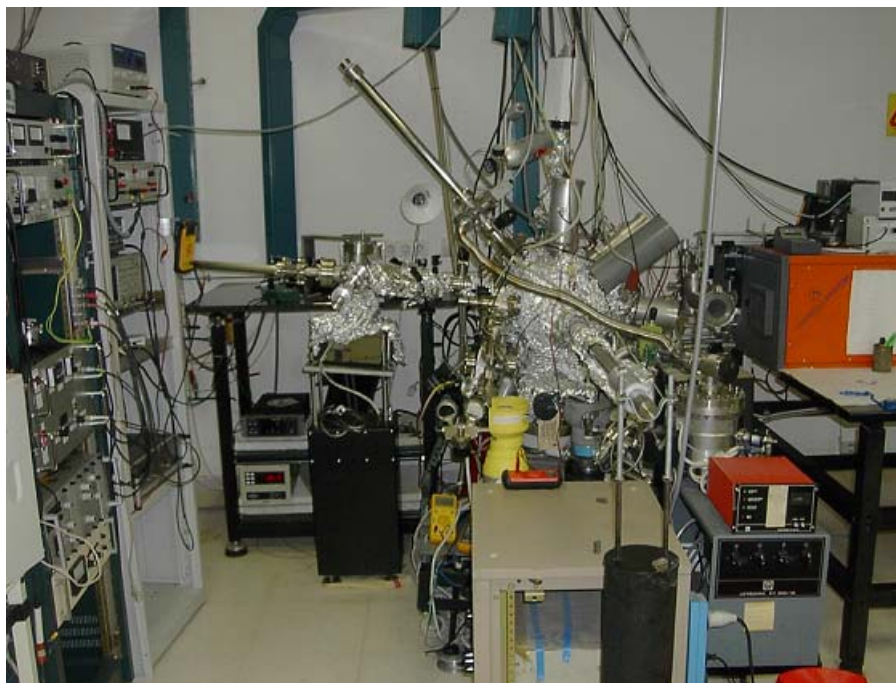
inmediatamente después la temperatura en la superficie desciende debido al calor de evaporación perdido<sup>3</sup>, de manera que la temperatura bajo la superficie comienza a ser mayor que sobre la misma. Cuando la temperatura en la subsuperficie es suficiente para causar la evaporación del material, se produce un fuerte gradiente de presión que provoca una explosión. El material evaporado lo hace con una distribución angular tipo coseno y una distribución de velocidades del tipo Maxwell-Boltzmann, mientras que el material eyectado de forma explosiva lo hace de manera muy direccional a lo largo de la normal al blanco y con velocidades más altas<sup>4</sup>. La suma de ambas contribuciones origina la característica forma de la pluma de ablación, alargada a lo largo de la dirección normal al blanco.

### 2.2.3. Sistemas de crecimiento empleados

Para el crecimiento de las muestras presentadas en este trabajo de tesis se utilizaron dos sistemas de crecimiento. Por un lado se utilizó un sistema experimental sito en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC) equipado con tres técnicas de deposición diferentes como son la pulverización catódica triodo, la pulverización catódica magnetrón y la ablación láser. Por otro lado, durante dos estancias en el Laboratorio Louis Néel (LLN-CNRS) de Grenoble, se utilizó un sistema experimental equipado con ablación mediante láser pulsado. A continuación se describe con detalle ambos sistemas.

#### 2.2.3.1. Sistema de crecimiento IMM

El sistema experimental de crecimiento empleado [Fig. 2.2.3.] consiste en una campana principal fabricada en acero no magnético y de forma cilíndrica, equipada con tres técnicas de deposición diferentes: pulverización catódica triodo, pulverización catódica magnetrón y ablación láser.



*Fig. 2.2.3. Vista general del sistema de crecimiento empleado en el IMM.*

En la Fig. 2.2.4. se presentan las secciones transversal y longitudinal del sistema. El bombeo de la campana principal se realiza mediante una bomba turbomolecular (asistida por una bomba rotatoria) con capacidad de bombeo de 500 l/s, capaz de mantener la presión base de la campana en torno a  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar, en el rango del “ultra-alto vacío” (UHV). Esta presión se alcanza tras realizar un horneado previo de los distintos elementos que configuran la campana. La presencia de juntas de vitón en algunas bridas limita la temperatura de horneado localmente. Para la introducción de las muestras de forma rápida y sin romper el vacío principal se dispone de una precámara, con un sistema de bombeo independiente consistente en una bomba turbomolecular con capacidad de bombeo de 220 l/s. Esta precámara permite la introducción de sustratos para la deposición con tiempos previos de bombeo cortos (en torno a 20 minutos). El control de las condiciones de vacío se realiza mediante un medidor tipo Penning<sup>5</sup> en el rango de altas presiones (entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  mbar) y mediante un medidor tipo Bayard-Alpert en el rango de alto y ultra-alto vacío ( $10^{-5}$  -  $10^{-10}$  mbar). Una válvula de fugas permite la introducción de Ar en la campana con un control preciso del flujo de entre 500 y  $10^{-10}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Para la detección de fugas o la presencia de contaminantes, la campana está provista de un espectrómetro cuadrupolar de masas. El espectrómetro es capaz de ionizar y discriminar los átomos y moléculas presentes en la campana según su cociente carga-masa, utilizando campos eléctricos continuos y alternos aplicados entre sus polos.

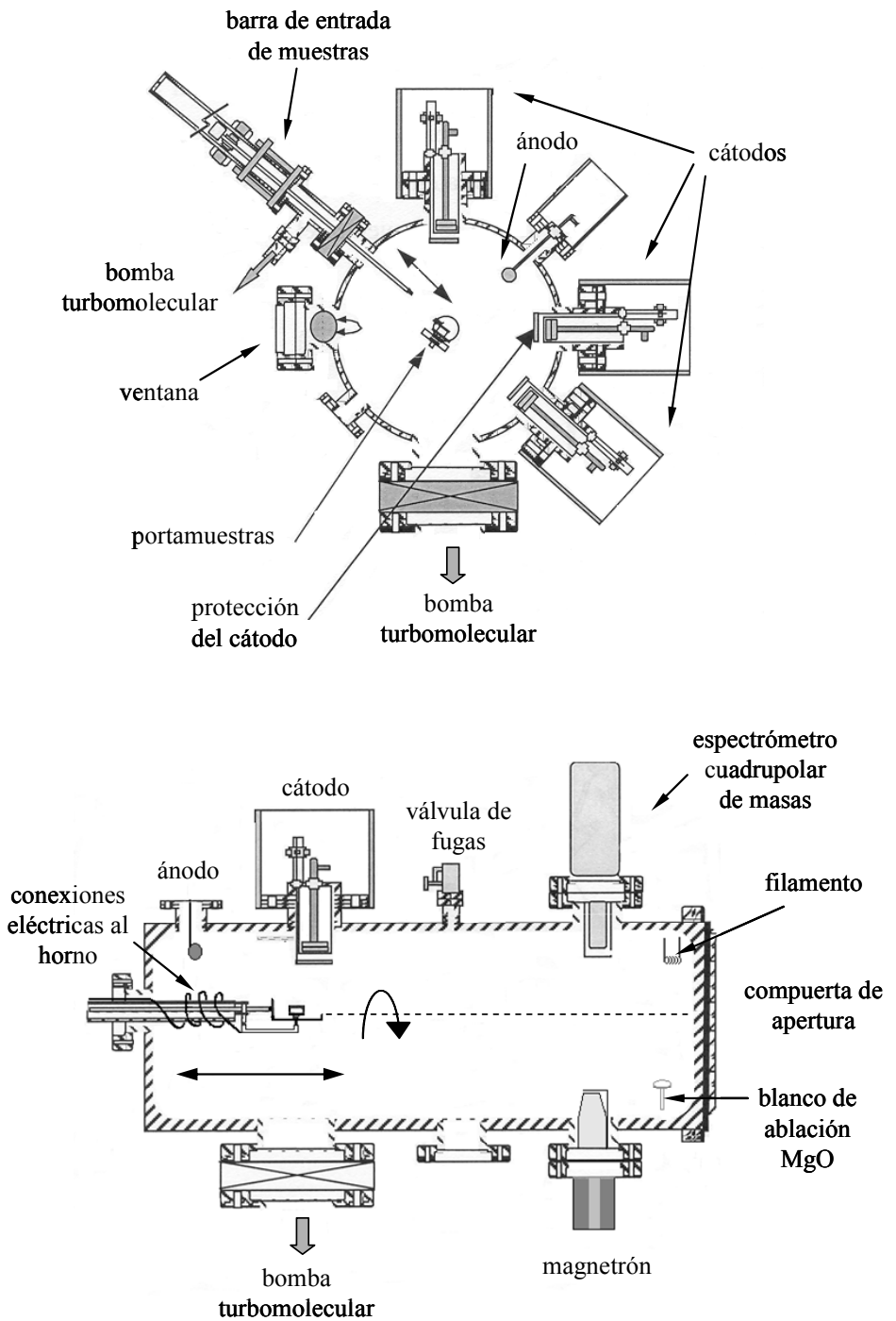


Fig. 2.2.4. Sección transversal y longitudinal de la campana de vacío empleada en el IMM.

A continuación se describen los tres sistemas de deposición con los que cuenta la campana: pulverización catódica triodo, pulverización catódica magnetrón y ablación láser. El sistema de pulverización catódica triodo se caracteriza, como se apuntó previamente, en que el plasma es obtenido de forma independiente mediante un filamento incandescente emisor de electrones (fabricado con hilo de W de diámetro  $\varnothing=0.5$  mm) y un ánodo. Estos se sitúan enfrentados a cada lado de la campana [Fig. 2.2.4.], de manera que se consigue un flujo de electrones suficiente para ionizar el Ar y formar el plasma. Es necesario controlar tres parámetros para definir las condiciones del plasma: la presión de Ar, la corriente de electrones en el ánodo (controlada principalmente mediante la emisión del filamento) y la tensión entre el filamento y el ánodo. Las condiciones estándar del plasma utilizadas para la elaboración de los sistemas presentados en esta tesis son: presión de Ar  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar, corriente en el ánodo 500 mA y tensión filamento-ánodo 100 V. Estas condiciones de baja presión permiten obtener un plasma poco energético, calentando poco el entorno de la muestra y conduciendo a ritmos de deposición lentos. En la superficie de la campana se sitúan 6 blancos metálicos intercambiables, con purezas del orden de 99.995 %, protegidos cada uno de ellos por un protector o “*shutter*” que sólo se retira antes de la pulverización. El blanco a pulverizar es conectado a una fuente de alta tensión con un voltaje típico de -1.75 kV, originándose corrientes que dependen del material del blanco, pero que típicamente se encuentran en torno a 5 mA, es decir, con potencias en torno a 10 W. El ritmo de deposición depende de la naturaleza del blanco, del voltaje aplicado al mismo y de las condiciones del plasma. Con las condiciones previamente descritas para el plasma y la tensión en el blanco, los ritmos de deposición de algunos de los metales que se utilizan en esta tesis son: Fe: 0.15 Å/s, Pt: 0.3 Å/s, Pd: 0.33 Å/s, Co: 0.37 Å/s, Al: 0.32 Å/s y Au: 0.5 Å/s.

Para la deposición de Co, se dispone además de un sistema de pulverización catódica magnetrón comercial, del cual se muestra un esquema en la Fig. 2.2.5. Debido a la mayor eficiencia de ionización en las cercanías del blanco, causado por el confinamiento de los electrones mediante imanes situados bajo él, es posible reducir tanto la presión de Ar como el potencial aplicado al cátodo. En este caso se utilizó una presión de Ar de  $1.5 \cdot 10^{-4}$  mbar y un potencial en el blanco de 450 V, registrándose una corriente en el mismo de 9 mA, equivalente a una potencia de 4 W. El ritmo de deposición así obtenido es de 0.03 Å/s, un orden de magnitud inferior al obtenido para Co mediante pulverización catódica triodo. Este bajo ritmo de deposición permite controlar con gran precisión los espesores depositados, lo cual es esencial cuando se depositan espesores en el rango de la monocapa.

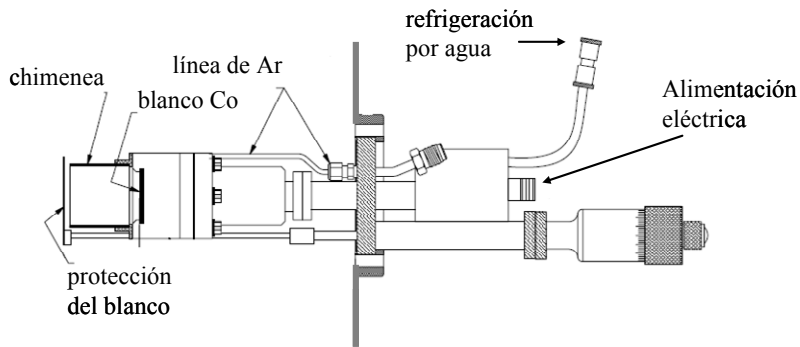


Fig. 2.2.5. Esquema del magnetron utilizado marca AJA International, INC.

Para el crecimiento de materiales dieléctricos como óxido de magnesio (MgO) se dispone de un sistema de ablación láser, compuesto por un blanco de MgO rotatorio en el interior de la campana, una óptica focalizadora oscilante y un láser pulsado [Fig. 2.2.6.]. En este caso se utilizó un láser de excímero ArF de longitud de emisión  $\lambda = 193$  nm, con pulsos de 17 ns de duración y 10 Hz de frecuencia. La presión en la cavidad láser es de 3030 mbar, con una mezcla de gases a las presiones parciales de He<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>(5%): 80 mbar, Ar: 170 mbar, Ne: 2750 mbar y 30 mbar de presión residual. Con esta combinación de gases y aplicando potenciales de ionización de entre 17 y 22 kV se obtienen pulsos con una energía en torno a 150 mJ. El ritmo de deposición obtenido en estas condiciones para el MgO es de 0.16 Å/s.

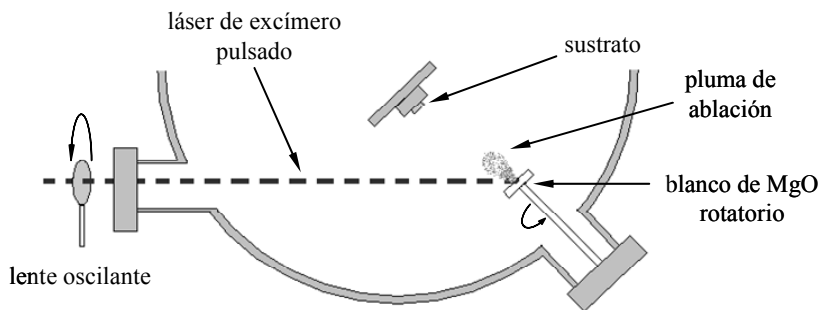


Fig. 2.2.6. Esquema del sistema de ablación láser empleado.

Para soportar y transportar el sustrato sobre el cual se realiza la deposición se utiliza un portamuestras fabricado de Ta, al cual se sujeta el sustrato mediante la soldadura de hilos de W. El transporte del portamuestras en el interior de la campana es realizado mediante dos brazos magnéticos coaxiales [Fig. 2.2.7. a)], cuyo movimiento dentro de la campana se esquematiza en la Fig. 2.2.4. Para la

deposición por cualquiera de los tres métodos anteriormente mencionados, el portamuestras se coloca sobre el horno presentado en las Figs. 2.2.7 b) y c). Este horno está fabricado mediante una cerámica cilíndrica recubierta con varias láminas de Ta para confinar la energía térmica. En su parte superior dispone de dos solapas bajo las cuales se inserta el portamuestras. Dentro se sitúan dos filamentos fabricados con hilos de 0.15 mm de diámetro de W, teniendo cada uno 40 espiras de unos 2 mm de diámetro. Estos filamentos son capaces de disipar hasta 110 W entre ambos, de manera que la temperatura en la superficie del sustrato puede llegar hasta los 700 °C. La temperatura es calibrada en función de la potencia aplicada tomando como referencia la fusión de materiales como el Al, Pb, In y Bi. Además, para tener un mejor control de la temperatura, un termopar situado dentro del horno proporciona una lectura instantánea de la misma. El horno está montado sobre un sistema de engranajes, que a su vez están conectados a un brazo magnético doble coaxial, siendo posible orientarlo en todas las direcciones de la campana o incluso realizar la deposición rotando.

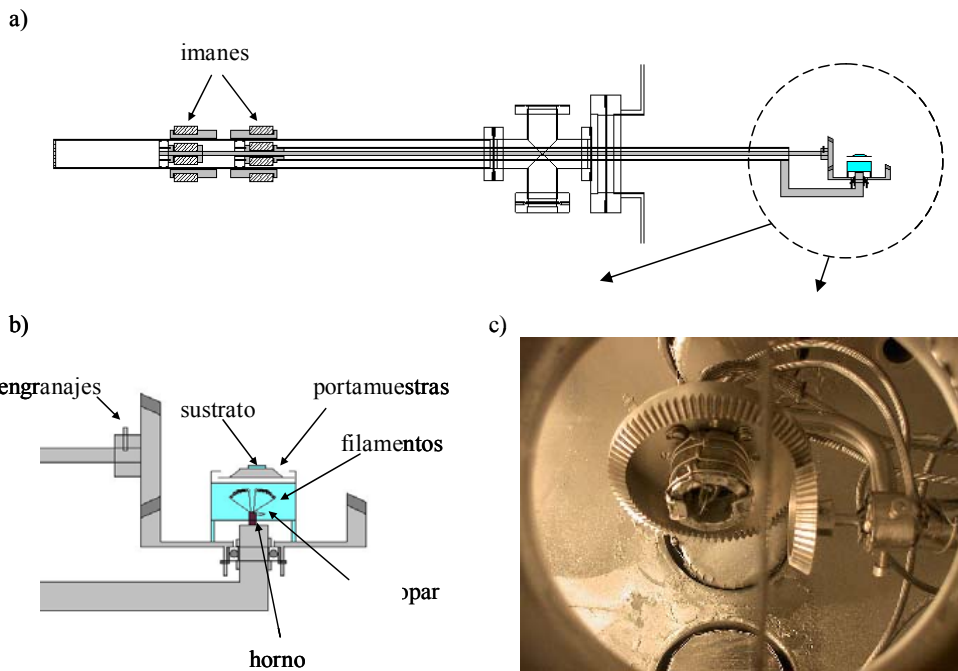


Fig. 2.2.7. a) Esquema de la barra de transferencia de transmisión magnética en cuyo extremo se acopla el horno. b) Esquema del sistema de engranajes que permiten orientar el horno, sobre el cual se coloca el sustrato durante el crecimiento. c) Fotografía mostrando el horno y el sistema de engranajes en el interior de la campana de crecimiento.

Por último, la campana principal está conectada a un sistema Kerr transversal<sup>§</sup> que permite caracterizar magnéticamente las muestras *in-situ* en las diferentes etapas del crecimiento sin tener que exponerlas al exterior, evitando así cambios provocados por la oxidación o la contaminación de las capas superiores. La presión base dentro del sistema es de  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar, mantenida mediante una bomba iónica. Como se puede ver en el esquema presentado en la Fig. 2.2.8., la muestra es conducida mediante dos barras de transferencia magnéticas desde la campana de crecimiento hasta una cavidad que cuenta con una ventana de vidrio transparente en su extremo. El fundamento y funcionamiento del sistema Kerr transversal será descrito con más profundidad en el apartado 2.4.3., sin embargo se presentan a continuación brevemente los elementos más importantes que lo componen. Mediante dos bobinas Helmholtz situadas en el exterior de la cavidad anteriormente mencionada se aplica un campo magnético alterno en el plano de la muestra con una amplitud máxima de 30 mT y frecuencia típica de 5.2 Hz. La fuente de radiación utilizada es un láser He-Ne con  $\lambda=628$  nm, cuyo haz es conducido mediante dos espejos sobre la superficie de la muestra. Tras la reflexión sobre la misma el haz se hace incidir sobre un fotodiodo. Dos polarizadores situados antes y después de la reflexión por la superficie garantizan que la polarización del haz permanezca dentro del plano de incidencia de la luz (polarización *p*), tal y como exigen las medidas en configuración Kerr transversal.

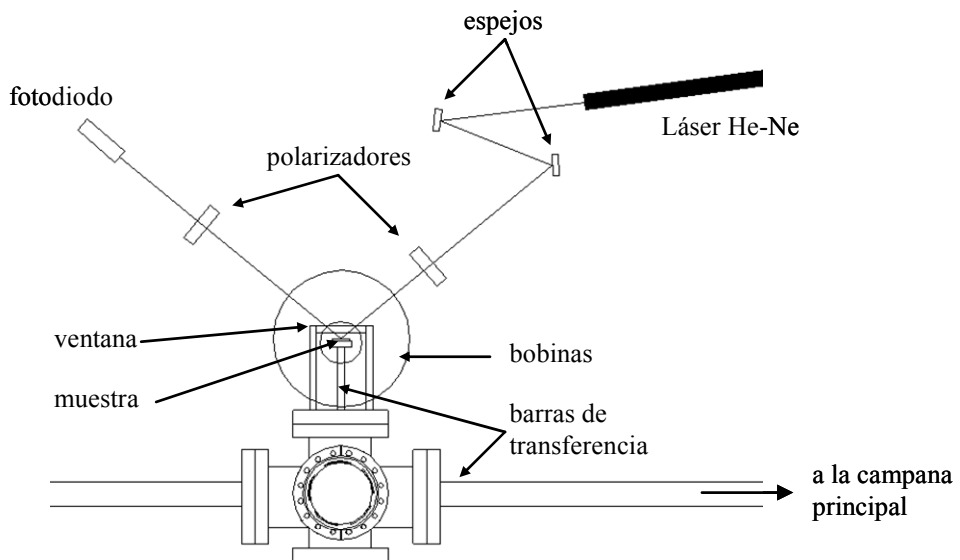


Fig. 2.2.8. Esquema del sistema Kerr transversal *in situ*.

<sup>§</sup> El sistema Kerr transversal *in situ* fue diseñado y montado por el Dr. Yves Huttel en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC)

### 2.2.3.2. Sistema de crecimiento LLN

El segundo sistema de crecimiento empleado se encuentra en el Laboratorio Louis Néel y fue utilizado bajo la supervisión del Dr. Olivier Fruchart [Fig. 2.2.8]. La técnica de deposición utilizada en este caso fue la ablación por láser pulsado, empleando un láser de Nd-YAG capaz de generar pulsos con una duración de 10 ns y con una frecuencia de 10 Hz. La fluencia del láser utilizado es de  $1 \text{ J/cm}^2$  aproximadamente, adecuada para evitar la emisión de agregados procedentes del blanco durante la ablación. El sistema empleado se compone fundamentalmente de dos campanas mantenidas bajo condiciones de ultra-alto vacío: la campana de deposición y la campana de análisis. La presión base de la campana de deposición es de  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar, mantenida mediante una bomba iónica y una bomba de sublimación de Ti. Dentro de ésta campana, como su propio nombre indica, se realiza la deposición mediante ablación láser, pudiéndose almacenar dentro de ella cuatro blancos de ablación reemplazables. En su interior se encuentran un horno capaz de calentar el sustrato a temperaturas de hasta  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante la deposición, un oscilador de cuarzo mediante la cual se puede controlar el ritmo de ablación de los materiales y una máscara móvil que permite la deposición de películas con espesor en forma de cuña. Esta campana además está equipada con un sistema de difracción de electrones de alta energía (RHEED) para el análisis de la estructura de las películas depositadas.

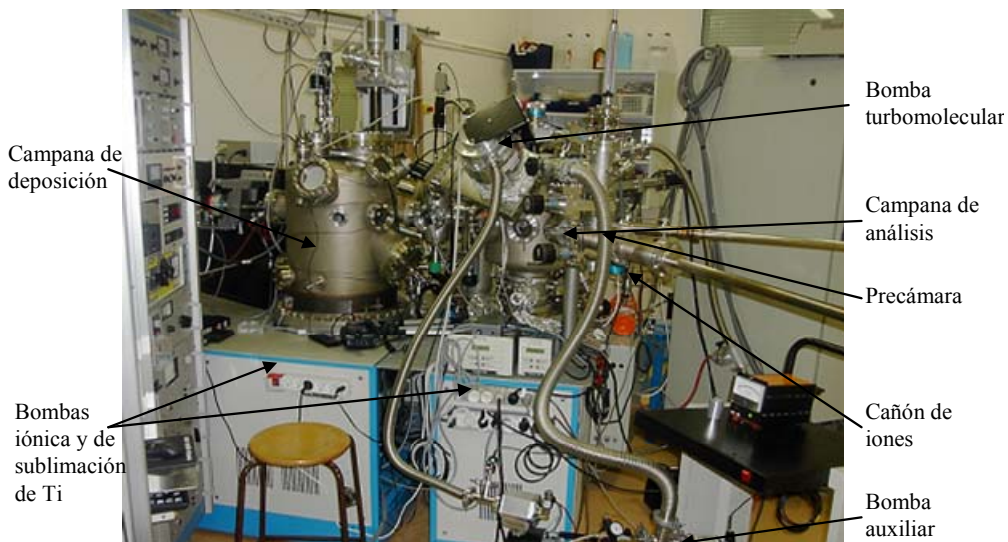


Fig. 2.2.8. Sistema de crecimiento utilizado en el Laboratorio Louis Néel.



Por otro lado, la campana de análisis cuenta con un vacío de  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar, que es mantenido mediante una bomba turbomolecular y una bomba iónica. Esta campana permite almacenar los blancos y los sustratos que a continuación se introducen en la campana de deposición. Está equipada con un cañón de iones, que permite bombardear el sustrato y las películas recientemente depositadas arrancando las últimas capas atómicas, para lo cual utiliza iones de Ar acelerados mediante un potencial típico de 1 kV. De esta manera, y tras un recocido a temperatura adecuada, se obtiene una mejora en la calidad de la superficie. El mencionado cañón de iones fue puesto en funcionamiento durante una de las visitas al Laboratorio. Un sistema de espectroscopía Auger permite el análisis químico de las superficies. Para la introducción tanto de los sustratos como de los blancos de ablación, la campana de análisis está conectada a una precámara bombeada mediante una bomba turbomolecular. Por último, un sistema de microscopía de efecto túnel (STM), situado en otra campana conectada a la campana de análisis, permite obtener imágenes de las superficies depositadas *in situ*, tal y como se describirá en el apartado 2.3.3.1.

## 2.3. Técnicas de caracterización estructural

Una parte importante de la caracterización de los sistemas presentados en esta tesis es la caracterización morfológica y estructural. A continuación se presentan algunas de las técnicas utilizadas.

### 2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas experimentales que más ha contribuido al análisis de la estructura cristalina. Ha sido extensamente utilizada desde su descubrimiento en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping, y su posterior desarrollo por W. H. Bragg y W. L. Bragg<sup>6</sup>. En años sucesivos, el descubrimiento de la difracción de rayos X dio origen al desarrollo de otras técnicas como la difracción de electrones y de neutrones, conceptualmente muy similares y también tremendamente útiles en el análisis cristalográfico. La difracción de los rayos X por la materia cristalina se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética alcanza un electrón cargado, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. La interacción radiación-materia da lugar a dispersión tanto elástica (sin pérdida de energía ni cambio de longitud de onda) como inelástica. En el caso de los rayos X

la mayor parte de la dispersión es elástica<sup>7</sup>. En aquellas direcciones en las cuales la interferencia de la radiación dispersada por cada uno de los átomos de la red sea constructiva se producirá un máximo de difracción<sup>8</sup>. Las condiciones geométricas en las cuales se produce este máximo de difracción vienen descritas por la ley de Bragg:

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

donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar de la familia de planos con índices de Miller  $(hkl)$  y  $\theta$  es el ángulo de incidencia, tal y como se muestra en la Fig. 2.3.1.

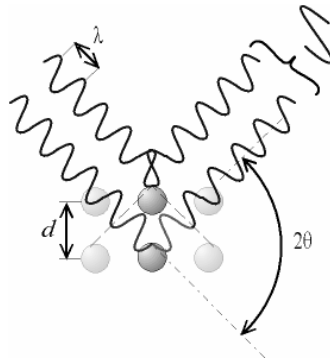


Fig. 2.3.1. Condición para que se produzca difracción de Bragg.

También es posible expresar la ley de Bragg de forma vectorial utilizando el espacio recíproco<sup>9</sup>. Supongamos la familia de planos  $(hkl)$  que difracta cuando se incide a un ángulo  $\theta$ , siendo  $\vec{k}_i$  y  $\vec{k}_r$  los vectores de onda de la radiación incidente y difractada [Fig. 2.3.2].

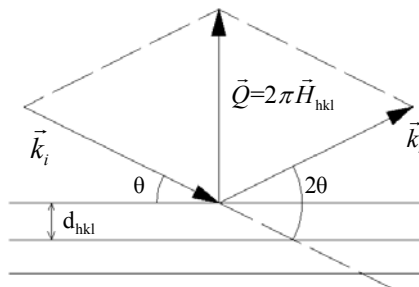


Fig. 2.3.2. Geometría de la difracción para el primer orden  $n=1$

Teniendo en cuenta que la dispersión es elástica, el vector dispersión o variación del momento  $\vec{Q}$  es perpendicular a los plano atómicos y su módulo viene dado por:

$$|\vec{Q}| = |\Delta\vec{k}| = 2|\vec{k}|\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \quad (2.2)$$

donde  $|\vec{k}| = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = 2\pi/\lambda$  es el módulo del vector de ondas (momento) del haz incidente y reflejado. A su vez, la familia de planos  $(hkl)$  lleva asociado un vector de la red recíproca  $\vec{H}_{hkl}$  perpendicular a los mismos y cuyo módulo es el inverso de la distancia interplanar  $(1/d_{hkl})$ . El vector  $\vec{H}_{hkl}$  es paralelo a  $\vec{Q}$  y, comparando sus módulos mediante la ley de Bragg (2.1), se obtiene que:

$$|\vec{Q}| = 2\pi n \quad |\vec{H}_{hkl}| = 2\pi n / d_{hkl} \quad (2.3)$$

En definitiva, solamente se producirá difracción si el vector dispersión  $\vec{Q}$  es paralelo al vector de la red recíproca  $\vec{H}_{hkl}$  y sus módulos difieren en  $2\pi n$ .

El difractómetro utilizado es un Philips Xpert MRD de cuatro círculos dotado de un ánodo de cobre [Fig. 2.3.3.].

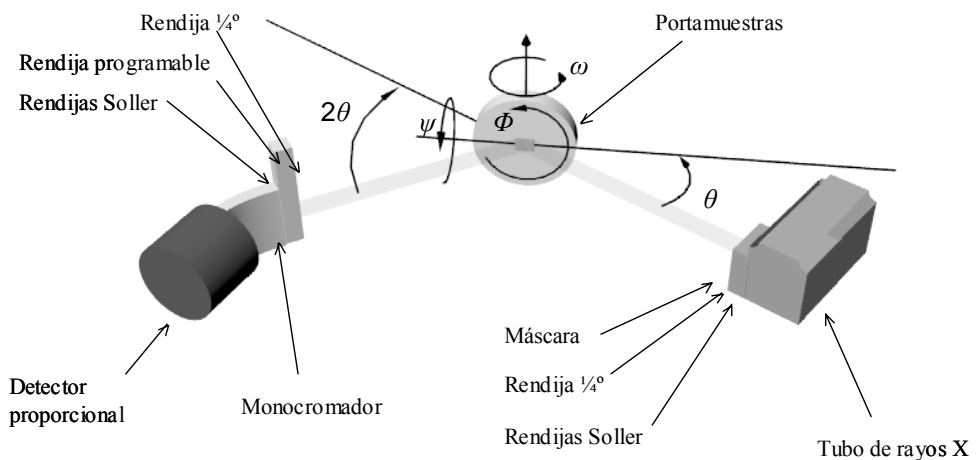
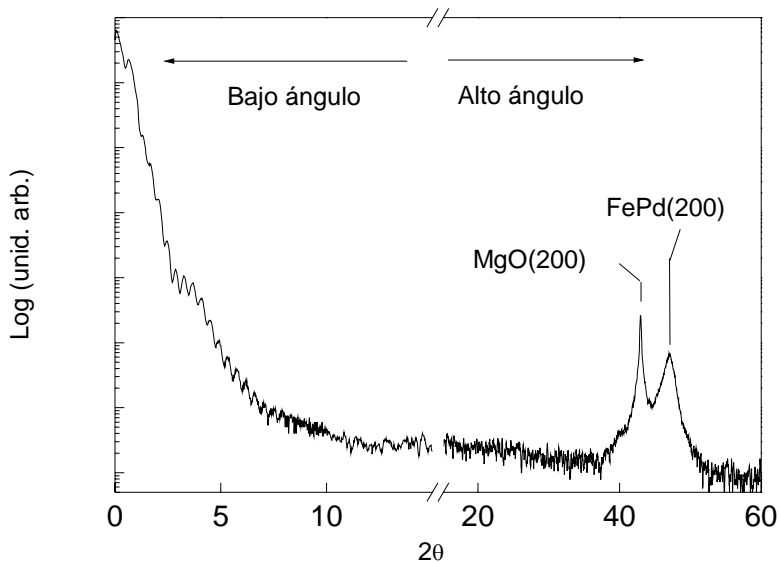


Fig. 2.3.3. Esquema del difractómetro de rayos X de cuatro círculos en configuración Bragg-Brentano utilizado

Las condiciones de trabajo del tubo de rayos X fueron de 45 kV y 40 mA. El difractómetro cuenta con un goniómetro de geometría Euleriana mediante el cual la muestra se puede orientar según los tres ángulos de Euler<sup>10</sup> ( $\Phi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ ):  $\Phi$  representa el giro sobre el plano del portamuestras,  $\psi$  es el giro entorno al eje paralelo al plano de incidencia, y  $\omega$  es el ángulo de incidencia sobre la muestra. El cuarto círculo lo representa el giro del detector,  $2\theta$ . Además, un posicionador  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  acoplado con el goniómetro permite mover el portamuestras en las tres direcciones del espacio. Para realizar las medidas se utilizó la configuración de baja resolución Bragg-Brentano. En esta configuración, la longitud de onda viene dada por una media ponderada de las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , resultando  $\lambda_{K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ . El haz proveniente del tubo de rayos X se hace pasar por un grupo de rendijas Soller, consistentes en una serie de placas plano-paralelas dispuestas horizontalmente y que limitan la divergencia en vertical del haz a 0.04 rad. A continuación el haz atraviesa una rendija de  $\frac{1}{4}^\circ$  que limita la dispersión angular horizontal y una máscara de 0.5 mm que limita el tamaño del haz que incidirá sobre la muestra. Tras la reflexión, el haz se hace pasar por una rendija de  $\frac{1}{4}^\circ$ , una rendija programable con una apertura de 0.5 mm y un grupo de rendijas Soller con el mismo objetivo que en la rama incidente. Un monocromador curvado de grafito elimina la línea  $K_{\beta}$  del Cu antes de que el detector proporcional de Xe finalmente se encargue de recoger la radiación resultante.

Existen dos clases de medidas de XRD dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X: bajo ángulo ( $2\theta < 15^\circ$ ) y alto ángulo ( $2\theta > 15^\circ$ ). En el bajo ángulo [Fig. 2.3.4.], también conocido como reflectometría, los rayos X se encuentran con un medio continuo, de manera que se pueden aplicar formalismos ópticos para interpretar los resultados (ecuaciones de Fresnel). En esta configuración se puede obtener información sobre el espesor de las capas, rugosidades y densidades electrónicas. Sin embargo, para alto ángulo [Fig. 2.3.4.] los rayos X se encuentran con un medio discreto, de modo que es necesario aplicar la ley de Bragg de la difracción. Utilizando el alto ángulo se puede extraer abundante información sobre las fases cristalinas presentes, sus parámetros de red, las relaciones epitaxiales entre el sustrato y las demás capas, así como la dispersión de orientaciones de los planos y el tamaño de grano cristalino.



*Fig. 2.3.4. Patrón de difracción correspondiente a FePd sobre un sustrato de MgO. A bajo ángulo se observan las oscilaciones propias del espesor de la capa de FePd, mientras que a alto ángulo se aprecian los picos de difracción correspondientes al sustrato de MgO y al FePd.*

### 2.3.1.1. Bajo ángulo: reflectometría XRR

Los barridos a bajo ángulo ( $2\theta < 15^\circ$ ) son más conocidos como reflectometría de rayos X (XRR). En ellos, como se puede apreciar en la Fig. 2.3.4., se observan oscilaciones en la intensidad registrada correspondientes a las interferencias provocadas por reflexiones internas en las capas que forman el sistema. La distancia entre los máximos de reflectancia determina el espesor de la capa, estando más separados cuanto más delgada es la misma. En caso de haber varias capas con distintos espesores se observarán varias periodicidades en el espectro de reflectancia. El efecto de la rugosidad de las capas es atenuar las oscilaciones, de manera que analizando el decaimiento de las mismas se puede obtener información sobre la rugosidad. El análisis de los barridos de bajo ángulo se realizó mediante un programa basado en el formalismo de las ecuaciones de Fresnel establecido por L. G. Parratt<sup>11</sup>, capaz de realizar el ajuste en función del espesor de las distintas capas, su rugosidad y su densidad electrónica<sup>12</sup>.

### 2.3.1.2. Alto ángulo: difracción de rayos X

Dentro de las medidas de alto ángulo existen dos clases de barridos: simétricos y asimétricos. En los barridos simétricos [Fig. 2.3.5. a)] el vector dispersión  $\vec{Q}$  se mantiene en la dirección normal de la superficie, de manera que se exploran los planos paralelos a la superficie. En los barridos asimétricos [Fig. 2.3.5. b)] el vector  $\vec{Q}$  no se encuentra en la normal, permitiendo explorar otras familias de planos existentes en la red.

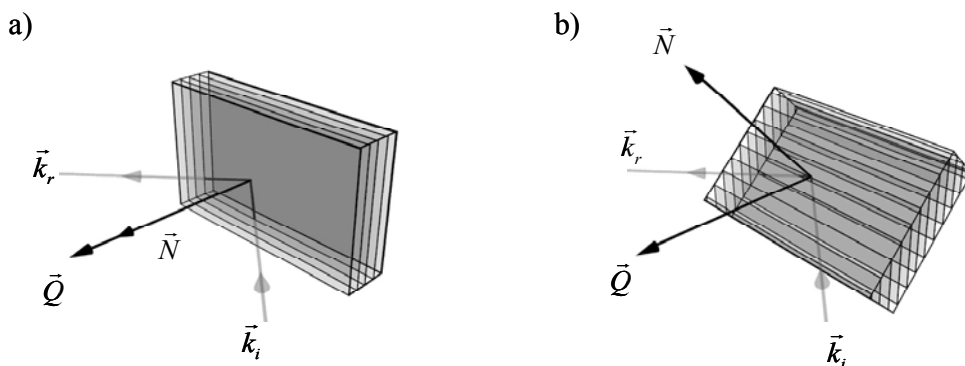


Fig. 2.3.5. Geometría de las medidas simétrica y asimétrica

Los barridos simétricos más comunes son los denominados  $2\theta/\omega$ , consistentes en variar el ángulo de incidencia  $\theta$  (experimentalmente se hace variando  $\omega$ ) de manera que el vector de dispersión  $\vec{Q}$  permanece siempre perpendicular a la superficie. Para ello es necesario mover el detector a doble velocidad angular que el plano de la muestra, para conseguir así que el ángulo de incidencia permanezca siempre igual al de detección. A través de ellos se obtiene información sobre el espaciado interplanar  $d_{hkl}$  de la familia de planos paralelos a la superficie, y por extensión de su parámetro de red perpendicular. Debido a imperfecciones en la red y a la presencia de granos cristalinos en la misma se produce un ensanchamiento de los picos de difracción. Utilizando la ecuación de Scherrer<sup>9</sup> se puede estimar el tamaño de grano cristalino a partir de la anchura a media altura de los picos:

$$L = \frac{0.94\lambda}{W \cos \theta} \quad (2.4)$$

donde  $L$  es el tamaño de grano,  $\lambda$  la longitud de onda (en las mismas unidades que el tamaño de grano),  $W$  la anchura a media a mitad de pico en radianes y  $\theta$  el ángulo del máximo de difracción.

Una vez localizado un pico de difracción correspondiente a una familia de planos, es posible obtener información sobre el grado de desorientación de los mismos mediante un barrido transversal o en  $\omega$ . Para ello se mantiene fijo el detector en posición de difracción de Bragg y se hace variar solamente el ángulo  $\omega$  de incidencia de los rayos X sobre la superficie de la muestra. La anchura a mitad de pico del barrido se denomina mosaicidad, y da cuenta de la dispersión de orientaciones de los planos cristalinos [Fig. 2.3.6].

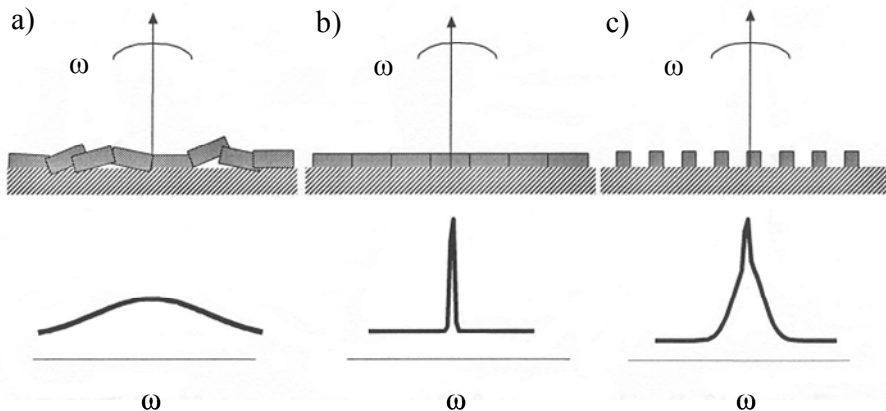


Fig. 2.3.6. Barridos transversales o en  $\omega$  de: a) una película con poca coherencia espacial dentro del plano de crecimiento, b) una película continua ideal y c) una película formada por nanopartículas.

En cuanto a los barridos asimétricos, permiten explorar otras familias de planos dentro de la red cristalina. Para ello se realizan barridos  $2\theta/\omega$  asimétricos inclinando la muestra (variando  $\psi$ ) respecto al plano de incidencia de la radiación [Fig. 2.3.5. b)]. Permiten calcular el espaciado interplanar de estas familias de planos e, indirectamente, el parámetro de red en el plano de la red cristalina. Además, aportan información sobre la relación epitaxial de la película con el sustrato. El ángulo  $\Phi$  se utiliza para rotar la muestra dentro de su plano, de manera que es posible, una vez detectada una reflexión asimétrica, variarlo para detectar todas las reflexiones asimétricas equivalentes. En sistemas epitaxiales es posible, mediante la comparación de los barridos en  $\Phi$  obtenidos para reflexiones provenientes del sustrato y de la película cristalina, obtener información sobre la relación epitaxial de la película cristalina con el sustrato.

### 2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) opera con los mismos principios básicos que los microscopios convencionales, con la diferencia de que utiliza un haz de electrones (longitud de onda  $\lambda \sim 0.04 \text{ \AA}$ ) en lugar de fotones ( $\lambda \sim 4000 \text{ \AA}$ ). Teniendo en cuenta el criterio de Rayleigh<sup>13</sup>, la mínima separación angular entre dos objetos para que sean distinguibles viene dada por  $\delta_D \approx 1.22 \lambda/D$ , donde  $D$  es la apertura de la lente objetivo, de modo que utilizando radiación de longitud de onda tan pequeña se puede alcanzar resolución atómica. Sin embargo, debido a la pequeña longitud de penetración de los electrones en la materia es necesario adelgazar las muestras hasta espesores en torno a 100 nm.

En la Fig. 2.3.7. se muestra el esquema de un microscopio TEM en configuración de a) imagen y b) difracción.

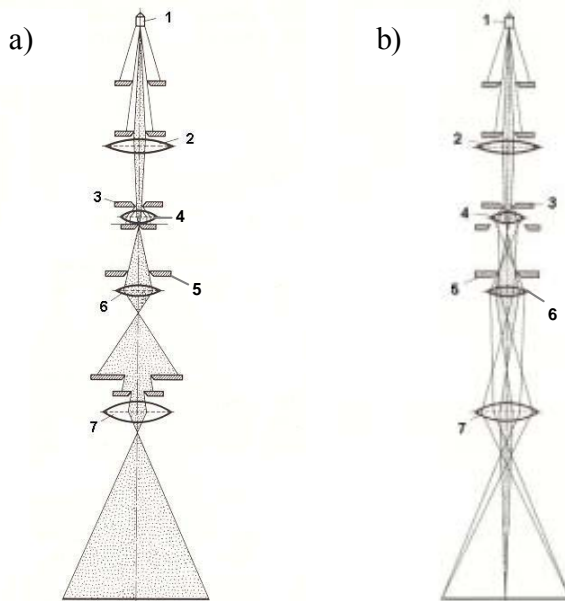


Fig. 2.3.7. Esquema óptico de un microscopio TEM en configuración de a) imagen y b) difracción. Los números en la figura representan: (1) fuente de electrones; (2) lentes condensadoras; (3) muestra; (4) lente objetivo; (5) diafragma de apertura; (6) lentes intermedias; (7) lentes proyectoras.



Se compone de un filamento emisor (1) que genera un haz de electrones que es acelerado por un alto voltaje. Los electrones viajan a lo largo de la columna del microscopio que es mantenida en vacío ( $10^{-5} - 10^{-7}$  mbar) para evitar la absorción de los mismos por las moléculas de gas. Mediante un conjunto de lentes magnéticas condensadoras (2) el haz de electrones es focalizado, y atraviesa una capa muy delgada previamente preparada del material a analizar (3). Tras atravesar la muestra, una parte de los electrones es transmitida y otra parte, si se trata de una muestra cristalina, es difractada por los planos atómicos. Todos los haces son recogidos y focalizados mediante la lente objetivo (4). En la última parte, se proyecta el haz de electrones sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD. Dependiendo de la configuración de las lentes intermedias (6) y proyectoras (7), se puede obtener una imagen directamente de la película [Fig. 2.3.7. a)], o su patrón de difracción [Fig. 2.3.7. b)].

Como se dijo, una parte de los electrones atraviesa la muestra y otra parte resulta difractada con un ángulo dependiente del espaciado interplanar, según la Ley de Bragg (2.1). Existen distintas técnicas de imagen dependiendo de los haces que se seleccionan para formar la imagen de TEM. En el caso de las imágenes de campo claro con contraste de difracción (“Bright Field” TEM, BFTEM), mediante un diafragma se deja pasar el haz directo únicamente, cortando el paso de los electrones difractados. En las imágenes de campo claro se pueden ver con claridad los defectos de la red cristalina, la presencia de materiales de distinta composición, tamaño de grano, etc. En el caso del TEM de campo oscuro con contraste de difracción (“Dark Field” TEM, DFTEM), para formar la imagen se deja pasar únicamente uno de los haces difractados, de modo que es necesario desorientar la muestra y trabajar en condiciones cercanas a la ley de Bragg para determinadas familias de planos. Las imágenes de campo oscuro generalmente tienen mayor contraste que sus homólogas de campo claro, pero, debido a la menor intensidad del haz difractado, es necesario un mayor tiempo de adquisición. Por otro lado, para obtener imágenes de la estructura cristalina y alcanzar una resolución más alta se utiliza TEM de alta resolución con contraste de fase (“High Resolution” TEM, HRTEM). En esta técnica se recombinan los haces difractados y no difractados del haz electrónico incidente, de manera que se produce la interferencia de los mismos debido a las diferencias de fase que han adquirido al pasar a través de los campos eléctricos generados por los átomos de la muestra. De esta manera se forman las imágenes de alta resolución, donde los máximos y mínimos de intensidad observados se relacionan con las posiciones atómicas del cristal. Para trabajar en este modo es necesario tener muy bien orientada la película cristalina, con el haz de electrones paralelo a una cierta dirección de simetría del cristal. Mediante esta técnica se ha llegado a obtener una resolución de hasta 0.8 Å. Aplicado a sistemas de nanopartículas permite obtener información sobre el tamaño, distribución y composición cristalina de las mismas.

Mediante microscopía electrónica de transmisión también es posible obtener resolución química, para ello se utiliza la espectroscopía de pérdida de energía

electrónica (“Electron Energy Loss Spectroscopy”, EELS). Esta técnica consiste en hacer pasar a través del sistema a estudiar un haz de electrones con un amplio espectro de energías. Algunos electrones interactúan con la materia y pierden energía debido a procesos inelásticos, entre los cuales se encuentra la ionización de niveles internos en los átomos. Estas transiciones son una firma inequívoca de cada átomo y permiten, analizando la pérdida de energía de los electrones transmitidos, discernir con gran precisión las especies químicas presentes en cada zona de la capa. Mediante el llamado TEM filtrado en energía (EFTEM) basado en la espectroscopía EELS es posible obtener imágenes con resolución química.

### 2.3.3. Microscopías de barrido de sonda local: STM y AFM

Microscopías de barrido de sonda local (SPM del inglés *scanning probe microscopy*) es un término general aplicado a las microscopías que surgieron en los años 80, a partir del descubrimiento del STM, y que se basan en la obtención de imágenes moviendo mecánicamente una sonda sobre la superficie línea a línea, y registrando al mismo tiempo la interacción sonda-superficie en función de la posición. Entre ellas se encuentran la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM).

#### 2.3.3.1. Microscopía de efecto túnel (STM)

La microscopía de efecto túnel<sup>14</sup> es aplicable sólo a superficies conductoras o semiconductoras, y se basa en medir la corriente túnel (del orden de nA) entre una punta metálica y la superficie de la muestra cuando entre ellas se establece una diferencia de potencial (del orden de V). Normalmente se trabaja manteniendo dicha corriente constante mediante un sistema de retroalimentación, que acerca o aleja la punta de la superficie mediante un piezoeléctrico. El desplazamiento de la punta, dado por el voltaje aplicado al piezoeléctrico acoplado a ella, proporciona una imagen relacionada con la densidad de estados electrónicos y que, en primera aproximación, refleja la topografía de la superficie. La alta resolución del STM radica en la fuerte dependencia de la corriente túnel con la distancia punta-muestra, llegándose a obtener imágenes con una resolución lateral de hasta 2 Å y una resolución vertical de ~0.01 Å.

Las medidas de STM que se presentarán fueron realizadas por el doctorando en el Laboratorio Louis Néel (CNRS), mediante un montaje comercial marca Omicrón UHV STM 1 emplazado dentro de una campana de ultra-alto vacío, que a su vez está conectada al sistema descrito en el apartado 2.2.3.2., de manera que es posible obtener imágenes de STM *in-situ*. La presión base de la campana de STM es de  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar gracias a una bomba iónica situada en su base. En la Fig. 2.3.8 se muestra una fotografía del sistema de STM. Como se puede ver, el

dispositivo “flota” mediante una suspensión magnética para eliminar perturbaciones mecánicas. Tres piezoeléctricos solidarios con la punta permiten por un lado realizar barridos a lo largo de la superficie, y por otro controlar la distancia punta-muestra. Se utilizaron puntas comerciales fabricadas a partir de hilos de 0.38 mm de W policristalino afilados mediante un ataque electroquímico en una disolución al 5% de NaOH. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, siendo el voltaje típico aplicado entre la punta y la muestra de 1 V. En cada caso fue necesario variar la corriente túnel para obtener una resolución adecuada (con valores en torno a 0.25 nA), dependiendo de las características de la superficie y de la punta.

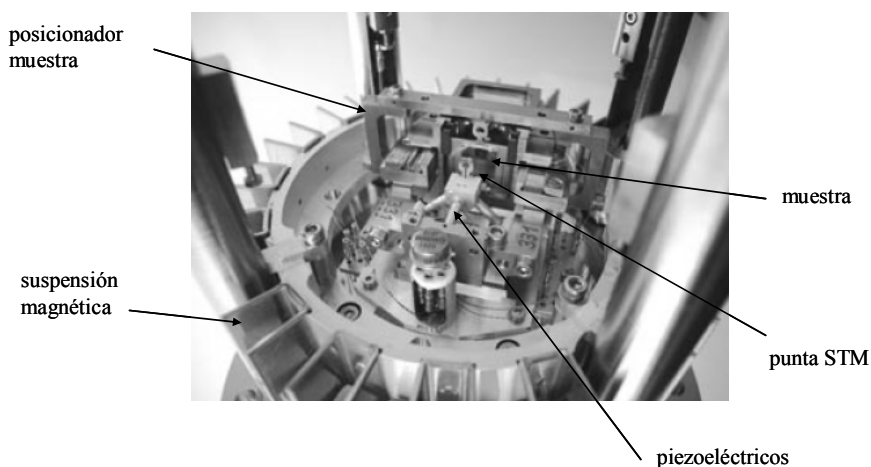


Fig. 2.3.8. Fotografía del montaje de STM empleado.

### 2.3.3.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía AFM<sup>15</sup> apareció como respuesta a la necesidad de explorar superficies no conductoras, que no son medibles mediante STM. En este caso, para el barrido se utiliza una punta con forma piramidal y tamaño nanométrico colocada en el extremo de una micropalanca. Para monitorizar el movimiento de la punta a lo largo de su barrido, en la mayor parte de los equipos, se hace incidir sobre la micropalanca que la soporta un haz láser, cuyo reflejo se recoge mediante un fotodiodo dividido en cuatro segmentos [Fig. 2.3.9.].

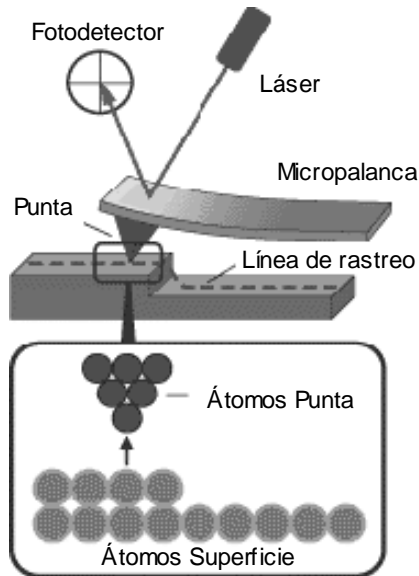


Fig. 2.3.9. Esquema de un microscopio de fuerzas atómicas AFM

La fuerza normal entre la punta y la muestra provoca una deflexión de la micropalanca (hacia abajo si la fuerza es atractiva y hacia arriba si es repulsiva), mientras que las fuerzas de fricción laterales provocan una torsión de la misma. Las fuerzas se detectan porque cambia el punto de incidencia en el fotodiodo del haz láser reflejado en la micropalanca. Durante el barrido la distancia punta muestra se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación, de modo que la imagen topográfica se obtiene registrando el voltaje aplicado al piezoeléctrico para mantener la deflexión constante. Asimismo, para minimizar las fuerzas de fricción durante el desplazamiento de la punta sobre la superficie, existe también la posibilidad de trabajar en los denominados modos dinámicos, esto es, con punta oscilante: se evita de este modo el contacto permanente entre punta y muestra. Normalmente la punta se hace oscilar a su frecuencia de resonancia con una amplitud de vibración del orden de 1 nm, y a medida que se acerca a la muestra, la interacción entre ellas modifica tanto la amplitud de vibración como la frecuencia de resonancia. Se puede elegir entre utilizar la amplitud de vibración como señal de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia entre punta y muestra para mantener una amplitud constante durante el desplazamiento de la punta (es lo que se conoce como modulación de amplitud<sup>16</sup>), o bien utilizar la frecuencia de resonancia como parámetro de control, de modo que el sistema de realimentación ajuste la distancia punta-muestra para mantener constante la frecuencia de resonancia (modulación de frecuencia<sup>17</sup>). La resolución del AFM depende fuertemente de la superficie que se mide, en superficies suficientemente planas se pueden alcanzar resoluciones atómicas. Sin embargo, en sistemas de nanopartículas como los presentados en

esta tesis, la topografía obtenida resulta de la convolución de la superficie con el radio de la punta, de modo que la resolución lateral se limita a valores en torno a 10 nm y la resolución vertical a 2 Å. Las imágenes mostradas en esta tesis se obtuvieron utilizando puntas comerciales de Si, con distintas características dependiendo del modo de medida utilizado. Para las medidas en modo contacto se utilizaron puntas con constante de fuerzas y radio de la punta de 0.3 N/m y 10 nm respectivamente, mientras que en el caso de las medidas realizadas en modo dinámico se utilizaron puntas con constante de fuerzas y frecuencia de resonancia de 5 N/m y 150 kHz respectivamente.

La microscopía MFM<sup>18</sup> es una técnica derivada de la AFM, con la peculiaridad de que la interacción que se desea medir es de origen magnético. Para ello se emplea normalmente el modo dinámico con una punta estándar de AFM recubierta de una capa magnética con espesor de decenas de nm (por lo general se usa Co o CoCr), imanada previamente en la dirección del eje de la pirámide, es decir, perpendicular a la superficie de la muestra. Dado que la interacción magnética es de largo alcance (frente a van der Waals y fuerzas de adhesión que decaen rápidamente a pocos nm), la distancia típica de medida es de varias decenas de nm. De hecho, se suele trabajar con un doble barrido por línea: en un primer barrido se obtiene el perfil topográfico de la superficie (exactamente igual a como se hace en AFM en modo dinámico), mientras que en un segundo barrido la distancia punta-muestra se mantiene constante a una cierta altura (repitiendo el perfil medido en el primer barrido) y se mide el desplazamiento en la frecuencia de resonancia. Este desplazamiento es proporcional al gradiente de fuerza; dado que dicha fuerza depende del campo magnético  $H$  que emana de la muestra, y como las fuentes del mismo son los denominados polos magnéticos, puede demostrarse<sup>18</sup> que la imagen resultante es, en primera aproximación, un mapa de los polos magnéticos existentes en la superficie de la muestra. En este caso, la resolución lateral del MFM se encuentra en torno a 50 nm.

## 2.4. Caracterización magneto-óptica

Para la caracterización tanto magnética como magneto-óptica de materiales magnéticos se pueden utilizar técnicas basadas en el efecto magneto-óptico, como son el efecto Faraday (en transmisión) y el efecto Kerr (en reflexión). En el presente apartado se describen detalladamente estos efectos magneto-ópticos, prestando especial atención al efecto Kerr, que es el utilizado para el análisis de metales magnéticos y sistemas de nanopartículas magnéticas como los que se presentan en esta tesis. A continuación se describen con detalle los dos montajes experimentales utilizados para la caracterización magnética y magneto-óptica basados en el efecto Kerr: el sistema Kerr polar y el sistema Kerr transversal.

### 2.4.1. El efecto magneto-óptico

En 1846 Michael Faraday descubrió la rotación del plano de polarización de la luz al atravesar un vidrio sobre el cual se aplica un campo magnético en la misma dirección<sup>19</sup>. Por primera vez se ponía de manifiesto experimentalmente la interacción de la radiación electromagnética con la materia imanada, o efecto magneto-óptico. El efecto Faraday, debido a su naturaleza de transmisión, sólo es observable en medios transparentes o semitransparentes. No fue hasta 1876 cuando John Kerr<sup>20</sup> descubrió que la luz reflejada por las piezas polares de hierro de un electroimán también sufre una rotación en su plano de polarización. Kerr observó pequeñas rotaciones proporcionales a la imanación, y no al campo magnético aplicado, alcanzando una rotación máxima cuando la imanación se satura. A diferencia del efecto Faraday, el efecto Kerr es observable en cualquier material magnético siempre que cuente con una superficie reflectante. Siguiendo la clasificación debida a Voigt<sup>21,22</sup> existen tres configuraciones en las que se produce efecto Faraday y Kerr, dependiendo de la orientación del vector imanación relativa al plano de incidencia de la luz: configuración polar, longitudinal y transversal. A continuación se describen detalladamente estas configuraciones:

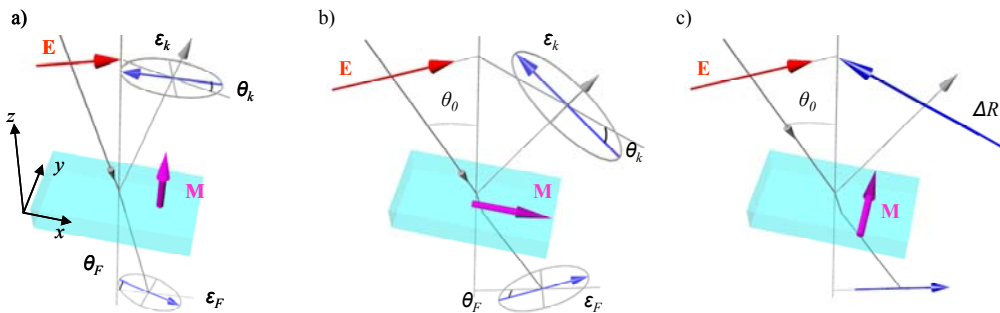


Fig. 2.4.1. Configuración a) polar, b) longitudinal y c) transversal del efecto Faraday (en transmisión) y Kerr (en reflexión).

- **Configuración polar:** cuando la imanación  $\vec{M}$  es perpendicular a la superficie del medio y se encuentra en el plano de incidencia [Fig. 2.4.1. a)]. En el caso del efecto Faraday se observa que la luz gira su plano de polarización un ángulo  $\theta_F$  y adquiere una pequeña elipticidad  $\epsilon_F$ , proporcionales al espesor de la película y a la componente de la imanación perpendicular. La elipticidad se define como  $\epsilon = \arctan(a/b)$  donde  $a$  y  $b$  son los ejes menor y mayor respectivamente de la elipse de polarización [Fig. 2.4.2.]. En el caso del efecto Kerr, la luz reflejada en la dirección

normal a la superficie también experimenta una rotación  $\theta_K$  y adquiere una elipticidad  $\varepsilon_K$ , ambas proporcionales únicamente a la componente perpendicular de la imanación.

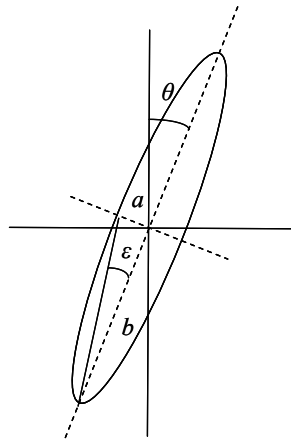


Fig.2.4.2. Elipse de polarización, en la cual se indican los ángulos de rotación  $\theta$  y elipticidad  $\varepsilon$ .

- *Configuración longitudinal*: cuando la imanación está dentro del plano del medio magnético y es paralela al plano de incidencia [Fig. 2.4.1. b)]. Existen dos posibles configuraciones dependiendo del estado de polarización de la luz incidente: con luz linealmente polarizada  $p$  (plano de polarización paralelo al plano de incidencia) o con luz linealmente polarizada  $s$  (plano de polarización perpendicular al de incidencia). En ambas configuraciones se obtiene para la luz reflejada (transmitida) luz elípticamente polarizada con su plano de polarización rotado un ángulo  $\theta_K$  ( $\theta_F$ ) y con una elipticidad  $\varepsilon_K$  ( $\varepsilon_F$ ).
- *Configuración transversal*: en esta última configuración la imanación está dentro del plano del medio magnético y es perpendicular al plano de incidencia de la luz [Fig. 2.4.1. c)]. Dado que para que haya interacción magneto-óptica el campo eléctrico de la onda electromagnética debe tener una componente perpendicular a la imanación, no existe efecto alguno para la polarización  $s$ . El efecto sobre la luz con polarización  $p$  consiste únicamente en una pequeña variación del coeficiente de reflexión, que se traduce en un cambio de la intensidad de la luz recogida, pero en ningún caso se observa rotación del plano de polarización o elipticidad.

Una vez descrita la geometría de los efectos magneto-ópticos, se puede hacer una descripción de los mismos desde un punto de vista macroscópico.

### 2.4.1.1. Descripción macroscópica del efecto magneto-óptico

La respuesta electromagnética del sistema puede describirse mediante los tensores dieléctrico  $\epsilon(\omega)$  y permeabilidad magnética  $\mu(\omega)$  dependientes de la frecuencia  $\omega$ . A bajas frecuencias existe interacción directa entre el momento magnético del electrón y el campo magnético de la radiación incidente, sin embargo a las frecuencias ópticas correspondientes al rango del visible y ultravioleta, el momento de espín no es capaz de seguir las rápidas variaciones del campo y la permeabilidad magnética se puede considerar igual a la del vacío. Por tanto la descripción formal de los efectos magneto-ópticos se basa en describir cómo influye el campo magnético en el tensor dieléctrico del medio. En ausencia de campo magnético, los materiales presentan un tensor dieléctrico simétrico, es decir cumpliendo  $\epsilon_{ij}=\epsilon_{ji}$ . La aparición de campo magnético y, como consecuencia, de imanación en el material, hace que se rompa la simetría<sup>23</sup>, cumpliéndose  $\epsilon_{ij}(M)=\epsilon_{ji}(-M)$ . Como consecuencia se deduce, por un lado, que el tensor dieléctrico en un material imanado es antisimétrico, y tiene la forma:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & -\epsilon_{yz} \\ -\epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

y por otro que las componentes diagonales del tensor dieléctrico son una función par de la imanación, mientras que las no diagonales son una función impar de la misma. La dependencia de los distintos elementos del tensor dieléctrico respecto de la imanación viene dada por la simetría del material. Esta dependencia se puede describir, hasta el segundo orden, como<sup>24</sup>:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij0} + \sum_k a_{ijk} M_k + \sum_{kl} b_{ijkl} M_k M_l + \dots \quad (2.6)$$

donde  $\epsilon_{ij0}$  son los elementos del tensor dieléctrico sin imanación,  $M_i$  son las distintas componentes de la imanación, los elementos  $a_{ijk}$  describen la dependencia lineal con la imanación y los elementos  $b_{ijkl}$  describen la dependencia cuadrática. De este modo, en un material con simetría cúbica, la imanación apuntando en una dirección arbitraria y considerando sólo los términos lineales en (2.6), el tensor dieléctrico puede escribirse como:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & aM_z & aM_y \\ -aM_z & \epsilon_{yy} & -aM_x \\ -aM_y & aM_x & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$



donde es  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  y  $\varepsilon_{zz}$  son las constantes dieléctricas en ausencia de imanación y  $a$  es el único coeficiente magneto-óptico lineal en materiales con simetría cúbica. A continuación, se estudiarán con más detenimiento las configuraciones polar y transversal, que son las que se han utilizado a lo largo de esta tesis.

### Configuración Kerr polar

Como se dijo, en la configuración polar la imanación es perpendicular a la superficie de la capa magnética y paralela al plano de incidencia. Considerando la geometría descrita en la Fig. 2.4.1., la imanación es paralela a la dirección  $z$ , y por tanto, el tensor dieléctrico del material viene dado por<sup>25</sup>:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Supongamos el caso de incidencia normal, en el cual la imanación  $\vec{M}$  es paralela a la luz incidente. Es bien sabido que la luz linealmente polarizada se puede descomponer en dos componentes de luz polarizada circularmente dextrógira y levógira. Teniendo esto en cuenta, se puede demostrar que el tensor dieléctrico (2.8) puede ser diagonalizado en la base de los vectores unitarios de la luz circularmente polarizada<sup>26</sup>, obteniéndose como valores propios las constantes dieléctricas  $\varepsilon^+ = \varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy}$  y  $\varepsilon^- = \varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}$ . En otras palabras, las dos componentes de la luz circularmente polarizada encuentran medios con distintas constantes dieléctricas, y por tanto con distintos índices de refracción complejos  $N^+$  y  $N^-$ :

$$N^\pm = n^\pm + i k^\pm = (\varepsilon^\pm)^{1/2} = (\varepsilon_{xx} \pm i \varepsilon_{xy})^{1/2} \quad (2.9)$$

Esto provoca que los índices de reflexión de Fresnel, que determinan el estado de polarización y amplitud de la luz reflejada, sean distintos, correspondiendo  $\hat{r}_+ = r_+ e^{i\theta_+}$  a la luz circularmente polarizada dextrógira y  $\hat{r}_- = r_- e^{i\theta_-}$  a la levógira. Diferencias en los índices de refracción  $\Delta n = n^+ - n^-$  provocan desfases  $\Delta\theta = \theta_+ - \theta_-$  entre la luz circularmente polarizada dextrógira y levógira (birrefringencia circular magnética<sup>27</sup>), originando la rotación del plano de polarización (rotación Kerr  $\theta_K$ ). Por otro lado, diferencias entre los coeficientes de absorción  $\Delta k = k^+ - k^-$  dan lugar a diferencias en el módulo de los coeficientes de Fresnel, y en consecuencia a distintas amplitudes reflejadas para la luz circularmente polarizada dextrógira y levógira (dicroísmo circular magnético). Estas diferencias entre las amplitudes reflejadas son las que provocan la aparición de luz elípticamente polarizada tras la

reflexión. Se puede demostrar que rotación y elipticidad Kerr están relacionadas con los coeficientes de Fresnel según<sup>28</sup>:

$$\theta_k = -\frac{1}{2}(\theta_+ - \theta_-) \quad \varepsilon_k = \frac{r_+ - r_-}{r_+ + r_-} \quad (2.10)$$

En el caso de una única capa magnética y en incidencia normal, la rotación y elipticidad Kerr polar pueden ser calculadas a partir de las componentes del tensor dieléctrico en primera aproximación según la expresión<sup>26</sup>:

$$\theta_k + i\varepsilon_k = \frac{\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}(1 - \varepsilon_{xx})}} \quad (2.11)$$

Sin embargo, normalmente los sistemas, como los presentados en esta tesis, están formados por varias capas magnéticas y no magnéticas con espesores finitos, de manera que cuando la luz los atraviesa las transformaciones experimentadas en ella están gobernadas por la influencia de varios efectos magneto-ópticos. Para calcular cómo es la respuesta magneto-óptica de estos sistemas es necesario desarrollar un formalismo de matrices de transferencia, capaz de describir la propagación de la luz a lo largo de las diferentes capas que conforman el sistema. En el Apéndice II se presenta y desarrolla este formalismo.

### Configuración Kerr transversal

En la configuración Kerr transversal la imanación se encuentra dentro del plano del medio magnético y es perpendicular al plano de incidencia de la luz [Fig. 2.4.1. c)]. Si la magnetización se encuentra paralela al eje  $y$ , tal y como se muestra en la figura, el tensor dieléctrico del medio magnético viene dado por:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & \varepsilon_{xz} \\ 0 & \varepsilon_{xx} & 0 \\ -\varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Como se dijo no existe ningún efecto para luz linealmente polarizada en  $s$ , y para luz linealmente polarizada en  $p$  se registra una pequeña variación del coeficiente de reflexión. Habitualmente se cuantifica el efecto Kerr transversal mediante la variación de reflectancia relativa en polarización  $p$ , definida como:

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} = \frac{R_{pp}(M_s) - R_{pp}(0)}{R_{pp}(0)} \quad (2.13)$$

donde  $R_{pp}(M_s)$  es la reflectancia aplicando un campo magnético capaz de saturar el medio magnético y  $R_{pp}(0)$  es la reflectancia medida a campo cero. En el caso de una única capa magnética, se demuestra que la variación de reflectancia relativa viene dada por:

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} = 2 \operatorname{sen}(2\theta) \operatorname{Re} \left( \frac{\epsilon_{xz}}{(\epsilon_{xx}^2 - 1) \cos^2 \theta - \epsilon_{xx} + 1} \right) \quad (2.14)$$

En el caso particular de una película de Co sobre la cual incide luz de longitud de onda  $\lambda = 620 \text{ nm}$  (a esta longitud de onda  $\epsilon_{xx} = -12.362 + 17.692i$  y  $\epsilon_{xz} = 0.707 + 0.138i$  según las Refs. 29 y 30) se puede calcular a partir de (2.14) que la dependencia angular del efecto Kerr transversal en este caso es de la forma:

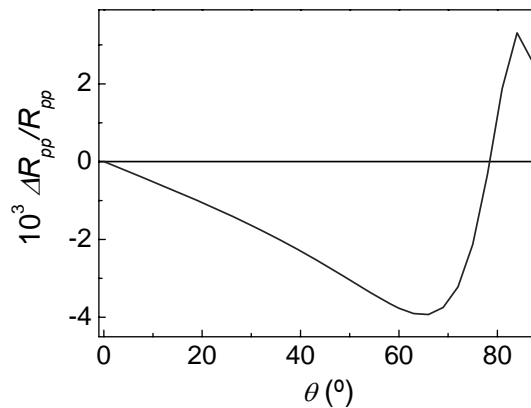


Fig.2.4.3. Dependencia angular del efecto Kerr transversal en una película de Co iluminada por radiación de  $\lambda=620 \text{ nm}$

Como se puede observar el máximo se encuentra en torno a  $65^\circ$  con un valor de  $\Delta R_{pp}/R_{pp} = -3.92 \cdot 10^{-3}$ .

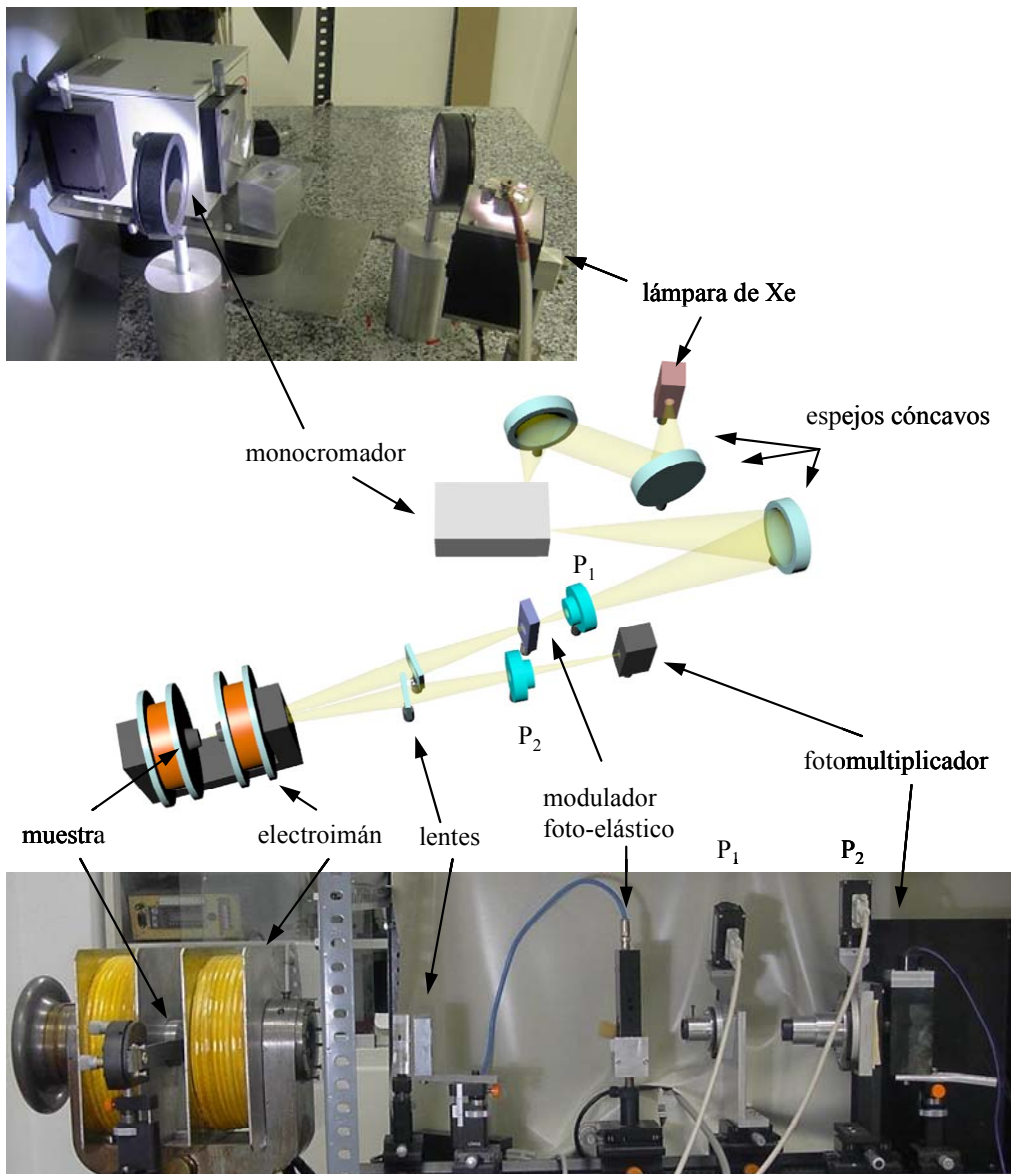
Sin embargo, del mismo modo que en la configuración polar, se puede utilizar el formalismo de matrices de transferencia para calcular la variación de reflectancia relativa en un sistema con varias capas, tal y como se describe en el Apéndice II.

### 2.4.2. Sistema Kerr polar

El sistema Kerr polar empleado se encuentra en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, y tiene una doble utilidad. Por un lado, permite obtener ciclos de histéresis de películas magnéticas aplicando el campo magnético perpendicular a la superficie, y por otro lado, permite analizar espectralmente sus propiedades magneto-ópticas.

Como se ha descrito previamente, los efectos magneto-ópticos son, en primera aproximación, lineales con la imanación. De modo que midiendo rotación o elipticidad Kerr en función del campo magnético aplicado se pueden obtener ciclos de histéresis, con abundante información sobre la respuesta magnética del material. En cuanto a la espectroscopía Kerr polar, es una técnica muy sensible a la estructura electrónica de los materiales. Dado que la rotación y la elipticidad Kerr están ligadas a las propiedades ópticas y magneto-ópticas del sistema, medir su valor de saturación en función de la energía de la radiación incidente proporciona gran cantidad de información sobre las propiedades espectrales y la estructura del sistema.

Las primeras medidas de rotación y elipticidad llevadas a cabo por John Kerr<sup>20</sup> se realizaron enviando luz linealmente polarizada y detectando la rotación del plano de polarización mediante la rotación de un analizador<sup>20</sup>. Utilizando esta técnica difícilmente se alcanzan precisiones mejores que  $0.1^\circ$ . Sin embargo, se puede alcanzar una precisión mucho mayor, del orden de  $0.002^\circ$  en la rotación<sup>31</sup>, mediante técnicas basadas en la modulación de la polarización, tal y como se describirá más adelante. En la Fig. 2.4.4. se muestra un esquema del espectrómetro Kerr polar utilizado.



*Fig. 2.4.4. Esquema y fotografías del espectrómetro Kerr polar utilizado. La luz proveniente de la lámpara de Xe es focalizada mediante dos espejos cóncavos en la entrada del monocromador (fotografía superior y esquema). La luz proveniente del monocromador atraviesa el polarizador  $P_1$  y el modulador foto-elástico, siendo seguidamente focalizada sobre la muestra mediante una lente. Tras la reflexión, el haz es focalizado mediante otra lente en el analizador  $P_2$  y recogida por el fotomultiplicador (fotografía inferior y esquema).*

Los componentes del sistema, ordenados según el orden que sigue la luz en su recorrido, son:

- *Lámpara de Xe*: esta fuente de luz permite llegar a longitudes de onda más cortas que las lámparas halógenas convencionales, extendiéndose su espectro de emisión incluso por debajo de los 200 nm. Las medidas espectrales se realizaron en el rango comprendido entre 330 y 840 nm.
- *Espejos cóncavos*: se utilizan para coleccionar y focalizar la luz en diferentes componentes del sistema. Dos de ellos focalizan la luz proveniente de la lámpara de Xe en la rendija de entrada del monocromador, mientras que un tercero recoge la luz a la salida del monocromador y la focaliza en el modulador foto-elástico (M).
- *Monocromador*: se emplea un monocromador con una resolución de 0.4 nm mediante una red de difracción de 1200 líneas / mm. Esta resolución resulta adecuada teniendo en cuenta que el paso típico utilizado en medidas espectroscópicas es en torno a 20 nm.
- *Polarizador  $P_1$* : se coloca con su eje a  $45^\circ$  respecto al plano de incidencia ( $p$ ).
- *Modulador foto-elástico M*: consistente en una ventana de cuarzo que es contraído y expandido de forma sinusoidal a lo largo de la dirección  $s$  mediante un cristal de cuarzo piezoeléctrico acoplado a uno de sus extremos. La luz con polarización  $p$  sufre por tanto un desfase  $\varphi = \varphi_0 \sin \omega_m t$ , donde  $\omega_m$  es la frecuencia angular de la modulación ( $\omega_m = 2\pi \cdot 50$  kHz) y  $\varphi_0$  la amplitud del retardo; mientras que la luz perpendicular a la misma ( $p$ ) no sufre alteración. Por ejemplo, al incidir con luz linealmente polarizada a  $45^\circ$  del eje del modulador y con  $\varphi_0 = \pi/2$  la luz incidente pasa sucesivamente por los estados de polarización circularmente polarizada levógira, lineal, circularmente polarizada dextrógira, lineal, etc...
- *Electroimán*: es capaz de aplicar un campo magnético de hasta 1.6 Teslas en la dirección de la luz incidente (perpendicular a la superficie de la película). Una de sus piezas polares está agujereada para permitir el paso del haz incidente y reflejado.
- *Analizador ( $P_2$ )*: durante la medida de rotación y elipticidad se coloca con su eje en la dirección  $p$ . Este analizador se utiliza también para realizar la calibración del sistema, rotando pequeños ángulos ( $\beta$ ) como se expone posteriormente.
- *Fotomultiplicador*: convierte la intensidad de luz recibida en una corriente, que es amplificada y convertida en un voltaje mediante un amplificador corriente-voltaje (factor de conversión  $10^4$  V/A).
- *Amplificador síncrono en fase (lock-in)*: amplifica y analiza la señal proveniente del fotomultiplicador. Por una parte toma el valor de la señal continua, y por otra descompone la señal en una serie de Fourier, obteniendo el primer armónico con la frecuencia de modulación  $\omega_m$  y el segundo armónico con frecuencia  $2\omega_m$ .

### 2.4.2.1. Formulación óptica

Como se ha dicho, el espectrómetro Kerr polar es capaz de medir la rotación y elipticidad de la luz tras ser reflejada por la película magnética, utilizando técnicas de modulación de la polarización. Para describir el estado de polarización de la luz al atravesar los distintos elementos del sistema se utilizará el formalismo matricial de Jones<sup>32</sup>. En la Fig. 2.4.5. se presenta un esquema óptico del sistema Kerr polar, en el cual se muestran los ejes de los polarizadores  $P_1$  y  $P_2$ , así como del modulador foto-elástico  $M$  respecto a las direcciones  $p$  y  $s$ . La luz, a su paso por los distintos elementos del sistema, también será referida a la base formada por las direcciones  $p$  y  $s$ , de forma que la luz incidente vendrá dada por  $E^i=(E_p^i, E_s^i)$  y la luz resultante de atravesar todo el sistema será  $E^r=(E_p^r, E_s^r)$ .

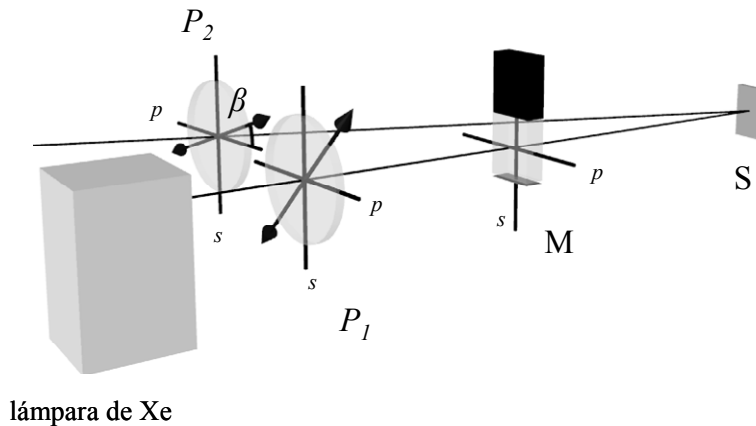


Fig. 2.4.5. Esquema óptico del sistema Kerr polar.

Como se puede ver en la Fig. 2.4.5., el analizador  $P_1$  es fijo, con su eje formando  $45^\circ$  con la dirección  $p$ , mientras que  $P_2$  puede ser rotado un ángulo  $\beta$  respecto a  $p$ . El modulador  $M$  aplica un desfase en la componente  $s$  de la luz que lo atraviesa de la forma  $\varphi=\varphi_0 \text{sen}\omega_m t$ , donde  $\omega_m$  es la frecuencia de la modulación. Por último, la muestra sobre la cual es reflejada la luz es representada por  $S$ . Considerando el formalismo matricial de Jones, la luz tras atravesar todos los elementos del sistema viene descrita por el producto sucesivo de las matrices correspondientes a cada elemento:

$$\mathbf{E}^r = P_2 \cdot S \cdot M \cdot P_1 \cdot \mathbf{E}^i \quad (2.15)$$

donde las matrices  $P_1$ ,  $M$ ,  $S$  y  $P_2$  correspondientes a los elementos anteriormente descritos vienen dadas por:

$$\begin{aligned} P_1 &= \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} & M &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{pmatrix} \\ S &= \begin{pmatrix} \mathbf{r}_p & \mathbf{r}_{ps} \\ \mathbf{r}_{sp} & \mathbf{r}_s \end{pmatrix} & P_2 &= \begin{pmatrix} \cos^2 \beta & \sin \beta \cos \beta \\ \sin \beta \cos \beta & \sin^2 \beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Como se puede comprobar, la reflectividad de la muestra es descrita mediante los coeficientes de Fresnel complejos, que vienen definidos como:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_p &= r_p e^{i\delta_p} \\ \mathbf{r}_s &= r_s e^{i\delta_s} \\ \mathbf{r}_{ps} &= -\mathbf{r}_{sp} = r_{ps} e^{i\delta_{ps}} = r_{sp} e^{i\delta_{sp}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Estos coeficientes se pueden relacionar con la rotación y elipticidad Kerr en polarización  $p$  y  $s$  mediante las expresiones<sup>23</sup>:

$$\begin{aligned} \theta_k^p + i\varepsilon_k^p &= \frac{\mathbf{r}_{sp}}{\mathbf{r}_{pp}} \\ \theta_k^s + i\varepsilon_k^s &= \frac{\mathbf{r}_{ps}}{\mathbf{r}_{ss}} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Tras atravesar la luz todo el sistema, la magnitud que recoge el fotomultiplicador es la intensidad de la misma, de modo que teniendo en cuenta que la intensidad incidente viene dada por:

$$E_p^i = E_s^i = \left( \frac{I^i}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

se puede desarrollar la expresión (2.15) y obtener la intensidad que llega al fotomultiplicador:

$$I^r = (E_p^r)^2 + (E_s^r)^2 = \frac{I^i}{2} (A + B \cos \varphi + C \sin \varphi) \quad (2.20)$$

donde los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  vienen dados por:

$$\begin{aligned} A &= r_p^2 \cos^2 \beta + r_s^2 \sin^2 \beta + r_{sp}^2 + r_{sp} \sin 2\beta [r_p \cos(\delta_p - \delta_{sp}) - r_s \cos(\delta_s - \delta_{sp})] \\ B &= \sin 2\beta (r_p r_s \cos(\delta_s - \delta_p) - r_{sp}^2) + 2r_{sp} [r_s \sin^2 \beta \cos(\delta_s - \delta_{sp}) - r_p \cos^2 \beta \cos(\delta_p - \delta_{sp})] \\ C &= r_p r_s \sin 2\beta \sin(\delta_s - \delta_p) + 2r_{sp} [r_s \sin^2 \beta \sin(\delta_s - \delta_{sp}) + r_p \cos^2 \beta \sin(\delta_p - \delta_{sp})] \end{aligned} \quad (2.21)$$



Es decir, la intensidad recogida por el fotomultiplicador depende del seno y del coseno del retardo aplicado por el modulador, que a su vez, varía sinusoidalmente con la frecuencia de modulación  $\omega_m$ . Dado que para analizar la intensidad se utiliza un amplificador síncrono en fase (lock-in), sólo son interesantes los primeros términos del desarrollo en series de Fourier de la intensidad (2.20). Para obtenerlos se puede desarrollar la expresión (2.20) mediante las relaciones:

$$\begin{aligned}\text{sen } \varphi &= \text{sen}(\varphi_0 \text{ sen } \omega_M t) = 2J_1(\varphi_0) \text{ sen } \omega_M t + 2J_3(\varphi_0) \text{ sen } 3\omega_M t + \dots \\ \text{cos } \varphi &= \text{cos}(\varphi_0 \text{ sen } \omega_M t) = J_0(\varphi_0) + 2J_2(\varphi_0) \text{ cos } 2\omega_M t + \dots\end{aligned}\quad (2.22)$$

donde  $J_n(\varphi_0)$  son las funciones de Bessel de orden  $n$ . Aplicando (2.22) en (2.20) se obtiene que:

$$\tilde{I} = \tilde{I}_0 + \tilde{I}_1 \text{ sen } \omega_M t + \tilde{I}_2 \text{ cos } 2\omega_M t + \tilde{I}_3 \text{ sen } 3\omega_M t + \dots\quad (2.23)$$

con

$$\begin{aligned}\tilde{I}_0 &= A + BJ_0(\varphi_0) \\ \tilde{I}_1 &= 2CJ_1(\varphi_0) \\ \tilde{I}_2 &= 2BJ_2(\varphi_0)\end{aligned}\quad (2.24)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son los coeficientes presentados en (2.21),  $I_0$  es la componente continua de la intensidad,  $I_1$  es la amplitud del primer armónico en  $\omega_m$  e  $I_2$  es la amplitud del segundo armónico en  $2\omega_m$ .  $I_0$ ,  $I_1$  e  $I_2$  son magnitudes medibles por el amplificador síncrono simplemente fijando como frecuencia de referencia  $\omega_m$ . Cuando el analizador  $P_2$  esté colocado con su eje en la dirección  $p$  ( $\beta=0$ ), normalizando las componentes  $I_1$  e  $I_2$  con la componente continua  $I_0$ , y considerando las ecuaciones (2.18) que relacionan los coeficientes de Fresnel con rotación y elipticidad se obtiene que:

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{I}_2}{\tilde{I}_0} &= -4J_2(\varphi_0) \left( \frac{r_{sp}}{r_p} \right) \text{cos}(\delta_{sp} - \delta_p) = -4J_2(\varphi_0)\theta_p \\ \frac{\tilde{I}_1}{\tilde{I}_0} &= 4J_1(\varphi_0) \left( \frac{r_{sp}}{r_p} \right) \text{sen}(\delta_{sp} - \delta_p) = 4J_1(\varphi_0)\varepsilon_p\end{aligned}\quad (2.25)$$

donde se ha considerado que  $r_{sp}^2 \ll r_p^2$  y que  $J_0(\varphi_0) \sim 0$  para  $\delta_0 = 2.2$  rad (que, como se verá, es la amplitud del retardo utilizada). Por tanto, se comprueba que, salvo factores numéricos, las intensidades normalizadas  $I_1$  e  $I_2$  medidas por el amplificador síncrono en fase (lock-in) proporcionan la elipticidad y rotación Kerr respectivamente. Sin embargo, las constantes de proporcionalidad expresadas en la ec. (2.25), relacionadas con  $J_2(\varphi_0)$  y  $J_1(\varphi_0)$  en la rotación y la elipticidad respectivamente, no son directamente calculables, ya que la dependencia del

retardo con la longitud de onda depende del sistema. En principio, la amplitud del retardo  $\varphi_0$  que aplica el modulador foto-elástico en función de la longitud de onda viene dada, por:

$$\varphi_0 = \frac{\varphi_c \lambda_c}{\lambda} \quad (2.26)$$

donde  $\varphi_c$  es la amplitud del retardo centrado en la longitud de onda  $\lambda_c$ . En la Fig. 2.4.6. se muestra la forma funcional de  $J_2(\varphi_0)$  teniendo en cuenta esta relación, junto con la forma obtenida experimentalmente. Como se puede comprobar se encuentran diferencias notables.

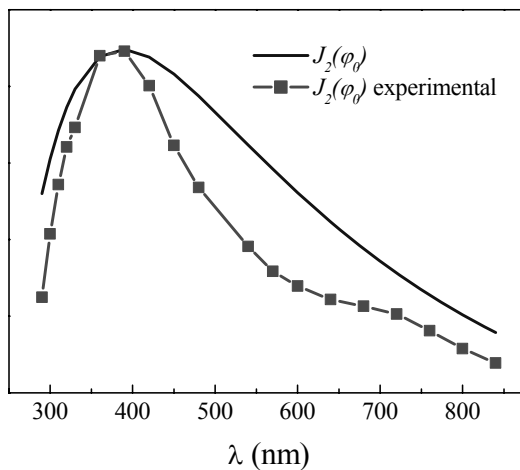


Fig. 2.4.6. Comparativa de la forma funcional de  $J_2(\varphi_0)$  teórica y experimental.

El hecho de que existan tales diferencias entre el valor teórico y el experimental se puede atribuir a varias razones. En primer lugar los coeficientes piezo-ópticos del modulador, que relacionan la birrefringencia del modulador en función del voltaje aplicado al piezoelectrico, dependen de la longitud de onda<sup>33</sup>, lo cual complica la ec. (2.26). Otro factor que se debe tener en cuenta es que no todos los rayos entran perfectamente perpendiculares en el modulador foto-elástico, ya que el haz que lo atraviesa tiene una cierta apertura angular, de modo que el retardo que se aplica a cada uno de ellos es ligeramente distinto, y variará en función de la longitud de onda. Este efecto es más acusado para bajas longitudes de onda. En los siguientes apartados se muestran los procedimientos alternativos empleados para medir la rotación y la elipticidad Kerr en nuestro sistema.

### 2.4.2.2. Medida de la rotación Kerr

Debido a que no es posible calcular los factores numéricos que ligan la intensidad normalizada  $I_2/I_0$  con la rotación Kerr en las ecs.(2.25), es necesario realizar una calibración de la rotación en cada longitud de onda. Suponiendo incidencia normal y considerando las ecs. (2.24), se obtiene que:

$$I_2 = A(\beta - \theta_K) \quad (2.27)$$

donde  $A=8 J_2(\varphi_0)(r_{pp}^2 - r_{sp}^2)$ . Es decir, la intensidad  $I_2$  es proporcional a la rotación Kerr  $\theta_K$  y al ángulo  $\beta$  que forma el analizador  $P_2$  con la dirección  $p$ , siendo  $A$  la pendiente. La pendiente  $A$  depende del sistema experimental y de la muestra medida. Para hallar su valor es necesario realizar una calibración del sistema en cada longitud de onda. Para ello, en ausencia de campo magnético ( $\theta_K=0$ ), se hace rotar el polarizador  $P_2$  en pequeños pasos de  $\beta$  a la vez que se registra el valor de  $I_2$ . Mediante un ajuste lineal se obtiene el valor de la pendiente  $A$ , tal y como se muestra en la Fig.2.4.7.

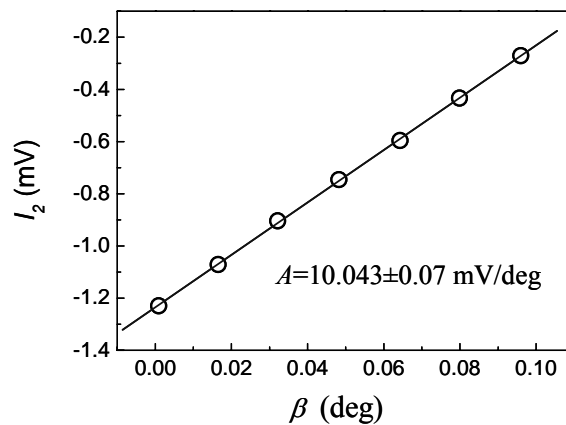


Fig. 2.4.7. Calibración de la rotación

En un segundo paso, para obtener el valor de la rotación, simplemente es necesario mantener el ángulo  $\beta$  igual a 0 y registrar el valor de  $I_2$ , que, aplicando la pendiente previamente obtenida, proporciona directamente el valor de la rotación Kerr  $\theta_K$ .

La dependencia funcional de la pendiente  $A$  con la longitud de onda está marcada fundamentalmente por la amplitud ( $\varphi_c$ ) y la longitud de onda central ( $\lambda_c$ ) del retardo aplicado por el modulador descritas en (2.26), así como por la naturaleza de la muestra medida. Sin embargo, si se normaliza la pendiente  $A$  por la componente continua de la intensidad  $I_0$  se elimina la dependencia con la

muestra, y se obtiene una magnitud intrínseca al sistema de medida, y que se denomina sensibilidad del sistema  $S(\lambda)=A(\lambda)/I_0$ , ya que cuantifica a qué longitudes de onda se obtiene una mayor precisión en la medida. Ajustando adecuadamente  $\varphi_c$  y  $\lambda_c$  se puede optimizar la sensibilidad del sistema en un determinado rango espectral.

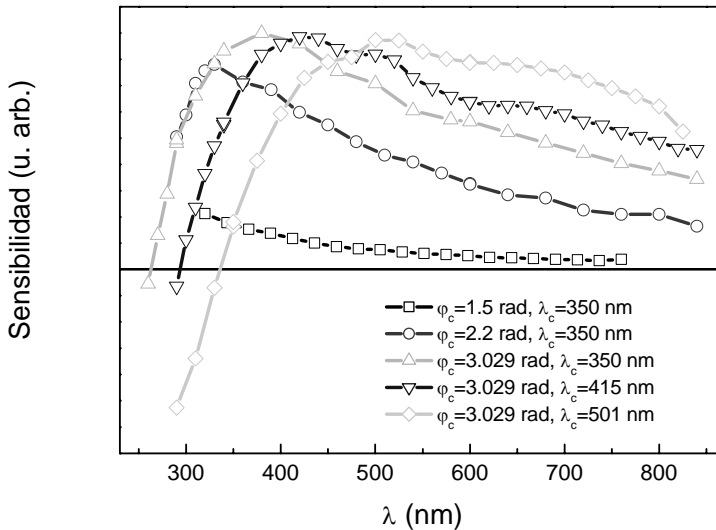


Fig.2.4.8. Sensibilidad del sistema para distintas amplitudes ( $\varphi_c$ ) y longitudes de onda centrales ( $\lambda_c$ ) del retardo aplicado por el modulador.

En la Fig. 2.4.8. se muestran, por un lado, las sensibilidades obtenidas experimentalmente para retardos  $\varphi_c=1.5, 2.2$  y  $3.029$  rad, centrados todos ellos en  $\lambda_c=350$  nm. Como se puede comprobar el retardo centrado en  $3.029$  rad es el que ofrece una mayor sensibilidad en el visible y en el ultravioleta, decayendo fuertemente en el infrarrojo. Por otro lado, se muestra cómo varía la sensibilidad en función de la longitud de onda central, para una amplitud del retardo fija de  $\varphi_c=3.029$  rad y  $\lambda_c= 350, 415$  y  $501$  nm. Básicamente se obtiene la misma dependencia espectral desplazada en los diferentes casos. Como se verá más adelante, se escoge un valor de la amplitud y de la longitud de onda central del retardo tales que ofrezcan una sensibilidad aceptable tanto en la medida de la rotación como en la medida de la elipticidad.

Como se dijo, mediante el espectrómetro Kerr polar es posible obtener tanto ciclos de histéresis como espectros de rotación Kerr. En el caso de los ciclos de histéresis el procedimiento de medida consiste en aplicar un campo magnético en rampa ascendente y descendente hasta completar un ciclo entre  $H_{max}$  y  $-H_{max}$ , registrando el valor de  $I_2$  en cada punto. Dado que la rotación, en primera

aproximación, es lineal con la imanación, se obtiene el ciclo de histéresis del sistema. Una vez medido el ciclo es necesario realizar una calibración para calcular el valor de la rotación Kerr tal y como se ha descrito. En la Fig. 2.4.9. a) se muestra un ejemplo de ciclo Kerr polar correspondiente a una película de 1.2 nm de Co recubierta con 3 nm de Au.

En el caso de los espectros Kerr polar se aplica un campo suficiente para saturar la película magnética y se mide el valor de  $I_2$  en saturación en función de la energía de la radiación incidente (desde 1.4 hasta 4.3 eV). De nuevo, en cada longitud de onda es necesario realizar una calibración para hallar la pendiente, tal y como se describió anteriormente. En la Fig. 2.4.9. b) se muestra un ejemplo de espectro de rotación para el mismo sistema anteriormente descrito.

### 2.4.2.3. Medida de la elipticidad Kerr

Al igual que en el caso de la rotación, para medir la elipticidad no es posible utilizar las expresiones (2.25) directamente. Sin embargo, dividiendo las ecs. (2.25) entre sí y aplicando (2.27) se obtiene que:

$$\varepsilon_K = \frac{I_1}{I_0} B(\lambda) \quad (2.28)$$

donde  $B(\lambda)$  es una función intrínseca del sistema experimental, que depende de la sensibilidad del sistema  $S(\lambda)$  y de las funciones de Bessel de orden 1 y 2 de la forma:

$$B(\lambda) = \frac{1}{S(\lambda)} \frac{J_2(\varphi_0)}{J_1(\varphi_0)} \quad (2.29)$$

Conocida la dependencia de  $S(\lambda)$  con la longitud de onda, medida mediante la rotación Kerr en el apartado anterior, y suponiendo que en primera aproximación las funciones  $J_1(\varphi_0)$  y  $J_2(\varphi_0)$  no se desvían del valor teórico, se puede obtener la función  $B(\lambda)$ . En este caso, para tener una sensibilidad aceptable en todo el espectro, es necesario obtener una función  $B(\lambda)$  lo más constante posible en todo el espectro ajustando la amplitud  $\varphi_c$  y la longitud de onda central  $\lambda_c$  del retardo aplicado por el modulador. En este sentido, la amplitud  $\varphi_c=3.029$  rad centrada en  $\lambda_c=350$  nm, que *a priori* ofrecía una sensibilidad máxima en la rotación [Fig. 2.4.8.], aplicada a la elipticidad produce un cambio fuerte en la función  $B(\lambda)$  a bajas longitudes de onda, de tal modo que se elige como valor más óptimo del retardo, tanto para la rotación como para la elipticidad, una amplitud de  $\varphi_c=2.2$  rad centrada en  $\lambda_c=350$  nm. El proceso de medida de un espectro de elipticidad es análogo al descrito para los de rotación, con la excepción de que en este caso se registran las componentes  $I_1$  e  $I_0$ , y no es necesario realizar calibración. En la Fig.

2.4.9. se muestra un ejemplo de espectro de elipticidad Kerr polar del mismo sistema anteriormente descrito.

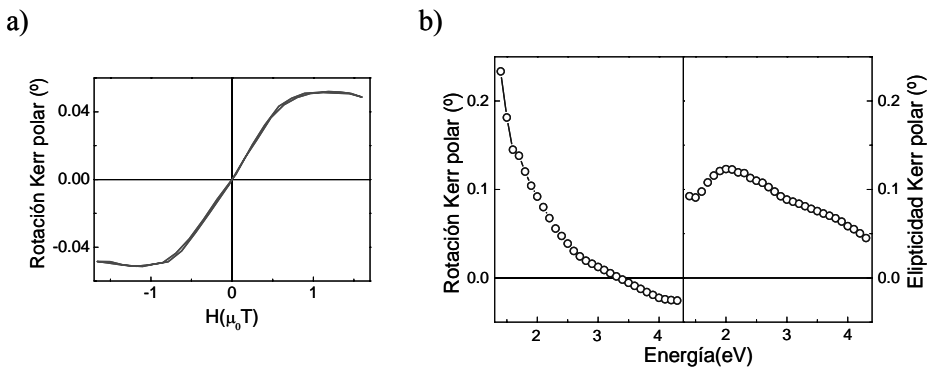


Fig. 2.4.9. a) Ejemplo de ciclo de histéresis polar de una película de 1.2 nm de Co recubierta por 3 nm de Au. b) rotación y elipticidad Kerr polar correspondientes al mismo sistema.

### 2.4.3. Sistema Kerr transversal

Para la obtención de ciclos de histéresis con la imanación dentro del plano se utilizó el efecto Kerr transversal. En la configuración transversal, como se dijo, la imanación se encuentra dentro del plano del medio magnético y es perpendicular al plano de incidencia de la luz. En esta configuración se observan variaciones de reflectancia en la componente  $p$ , que son proporcionales a la imanación del material<sup>34</sup>. Se utilizaron dos montajes experimentales, uno *in situ* descrito en el apartado 2.2.3.1. y otro *ex situ* presentado en la Fig. 2.4.10. En ambos casos se utiliza la radiación proveniente de un láser He-Ne, que emite luz polarizada en  $p$  con una longitud de onda  $\lambda=628$  nm e incidiendo a  $45^\circ$  del plano de la muestra. Mediante dos polarizadores con su eje orientado en la dirección  $p$ , situados antes y después de la reflexión sobre la superficie se elimina cualquier componente en  $s$  parásita. El haz reflejado es recogido por un fotodiodo con amplificador integrado, cuya señal es además amplificada posteriormente. Para realizar las medidas, dos bobinas Helmholtz aplican un campo magnético alterno en el plano de la muestra con una amplitud máxima de 69 mT y frecuencia típica de 5.2 Hz.

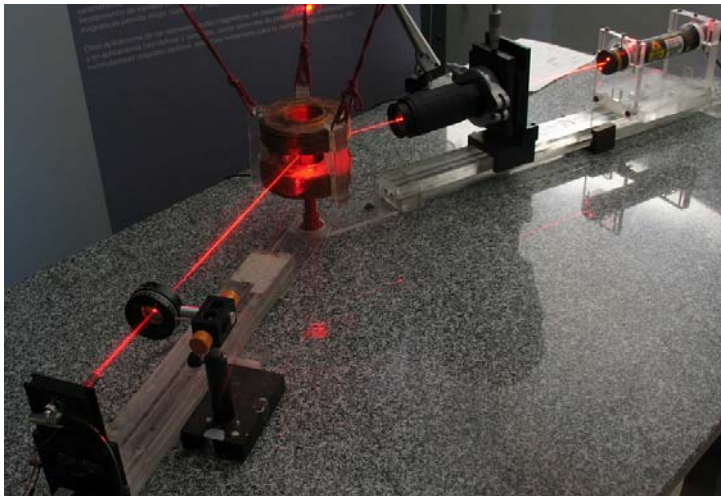
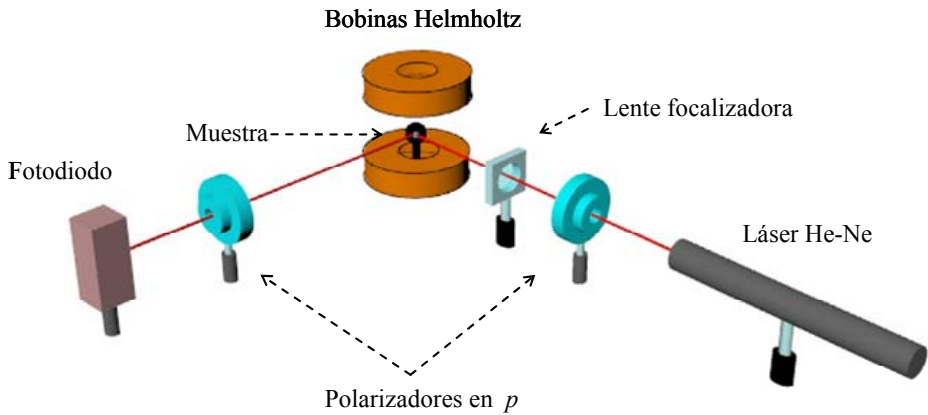


Fig. 2.4.10. Esquema y fotografía del montaje Kerr transversal

La intensidad recogida por el fotodiodo varía con la misma frecuencia debido a las variaciones de reflectancia, que en primera aproximación son proporcionales a la imanación en la película, de modo que representando la señal amplificada del fotodiodo frente al campo magnético aplicado, y promediando a lo largo de varios ciclos se obtiene el ciclo de histéresis dentro del plano de la película. Se define la variación de reflectancia relativa como:

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} = \frac{R_{pp}(M_s) - R_{pp}(0)}{R_{pp}(0)} \quad (2.30)$$

donde  $R_{pp}(M_s)$  es la reflectancia en  $p$  en saturación y  $R_{pp}(0)$  es la reflectancia a campo cero.

## 2.5. Referencias

- <sup>1</sup> S. I. Shah, "Sputtering: Introduction and general discussion", Ed. D. A. Glocker and S. I. Shah, "Handbook of Thin Film Process Technology", IOP Publishing (1995).
- <sup>2</sup> A. Morimoto and T. Shimizu, "Laser ablation", Ed. D. A. Glocker and S. I. Shah, "Handbook of Thin Film Process Technology", IOP Publishing (1995).
- <sup>3</sup> S. Otsubo, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu, "Thermal Analysis of Target Surface in the Ba-Y-Cu-O Film Preparation by Laser Ablation Method", Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L73 (1990).
- <sup>4</sup> T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman, "Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high Tc superconducting films", Appl. Phys. Lett. **52**, 1193 (1988).
- <sup>5</sup> A. Chambers, R. K. Fitch and B. S. Halliday, "Basic Vacuum Technology", Institute of Physics Publishing, Bristol (1998).
- <sup>6</sup> C. Hammond, "The basics of Crystallography and Diffraction", Oxford Science Publications, New York (2001).
- <sup>7</sup> J. Pichworth and K. N. Trueblood, "Crystal Structure Analysis", Oxford University Press, New York (1985).
- <sup>8</sup> H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures" John Wiley & sons, New York (1974).
- <sup>9</sup> B. E. Warren, "X-ray diffraction", Dover Publications, New York (1990).
- <sup>10</sup> B. K. Vainshtein, "Modern Crystallography", Springer-Verlag, Berlin (1981).
- <sup>11</sup> L. G. Parratt, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays", Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- <sup>12</sup> F. Bridou, and B. A. Pardo, "Automatic characterization of layers stacks from reflectivity measurements. Application to the study of the validity conditions of grazing X-rays reflectometry", J. Optics (Paris) **21**, 183 (1990).
- <sup>13</sup> E. Hecht, "Optics", Addison-Wesley Publishing Company, (1987)
- <sup>14</sup> G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- <sup>15</sup> G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- <sup>16</sup> Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, "Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale", J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- <sup>17</sup> T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity", J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).



- <sup>18</sup> A. Thiaville, J. Miltat, and J. M. García, “*Magnetic force microscopy: imaging of nanostructures and contrast modeling*”, *Magnetic microscopy of nanostructures*, H. P. Oepen and H. Hopster (Eds.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, ISBN 3-540-40186-5, p. 225-251 (2004).
- <sup>19</sup> M. Faraday, “*Experimental researches in electricity. Nineteenth series*”, *Phil. Trans. Soc.* **136**, 1 (1846).
- <sup>20</sup> J. Kerr, “*On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*”, *Phil. Mag.* **3**, 332 (1877).
- <sup>21</sup> W. Voigt, “*Magneto und elektrooptik*”, Leipzig (1908).
- <sup>22</sup> A. Hubert and R. Schäfer, “*Magnetic domains*”, Springer, Berlin (2000).
- <sup>23</sup> A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, “*Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*”, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bristol (1997).
- <sup>24</sup> B. Sepúlveda, Y. Huttel, C. Martínez Boubeta, A. Cebollada, and G. Armelles, “*Linear and quadratic magneto-optical Kerr effects in continuous and granular ultrathin monocrystalline Fe films*”, *Phys. Rev. B* **68**, 064401 (2003).
- <sup>25</sup> J. L. Erskine and E. A. Stern, “*Magneto-Optic Kerr Effects in Gadolinium*”, *Phys. Rev. B* **8**, 1239 (1973).
- <sup>26</sup> K. H. J. Buschow, “*Ferromagnetic Materials*”, Vol. 4, Elsevier Science Publishers B. V. (1988).
- <sup>27</sup> D. Weller, “*Spin-orbit influenced spectroscopies of magnetic solids*”, Springer, Berlin, 1996.
- <sup>28</sup> W. Reim and J. Schoenes, “*Ferromagnetic Materials*”, Vol. 5, Elsevier Science Publishers B. V. (1990).
- <sup>29</sup> J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch, “*Physic Daten*” 18-1 (1981).
- <sup>30</sup> D. Weller, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, A. Cebollada, and J. Sticht, “*Orientation dependence of the polar Kerr effect in fcc and hcp Co*”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2097 (1994).
- <sup>31</sup> K. Sato, “*Measurement of Magneto-Optical Kerr Effect Using Piezo-Birefringent Modulator*”, *Jap. J. Appl. Phys.* **20**, 2403 (1981).
- <sup>32</sup> W. S. Kim, M. Aderholz, W. Kleemann, “*Calibration of polar Kerr rotation and ellipticity measurements*”, *Meas. Sci. Technol.* **4**, 1275 (1993).
- <sup>33</sup> T. C. Oakberg, “*Relative variation of stress-optic coefficient with wavelength in fused silica and calcium fluoride*”, *Meas. An. Rem. Sens. II* 3754 (1999).
- <sup>34</sup> C. Dehesa-Martínez, L. Blanco-Gutiérrez, M. Vélez, J. Díaz, L. M. Alvarez-Prado, and J. M. Alameda, “*Magneto-optical transverse Kerr effect in multilayers*”, *Phys. Rev. B* **64**, 024417 (2001).



# Capítulo 3

## Efectos de matriz y tamaño en nanopartículas de Co embebidas en matriz dieléctrica

3.1. Introducción .....	77
3.2. Nanopartículas de Co embebidas en MgO.....	78
3.3. Nanopartículas de Co embebidas en AlN.....	90
3.4. Nanopartículas de Co embebidas en ZrO <sub>2</sub> .....	94
3.5. Conclusiones .....	101
3.6. Referencias .....	102



### 3.1. Introducción

En el caso de nanopartículas magnéticas embebidas en matrices dieléctricas, debido al diferente signo que presentan las partes reales de las constantes dieléctricas de la matriz y de las nanopartículas pueden aparecer resonancias electromagnéticas como la resonancia de plasmón superficial, que provoca modificaciones en las propiedades ópticas y magneto-ópticas del sistema. Este efecto es muy sensible al índice de refracción y a la naturaleza de la intercara nanopartícula-matriz, de modo que el empleo de matrices con distintos índices de refracción permite desplazarlo a lo largo del espectro. En concreto, se observa que matrices con alto índice de refracción originan un desplazamiento hacia bajas energías de la resonancia de plasmón superficial, zona en la cual las constantes magneto-ópticas son más intensas. Por otro lado, el confinamiento de los electrones provoca que aparezcan efectos relacionados con el tamaño de las nanopartículas cuando éste es del orden del recorrido libre medio de los electrones, debido a la dispersión de los mismos por la superficie de las nanopartículas.

Para estudiar tanto los efectos de matriz como los derivados del tamaño de las nanopartículas en la actividad óptica y magneto-óptica de nanopartículas de Co embebidas en matrices dieléctricas, se emplean en este capítulo dos matrices con alto índice de refracción, como son AlN y el ZrO<sub>2</sub> (con  $n$  en torno a 2 en el rango espectral estudiado entre 1.4 y 4.3 eV) y una matriz con un índice de refracción más bajo, como es el MgO (con  $n$  en torno a 1.76). En cada caso se presenta una completa caracterización morfológica y estructural de los mismos, requisito indispensable para el posterior análisis e interpretación de la actividad magnética y magneto-óptica.

### 3.2. Nanopartículas de Co embebidas en MgO

La temperatura del sustrato durante la deposición es un parámetro crucial que determina en gran medida el modo de crecimiento. Habitualmente, en metales crecidos sobre sustratos dieléctricos se observa una transición de crecimiento bidimensional (en forma de películas continuas) a tridimensional (en forma de nanopartículas) a medida que se aumenta la temperatura del sustrato durante la deposición. Esta transición ha sido observada anteriormente en otros trabajos, como por ejemplo en Fe crecido mediante pulverización catódica sobre MgO [Refs. 1, 2]. En la Fig. 3.2.1. se muestran imágenes de AFM de sistemas Pt/Fe/MgO/GaAs(001) cuyas películas de Fe fueron crecidas a temperaturas entre 300 y 700 °C. Como se puede apreciar, se pasa de un crecimiento bidimensional en forma de película continua en la película depositada a 300 °C [Fig. 3.2.1. a)], a nanopartículas perfectamente diferenciadas en el caso de la película depositada a 700 °C [Fig. 3.2.1. c)].

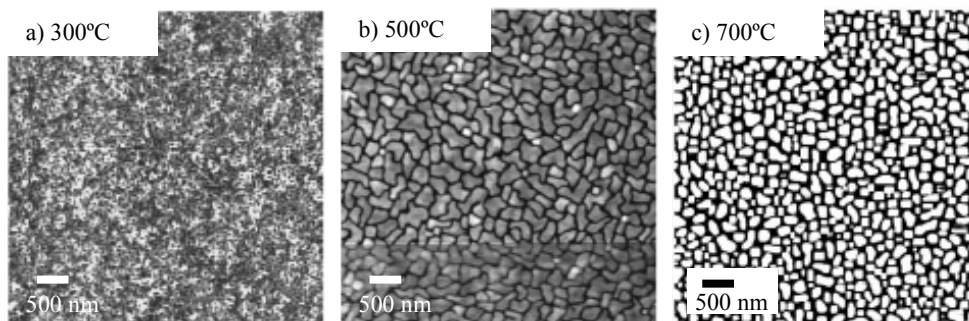
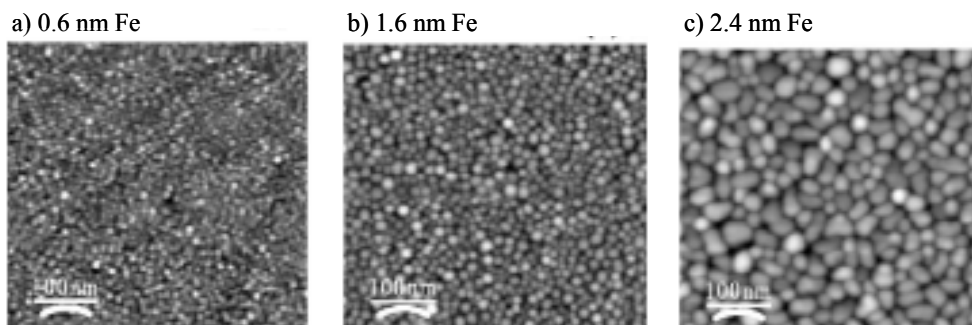


Fig. 3.2.1. Imágenes de AFM correspondientes a sistemas Pt/Fe/MgO/GaAs(001) cuyas películas de Fe fueron depositadas a: a) 300 °C, b) 500 °C y c) 700 °C. Imágenes extraídas de la Ref. 1 .

Además, se ha observado cómo en estos sistemas el tamaño de las nanopartículas y su concentración están directamente relacionados con la cantidad de material depositado. Por ejemplo, Navarro *et al.* [Ref. 3] observan que el tamaño de las nanopartículas de Fe depositadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) a temperaturas altas aumenta al hacerlo el espesor nominal depositado. En la Fig. 3.2.2. se muestran imágenes de AFM correspondiente a películas de Fe depositadas

mediante pulverización catódica a 700 °C para favorecer el crecimiento tridimensional, y con espesores nominales de Fe de 0.6, 1.6 y 2.4 nm. Como se puede comprobar, el tamaño de las nanopartículas aumenta al hacerlo el espesor nominal, pasando de diámetros en torno a 10 nm en la película en la cual se depositaron 0.6 nm de Fe, a 30 nm en la película con 2.4 nm de Fe.



*Fig. 3.2.2. Imágenes de AFM correspondientes a películas de Fe depositadas a 700 °C y con espesores nominales de a) 0.6, b) 1.6 y c) 2.4 nm de Fe. Imágenes extraídas de la Ref. 3.*

Con el fin de estudiar cómo influye la temperatura de deposición en el modo de crecimiento del Co y en el tamaño de las nanopartículas sobre sustratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como los utilizados en este apartado, se realizó la deposición del Co a diferentes temperaturas entre temperatura ambiente (RT del inglés room temperature) y 700 °C. Para la preparación de los sistemas de nanopartículas se utilizó el sistema de crecimiento descrito en la sección 2.2.3.1., utilizando sustratos de Si recubiertos con una capa de 1000 Å de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que ofrecen una superficie suficientemente plana para el crecimiento del Co (rugosidad media menor que 4 Å, tal y como se calculó mediante XRR). La deposición del Co se llevó a cabo mediante pulverización catódica triodo, con una presión de Ar de  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. Se preparó una serie de muestras depositando en todas ellas un espesor nominal de 3 nm de Co, variando únicamente la temperatura del sustrato durante la deposición. En concreto se fabricaron muestras con temperaturas del sustrato de 200, 400, 550 y 700 °C. Durante la deposición se aplicó una tensión en el blanco de Co de 850 V, obteniéndose un ritmo de crecimiento de 0.25 Å/s. Sobre las películas de Co se depositó un recubrimiento de 3 nm de MgO a RT mediante ablación láser, obteniéndose un ritmo de ablación de 0.16 Å/s. En la Fig. 3.2.3. se muestra un esquema con la estructura de las muestras preparadas<sup>4,5</sup>.

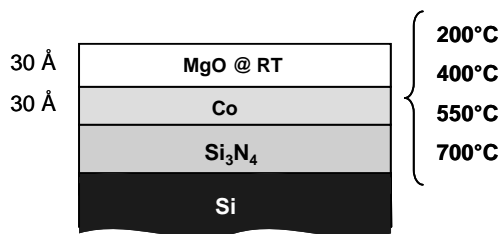
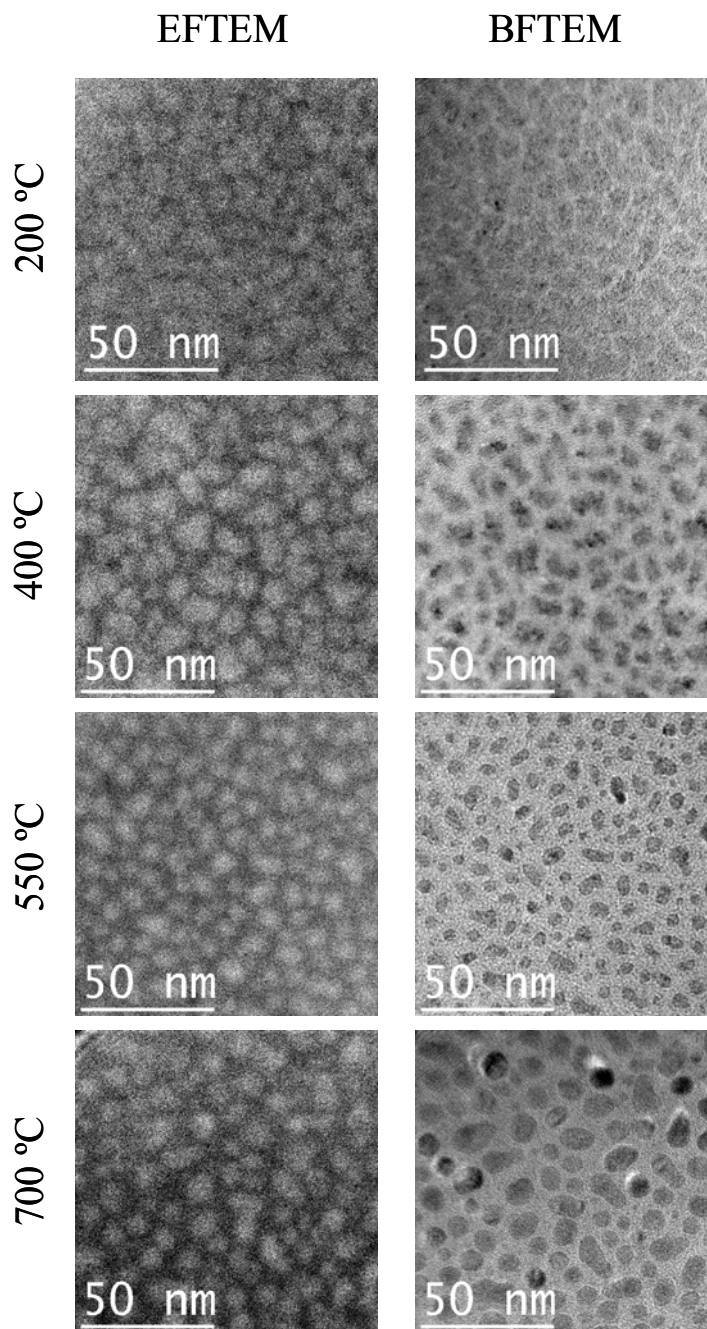


Fig. 3.2.3. Esquema de los espesores nominales y temperaturas de deposición de las muestras presentadas

La morfología y estructura del Co crecido sobre sustratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Si en función de la temperatura de deposición fue investigada, en este caso, mediante TEM de campo claro con contraste de difracción (BFTEM), TEM filtrado en energía (EFTEM) y secciones TEM transversales<sup>19</sup>. Tal y como se describió en el apartado 2.3.2., en las imágenes de EFTEM sólo se recogen los electrones con una pérdida de energía correspondiente a la línea M<sub>2,3</sub> del Co (60 eV), de manera que es posible detectar todo el Co presente en la capa (primera columna de la Fig. 3.2.4.), mientras que en las imágenes de BFTEM solamente se detecta el Co presente en forma cristalina (segunda columna de la Fig. 3.2.4.).

A partir de las imágenes de EFTEM, que como se dijo muestran todo el Co presente en la película, se puede apreciar cómo la película de Co crecida a menor temperatura (200 °C) es prácticamente continua, con una concentración en volumen de Co del 92 % (calculada en primera aproximación a partir de la superficie cubierta por el Co y por el espesor de la película obtenido por sección TEM transversal). A medida que se aumenta la temperatura de deposición, los átomos de Co se agregan formando nanopartículas y la concentración de Co en las películas decrece. En las películas crecidas a 550 y 700 °C se observan nanopartículas claramente aisladas con concentraciones en torno al 50 %.





*Fig. 3.2.4. Micrografías en el plano de EFTEM y BFTEM correspondientes a las películas de Co crecidas a 200, 400, 550 y 700 °C, y recubiertas con MgO. Las imágenes de EFTEM revelan todo el Co presente en la película mientras que en las imágenes de BFTEM se puede apreciar solamente el Co cristalino.*

En la Fig. 3.2.5. a) se representa la concentración de Co en las películas en función de la temperatura de crecimiento, siendo claramente visible el descenso de la concentración a medida que aumenta la temperatura de deposición anteriormente mencionado. Además, se comprueba que en todas las películas excepto en la crecida a 700 °C el diámetro de las nanopartículas obtenido mediante BFTEM (Co cristalino) es menor que el obtenido mediante EFTEM (todo el Co presente), tal y como se puede observar en la Fig. 3.2.5. b). Este resultado sugiere que las nanopartículas están compuestas por un núcleo de Co hexagonal rodeado de una corteza amorfa, decreciendo el espesor de la misma a medida que se aumenta la temperatura de crecimiento. Mediante HRTEM se pudo determinar que la corteza está compuesta por óxidos de Co de distinta estequiometría como son el CoO y el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

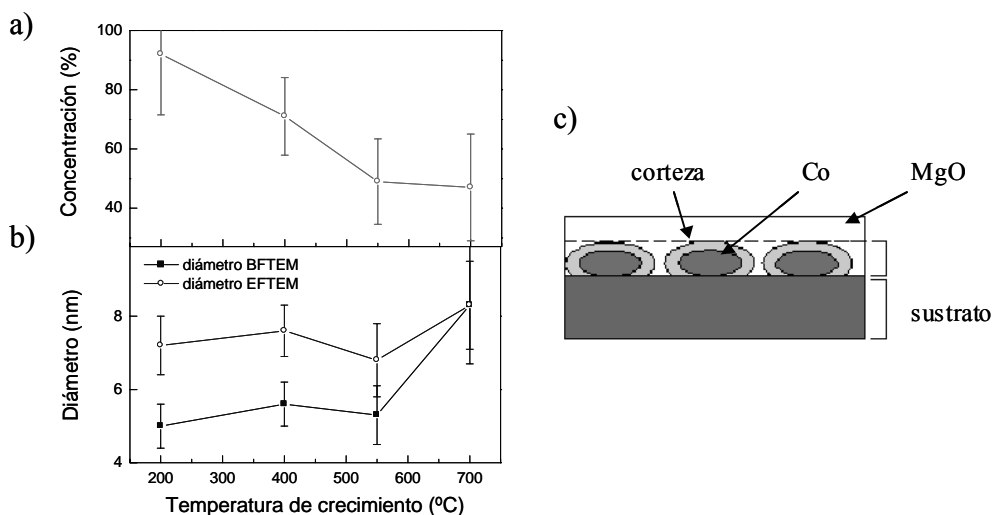


Fig. 3.2.5. a) Concentración de nanopartículas de Co y b) diámetro medio medido por EFTEM y BFTEM en función de la temperatura de crecimiento. c) Esquema de la estructura de las películas.

En las imágenes de sección TEM transversal no se detecta reacción entre el Co y el sustrato de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Además, los espesores de las capas así obtenidos son muy similares a aquellos calculados mediante XRR, oscilando el espesor de la capa de nanopartículas entre 3 nm en la película crecida a 200 °C y 4 nm en la crecida a 700 °C, mientras que el espesor del recubrimiento se comprobó que variaba en torno a 3 nm en todas ellas. En la Fig. 3.2.5. c) se muestra un esquema de la estructura de los sistemas de nanopartículas.

Se obtuvieron ciclos Kerr polar y transversal medidos a RT para estudiar cómo evoluciona el comportamiento magnético en las películas recubiertas con MgO en función de su morfología. Los ciclos Kerr transversal se obtuvieron *in situ* antes y después de la deposición del recubrimiento, lo cual aporta abundante información sobre cuál es su influencia en las propiedades del sistema. En la columna izquierda de la Fig. 3.2.6. se muestran los ciclos Kerr transversal *in situ* antes (línea continua) y después (círculos) de depositar el recubrimiento de MgO, mientras que en la columna derecha se muestran los ciclos Kerr polares medidos tras depositar el recubrimiento.

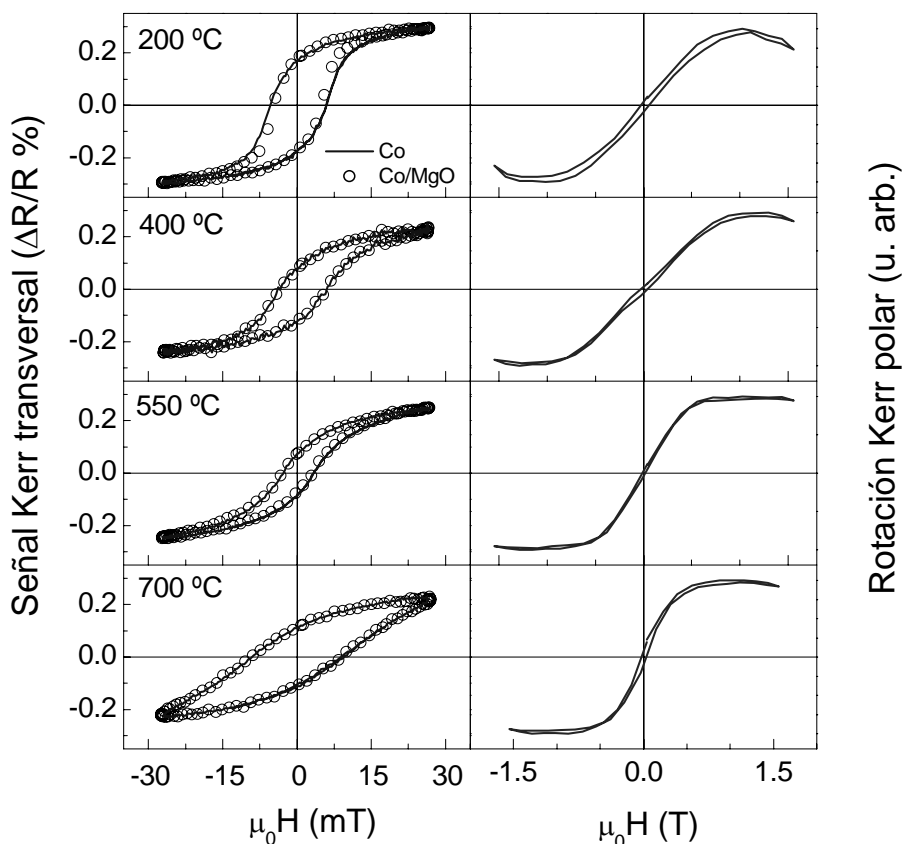


Fig. 3.2.6. Ciclos Kerr transversal *in situ* (columna izquierda) de las películas crecidas a 200, 400, 550 y 700 °C, antes (líneas continuas) y después de depositar el recubrimiento de MgO (círculos). En la columna derecha se representan los correspondientes ciclos Kerr polar medidos *ex situ*.

Como se puede observar en los ciclos transversales, el recubrimiento de MgO no afecta apreciablemente a la respuesta magnética de los sistemas de nanopartículas, en todos los casos los ciclos antes y después de depositar el

recubrimiento de MgO son muy similares, con excepción de la película crecida a 200 °C que presenta una pequeña diferencia en el campo coercitivo, atribuible a la presencia de la corteza amorfa. En todos los casos se obtienen ciclos transversales abiertos (con coercividad y remanencia distintas de cero) como corresponde a sistemas cuya imanación está dentro del plano en condiciones de equilibrio. El progresivo aumento del campo de saturación dentro del plano a medida que aumenta la temperatura de crecimiento del Co evidencia la transición de un sistema con crecimiento bidimensional con entidades magnéticamente conectadas (en la película crecida a 200 °C), a un sistema con crecimiento tridimensional cuyas nanopartículas están más separadas y magnéticamente mal conectadas<sup>3</sup> (en la película crecida a 700 °C), respaldando las observaciones de TEM. Del mismo modo, en los ciclos polares se observa este efecto, manifestándose en este caso una disminución del campo de saturación a medida que se pasa de un crecimiento bidimensional a tridimensional.

Para estudiar cuál es la influencia tanto de la matriz de MgO, como de la concentración y tamaño de nanopartículas en la actividad magneto-óptica de este sistema, se obtuvieron espectros de rotación y elipticidad Kerr en las películas de Co crecidas a 200, 400, 550 y 700 °C y recubiertas por MgO [Fig. 3.2.7.], utilizando el espectrómetro Kerr polar descrito en el apartado 2.4.2. Como se puede comprobar, aparecen dos picos en los espectros de rotación y de elipticidad centrados en torno a 1.6 y 3.9 eV, debidos a la estructura del sustrato, que como se dijo cuenta con una capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 1000 Å de espesor. La rotación es poco sensible a la temperatura de crecimiento, mientras que se observa una cierta evolución en la elipticidad, decreciendo la intensidad de los espectros a medida que aumenta la temperatura de deposición del Co.

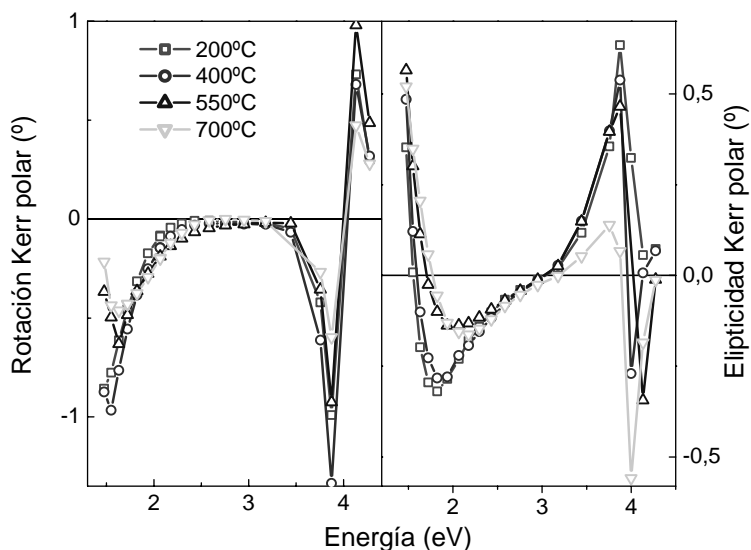


Fig. 3.2.7. Espectros de rotación y elipticidad Kerr polar correspondiente a los sistemas de nanopartículas de Co crecidas a 200, 400, 550 y 700 °C, y recubiertas con MgO

A partir de los espectros de rotación y elipticidad Kerr polar es posible obtener los elementos no diagonales del tensor dieléctrico, más conocidos como constantes magneto-ópticas (MO), de la capa compuesta por nanopartículas de Co embebidas en MgO. Para ello se utiliza el formalismo de matrices de transferencia<sup>6</sup>, capaz de describir la propagación de la luz a través de las diferentes capas del sistema, y que se describe con detalle en Apéndice II. Tal y como se esquematiza en la Fig. 3.2.8. a), para extraer las constantes MO de la capa de nanopartículas  $\epsilon^{xy}_e$  es necesario conocer la rotación y elipticidad Kerr, las constantes ópticas de cada capa y sus espesores. En este caso, los espesores se dedujeron por TEM. En la Fig. 3.2.8. b) se presentan las constantes MO de las capas de nanopartículas así extraídas. Como se puede observar, el valor de la parte real de las constantes MO es similar en el rango ultravioleta para todas las películas, mientras que en el rango visible e infrarrojo cercano existe una clara dependencia con la temperatura de crecimiento, llegándose a observar un cambio de signo en las películas crecidas a mayor temperatura. Por otro lado, la parte imaginaria parece menos sensible a la temperatura de crecimiento.

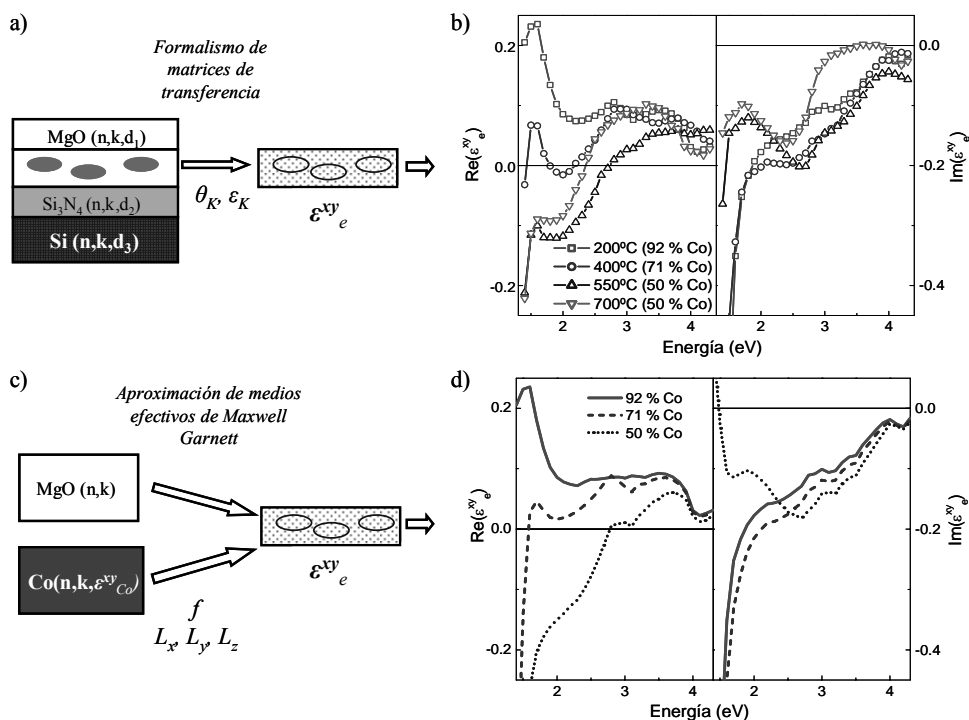


Fig. 3.2.8. a) Esquema del proceso de extracción de las constantes MO de la capa de nanopartículas mediante el formalismo de matrices de transferencia y b) constantes MO así obtenidas. c) Esquema del proceso de cálculo de las constantes MO de la capa de nanopartículas mediante la aproximación de medios efectivos debida a Maxwell Garnett y d) constantes MO así calculadas.

Como se mostró en la Fig. 3.2.8. a), la concentración de Co en las películas compuestas por nanopartículas embebidas en MgO evoluciona a medida que lo hace la temperatura de crecimiento de la película de Co, encontrándose una concentración del 92 % en la película crecida a 200 °C, del 71 % en la crecida a 400 °C y del 50 % en las crecidas a 550 y 700 °C. Además, se comprobó que las películas crecidas a 200, 400 y 550 °C presentan nanopartículas de tamaños similares [ver Fig. 3.2.5. b)], siendo la concentración de Co en principio el único parámetro que varía entre ellas, y por tanto debe jugar un papel importante en la evolución de las constantes MO. Dado que el tamaño de las nanopartículas es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente, se puede analizar la evolución de las constantes MO en función de la concentración de nanopartículas utilizando la aproximación de medios efectivos de Maxwell Garnett<sup>7</sup>, tal y como se describe en el Apéndice III. Esta aproximación es especialmente adecuada en sistemas en los que, debido a su morfología, uno de los materiales componentes puede ser designado como matriz en la cual el segundo material está embebido<sup>8</sup>. La morfología del sistema de nanopartículas de Co embebidas en MgO observada por TEM exige que la matriz elegida sea en todos los casos el MgO ya que, como se puede ver en la Fig. 3.2.4., el MgO rodea las nanopartículas conformando un medio conexo a lo largo de toda la película. Como se esquematiza en la Fig. 3.2.8. c), para aplicar la aproximación de medios efectivos es necesario conocer las constantes ópticas de la matriz (MgO), así como las constantes ópticas, constantes MO, concentración ( $f$ ) y forma de las nanopartículas ( $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ , componentes del tensor depolarización que dependen de la forma<sup>9</sup>). En la Fig. 3.2.8. d) se presentan las constantes MO calculadas para la capa de nanopartículas de Co considerando las concentraciones de nanopartículas obtenidas por TEM: 92, 71 y 50 %. Las constantes MO del Co utilizadas fueron extraídas de la película crecida a 200 °C, que tiene la mayor concentración de Co (92 %), mientras que los índices de refracción fueron obtenidos mediante elipsometría en capas delgadas de Co. En los cálculos, las nanopartículas fueron consideradas como elipsoides tal y como indican las imágenes de TEM, siendo las componentes del tensor depolarización utilizadas  $L_x=L_y=0.236$  y  $L_z=0.527$ . Como se puede apreciar en la Fig. 3.2.8. d), la aproximación de Maxwell Garnett es capaz de explicar la evolución de las constantes MO obtenidas experimentalmente [Fig. 3.2.8. b)] en función de la concentración de nanopartículas de Co para las películas crecidas a 200, 400 y 550 °C, que presentan tamaños de nanopartícula similares (diámetro del Co cristalino en torno a 5.2 nm). Sin embargo, no es capaz de explicar las diferencias encontradas en la película crecida 700 °C, con igual concentración de Co que la película crecida a 550 °C (50 %) pero en la cual se comprobó que el tamaño del núcleo de Co cristalino es mayor (en torno a 8.3 nm). En la Fig. 3.2.9. se pueden ver con más detalle las diferencias existentes entre las constantes MO de las películas crecidas a 550 y 700 °C. Estas diferencias sugieren la existencia de una dependencia de las constantes MO del Co que conforma las nanopartículas con el tamaño de las mismas, tal y como se muestra a continuación.

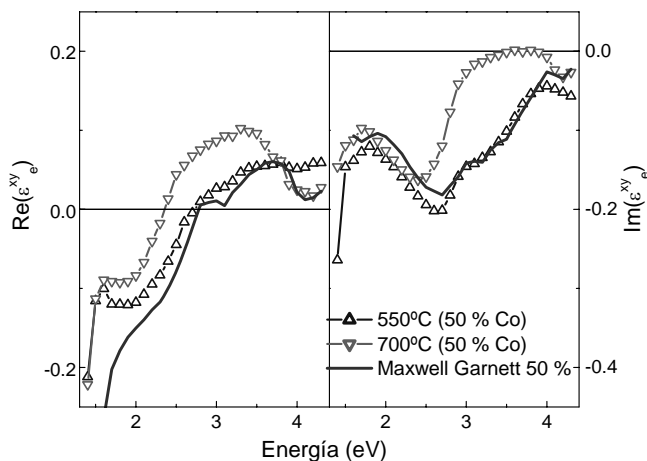


Fig. 3.2.9. Constantes MO de las películas compuestas por nanopartículas de Co embebidas en MgO crecidas a 550 y 700 °C. La línea continua representa las constantes MO calculadas mediante el formalismo de Maxwell Garnett suponiendo una concentración de Co del 50%.

Para aclarar la dependencia de la respuesta MO del Co con el tamaño de las nanopartículas, se pueden extraer las constantes MO únicamente del Co que las conforma, a partir de las constantes MO de cada una de las capas de nanopartículas de Co embebidas en MgO. Para ello, se puede utilizar de nuevo la aproximación de Maxwell Garnett, tal y como se describe en el Apéndice III y se esquematiza en la Fig. 3.2.10. a). En este caso, es necesario conocer la concentración ( $f$ ), forma ( $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ ) y constantes ópticas de las nanopartículas, así como las constantes ópticas de la matriz. En los cálculos se ha asumido que las constantes ópticas no difieren mucho entre las películas, de modo que se consideran en todos los casos las correspondientes al Co masivo. Las constantes MO resultantes se presentan en la Fig. 3.2.10. b). A modo de comparación, en la misma figura se presentan las constantes MO de una capa continua de Co de 420 Å de espesor crecida a RT, cuyas constantes MO se comprobó que son muy similares al Co masivo (nótese que para su representación en la figura han sido divididas por dos). En primer lugar resulta evidente que se observan grandes diferencias entre las constantes MO del Co masivo y del Co que constituye las nanopartículas, registrándose un fuerte descenso de la actividad magneto-óptica. Se observa un fuerte decaimiento de la parte real e incluso un cambio de signo de la parte imaginaria. Además se puede observar que las constantes MO del Co obtenidas para las películas crecidas a 200, 400 y 550 °C son muy similares entre sí, y diferentes a las obtenidas para la película crecida a 700 °C.

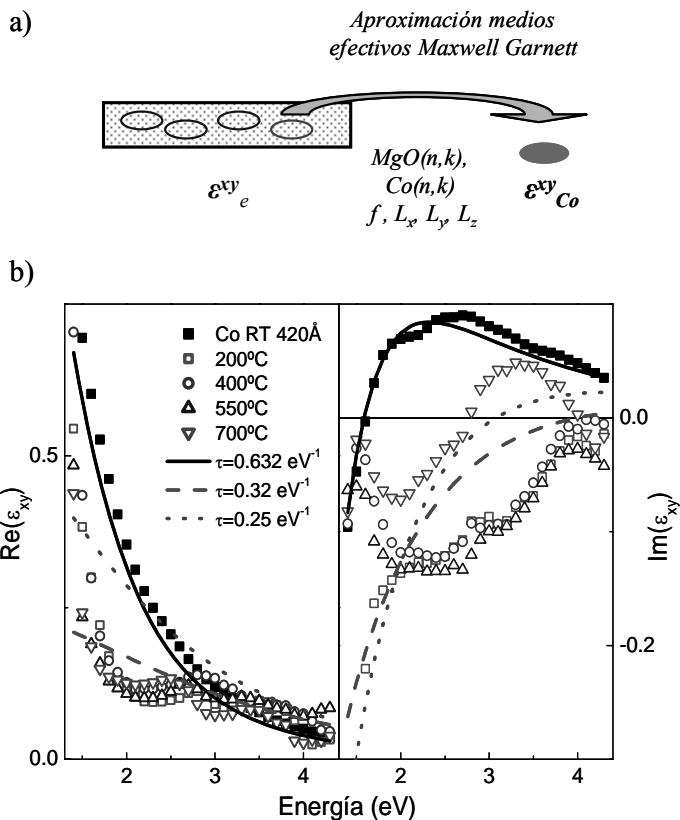


Fig. 3.2.10. a) Esquema del proceso de extracción de las constantes MO del Co que conforma las nanopaticulas mediante la aproximación de medios efectivos. b) Constantes MO del Co así obtenidas para las películas crecidas a 200, 400, 550 y 700 °C, junto con las de una capa continua de 420 Å de espesor de Co (divididas entre 2). Las líneas continua, punteada y discontinua representan las contribuciones intrabanda con  $\tau=0.632, 0.32,$  y  $0.25 \text{ eV}^{-1}$  respectivamente.

Tal y como se describe en el Apéndice I, las propiedades ópticas y MO de los metales vienen determinadas por las contribuciones intrabanda (correspondientes a los electrones de conducción) e interbanda (correspondientes a transiciones interbanda). Como allí se detalla, la contribución intrabanda puede describirse adecuadamente mediante el modelo de electrones libres de Drude. La línea continua en la Fig. 3.2.10. representa las constantes MO del Co calculadas mediante el modelo de Drude y con los parámetros obtenidos por Krinichik<sup>10,11</sup> para el Co masivo:  $\omega_p=9.74 \text{ eV}$ ,  $\omega_c=0.089 \text{ eV}$  y  $\tau=0.632 \text{ eV}^{-1}$  (ver nota al pie de página<sup>§</sup>). Como se puede comprobar, con estos parámetros se obtiene un buen acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo de Drude. Las pequeñas

<sup>§</sup> Habitualmente, las frecuencias de plasma  $\omega_p$  y de ciclotrón  $\omega_c$ , así como el inverso del tiempo de relajación  $\gamma=1/\tau$ , inicialmente expresados en  $s^{-1}$ , son multiplicados por la constante de Planck  $\hbar=6.587 \cdot 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$ , de manera que pasan a expresarse en unidades de energía (eV).



diferencias observadas pueden ser atribuidas a transiciones interbanda. Sin embargo, en sistemas de nanopartículas se puede esperar que algunos de los parámetros de Drude cambien como consecuencia de la reducida dimensionalidad de las mismas, en especial el tiempo de relajación de los electrones, que está ligado al recorrido libre medio electrónico<sup>12</sup>. El tiempo de relajación se ve reducido debido a la ruptura de la periodicidad de la red y a la colisión de los electrones con la superficie de las nanopartículas. La influencia del confinamiento en las propiedades ópticas puede ser abordado desde distintas aproximaciones clásicas o mecánico-cuánticas. Sin embargo, todas ellas conducen a la misma relación entre el tamaño de las nanopartículas y el tiempo de relajación de los electrones<sup>12,13,14</sup>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{A}{R} \quad (3.1)$$

donde  $R$  es el radio de las nanopartículas,  $A$  una constante dependiente del material y de la forma de las nanopartículas (suponiendo que  $\tau$  viene dado en  $\text{eV}^{-1}$  y el radio en nm, la constante  $A$  tiene unidades de  $\text{eV}\cdot\text{nm}$ ) y  $\tau_0$  el tiempo de relajación de los electrones en el material masivo. La dependencia  $1/R$  expresada en la ec. (3.1) simplemente refleja el cociente entre la probabilidad de dispersión por la superficie (proporcional al área de la misma  $4\pi R^2$ ) y el número de electrones (que es proporcional al volumen  $4\pi R^3/3$ ). Se espera, en definitiva, una disminución del tiempo de relajación a medida que el tamaño de las nanopartículas decrece.

Como se mostró mediante las imágenes TEM, las nanopartículas están constituidas por un núcleo cristalino y una corteza amorfa, cuyo espesor decrece a medida que aumenta la temperatura de deposición. El diámetro del núcleo cristalino de las nanopartículas [Fig. 3.2.5. b)] es aproximadamente el mismo en las películas crecidas a 200, 400 y 550 °C (en torno a 5.2 nm), siendo además muy similares entre sí las constantes MO del Co de sus nanopartículas. Por el contrario, en la película crecida a 700 °C el núcleo cristalino de las nanopartículas tiene un diámetro mayor (8.3 nm), y además las constantes MO del Co en este caso son diferentes a las anteriores. Este hecho indica que la diferencia en el tamaño del núcleo cristalino puede ser un factor determinante en las constantes MO de las nanopartículas de Co. Para comprobarlo, la línea discontinua en la Fig. 3.2.10. representa las constantes MO obtenidas mediante el modelo de Drude y los parámetros de Krinchik, únicamente disminuyendo el tiempo de relajación a 0.25  $\text{eV}^{-1}$ . Las constantes MO así calculadas son similares a las de las películas crecidas a 200, 400 y 550 °C con algunas diferencias, que pueden ser atribuidas a contribuciones interbanda afectadas por el tamaño y calidad cristalina de las nanopartículas. En particular el Co presenta una fuerte transición interbanda centrada en 0.7 eV [Ref. 15], que no es tomada en cuenta en este modelo. Considerando la dependencia expresada en la ec. (3.1) del tiempo de relajación de los electrones libres con el tamaño de las nanopartículas, y dado que el tamaño cristalino de las nanopartículas en la película crecida a 700 °C es mayor, el tiempo de relajación debe ser también mayor respecto a las anteriores. La línea punteada

en la Fig. 3.2.10. representa las constantes MO obtenidas con un tiempo de relajación de 0.32 eV. Este tiempo de relajación fue obtenido utilizando la relación del mismo con el tamaño de las nanopartículas dado por la ec. (3.1), con valores de  $\tau_0$  obtenidos del Co masivo y la constante  $A$  obtenida de la película crecida a 200 °C ( $A=6.28$  eV·nm). En definitiva, se puede comprobar que es posible reproducir la evolución de las constantes MO del Co que constituye las nanopartículas asumiendo que el tamaño del núcleo cristalino determina el tiempo de relajación de los electrones.

### 3.3. Nanopartículas de Co embebidas en AlN

Como se dijo, en este capítulo se estudian las propiedades de nanopartículas de Co embebidas en distintas matrices dieléctricas. En este sentido, tras estudiar dichas propiedades en una matriz como el MgO, con bajo índice de refracción ( $n=1.76$ ), se extiende en este apartado el estudio a nanopartículas embebidas en una matriz con alto índice de refracción como es el AlN ( $n$  en torno a 2 en el rango espectral estudiado). Al igual que en el apartado anterior, la preparación de los sistemas de nanopartículas se realizó mediante el sistema de crecimiento descrito en la sección 2.2.3.1., con la diferencia de que en este caso el recubrimiento de AlN se depositó mediante pulverización catódica reactiva, utilizando un plasma de  $N_2$  y un blanco de Al. La deposición del Co se llevó a cabo, al igual que en el apartado anterior, sobre sustratos de Si cubiertos con una capa de 1000 Å de  $Si_3N_4$  mediante pulverización catódica triodo, para lo cual se utilizó una presión de Ar de  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. En este caso se depositaron capas de 2.5 nm de Co con temperaturas de sustrato de RT, 400 y 700 °C, aplicando una tensión en el blanco de 700 V. Bajo estas condiciones se obtuvo un ritmo de crecimiento lento y controlado de 0.2 Å/s. Como se ha dicho, tras la deposición del Co las películas fueron recubiertas con una capa de AlN depositado mediante pulverización catódica reactiva. Para ello, se introdujo una presión de  $10^{-3}$  mbar de  $N_2$  en la campana para generar el plasma. La deposición se realizó a RT aplicando un potencial de 1.75 kV sobre el blanco de Al, resultando un ritmo de deposición de 0.16 Å/s. En estudios previos se utilizaron estas condiciones para obtener AlN de calidad óptima<sup>16,17</sup>, con la única excepción de que en aquellos casos la deposición se realizó a altas temperaturas. En este estudio se depositó el AlN a RT para evitar influenciar la morfología de las películas de Co durante la deposición del AlN y para no favorecer la reacción del AlN con el Co. En la Fig. 3.3.1. se esquematiza la estructura de las muestras preparadas.



Fig. 3.3.1. Esquema de los espesores nominales y temperaturas de deposición de las muestras presentadas

Para estudiar la influencia del recubrimiento de AlN en los procesos de inversión de la imanación en este sistema se obtuvieron ciclos Kerr transversal *in situ* antes y después de la deposición del AlN [Fig. 3.3.2.]. Antes de depositar el AlN (líneas continuas) se observa que la película de Co crecida a RT presenta un ciclo ferromagnético cuadrado, propio de una capa continua con la magnetización dentro del plano. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de deposición se observa que la formación de nanopartículas y la progresiva desconexión magnética de las mismas conducen a un comportamiento superparamagnético en la película crecida a 700 °C, tal y como se ha comprobado en nanopartículas de Fe depositadas a alta temperatura<sup>3</sup>. Este comportamiento es propio de sistemas de nanopartículas con dimensiones tan reducidas que la energía necesaria para voltear la imanación es comparable a la energía térmica, presentando un comportamiento similar al paramagnetismo (respuesta lineal de la imanación con el campo magnético aplicado). En el caso del Co, el volumen por debajo del cual las nanopartículas son superparamagnéticas<sup>18</sup> está en torno a 200 nm<sup>3</sup>, valor muy por encima del volumen de las nanopartículas aquí obtenidas como se verá. Para obtener una señal medible y conseguir saturar estos sistemas sería necesario disponer de un campo magnético mucho más elevado. Muy distinto es el comportamiento del sistema después de la deposición del recubrimiento de AlN (círculos en la Fig. 3.3.2.), observándose un drástico descenso de la señal magneto-óptica y la desaparición de los ciclos de histéresis.

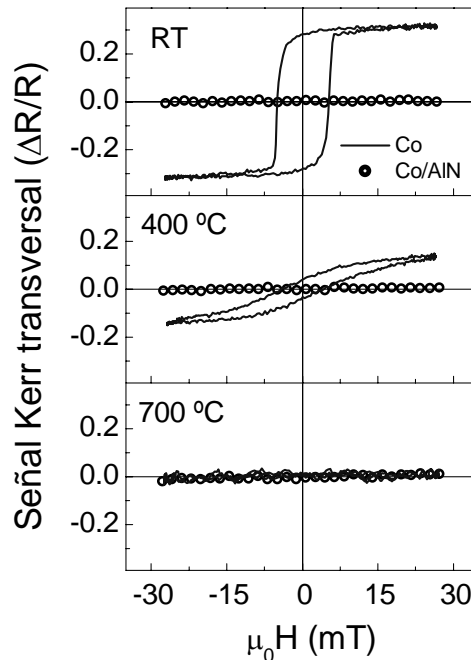


Fig. 3.3.2. Ciclos Kerr transversal de las películas crecidas a RT, 400 y 700 °C, medidos *in situ* antes (línea continua) y después (puntos) de depositar el recubrimiento de AlN.

Con el fin de esclarecer el motivo de la desaparición de la señal magnética, se obtuvieron secciones TEM transversal<sup>§</sup> [Fig. 3.3.3.] en las películas de Co depositadas a RT, 400 y 700 °C, y recubiertas por una capa de AlN<sup>19</sup>. En primer lugar se puede observar claramente una transición de crecimiento bidimensional a tridimensional en forma de nanopartículas a medida que la temperatura de deposición aumenta. El análisis más detallado mediante HRTEM de la película continua crecida a RT revela que está formada por Co<sub>2</sub>N en su fase ortorrómbica, lo cual apunta a una fuerte nitruración del Co. Del mismo modo, en las películas crecidas a 400 y 700 °C se observa la presencia de nanopartículas de Co<sub>2</sub>N. Únicamente en la película crecida a 700 °C se detecta la presencia minoritaria de Co metálico en su fase cúbica, posiblemente debido al mayor tamaño de las nanopartículas y a su mejor calidad cristalina, que impide que todo el volumen de la nanopartícula se niture. En cuanto al tamaño de las nanopartículas, en la película de Co crecida a 400 °C no se obtiene un buen contraste entre las nanopartículas y la matriz debido a la fuerte nitruración previamente mencionada, sin embargo en la película crecida a 700 °C sí se observan claramente nanopartículas con un diámetro medio de 6 nm, lo cual explica el comportamiento superparamagnético observado en los ciclos Kerr transversal.

<sup>§</sup> Las imágenes de TEM presentadas en este apartado fueron obtenidas por los Drs. J. Arbiol, F. Peiró y A. Cornet en el EME, Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona.

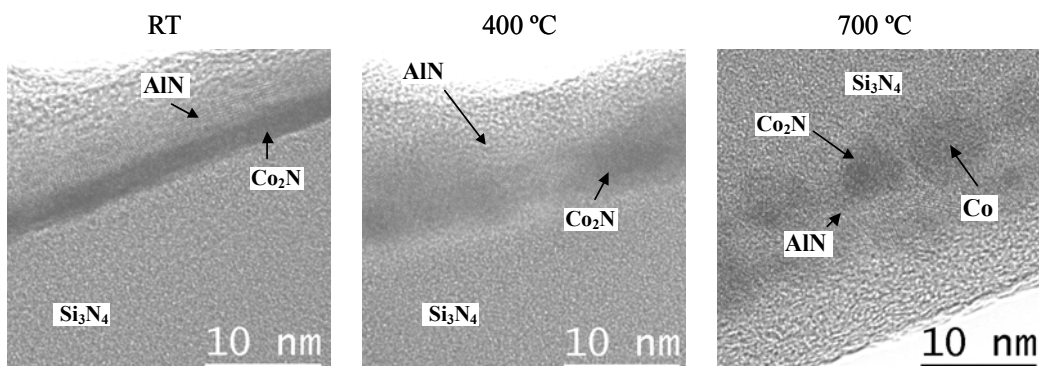


Fig. 3.3.3. Secciones TEM transversal correspondientes a las películas de Co crecidas a RT, 400 y 700 °C, y recubiertas con AlN. Se observa una fuerte nitruración del Co, apareciendo únicamente Co cristalino en la película crecida a 700 °C.

Esta acusada influencia del AlN en las propiedades de las nanopartículas de Co ha sido observada previamente<sup>16</sup>, encontrándose una reducción del tamaño magnético de las nanopartículas como consecuencia de la nitruración del Co, y la consiguiente desaparición de la señal magnética. Resulta interesante destacar que, en concordancia con lo observado mediante TEM, solamente se encontró un pequeño ciclo de histéresis polar en el caso de la película depositada a 700 °C, en la cual se detectaban trazas de Co cristalino. Este hecho posiblemente es debido al mayor tamaño de las nanopartículas y a su mejor calidad cristalina, que impide que todo el volumen de la nanopartícula se nitrure.

El análisis mediante TEM no deja dudas sobre la causa de la desaparición de la señal magnética en las películas de Co. Sin embargo, no está claro si el origen de la nitruración está en la influencia del recubrimiento de AlN depositado sobre el Co o en el proceso de preparación de dicho recubrimiento mediante pulverización catódica reactiva con plasma de N<sub>2</sub>. Para aclarar este punto se preparó una película de 3 nm de Co depositado sobre un sustrato de las mismas características a RT, a la cual se expuso a un plasma de N<sub>2</sub> durante 4 minutos, tal y como se hace para depositar el recubrimiento de AlN, pero en este caso no se aplicó tensión al cátodo de Al. Para esclarecer la influencia del plasma de N<sub>2</sub> se midieron ciclos Kerr transversal *in situ* antes y después de la aplicación del plasma de N<sub>2</sub>, como se muestra en la Fig. 3.3.4. Claramente se observa que, al igual que en los casos anteriores, desaparece totalmente la señal magnética después de la exposición, lo cual apunta directamente al plasma de N<sub>2</sub> utilizado durante la deposición del AlN por pulverización catódica reactiva, como causa de la nitruración que sufre el Co en todas las películas. Se puede por tanto concluir que el método de obtención del AlN empleado en este caso (pulverización catódica reactiva) no es adecuado ya que implica la exposición de las nanopartículas a un plasma de N<sub>2</sub> que fomenta su nitruración y la consiguiente pérdida del carácter magnético.

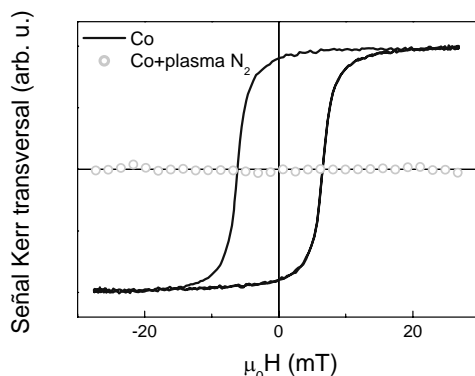


Fig. 3.3.4. Ciclos Kerr transversal medidos en una película de Co antes y después de exponerla a un plasma de N<sub>2</sub>, la señal magnética desaparece.

### 3.4. Nanopartículas de Co embebidas en ZrO<sub>2</sub>

Dado que, como se mostró, no fue posible estudiar la respuesta magneto-óptica de las nanopartículas de Co embebidas en una matriz con alto índice de refracción como es el AlN ( $n \sim 2$ ) debido a la mencionada nitruración del Co, se abordó el estudio de otra matriz dieléctricas como es el ZrO<sub>2</sub> (circonia) que cuenta con un índice de refracción también en torno a 2 en el rango espectral estudiado. Una de las ventajas de utilizar el ZrO<sub>2</sub> como matriz es que se ha comprobado que no modifica la estructura de las nanopartículas, observándose intercaras abruptas entre Co y ZrO<sub>2</sub><sup>20</sup>. Además, la técnica empleada para la preparación de estos sistemas, la ablación láser, permite alcanzar concentraciones de Co por debajo del 50 %, lo cual no fue posible mediante pulverización catódica.

Los sistemas de nanopartículas de Co con matriz de ZrO<sub>2</sub> que se estudian en este apartado fueron preparados en condiciones de ultra-alto vacío mediante ablación láser en el departamento de Física Fundamental de la Universidad de Barcelona<sup>§</sup>. Se depositaron películas compuestas por nanopartículas de Co embebidas en ZrO<sub>2</sub>, con concentraciones en volumen de Co del 20 y 45 %, tal y como se comprobó mediante microsonda. Se determinó un espesor de las capas en torno a 200 nm, siendo ambas depositadas sobre sustratos de Si. En este caso, para hacer variar la concentración de nanopartículas de Co no se varió la temperatura de deposición, como se hizo en las crecidas mediante pulverización catódica, sino que

<sup>§</sup> Las muestras fueron fabricadas y caracterizadas por los Drs. Z. Konstantinović, M. García del Muro, B. J. Hattink, M. Varela, X. Batlle y A. Labarta en el departamento de Física Fundamental de la Universidad de Barcelona.

se utilizaron blancos de ablación formados por sectores de Co y  $ZrO_2$ . Dado que la zona iluminada por el haz láser se mueve sobre toda la superficie del blanco aleatoriamente, distintas proporciones de Co y  $ZrO_2$  en la superficie del blanco conducen a distintas concentraciones de Co y  $ZrO_2$  depositadas en la muestra. Más detalles sobre el modo de crecimiento, caracterización estructural y magnética de estos sistemas pueden ser encontrados en las Refs. 20, 21 y 22.

En la Fig. 3.4.1. a) se muestra una imagen de TEM<sup>§§</sup> correspondiente a la película con concentración del 20 % de Co, donde las regiones oscuras corresponden al Co presente. Se puede apreciar que existe una distribución regular de tamaños de nanopartículas, siendo la intercara nanopartícula-matriz muy bien definida. En la Fig. 3.4.1. b) se muestra una micrografía correspondiente a una nanopartícula, en la cual se pueden apreciar la disposición de sus planos atómicos, evidenciando que las nanopartículas son cristalinas. Con respecto al tamaño de las nanopartículas, en la Fig. 3.4.1. c) se muestra un histograma que revela la distribución de tamaños de nanopartícula, que como se puede ver está centrada en  $D=2.5$  nm.

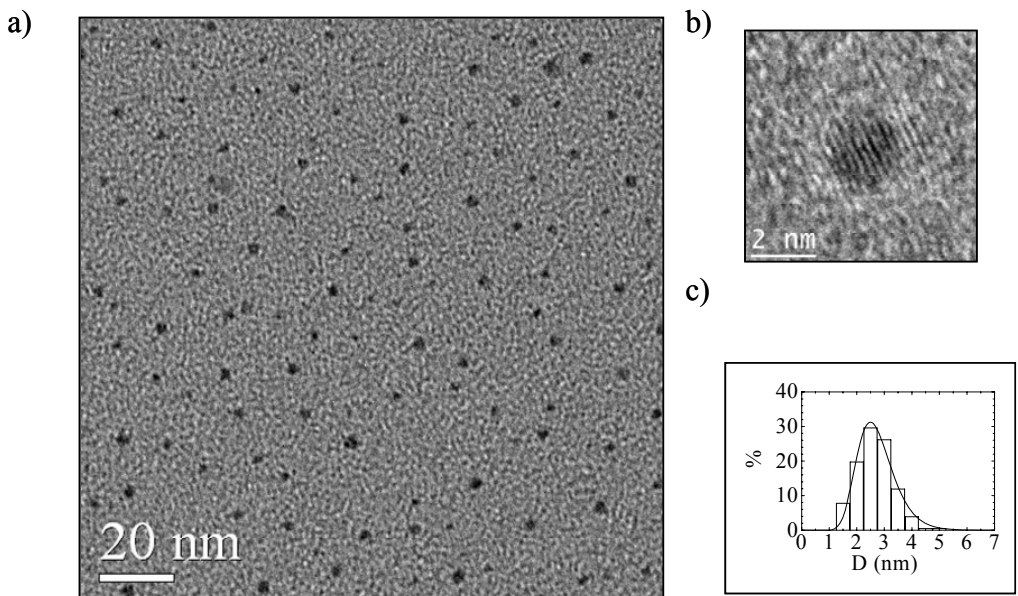


Fig. 3.4.1. a) Imagen TEM de la película de nanopartículas de Co embebidas en  $ZrO_2$  con concentración del 20 %, b) detalle de una nanopartícula y c) histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas. Ref. 20.

<sup>§§</sup> Las imágenes de TEM presentadas en este apartado fueron obtenidas por los Drs. A. Villuendas, Z. Konstantinović, M. García del Muro y J. Arbiol en la Universidad de Barcelona.

Se comprueba que el tamaño de las nanopartículas permanece prácticamente constante para concentraciones de Co por debajo del límite de percolación. En el caso de la película con 45 % de Co, las nanopartículas con tamaños en torno a 2.5 nm se empiezan a aproximar formando cadenas aleatoriamente orientadas, lo cual pone de manifiesto la proximidad del límite de percolación.

Medidas magnéticas realizadas por el grupo que suministró las muestras demuestran que las nanopartículas presentan un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, tal y como es de esperar dado el reducido tamaño de las mismas observado mediante TEM. Además, se obtuvieron ciclos Kerr polar mediante el sistema descrito en el apartado 2.4.2. Como se puede comprobar en la Fig. 3.4.2. es necesario aplicar altos campos magnéticos, de en torno a 1.6 T, para conseguir saturar los sistemas debido a su carácter superparamagnético.

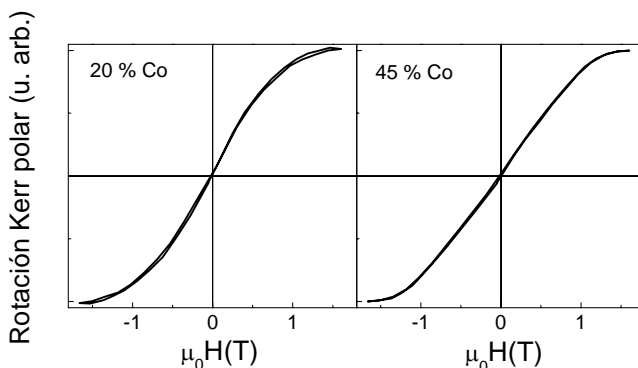


Fig. 3.4.2. Ciclos Kerr polar correspondientes a los sistemas con concentraciones del 20 y del 40 % de nanopartículas de Co.

Para estudiar detalladamente cómo afecta el tamaño de las nanopartículas y la matriz de  $ZrO_2$  a las propiedades ópticas y magneto-ópticas de los sistemas de nanopartículas se realizaron medidas de elipsometría y de espectroscopía Kerr polar. En la Fig. 3.4.3. a) se muestran las constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) de las dos películas bajo estudio, junto con aquellas correspondientes a la matriz de  $ZrO_2$  y al Co masivo, todas ellas obtenidas experimentalmente mediante elipsometría<sup>§</sup>. Como se puede ver, el índice de refracción  $n$  de las películas con 45 y 20 % de Co evoluciona hacia los valores de  $ZrO_2$ , incrementándose la intensidad y cambiando la pendiente de los espectros, todo ello acompañado de una reducción progresiva de  $k$  a medida que la concentración de Co disminuye. Para obtener las constantes MO de las películas de nanopartículas, tal y como se hizo en el apartado anterior, se midieron los espectros de rotación y elipticidad Kerr polar en el rango espectral comprendido entre 1.4 y 4.3 eV. Como se puede ver en la Fig. 3.4.3. b), la rotación

<sup>§</sup> Las medidas de elipsometría presentadas en este capítulo fueron realizadas por el doctorando en el Instituto de Óptica del CSIC, con la colaboración de la Dra. Rosalía Serna y el Prof. Gaspar Armelles.



aumenta a medida que lo hace la concentración de Co, mientras que la elipticidad presenta una evolución menos gradual.

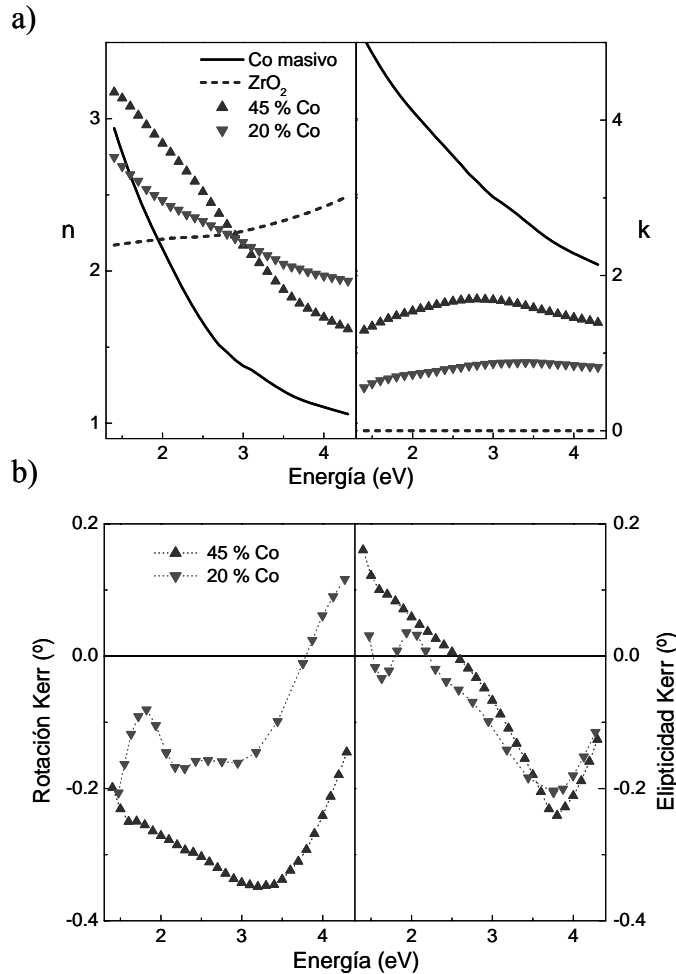


Fig. 3.4.3. a) Constantes ópticas  $n$  y  $k$  correspondientes a las películas con 20 y 45 % de Co junto con las de  $ZrO_2$  y Co masivo a modo de comparación. b) Rotación y elipticidad Kerr polar de las películas con 20 y 45 % de Co.

A partir de la rotación y elipticidad Kerr polar obtenidas experimentalmente, y teniendo en cuenta las constantes ópticas previamente presentadas, se extrajeron las constantes MO de las películas de nanopartículas de Co, del mismo modo que en apartado anterior mediante el formalismo de matrices de transferencia<sup>6</sup> descrito en el Apéndice II. Como se puede ver en la Fig. 3.4.4., a medida que se reduce la concentración de Co se observa una fuerte disminución de la parte real de las constantes MO de la película respecto a las del Co masivo, especialmente en la zona del visible e infrarrojo, llegando incluso a cambiar de signo en ambas

películas con 45 y 20 % de Co. Por el contrario, el descenso de intensidad es menos pronunciado en la parte imaginaria, registrándose también un cambio de signo en ambos casos.

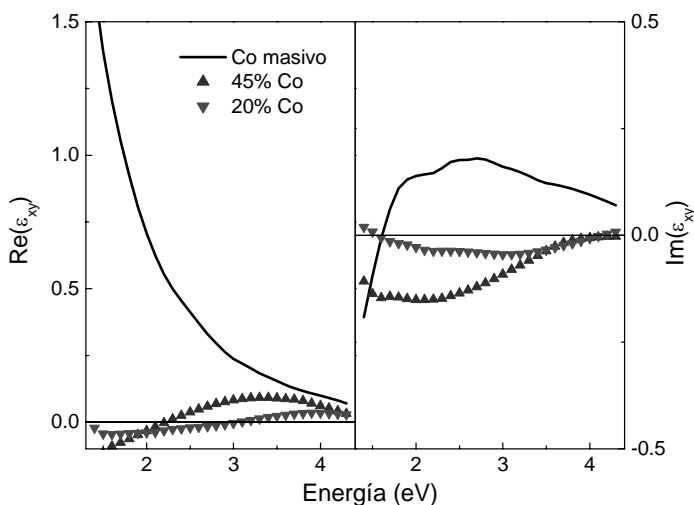


Fig. 3.4.4. Constantes MO correspondientes a las películas de nanopartículas embebidas en  $ZrO_2$  con concentraciones de Co de 20 y 45 %, junto con las de Co masivo a modo de comparación.

Del mismo modo que en el sistema de nanopartículas de Co embebidas en matriz de MgO previamente estudiado, en este caso también es posible utilizar la aproximación de medios efectivos de Maxwell Garnett para extraer las constantes ópticas y MO del Co que conforma las nanopartículas, tal y como se describe en el Apéndice III. Esto permitirá determinar si existen efectos debidos al tamaño de las nanopartículas en la respuesta óptica y MO, como los allí observados. En este caso, se consideraron las nanopartículas como esféricas, tal y como se observó por TEM. En la Fig. 3.4.5. se presentan las constantes ópticas y MO del Co que conforma las nanopartículas así obtenidas. Como se puede observar en la Fig. 3.4.5. a), las constantes ópticas del Co extraídas de las películas con 20 y 45 % de Co presentan valores muy parecidos entre sí. En cuanto a las constantes MO, se observa un fuerte descenso de la actividad MO, al igual que ocurría en las nanopartículas de Co embebidas en MgO [Fig. 3.4.5. b)]. Se puede observar que las constantes MO del Co extraídas de las películas con un 20 y un 45 % de Co son muy similares entre sí.

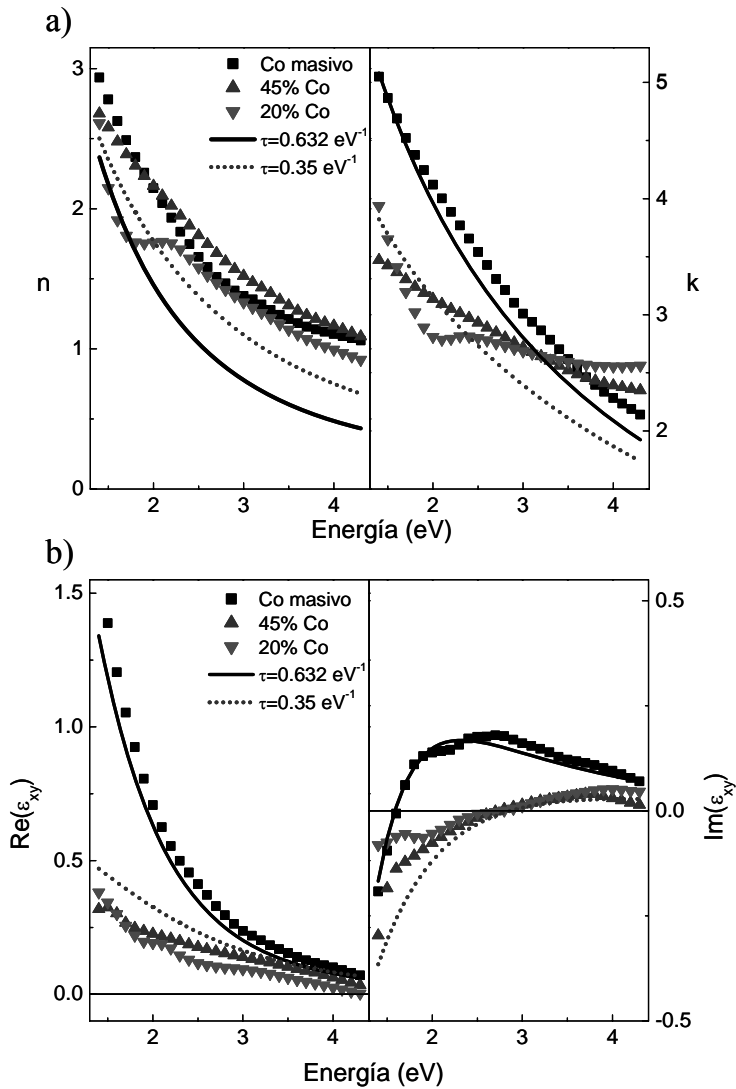


Fig. 3.4.5. a) Constantes ópticas y b) MO del Co extraídas de las mismas de las capas de nanopartículas embebidas en  $\text{ZrO}_2$  con concentraciones de 20 y 45, junto con las de Co masivo a modo de comparación. Mediante líneas se presentan los valores calculados usando el modelo de electrones libres de Drude y con tiempos de relajación de los electrones de  $\tau = 0.632 \text{ eV}^{-1}$  (continua) y  $\tau = 0.35 \text{ eV}^{-1}$  (punteada).

Dado que las nanopartículas presentan un diámetro medio en torno a 2.5 nm en ambas películas, es de esperar que el observado descenso de la actividad MO esté relacionado con la reducida dimensionalidad de las nanopartículas, tal y como se observó en las nanopartículas de Co embebidas en MgO. Para reproducir la dependencia de la respuesta óptica y MO con el tamaño de las nanopartículas se

utilizará el modelo de Drude, tal y como se hizo en el apartado anterior. En este caso, se analiza la evolución de las constantes ópticas y magneto-ópticas, lo cual permite valorar la validez del modelo de Drude en todas las componentes del tensor dieléctrico. En las Figs. 3.4.5. a) y b), junto con los datos experimentales, se muestra mediante líneas continuas las constantes ópticas y MO calculadas mediante el modelo de Drude y teniendo en cuenta los parámetros obtenidos para Co policristalino por Krinchik<sup>10</sup>. Como se mostró, se obtiene un buen acuerdo en las constantes MO, mientras que se encuentran algunas diferencias en las constantes ópticas, especialmente en el índice de refracción  $n$ , debido a contribuciones interbanda que no se consideran en este modelo.

Como se dijo, a medida que disminuye el tamaño de las nanopartículas se espera un descenso en el tiempo de relajación de los electrones libres dentro de ellas. Como se ha mostrado, las constantes ópticas y MO del Co de las películas con 45 y 20 % de Co son muy similares entre sí, a pesar de que la película con 45 % de Co está cercana al umbral de precolación, debido a que el tamaño de las nanopartículas es muy similar en ambas películas tal y como se comprobó mediante TEM. Para calcular adecuadamente el tensor dieléctrico mediante el modelo de Drude en estas películas es necesario disminuir el tiempo de relajación de los electrones hasta  $\tau=0.35 \text{ eV}^{-1}$  [líneas punteadas en las Figs. 3.4.5. a) y b)]. Como se puede ver, se obtienen un buen acuerdo entre las constantes MO calculadas y los datos experimentales, mientras que algunas diferencias aparecen en las componentes ópticas. La relación de los tiempos de relajación de los electrones libres en función del tamaño de las nanopartículas, descrita mediante la ec. (3.1), conduce en este caso a un valor de la constante  $A=1.6 \text{ nm}\cdot\text{eV}$ , menor que el encontrado en el caso de nanopartículas de Co embebidas en MgO ( $A=6.28 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ ). En trabajos previos se ha mostrado cómo la diferente morfología de la intercara matriz-nanopartícula puede inducir cambios en la constante  $A$  [Ref. 23]. Una mayor constante  $A$  significa una dependencia más acusada del tiempo de relajación con el tamaño de las nanopartículas, lo cual puede ser atribuido a la presencia de la corteza de óxido que se observó en torno a las nanopartículas de Co embebidas en MgO.

Los resultados presentados sugieren que las constantes MO del Co policristalino y de las películas de nanopartículas pueden ser descritas muy aproximadamente utilizando el modelo de Drude, sin considerar las contribuciones interbanda, simplemente variando el tiempo de relajación de los electrones en función del tamaño de las nanopartículas. En el caso de Co en las fases *fcc* (cúbico centrado en las caras) y *hcp* (empaquetamiento hexagonal compacto) descritas por Weller *et al.*<sup>24</sup>, se observan pequeñas diferencias entre las constantes MO de ambas fases y las de Co policristalino, lo cual sugiere que, en lo que concierne a las constantes MO, la principal contribución es debida a contribuciones intrabanda. Por el contrario, en la bibliografía<sup>25</sup> se encuentran diferencias significativas entre las constantes ópticas del Co policristalino y del monocristalino, apareciendo una fuerte transición en el Co monocristalino centrada en 0.7 eV [Ref. 15], que no aparece en el Co policristalino. Además existen diferencias entre las constantes

ópticas del Co policristalino y las calculadas mediante el modelo de Drude [Fig. 3.4.5. a)], especialmente en el índice de refracción  $n$ . Estas diferencias pueden ser atribuidas a contribuciones interbanda que no se están considerando en este caso, y que se ha comprobado que son más importantes precisamente en el índice de refracción<sup>26</sup>. Todas estas evidencias apuntan a que, aunque la contribución intrabanda es la más importante también en las constantes ópticas, la contribución interbanda es más evidente en este caso, sobre todo en sistemas con alta calidad cristalina.

### 3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha abordado el estudio de nanopartículas de Co embebidas en tres matrices dieléctricas diferentes, como son el AlN, el MgO y el ZrO<sub>2</sub>. En las nanopartículas de Co embebidas en MgO se detecta la presencia de una corteza amorfa, mientras que en el caso de nanopartículas de Co embebidas en ZrO<sub>2</sub> se encuentra una intercara nanopartícula-matriz abrupta. En ambos sistemas se observa que, en lo que a la actividad magneto-óptica del Co respecta, puede ser adecuadamente descrita considerando únicamente las contribuciones intrabanda mediante un modelo de electrones libres de Drude. Se observa un descenso del tiempo de relajación de los electrones libres en el interior de las nanopartículas directamente relacionado con el tamaño de las mismas, que se pone de manifiesto en una reducción de la actividad magneto-óptica. Además, se encuentran diferencias en la dependencia del tiempo de relajación de los electrones con el tamaño de las nanopartículas dependiendo de la matriz utilizada. En el caso de las nanopartículas de Co embebidas en MgO se observa una dependencia más acusada atribuida a la presencia de la previamente mencionada corteza amorfa.

Por último se comprueba que el método utilizado para obtener el recubrimiento de AlN (pulverización catódica reactiva mediante un plasma de N<sub>2</sub>) no es adecuado, ya que se observa una fuerte nitruración del Co provocada por el plasma de N<sub>2</sub>. Como consecuencia, se observa la desaparición del carácter magnético y de la actividad magneto-óptica en el Co.

### 3.6. Referencias

- <sup>1</sup> C. Martínez Boubeta, E. Navarro, A. Cebollada, F. Briones, F. Peiró and A. Cornet, “*Epitaxial Fe/MgO heterostructures on GaAs(0 0 1)*”, J. Cryst. Growth **226**, 223 (2001).
- <sup>2</sup> F. Cebollada, A. Hernando-Mañeru, A. Hernando, C. Martínez-Boubeta, A. Cebollada, and J. M. González, “*Anisotropy, hysteresis, and morphology of self-patterned epitaxial Fe/MgO/GaAs films*”, Phys. Rev. B. **66**, 174410 (2002).
- <sup>3</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, “*Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization*”, Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004).
- <sup>4</sup> C. Clavero, Y. Huttel, A. Cebollada, G. Armelles, J. Arbiol, F. Peiró and A. Cornet, “*Size effects in the magneto-optical response of Co nanoparticles*”, Phys. Rev. B, **72**, 024441 (2005).
- <sup>5</sup> C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, Y. Huttel, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, and C. Domínguez, “*Magnetism and magneto-optics of Co nanoparticles embedded in dielectric and metallic matrices*”, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5838**, 266 (2005).
- <sup>6</sup> M. Schubert, “*Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems*”, Phys. Rev. B **53**, 4265 (1996).
- <sup>7</sup> J. C. Maxwell Garnett, “*Colours in metal glasses and in metallic films*”, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **203**, 385 (1904).
- <sup>8</sup> O. Levy and D. Stroud, “*Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers*”, Phys. Rev. B **56**, 8035 (1997).
- <sup>9</sup> J. L. Menéndez, B. Bescós, G. Armelles, R. Serna, J. Gonzalo, R. Doole, A. K. Petford-Long, and M. I. Alonso, “*Optical and magneto-optical properties of Fe nanoparticles*”, Phys. Rev. B **65**, 205413 (2002).
- <sup>10</sup> G. S. Krinchik, “*Ferromagnetic Hall Effect at Optical Frequencies and Inner Effective Magnetic Field of Ferromagnetic Metals*”, J. Appl. Phys. **35**, 1089 (1964).
- <sup>11</sup> R. Carey, B. W. J. Thomas, “*The theory of the Voigt effect in ferromagnetic materials*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 2362 (1974).
- <sup>12</sup> U. Kreibig, M. Vollmer, “*Optical Properties of Metal Clusters*”, Springer, Berlin, 1995.
- <sup>13</sup> N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, A. Nakamura, “*Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles*”, Chem. Phys. **251**, 215 (2000).
- <sup>14</sup> S. Norrman, T. Andersson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, “*Optical properties of discontinuous gold films*”, Phys. Rev. B **18**, 674 (1978).
- <sup>15</sup> G. Y. Guo, and H. Ebert, “*Theoretical investigation of the orientation dependence of the magneto-optical Kerr effect in Co*”, Phys. Rev. B **50**, R10377 (1994).
- <sup>16</sup> Y. Huttel, H. Gómez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, E. Navarro, M. Ciria, L. Benito, J. I. Arnaudas and A. J. Kellock, “*Cobalt nano-particles deposited and embedded in AlN: magnetic, magneto-optical and morphological properties*”, J. Appl. Phys. **96**, 1666 (2004).
- <sup>17</sup> Y. Huttel, H. Gómez, A. Cebollada, G. Armelles, M.I. Alonso, “*Epitaxial growth of AlN on sapphire (0 0 0 1) by sputtering: a structural, morphological and optical study*”, J. Cryst. Growth **242**, 116 (2002).
- <sup>18</sup> B. D. Cullity, “*Introduction to magnetic materials*”, Addison-Wesley publishing company, London (1972).

- <sup>19</sup> J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles and Y. Huttel, “*Capping layers-induced structural and compositional modifications of Co nanoparticles ultrathin films*”, Appl. Phys. Lett. **86**, 032510 (2005).
- <sup>20</sup> B. J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinovic, X. Batlle, A. Labarta and M. Varela, “*Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO<sub>2</sub> granular thin films*”, Phys. Rev. B **73**, 045418 (2006).
- <sup>21</sup> Z. Konstantinovic, M. García del Muro, B. J. Hattink, M. Varela, X. Batlle and A. Labarta, “*Structural and magnetic properties of granular CO-ZrO<sub>2</sub> films*”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **877E**, S6.24.1.
- <sup>22</sup> C. Clavero, B. Sepúlveda, G. Armelles, Z. Konstantinović, M. García del Muro, A. Labarta, and X Batlle. “*Size mediated control of the optical and magneto-optical properties of Co nanoparticles in ZrO<sub>2</sub>*”. J. Appl. Phys. **100**, 074320 (2006).
- <sup>23</sup> U. Kreibig and L. Genzel, “*Optical absorption of small metallic particles*”, Surf. Sci. **156**, 678 (1985).
- <sup>24</sup> D. Weller, G. R. Harp, R. G. C. Farrow, A. Cebollada, and J. Sticht, “*Optical and magneto-optical properties of Fe nanoparticles*”, Phys. Rev. Lett. **72**, 2097 (1994).
- <sup>25</sup> J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch, “*Physic Daten*” 18-1 (1981).
- <sup>26</sup> A. Delin, S. Auluck, O. Eriksson, B. Johansson, and J. M. Wills, “*Calculated magneto-optical properties of cubic and tetragonal Fe, Co, and Ni*”, Phys. Rev. B **60**,14105 (1999).





# Capítulo 4

## Efectos de matriz y de morfología en nanopartículas de Co embebidas en matriz metálica

<b>4.1. Introducción .....</b>	<b>107</b>
<b>4.2. Nanopartículas de Co auto-ensambladas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) con matriz de Al, Au y Pt.....</b>	<b>108</b>
4.2.1. Sistema Co / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	108
4.2.2. Efectos de la temperatura de deposición del Co y del grado de polarizabilidad de la matriz .....	116
4.2.2.1. <i>Morfología: formación de nanopartículas</i> .....	117
4.2.2.2. <i>Anisotropía magnética</i> .....	121
4.2.2.3. <i>Efectos de la nanoestructuración y de matriz en la actividad magneto-óptica</i> .....	125
<b>4.3. Nanopartículas de Co auto-organizadas sobre Au(111) y embebidas en Au .</b>	<b>133</b>
4.3.2. Obtención de la superficie Au(111) .....	136
4.3.3. Anisotropía magnética.....	143
4.3.4. Actividad magneto-óptica .....	146
<b>4.4. Conclusiones .....</b>	<b>149</b>
<b>4.5. Referencias .....</b>	<b>149</b>



## 4.1. Introducción

Mediante la utilización de distintas matrices metálicas se puede conseguir variar las propiedades tanto magnéticas como ópticas y magneto-ópticas de sistemas formados por nanopartículas magnéticas. En matrices metálicas de determinados elementos no magnéticos como Pt y Pd, y con menor intensidad en el Au, se ha observado la polarización de las capas atómicas más próximas a las nanopartículas magnéticas<sup>1</sup> debido a la hibridación de los orbitales  $5d$  de las matrices con los orbitales  $3d$  de los metales ferromagnéticos<sup>2,3</sup>. La polarización de la matriz promueve el acoplo magnético de las nanopartículas mediante canje magnético<sup>4</sup> y provoca un aumento de la actividad magneto-óptica global del sistema. Por otro lado, el empleo de matrices con diferentes tensores dieléctricos modifica las condiciones de confinamiento de los electrones en el interior de las nanopartículas y en consecuencia hacer variar la respuesta óptica y magneto-óptica de los sistemas.

En este capítulo se analiza cómo influye la utilización de tres matrices como son Al, Au, y Pt, con diferentes grados de polarizabilidad magnética y distintos tensores dieléctricos, en las propiedades de sistemas de nanopartículas de Co. Para la obtención de las nanopartículas en este capítulo se utilizan dos modos de crecimiento. En la primera parte del capítulo las nanopartículas se preparan mediante auto-ensamblado de Co sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , mientras que en la segunda parte se realiza una aproximación a la auto-organización mediante la preparación de la superficie reconstruida del Au(111).

## 4.2. Nanopartículas de Co auto-ensambladas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) con matriz de Al, Au y Pt

Para estudiar las propiedades de las nanopartículas de Co depositadas sobre sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), en primer lugar resulta necesario conocer las peculiaridades del sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Para ello, al principio de este apartado se presenta un estudio del crecimiento y del origen de la anisotropía magnética del sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) crecido en forma de película delgada a RT. A continuación se estudiará la dependencia de la morfología de las nanopartículas con la temperatura de deposición y la influencia de las diferentes matrices metálicas de Al, Au y Pt en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas del sistema.

### 4.2.1. Sistema Co / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)

El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) presenta una estructura cristalina romboédrica, aunque es habitual describirlo en términos de los índices hexagonales de Miller-Bravais. La cara (0001) del mismo ofrece una superficie hexagonal adecuada para el crecimiento de Co en su fase hexagonal *hcp*. En este estudio se utilizaron sustratos comerciales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) cuya superficie no está perfectamente alineada con la cara (0001), lo cual provoca la presencia de escalones de altura atómica en la superficie. En la Fig. 4.2.1. a) se presenta un diagrama polar mostrando un barrido asimétrico en  $\Phi$  (ángulo de rotación dentro del plano de la muestra) de XRD, en el cual se pueden ver claramente las reflexiones asimétricas provenientes de los planos (11 $\bar{2}$ 3), ( $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 3) y ( $\bar{2}$ 113) del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). Estos planos contienen las tres direcciones principales hexagonales dentro del plano [11 $\bar{2}$ 0], [ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] y [ $\bar{2}$ 110], de manera que la posición en  $\Phi$  de los planos revela la orientación de dichas direcciones, y por tanto de la red de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se puede ver, las direcciones principales se encuentran aproximadamente en  $\Phi=0, 60$  y  $120^\circ$ . Sin embargo, es interesante conocer cómo se encuentran orientados los escalones atómicos, previamente mencionados, con respecto a las direcciones cristalográficas del sustrato. Para ello se midió la desorientación del sustrato (miscut) o ángulo entre la superficie y los planos atómicos del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) en función de la dirección dentro del plano, dada por el ángulo  $\Phi$ . La dirección en la cual se encuentre mayor desorientación del sustrato corresponderá a la dirección perpendicular al borde de los escalones y por tanto a la dirección de corte del sustrato, tal y como se esquematiza en la Fig. 4.2.1. b), mientras que en la dirección paralela al borde de los escalones la desorientación debe ser nula.

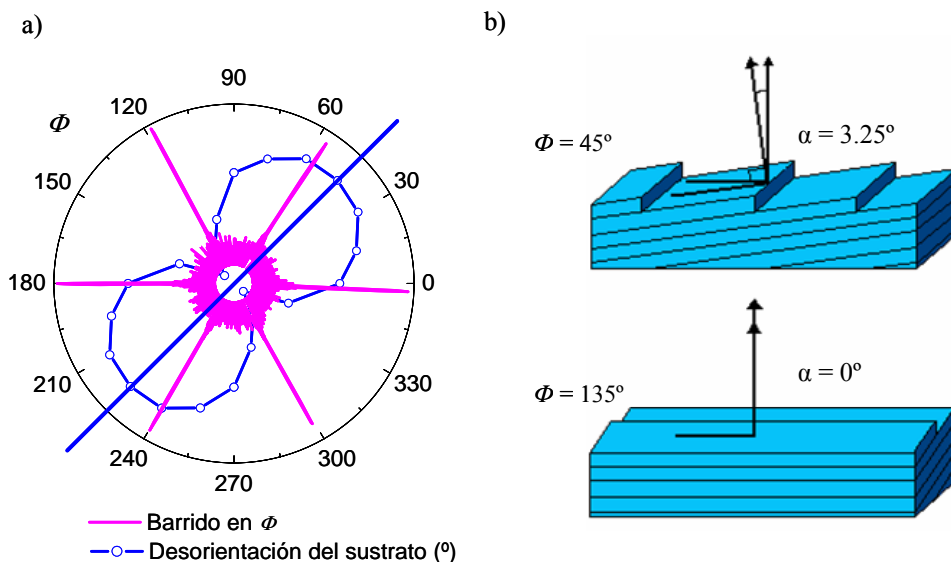
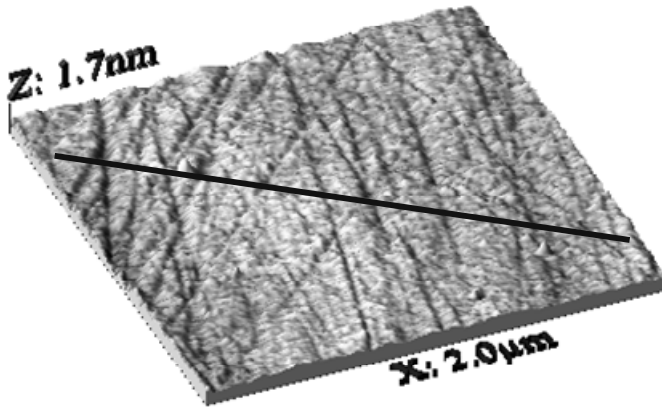


Fig. 4.2.1. a) Diagrama polar representando la posición en  $\Phi$  de las direcciones principales hexagonales dentro del plano  $[11\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  y  $[\bar{2}110]$  del  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , junto con desorientación del sustrato en función de la dirección dentro del plano. La dirección de corte del sustrato se representa mediante una línea continua azul. b) Esquemas correspondientes a las direcciones del sustrato que presentan desorientación máxima ( $3.25^\circ$ ) y nula, perpendicular y paralela al borde de los escalones respectivamente.

Como se puede ver en la Fig. 4.2.1. a), la dirección en la cual se detecta un valor máximo de la desorientación del sustrato de  $3.25^\circ$  se sitúa en  $\Phi = 45^\circ$  (línea continua). Esta dirección no coincide con ninguna de las direcciones cristalográficas principales del  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  previamente descritas, concretamente forma un ángulo en torno a  $15^\circ$  con la más cercana. Este hecho provoca que el borde de los escalones monoatómicos no esté orientado en una dirección única sino que existen varias contribuciones, tal y como se puede ver en la imagen de AFM<sup>§</sup> de la superficie de un sustrato  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  presentada en la Fig. 4.2.2, en la cual la dirección de corte es representada, igual que en la Fig. 4.2.1., por una línea continua.

<sup>§</sup> Las imágenes de AFM mostradas en este capítulo fueron obtenidas por el Dr. José Miguel García-Martín en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC).



*Fig. 4.2.2. Imagen de AFM de la superficie de un sustrato de  $Al_2O_3(0001)$ , se puede apreciar la presencia de varias direcciones preferentes de los bordes de los escalones. La línea indica la dirección de corte.*

Para investigar tanto la calidad cristalina como la epitaxia del Co crecido sobre  $Al_2O_3(0001)$  se preparó una película de 25 nm de Co, un espesor suficiente para detectar las reflexiones tanto simétricas como asimétricas mediante XRD. La deposición se realizó con el sustrato a RT, para facilitar un crecimiento en forma de película continua. Mediante el análisis de XRD se comprueba que el Co crece en su fase hexagonal. A partir de las posiciones angulares de la reflexión simétrica  $Co(0002)$  y asimétrica  $Co(11\bar{2}2)$  se calculan unos parámetros de red hexagonales dentro y fuera del plano de  $a = 2.51 \text{ \AA}$  y  $c = 4.07 \text{ \AA}$  respectivamente, valores muy similares a los encontrados en la fase *hcp* del Co en volumen con una discrepancia menor al 0.3 %. Es interesante resaltar que el parámetro de red dentro del plano es igual en todas las direcciones medidas, lo cual descarta la existencia de tensión diferencial a lo largo de las distintas direcciones de la red cristalina del Co. En cuanto a la relación epitaxial del Co con el sustrato de  $Al_2O_3(0001)$ , en la Fig. 4.2.3. se muestra un diagrama polar representando la posición en  $\Phi$  de los planos  $(11\bar{2}3)$ ,  $(\bar{1}2\bar{1}3)$  y  $(\bar{2}113)$  del  $Al_2O_3(0001)$  previamente presentados junto con la posición encontrada para los planos  $(11\bar{2}2)$ ,  $(\bar{1}2\bar{1}2)$  y  $(\bar{2}112)$  correspondientes al Co. Como se puede ver los resultados indican que la red cristalina del Co está girada  $30^\circ$  respecto a la del sustrato  $Al_2O_3(0001)$ , presentando una relación epitaxial dada por  $[10\bar{1}0](0001)Co//[11\bar{2}0](0001)Al_2O_3$ . En este caso también se muestra la dirección de corte del sustrato mediante una línea continua, que como se puede ver tampoco coincide con ninguna dirección principal del Co.

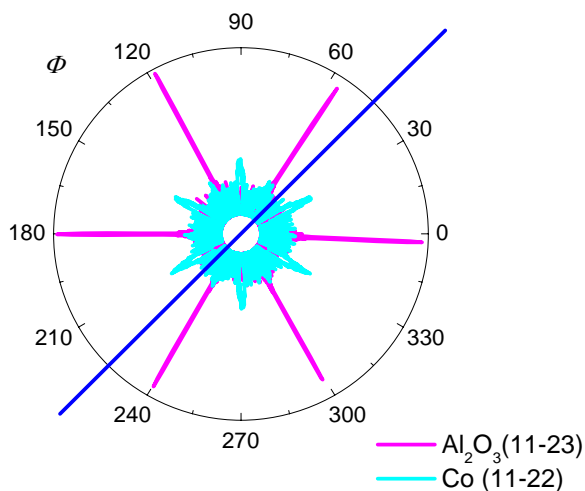


Fig. 4.2.3. Diagrama polar representando la posición en  $\Phi$  de las direcciones principales hexagonales dentro del plano del  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}1\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  y  $[\bar{2}110]$ , junto con las mismas del Co. Se comprueba que existe una rotación de  $30^\circ$  entre ambas redes cristalinas. La línea azul indica la dirección de corte del sustrato.

Con el fin de estudiar las anisotropías magnéticas y los procesos de inversión de imanación en el sistema, se midieron ciclos Kerr transversal *in situ* de las películas de Co para diferentes espesores de Co y aplicando el campo magnético en diferentes direcciones dentro del plano de la película. En trabajos previos se ha comprobado cómo la presencia de escalones atómicos en el sustrato induce una anisotropía magnética uniaxial en la película ferromagnética depositada sobre él. Este efecto ha sido observado en los sistemas Fe/W(100)<sup>5,6</sup>, Co/Cu(100)<sup>7,8,9</sup>, Fe/Ag(100)<sup>10</sup> y Co/Au(322)<sup>11</sup>, con la particularidad de que en el primer caso la anisotropía uniaxial aparece en la dirección perpendicular al borde de los escalones mientras que en el resto de sistemas aparece en la dirección paralela a los mismos. Como se verá, estos autores apuntan como causa de la anisotropía la ruptura de la periodicidad cristalina de la red y la presencia de tensión en los bordes de los escalones. En el caso del sistema Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0001) se comprueba que aparece una anisotropía uniaxial con el eje de fácil imanación situado perpendicular al borde de los escalones, del mismo modo que ocurría en el sistema Fe/W(100). En la Fig. 4.2.4. a) se muestran ciclos Kerr transversal medidos con el campo magnético aplicado en varias direcciones dentro del plano correspondientes a una película de Co de 25 nm de espesor.

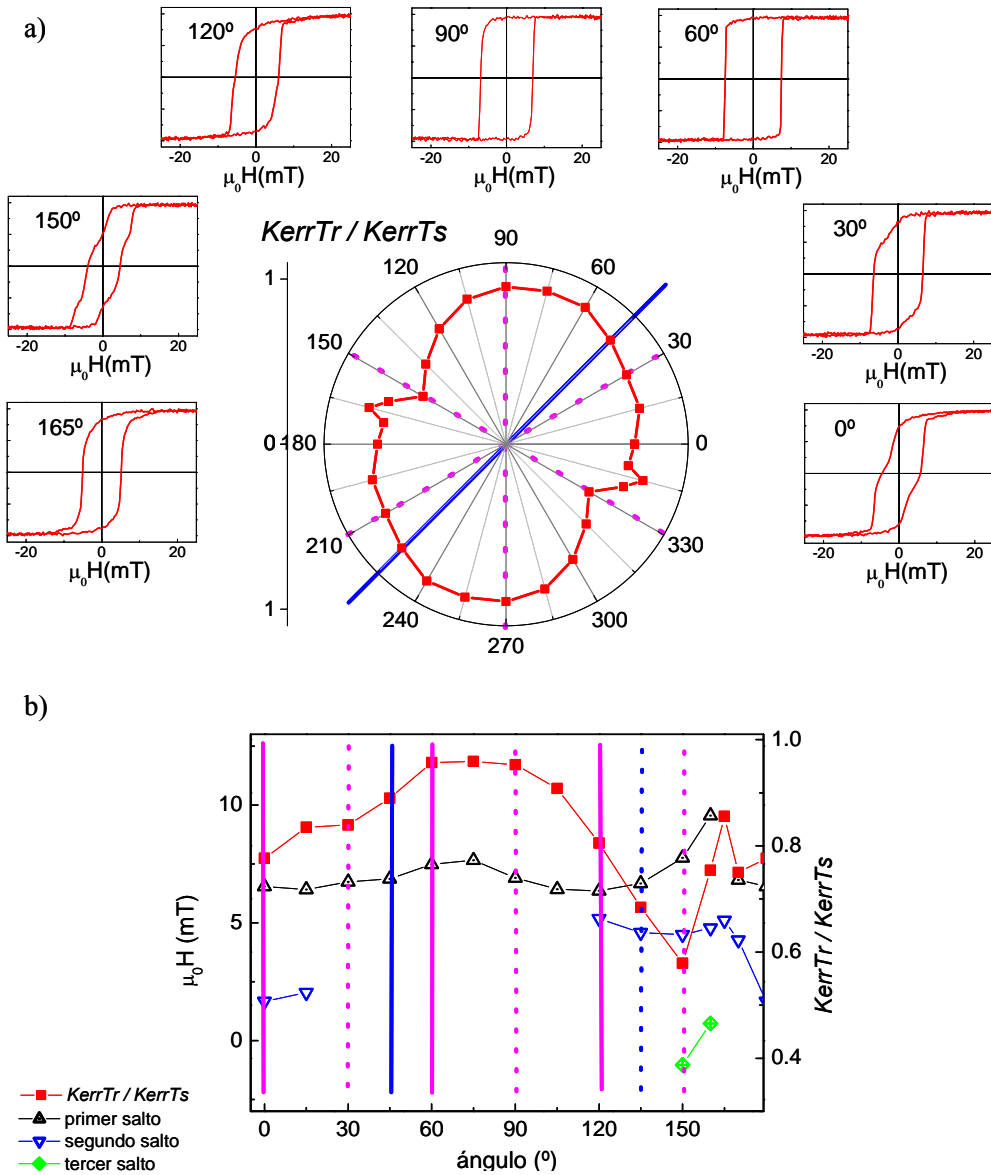


Fig. 4.2.4. a) Ciclos Kerr transversal con el campo magnético aplicado a lo largo de varias direcciones en una película de 25 nm de espesor. En el centro se muestra un diagrama polar mostrando  $KerrTr/KerrTs$  en función del ángulo del campo aplicado. La línea azul representa la dirección de corte del sustrato mientras que las líneas punteadas magenta representan las direcciones cristalográficas del Co. b) Representación de  $KerrTr/KerrTs$  y de los campos a los cuales ocurren los saltos en los ciclos transversales en función del ángulo del campo aplicado. Los ejes fáciles se representan mediante líneas verticales continuas y los difíciles mediante líneas discontinuas (azules para la anisotropía uniaxial de las terrazas y magenta para la anisotropía hexagonal del Co).



Como se puede ver, dependiendo del ángulo en el cual se aplica el campo se observan distintos procesos de inversión de la imanación. Por ejemplo, en el ciclo medido con campo aplicado a  $90^\circ$  se observa un único salto de la imanación, en el ciclo medido con campo a  $0^\circ$  se observan dos saltos y por último en el ciclo medido con campo a  $150^\circ$  se observan hasta tres saltos de la imanación. En el centro de la Fig. 4.2.4. a) se presenta un diagrama polar mostrando la señal Kerr transversal en remanencia  $KerrTr$  (cuando el campo aplicado es 0) normalizada con la señal Kerr cuando el campo aplicado es suficiente para saturar la muestra  $KerrTs$ . Además, se señala mediante una línea continua la dirección de corte del sustrato y mediante tres líneas punteadas las direcciones cristalográficas del Co obtenidas por XRD. Como se comprobó mediante AFM [Fig. 4.2.2.] los escalones atómicos no se alinean en una única dirección en el sustrato, sino que existen varias direcciones preferentes. Este hecho ocasiona que la anisotropía uniaxial derivada de las terrazas no tenga una dirección única, sino que sea la composición de varias orientaciones. Teniendo en cuenta, por un lado, que la orientación promedio de los bordes de las terrazas debe ser perpendicular a la línea de corte del sustrato, y por otro lado, que el eje de fácil imanación es perpendicular al borde de las mismas, se deduce que el eje de fácil imanación promedio debido a las terrazas es paralelo a la línea de corte del sustrato, situada a  $45^\circ$  en la figura. Sin embargo a esta componente se superpone la anisotropía hexagonal del Co dentro del plano perpendicular a  $c$ , que se espera que sea menor debido a la mayor simetría de la estructura hexagonal. De hecho, habitualmente en la literatura se supone isótropo el plano perpendicular al eje  $c$  en el Co<sup>12,13</sup>. La composición de estas dos anisotropías origina la aparición de varios saltos en los ciclos transversales mostrados en la Fig. 4.2.4 a), así como la asimetría del diagrama polar de  $KerrTr/KerrTs$ .

Para estudiar con más detalle la anisotropía del sistema, en la Fig. 4.2.4. b) se muestra el valor de  $KerrTr/KerrTs$  junto con los valores del campo a los cuales se producen los saltos en los ciclos transversales previamente citados, ambos en función de la dirección del campo magnético aplicado dentro del plano. La configuración más probable es la que se representa, en la cual los ejes cristalográficos del Co coinciden con direcciones de difícil imanación dentro del plano. En la figura se representan los ejes de fácil imanación mediante líneas verticales continuas y los ejes difíciles mediante líneas punteadas (en azul las correspondientes a la anisotropía uniaxial de las terrazas y en magenta las originadas por la anisotropía hexagonal del Co). La proximidad del eje de fácil imanación de las terrazas con uno de los ejes fáciles hexagonales situados en  $45^\circ$  y  $60^\circ$  respectivamente origina que el valor de  $KerrTr/KerrTs$  sea máximo en esta zona y que los ciclos presenten un único salto. Por el contrario, la proximidad de dos ejes difíciles situados en  $135^\circ$  y  $150^\circ$  son el origen de la aparición de varios saltos en los ciclos transversales y del valor mínimo de  $KerrTr/KerrTs$ .

Complementariamente se estudió cómo evoluciona la anisotropía magnética con el espesor de Co para confirmar su origen. En la Fig. 4.2.5. a) se muestran los

ciclos de histéresis Kerr transversal medidos *in situ* a lo largo de los ejes fácil (línea punteada) y difícil (línea continua), en películas de Co con espesores entre 1.2 y 25 nm (no se obtuvo señal magneto-óptica medible para espesores inferiores a 1.2 nm debido al límite de detección del sistema experimental). Como se puede ver, en todos los casos se consigue saturar las películas de Co, observándose un aumento de la señal Kerr transversal en saturación a medida que aumenta el espesor de las mismas.

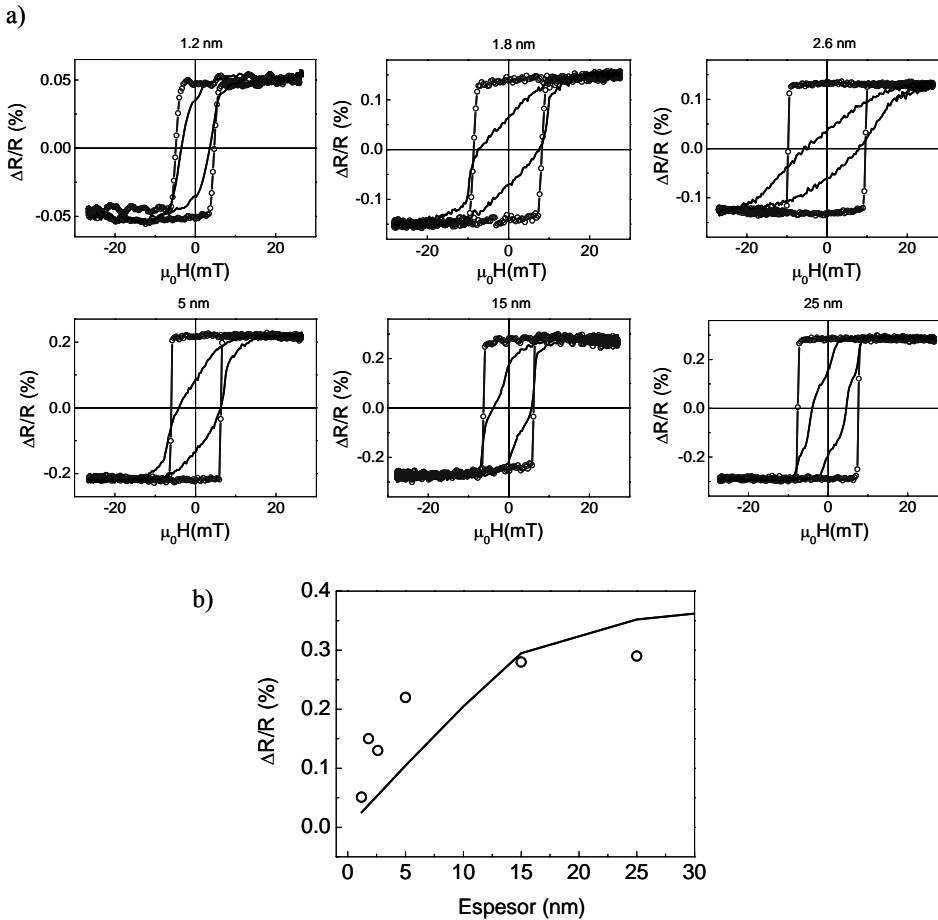


Fig. 4.2.5. a) Ciclos Kerr transversal medidos *in situ* a lo largo del eje fácil (puntos) y difícil (línea continua) en las películas de Co con espesores de 1.2, 1.8, 2.6, 5, 15 y 25 nm. b) Evolución de la señal Kerr transversal  $\Delta R/R$  en saturación en función del espesor. La línea continua representa la evolución teórica.

En la Fig. 4.2.5. b) se representa la evolución de la señal Kerr transversal en saturación en función del espesor de las películas. En la misma figura, mediante una línea continua, se muestra esta evolución calculada utilizando el formalismo de matrices de transferencia presentado en el Apéndice II, considerando las

constantes magneto-ópticas del Co obtenidas mediante espectroscopía Kerr polar, tal y como se describirá en el apartado 4.2.2.3, y suponiendo crecimiento bidimensional. Como se puede ver, tanto en los resultados experimentales como en las simulaciones se observa un fuerte aumento de la señal Kerr transversal para espesores entre 1.2 y 15 nm, experimentando un crecimiento más paulatino para espesores mayores a medida que se aproximan al espesor de saturación, que en este sistema se alcanza en torno a 70 nm.

La constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$  puede ser estimada a partir de los ciclos de histéresis saturados a lo largo de las direcciones de difícil imanación, de modo análogo a como se calcula la constante de anisotropía uniaxial en el modelo de Stoner-Wohlfarth<sup>14</sup>. En los ciclos mostrados en la Fig. 4.2.5. a) se observa que los campos coercitivo y de saturación son máximos en la película con 2.6 nm de espesor, indicando que con este espesor la anisotropía magnética es máxima. En la Fig. 4.2.6. se muestran las constantes de anisotropía efectivas  $K_{eff}$  calculadas para estas películas. Como se puede ver se observa un aumento de  $K_{eff}$  para espesores comprendidos entre 1.2 y 2.6 nm alcanzando un valor máximo de  $1.35 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ . Este aumento inicial puede estar relacionado con una no perfecta conexión magnética del Co depositado sobre cada una de las terrazas con las adyacentes en los primeros estadios del crecimiento, que va mejorando a medida que aumenta el espesor de la película. La constante de anisotropía experimenta un posterior descenso hasta estabilizarse en valores en torno a  $5.5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ . A modo de comparación, la constante de anisotropía del Co masivo a lo largo de eje  $c$  es de  $5.3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ . En los sistemas Fe/W(100) [Ref. 5] y Fe/Ag(100) [Ref. 10] se encuentra una débil dependencia de la anisotropía uniaxial, inducida por los escalones, con el espesor  $d$  de la película, tal y como ocurre en el sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para espesores a partir de 5 nm, lo cual descarta como origen de la misma una anisotropía de superficie con una dependencia característica con el espesor según  $1/d$  [Ref. 15].

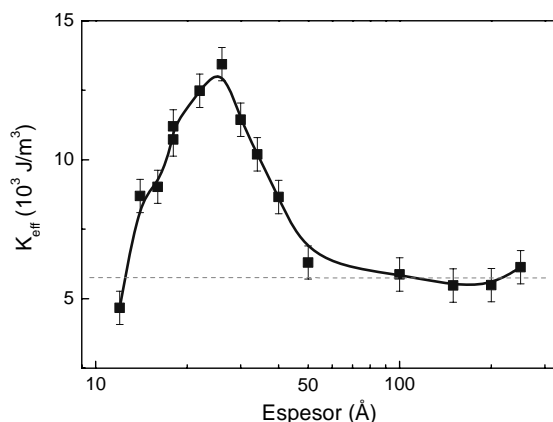


Fig. 4.2.6. Constante de anisotropía magnética efectiva  $K_{eff}$  en función del espesor de la película de Co. La línea continua es una guía para el ojo.

Finalmente, para descartar una anisotropía originada por una incidencia no perfectamente normal del Co sobre el sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  se realizó una muestra rotando el sustrato durante la deposición, sin embargo la anisotropía uniaxial obtenida no varió. Por otro lado también queda descartada una posible anisotropía ligada a la forma del Co depositado sobre terrazas, ya que este tipo de anisotropía se caracteriza por el posicionamiento del eje de fácil imanación en la dirección paralela al borde de los escalones y por un descenso exponencial de la constante de anisotropía con el espesor de la película, tal y como se ha comprobado en películas de Fe depositadas sobre sustratos inclinados de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  con escalones significativamente más altos de 6.06 nm [Refs. 16 y 17]. En el caso del sistema aquí presentado  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  este tipo de anisotropía queda además descartada por el hecho de que, tal y como se observó, el eje de fácil imanación es aproximadamente perpendicular al borde de los escalones. Tanto Berger *et al.*<sup>7</sup> como Choi *et al.*<sup>5</sup> apuntan principalmente dos causas para la anisotropía uniaxial observada en los sistemas  $\text{Co}/\text{Cu}(100)$  y  $\text{Fe}/\text{W}(100)$  respectivamente. Como primera causa mencionan que la anisotropía magnetocristalina es debida a la interacción espín-órbita y por tanto es sensible a la simetría de la red<sup>18</sup>, por lo que la rotura de la periodicidad de la misma en los bordes de los escalones provoca una anisotropía uniaxial. En segundo lugar señalan como causa adicional de la anisotropía a las tensiones provocadas en los bordes de las terrazas. Si existe un desajuste entre el parámetro de red del sustrato y de la película, la tensión inducida en el borde de los escalones puede resultar en una componente adicional de anisotropía magnética uniaxial. Estos autores achacan el hecho de que el eje de fácil imanación apunte en la dirección paralela o perpendicular al borde de los escalones dependiendo del sistema a diferencias en la hibridación electrónica sustrato-película<sup>5</sup>. En nuestro caso ambas causas descritas para la anisotropía son aplicables y, a pesar de que se observó que no existía tensión en la red del Co, no se puede descartar que en los bordes de los escalones sí aparezca una cierta componente que no sería detectable mediante XRD.

#### 4.2.2. Efectos de la temperatura de deposición del Co y del grado de polarizabilidad de la matriz

Una vez conocidas las peculiaridades de la estructura y de la anisotropía magnéticas en el sistema  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , se estudiará a continuación cómo influye la temperatura de deposición del Co, y por tanto la formación de nanopartículas, en la actividad magnética y magneto-óptica del sistema. Para ello se escogió el mínimo espesor de Co que en capas continuas, como se mostró anteriormente, ofrece una señal magnética medible por el sistema Kerr transversal *in-situ* (1.2 nm). Por otro lado también se estudiará la influencia de tres recubrimientos con distintos grados de polarizabilidad magnética como son el Al, Au y Pt, tanto en la anisotropía magnética del sistema como en su actividad magneto-óptica.

#### 4.2.2.1. Morfología: formación de nanopartículas

Para la deposición de las películas de Co a distintas temperaturas y recubiertas con distintos metales se utilizó el sistema descrito en la sección 2.2.3.1. La deposición de Co se llevó a cabo mediante pulverización catódica magnetrón con una presión de Ar de  $1.5 \cdot 10^{-4}$  mbar, aplicando una tensión en el blanco de Co de 450 V y una potencia de 4 W. En estas condiciones se obtiene un ritmo de deposición de  $0.032 \text{ \AA/s}$ , un orden de magnitud por debajo del obtenido mediante pulverización catódica triodo. Por otro lado, la deposición de los recubrimientos de Al, Au y Pt se realizó mediante pulverización catódica triodo a RT para conseguir un crecimiento conformal con el Co, obteniéndose ritmos de deposición de 0.32, 0.5 y  $0.21 \text{ \AA/s}$  respectivamente. Se utilizaron sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  recocidos *in situ* durante 30 minutos a una temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para conseguir desgasificarlos. Se ha comprobado en trabajos previos cómo la estructura de la superficie en sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  es muy sensible a la temperatura y tiempo de recocido<sup>19,20</sup>, por lo cual el tratamiento térmico aplicado fue siempre idéntico.

Con el fin de comprobar cómo evoluciona la morfología del Co en función de su temperatura de deposición, en primer lugar se elaboró una serie consistente en películas de Co depositadas a diferentes temperaturas, con un espesor nominal de 1.2 nm y sin recubrimiento. En la Fig. 4.2.7. a), b) y c) se presentan imágenes de AFM correspondientes a estas películas de Co depositadas a RT, 300 y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Además, en la Fig. 4.2.7. d) se presentan cortes transversales tomados a partir de dichas imágenes, para dar una idea de la altura relativa de las entidades observadas. Resulta importante señalar que las medidas de AFM se realizaron inmediatamente después de la deposición del Co, sin embargo, debido a la rápida oxidación del mismo al ponerlo en contacto con la atmósfera, la superficie observada corresponde a óxido de Co. A pesar de ello, este estudio resulta útil para determinar la influencia de la temperatura de deposición con la morfología de las películas de Co. Como se puede ver, la película depositada a RT consiste en una capa continua, en la que se pueden apreciar claramente los escalones atómicos que replican la estructura del sustrato. Por otro lado, las películas crecidas a 300 y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan un crecimiento tridimensional en forma de nanopartículas.

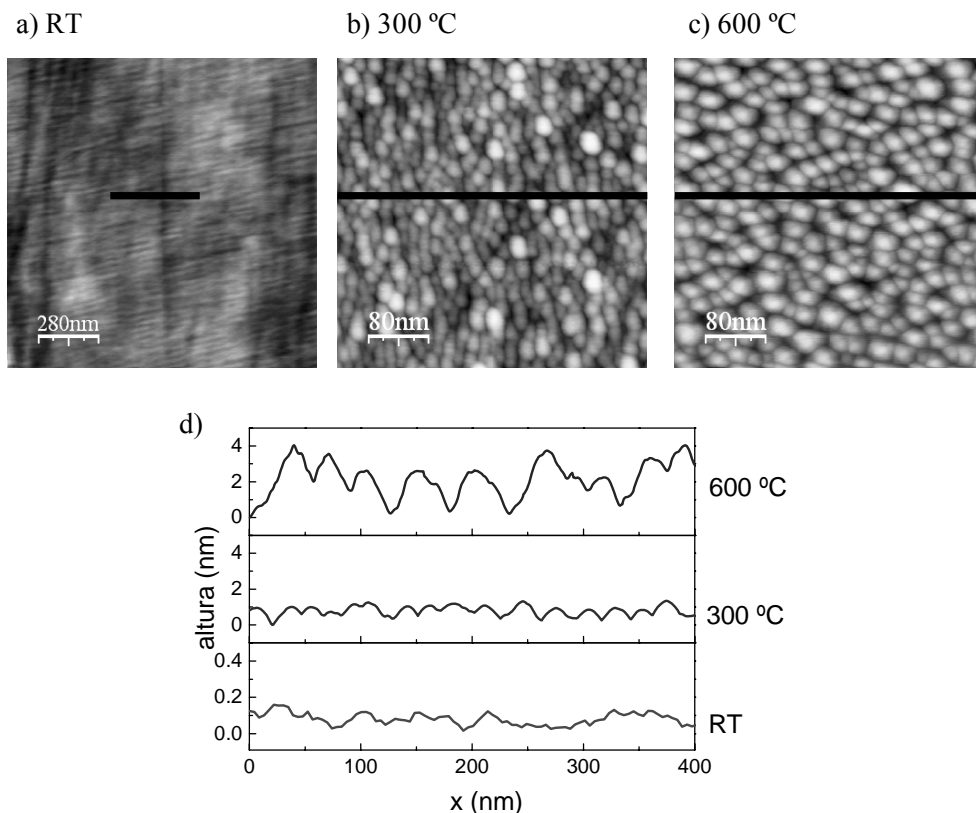


Fig. 4.2.7. a), b) y c) Imágenes de AFM correspondientes a las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C respectivamente, nótese la distinta escala en la película crecida a RT. d) Cortes transversales de AFM a lo largo de las líneas marcadas en las citadas imágenes. Nótese el cambio de escala en el caso de la película crecida a RT (un orden de magnitud menor).

Para obtener los valores promedio de separación entre partículas y diámetro de las mismas se utilizó la función de autocorrelación, que proporciona información sobre las periodicidades de las estructuras presentes en una imagen. En concreto, se ha utilizado la función de autocorrelación espacial en 2D del programa informático WSxM (Ref. 21), que se define como:

$$G(k_1, k_2) = \Sigma f(x, y) f(x+k_1, y+k_2) \tag{4.1}$$

siendo  $f(x, y)$  la matriz imagen y  $f(x+k_1, y+k_2)$  la misma imagen pero desplazada una distancia  $k_1$  en el eje  $x$  y una distancia  $k_2$  en el eje  $y$  con respecto al centro. Obviamente, en la imagen de autocorrelación  $G(k_1, k_2)$  el mayor valor se obtiene

para el centro de la imagen (donde  $k_1=k_2=0$ ), pero además cualquier periodicidad en la imagen original se refleja como un patrón periódico en la imagen de autocorrelación. En este caso particular, dado que las nanopartículas sólo se ordenan a corto alcance, en la imagen de autocorrelación aparece un halo en torno al centro [Fig. 4.2.8. a)]. Obteniendo la media a lo largo de la dirección radial de la función de autocorrelación, se han construido gráficos de “autocorrelación versus distancia al centro” [Fig. 4.2.8. b)] donde este halo aparece como un máximo secundario. La distancia entre el máximo central y dicho máximo secundario es la distancia promedio entre partículas, mientras que la anchura a media altura del máximo central indica cuál es el diámetro medio de las mismas. Por otro lado, la altura de las nanopartículas fue calculada promediando las alturas encontradas en cortes transversales como los mostrados en la Fig. 4.2.7. d). En la película crecida a 300 °C, por tanto, se observan nanopartículas con diámetro y altura medios de 15 nm y 0.7 nm respectivamente, con una distancia promedio entre ellas de 20 nm, mientras que en la película de Co depositada a 600 °C se encuentran nanopartículas más altas, con diámetro y altura medios de 16 nm y 2 nm respectivamente, y con una distancia entre las mismas en torno a 29 nm.

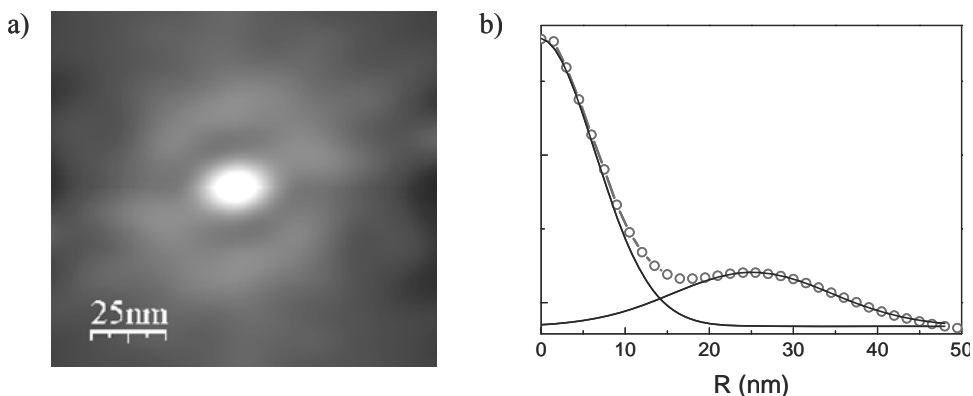


Fig. 4.2.8. a) Función de autocorrelación espacial en 2D de una imagen de AFM correspondiente a una película de nanopartículas de Co crecida a 600 °C. b) Media radial de la función de autocorrelación.

Una vez conocido el modo de crecimiento del Co en función de la temperatura es posible investigar la morfología de los sistemas al añadir recubrimientos de Al, Au y Pt. Para ello se depositaron espesores nominales de dichos metales en torno a 2.5 nm a RT en todos los casos, para promover un crecimiento conformal con el Co. En la Fig. 4.2.9. se muestran las imágenes de AFM obtenidas para las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C, y recubiertas por Al, Au y Pt respectivamente.

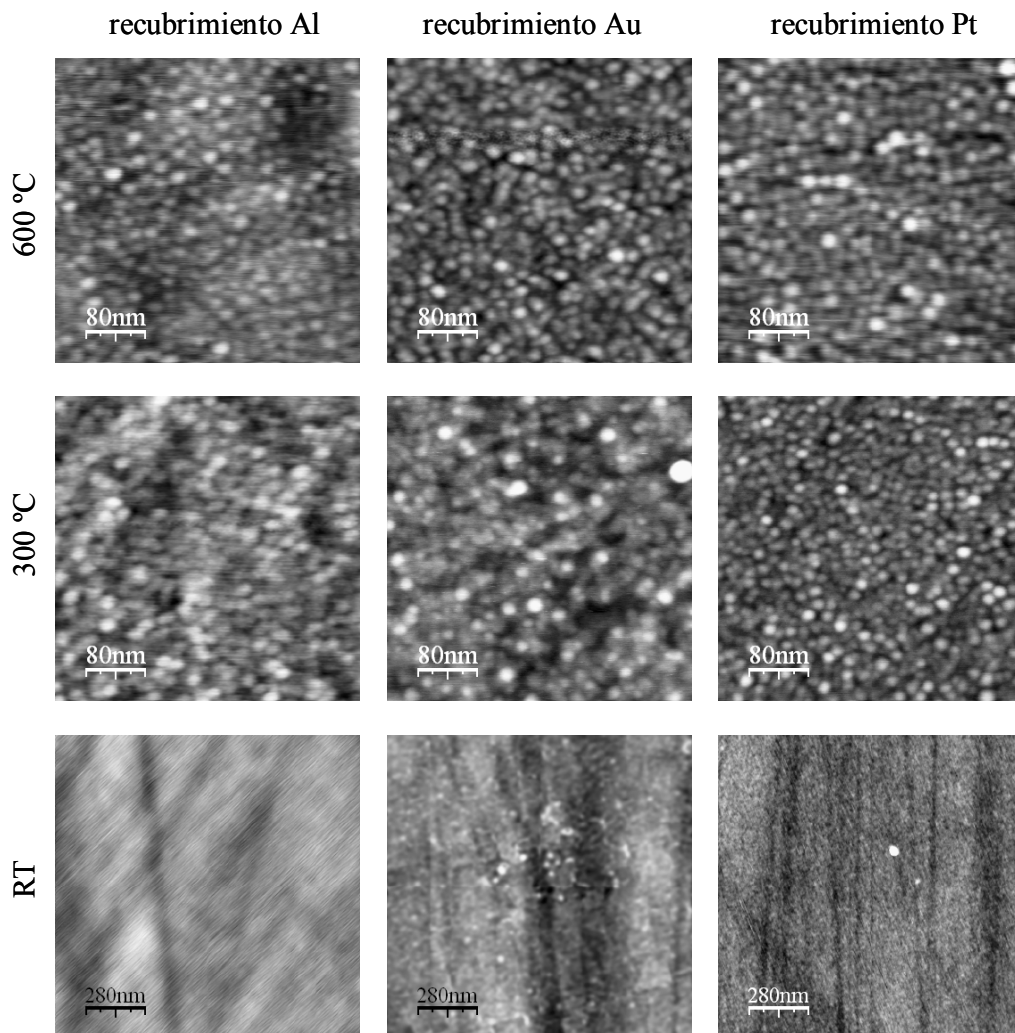


Fig. 4.2.9. Imágenes de AFM correspondientes a las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C (filas) con recubrimiento de Al, Au y Pt (columnas).

En la primera columna de la Fig. 4.2.9. se presentan las imágenes de AFM de la serie con recubrimiento de Al. En el caso de la muestra con Co depositado a RT se observa cómo el Al crece conformal con el Co formando una superficie extremadamente plana, pero con un menor número de terrazas atómicas visibles. En las muestras con Co crecido a mayor temperatura se observa que las nanopartículas presentan tamaños similares a aquellos encontrados en el Co sin recubrimiento, siendo la altura de las islas inferior. Esta reducción de la altura de las nanopartículas indica que el Al, aún creciendo conformal a las mismas, tiende a rellenar los espaciados entre nanopartículas. Además, hay que señalar que las películas de Al una vez fuera del vacío en el que son preparadas sufren la



instantánea oxidación de sus capas atómicas superiores. En el caso de la serie con recubrimiento de Au (segunda columna de la Fig. 4.2.9.) se observa cómo en este caso el Au sí replica fielmente las terrazas atómicas encontradas en la película de Co crecida a RT. Sin embargo, se encuentran sobre la superficie nanopartículas de Au dispersas, con un diámetro medio de 30 nm y 0.4 nm de altura, debido a la alta difusión superficial del Au y a su tendencia de formar agregados. En las muestras con Co crecido a 300 y 600 °C se observa cómo el Au crece conformal con las nanopartículas de Co replicando sus tamaños, pero la altura promedio de las mismas descende debido a que el Au también tiende a suavizar los espaciados entre ellas. En ambos casos, además de las nanopartículas debidas al Co, se observan nanopartículas de mayor tamaño (30 nm de diámetro) del mismo modo que en el caso de la muestra crecida a RT. Por último, el Pt es el recubrimiento que más fielmente replica la morfología de las películas de Co (tercera columna de la Fig. 4.2.9.). Como se puede observar en la muestra con Co crecido a RT, el Pt crece muy plano al igual que el Co, siendo de nuevo visibles los escalones de altura atómica anteriormente descritos. En el caso de las películas de Co crecidas a alta temperatura se observa que el Pt reproduce la morfología observada en las películas sin recubrimiento, con un ligero descenso del diámetro de las nanopartículas. En cuanto a la altura de las mismas se observa que el Pt provoca un descenso menor de su altura que en el caso de los recubrimientos de Al y Au. En la Tabla 4.2.1. se presentan el diámetro, altura y distancia entre centros de las nanopartículas de Co sin recubrimiento y cubiertas por Al, Au y Pt.

	Co			recubrimiento Al			recubrimiento Au			recubrimiento Pt		
	d (nm)	l (nm)	h (nm)	d (nm)	l (nm)	h (nm)	d (nm)	l (nm)	h (nm)	d (nm)	l (nm)	h (nm)
300 °C	15	20	0.7	16	17	0.4	16	17	0.8	12	20	0.8
600 °C	16	29	2	15	25	0.5	14	25	0.7	14	27	1.1

Tabla 4.2.1. Diámetro (*d*), altura (*h*) y distancia entre centros (*l*) promedio para las nanopartículas de Co depositadas a 300 y 600 °C sin recubrimiento y con recubrimiento de Al, Au y Pt.

#### 4.2.2.2. Anisotropía magnética

Para el estudio de la anisotropía magnética de las estructuras fabricadas se obtuvieron ciclos Kerr en configuración transversal y polar a RT. En el caso de los ciclos Kerr transversal fueron tomados *in situ* antes y después de la deposición del recubrimiento, de manera que es posible discriminar la contribución del mismo en la respuesta total del sistema. En la Fig. 4.2.10. se presentan los ciclos Kerr transversal medidos en la dirección de fácil (líneas continuas) y difícil (círculos) imanación de las películas crecidas a RT, 300 y 600 °C sin recubrimiento (a) y con recubrimiento de Al (b), Au (c) y Pt (d). Las películas de Co sin recubrimiento permiten estudiar cuál es el efecto debido únicamente al cambio de morfología del Co. Se puede comprobar cómo en la película crecida a RT existe una anisotropía

magnética uniaxial igual a la descrita en el apartado previo, con su eje fácil perpendicular a los escalones atómicos. Sin embargo, la película depositada a 300 °C presenta un ciclo menor no saturado correspondiente a nanopartículas pequeñas y mal conectadas magnéticamente, siendo el volumen de éstas nanopartículas del mismo orden que el volumen crítico superparamagnético. Por último, en la película crecida a 600 °C cuyas nanopartículas presentaban un diámetro promedio de 17 nm y por tanto su volumen se encuentra por encima del límite superparamagnético, se observa un ciclo ferromagnético. Es significativo que la anisotropía magnética uniaxial desaparece en las películas nanoparticuladas debido a que el crecimiento tridimensional produce una nueva anisotropía configuracional que oculta la debida a los escalones monoatómicos<sup>22</sup>.

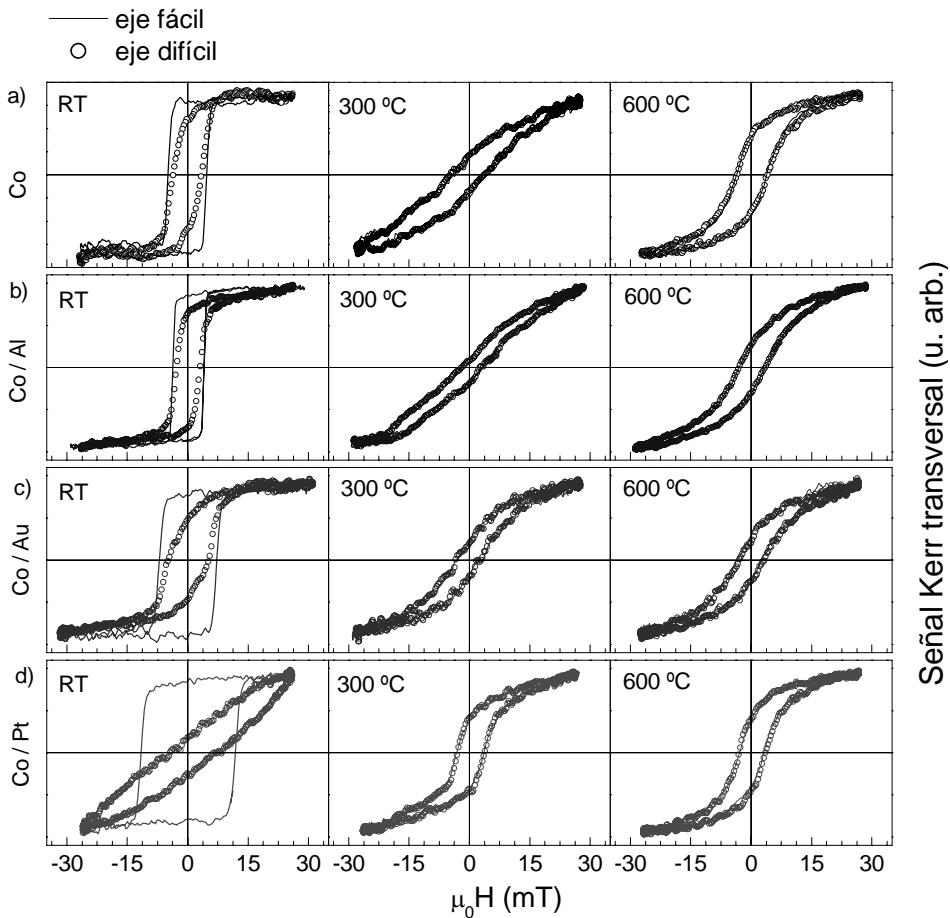


Fig. 4.2.10. Ciclos Kerr transversal medidos a lo largo del eje fácil (líneas continuas) y del eje difícil (círculos) en las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C: a) sin recubrimiento y con recubrimiento de b) Al, c) Au y d) Pt.

Una vez conocido el comportamiento magnético de las películas de Co en función de su morfología se pretende estudiar cómo influye en el mismo el hecho de embeber las nanopartículas en dos matrices con distintos grados de polarizabilidad magnética como son el Pt y el Au frente a una matriz no polarizable como es el Al. La polarización del Pt ha sido ampliamente estudiada mediante dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) [Ref. 23], espectroscopia Kerr<sup>24,25</sup> y simulaciones *ab initio*<sup>2,3</sup> en intercaras Co/Pt y multicapas. En todos los casos se observa la polarización de los átomos de Pt al ponerlos en contacto con una superficie de Co, debido a la hibridación de los orbitales Co *3d* y Pt *5d*, dando lugar a una fuerte anisotropía perpendicular en la interfase Co/Pt. M. Suzuki *et al.*<sup>23</sup> midieron un momento magnético por átomo para los átomos de Pt en la intercara con el Co de  $0.61 \mu_B$ , descendiendo exponencialmente con la distancia a la intercara, de manera que las cuatro capas atómicas más cercanas a la superficie contienen el 90% de la imanación del Pt. Por otro lado también se ha descrito la polarización del Au al ponerlo en contacto con Co, encontrándose momentos magnéticos por átomo inducidos un orden de magnitud menor que en el caso del Pt [Ref. 26]. En cuanto al Al, hasta el momento no existen estudios que describan su polarización al ponerlo en contacto con metales ferromagnéticos.

Como se puede ver en la Fig. 4.2.10. b) el recubrimiento de Al no modifica significativamente la respuesta magnética del sistema, se reproduce tanto la anisotropía uniaxial en la película depositada a RT como el comportamiento descrito para las películas nanoparticuladas. Ligeramente más importante es el papel del recubrimiento de Au [Fig. 4.2.10. c)], que sí modifica la anisotropía magnética uniaxial observada en la película crecida a RT. Se observa un aumento de la constante de anisotropía *K* efectiva que se pone de manifiesto en un aumento de los campos coercitivo y de saturación. Este cambio puede ser debido a la pequeña polarización de las capas atómicas más próximas al Co o a la influencia del recubrimiento de Au en la anisotropía magnética del sistema, tal y como se ha observado previamente en capas continuas y nanopartículas recubiertas por Au<sup>27</sup>. Se puede también observar un pequeño efecto debido al recubrimiento de Au en los sistemas con Co depositado a 300 y 600 °C, con un ligero descenso del campo de saturación. En cuanto al recubrimiento de Pt, se observa un cambio más acusado debido a la mayor polarizabilidad del mismo, tal y como se puede ver en la Fig. 4.2.10. d). En el apartado 4.2.1. se comprobó que en el sistema Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la anisotropía magnética aumenta considerable al aumentar el espesor de la película magnética en el rango comprendido entre 1.2 y 2.6 nm, por ello un aporte de material magnético por parte del Pt polarizado repercute en un aumento de la anisotropía magnética del sistema, tal y como se observa en la película con Co crecida a RT. En el caso de las películas crecidas a 300 °C se observa cómo el Pt polarizado es capaz de unir magnéticamente por canje directo las pequeñas nanopartículas. Sin embargo, en el caso de la película depositada a 600 °C no se encuentran cambios significativos apuntando a una posible menor polarización del

Pt en este caso, tal y como se demostrará más adelante mediante espectroscopía Kerr polar.

A partir de los ciclos en configuración Kerr polar se puede extraer información adicional sobre la anisotropía magnética del sistema. En este caso los ciclos polares se midieron *ex situ*, no siendo posible obtener la respuesta de los sistemas sin recubrimiento debido a que la oxidación del Co es inmediata una vez fuera de las condiciones de ultra-alto vacío.

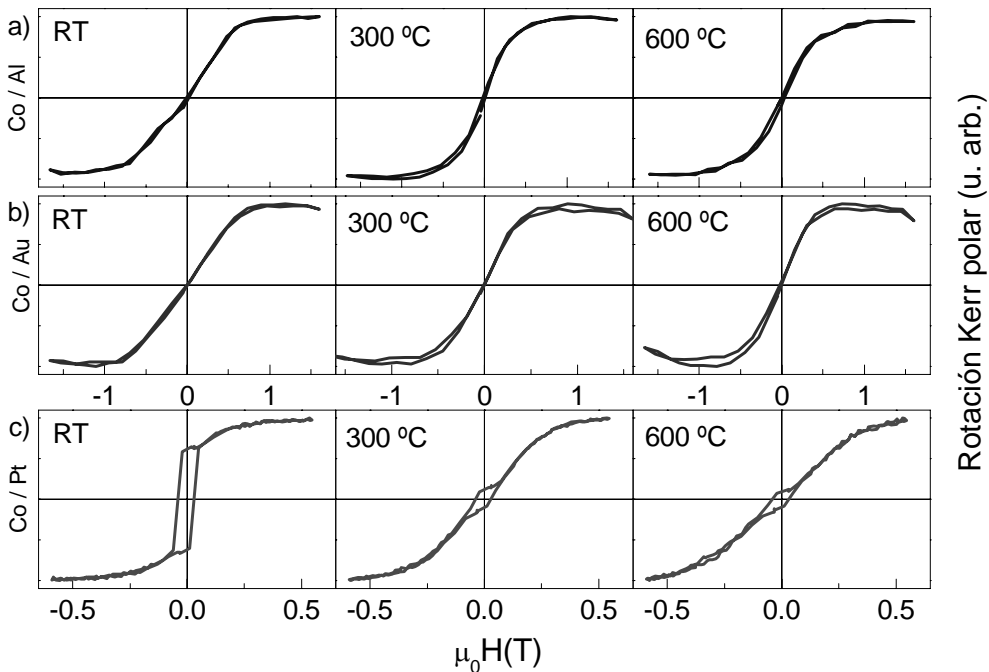


Fig. 4.2.11. Ciclos Kerr polar correspondiente a las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C y con recubrimiento de: a) Al, b) Au y c) Pt (nótese el cambio de escala en este caso).

En la Fig. 4.2.11. a) se muestran los ciclos correspondientes a las películas de Co crecidas a RT, 300 y 600 °C recubiertas por Al. Se comprueba que, del mismo modo que en los ciclos transversales, el Al no influye en la respuesta magnética del sistema, de modo que en esta serie se puede estudiar el cambio en la respuesta magnética debido exclusivamente al cambio morfológico del Co. Se observan ciclos polares cerrados como corresponde a un sistema con la imanación dentro del plano en condiciones de equilibrio. El paso de crecimiento bidimensional a tridimensional a medida que se aumenta la temperatura de deposición del Co, observado mediante AFM, se refleja en un progresivo descenso del campo de

saturación en los ciclos Kerr polar, debido al descenso del factor desimanador al aparecer nanopartículas.

Un comportamiento muy similar se obtiene en las nanopartículas de Co cubiertas con Au [Fig. 4.2.11. b)], en este caso la pequeña polarización del Au no se pone de manifiesto en los ciclos polares. Por último, la película de Co crecida a RT y recubierta con Pt muestra un cambio drástico: se observa un descenso del campo de saturación y la aparición de histéresis (ciclo cuadrado en la región central), con un alto valor de la remanencia y un notable campo coercitivo en torno a 35 mT [nótese el cambio de escala en la Fig. 4.2.11. c)]. Todos estos rasgos son característicos de la aparición de una fuerte componente de anisotropía perpendicular provocada por la polarización del Pt en la intercara Co-Pt. En este caso al aumentar la temperatura de deposición del Co el campo de saturación aumenta y la remanencia disminuye, lo cual indica un descenso de la anisotropía perpendicular causado por un progresivo descenso de la polarización del Pt en los sistemas de nanopartículas, tal y como se mostrará a partir del estudio de la actividad magneto-óptica. Resulta notable que en este caso de Co recubierto con Pt se encuentra histéresis tanto en los ciclos transversales (aplicando el campo magnético dentro del plano) como en los ciclos polares (aplicando el campo perpendicular), como corresponde a un sistema con dos anisotropías magnéticas combinadas: por un lado se encuentra la anisotropía de forma del Co, ya sea en forma de película continua en la crecida a RT o en forma de nanopartículas achatadas en las crecidas a alta temperatura (300 y 600 °C), que tiende a situar la imanación dentro del plano de la película, y por otro lado la anisotropía inducida por la polarización del Pt en la intercara Co-Pt, que tiende a situar la imanación perpendicular a la misma.

#### 4.2.2.3. Efectos de la nanoestructuración y de matriz en la actividad magneto-óptica

La espectroscopía magneto-óptica Kerr polar es una técnica muy sensible a cambios en la estructura electrónica de los materiales, y por tanto lo es a la nanoestructuración, al tipo de matriz que embebe a las nanopartículas y a la existencia de polarización magnética en la misma. Para comprobarlo, se realizaron medidas de rotación y elipticidad Kerr polar mediante el espectrómetro Kerr polar descrito en el apartado 2.4.2., dentro del rango espectral comprendido entre 1.4 y 4.3 eV. En la Fig. 4.2.12. se muestran los espectros de rotación y elipticidad Kerr correspondientes a los sistemas previamente descritos, compuestos por películas de Co depositadas a RT, 300 y 600 °C, y con dos recubrimientos distintos como son el Au y el Pt, depositados en todos los casos a RT.

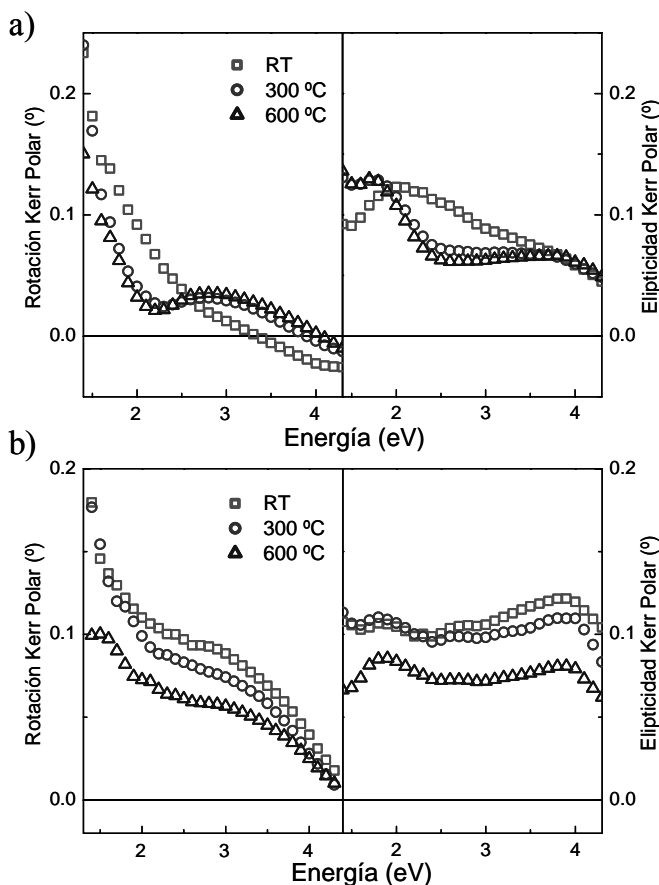


Fig. 4.2.12. Espectros de rotación y elipticidad Kerr polar correspondientes a películas de Co depositadas a RT, 300 y 600 °C y cubiertas con: a) Au y b) Pt.

Tal y como se puede observar en la Fig. 4.2.12. a), en los sistemas cubiertos con Au se producen cambios tanto en los espectros de rotación como en los espectros de elipticidad al pasar de una película continua de Co (en el sistema en el cual el Co fue depositado a RT), a Co en forma de nanopartículas (en los sistemas en los cuales el Co fue depositado a 300 y 600 °C). Resulta notable que tanto la rotación como la elipticidad son prácticamente idénticas en estos dos últimos sistemas de nanopartículas, observándose en ambos casos la presencia de una estructura centrada en 2.5 eV. Por el contrario, los espectros correspondientes a los sistemas con recubrimiento de Pt presentan una evolución más gradual con la temperatura de deposición del Co. Como se puede observar en la Fig. 4.2.12. b) se produce un descenso progresivo tanto de la rotación como de la elipticidad a medida que aumenta la temperatura de deposición de la película de Co, y en consecuencia, a medida que el tamaño de las nanopartículas aumenta, tal y como se observó mediante AFM.

Para clarificar qué efectos originan las evoluciones anteriormente descritas en la actividad magneto-óptica de los sistemas, se llevaron a cabo simulaciones de los espectros de rotación y elipticidad Kerr polar mediante dos formalismos: el formalismo de matrices de transferencia y el formalismo de la matriz de “scattering”. La simulación de los sistemas cuyas películas de Co fueron depositadas a RT, consistentes en películas continuas tal y como se comprobó mediante AFM, se realizó mediante el formalismo de matrices de transferencia. Este formalismo es capaz de describir la propagación de la luz a través de las diferentes capas homogéneas del sistema, tal y como se describe en el Apéndice II. Sin embargo, para la simulación de los sistemas con películas de Co depositadas a 300 y 600 °C, en los cuales se observó mediante AFM la presencia de nanopartículas de Co, es necesario utilizar un formalismo que describa adecuadamente y con más detalle la morfología de los mismos. En estos casos se empleó un formalismo basado en la matriz de “scattering”<sup>28,29</sup>, que, discretizando el espacio en la dirección de crecimiento y asumiendo que las nanopartículas están distribuidas de forma ordenada en una red hexagonal dentro del plano, permite modelar la morfología de los sistemas y calcular su respuesta óptica y magneto-óptica<sup>§</sup>. De este modo, se pueden discernir aquellos efectos que provienen de la forma de las nanopartículas de aquellos provenientes de la interacción entre las distintas capas. Las constantes ópticas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co, Au y Pt utilizadas en las simulaciones fueron obtenidas mediante elipsometría<sup>§§</sup>.

En primer lugar, se realizaron simulaciones para estudiar la evolución observada en los espectros de los sistemas con recubrimiento de Au [Fig. 4.2.12. a)]. En el caso del sistema cuya película de Co fue depositada a RT se utilizó el formalismo de matrices de transferencia para simular los espectros de rotación y elipticidad, considerando los espesores obtenidos mediante XRR para cada película (12 Å de Co cubiertos por 35 Å de Au) y suponiendo que el Co presenta las constantes magneto-ópticas (MO) del Co masivo<sup>30</sup>. Mediante esta primera aproximación se comprueba que las constantes MO del Co deben ser menos intensas en todo el espectro para ajustar correctamente los espectros, posiblemente debido a la reducida dimensionalidad de la película de Co o a efectos provenientes de las intercaras Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co/Au. Como se dijo, la polarización del Au en la intercara Au/Co es un orden de magnitud menor que la registrada en el caso del Pt, obteniéndose momentos magnéticos por átomo de 0.03  $\mu_B$  [Ref. 26], de modo que no se esperan cambios apreciables en los espectros de rotación y elipticidad debidos a este efecto. Mediante el mismo formalismo de las matrices de transferencia, se extrajeron las constantes MO del Co en este sistema a partir de los mencionados espectros de rotación y elipticidad, tal y como se describe en el

---

<sup>§</sup> Las simulaciones mediante el formalismo de la matriz de “scattering” fueron realizadas por el Dr. Antonio García-Martín en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC).

<sup>§§</sup> Las medidas de elipsometría presentadas en este capítulo fueron realizadas en el Instituto de Óptica del CSIC, con la colaboración de la Dra. Rosalía Serna y el Prof. Gaspar Armelles.

Apéndice II. En la Fig. 4.2.13. se presentan las constantes MO así obtenidas frente a las de Co masivo a modo de comparación.

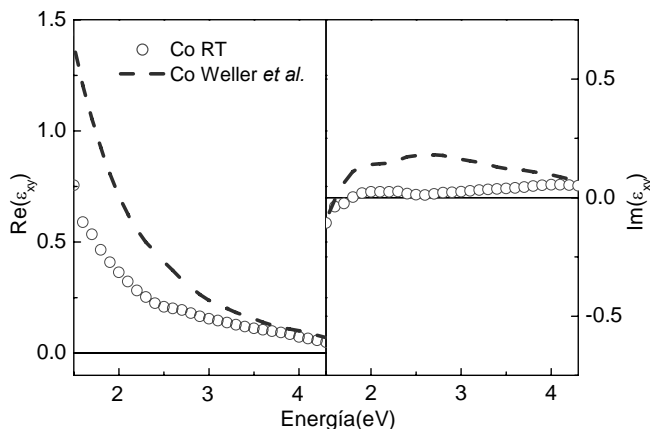


Fig. 4.2.13. Constantes MO extraídas de la película de Co crecida a RT y recubierta con Au, frente a las constantes MO del Co masivo obtenidas por Weller et al. [Ref. 30].

Estas constantes MO del Co fueron empleadas para la simulación de los sistemas de nanopartículas crecidos a 300 y 600 °C, empleando en este caso el mencionado formalismo de la matriz de “scattering”. Como se dijo, en este formalismo se supone que las nanopartículas se encuentran distribuidas en una red hexagonal. Dada la similitud observada entre los diámetros de las nanopartículas sin recubrimiento crecidas a 300 y 600 °C mostrada en el apartado 4.2.2.1., se consideraron nanopartículas de 15 nm de diámetro con separaciones entre centro y centro de 20 nm en ambos casos. Además, se discretizó el medio en la dirección de crecimiento dividiéndolo en diferentes capas, tal y como se esquematiza en la Fig. 4.2.14. a), donde se separan mediante líneas discontinuas las distintas capas. Con el fin de reproducir la diferencia de alturas encontradas en las nanopartículas mediante AFM entre ambos sistemas, se consideró para el sistema crecido a 300 °C (600 °C) una primera capa continua de Co de 9 Å (6 Å), seguida de una capa formada por nanopartículas de Co de 10 Å (20 Å) de altura embebidas en Au. A continuación se supuso una capa continua de Au de 25 Å (15 Å) seguida por una capa formada por nanopartículas de Au de 10 Å (20 Å) de altura, para reproducir la rugosidad superficial.



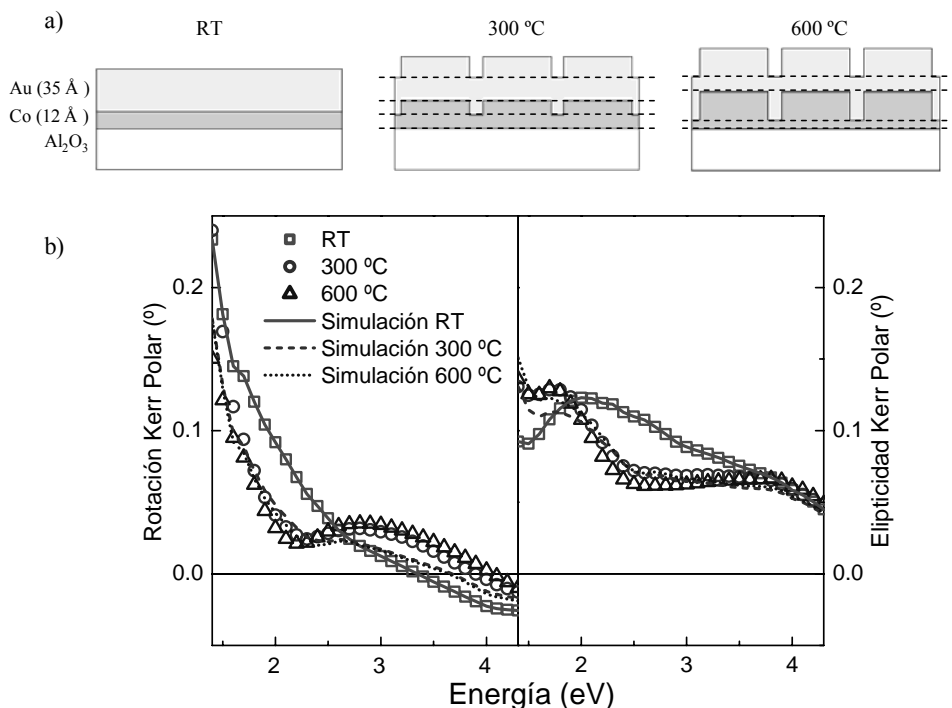


Fig. 4.2.14. a) Esquemas de la estructura considerada para las películas de Co depositadas a RT, 300 y 600 °C, y cubiertas con Au. b) Espectros de rotación y elipticidad Kerr polar experimentales y simulados de las mismas.

En la Fig. 4.2.14. b) se muestran las simulaciones así realizadas junto con los espectros experimentales previamente presentados. Como es obvio, en el caso del sistema cuya película de Co fue crecida a RT se obtiene un acuerdo perfecto entre los espectros experimentales y los simulados, debido a que se emplean las constantes MO del Co de él extraídas. Por otro lado, se encuentra un acuerdo excelente en el caso de los sistemas de nanopartículas, resultando sus espectros muy similares entre sí, al igual que en el caso experimental. Para encontrar el origen de la estructura observada en torno a 2.5 eV en las películas de nanopartículas se realizaron distintas simulaciones suponiendo varias configuraciones. Se comprobó que para obtener dicha estructura en 2.5 eV es necesario considerar la nanoestructuración del Co dentro de la matriz de Au. Este efecto está relacionado con la resonancia de plasmón del Au, siendo por tanto éste un claro efecto de matriz en la actividad magneto-óptica del sistema. Se comprobó también que las nanopartículas de Au encontradas sobre la superficie del sistema y embebidas en aire también influyen ligeramente en este efecto.

En el caso de los sistemas recubiertos con Pt, al igual que en el caso anterior, se realizó una simulación mediante el formalismo de las matrices de transferencia

de la rotación y elipticidad Kerr del sistema cuya película de Co (de 12 Å de espesor) fue crecida a RT y recubierta por 35 Å de Pt. En este caso, se consideraron las constantes MO del Co anteriormente calculadas y representadas en la Fig. 4.2.13. En la Fig. 4.2.15. a) se muestran los espectros de rotación y elipticidad de este sistema así calculados junto con los espectros experimentales. Como se puede ver, los valores de rotación y elipticidad calculados se encuentran muy por debajo de los valores experimentales en todo el espectro. Este hecho pone en evidencia la necesidad de considerar una capa de Pt polarizado en la intercara Co/Pt, tal y como se ha expuesto en trabajos previos<sup>31</sup>.

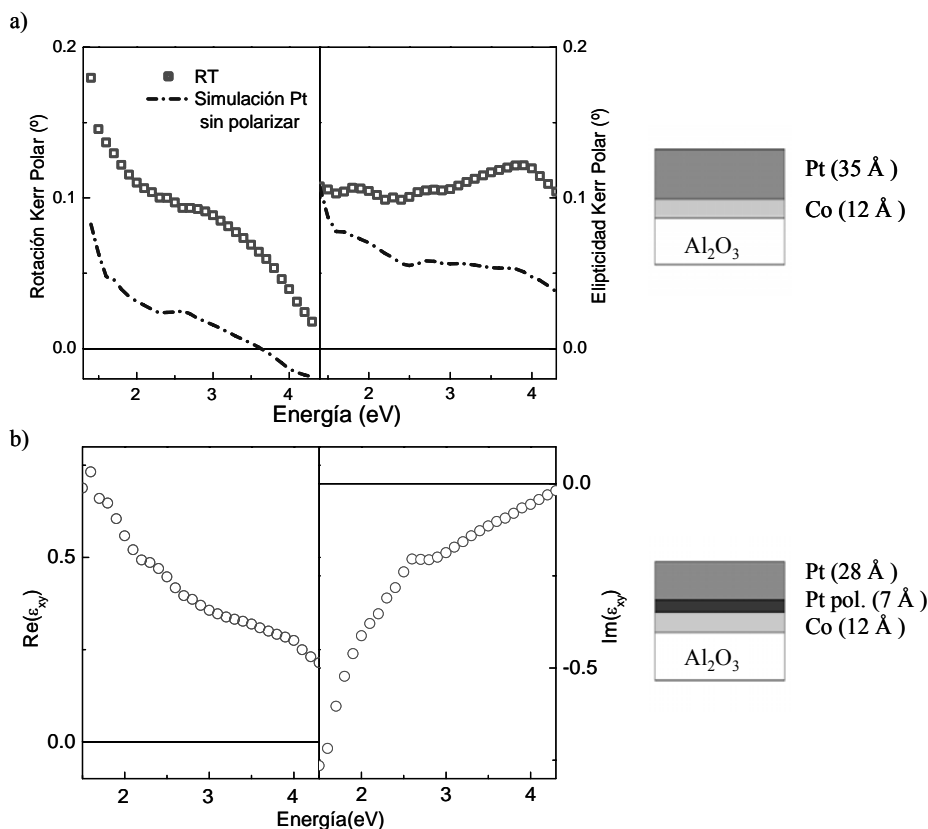


Fig. 4.2.15.a) Espectros de rotación y elipticidad Kerr Polar experimentales correspondientes a la película de Co depositada a RT y cubierta con Pt, junto con la correspondiente simulación considerando la estructura esquematizada a la derecha. b) Constantes MO correspondientes al Pt polarizado suponiendo una capa de 3.5 capas atómicas (~7 Å) en la intercara Co/Pt.

Como se dijo, se ha descrito que el Pt presenta un momento magnético de  $0.61 \mu_B/\text{átomo}$  en la intercara Co/Pt, descendiendo exponencialmente con la distancia a la misma, de manera que las 4 capas atómicas ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ) más cercanas a la superficie contienen el 90% de la imanación del Pt [Ref. 23]. En este caso se considerará, al igual que en trabajos previos<sup>4</sup>, que la capa de Pt polarizado tiene un espesor de 3.5 capas atómicas ( $\sim 7 \text{ \AA}$ ) con momento magnético constante. Esta aproximación no es completamente realista ya que, como se indicó anteriormente, el momento magnético del Pt polarizado desciende con la distancia a la superficie, sin embargo, como se verá, supone una aproximación aceptable. De este modo, suponiendo una película de Pt polarizado de 3.5 capas atómicas en la intercara Co/Pt y utilizando el formalismo de matrices de transferencia, se extrajeron las constantes MO del Pt polarizado mostradas en la Fig. 4.2.15. b). Sin embargo, es de esperar que el espesor de la película de Pt polarizado dependa de la cantidad de Co existente bajo él, siendo menor que 3.5 capas atómicas si la cantidad de Co no es suficiente. Para confirmar este punto, se preparó una película de Co de  $5 \text{ \AA}$  de espesor crecida en las mismas condiciones y con el mismo recubrimiento de Pt que el sistema anterior, en la Fig. 4.2.16. se muestran los espectros de rotación y elipticidad Kerr correspondientes a este sistema junto con los previamente presentados del sistema con una película de  $12 \text{ \AA}$  de Co. A partir del análisis de sus espectros de rotación y elipticidad, utilizando el formalismo de matrices de transferencia y las constantes MO del Pt polarizado previamente calculadas, se deduce que el espesor de la capa de Pt polarizado se reduce en este caso a 1.5 capas atómicas ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ).

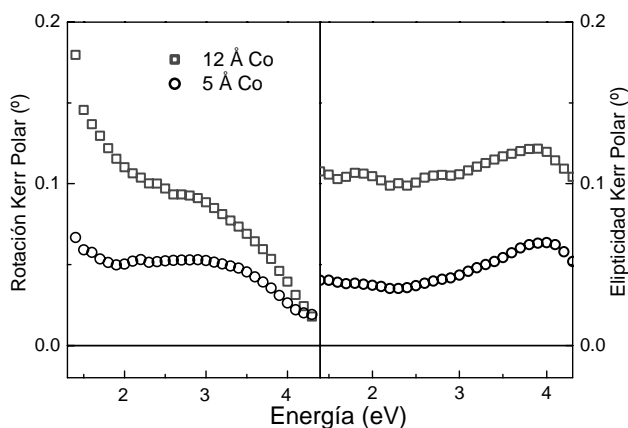


Fig. 4.2.16. a) Espectros de rotación y elipticidad Kerr Polar experimentales correspondientes a las películas de  $12 \text{ \AA}$  y  $5 \text{ \AA}$  de Co depositadas a RT y cubiertas con  $35 \text{ \AA}$  de Pt.

Teniendo en cuenta las constantes MO obtenidas para el Pt polarizado, se simularon los espectros de rotación y elipticidad de las películas de nanopartículas de Co depositadas a  $300$  y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando de nuevo el formalismo de la matriz

de “scattering”. Para ello, se consideró la misma morfología para las nanopartículas de Co que en los sistemas recubiertos con Au, ya que en ambos casos el Co fue depositado de idéntica manera. Sin embargo, en estos sistemas se añadieron dos capas de Pt polarizado, tal y como se esquematiza en la Fig. 4.2.17. a), una considerando el Pt polarizado situado en la parte superior de las nanopartículas y otra considerando el Pt polarizado existente en los espacios existentes entre las mismas. En el primer caso, dado que la altura total de las nanopartículas desde el sustrato es suficientemente grande en ambos casos (de 19 y 26 Å en los sistemas con Co crecido a 300 y 600 °C respectivamente) se consideró que el espesor de la capa de Pt polarizado debe ser el máximo (3.5 capas atómicas), tal y como se describió previamente. Sin embargo, en el caso de los espacios comprendidos entre las nanopartículas, el espesor de la capa de Co es de 9 y 6 Å en los sistemas con Co crecido a 300 y 600 °C respectivamente, lo cual hace pensar que el espesor del Pt polarizado existente sobre estas áreas debe ser menor. En este sentido, se consideró un espesor de Pt polarizado de 1.5 capas atómicas ( $\sim 3$  Å) en el caso del sistema con Co crecido a 300 °C y de 0.5 capas atómicas ( $\sim 1$  Å) en el sistema con Co crecido a 600 °C. De este modo, se comprueba que la cantidad de Pt polarizado disminuye a medida que las nanopartículas son más altas, ocasionando un descenso progresivo tanto de la rotación como de la elipticidad Kerr polar, tal y como ocurre en los espectros experimentales. Como se puede observar en la Fig. 4.2.17. b), los espectros así simulados reproducen muy aproximadamente la evolución de los espectros de rotación y elipticidad experimentales en función de la temperatura de crecimiento del Co, tanto en su forma como en su intensidad. En definitiva, se observa que la nanoestructuración del Co y los diferentes tamaños de nanopartículas observados provocan efectos en la polarización de la matriz de Pt que se ven reflejados en la actividad magneto-óptica de los sistemas.

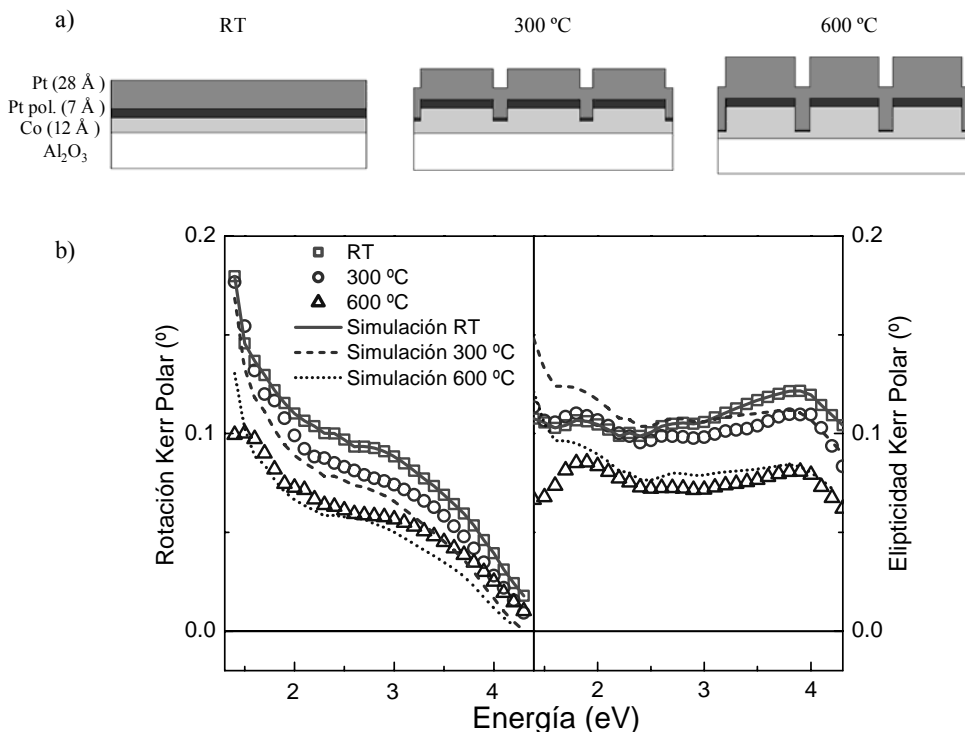


Fig. 4.2.17. a) Espectros de rotación y elipticidad Kerr polar experimentales y simulados correspondientes a películas de Co depositadas a RT, 300 y 600 °C y cubiertas con Pt, b) Esquemas de la estructura considerada en cada caso.

### 4.3. Nanopartículas de Co auto-organizadas sobre Au(111) y embebidas en Au

En el apartado anterior se obtuvieron nanopartículas de Co autoensambladas sobre la superficie (0001) del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en las cuales el parámetro fundamental que promueve la nanoestructuración es el aumento de la temperatura de deposición. En este apartado se llevará a cabo una aproximación a la auto-organización mediante la deposición del Co sobre la cara (111) del Au, la cual crecida en condiciones óptimas tiene la peculiaridad de presentar una reconstrucción superficial denominada “herringbone” o  $22 \times \sqrt{3}$ , con centros de nucleación periódicamente distribuidos. En esta superficie, la última capa atómica del Au se apila siguiendo la estructura *fcc* (*ABC*) en unas regiones (tal y como ocurre en el material masivo) y siguiendo una estructura hexagonal *hcp* (*ABA*) en otras, consiguiendo así reducir eficazmente la tensión superficial en todas las direcciones. Las regiones *fcc* y *hcp*

se alternan periódicamente sobre la superficie, encontrándose ligeramente elevados los átomos de Au situados sobre los bordes entre distintas regiones, de manera que forman una corrugación periódica característica en forma de zig-zag sobre la superficie<sup>32,33</sup> [Fig. 4.3.1. a)]. En determinadas condiciones de crecimiento se puede lograr que la reconstrucción abarque grandes superficies con un alto grado de regularidad. El parámetro de red de la reconstrucción “herringbone” depende ligeramente de las condiciones de fabricación, pero habitualmente se encuentran valores en torno a 7.5 nm x 13 nm. En la Fig. 4.3.1. a) se muestra una imagen de STM correspondiente a una superficie de Au(111), sobre la cual se puede apreciar la reconstrucción “herringbone” (extraído de la Ref. 34). Los átomos de Au situados entre las regiones *fcc* y *hcp* se encuentran ligeramente más elevados, apareciendo en contraste claro en la imagen. En la Fig. 4.3.1. b) se muestra una modelización de la reconstrucción, en la cual se puede apreciar la corrugación existente en los bordes de dominio (extraído de la Ref. 35). Por último, en la Fig. 4.3.1. c) se presenta un codo de la reconstrucción, en el cual se pueden distinguir los diferentes modos de apilamiento de la última capa de Au dentro de la superficie: *fcc* en blanco, *hcp* en gris y las zonas intermedias en negro.

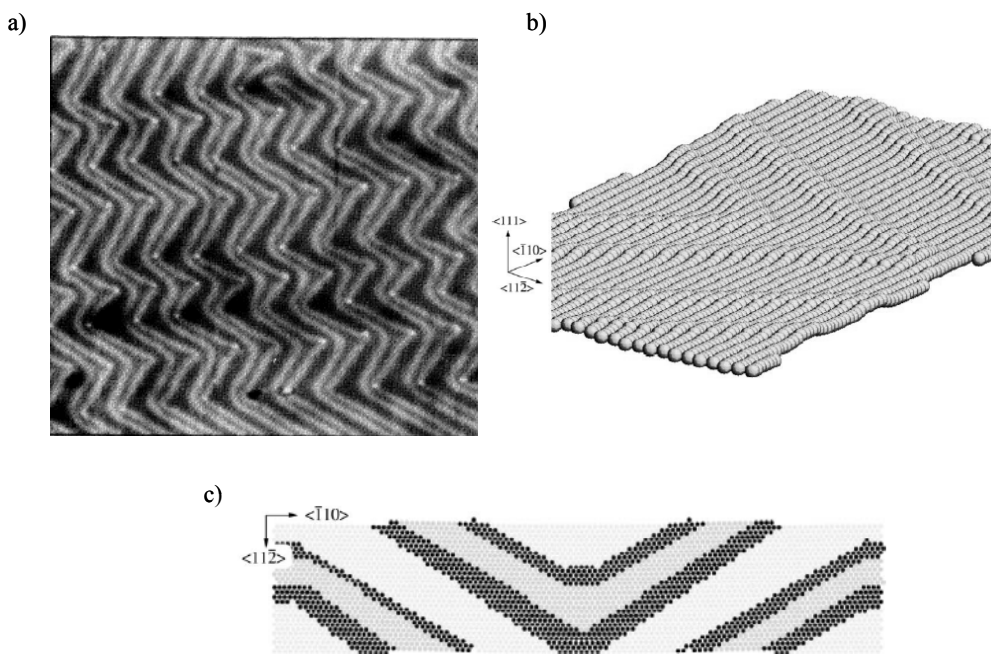
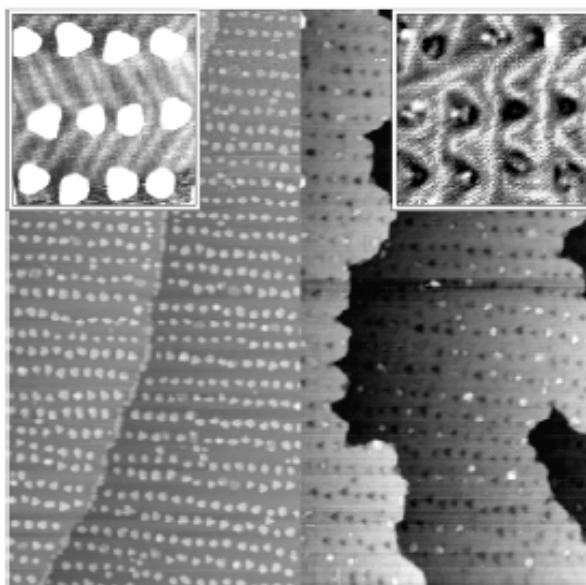


Fig. 4.3.1. a) Imagen de STM de la superficie Au(111) en la cual se puede observar la reconstrucción “herringbone” (extraído de la Ref. 34). b) Modelización de la reconstrucción “herringbone” en la cual se puede apreciar la corrugación de la superficie. c) Modelización de un codo de la reconstrucción en el cual se muestran las zonas con apilamiento *fcc* (blanco), con apilamiento *hcp* (gris) y las zonas intermedias (negro)[extraído de la Ref. 35].

Se ha comprobado en estudios anteriores que los codos de la reconstrucción “herringbone” constituyen centros de nucleación preferente para materiales depositados sobre la superficie<sup>34,36,37,38,39</sup>. Este hecho ha sido utilizado para obtener distribuciones ordenadas de nanopartículas sobre la superficie de distintos metales como Co, Ni y Fe. En la parte izquierda de la Fig. 4.3.2. se muestra una imagen de STM correspondiente a un espesor de 0.2 capas atómicas de Co depositadas sobre la superficie Au(111). Como se puede ver, se obtienen nanopartículas con ordenamiento espacial a corto alcance y una altura de 2 capas atómicas. En la parte superior se presenta una ampliación de la imagen en la cual se puede ver claramente cómo las nanopartículas nuclean en los codos de la reconstrucción (imágenes extraídas de la Ref. 39). Esta peculiaridad ha sido también empleada para fabricar columnas de Co<sup>37,39</sup>, mediante la deposición alterna de espesores seleccionados de Co y Au. De este modo, se obtienen columnas regularmente distribuidas sobre la superficie, tal y como se muestra en la parte derecha de la Fig. 4.3.2, con alturas de hasta 18 nm y diámetros en torno a 4 nm.



*Fig. 4.3.2 Imagen de STM de 300 x 300 nm correspondiente a nanopartículas de Co auto-organizadas sobre Au(111)(izquierda) y a columnas de Co (derecha) creadas por Olivier Fruchart et al. [Ref. 39]. En las magnificaciones se puede ver claramente la reconstrucción “herringbone” utilizada como patrón y cómo las nanopartículas nuclean en los codos de la reconstrucción.*

Habitualmente, la reconstrucción “herringbone” se obtiene mediante sustratos formados por un monocristal de Au, simplemente realizando ciclos de pulverización con iones de Ar<sup>+</sup> y recocido a altas temperaturas. Sin embargo, en el

trabajo presentado en este apartado, para la obtención de la reconstrucción se utilizaron sustratos de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ , con el fin de facilitar la posterior caracterización magnética y magneto-óptica de los sistemas, y realizar estudios *ex situ* en múltiples muestras en función de la cantidad de Co. En este apartado en primer lugar se describirá el proceso de obtención de la superficie Au(111) sobre sustratos de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ , para lo cual, como se verá, es necesario introducir una capa intermedia metálica con estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). Sobre dicha superficie se depositarán diferentes espesores de Co (1, 2 y 3 capas atómicas) y se estudiará tanto la morfología como las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de las nanopartículas de Co obtenidas. Gran parte del trabajo descrito en este apartado, en especial el crecimiento de las muestras, se realizó durante dos estancias en el Laboratorio Louis Néel de Grenoble (CNRS), bajo la supervisión del Dr. Olivier Fruchart.

#### 4.3.2. Obtención de la superficie Au(111)

La preparación de las muestras se llevó a cabo en el sistema experimental descrito en el apartado 2.2.3.2. Como se dijo, la reconstrucción “herringbone” es fácilmente obtenible en sustratos formados por un monocristal de Au simplemente realizando ciclos de pulverización con iones de Ar y recocido a altas temperaturas<sup>32</sup>. Sin embargo, para la obtención de una superficie del Au *fcc*(111) sobre sustratos de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$  es necesario el crecimiento epitaxial de una capa metálica intermedia con estructura *bcc*, dando lugar a una superficie (110) sobre la cual se puede acomodar el Au. Es bien sabido que Nb, Mo y W son buenos candidatos para constituir esta película intermedia ya que todos ellos crecen (110) sobre el  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ <sup>40</sup>. Sin embargo, dependiendo de las energías de superficie, de los espesores y de la relación epitaxial entre la capa intermedia *bcc*(110) y la *fcc*(111) del Au, pueden darse dos clases de crecimiento epitaxial<sup>41,42,43</sup>: el crecimiento tipo Nishiyama-Wassermann (NW) se caracteriza porque las redes *bcc*(110) y *fcc*(111) están alineadas, mientras que en el caso de crecimiento tipo Kurdjumov-Sachs (KS) la red *fcc*(111) está rotada un pequeño ángulo en torno a 5° [Ref. 44]. En la Fig. 4.3.3. se muestran dos esquemas correspondientes a ambos modos de crecimiento.



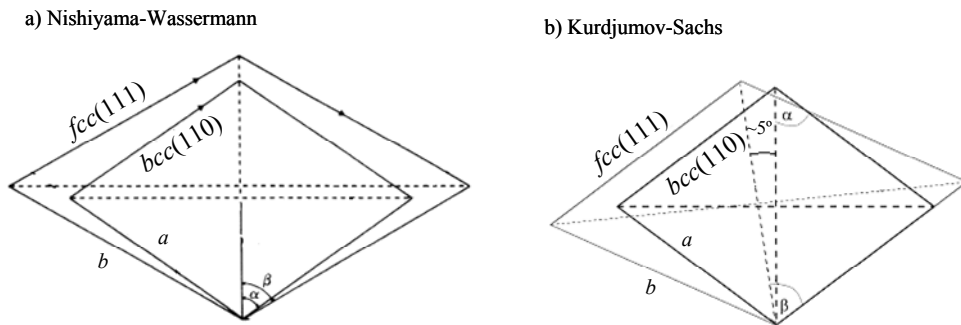


Fig. 4.3.3. a) Celdillas unidad del sustrato  $bcc(110)$  y de la capa  $fcc(111)$  en el modo de crecimiento: a) Nishiyama-Wassermann y b) Kurdjumov-Sachs, según el cual la red  $fcc(111)$  está girada un ángulo de  $5^\circ$  respecto a la  $bcc(110)$ .  $a$  y  $b$  representan las distancias a primeros vecinos en las redes  $bcc(110)$  y  $fcc(111)$  respectivamente, y se cumple que  $\alpha = \arctan \sqrt{2}$  y  $\beta = 60^\circ$ .

Experiencias anteriores demuestran que para obtener una superficie Au(111) con una reconstrucción “herringbone” perfectamente regular es necesario que la capa metálica intermedia  $bcc(110)$  tenga un parámetro de red adecuado para que el Au crezca en el modo NW y que minimice las tensiones provenientes del desajuste de parámetros de red. Como se dijo, tanto el Nb (parámetro de red  $a = 3.304 \text{ \AA}$ ) como el Mo ( $a = 3.147 \text{ \AA}$ ) son buenos candidatos para conformar la capa metálica intermedia, ya que su crecimiento es  $bcc(110)$  sobre el zafiro  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ . Sin embargo, experiencias previas demuestran que debido a desajustes en el parámetro de red la reconstrucción obtenida sobre ellos no es perfecta. Por este motivo, se estudió cómo crece el Au sobre metales con parámetros de red intermedios entre Nb y Mo, mediante la formación de aleaciones  $Nb_xMo_{1-x}$  con distintas estequiometrías ( $0 \leq x \leq 1$ ). Para el estudio se utilizaron sustratos de zafiro  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$  con una desorientación de  $0.1^\circ$ , de manera que su superficie consiste en terrazas con una anchura media  $\sim 200 \text{ nm}$  separadas por escalones monoatómicos. Mediante el movimiento de una máscara sobre la superficie durante el crecimiento, se depositaron 90 capas de  $0.55 \text{ \AA}$  de espesor de Nb y Mo alternadamente sobre el sustrato de zafiro  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ , todas ellas en forma de cuña, tal y como se esquematiza en la Fig. 4.3.4 a). El ritmo de deposición fue de  $0.005 \text{ \AA/s}$  en el caso del Nb y de  $0.01 \text{ \AA/s}$  para el Mo. De este modo, y tras un recocido a una temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 90 minutos, se consigue obtener una capa intermedia de  $5 \text{ nm}$  con zonas de Nb y Mo en los extremos y aleación  $Nb_xMo_{1-x}$  con estequiometría dependiente de la posición entre las zonas de Nb y Mo ( $0 \leq x \leq 1$ ). Para homogeneizar químicamente la superficie se depositó una capa de  $3.5 \text{ \AA}$  de Mo a temperatura ambiente y se volvió a recocer [Fig. 4.3.4. b)].

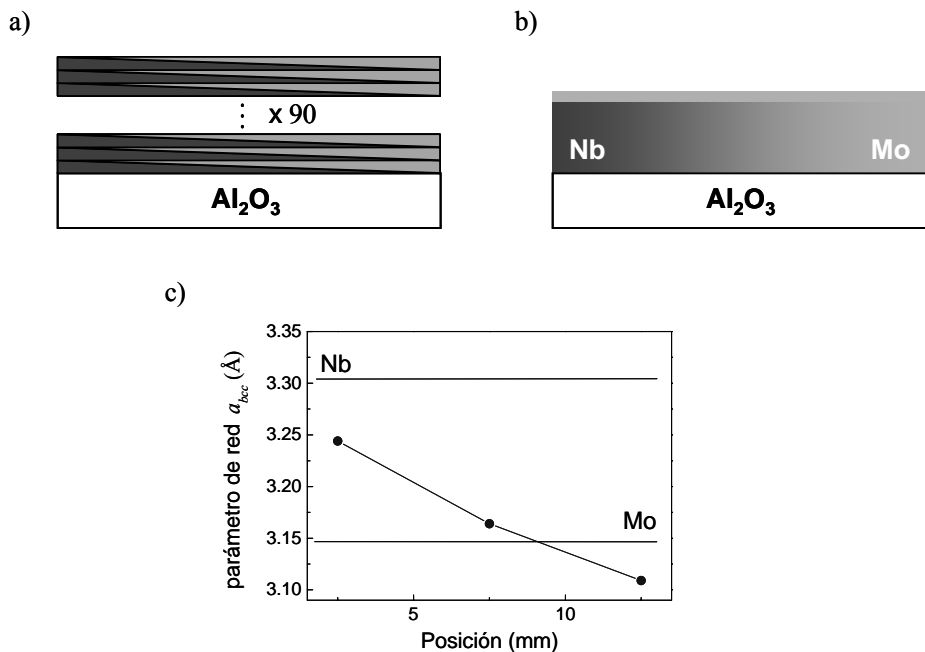
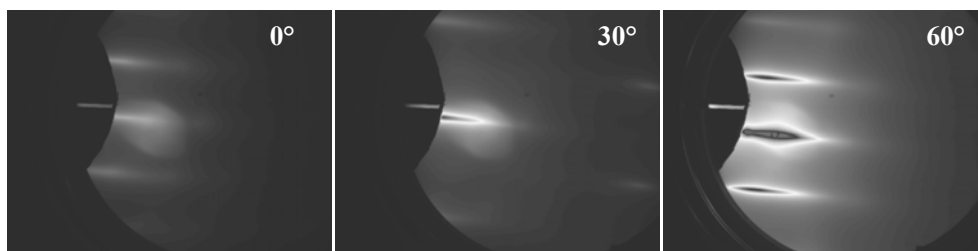


Fig. 4.3.4. a) Esquema de la capa intermedia diseñada, consistente en la alternancia de cuñas de Nb y Mo. b) Tras el recocido se obtiene una película formada por Nb y Mo en los extremos y aleación  $Nb_xMo_{1-x}$  con estequiometría dependiente de la posición entre en la zona intermedia ( $0 \leq x \leq 1$ ). c) Evolución del parámetro de red de la capa intermedia obtenida mediante RHEED.

Mediante RHEED se estudió cómo evoluciona el parámetro de red en las diferentes posiciones del sustrato elaborado. Como se puede ver en la Fig. 4.3.4. c), se obtiene una variación del parámetro de red progresiva de un 4.25 % entre la zona de Nb y Mo, valor muy cercano al 4.86 % en el que se diferencian los parámetros de red de ambos materiales masivos. Sin embargo, se puede apreciar que los parámetros de red obtenidos tanto para el Nb como para el Mo están ligeramente por debajo de los valores de los materiales masivos (marcados con sendas líneas horizontales en la gráfica), posiblemente debido al crecimiento tensionado sobre el  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ .

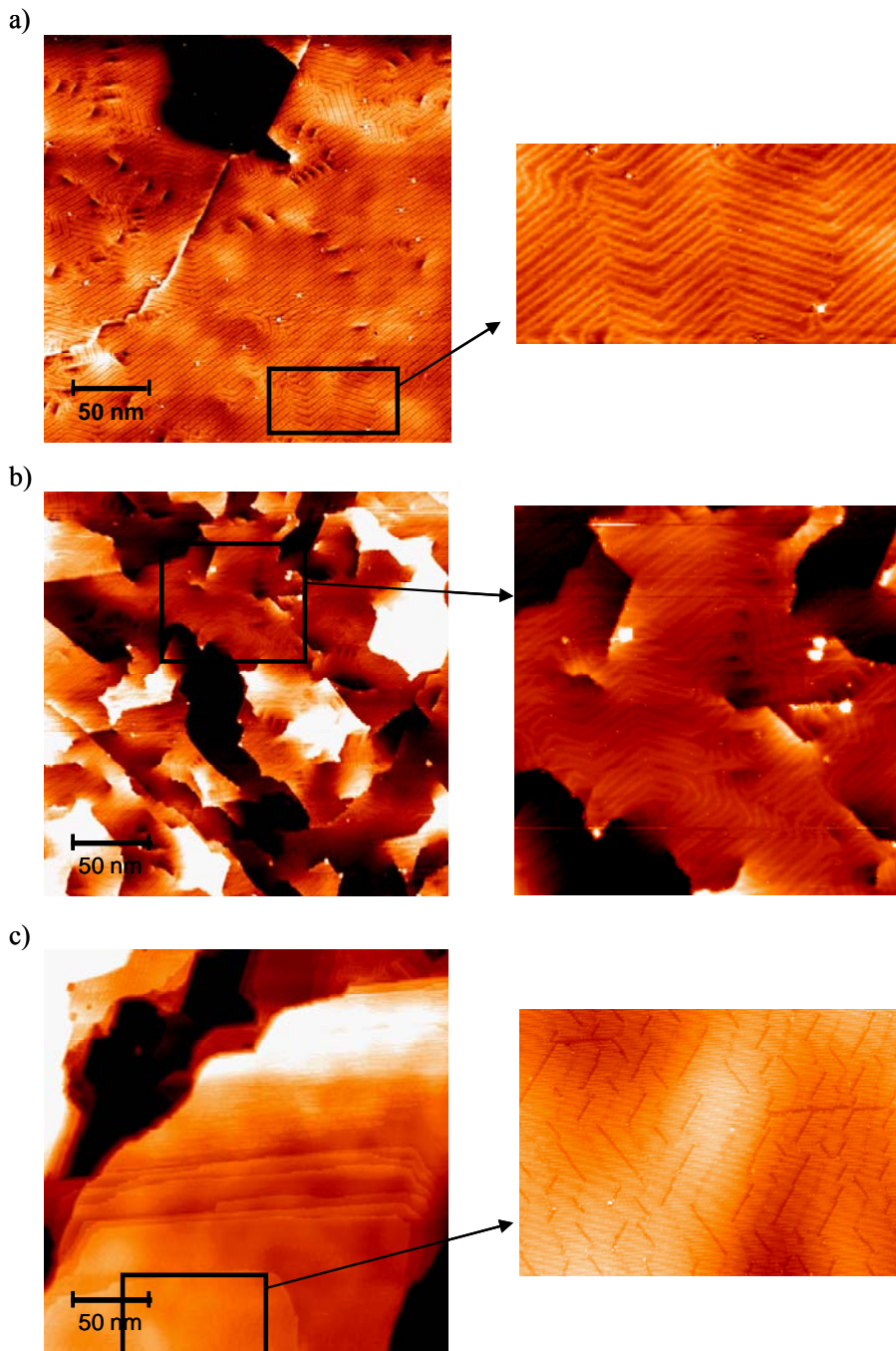
Una vez preparada la capa metálica con parámetro de red variable se depositó una película de Au de 5 nm de espesor a RT, siendo sometida a continuación a un recocido a 550 °C durante 30 minutos para mejorar la calidad de la superficie. Para contribuir a eliminar posibles impurezas y uniformizar la superficie se procedió a la pulverización de la misma con iones de Ar acelerados mediante un potencial de 1 kV, eliminando de este modo solamente las últimas capas atómicas de la superficie. Para planarizar nuevamente la superficie tras la pulverización se realizó un nuevo recocido a 550 °C durante 15 minutos. Como se mencionó previamente,

para obtener una reconstrucción “herringbone” regular en la superficie Au (111) es necesario que el Au crezca en el modo NW sobre la capa metálica intermedia. El RHEED permite estudiar si se produce un crecimiento tipo NW o SK, ya que en el último caso, debido a que la red de la segunda capa está rotada un ángulo en torno a  $5^\circ$ , al girar ligeramente la muestra situada en posición de difracción se observa la aparición de un nuevo conjunto de líneas de difracción adicionales correspondientes a esta segunda capa rotada. En este caso se comprobó que el Au presenta un crecimiento tipo NW en todas las posiciones de la muestra. En la Fig. 4.3.5. se muestran imágenes de RHEED correspondientes a la zona con capa intermedia de Nb a los ángulos  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$ , que ponen de manifiesto la simetría hexagonal. En este caso se extrajo un parámetro de red de la estructura *fcc* del Au de  $3.9 \text{ \AA}$ , ligeramente inferior al encontrado en Au masivo ( $4.078 \text{ \AA}$ ), es decir una reducción del 4.4 %.



*Fig. 4.3.5. Imágenes de RHEED de la superficie de Au(111) tomadas a  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $60^\circ$ . Se puede observar cómo se repite el patrón en las imágenes tomadas a  $0^\circ$  y  $60^\circ$ , revelando la presencia de una simetría hexagonal.*

Mediante STM se estudió sistemáticamente la morfología del Au crecido sobre las diferentes regiones del sustrato. En la Fig. 4.3.6. se presentan imágenes de STM correspondientes a tres zonas características de la muestra. En la Fig. 4.3.6. a) se muestra la superficie de Au crecido sobre Mo. Como se puede apreciar se obtienen las ondulaciones características de la reconstrucción “herringbone”, sin embargo la presencia de bordes de grano y dislocaciones helicoidales debidas al desajuste de los parámetros de red del Mo y del Au no permiten que la reconstrucción reproduzca un patrón periódico sobre una superficie suficientemente extensa. Se tomaron imágenes progresivamente de la superficie de Au crecida sobre aleación  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}$  en función de la posición, y se observó que a medida que aumenta la concentración de Nb en la capa metálica intermedia y el parámetro de red aumenta se registra un aumento de las dislocaciones helicoidales. En la Fig. 4.3.6. b) se muestra una imagen correspondiente a la superficie de Au crecido sobre aleación NbMo equiatómica, a pesar del gran número de dislocaciones que deforman la superficie, se encuentran las ondulaciones propias de la reconstrucción “herringbone”. Por último, en la zona con capa intermedia de Nb [Fig. 4.3.6. c)] se puede observar cómo el Au crece en bloques separados unos de otros y en los cuales se puede observar una estructura escalonada de las capas atómicas. A su vez en cada una de las capas atómicas se pueden ver grietas siguiendo las tres direcciones principales de la estructura hexagonal.

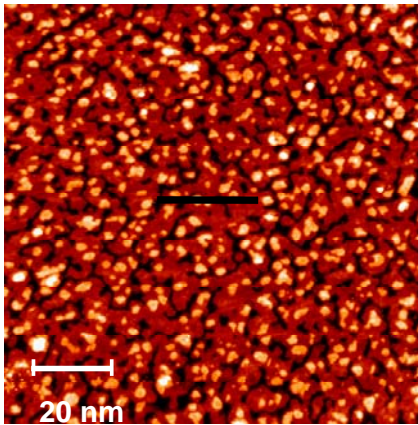


*Fig. 4.3.6. Imágenes de STM correspondientes a la superficie de Au crecida sobre a) Mo, b) MoNb y c) Nb. El tamaño de el área barrida en las imágenes de la columna izquierda es de 250 x 250 nm. En la columna derecha se muestran detalles seleccionados de las mismas. Las imágenes se tomaron aplicando un voltaje muestra-punta de 1 V y una corriente túnel en torno a 0.25 nA.*

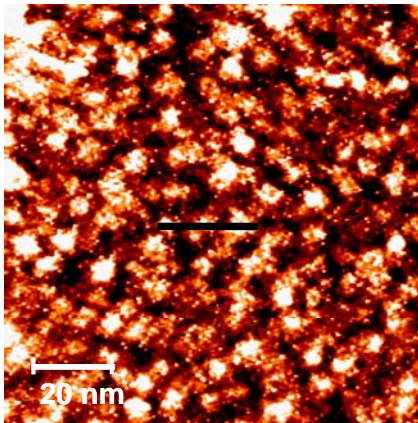
A partir del estudio de las imágenes de STM se puede concluir que la capa intermedia más adecuada para obtener una superficie suficientemente plana de Au en este sistema es el Mo, aunque solo es posible obtener una reconstrucción “herringbone” con una periodicidad a muy corto alcance. Este hecho impide la obtención de una distribución periódica de nanopartículas de Co sobre la película de Au como se pretendía, por lo cual en este estudio se centró en cómo crece el Co sobre la superficie Au(111) en función del espesor de Co depositado, para espesores mayores que los utilizados en estudios anteriores en los cuales se obtuvieron nanopartículas autoorganizadas (típicamente entre 0.2 y 0.7 capas atómicas de Co [Ref. 32]). En este caso se utilizó un sustrato de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$  con una capa intermedia de 5 nm de Mo, sobre la cual se depositó una película de Au de 5 nm de espesor a RT. A continuación se depositaron recubrimientos nominales de 1, 3 y 5 capas atómicas de Co [suponiendo que el espaciado interplanar de Co *hcp* en la dirección (0001) es de 2.05 Å] a una temperatura de 180° en todos los casos para favorecer la difusión del Co sobre la superficie del Au y la formación de nanopartículas. En la Fig. 4.3.7. a), b) y c) se muestran imágenes de STM correspondientes a recubrimientos nominales de 1, 3 y 5 capas atómicas de Co respectivamente, y en la Fig. 4.3.7. d) se presentan cortes transversales tomados a lo largo de las líneas marcadas en las figuras anteriormente mencionadas. Como se puede apreciar, en el caso de una monocapa de Co [Fig. 4.3.7. a)] no se consigue un crecimiento totalmente bidimensional, sino que mientras algunas zonas de la superficie del Au no son cubiertas otras presentan dos capas atómicas apiladas, tal y como se puede apreciar en el corte transversal presentado en la Fig. 4.3.7. d), donde se marca con líneas punteadas las alturas correspondientes a 1 y 2 capas atómicas de Co. Resulta interesante indicar que para este espesor no se encuentra ninguna influencia de la reconstrucción “herringbone” de la superficie del Au, que como se vio en este caso no es suficientemente regular. Más definidas están las nanopartículas en el caso de un recubrimiento de 3 capas atómicas de Co [Fig. 4.3.7. b)], alcanzando un diámetro medio en torno a 8 nm y una altura promedio de 3 Å, lo cual evidencia que las nanopartículas se encuentran unidas por una capa continua de Co en su parte inferior, correspondiendo a un crecimiento tipo SK. Finalmente en el caso de un recubrimiento de 5 capas atómicas [Fig. 4.3.7. c)] las nanopartículas aumentan ligeramente su diámetro hasta 9 nm mientras que su altura promedio asciende hasta 5 Å, indicando también en este caso la existencia de una capa continua de Co bajo las nanopartículas.

Conviene señalar que se realizaron dos series de muestras con 1, 3 y 5 capas atómicas de Co preparadas en idénticas condiciones. La primera serie fue utilizada para investigar la morfología del Co mediante STM y posteriormente fue desechada para la caracterización *ex situ* debido al elevado número de horas transcurrido entre su preparación y la finalización de las imágenes de STM (~ 30 horas), que propicia la oxidación de las últimas capas del Co. La segunda serie fue inmediatamente cubierta tras su preparación con una película de 2 nm Au para evitar su deterioro tanto dentro de la campana como una vez en el exterior: esta serie fue utilizada para las medidas magnéticas y magneto-ópticas *ex situ*.

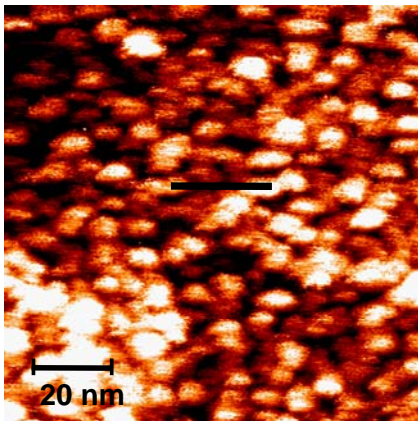
a) 1 capa atómica Co



b) 3 capas atómicas Co



c) 5 capas atómicas Co



d)

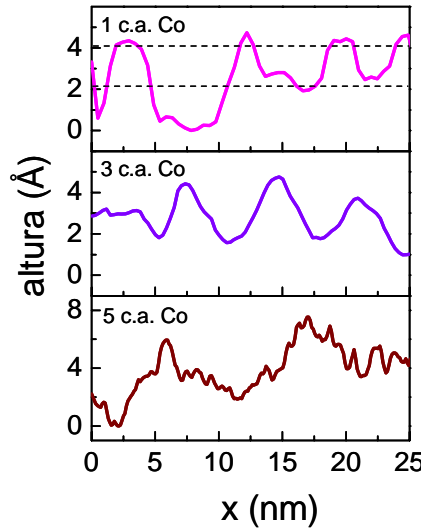


Fig. 4.3.7. Imágenes de STM correspondientes a recubrimientos de Co de a) 1, b) 3 y c) 5 capas atómicas (c.a.) de Co sobre la superficie Au(111). d) Cortes transversales obtenidos a lo largo de las líneas señaladas en las imágenes.

### 4.3.3. Anisotropía magnética

Una vez conocida la morfología de las películas de Co se procedió a caracterizarlas magnéticamente mediante magnetometría SQUID<sup>§</sup>. Se realizaron medidas aplicando el campo magnético a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular, y a dos temperaturas, 10 K y 300 K. En la Fig. 4.3.8. se muestran los ciclos medidos a 10 K aplicando el campo en ambas direcciones para los sistemas con 1, 3 y 5 capas atómicas de Co.

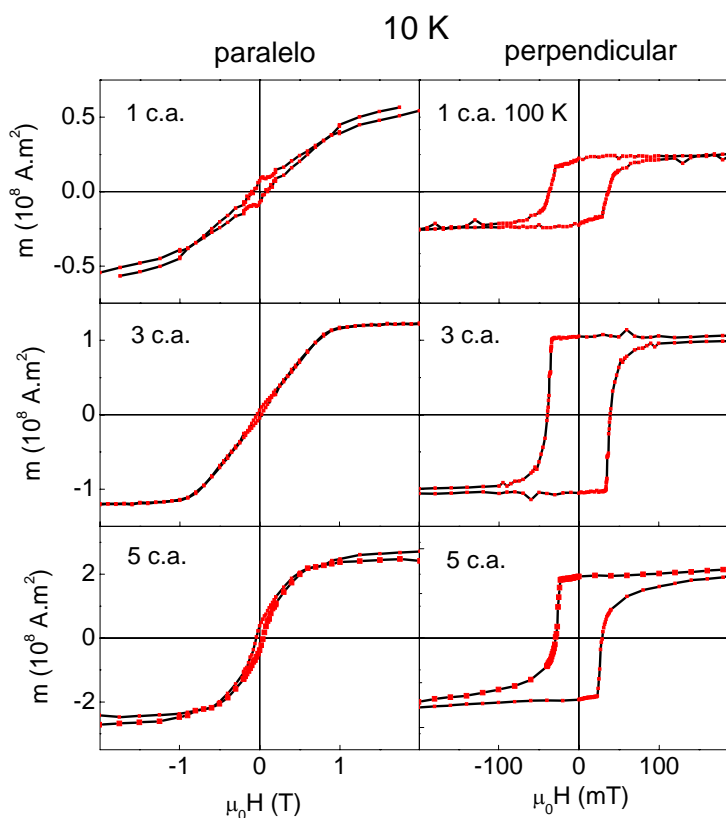


Fig. 4.3.8. Ciclos de SQUID medidos a 10 K con el campo aplicado en la dirección paralela y perpendicular a la superficie de las películas con 1, 3 y 5 capas atómicas (c. a.) de Co (el ciclo perpendicular de la muestra con 1 c.a. fue medido a 100 K).

Como se puede ver, a pesar del pequeño tamaño de las nanopartículas encontrado mediante STM, en ningún caso se encuentra comportamiento

<sup>§</sup> Las medidas de SQUID fueron realizadas por el Dr. Olivier Fruchart en el Laboratoire Louis Néel de Grenoble (CNRS).

superparamagnético, como demuestra la existencia de coercitividad en los ciclos medidos con campo perpendicular. Además, se observa que la remanencia en los ciclos perpendiculares es prácticamente del 100 % en todos los casos mientras que es 0 en los ciclos paralelos, lo cual, junto con el hecho de que es necesario un alto valor del campo para saturar el sistema en la dirección dentro del plano, evidencia la presencia de una anisotropía magnética perpendicular. Esta anisotropía ha sido previamente observada en películas de Co crecidas sobre Au, y es atribuida a la gran diferencia existente entre los parámetros de red de Au y Co, que origina un crecimiento tensionado del Co y como consecuencia la aparición de una anisotropía de origen magneto-elástico<sup>45,46</sup>.

En los ciclos paralelos se observa un descenso del campo de saturación a medida que el espesor nominal de Co aumenta. En este sistema con anisotropía magnética perpendicular, el campo de saturación paralelo es igual al campo de anisotropía, de modo que el descenso del campo de saturación está relacionado con un descenso de la anisotropía magnética perpendicular efectiva. Este descenso es atribuible al cambio morfológico que tiene lugar al aumentar el espesor de Co depositado. En la película con 1 capa atómica de Co domina la anisotropía de intercara perpendicular, sin embargo en las películas con 3 y 5 capas atómicas de Co, en las cuales se observó la presencia de una capa continua de Co bajo las nanopartículas, además de la anisotropía de intercara perpendicular existe una anisotropía de forma dentro del plano debida a dicha capa continua, lo cual hace descender la anisotropía efectiva del sistema. Hay que indicar que en la Fig. 4.3.8. en el caso del sistema con 1 capa atómica de Co se muestra el ciclo medido a 100 K. Como normal general, se observa que el cambio observado tanto en la imanación como en la anisotropía magnética en función de la temperatura es más acusado en el intervalo entre 100 y 300 K que en el comprendido entre 10 y 100 K, de modo que en este caso el ciclo medido a 100 K es una buena aproximación del correspondiente a 10 K. En la Fig. 4.3.9. se muestran los ciclos medidos a 300 K aplicando el campo paralelo y perpendicular a las superficie de los sistemas con 1, 3 y 5 capas atómicas de Co.



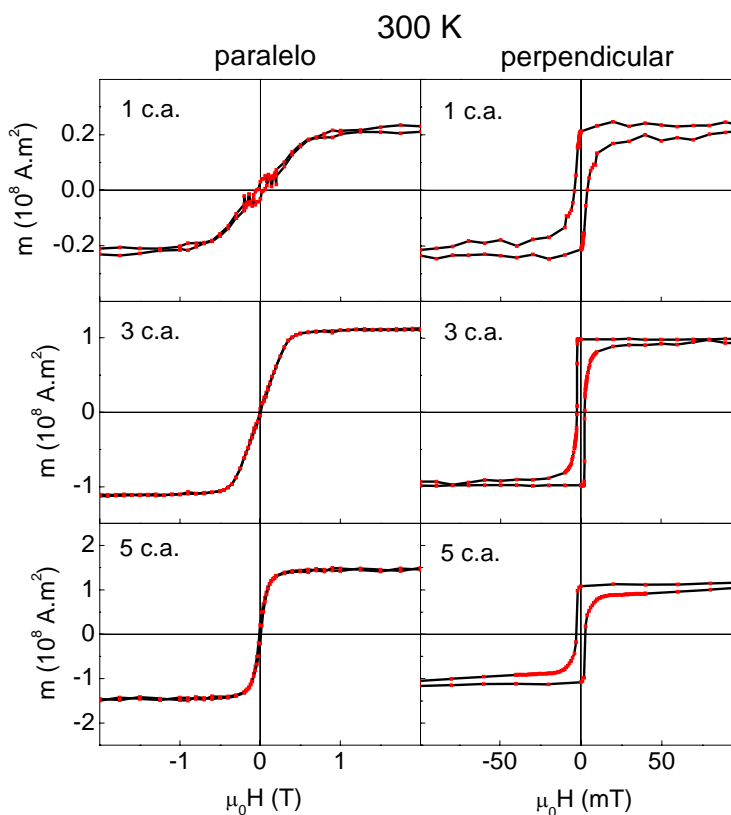


Fig. 4.3.9. Ciclos de SQUID medidos a 300 K con el campo aplicado en la dirección paralela y perpendicular a la superficie de las películas con 1, 3 y 5 capas atómicas (c.a.) de Co.

Como se puede ver, a 300 K se conserva el comportamiento ferromagnético y la anisotropía magnética perpendicular en todos los casos. El aumento de la temperatura conlleva un descenso progresivo de la imanación en los sistemas, debido al acercamiento a la temperatura de Curie. Además, se observa un descenso del campo coercitivo al aumentar la temperatura de medida, debido a que la energía térmica del sistema hace fluctuar a la imanación y eventualmente puede facilitar el vencimiento de la barrera de energía que impone la anisotropía magnética para la inversión de la imanación. Por último, la evolución del campo de saturación de los ciclos en los cuales el campo se aplicó en la dirección paralela en función del espesor y para 10 y 300 K se muestra en la Fig. 4.3.10. Como se dijo, en estos sistemas con anisotropía magnética perpendicular, el campo de saturación paralelo da cuenta de la anisotropía magnética del sistema. Como se puede observar en la figura, se produce un descenso de la anisotropía magnética al aumentar la temperatura de medida hasta 300 K, debido a la mencionada influencia de la energía térmica del sistema en los procesos de inversión de la

imanación. Para ambas temperaturas de medida se observa un descenso de la anisotropía magnética a medida que aumenta el espesor de la película de Co, debido, como se dijo, al cambio morfológico que tiene lugar en las películas de Co.

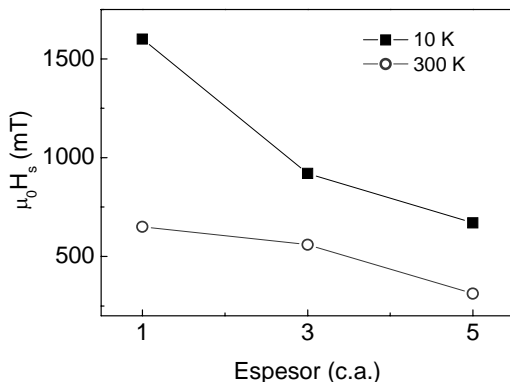


Fig. 4.3.10. Evolución del campo de saturación paralelo de los sistemas con 1, 3 y 5 capas atómicas (c.a.) de Co y para 10 y 300 K.

#### 4.3.4. Actividad magneto-óptica

La evolución de la actividad magneto-óptica de los sistemas en función de la cantidad de Co depositada y de su morfología fue estudiada mediante el análisis de los espectros de rotación y elipticidad Kerr polar. En trabajos anteriores se ha descrito cómo la actividad magneto-óptica de nanopartículas de Co auto-organizadas sobre la superficie Au(111) depende, además de la cantidad de Co depositado, de varios factores como la forma de las nanopartículas, su diámetro y su separación<sup>47</sup>. Para estudiar esta dependencia en este caso se obtuvieron espectros de rotación y elipticidad Kerr polar en el rango espectral comprendido entre 1.4 y 4.3 eV, en los sistemas con espesores nominales de 1, 3 y 5 capas atómicas de Co. Como se puede ver en la Fig. 4.3.11. a) se observa un aumento gradual de los espectros de rotación y elipticidad Kerr a medida que aumenta la cantidad de Co depositado. Además, se observa una estructura centrada en 2.5 eV tanto en la rotación como en la elipticidad.

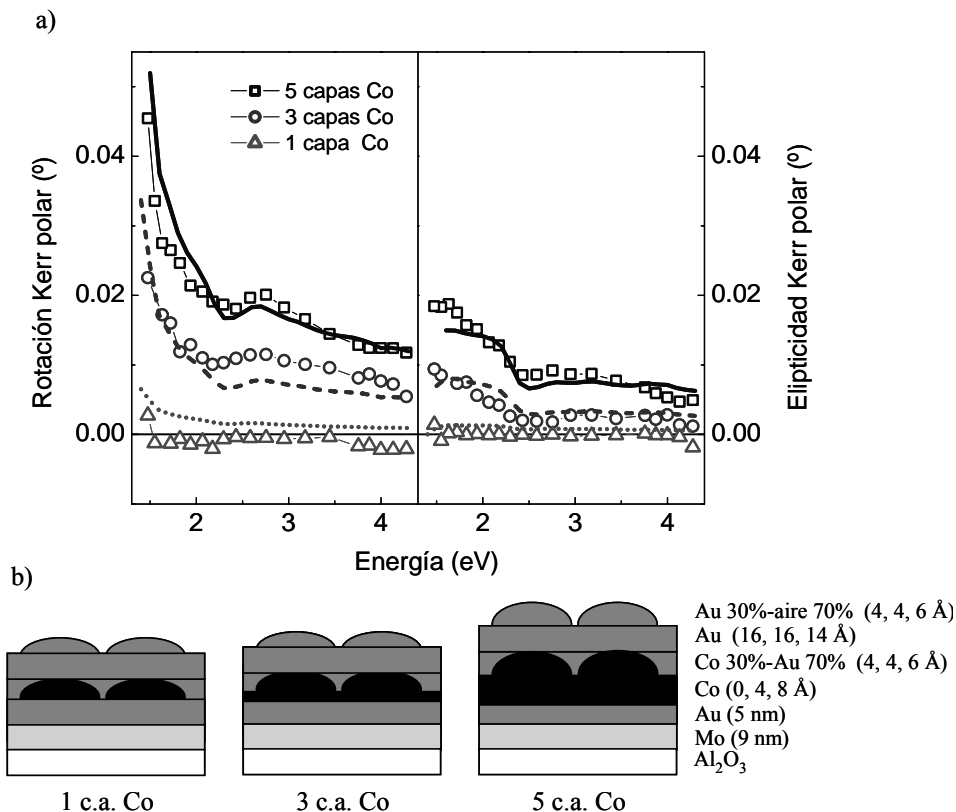


Fig. 4.3.11. a) Espectros de rotación y elipticidad Kerr correspondientes a los sistemas con 1, 3 y 5 capas atómicas de Co. Los datos experimentales se presentan mediante símbolos mientras que las simulaciones se representan mediante líneas. b) Esquema de la estructura considerada en las simulaciones, en el cual se indican los espesores y concentraciones considerados en los sistemas con espesores nominales de Co de (1 c.a., 2 c.a., 3 c.a.).

Para comprender la evolución de la actividad magneto-óptica se realizaron simulaciones de los espectros utilizando el formalismo de matrices de transferencia presentado en el Apéndice II, que describe la propagación de la luz a lo largo de las diferentes capas que componen el sistema. Los sistemas se discretizaron y modelaron tal y como se esquematiza en la Fig. 4.3.11. b), en la cual se muestran los espesores considerados para cada capa. En todos los casos se consideraron las películas continuas de 9 nm de Mo y de 5 nm Au sobre las cuales se depositó la película de Co, cuyas constantes ópticas fueron extraídas de la Ref. [48]. Mediante STM se observó que la película de Co con espesor nominal de 1 capa atómica presenta nanopartículas de dos capas atómicas de altura, que posteriormente fueron cubiertas con 2 nm de Au. El hecho de que el Co se encuentre nanoestructurado y rodeado de Au influye en la respuesta magneto-óptica del sistema, tal y como se comprobó en el apartado 4.2.2.3., por lo cual para

calcular el tensor dieléctrico tanto de la capa nanoestructurada de Co embebido en Au como la capa superior de nanopartículas de Au rodeadas de aire [mostradas en la Fig. 4.3.11. b)], se utilizó la aproximación de medios efectivos de Maxwell Garnett<sup>49</sup>, descrita en el Apéndice III, suponiendo la forma de las nanopartículas observada por STM. En el caso de los sistemas con espesores nominales de Co de 3 y 5 capas atómicas, mediante STM se dedujo que presentan una capa continua de Co sobre la cual aparecen nanopartículas con alturas promedio de 3 y 5 Å respectivamente. En estos casos, en las simulaciones se añadieron sendas capas continuas de 4 y 8 Å de espesor respectivamente bajo la película de nanopartículas, tal y como se muestra en la Fig. 4.3.11. b). Para las simulaciones se utilizaron las constantes ópticas y MO del Co obtenidas en el apartado previo y mostradas en la Fig. 4.2.13.

Como se puede observar en la Fig. 4.3.11. a), es posible reproducir de esta manera la forma y la evolución de los espectros en función del espesor y de la morfología de la película de Co, siguiendo fielmente la morfología observada mediante STM. La estructura observada en los espectros a energías en torno a 2.5 eV no proviene exclusivamente de la nanoestructuración del Co dentro del Au como ocurría en el apartado 4.2.2.3., sino que fundamentalmente proviene de la resonancia de plasmón de las películas de Au existentes bajo y sobre las películas de Co, mucho más gruesas en este caso (5 y 2 nm respectivamente).

#### 4.4. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado las propiedades de nanopartículas de Co embebidas en distintas matrices metálicas como Al, Au y Pt. Para la obtención de las nanopartículas se han utilizado dos modos de crecimiento. En la primera parte del capítulo se obtienen nanopartículas auto-ensambladas sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ , en los cuales se detecta la presencia de escalones atómicos. Se comprueba que aparece una anisotropía magnética dentro del plano en películas continuas de Co depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  debida a los mencionados escalones atómicos. Al aumentar la temperatura de deposición se obtiene una transición de crecimiento bidimensional a tridimensional que se refleja en la respuesta magnética de las películas. El recubrimientos de Al no influye significativamente en la anisotropía magnética mientras que los recubrimientos de Au y Pt provocan un aumento, de forma más acusada en el caso del Pt debido a la polarización magnética de sus capas más próximas al Co. En cuanto a la actividad magneto-óptica, en el caso de los sistemas recubiertos con Au se observan efectos relacionados con la nanoestructuración del Co mientras que en el caso de los sistemas recubiertos por Pt se observa un descenso del grado de polarización del Pt a medida que la altura de las nanopartículas aumenta debido al menor espesor de Co existente entre ellas.

En la segunda parte del capítulo se hace una aproximación a la auto-organización mediante la preparación de la superficie reconstruida del Au(111) sobre sustratos de  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ . Se comprueba que una capa intermedia de Mo permite la formación de la superficie Au(111), sin embargo las diferencias de parámetro de red ente el Au y el Mo originan la presencia de bordes de grano y de dislocaciones en la superficie, no permitiendo obtener una reconstrucción “herringbone” suficientemente regular. Se observa la aparición de anisotropía magnética perpendicular en el Co debido al crecimiento tensionado sobre el Au. Además se comprueba que la actividad magneto-óptica en función del espesor de Co puede ser explicada considerando la morfología observada por STM.

#### 4.5. Referencias

- 
- <sup>1</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, “*Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization*”, Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004).
  - <sup>2</sup> S. Uba, L. Uba, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, V. N. Antonov and R. Gontarz, “*Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayers*”, Phys. Rev. B **53**, 6526 (1996).

- <sup>3</sup> Y. P. Lee, K. W. Kim, R. Gontarz, and Y. V. Kudryavtsev, “*Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayered films*”, C. Appl. Phys. **1**, 451 (2001).
- <sup>4</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, G. Armelles, and A. Cebollada, “*Capping-layer-induced magnetic coupling in a two-dimensional nanostructured system*”, Appl. Phys. Lett. **84**, 2139 (2004).
- <sup>5</sup> H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, Dongqi Li, and S. D. Bader, “*Magnetic anisotropy of epitaxial Fe films grown on curved W(001) with a graded step density*”, Phys. Rev. B **57**, R12713 (1998).
- <sup>6</sup> J. Chen and J. L. Erskine, “*Surface-step-induced magnetic anisotropy in thin epitaxial Fe films on W(001)*”, Phys. Rev. Lett. **68**, 1212 (1992).
- <sup>7</sup> A. Berger, U. Linke, and H. P. Oepen, “*Symmetry-induced uniaxial anisotropy in ultrathin epitaxial cobalt films grown on Cu(1 1 13)*”, Phys. Rev. Lett. **68**, 839 (1992).
- <sup>8</sup> W. Weber, A. Bischof, R. Allenspach, C. H. Back, J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R. M. Jungblut, G. Güntherodt, and B. Hillebrands, “*Structural relaxation and magnetic anisotropy in Co/Cu(001) films*”, Phys. Rev. B **54**, 4075 (1996).
- <sup>9</sup> W. Weber, C. H. Back, A. Bischof, Ch. Würsch, and R. Allenspach, “*Morphology-Induced Oscillations of the Magnetic Anisotropy in Ultrathin Co Films*”, Phys. Rev. Lett. **76**, 1940 (1996).
- <sup>10</sup> R. K. Kawakami, E. J. Escorcia-Aparicio, and Z. Q. Qiu, “*Symmetry-Induced Magnetic Anisotropy in Fe Films Grown on Stepped Ag(001)*”, Phys. Rev. Lett. **77**, 2570 (1996).
- <sup>11</sup> J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, V. Repain, G. Baudot and S. Rousset, “*Vicinal interface sensitive magneto-optical Kerr effect: Application to Co/Au(322)*”, Phys. Rev. B **67**, 155411 (2003).
- <sup>12</sup> B. D. Cullity, “*Introduction to magnetic materials*”, Addison-Wesley publishing company, London (1972).
- <sup>13</sup> R. M. Osgood, III, K. T. Riggs, Amy E. Johnson, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and S. D. Bader, “*Magneto-optic constants of hcp and fcc Co films*”, Phys. Rev. B **56**, 2627 (1997).
- <sup>14</sup> E. C. Stoner, and E. P. Wohlfarth, “*A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*”, Phil. Trans. R. Soc. London A **240**, 599 (1948).
- <sup>15</sup> H. Fritzsche, J. Kohlhepp, and U. Gradmann, “*Epitaxial strain and magnetic anisotropy in ultrathin Co films on W(110)*”, Phys. Rev. B **51**, 15933 (1995).
- <sup>16</sup> Y. Shiratsuchi, Y. Endo, M. Yamamoto and S. D. Bader, “*Effect of substrate inclination on the magnetic anisotropy of ultrathin Fe films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)*”, J. Appl. Phys. **97**, 10J106 (2005).
- <sup>17</sup> Y. Shiratsuchi, Y. Endo, M. Yamamoto, D. Li and S. D. Bader, “*Magnetic phase transition and anisotropy of ultrathin Fe films grown on inclined Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates*”, J. Appl. Phys. **95**, 6897 (2004).
- <sup>18</sup> D. Wang, R. Wu and A. J. Freeman, “*State-tracking first-principles determination of magnetocrystalline anisotropy*”, Phys. Rev. Lett. **70**, 869 (1993)
- <sup>19</sup> Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader, “*Superparamagnetic behavior of ultrathin Fe films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates*”, J. Appl. Phys. **94**, 7675 (2003).
- <sup>20</sup> Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto and Y. Kamada, “*Surface Structure of Self-Organized Sapphire (0001) Substrates with Various Inclined Angles*”, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 5719 (2002).
- <sup>21</sup> [www.nanotec.es](http://www.nanotec.es)
- <sup>22</sup> F. Cebollada, A. Hernando-Mañeru, A. Hernando, C. Martínez-Boubeta, A. Cebollada, and J. M. González, “*Anisotropy, hysteresis, and morphology of self-patterned epitaxial Fe/MgO/GaAs films*”, Phys. Rev. B. **66**, 174410 (2002).

- <sup>23</sup> M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kawamura, T. Shimatsu, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Isohama, and Y. Sonobe, "Depth profile of spin and orbital magnetic moments in a subnanometer Pt film on Co", *Phys. Rev. B* **72**, 054430 (2005).
- <sup>24</sup> C. Train, P. Beauvillain, V. Mathet, G. Pénissard, and P. Veillet, « Spectroscopic polar magneto-optical Kerr rotation on Co/Pt interface », *J. Appl. Phys.* **86**, 3165 (1999).
- <sup>25</sup> Y. P. Lee, K. W. Kim, R. Gontarz, and Y. V. Kudryavtsev, "Optical and magneto-optical properties of Co/Pt multilayered films", *C. Appl. Phys.* **1**, 451 (2001).
- <sup>26</sup> F. Wilhelm, M. Angelakeris, N. Jaouen, P. Pouloupoulos, E. Th. Papaioannou, Ch. Mueller, P. Fumagalli, A. Rogalev, and N. K. Flevaris, "Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces: A direct experimental determination", *Phys. Rev. B* **69**, 220404R (2004).
- <sup>27</sup> F. Luis, F. Bartolomé, F. Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev and N. B. Brookes, "Tuning the magnetic anisotropy of Co nanoparticles by metal capping", *Europhys. Lett.* **76**, 142 (2006).
- <sup>28</sup> D. M. Whittaker and I. S. Culshaw, "Magnetic moment of Au at Au/Co interfaces: A direct experimental determination", *Phys. Rev. B* **60**, 2610 (1999).
- <sup>29</sup> A. García-Martín, G. Armelles, and S. Pereira, "Light transport in photonic crystals composed of magneto-optically active materials", *Phys. Rev. B* **71**, 205116 (2005).
- <sup>30</sup> D. Weller, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, A. Cebollada, and J. Sticht, "Orientation dependence of the polar Kerr effect in fcc and hcp Co", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2097 (1994).
- <sup>31</sup> E. R. Moog, J. Zak, and S. D. Bader, "Kerr effect from Pt/Co superlattices and the role of the magneto-optic activity of Pt", *J. Appl. Phys.* **69**, 880 (1991).
- <sup>32</sup> O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel and J. Kirschner, "Growth of self-organized nanosized Co pillars in Au(111) using an alternating deposition process", *Appl. Surf. Science* **162**, 529 (2000).
- <sup>33</sup> J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R. J. Behm, "Scanning tunnelling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects", *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- <sup>34</sup> B. Voigtländer, G. Meyer, and N. M. Amer, "Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. B* **44**, 10354 (1991).
- <sup>35</sup> H. Bulou and C. Massobrio, "Dynamical behavior of Co adatoms on the herringbone reconstructed surface of Au(111)", *Superlattices and Microstructures* **36**, 305 (2004).
- <sup>36</sup> S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, and J. P. Bucher, "Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111)", *Phys. Rev. B* **59**, 11887 (1999).
- <sup>37</sup> O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner, "Self-Organized Growth of Nanosized Vertical Magnetic Co Pillars on Au(111)", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2769 (1999).
- <sup>38</sup> D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, "Nucleation of ordered Ni island arrays on Au(111) by surface-lattice dislocations", *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1721 (1991).
- <sup>39</sup> O. Fruchart, P.-O. Jubert, C. Meyer, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner, "Vertical self-organization of epitaxial magnetic nanostructures", *J. Magn. Magn. Mat.* **239**, 224 (2002).
- <sup>40</sup> O. Fruchart, M. Eleoui, J. Vogel, P. O. Jubert, A. Locatelli, and A. Ballestrazzi, "Nanometers-thick self-organized Fe stripes: bridging the gap between surfaces and magnetic materials", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1335 (2004).
- <sup>41</sup> E. Bauer, and J. H. van der Merwe, "Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice", *Phys. Rev. B* **33**, 3657 (1986).

- <sup>42</sup> J. H. van der Merwe, “*Interplay between misfit strain relief and Stranski–Krastanov growth in fcc (111)/bcc (110) ultrathin film epitaxy: Part 1. Analytical approach*”, Surf. Sci. **449**, 151(2000).
- <sup>43</sup> J. H. van der Merwe, D. L. Tösing, “*Interplay between misfit strain relief and Stranski–Krastanov growth in fcc (111)/bcc (110) ultrathin film epitaxy: Part 2. Quantification using embedded atom method potentials*”, Surf. Sci. **449**, 167 (2000).
- <sup>44</sup> R. Ramirez, A. Rahman, and I. Shuller, “*Epitaxy and superlattice growth*”, Phys. Rev. B **30**, 6208 (1984).
- <sup>45</sup> S. Park, X. Zhang, A. Misra, J. D. Thompson, M. R. Fitzsimmons, S. Lee and C. M. Falco, “*Tunable magnetic anisotropy of ultrathin Co layers*”, Appl. Phys. Lett. **86**, 042504 (2005).
- <sup>46</sup> A. Murayama, K. Hyomi, J. Eickmann, and C. M. Falco, “*Underlayer-induced perpendicular magnetic anisotropy in ultrathin Co/Au/Cu(111) films: A spin-wave Brillouin-scattering study*”, Phys. Rev. B **58**, 8596 (1998).
- <sup>47</sup> H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga, W. Mizutani, K. Tanaka, T. Katayama, and A. Itoh, “*Magneto-optical response of nanoscaled cobalt dots array*”, Appl. Phys. Lett. **68**, 3040 (1996).
- <sup>48</sup> J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch, “*Physic Daten*” **18-1** (1981).
- <sup>49</sup> J. C. Maxwell Garnett, “*Colours in metal glasses and in metallic films*”, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **203**, 385 (1904).



# Capítulo 5

## Nanopartículas de FePd con anisotropía magnética perpendicular

<b>5.1. Introducción .....</b>	<b>155</b>
<b>5.2. Aleaciones binarias <math>L1_0</math>.....</b>	<b>156</b>
<b>5.3. Nanopartículas de FePd en matriz dieléctrica: sistema MgO / FePd / MgO (001).....</b>	<b>163</b>
5.3.1. Influencia de la temperatura de deposición en la estructura y en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas .....	164
5.3.1.1. <i>Morfología y estructura</i> .....	164
5.3.1.2. <i>Anisotropía magnética</i> .....	169
5.3.1.3. <i>Actividad magneto-óptica</i> .....	174
5.3.2. Influencia del tamaño de las nanopartículas en la estructura y en las propiedades magnéticas.....	177
<b>5.4. Nanopartículas de FePd en matriz metálica: sistema Pd / FePd / V / MgO (001).....</b>	<b>183</b>
5.4.1. Morfología y estructura.....	183
5.4.2. Anisotropía magnética.....	193
5.4.3. Actividad magneto-óptica .....	197
<b>5.5. Conclusiones .....</b>	<b>199</b>
<b>5.6. Referencias .....</b>	<b>199</b>



## 5.1. Introducción

En los capítulos 3 y 4 se han estudiado los efectos de tamaño y de matriz en sistemas formados por nanopartículas de un elemento ferromagnético como es el Co, en los cuales el principal parámetro utilizado para favorecer el crecimiento en forma de nanopartículas y controlar su tamaño es la temperatura del sustrato durante la deposición. Sin embargo, en este capítulo se introduce el estudio de nanopartículas formadas por una aleación binaria como es el FePd. En el sistema FePd la temperatura de deposición, además de favorecer el crecimiento tridimensional en forma de nanopartículas, hace variar el grado de ordenamiento químico de la aleación, y en consecuencia hace variar fuertemente las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de las nanopartículas. Cuando la aleación FePd es crecida en condiciones de temperatura y epitaxia adecuadas adquiere una alta anisotropía magnetocristalina, llegando a alcanzar su constante de anisotropía valores en torno a  $K_u \sim 9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ . En sistemas de nanopartículas magnéticas la estabilidad térmica de la imanación dentro de cada nanopartícula escala con la constante de anisotropía ( $K_u$ ) y con el volumen de la misma<sup>1</sup>, de modo que utilizando compuestos como FePd, con alta anisotropía magnética, es posible reducir el tamaño de las nanopartículas sin sobrepasar el llamado límite superparamagnético, por debajo del cual la imanación se ve perturbada por la agitación térmica. Estas propiedades hacen que la aleación binaria FePd sea una excelente candidata para desarrollar nuevos medios de grabación magnética perpendicular de alta densidad, con bits naturalmente aislados y estables<sup>2,3</sup>.

Tras una introducción a las aleaciones binarias con estructura  $L1_0$ , en este capítulo se aborda, en primer lugar, el estudio de la aleación FePd depositada sobre sustratos dieléctricos de MgO(001) para promover un crecimiento en forma de nanopartículas, tal y como exigen las aplicaciones tecnológicas. En este caso las nanopartículas serán también embebidas en una matriz de MgO. Se investigará la influencia de la temperatura de deposición del FePd en la morfología y en el grado de ordenamiento químico de la aleación, estudiando su influencia en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de los sistemas. Una vez encontrada la temperatura óptima para obtener nanopartículas químicamente ordenadas y con alta anisotropía magnética, se estudiará la influencia de la reducción de tamaño de las mismas en sus propiedades magnéticas. Como se verá, es posible obtener

nanopartículas de FePd con alta anisotropía magnética perpendicular y aisladas magnéticamente.

Para obtener una aleación FePd con alto grado de ordenamiento químico y alta anisotropía magnética es necesario realizar la deposición a temperaturas en torno a 450 °C. Esta condición puede ser un impedimento para la producción de dispositivos tecnológicos, por lo que se han buscado procedimientos alternativos para relajar los requerimientos tanto de temperatura de deposición como de ordenamiento químico. En trabajos anteriores se han utilizado diferentes métodos, como añadir un tercer elemento químico a la aleación<sup>4</sup>, realizar multicapas<sup>5</sup>, irradiar con iones<sup>6</sup>, cambiar la composición<sup>7</sup> o introducir una capa intermedia entre el sustrato y la aleación<sup>8</sup>. Este último método será el utilizado en la segunda parte de este capítulo, en el cual se estudia la influencia de la deposición de una capa intermedia de V entre el sustrato de MgO(001) y la película de FePd en la formación de fase químicamente ordenada. En este caso las películas se recubrirán con Pd, de manera que las nanopartículas se hallan embebidas en una matriz metálica. Se realizará un estudio detallado de la formación de nanopartículas y de la estructura de las mismas en función de la temperatura de deposición de la película de FePd en los sistemas Pd/FePd/V/MgO(001), prestando especial atención a sus propiedades magnéticas y magneto-ópticas. Como se verá, la difusión del V en la película de FePd para temperaturas intermedias y altas impide el desarrollo de ordenamiento químico en la aleación, sin embargo da lugar a una aleación FeV con anisotropía magnética perpendicular.

## 5.2. Aleaciones binarias $L1_0$

Las aleaciones binarias con estructura  $L1_0$ , entre las cuales se encuentran el FePd, el FePt y el CoPt, pueden ser preparadas mediante un gran número de técnicas, tanto en fase de vapor como mediante métodos químicos coloidales<sup>9</sup>. Entre las técnicas en fase de vapor más frecuentemente utilizadas se encuentran la epitaxia por haces moleculares (MBE) y la pulverización catódica, ya sea mediante codeposición de los dos elementos que constituyen la aleación, deposición alterna o deposición de multicapas y posterior recocido. Estas aleaciones, cuando son preparadas a baja temperatura, presentan una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) químicamente desordenada, en la cual los átomos de las dos especies químicas que constituyen la aleación ocupan posiciones aleatorias de la red [Fig. 5.2.1. a)]. Sin embargo, al ser preparadas en determinadas condiciones de temperatura, estequiometría y epitaxia, forman una fase químicamente ordenada denominada  $L1_0$ . La fase  $L1_0$ , también conocida como CuAu I, se caracteriza por la alternancia de planos atómicos de cada una de las dos especies químicas que componen la aleación a lo largo de la dirección

[001] (eje  $c$ ). Este hecho provoca una compresión de la red en esta dirección con respecto a la fase químicamente desordenada  $fcc$ , dando lugar a una estructura tetragonal centrada en las caras ( $fcc$ ) [Fig. 5.2.1. b)]. El mencionado encogimiento de la red, también conocido como distorsión tetragonal, provoca la aparición de una fuerte anisotropía magnética a lo largo del eje  $c$ , cuya constante de anisotropía alcanza valores de  $K_u \sim 10^7 \text{ J/m}^3$  en el caso del FePt y de  $K_u \sim 9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  en el FePd [Ref. 16]. Si las aleaciones son depositadas sobre un sustrato que ofrezca la epitaxia adecuada, como es el MgO(001) en el caso del FePd y el FePt, los planos atómicos de cada especie química se apilan de forma alternativa a lo largo de la dirección de crecimiento, apareciendo una fuerte anisotropía magnética perpendicular.

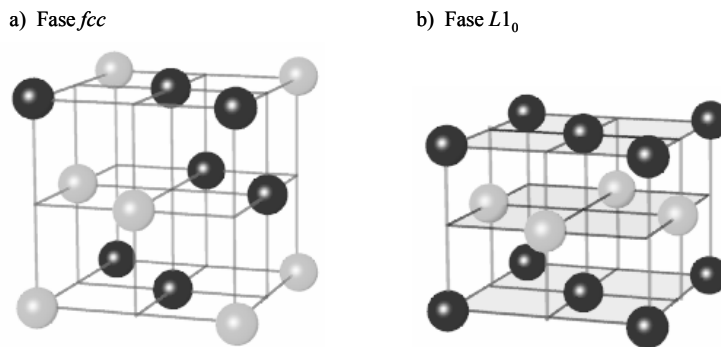


Fig. 5.2.1. Celdilla unidad de las fases a) químicamente desordenada  $fcc$  y b) químicamente ordenada  $L1_0$ . Los átomos de cada especie química son representados mediante esferas negras y grises. Se puede observar la distorsión tetragonal experimentada a lo largo de la dirección [001] por la fase  $L1_0$ .

Para cuantificar el grado de ordenamiento químico en las aleaciones binarias se define el llamado parámetro de ordenamiento químico  $S$ , que viene dado por<sup>10,11</sup>:

$$S = \frac{r_A - x_A}{y_B} = \frac{r_B - x_B}{y_A} \quad (5.1)$$

donde  $x_{A(B)}$  es la fracción de especie química  $A$  ( $B$ ) en la aleación,  $y_{A(B)}$  es la fracción de sitios  $A$  ( $B$ ) (ambos parámetros toman el valor 0.5 en el caso de aleaciones equiatómicas), y  $r_{A(B)}$  es la fracción de sitios  $A$  ( $B$ ) ocupados por el átomo adecuado (que varía entre 0.5 en aleaciones totalmente desordenadas y 1 en aleaciones completamente ordenadas). De este modo,  $S$  resulta ser 1 en aleaciones perfectamente ordenadas, mientras que es 0 en aleaciones totalmente desordenadas. De la ec. (5.1) se deduce que el máximo ordenamiento químico solamente es alcanzable en aleaciones equiatómicas. Sin embargo, esta definición,

que es válida para sistemas homogéneos, pierde su validez en sistemas inhomogéneos formados por regiones con alto grado de ordenamiento y regiones desordenadas, en los cuales el parámetro  $S$  obtenido es un mero promedio del ordenamiento encontrado en ambas regiones. Para estos sistemas es necesario definir un nuevo parámetro denominado concentración de fase ordenada  $f_0$ , que, como su propio nombre indica, cuantifica la cantidad de fase ordenada presente en la aleación.

La temperatura de deposición es un parámetro fundamental en la fabricación de aleaciones binarias, que condiciona fuertemente el grado de ordenamiento químico de las mismas. Para favorecer un ordenamiento químico de largo alcance es necesario el crecimiento de estas aleaciones a temperaturas suficientemente altas, de manera que se promueva la difusión de los átomos de cada material sobre la superficie, y se favorezca que adopten sus posiciones correctas de equilibrio en la fase ordenada. En estas condiciones, los planos de cada especie química que forman la aleación binaria se extienden a lo largo de regiones suficientemente grandes y planas, con una alta coherencia lateral y sin defectos (como los bordes de dominio de antifase, en los cuales el orden de apilamiento de los planos atómicos cambia, rompiendo el ordenamiento químico [Fig. 5.2.2.]).

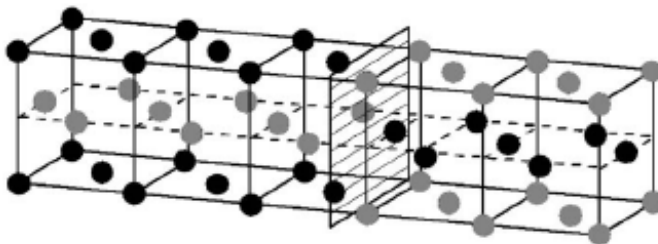


Fig. 5.2.2. Bordes de dominio de antifase en la fase  $L1_0$ . Los átomos de cada especie química se representan mediante esferas negras y grises. Extraído de la Ref. 12.

Para ilustrar la dependencia del ordenamiento químico con la temperatura de deposición, en la Fig. 5.2.3. se muestran barridos simétricos de alto ángulo obtenidos mediante difracción de rayos X (XRD) por Caro *et al.* [Ref. 17] en películas de FePd crecidas a temperaturas entre RT y 600 °C sobre Pt/MgO(001). La difracción de rayos X es una técnica muy sensible a la estructura cristalina de las aleaciones, y permite calcular el grado de ordenamiento químico  $S$  y la concentración de la fase ordenada  $f_0$  en la película, tal y como se mostrará más adelante. Como se puede ver en la Fig. 5.2.3., las películas crecidas a baja temperatura únicamente presentan un pico de difracción FePd(200) correspondiente a la fase *fcc* desordenada, debido a que a esta temperatura de deposición los átomos no cuentan con la suficiente movilidad para alcanzar sus

posiciones de equilibrio dentro de la red. Sin embargo, en las películas crecidas a temperaturas entre 400 y 600 °C se observa la aparición de picos de difracción adicionales relacionados con la aparición de ordenamiento químico. Por un lado, se observa el pico de difracción fundamental FePd(002), originado por la distancia interplanar en la dirección perpendicular de la fase  $L1_0$ . Debido a la mencionada distorsión tetragonal, esta distancia es menor que la observada en la fase cúbica desordenada, por lo cual este pico de difracción aparece a ángulos de difracción mayores que el pico FePd(200). Por otro lado, se observa la aparición del llamado pico de superestructura FePd(001), originado por la doble periodicidad que aparece en la fase  $L1_0$  en base a la alternancia de planos atómicos de Fe y Pd a lo largo de la dirección de crecimiento, cuya distancia característica es el doble del parámetro de red.

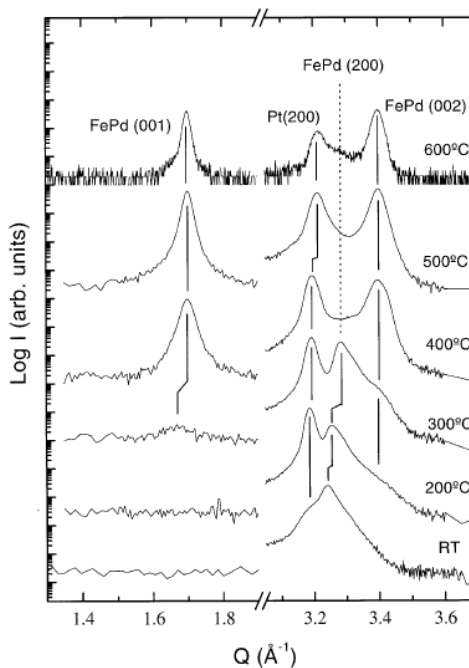


Fig. 5.2.3. Barridos simétricos de películas de FePd crecidas a temperaturas entre RT y 600 °C sobre Pt. La aparición de los picos de superestructura FePd (001) y fundamental FePd(002) revela la presencia de ordenamiento químico. Extraído de la Ref. 17 .

Como se ha dicho, mediante el análisis de barridos XRD es posible calcular tanto el grado de ordenamiento químico  $S$  como la concentración de la fase ordenada  $f_0$  en la aleación. Se puede demostrar que la intensidad integrada de un pico fundamental o de superestructura viene dada por<sup>10,11</sup>:

$$A \propto (LP)FF^* \quad (5.2)$$

donde  $LP$  es el factor de polarización de Lorentz, mientras que  $F$  y  $F^*$  son los factores de estructura y su complejo conjugado. En la estructura  $L1_0$  se puede demostrar que para el pico fundamental FePd(002) y de superestructura FePd(001) se cumple que:

$$\begin{aligned} (FF^*)_{fund} &= 16 \left[ \left( x_{Fe} f_{Fe} e^{-M_{Fe}} + x_{Pd} f_{Pd} e^{-M_{Pd}} \right)^2 + \left( x_{Fe} \Delta_{Fe} e^{-M_{Fe}} + x_{Pd} \Delta_{Pd} e^{-M_{Pd}} \right)^2 \right] \\ (FF^*)_{super} &= 4S^2 \left[ \left( f_{Pd} e^{-M_{Pd}} - f_{Fe} e^{-M_{Fe}} \right)^2 + \left( \Delta_{Pd} e^{-M_{Pd}} - \Delta_{Fe} e^{-M_{Fe}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.3)$$

donde el factor  $e^{-M}$  es el llamado factor de Debye-Waller, mientras que  $f$  y  $\Delta$  son las partes real e imaginaria de los factores de dispersión atómica. Como se puede ver, el producto  $(FF^*)_{super}$  depende de forma cuadrática de  $S$ , de modo que es posible obtener el parámetro de ordenamiento químico a partir del cociente de las intensidades integradas de los picos fundamental (002) y de superestructura (001). Por otro lado, se puede estimar la concentración de fase desordenada presente ( $f_0$ ) frente a la ordenada comparando las áreas de las correspondientes reflexiones.

La presencia de ordenamiento químico en las aleaciones binarias afecta notablemente a la anisotropía magnética del sistema, observándose la aparición de una fuerte anisotropía magnética a lo largo de su eje  $c$ . En sistemas en los cuales el eje  $c$  se sitúa perpendicular a la superficie del sustrato se observa una anisotropía magnética perpendicular, con interesantes aplicaciones en el desarrollo de nuevos medios de grabación magnética<sup>1</sup>. Esta correlación entre ordenamiento químico y la aparición de anisotropía magnética perpendicular ha sido observada, por ejemplo, en películas de FePt(001) crecidas sobre Pt/MgO(001) por Cebollada *et al.* [Ref. 11]. En este trabajo se presentan dos películas de FePt, una crecida a 100 °C y otra a 500 °C. En el primer caso se encuentra una aleación químicamente desordenada, mientras que en segundo caso se encuentra una fase  $L1_0$  con un alto grado de ordenamiento químico ( $S=0.9$ ), y con su eje  $c$  a lo largo de la dirección perpendicular. En la Fig. 5.2.4. se muestran ciclos Kerr polar correspondientes a ambas películas. En el caso de la película desordenada se obtiene un ciclo cerrado con alto valor del campo de saturación, correspondiente a un sistema con anisotropía magnética dentro del plano. Sin embargo, en la película químicamente ordenada se observa la aparición de un ciclo cuadrado, con un alto valor del campo coercitivo y de la magnetización de remanencia, como corresponde a sistemas con anisotropía magnética perpendicular.



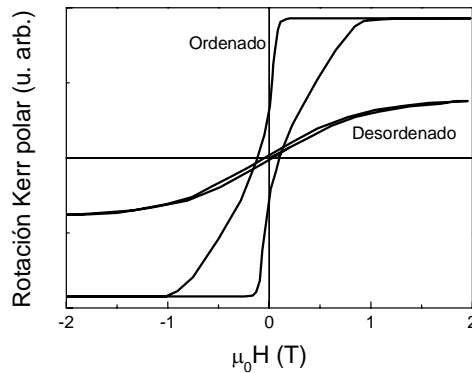


Fig. 5.2.4. Ciclos Kerr polar correspondientes a FePt(001) ordenado y desordenado. Extraído de la Ref. 11.

Además de los cambios que provoca el ordenamiento químico en la estructura cristalina y en las propiedades magnéticas de las aleaciones binarias, también en trabajos previos se han observado modificaciones en la actividad magneto-óptica de las aleaciones binarias que pueden ser directamente relacionados con la aparición de ordenamiento químico<sup>11,13,14</sup>. En este sentido, la espectroscopía Kerr polar es una técnica muy sensible a cambios en la estructura electrónica de los materiales, y por tanto también lo es a cambios en el ordenamiento químico de las aleaciones binarias. A modo de ejemplo, en el trabajo anteriormente descrito [Ref. 11] se encuentran fuertes diferencias en los espectros de rotación y elipticidad Kerr polar medidos la película de FePt desordenada crecida a 100 °C y la película ordenada crecida a 500 °C [Fig. 5.2.5.]. Concretamente se observa un aumento de la actividad magneto-óptica en el caso de la película ordenada, llegando a duplicar a la rotación medida en la película desordenada cuando la energía de los fotones es de 2 eV. También se observa el desplazamiento del mínimo de la rotación situado en posiciones en torno a 3.15 eV en la aleación desordenada hacia altas energías en la aleación ordenada, llegando a valores en torno a 3.4 eV. Estos autores atribuyen el aumento de la actividad magneto-óptica a la ruptura de la simetría de la red inducida por el apilamiento de planos atómicos alternos en la estructura  $L1_0$ .

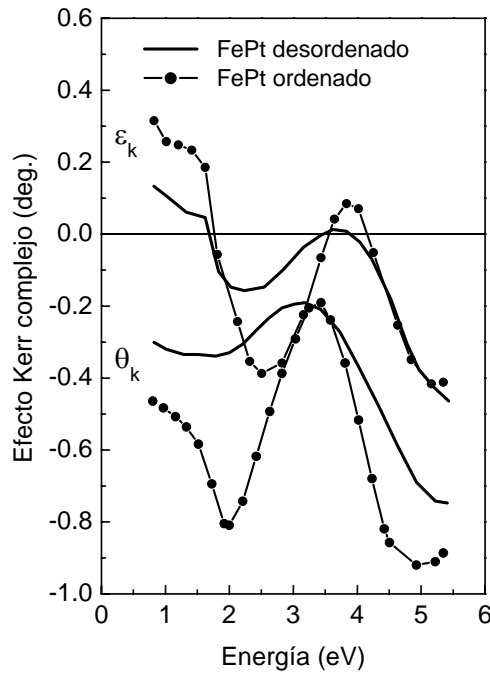


Fig. 5.2.5. Espectros de rotación ( $\theta_k$ ) y elipticidad ( $\epsilon_k$ ) Kerr correspondientes a las muestras presentadas en la Fig. 5.2.4. Extraído de la Ref. 11.

Como se dijo, en el presente capítulo se investigará la influencia de la temperatura de deposición del FePd en la formación de nanopartículas y en el grado de ordenamiento químico de las mismas en dos sistemas: por un lado se depositará el FePd directamente sobre sustratos de MgO(001) y por otro lado se introducirá una capa intermedia de V entre el FePd y los sustratos de MgO(001). En ambos casos se estudiará cómo afecta la aparición de ordenamiento químico y el cambio de morfología de las películas a la anisotropía magnética y a la actividad magneto-ópticas de los sistemas.

### 5.3. Nanopartículas de FePd en matriz dieléctrica: sistema MgO / FePd / MgO (001)

El MgO(001) ha sido usado frecuentemente como sustrato para el crecimiento epitaxial de aleaciones FePd y FePt debido a su alta calidad cristalina y a su baja rugosidad. En este apartado se pretende estudiar la influencia de la temperatura de deposición y del espesor de las películas de aleación FePd depositadas sobre MgO(001) tanto en la morfología y estructura, como en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas de las nanopartículas. En este caso las películas de FePd fueron recubiertas por MgO, de modo que las nanopartículas se hallan embebidas en una matriz dieléctrica.

La preparación de las aleaciones FePd se llevó a cabo en el sistema de crecimiento descrito en la sección 2.2.3.1. Las películas fueron depositadas mediante pulverización catódica triodo, por codeposición desde dos blancos de Fe y Pd situados equidistantes al sustrato de MgO(001), y con una presión de Ar de  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. Se obtuvo de este modo un ritmo de crecimiento de  $0.24 \text{ \AA/s}$ , tal y como se dedujo mediante XRR. En primer lugar, se preparó una serie consistente en películas de 22 nm de FePd crecidas a temperaturas entre RT y  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , para estudiar la dependencia del ordenamiento químico y de la morfología con la temperatura de deposición. En segundo lugar, se preparó una serie compuesta por películas de FePd crecidas a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y con espesores nominales comprendidos entre 1.4 y 22 nm, para explorar la dependencia del tamaño de las nanopartículas y el grado de ordenamiento químico con el espesor de las películas<sup>15</sup>. Sobre las películas de FePd se depositó un recubrimiento de 2 nm de MgO mediante ablación láser a RT. Esta capa protectora dieléctrica facilita el análisis óptico y magneto-óptico del sistema debido a su transparencia, no modificando las propiedades magnéticas y magneto-ópticas del sistema, tal y como se comprobó en el Capítulo 3.

Para verificar tanto los espesores depositados como la estequiometría de las aleaciones, se llevaron a cabo mediciones de RBS § en dos películas con espesores nominales de 3 y 22 nm. En el primer caso se obtuvo un espesor de  $2.9 \pm 0.3$  y una composición química de  $49.6 \pm 0.5$  at. % en Fe y  $50.1 \pm 0.5$  at. % en Pd, porcentajes muy próximos a la estequiometría equiatómica buscada. En el caso de la película con espesor nominal de 22 nm se obtuvo un espesor experimental de  $22.7 \pm 1$  nm y concentraciones del  $52.3 \pm 0.5$  at. % en Fe y  $47.6 \pm 0.5$  at. % en Pd.

---

§ Las mediciones de RBS fueron llevadas a cabo por el Dr. Andrew Kellock en el IBM Almaden Research Center (E.E.U.U.)

### 5.3.1. Influencia de la temperatura de deposición en la estructura y en las propiedades magnéticas y magneto-ópticas

Como se ha dicho, la formación de una fase químicamente ordenada  $L1_0$  o una fase *fcc* químicamente desordenada durante la preparación de películas de aleaciones binarias depende fuertemente de la temperatura de deposición<sup>16,17,18</sup>, del sustrato utilizado y de la técnica de deposición. En el caso de películas de FePd depositadas mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) sobre MgO(001), Kamp *et al.*<sup>19</sup> obtienen un ordenamiento máximo en aquellas aleaciones preparadas a 350 °C. Sin embargo, en el caso de películas de FePt crecidas por pulverización catódica sobre MgO(001), Shima *et al.*<sup>20</sup> observan la aparición de ordenamiento químico a partir de 500 °C, aumentando a medida que lo hace la temperatura de deposición. Para clarificar cómo es la dependencia del ordenamiento químico y de la morfología con la temperatura de deposición en películas de FePd depositadas mediante pulverización catódica sobre MgO, se estudia en este apartado la primera serie de películas con 22 nm de espesor nominal de FePd depositadas a temperaturas entre RT y 700 °C.

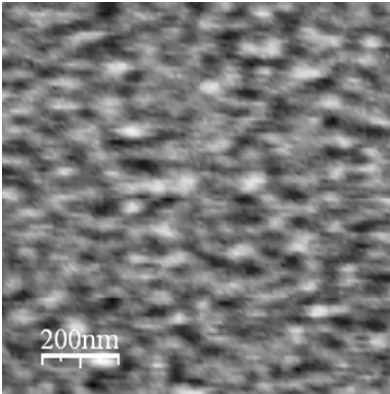
#### 5.3.1.1. Morfología y estructura

En la Fig. 5.3.1. se muestran imágenes de AFM § correspondientes a las películas crecidas a RT, 450 y 700 °C. Claramente se puede ver que existe un cambio del modo de crecimiento de bidimensional a tridimensional a medida que se aumenta la temperatura de deposición. La película crecida a RT presenta una superficie muy plana con una rugosidad media de 0.5 nm, mientras que en las películas crecidas a 450 y 700 °C aparecen nanopartículas, cuyo tamaño depende de la temperatura de deposición. En el caso de la película crecida a 450 °C, las nanopartículas presentan una distribución de tamaños homogénea, con diámetro y altura medios de 200 y 15 nm respectivamente. Sin embargo, la película crecida a 700 °C presenta una distribución de tamaños mucho menos homogénea: la superficie está poblada por nanopartículas de formas irregulares, con diámetro y altura medios de 360 y 30 nm respectivamente, encontrándose a su vez nanopartículas más pequeñas entre ellas. En la Fig. 5.3.1. d) se muestran cortes transversales de las imágenes de AFM, dando una idea del cambio morfológico que el aumento de la temperatura de deposición promueve en la dirección vertical.

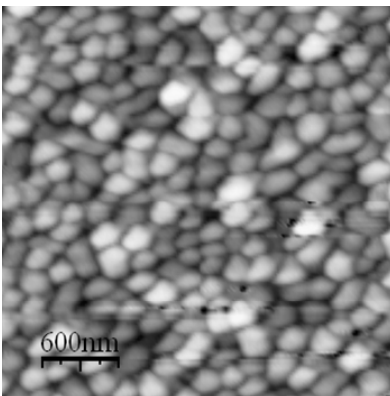
---

§ Las imágenes de AFM y MFM mostradas en este capítulo fueron obtenidas por los Drs. José Miguel García-Martín y José Luis Costa-Kramer en el Instituto de Microelectrónica de Madrid IMM-CNM-CSIC.

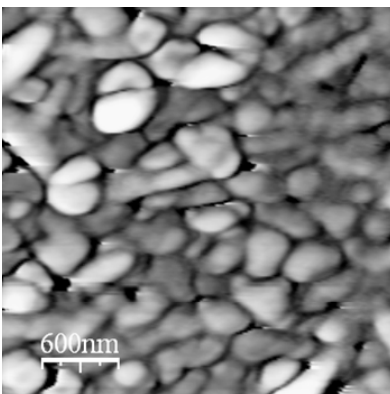
a) 22 nm, RT



b) 22 nm, 450 °C



c) 22 nm, 700 °C



d)

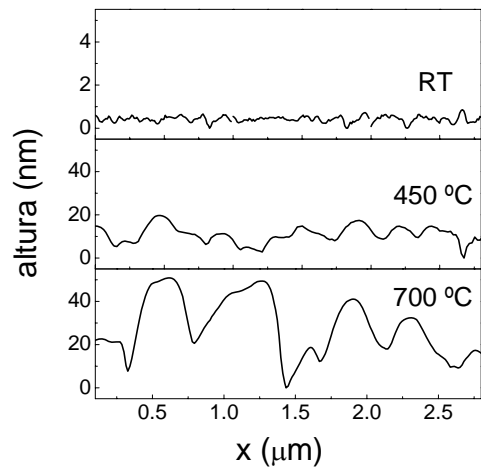


Fig. 5.3.1. Imágenes de AFM de las películas de FePd con 22 nm de espesor y crecidas a: a) RT; b) 450 °C y c) 700 °C. Nótese la distinta escala en la imagen a). La escala de grises ha sido propiamente ajustada en cada caso entre cero y el valor de máxima altura  $Z_{max}$ , con  $Z_{max}=1, 24$  y  $52$  nm en las imágenes a), b) y c) respectivamente. d) Cortes transversales correspondientes a las imágenes de AFM anteriormente mostradas.

Mediante XRD se analizó la estructura cristalina, el grado de ordenamiento químico y los parámetros de red de las estructuras fabricadas. En todos los casos se hicieron barridos tanto simétricos como asimétricos, así como barridos transversales (en  $\omega$ ) en los principales picos de reflexión. Para determinar la relación epitaxial existente entre la película de FePd y el sustrato se midieron las reflexiones asimétricas FePd(220) y MgO(110). Esto, junto con la detección de las reflexiones FePd(200) y MgO(200) en los barridos simétricos, permite concluir que la relación epitaxial es  $[010](001)\text{FePd}/[010](001)\text{MgO}$ . Como se dijo, en aleaciones binarias como el FePd, la presencia de ordenamiento químico viene determinada por la aparición del pico de superestructura FePd(001) y del pico fundamental FePd(002). En la Fig. 5.3.2. se muestran los barridos simétricos de alto ángulo de todas las películas, señalándose la posición de la reflexión FePd(200) correspondiente a la fase *fcc* químicamente desordenada y la de los picos de superestructura FePd(001) y fundamental FePd(002) correspondientes a la fase ordenada  $L1_0$ . Los valores que se señalan con líneas punteadas son los encontrados en el material masivo<sup>16,21</sup>. La reflexión FePd(001) es prohibida en la estructura *fcc* pero no en la fase tetragonal  $L1_0$ , siendo su aparición una firma característica de la presencia de ordenamiento químico.

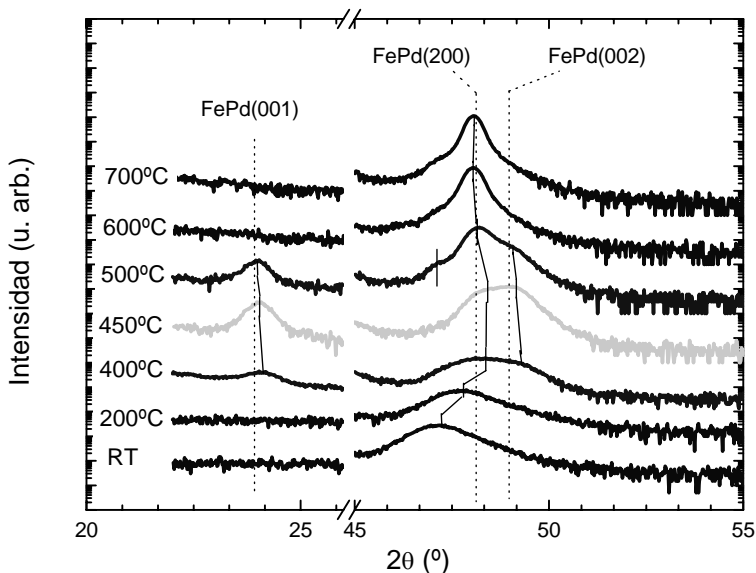


Fig. 5.3.2. Barridos simétricos de alto ángulo correspondientes a las películas de 22 nm de FePd depositadas a temperaturas entre RT y 700 °C.

Como se puede ver en la Fig. 5.3.2., la reflexión FePd(001) solamente aparece en las películas crecidas a 400, 450 y 500 °C, indicando que la presencia de ordenamiento químico se induce únicamente en este estrecho rango de temperaturas. Por otro lado, existe una clara evolución de los picos FePd(200) y FePd(002) en función de la temperatura de deposición. La reflexión FePd(200)

aparece en las películas crecidas a RT y 200 °C a ángulos menores que en el material masivo, indicando la presencia de un parámetro de red mayor en este caso. Las reflexiones observadas en las tres películas con ordenamiento químico (crecidas a 400, 450 y 500 °C) están formadas por la superposición del pico correspondiente a la fase desordenada FePd(200) y el correspondiente a la ordenada FePd(002), indicando la coexistencia de fases ordenada y desordenada en estas películas. En la película crecida a 500 °C aparece un tercer pico adicional, indicando la presencia de una tercera fase de FePd desordenado con parámetro de red mayor. Por último, en las películas crecidas a 600 y 700 °C se encuentra que la reflexión puede ser descompuesta en dos picos situados en el mismo ángulo, correspondientes ambos a fase desordenada: uno estrecho e intenso correspondiente a las nanopartículas mayores observadas por AFM, y otro más ancho y débil correspondiente a las nanopartículas más pequeñas encontradas entre las primeras.

Con respecto a las tres películas en las que aparece ordenamiento químico (crecidas a 400, 450 y 500 °C), se observa que las áreas relativas de las reflexiones correspondientes a las fases *fcc* desordenadas, FePd(200), y a la fase  $L1_0$ , FePd(002), van evolucionando con la temperatura. En las películas crecidas a 400 y 500 °C la reflexión FePd(200) es mayor que la FePd(002), mientras que en el caso de la película crecida a 450 °C ocurre justamente lo contrario. Esto indica que en el caso de las películas crecidas a 400 y 500 °C la fase desordenada *fcc* es mayoritaria mientras que en la película crecida a 450 °C lo es la fase ordenada  $L1_0$ . Se puede estimar la concentración de fase desordenada presente ( $f_D$ ) frente a la ordenada comparando las áreas de las correspondientes reflexiones. De este modo, en las películas crecidas a 400 y 500 °C se estima la presencia de un 50 % de fase ordenada mientras que en la película crecida a 450 °C se encuentra un 68 %. En cuanto al parámetro de ordenamiento químico  $S$  se puede calcular a partir del cociente de las intensidades integradas de los picos fundamental FePd(002) y de superestructura FePd(001), tal y como se presentó en el apartado 5.2. En la Fig. 5.3.3. se presentan los valores de  $S$  calculados en función de la temperatura de deposición. Como se puede observar, se obtiene un valor máximo de  $S=0.54\pm 0.02$  en la película depositada a 450 °C. A modo de comparación se presentan también los parámetros de ordenamiento químico obtenidos por Kamp *et al.*<sup>19</sup> en películas de FePd de 30 nm de espesor depositadas por MBE directamente sobre MgO(001), a temperaturas del sustrato entre RT y 510 °C. En este caso, se obtienen valores de  $S$  mayores a todas las temperaturas, llegando a un valor máximo de  $S=0.91\pm 0.05$  en la película preparada a 350 °C. En el estudio de Kamp *et al.* se observa un aumento de la rugosidad a medida que aumenta la temperatura de deposición de 0.3 nm en películas depositadas a temperaturas por debajo de 420 °C, 1 nm en la depositada a 420 °C y 5 nm en la película crecida a 510 °C. Estas rugosidades son mucho menores que las encontradas en las películas presentadas aquí, en las cuales la altura de las nanopartículas varía entre 0.5 nm a RT y 30 nm a 700 °C. La diferente naturaleza de las técnicas de deposición empleadas (pulverización catódica y MBE) y, obviamente, la naturaleza multifase

(mezcla de fases  $fcc$  y  $L1_0$ ) de las películas aquí presentadas explican el menor valor de  $S$  obtenido.

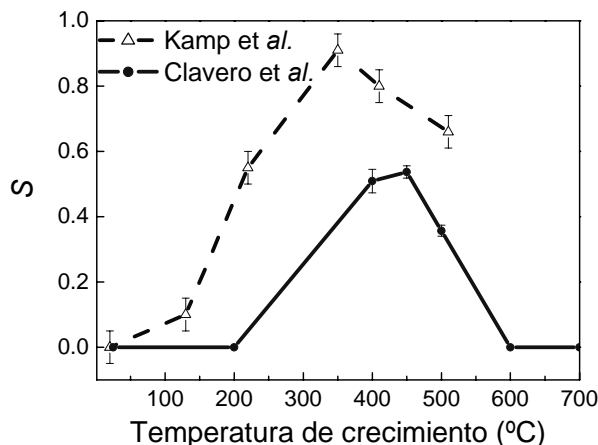


Fig. 5.3.3. Parámetro de ordenamiento químico ( $S$ ) en función de la temperatura de deposición del FePd junto con los valores obtenidos por Kamp et al. [Ref. 19] en películas de FePd crecidas por MBE.

En la Tabla 5.1. se presenta una recopilación de los parámetros de red fuera ( $c$ ) y dentro del plano ( $a$ ) calculados a partir de la posición de los picos FePd(200) y (002) en el primer caso y de la posición del pico asimétrico FePd(220) en el segundo. Se observa una distorsión tetragonal en la fase ordenada de la película crecida a 450 °C con  $c/a=0.97\pm 0.02$ , cociente del orden del encontrado en FePd masivo<sup>21</sup>. Se puede extraer más información sobre el tamaño de grano de las diferentes fases a partir de la anchura a mitad de pico (FWHM) de las reflexiones FePd(200) y (002) simétricas, utilizando la ecuación de Scherrer y un ajuste mediante gaussianas<sup>10</sup>. Se calcula que el tamaño de grano crece de 6 a 24 nm a medida que se aumenta la temperatura de deposición. En aquellas películas donde coexiste la fase ordenada y desordenada (400-500 °C) el tamaño de grano de la fase desordenada crece continuamente a medida que lo hace la temperatura de deposición, mientras que el de la fase ordenada permanece prácticamente constante entre 9 y 11 nm. En las películas depositadas a 600 y 700 °C es necesario utilizar dos gaussianas para ajustar las reflexiones FePd(200), este hecho es debido a la presencia de dos tamaños de grano distintos en estas películas. Se calculó también el mosaico de las películas, que es la FWHM de los barridos transversales obtenidos en la posición de difracción FePd(200). En este caso, se encontró que el mosaico desciende a medida que aumenta la temperatura de deposición desde 3.7 hasta 0.48°, propio de una mejora progresiva de la calidad cristalina a altas temperaturas. Por último, en la Tabla 5.1. se presenta el



parámetro de ordenamiento químico  $S$  y la concentración de fase ordenada  $f_0$  en cada una de las películas.

	RT	200 °C	400 °C		450 °C		500 °C			600 °C	700 °C
Fase	fcc	fcc	fcc	L1 <sub>0</sub>	fcc	L1 <sub>0</sub>	fcc	fcc	L1 <sub>0</sub>	fcc	fcc
$a$ (Å) ( $\pm 0.02$ Å)	3.77	3.78	3.79	3.86	3.79	3.84	3.8	3.85	3.83	3.79	3.79
$c$ (Å) ( $\pm 0.02$ Å)	3.85	3.81	3.76	3.72	3.76	3.71	3.78	3.78	3.75	3.79	3.79
Tam. grano (Å) ( $\pm 0.5$ Å)	60	65	53	90	118	110	178	148	90	72-218	86-239
Mosaico (°) ( $\pm 0.01$ °)	3.71	3.92	4.24	4.52	1.31	1.31	0.58	0.58	0.58	0.58	0.48
$S$	0	0	0.50 $\pm$ 0.04		0.54 $\pm$ 0.02		0.36 $\pm$ 0.02			0	0
$f_0$ ( $\pm 1\%$ )	0	0	47		68		51			0	0

Tabla 5.1. Parámetros de red dentro ( $a$ ) y fuera ( $c$ ) del plano, tamaño de grano, mosaico, parámetro de ordenamiento químico ( $S$ ) y concentración de fase L1<sub>0</sub> ( $f_0$ ) extraídos del análisis de XRD de la serie de películas depositadas a temperaturas entre RT y 700 °C.

### 5.3.1.2. Anisotropía magnética

Una vez conocidas tanto la morfología como la estructura y el grado de ordenamiento químico de las películas de FePd en función de la temperatura de deposición, se abordó el estudio de su anisotropía magnética y de los procesos de inversión de la imanación. Como se dijo en el apartado 5.2. la aparición de ordenamiento químico en estas aleaciones binarias conlleva fuertes cambios en el comportamiento magnético del sistema, en concreto aparece una fuerte anisotropía magnética a lo largo del eje  $c$ . El estudio se realizó mediante la obtención y el análisis de ciclos Kerr transversal y polar en todas las muestras. En la columna izquierda de la Fig. 5.3.4. se muestran los ciclos Kerr polar, medidos aplicando el campo magnético en la dirección perpendicular a la superficie, mientras que en la columna derecha se muestran los ciclos Kerr transversal medidos aplicando el campo a lo largo de las direcciones [100] y [110] dentro del plano.

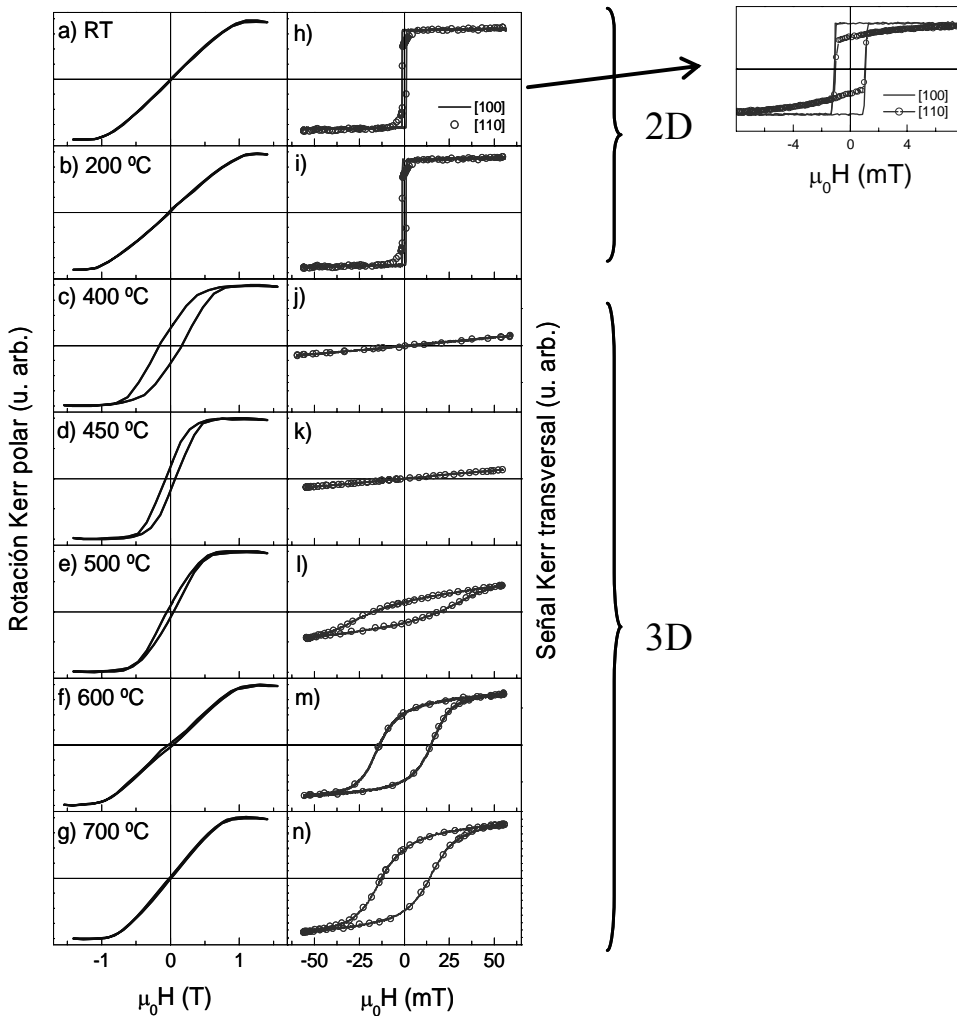


Fig. 5.3.4. Ciclos Kerr polar [a)-g)] y transversal [h)-n)] correspondientes a las películas de FePd crecidas a temperaturas entre RT y 700 °C. En cada caso se indica si el crecimiento es bidimensional (2D) o tridimensional (3D).

Para comprender el comportamiento magnético del sistema es necesario tener en cuenta que dos factores están compitiendo: por un lado, a medida que aumenta la temperatura de deposición se produce un cambio de modo de crecimiento de bidimensional a tridimensional, y por otro lado se obtiene una cantidad máxima de fase ordenada con anisotropía magnética perpendicular  $L1_0$  a temperaturas en torno a 450 °C. Las películas depositadas a RT y 200 °C [Figs. 5.3.4. a), b), h) y i)] presentan ciclos Kerr transversal cuadrados con anisotropía cúbica, siendo la dirección de fácil imanación la [100] y la de difícil la [110], mientras que los ciclos Kerr polar presentan altos campos de saturación, como corresponde a

películas continuas con imanación dentro del plano. Las películas depositadas a 400 y 450 °C presentan un comportamiento muy distinto: se observa una fuerte reducción de los campos de saturación polar y un aumento de los campos coercitivos [Fig. 5.3.4. c) y d)], apuntando a la aparición de una anisotropía magnética perpendicular, en concordancia con las observaciones de XRD en las cuales aparecen fases  $L1_0$  con el eje  $c$  perpendicular a la superficie en ambas películas. Además, los ciclos Kerr transversal a estas temperaturas de deposición son ciclos menores y reversibles [Fig. 5.3.4. j) y k)], debido a la mencionada presencia de anisotropía magnética perpendicular en la película. Por otro lado, la película crecida a 500 °C presenta un ciclo Kerr polar con forma similar al encontrado en la de 450 °C [Fig. 5.3.4. e)], pero con un aumento del campo de saturación y un descenso del campo coercitivo, indicativo de una reducción de la anisotropía magnética perpendicular. A pesar de la presencia de una fase con anisotropía magnética perpendicular, se observa que el ciclo Kerr transversal presenta altos valores del campo coercitivo y de la remanencia [Fig. 5.3.4. l)], indicando de la coexistencia de fases con anisotropía magnética perpendicular y dentro del plano en este caso. Por último, las películas crecidas a 600 y 700 °C presentan ciclos polares con alto campo de saturación y ausencia de campo coercitivo [Fig. 5.3.4. f) y g)], característicos de nuevo de películas con anisotropía magnética dentro del plano, en concordancia con la pérdida de ordenamiento químico observada mediante XRD a altas temperaturas. Sus ciclos transversales [Fig. 5.3.4. m) y n)] son similares al observado en la película crecida a 500 °C pero con una mayor remanencia, indicando la presencia de una amplia distribución de campos de inversión de la imanación, característico de sistemas de nanopartículas<sup>22</sup>. En la Fig. 5.3.5. a) se muestra la evolución de los campos de saturación y coercitivo en los ciclos polares en función de la temperatura de deposición. Como se indicó, las películas con mayor ordenamiento químico y con mayor cantidad de fase ordenada presentan un aumento del campo coercitivo y una reducción del campo de saturación en la dirección perpendicular, ambos rasgos característicos de la presencia de una anisotropía magnética perpendicular. Complementariamente, en la Fig. 5.3.5. b) se representa la evolución de la señal Kerr en remanencia polar y transversal. Como se puede ver, en las películas en las cuales se observó la presencia de un mayor ordenamiento químico (crecidas 400 y 450 °C) con anisotropía magnética perpendicular, se observa un fuerte aumento de la remanencia polar y un drástico descenso de la remanencia transversal, indicativo de que en estas películas la imanación permanece en la dirección perpendicular en condiciones de equilibrio.

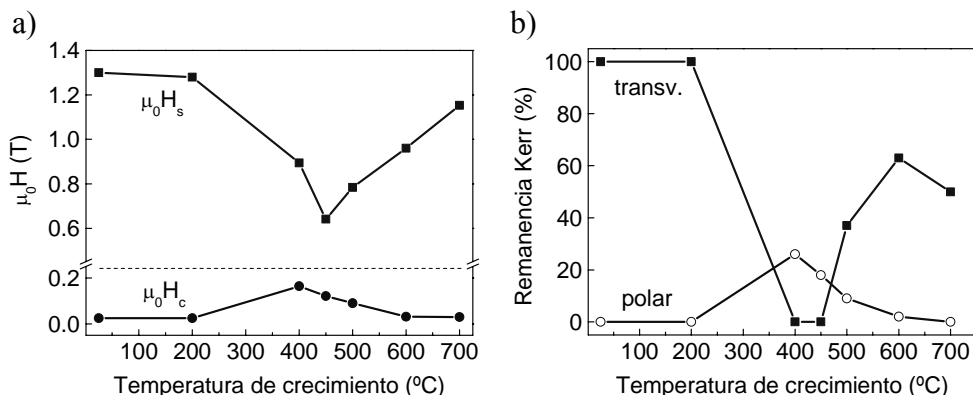


Fig. 5.3.5. a) Evolución de los campos de saturación ( $H_s$ ) y coercitivo ( $H_c$ ) polares en función de la temperatura de crecimiento. b) Remanencia polar y transversal en función de la temperatura de crecimiento

Se utilizó MFM para obtener información directa sobre la estructura de dominios magnéticos presentes en las películas. En la Fig. 5.3.6. se muestran imágenes de MFM medidas en remanencia de las películas depositadas a RT, 450 y 700 °C. La película crecida a RT [Fig. 5.3.6. a)] presenta grandes dominios con imanación dentro del plano, siendo visibles en la imagen las propias paredes de dominio. Sin embargo, en la imagen de MFM correspondiente a la película crecida a 450 °C [Fig. 5.3.6. b)] se pudo observar la alternancia de zonas claras y oscuras con alto contraste (gradiente de fuerzas de unos 20 mN/m), regiones que pueden ser interpretadas como dominios magnéticos con la imanación hacia arriba y hacia abajo respectivamente<sup>23,24</sup>, lo cual evidencia la presencia de anisotropía magnética perpendicular, tal y como se observó en los ciclos Kerr mostrados anteriormente. Por último, en el caso de la película crecida a 700 °C el contraste resulta menor [Fig. 5.3.6. c)], en torno a un orden de magnitud por debajo del encontrado en la película crecida a 450 °C, indicando que la imanación se encuentra fundamentalmente dentro del plano, pero con una pequeña componente perpendicular que oscila para reducir la energía magnetostática<sup>25</sup>.

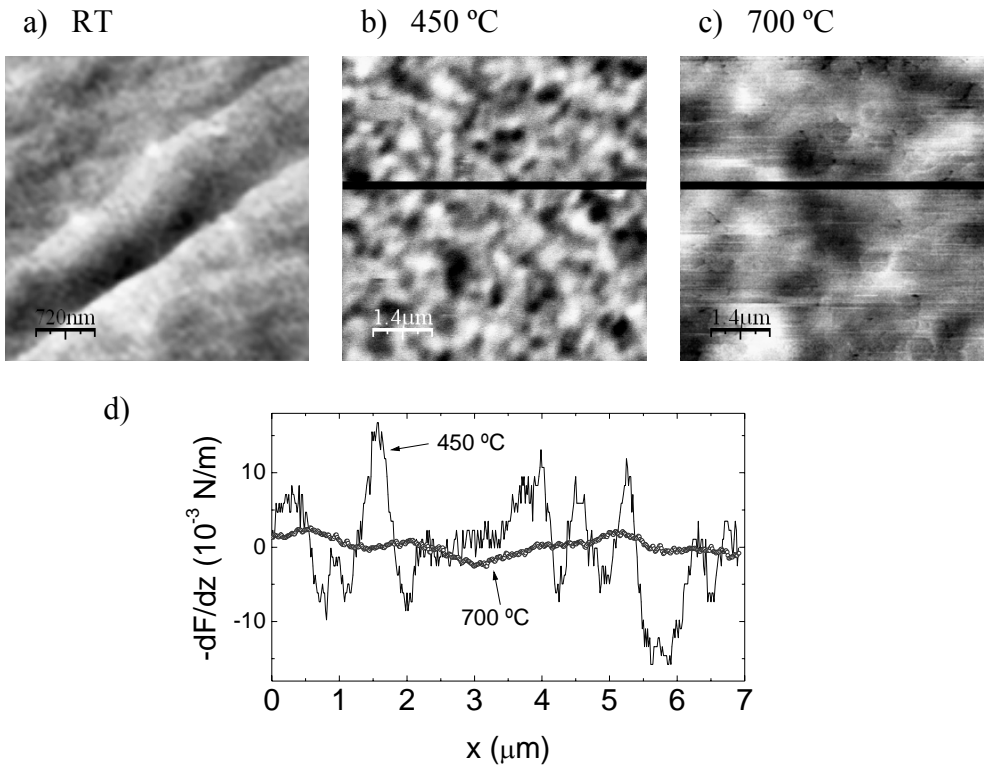


Fig. 5.3.6. Imágenes de MFM en las cuales se pueden apreciar la estructura de dominios magnéticos presente en las películas depositadas a: a) RT, b) 450 °C y c) 700 °C. d) Perfiles a lo largo de las líneas mostradas en b) y c).

En la Fig. 5.3.7. se muestran dos imágenes de AFM y MFM correspondientes a una misma zona de la película crecida a 450 °C, en la cual el ordenamiento químico, como se mostró, es máximo. Comparando la imagen de topografía con la correspondiente a los dominios magnéticos se puede deducir que las nanopartículas no son monodominio, estando formados los dominios magnéticos por varias nanopartículas acopladas magnéticamente.

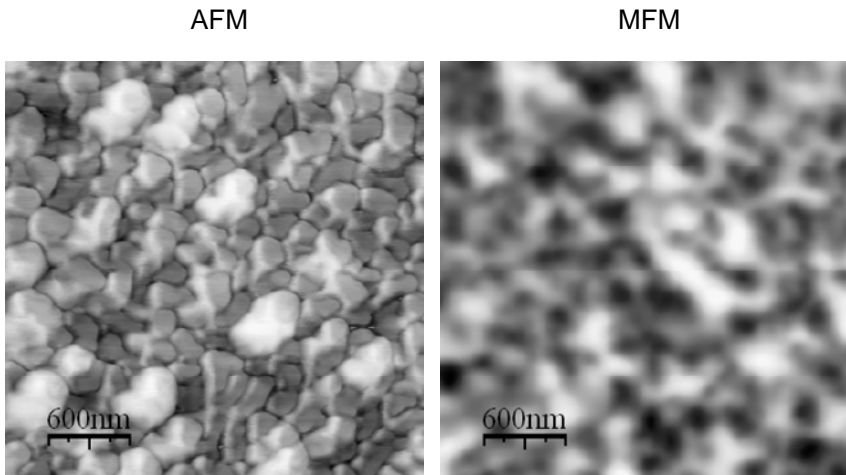


Fig. 5.3.7. Imagen AFM (topografía) y de MFM (dominios magnéticos) correspondientes a una misma zona de la película crecida a 450 °C. Se puede observar como los dominios están compuestos por varias nanopartículas.

### 5.3.1.3. Actividad magneto-óptica

Por último, una vez estudiada la estructura y el comportamiento magnético de las películas en función de su temperatura de deposición, se abordó el estudio de la actividad magneto-óptica de las mismas. En trabajos anteriores se ha comprobado que la actividad magneto-óptica en aleaciones binarias como el FePd depende de manera importante de varios factores como la composición, el grado de ordenamiento químico y la morfología. En este sentido, Reim *et al.* [Ref. 26] estudiaron la evolución de la rotación Kerr polar en aleaciones  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$  con distintas concentraciones de Pd ( $x$  entre 0 y 0.94). En la Fig. 5.3.8. a) se muestran los espectros Kerr polar obtenidos en dichos sistemas. Como se puede ver, pequeñas variaciones en la concentración provocan cambios apreciables tanto en la intensidad como en la forma de los espectros de rotación Kerr.

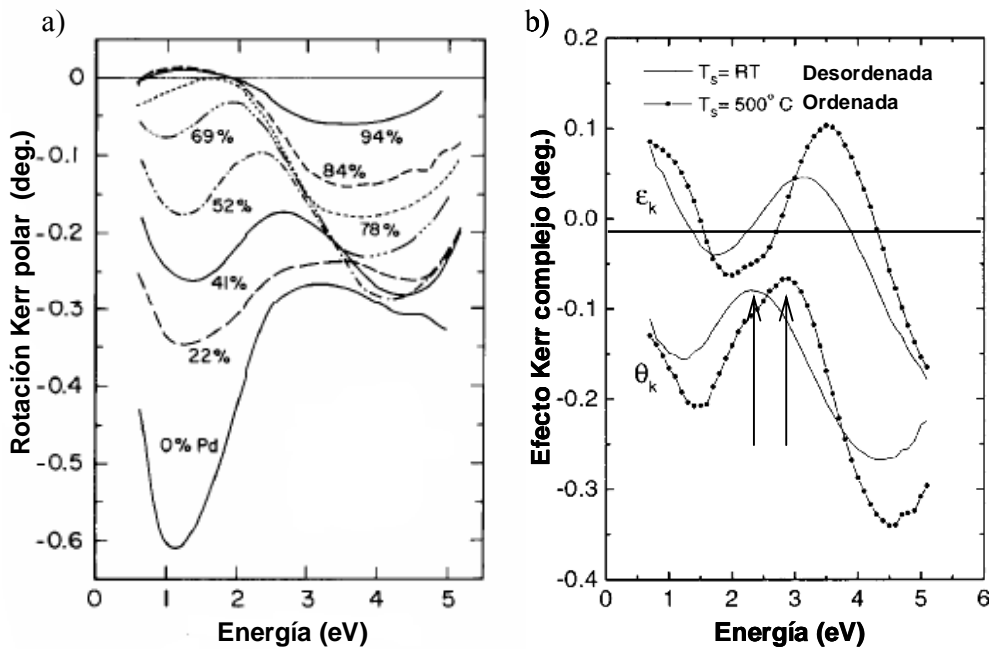


Fig. 5.3.8. a) Espectros de rotación Kerr correspondientes a aleaciones FePd con distintas composiciones, extraído de la Ref. 26 . b) Comparación de los espectros de rotación y elipticidad Kerr correspondientes a una película de FePd químicamente desordenada (crecida a RT) y a una película de FePd químicamente ordenada (crecida a 500 °C), extraído de la Ref. 27.

En el estudio de Reim *et al.* no se investiga el grado de ordenamiento químico en las aleaciones. Sin embargo, en estudios como el presentado por Armelles *et al.* [Ref. 27] se describen importantes cambios en la actividad magneto-óptica de aleaciones FePd con composición equiatómica y distinto grado de ordenamiento químico. En la Fig. 5.3.8. b) se presentan los espectros de rotación y elipticidad Kerr presentados en dicho trabajo, correspondientes, por un lado, a una película de FePd depositadas a RT que se comprobó que no presenta ordenamiento químico, y por otro lado, a una película de FePd depositada a 500 °C, en la cual se encontró un alto grado de ordenamiento químico ( $S=0.8$ ). Al igual que en el caso del FePt presentado en la Fig. 5.2.5., se observa que la aparición de ordenamiento químico produce un aumento generalizado de la intensidad de los espectros de rotación y elipticidad. Además, se observa un cambio de posición en el mínimo de la rotación situado en el rango 2.5-3 eV (señalado con flechas en la figura), que puede ser correlacionado con el grado de ordenamiento químico de las aleaciones. En aleaciones desordenadas el mínimo se sitúa en posiciones en torno a 2.4 eV, mientras que a medida que el grado de ordenamiento químico aumenta se desplaza a mayores energías, situándose en torno a 2.9 eV en la película químicamente ordenada crecida a 500 °C

Además de la concentración y del grado de ordenamiento químico, existen otros factores que pueden alterar la respuesta magneto-óptica, como son el espesor de las películas de aleación y su morfología. Al igual que en el caso de los sistemas presentados en el apartado 4.2.2.3., el paso de un crecimiento bidimensional en forma de películas continuas a tridimensional en forma de nanopartículas provoca cambios tanto en la intensidad como en la forma de los espectros de rotación y elipticidad.

Todos estos factores complican el análisis de la actividad magneto-óptica de los sistemas estudiados en este capítulo, y dificultan el desarrollo de simulaciones debido a que en la bibliografía no se describe detalladamente la evolución de las constantes magneto-ópticas de las aleaciones binarias FePd en función de su grado de ordenamiento químico y de su composición. Sin embargo, sí es posible comparar cualitativamente los resultados aquí obtenidos con los trabajos previamente mencionados. En la Fig. 5.3.9. a) se muestran los espectros de rotación Kerr polar más significativos obtenidos en las películas de FePd presentadas en este apartado. En este caso, las posiciones de los mínimos encontrados en los espectros de rotación están también directamente relacionados con el grado de ordenamiento químico. Como se puede ver, en las películas en las cuales no se encontró ordenamiento químico (crecidas a 200, 600 y 700 °C) el mínimo aparece en posiciones en torno a 2.6 eV, mientras que en la película crecida a 500 °C, en la cual se encontró un grado de ordenamiento químico de  $S=0.36$ , se observa que el mínimo se desplaza hasta 2.7 eV. En este mismo sentido, en las películas crecidas a 400 y 450 °C en las cuales se encontró el mayor grado de ordenamiento químico (0.5 y 0.54 respectivamente), se observa que el mínimo se sigue desplazando hacia altas energías y se sitúa en 2.94 eV, posición muy similar a la encontrada en el trabajo presentado en la Fig. 5.3.8. b). En la Fig. 5.3.9. b) se representa la mencionada evolución de la posición del mínimo de la rotación en función del grado de ordenamiento químico  $S$ , como se puede ver presenta una evolución prácticamente lineal en este rango.



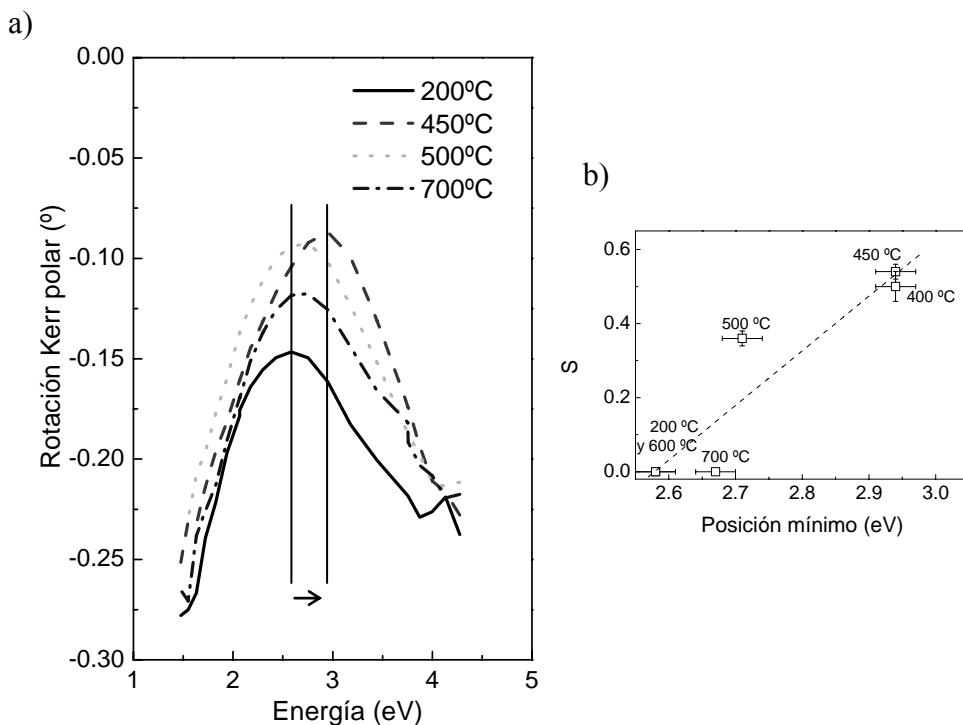


Fig.5.3.9. Espectros de rotación Kerr polar de las películas crecidas a temperaturas entre 200 y 700 °C. Se observa cómo el mínimo presente se desplaza a altas energías a medida que aumenta el ordenamiento químico en la película.

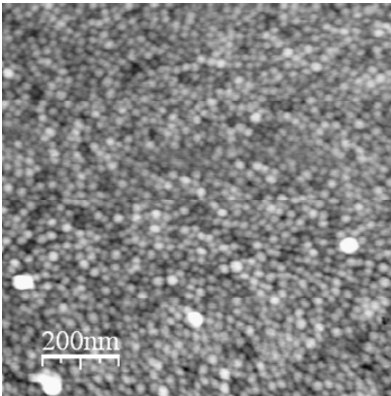
### 5.3.2. Influencia del tamaño de las nanopartículas en la estructura y en las propiedades magnéticas

En el apartado anterior, se ha comprobado que es posible obtener aleaciones FePd con anisotropía magnética perpendicular mediante pulverización catódica directa sobre MgO(001). También se ha descrito que la temperatura óptima para conseguir ordenamiento químico de largo alcance en este sistema es 450 °C. Sin embargo las nanopartículas obtenidas se encuentran acopladas magnéticamente, de manera que los dominios magnéticos están formados por varias de ellas. En este apartado se pretende estudiar cómo afecta la disminución del espesor de las películas de FePd, y por tanto, del tamaño de las nanopartículas de FePd químicamente ordenadas (depositadas a 450 °C) en su ordenamiento químico y en sus propiedades magnéticas y magneto-ópticas. En trabajos previos<sup>28</sup> se ha descrito cómo el tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas a alta temperatura sobre un sustrato aislante puede ser modulado controlando el espesor nominal de la capa metálica, de modo que disminuyendo el espesor de FePd se

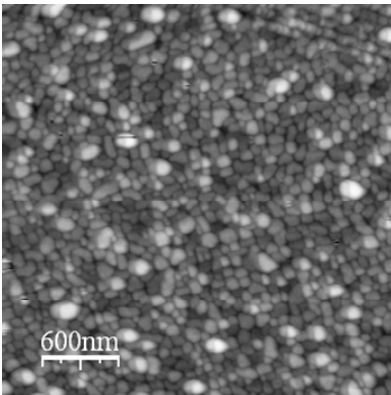
espera una reducción del tamaño de las nanopartículas. Por otro lado, también resulta interesante investigar si el ordenamiento químico de largo alcance comienza en los primeros estadios del crecimiento o si, por el contrario, aparece y se desarrolla a medida que el espesor de la película aumenta. Con este fin se preparó una segunda serie de películas de FePd, todas ellas crecidas a 450 °C para obtener el máximo ordenamiento químico, y con espesores nominales comprendidos entre 1.4 y 22 nm. Además, para optimizar la epitaxia de las capas de FePd y para reducir la cantidad de fase desordenada *fcc*, se depositó una capa de 10 nm de MgO mediante ablación láser sobre el sustrato de MgO(001). Esta capa mejora la calidad cristalina y reduce la rugosidad de la superficie original del sustrato<sup>29</sup>.

En la Fig. 5.3.10. se muestran imágenes de AFM que revelan la evolución de la morfología superficial en función del espesor de FePd depositado. En todos los casos se obtienen nanopartículas, con tamaños crecientes a medida que se aumenta el espesor nominal de FePd depositado, tal y como se esperaba. La película con espesor nominal 1.4 nm [Fig. 5.3.10. a)] presenta nanopartículas con una distribución de tamaños muy homogénea, de diámetro y altura medios 20 nm y 1 nm respectivamente. A medida que se aumenta el espesor de la película las nanopartículas se fusionan y aumenta su tamaño. La película con espesor nominal de 7 nm [Fig. 5.3.10. b)] presenta nanopartículas con diámetro y altura medios 110 nm y 3 nm respectivamente, mientras que la película con espesor nominal 22 nm, ya descrita en el apartado anterior, presenta nanopartículas con diámetro y altura medios de 200 nm y 15 nm respectivamente. En la Fig. 5.3.10. d) se muestran cortes transversales de las imágenes de AFM, dando una idea del cambio de altura de las nanopartículas provocado por la variación del espesor de la película de FePd.

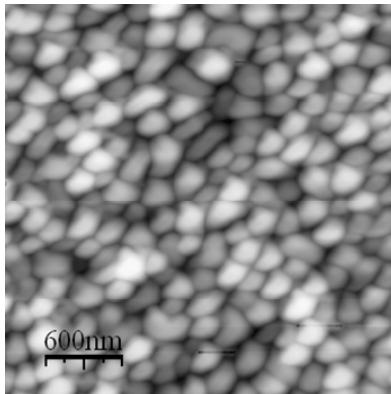
a) **1.4 nm** , 450 °C



b) **7 nm** , 450 °C



c) **22 nm** , 450 °C



d)

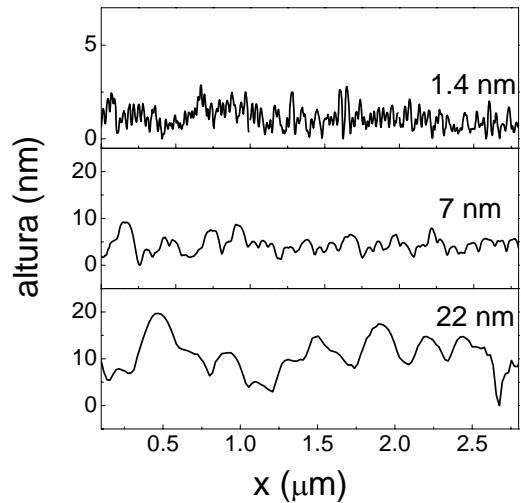


Fig. 5.3.10. Imágenes de AFM correspondientes a las películas de FePd depositadas a 450 °C y con espesores nominales: a) 1.4 nm, b) 7 nm y c) 22 nm. Nótese la diferente escala de la imagen a). La escala de color ha sido ajustada en cada caso entre cero y el valor de la altura máxima  $Z_{max}$ , con  $Z_{max}=3$ , 9 y 24 nm para las imágenes a), b) y c) respectivamente. d) Cortes transversales correspondientes a las imágenes de AFM anteriormente mostradas.

Igual que en el caso anterior, se analizó la estructura cristalina y el grado de ordenamiento químico de las películas de FePd mediante XRD. Se determinó la misma relación epitaxial entre el sustrato y las películas de FePd descrita en el apartado anterior. En la Fig. 5.3.11. se muestran barridos simétricos de alto ángulo de las películas con espesores nominales de FePd de 3, 7 y 22 nm respectivamente. Como se puede comprobar, en todos los casos se encuentran los picos de superred FePd(001) y FePd(003), y fundamental FePd(002), correspondientes todos ellos a la fase químicamente ordenada  $L1_0$ . El pico de la fase desordenada *fcc* FePd(200) sólo es ligeramente detectado en las películas con espesores nominales de 7 y 22 nm, indicando un mayor predominio de la fase químicamente ordenada frente a la desordenada en esta serie. Este hecho es posiblemente debido a la mejora de la epitaxia entre el sustrato y la película de FePd en esta serie, gracias a la película de MgO depositada mediante ablación láser sobre el sustrato de MgO(001). De nuevo, una estimación de la concentración de ambas fases puede ser obtenido a partir de la comparación de las áreas de los picos FePd(002) y FePd(200). En este caso las concentraciones de fase ordenada (calculadas a partir de las áreas relativas de las reflexiones FePd(200) y FePd(002), de igual modo que en el apartado anterior) resultaron ser del 100, 71 y 93 % para las películas con espesores nominales de 3, 7 y 22 nm respectivamente. Además, se calculó un parámetro de ordenamiento químico  $S$  de 0.6 en todas ellas, independientemente de su espesor. No existen trabajos previos describiendo la evolución de  $S$  con el espesor en películas de FePd obtenidas mediante pulverización catódica, sin embargo Shima *et al.*<sup>20</sup> encontraron un valor de  $S$  constante con el espesor en películas de FePt de espesores entre 10 y 100 nm, obtenidas mediante pulverización catódica sobre sustratos de MgO(001). Kamp *et al.*<sup>19</sup> estudiaron mediante TEM la intercara FePd/MgO y concluyeron que la aparición de crecimiento epitaxial comienza inmediatamente en la intercara, con la presencia de dislocaciones regulares en los primeros 3 nm para acomodar el desajuste de parámetros de red del 10 %. Este hecho puede explicar la independencia del parámetro de ordenamiento químico  $S$  con el espesor observada en estos sistemas.

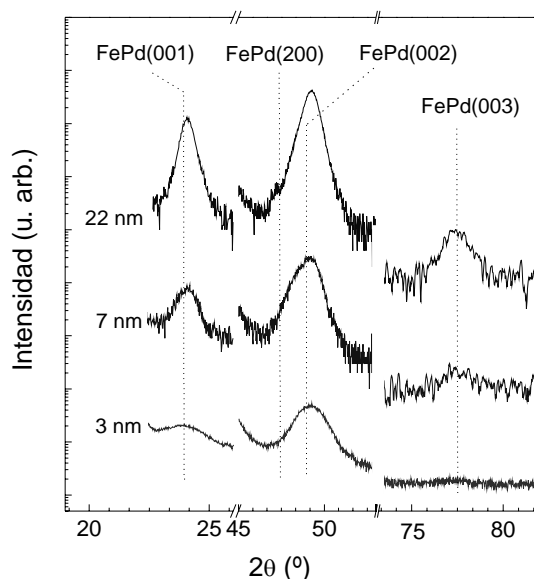


Fig. 5.3.11. Barridos simétricos de alto ángulo correspondientes a las películas con espesores nominales de FePd de 1.4, 7 y 22 nm, depositadas a 450 °C.

En la Tabla 5.2. se presenta una recopilación de los parámetros de red dentro ( $a$ ) y fuera ( $c$ ) del plano, tamaño de grano, mosaico, parámetro de ordenamiento químico ( $S$ ) y concentración de fase  $L1_0$  ( $f_0$ ) para las distintas películas. Se puede observar que los parámetros de red permanecen prácticamente constantes en todas las películas, con un valor de la distorsión tetragonal  $c/a$  de 0.96, muy cercano al valor de material masivo. En este caso se observa que el tamaño de grano de la fase ordenada aumenta de 3 nm en la película con espesor nominal de 3 nm hasta 13 nm en la película de 22 nm de espesor. Se observa también que el mosaico de las películas decrece de 1.75 a 1.3° a medida que aumenta el espesor de las películas, apuntando a un aumento de la calidad cristalina.

	3 nm	7 nm	22 nm
Fase	$L1_0$	$L1_0$	$L1_0$
$a$ (Å) ( $\pm 0.02$ Å)	3.86	3.85	3.85
$c$ (Å) ( $\pm 0.02$ Å)	3.71	3.71	3.69
Tamaño de grano (Å) ( $\pm 0.5$ Å)	30	62	130
Mosaico (°) ( $\pm 0.01$ °)	1.75	1.64	1.3
$S$	$0.58 \pm 0.04$	$0.67 \pm 0.04$	$0.62 \pm 0.06$
$f_0$ ( $\pm 1\%$ )	100	71	93

Tabla 5.2. Parámetros de red dentro ( $a$ ) y fuera del plano ( $c$ ), tamaño de grano, mosaico, parámetro de ordenamiento químico ( $S$ ) y concentración de fase  $L1_0$  ( $f_0$ ) extraídos del análisis de XRD de la serie de películas depositadas 450 °C y con espesores nominales de 3, 7 y 22 nm.

La presencia de anisotropía magnética perpendicular en estas películas con ordenamiento químico se comprueba, del mismo modo que en el caso anterior, mediante la obtención de ciclos Kerr polar y transversal. Como se puede ver en la Fig. 5.3.12. se obtienen ciclos polares con valores altos del campo coercitivo (en configuración transversal se obtuvieron ciclos menores y reversibles para todas las películas, que no son mostrados). Se observa que remanencia y coercividad aumentan a medida que decrece el espesor de las películas, tal y como describen Shima *et al*<sup>20,30</sup> en películas de FePt, debido al cambio de nanopartículas morfología del sistema, de películas continuas a nanopartículas. Como se puede ver en la Fig. 5.3.12., la película con espesor nominal de FePd de 22 nm presenta un campo coercitivo de 0.1 T y una remanencia de 25 % , correspondiente a un sistema con nanopartículas grandes, bien conectadas magnéticamente y con dominios magnéticos formados por varias nanopartículas (tal y como se mostró en la Fig. 5.3.7), mientras que en la película de nanopartículas con un espesor nominal de 3 nm se obtiene una remanencia cercana al 100 % y un campo coercitivo de 0.7 T, como corresponde a un sistema formado por nanopartículas pequeñas, mal conectadas magnéticamente, monodominio y con fuerte anisotropía magnética perpendicular. Se ha conseguido, por tanto en esta última película, obtener un sistema formado por nanopartículas con una alta anisotropía perpendicular, suficientemente pequeñas (diámetro medio 20 nm) y magnéticamente aisladas, tal y como se pretendía de cara a aplicaciones tecnológicas, en las cuales se necesita tener bits de información naturalmente aislados y estables.

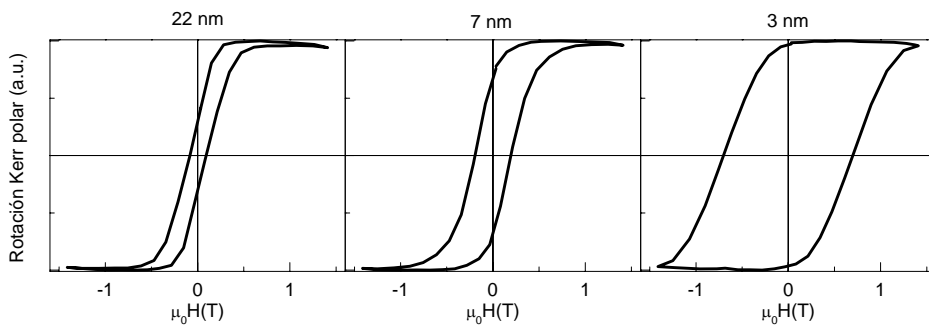


Fig. 5.3.12. Ciclos Kerr polar correspondientes a películas de FePd crecidas a 450 °C con 3, 7 y 22 nm de espesor respectivamente.

## 5.4. Nanopartículas de FePd en matriz metálica: sistema Pd / FePd / V / MgO (001)

En el apartado anterior se ha comprobado que es posible obtener nanopartículas de FePd con alto grado de ordenamiento químico y anisotropía magnética perpendicular depositando la aleación FePd directamente sobre MgO(001) a altas temperaturas, alcanzándose un ordenamiento químico máximo cuando la temperatura del sustrato es de 450 °C. En el presente apartado se pretende estudiar cómo afecta la introducción de una capa intermedia de V con estructura *bcc* entre la aleación FePd y el sustrato de MgO en el grado de ordenamiento químico y en la anisotropía del sistema. En trabajos anteriores<sup>31</sup> se ha comprobado que el V crece sobre el MgO(001) con alta calidad cristalina y muy baja rugosidad (entre 1 y 3 Å) tal y como se comprobó mediante AFM, lo cual le convierte en un sustrato muy adecuado para el crecimiento de aleaciones binarias como el FePd. Se pretende con la introducción del V relajar las exigencias de temperatura de crecimiento y ordenamiento químico para la obtención de una fase con anisotropía magnética perpendicular.

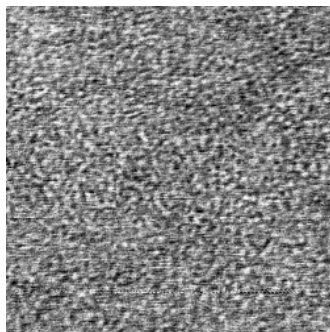
### 5.4.1. Morfología y estructura

Para estudiar la morfología y el ordenamiento químico de aleaciones FePd depositadas sobre V, de un modo análogo a como se hizo en aleaciones de FePd depositadas directamente sobre MgO, se crecieron películas de FePd con un espesor de 22 nm a temperaturas entre RT y 700 °C [Ref. 32]. Previamente a la preparación de las películas de FePd se depositó una capa de 4 nm de V, crecida en todos los casos a 400 °C sobre el sustrato de MgO(001), temperatura óptima para la obtención de una capa de V con alta calidad cristalina y de baja rugosidad<sup>31</sup>. Tras la deposición del FePd se recubrió el sistema con una capa protectora de 5 nm de Pd depositada a RT.

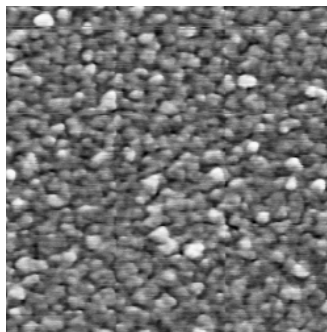
En la Fig. 5.4.1. se muestran imágenes de AFM de la superficie de los sistemas Pd / FePd / V / MgO(001). Dado que la rugosidad de la capa de 4 nm de V es muy baja (de entre 1 y 3 Å), se puede esperar que todas las estructuras observadas sean debidas a la película de FePd recubierta de Pd. Se puede ver cómo en el sistema cuya película de FePd fue depositada a RT [Fig. 5.4.1. a)] se obtiene una superficie con una rugosidad media de 0.5 nm, mientras que en el sistema con película de FePd crecida a 300 °C [Fig. 5.4.1. b)] se observan grietas en la superficie, dando lugar a agregados con un diámetro medio de 150 nm y una altura de 1.9 nm. En la película crecida a 400 °C [Fig. 5.4.1. c)] se puede apreciar que se produce un fuerte cambio morfológico, apareciendo nanopartículas de 200 nm de diámetro medio y con una altura de 17 nm, muy cercana al espesor total de la película (22 nm). Esta temperatura de deposición supone un punto de inflexión desde el punto de vista del modo de crecimiento. En los sistemas con películas de

FePd crecidas a a 500, 600 y 700 °C [Figs. 5.4.1. d), e) y f)] se observa un incremento progresivo pero menos acusado del tamaño de las nanopartículas, con diámetros entre 600 y 750 nm y alturas entre 40 y 50 nm.

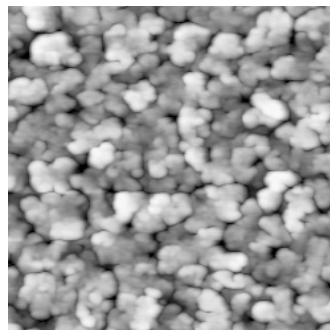
a) RT rugosidad 0.5 nm



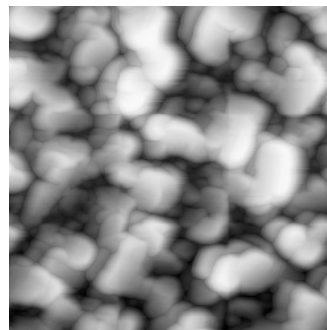
b) 300 °C Ø =150 nm h=1.9 nm



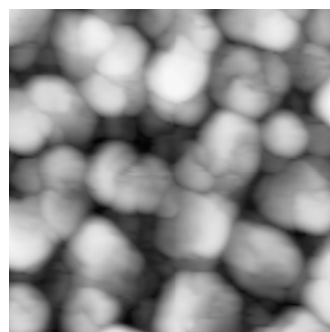
c) 400 °C Ø =200 nm h=17 nm



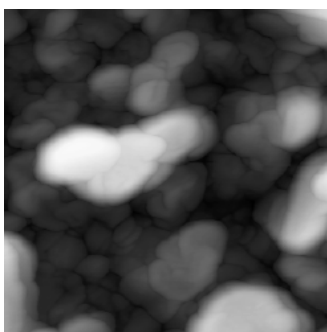
d) 500 °C Ø =600 nm h=40 nm



e) 600 °C Ø =675 nm h=45 nm



f) 700 °C Ø =750 nm h=50 nm



*Fig. 5.4.1. Imágenes de AFM correspondientes a los sistemas con películas de FePd crecidas sobre V a temperaturas comprendidas entre RT y 700 °C. En cada caso se indica el diámetro y altura media de las nanopartículas (rugosidad en el caso de la película crecida a RT)*



Resulta interesante destacar que, a diferencia del caso anterior en el cual el FePd fue depositado sobre MgO y se obtuvieron nanopartículas con distribuciones muy homogéneas en forma y tamaño, en este caso las nanopartículas presentan formas más irregulares, aumentando la pérdida de homogeneidad a medida que lo hace la temperatura de crecimiento del FePd. En la Fig. 5.4.2. se muestran cortes transversales extraídos de las imágenes mostradas en la Fig. 5.4.1., que dan una idea del cambio morfológico en la dirección vertical que promueve la temperatura de deposición. Como se puede ver, las películas depositadas a RT y 300 °C presentan un crecimiento prácticamente bidimensional, mientras que, como se dijo, en la película crecida a 400 °C se produce un fuerte cambio morfológico que se va haciendo más acusado a medida que la temperatura de deposición aumenta.

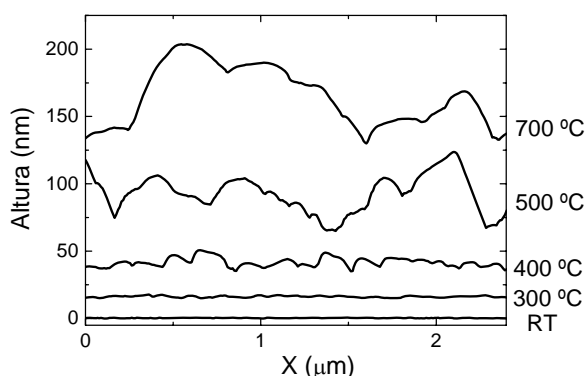


Fig. 5.4.2. Cortes transversales correspondientes a las imágenes de AFM anteriormente mostradas.

Para obtener información adicional sobre la estructura de los sistemas y su grado de ordenamiento químico, se realizó un análisis de XRD. En la Fig. 5.4.3. se muestran barridos simétricos de alto ángulo correspondientes a los diferentes sistemas. En él se señalan, además, las posiciones de las reflexiones Pd(200), FePd(200), FePd(002), V(200) y FeV(200) en los materiales masivos mediante líneas punteadas, datos extraídos de las Refs. 16, 21 y 33. En este sistema no se encuentra, en ninguna de las aleaciones, la reflexión FePd(001) propia de la fase químicamente ordenada, lo cual indica que no se obtiene fase  $L1_0$  ordenada en ninguna de ellas. Sin embargo, se observa una fuerte evolución de los barridos simétricos en función de la temperatura de deposición, apuntando a un cambio estructural a nivel atómico dependiente de la temperatura de deposición del FePd. Con respecto al pico FePd(200), característico de la fase *fcc* no ordenada, se observa una evolución del mismo en función de la temperatura, indicando un ligero cambio en el parámetro de red de la aleación. Consistentemente con la ausencia de la reflexión FePd(001), tampoco se encuentran reflexiones FePd(002), con excepción de las películas crecidas a 600 y 700 °C, en las que aparecen débilmente sendos picos situados en torno a  $2\theta=50^\circ$ , correspondientes a la

presencia muy minoritaria de fase ordenada. Con respecto a la capa de V, sólo se detecta la reflexión V(200) de la fase *bcc* en los sistemas cuya película de FePd fue crecida a bajas temperaturas (entre RT y 200 °C), observándose una disminución progresiva de la intensidad de la reflexión hasta desaparecer en el sistema cuya película de FePd fue crecida a 500 °C. Por otro lado, aparece un pico adicional a 200 °C en posiciones en torno a  $2\theta=65^\circ$ , cuya intensidad aumenta a medida que lo hace la temperatura de deposición. Ha sido previamente observado en multicapas Fe-V crecidas a altas temperaturas<sup>34,35,36</sup> la difusión del V hacia la capa de Fe y la formación de una aleación FeV, dando lugar a una fase cúbica *fcc* o tetragonal dependiendo de la estequiometría y de la temperatura<sup>37</sup>. El parámetro de red a lo largo de la dirección [001] de la fase tetragonal es 2.91 Å (Ref. 33), valor muy próximo al calculado a partir de los barridos simétricos, sin embargo, este valor también es muy próximo al del Fe (2.87 Å), por lo que a partir del análisis de XRD no se puede discernir si se produce la formación de una aleación FeV o la segregación de regiones de Fe. Por último, en el sistema cuya película de FePd fue crecida a 700 °C no aparecen reflexiones debidas al V u otros compuestos. Este hecho puede ser debido a la pérdida de cristalinidad del V o a la difusión del mismo en la red de FePd.

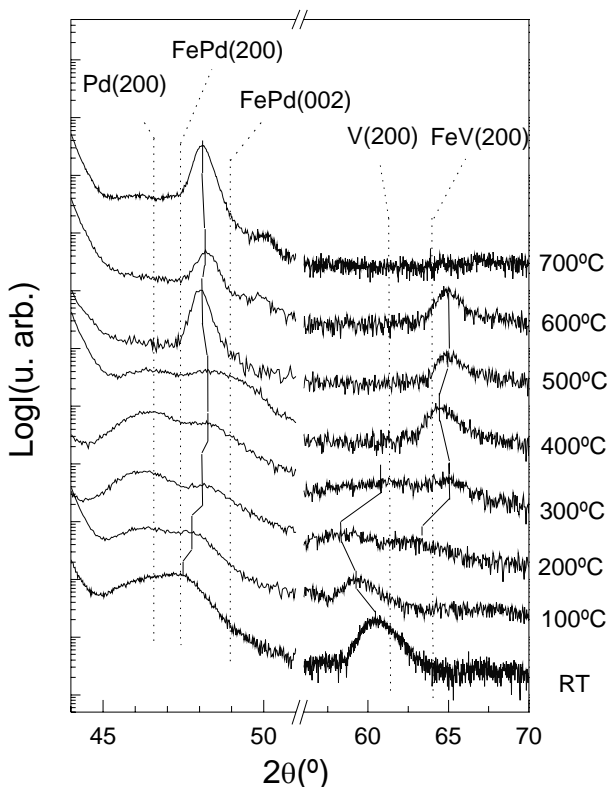


Fig. 5.4.3. Barridos simétricos de alto ángulo correspondientes a los sistemas Pd/FePd/V/MgO cuyas películas de FePd fueron crecidas a temperaturas entre RT y 700 °C.

Complementariamente, se obtuvieron barridos transversales en las principales reflexiones: FePd(200), V(200) y FeV(200). De ellos se dedujo que el mosaico en el V aumenta de  $2^\circ$  a  $10^\circ$  en los sistemas cuyas películas de FePd fueron crecidas a temperaturas entre RT y  $300^\circ\text{C}$  [no se observa V(200) a temperaturas mayores], mientras que disminuye en la reflexión atribuida en principio a la aleación FeV, de  $3^\circ$  en la película crecida a  $200^\circ\text{C}$  hasta  $1.5^\circ$  en la crecida a  $600^\circ\text{C}$ . En la Fig. 5.4.4. a) se muestran barridos transversales centrados en la reflexión FePd(200) en función de la temperatura de deposición del FePd. Se puede ver que aparecen distintos regímenes dependiendo de la temperatura de deposición, que encajan con los previamente observados mediante AFM. En las aleaciones crecidas a RT y  $300^\circ\text{C}$ , en las cuales se observó un crecimiento bidimensional, el mosaico de la película de FePd permanece constante con valores en torno a  $4^\circ$ . Sin embargo, en la aleación crecida a  $400^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se observó un cambio abrupto de crecimiento bidimensional a tridimensional, se observa que el mosaico se incrementa hasta  $8^\circ$ . En las aleaciones crecidas a temperaturas por encima de  $400^\circ\text{C}$ , los barridos transversales apuntan a la presencia de una parte de los planos cristalinos alineados con la dirección de crecimiento, junto con otros desalineados un cierto ángulo respecto a ellos. En el caso de la película crecida a  $500^\circ\text{C}$  la mayoría de los planos atómicos forman un ángulo de  $7^\circ$  con respecto a la dirección de crecimiento, de acuerdo con las áreas relativas observadas en el barrido transversal, mientras que en la película crecida a  $600^\circ\text{C}$  la porción de planos desalineados ( $6.6^\circ$  en este caso) se reduce, siendo mayoritarios los alineados. Por último, en la película crecida a  $700^\circ\text{C}$  los planos cristalinos están principalmente alineados con la dirección de crecimiento. En la Fig. 5.4.4. b) se presenta un esquema de la estructura de las películas en función de la temperatura de deposición del FePd. En la Fig. 5.4.4.c) se muestran a su vez los valores del mosaico calculados en las distintas películas, teniendo en cuenta que el valor asignado en las películas crecidas a temperaturas entre  $500$  y  $700^\circ\text{C}$  corresponde al ángulo de inclinación de los planos desalineados.

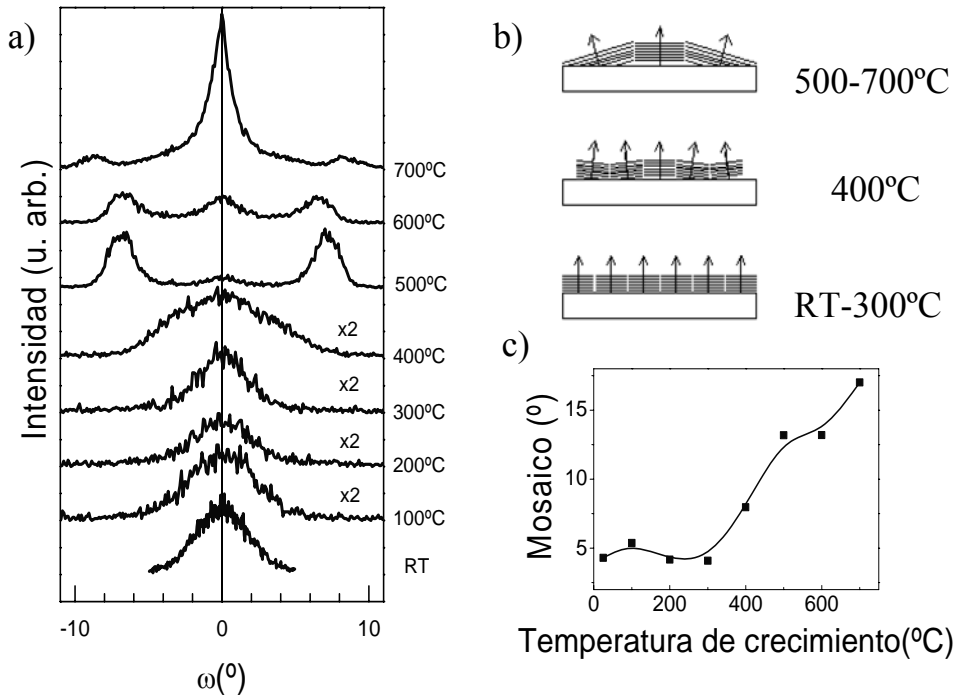


Fig. 5.4.4. a) Barridos transversales en torno a la reflexión FePd(200) correspondientes a los sistemas Pd/FePd/V/MgO cuyas películas de FePd fueron crecidas a temperaturas entre RT y 700 °C. b) Esquema de la evolución de los planos atómicos, y c) mosaico de las películas de FePd en función de la temperatura de deposición del mismo.

La relación epitaxial existente entre el sustrato y las películas de V y FePd se determinó midiendo las reflexiones asimétricas FePd(220), V(110) y MgO(110), junto con las previamente descritas reflexiones V(200) y FePd (200), resultando una relación del tipo:  $[010](001)\text{FePd}/[-110](001)\text{V}/[010](001)\text{MgO}$ , es decir, la dirección V[100] está rotada  $45^{\circ}$  con respecto a las del FePd y MgO. Los parámetros de red dentro ( $a$ ) y fuera del plano ( $c$ ) del FePd, V y FeV fueron calculados a partir de las mencionadas reflexiones simétricas y asimétricas, y su evolución en función de la temperatura de crecimiento del FePd se presenta en la Fig. 5.4.5.

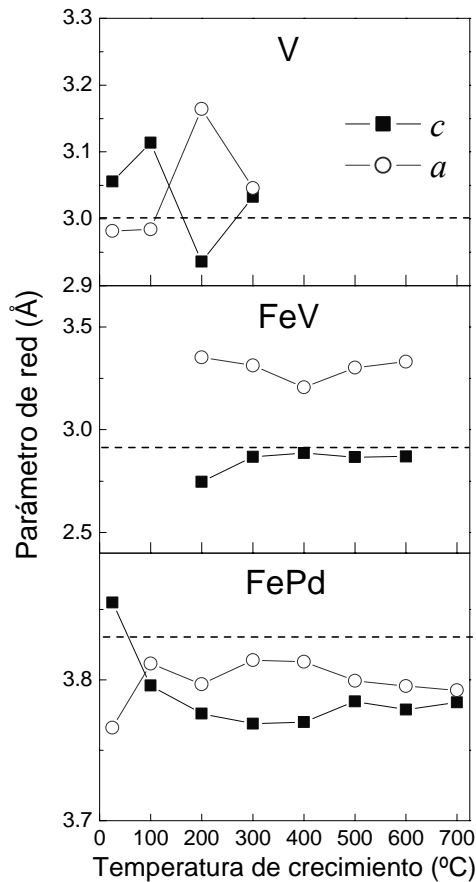


Fig. 5.4.5. Parámetros de red dentro (a) y fuera (c) del plano de las películas de V, FeV y FePd en función de la temperatura de crecimiento del FePd. Los valores correspondientes a los materiales masivos se indican mediante líneas punteadas.

Como se ha mostrado, el análisis de XRD no aclara totalmente si se produce la difusión del V hacia la capa de FePd dando lugar a una aleación FeV, o si, por el contrario, el crecimiento del FePd a altas temperatura promueve la segregación del Fe. Para aclarar este punto y estudiar la morfología de las películas se realizó un estudio combinado de TEM y EELS<sup>§</sup>. Estas dos técnicas combinadas permiten llevar a cabo un estudio simultáneo de estructura y caracterización química, con una alta resolución espacial. Se comprueba que a bajas temperaturas de deposición del FePd (hasta 300 °C) se obtienen capas continuas (con rugosidad creciente) y cristalinas, confirmándose la relación epitaxial obtenida mediante XRD. Los espectros de EELS demuestran que no se produce interdifusión de V o Pd en la

<sup>§</sup> Las medidas de TEM y EELS presentadas en este apartado fueron realizadas por los Drs. S. Estradé, J. Arbiol y F. Peiró, en el Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona.

película de FePd en este rango de temperaturas. El desplazamiento del pico V(200) observado mediante XRD puede ser asignado por tanto a tensión epitaxial o pequeña interdifusión por debajo del límite de detección del EELS. La Fig. 5.4.6. a) muestra una imagen de TEM correspondiente a la película de FePd crecida a 100 °C, en la cual se pueden ver las diferentes capas con intercaras muy bien definidas. Se midieron espectros de EELS en los puntos señalados mediante círculos para investigar la composición química de los mismos. En la Fig. 5.4.6. d) se muestran los espectros del sistema con FePd crecido a 100 °C, medidos en las zonas señaladas, en los cuales los diferentes picos corresponden con las transiciones Pd  $M_{4,5}$ , V  $L_{2,3}$ , O K y Fe  $L_{2,3}$ . En este caso no aparece rastro de la transición V  $L_{2,3}$  en la película de FePd. En el sistema con FePd crecido a 400 °C, en el cual se comprobó que aparece la reflexión en principio atribuida al FeV en el análisis de XRD, la estructura de la capa está menos definida debido al crecimiento tridimensional [Fig. 5.4.6. b)]. En este caso, sí se puede ver claramente cómo aparece la transición V  $L_{2,3}$  dentro del área correspondiente al FePd, con una concentración mayor en la interfase FePd-V que gradualmente se reduce al irse alejando [Fig. 5.4.6. e)]. Esta interdifusión es también observada en películas crecidas a mayor temperatura con intensidad creciente. Por último, en el sistema con FePd crecido a 700 °C, no es posible distinguir la película de FePd de la de V [Fig. 5.4.6. c)], siendo la concentración de V constante a lo largo de toda la película de FePd de acuerdo con las áreas relativas de las transiciones V  $L_{2,3}$  obtenidas [Fig. 5.4.6. f)]. Los resultados de TEM y EELS confirman, por tanto, la hipótesis de la difusión de V en la película de FePd, siendo este proceso más acusado a medida que la temperatura de deposición del FePd aumenta.

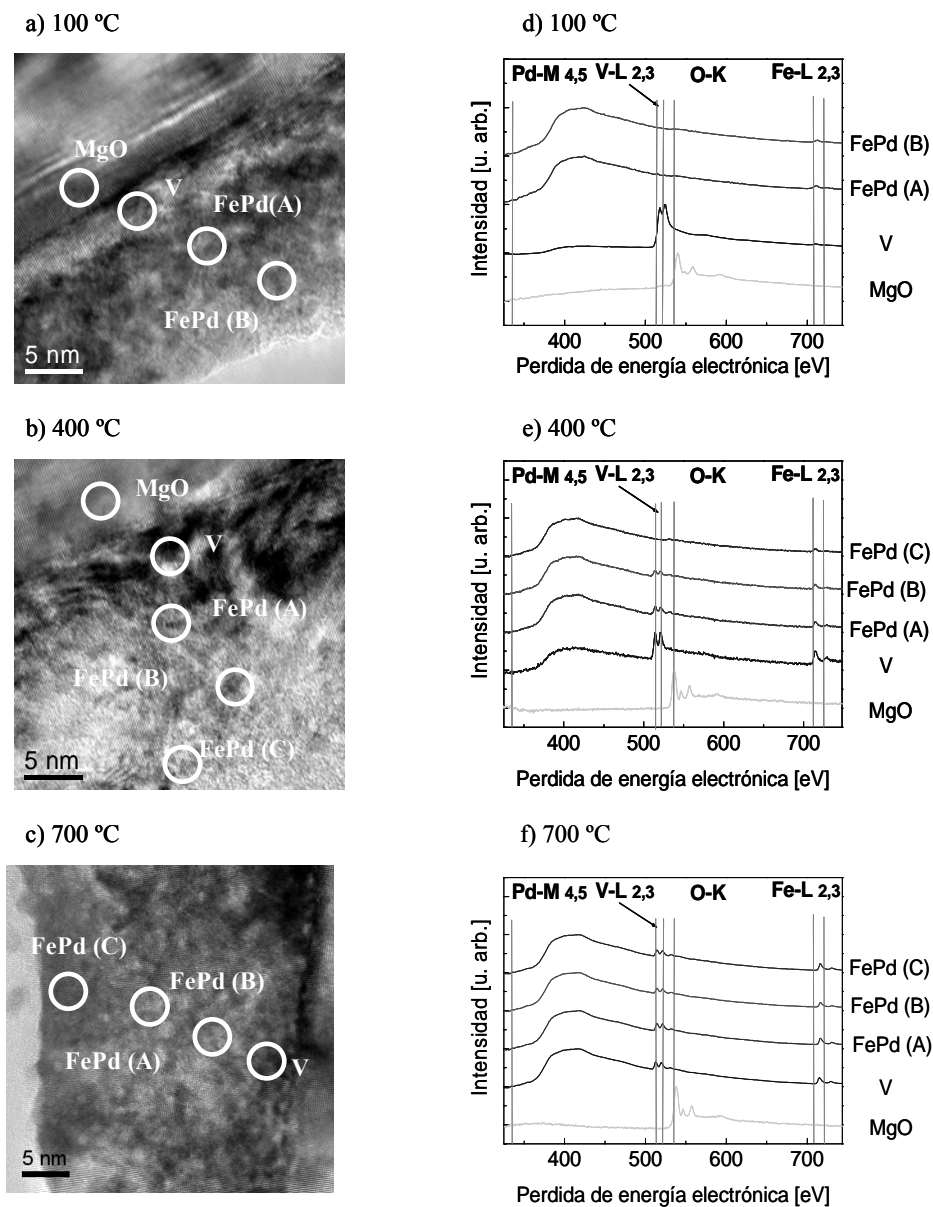


Fig. 5.4.6. Micrografías de TEM y espectros de EELS, medidos en los puntos marcados en las imágenes mediante círculos blancos, correspondientes a las películas de FePd crecidas a : a) 100 °C, b) 400 °C y c) 700 °C.

Para estudiar más en profundidad la difusión del V, así como la concentración y estado químico de los elementos en las películas, se realizaron perfiles en profundidad de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) <sup>§</sup> en los sistemas con películas de FePd depositadas a RT y 600 °C. Para ello se realizó un decapado progresivo mediante iones de Ar<sup>+</sup> de 1 kV. Las concentraciones resultantes de los diferentes elementos de interés (Fe, Pd, V, Mg y O) en función de la distancia a la superficie en estos dos sistemas se presentan en la Fig. 5.4.7. Como se puede ver, en el sistema con FePd crecido a RT [Fig. 5.4.7. a)], la concentración de V presenta una distribución de tipo gaussiana entre las películas de FePd y MgO, indicativo de la presencia de intercaras abruptas y en consecuencia la ausencia de difusión del V en la película de FePd. Nótese que la observación de intercaras abruptas indica también que no se produce implantación de los iones de Ar<sup>+</sup> utilizados para el decapado. Por otro lado, puede verse claramente cómo en el sistema cuya película de FePd fue crecida a 600 °C [Fig. 5.4.7. b)], el V se encuentra distribuido a lo largo de las capas de FePd y el recubrimiento. Tal distribución de V en función de la profundidad indica claramente que, en contraste con el caso anterior, existe una fuerte difusión del V en la película de FePd. No se encuentran cambios en el estado químico del V, Pd y Fe, probablemente debido a la baja concentración (siempre por debajo de un 5%) de V y FeV en los sistemas. También se puede observar cómo las concentraciones de Fe y Pd están cercanas a la situación equiatómica, y es prácticamente constante a lo largo de toda la película de FePd en ambos sistemas, evidenciando un crecimiento homogéneo del FePd.

---

<sup>§</sup> Las medidas de XPS fueron realizadas por el Dr. Yves Huttel en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC).



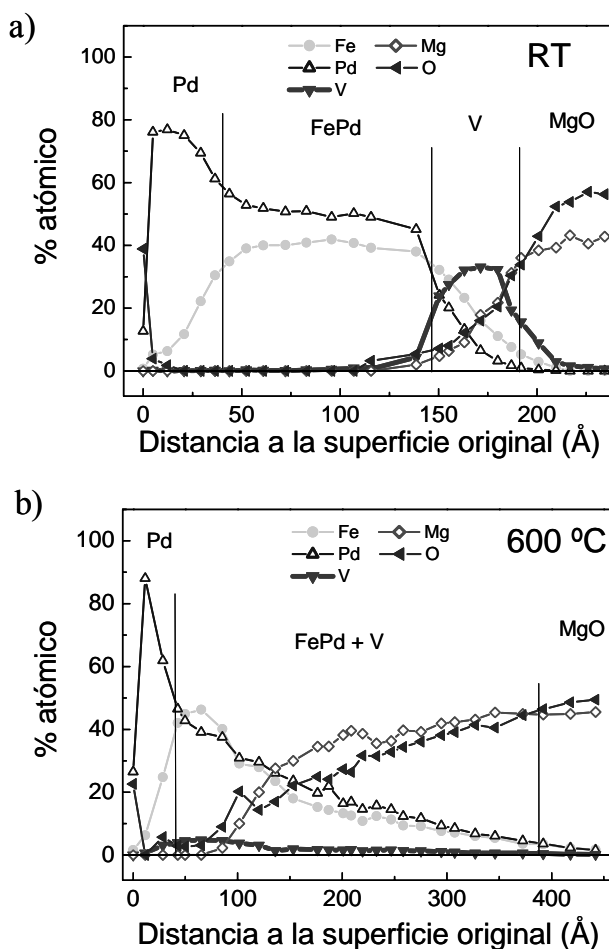


Fig. 5.4.7. Evolución de las concentraciones de Pd, Fe, V, Mg y O en función de la distancia a la superficie, medido mediante XPS en los sistemas con películas de FePd crecidas a: a) RT y b) 600 °C.

#### 5.4.2. Anisotropía magnética

Para estudiar la respuesta magnética y la anisotropía de las películas de FePd se llevaron a cabo medidas de magnetometría SQUID § y se obtuvieron ciclos Kerr transversal y polar. Mediante SQUID se obtuvo un valor de la imanación de saturación ( $M_s$ ) en las películas de FePd crecidas a baja temperatura (de RT a 300

§ Las medidas de SQUID fueron realizadas por el Dr. Lluís Balcells en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona-ICMAB (CSIC).

°C) muy próximo al encontrado en aleaciones equiatómicas desordenadas de FePd, que es de  $1.28 \cdot 10^6$  A/m ( $1280 \text{ emu/cm}^3$ ) [Ref. 38], mientras que en las películas crecidas a mayor temperatura (400, 500, 600 y 700 °C) se encuentra una fuerte reducción [Fig. 5.4.8.]. Este cambio comienza en la película crecida a 400 °C, en la cual se detectó el comienzo de la difusión del V en la película de FePd mediante EELS y XPS. Por tanto, la difusión del V en la película de FePd y la formación de una aleación FeV con un momento magnético promedio más bajo, puede explicar el descenso de la imanación de saturación en este caso. En trabajos previos<sup>39,40</sup> se ha comprobado que en la intercara Fe-V el V se acopla antiferromagnéticamente con el Fe, induciéndose un momento magnético en el V (momento magnético por átomo de V entre 0.3 y 1.5  $\mu_B$ ), y produciéndose a la vez un descenso de un 20 % en el momento magnético de los átomos de Fe en la intercara. Esta reducción también ha sido observada en aleaciones FeV, en las cuales se obtiene un momento magnético de 0.99  $\mu_B$ /átomo para el Fe (lo cual supone una reducción del 55 %) en aleaciones equiatómicas<sup>41</sup>, o incluso la total extinción para altas concentraciones de V. Por el contrario, en aleaciones FePd el acoplamiento entre el Fe y el Pd es ferromagnético, calculándose un momento magnético de 3.04  $\mu_B$ /átomo para el Fe, por encima del valor del Fe masivo (2.2  $\mu_B$ /átomo), y de 0.38  $\mu_B$ /átomo para el Pd<sup>42</sup>.

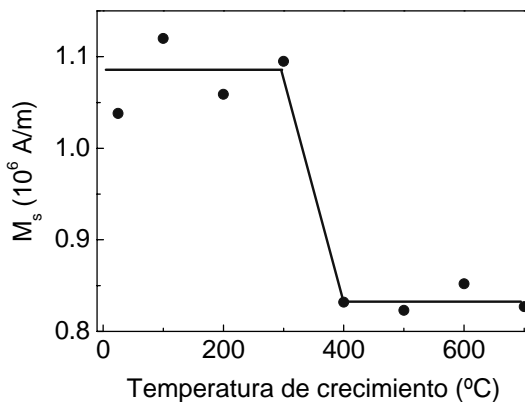


Fig. 5.4.8. Imanación de saturación ( $M_s$ ) en función de la temperatura de deposición del FePd obtenida mediante SQUID.

En la Fig. 5.4.9. se muestran los ciclos de histéresis Kerr polar (columna izquierda) y Kerr transversal (columna derecha) medidos en las películas de FePd bajo estudio. Para comprender el comportamiento magnético de este sistema en función de la temperatura de deposición del FePd se debe tener en cuenta que están compitiendo dos factores: por un lado, el cambio de modo de crecimiento a medida que aumenta la temperatura de deposición, y, por otro lado, la formación de aleación FeV a temperaturas de deposición entre 400 y 700 °C, como consecuencia de la interdifusión de V.

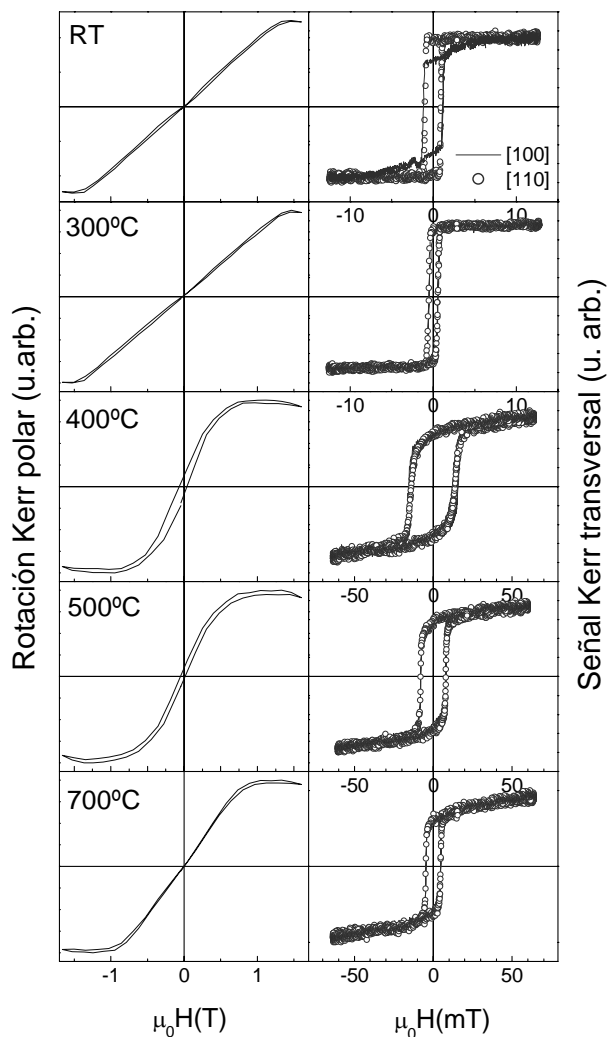


Fig. 5.4.9. Evolución de ciclos Kerr polar (columna izquierda) y transversal (columna derecha) en función de la temperatura de deposición del FePd. Nótese el cambio de escala en los ciclos transversales.

Las aleaciones crecidas a RT, 100 y 200 °C presentan el comportamiento típico de películas continuas con anisotropía magnética dentro del plano, con bajos campos coercitivo y de saturación dentro del plano y alto campo de saturación fuera del plano<sup>22</sup>. También presentan una anisotropía cúbica, con eje fácil a lo largo de la dirección [100] y difícil a lo largo de la [110] (en la Fig. 5.4.9. se muestran ciclos Kerr transversal medidos a lo largo de ambas direcciones). La película crecida a 300 °C presenta un comportamiento similar, pero la anisotropía

cúbica ha desaparecido, probablemente debido a que la aparición de grietas en la película produce una anisotropía configuracional adicional que enmascara la anisotropía magnetocristalina, tal y como se ha observado previamente en el sistema Fe/MgO(001) (Ref. 22). La película crecida a 400 °C supone un punto de inflexión también para el comportamiento magnético, tal y como ocurre con la morfología y con la magnetización de saturación. Se comprueba que el campo coercitivo dentro del plano aumenta de 0.6 a 15 mT debido, principalmente, a un aumento de la altura de las nanopartículas a esta temperatura de deposición (tal y como se observó por AFM y TEM), el cual conduce a una menor conexión física entre las mismas, y por tanto a un acoplamiento magnético más débil entre ellas. Este aumento del campo coercitivo también es debido a la gran dispersión de orientaciones de los planos cristalinos observados en esta película. Además se observa un aumento del campo coercitivo y una gran reducción del campo de saturación cuando se aplica el campo magnético fuera del plano, que apuntan a la presencia de anisotropía magnética perpendicular en esta película, a pesar de la ausencia de ordenamiento químico a esta temperatura de deposición. Adicionalmente, en las medidas de SQUID, donde se aplica un campo magnético mayor dentro del plano y la película es totalmente saturada, se produce un enorme aumento del campo de saturación en este caso (0.6 T), confirmando la presencia de una fase con anisotropía magnética perpendicular. Las películas de FePd crecidas a 500, 600 y 700 °C presentan una respuesta similar a la encontrada en la película crecida a 400 °C, con un descenso de los campos coercitivos dentro y fuera del plano. También se observa una reducción en el plano y un aumento fuera de él de los campos de saturación, debido a un progresivo descenso de la anisotropía magnética perpendicular. Es conveniente comentar en este punto que la anisotropía magnética perpendicular observada no puede atribuirse al crecimiento en forma de nanopartículas del FePd, ya que estas presentan forma de discos con un cociente altura-diámetro alrededor de 0.1, lo cual impide la existencia de una anisotropía de forma en la dirección perpendicular.

La clara correlación encontrada entre la reducción de la imanación de saturación (inducida por la formación de aleación FeV) y la aparición de anisotropía magnética perpendicular, simultáneamente observada en las películas crecidas a temperaturas entre 400 y 700 °C, indica que la presencia de aleación FeV es responsable de la anisotropía magnética perpendicular. La constante de anisotropía ( $K_u$ ) calculada para las películas con anisotropía magnética perpendicular, a partir de los ciclos de histéresis de SQUID medidos dentro del plano, alcanza valores de  $5.2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  en la película crecida a 400 °C,  $2.34 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  en la crecida a 500 °C y  $1.25 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  en la crecida a 700 °C. Estos valores están bastante por debajo de aquellos encontrados en fase equiatómica de FePd  $L1_0$  ( $9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ ), pero son altos para una película químicamente desordenada.

Para estudiar la configuración de los dominios magnéticos, y corroborar la existencia de anisotropía magnética perpendicular se investigaron los sistemas mediante MFM. En la Fig. 5.4.10. se muestran las imágenes de MFM obtenidas en

los sistemas con películas de FePd crecidas a RT, 450 y 700 °C. Las imágenes correspondientes a los sistemas con películas de FePd crecidas a alta temperatura presentan la alternancia de regiones claras y oscuras, configuración típica de sistemas con anisotropía magnética perpendicular<sup>23,24</sup>: estas regiones corresponden a la orientación hacia arriba y hacia debajo de la imanación. Por el contrario, la película crecida a RT presenta líneas que pueden ser asociadas a paredes de dominio<sup>43</sup>, separando dominios con magnetización dentro del plano. Por tanto las imágenes de MFM confirman la existencia de anisotropía magnética perpendicular en los sistemas depositado a temperaturas iguales o mayores que 400 °C

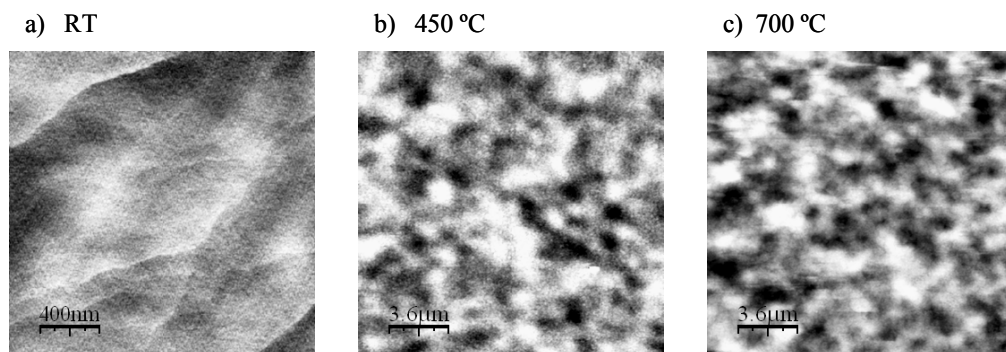


Fig. 5.4.10. Imágenes de MFM de los sistemas con películas de FePd crecidas a: a) RT, b) 450 °C y c) 700 °C. Nótese el cambio de escala en la primera imagen.

#### 5.4.3. Actividad magneto-óptica

Para explorar posibles cambios en la estructura electrónica relacionados con la formación del FeV, se investigó la respuesta MO de todos los sistemas mediante espectroscopía Kerr polar. A las dificultades para el análisis de la actividad magneto-óptica en el caso de aleaciones binarias descritas en el apartado 5.3.1.3. (cambios provocados por el grado de ordenamiento químico, variaciones en la composición y diferencias en la morfología), se añade aquí el hecho de que el V se difunde en la película de FePd formando una nueva aleación FeV con actividad magneto-óptica desconocida, y haciendo variar la estequiometría de la aleación FePd presente. En la Fig. 5.4.11. se muestran los espectros de rotación Kerr polar de los sistemas con películas de FePd crecidas a RT, 300, 400 y 700 °C. Se puede observar que los sistemas con películas de FePd crecidas a baja temperatura (entre RT y 300 °C) presentan espectros casi idénticos, mientras que en el sistema cuya película de FePd fue crecida a 400 °C se observa un fuerte cambio, con una reducción generalizada de la rotación Kerr polar en todo el espectro. En el caso del sistema con FePd crecido a 700 °C, además se observa una fuerte reducción

del pico centrado a 4 eV. En aleaciones FePd este pico centrado en 4 eV está relacionado con la polarización del Pd, inducida por el  $\text{Fe}^{27}$ . La reducción de la intensidad de este pico puede ser debida a la presencia de aleación FeV: los átomos de V reducen el número de átomos de Pd en contacto con el Fe, haciendo disminuir la polarización del Pd y, en consecuencia, la intensidad de dicho pico. Los espectros de rotación reflejan, por tanto, que la cantidad de aleación FeV aumenta a medida que lo hace la temperatura de deposición debido a la difusión del V en la capa de FePd, tal y como se observó mediante EELS y XPS.

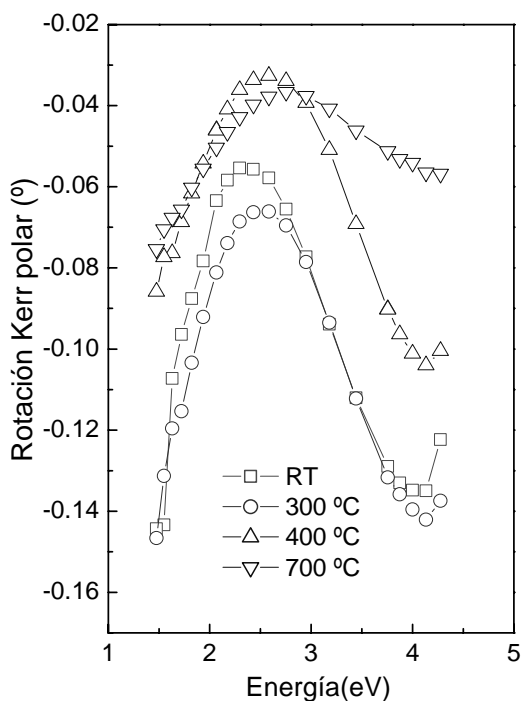


Fig. 5.4.11. Espectros de rotación Kerr polar de los sistemas con películas de FePd crecidas a temperaturas entre RT y 700 °C.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la estructura, anisotropía magnética y actividad magneto-óptica de nanopartículas de FePd obtenidas sobre un sustrato dieléctrico como es el MgO(001) y sobre una película metálica como es el V. En el caso de FePd crecido sobre MgO(001), se obtienen nanopartículas con ordenamiento químico y anisotropía magnética perpendicular máximos para temperaturas del sustrato en torno a 450 °C. Se consigue reducir el tamaño de las nanopartículas disminuyendo la cantidad de material depositado, obteniéndose nanopartículas con fuerte anisotropía magnética perpendicular y aisladas magnéticamente, tal y como se pretendía de cara a aplicaciones tecnológicas. Se comprueba que la actividad magneto-óptica está directamente relacionada con el grado de ordenamiento químico.

Por otro lado, se observa que al depositar FePd sobre V se produce una fuerte difusión del V hacia la película de FePd para temperaturas del sustrato intermedias y altas, lo cual impide el desarrollo de ordenamiento químico de la aleación. A pesar de ello, se observa la formación de aleación FeV con anisotropía magnética perpendicular, lo cual abre una nueva puerta para la obtención de nanopartículas con anisotropía magnética perpendicular relajando los requerimientos de ordenamiento químico.

## 5.6. Referencias

- <sup>1</sup> D. Weller, and A. Moser, “*Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording*”, IEEE Trans. Magn. **35**, 4423 (1999).
- <sup>2</sup> S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, “*Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*”, Science **287**, 1989 (2000).
- <sup>3</sup> S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, and C. B. Murray, “*Compositionally controlled FePt nanoparticle materials*”, IEEE Trans. Magn. **37**, 1239 (2001).
- <sup>4</sup> T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama, “*Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu*”, Appl. Phys. Lett. **80**, 2147 (2002).
- <sup>55</sup> Y. Endo, N. Kikuchi, O. Kitakami, and Y. Shimada, “*Lowering of ordering temperature for fct Fe-Pt in Fe/Pt multilayers*”, J. Appl. Phys. **89**, 7065 (2001).
- <sup>6</sup> D. Ravelosona, C. Chappert, H. Bernas, D. Halley, Y. Samson, and A. Marty, “*Chemical ordering at low temperatures in FePd films*”, J. Appl. Phys. **91**, 8082 (2002).
- <sup>7</sup> T. Seki, T. Shima, K. Takanashi, Y. Takahashi, and E. Matsubara, “*L1<sub>0</sub> ordering of off-stoichiometric FePt (001) thin films at reduced temperature*”, Appl. Phys. Lett. **82**, 2461 (2003).

- <sup>8</sup> Y. N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, D. N. Lambeth, "Effects of Ag underlayers on the microstructure and magnetic properties of epitaxial FePt thin films", *J. Appl. Phys.* **89**, 7068 (2001).
- <sup>9</sup> S. Sun and C. B. Murray, "Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices", *J. Phys. Lett.* **85**, 4325 (1999).
- <sup>10</sup> B. E. Warren, "X-Ray diffraction." p 216. Dover, New York, 1990.
- <sup>11</sup> A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott, "Enhanced magneto-optical Kerr effect in spontaneously ordered FePt alloys: Quantitative agreement between theory and experiment", *Phys. Rev. B* **50**, 3419 (1994).
- <sup>12</sup> R. A. Lukaszew, A. Cebollada, C. Clavero, J. M. Garcia-Martín, "Highly ordered FePt and FePd magnetic nano-structures: Correlated structural and magnetic studies", *Phys. B* **384**, 15 (2006).
- <sup>13</sup> T. Sugimoto, T. Katayama, Y. Suzuki, T. Koide, T. Sidara, M. Yuri, A. Itoh and K. Kawanishi, "Magneto-optical properties of Fe-Pt alloy films in the range 1.55–10.5 eV", *Phys. Rev. B* **48**, 16432 (1993).
- <sup>14</sup> B. M. Lairson and B. M. Clemens, "Enhanced magneto-optic Kerr rotation in epitaxial PtFe(001) and PtCo(001) thin films", *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1438 (1993).
- <sup>15</sup> C. Clavero, J. M. García-Martín, J. L. Costa Kramer, Y. Huttel, R. A. Lukaszew, A. J. Kellock, G. Armelles and A. Cebollada, "Temperature and thickness dependence at the onset of perpendicular magnetic anisotropy in FePd thin films sputtered on MgO(001)", *Phys. Rev. B* **73**, 174405 (2006).
- <sup>16</sup> A. Cebollada, R. F. C. Farrow and M. F. Toney, "Magnetic Nanostructures", edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, 2002.
- <sup>17</sup> P. Caro, A. Cebollada, F. Briones, and M. F. Toney, "Structure and chemical order in sputtered epitaxial FePd(0 0 1) alloys", *J. Cryst. Growth* **187**, 426 (1998).
- <sup>18</sup> M. F. Toney, W. Y. Lee, J. A. Hedstrom, and A. Kellock, "Thickness and growth temperature dependence of structure and magnetism in FePt thin films", *J. Appl. Phys.* **93**, 9902 (2003).
- <sup>19</sup> P. Kamp, A. Marty, B. Gilles, R. Hoffmann, S. Marchesini, M. Belakhovsky, C. Boeglin, H. A. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan, and A. Rogalev, "Correlation of spin and orbital anisotropies with chemical order in Fe<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub> alloy films using magnetic circular x-ray dichroism", *Phys. Rev. B* **59**, 1105 (1999).
- <sup>20</sup> T. Shima, K. Takahashi, Y. K. Takahashi, K. Hono, G. Q. Li, and S. Ishio, "High coercivity and magnetic domain observation in epitaxially grown particulate FePt thin films", *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 171 (2003).
- <sup>21</sup> W. Pearson, "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals", Pergamon, New York, 1958.
- <sup>22</sup> F. Cebollada, A. Hernando-Mañeru, A. Hernando, C. Martínez-Boubeta, A. Cebollada and J. M. González, "Anisotropy, hysteresis, and morphology of self-patterned epitaxial Fe/MgO/GaAs films", *Phys. Rev. B* **66**, 174410 (2002).
- <sup>23</sup> V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, and Y. Samson, "Magnetic domains in epitaxial ordered FePd(001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy", *Phys. Rev. B* **55**, 12552 (1997).
- <sup>24</sup> A. Asenjo, J. M. García, D. García, A. Hernando, M. Vázquez, P. A. Caro, D. Ravelosona, A. Cebollada, and F. Briones, "MFM imaging of FePd stripe domains. Evolution with Pt buffer layer thickness", *J. Magn. Magn. Mat.* **196-197**, 23 (1999).
- <sup>25</sup> A. Asenjo, D. García, J. M. García, C. Prados, and M. Vázquez, "Magnetic force microscopy study of dense stripe domains in Fe-B/Co-Si-B multilayers and the evolution under an external applied field", *Phys. Rev. B* **62**, 6538 (2000).



- <sup>26</sup> W. Reim, H. Brandle, D. Weller and J. Schoenes, "Magneto-optical properties of spin-polarized palladium", *J. Magn. Magn. Mat.* **93**, 220 (1991).
- <sup>27</sup> G. Armelles, D. Weller, B. Rellinghaus, P. Caro, A. Cebollada, and F. Briones, "Magneto-optical spectra of long range chemically ordered FePd(001) alloy films", *J. Appl. Phys.* **82**, 4449 (1997).
- <sup>28</sup> E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada, and G. Armelles, "Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping-layer magnetic polarization", *Phys. Rev. B* **69**, 224419 (2004).
- <sup>29</sup> C. Martínez Boubeta, C. Clavero, J. M. García-Martín, G. Armelles, A. Cebollada, Ll. Balcells, J. L. Menéndez, F. Peiró, A. Cornet, and M. F. Toney, "Coverage effects on the magnetism of Fe/MgO(001) ultrathin films", *Phys. Rev. B* **71**, 014407 (2005).
- <sup>30</sup> T. Shima, T. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, "Preparation and magnetic properties of highly coercive FePt films", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1050 (2002).
- <sup>31</sup> Y. Huttel, E. Navarro, and A. Cebollada, "Epitaxy and lattice distortion of V in MgO/V/MgO(0 0 1) heterostructures", *J. Cryst. Growth* **273**, 474 (2005).
- <sup>32</sup> C. Clavero, J. M. García-Martín, Y. Huttel, S. Estradé, J. Arbiol, F. Peiró, Ll. Balcells, G. Armelles and A. Cebollada, "Perpendicular magnetic anisotropy in chemically disordered V buffered FePd(100) alloy thin films", *J. Appl. Phys.* **99**, 073903 (2006).
- <sup>33</sup> M. Talanana, M. Benakki, F. Amalou, S. Bouarab, and C. Demangeat, "Magnetic reconstructions at the surface of the B2 FeV alloy", *Eur. Phys. J. B* **22**, 497 (2001).
- <sup>34</sup> A. Scherz, P. Pouloupoulos, R. Nünthel, J. Lindner, H. Wende, F. Wilhelm, and K. Baberschke, "Direct probe of interdiffusion effects on the induced V spin polarization at Fe/V interfaces", *Phys. Rev. B* **68**, 140401 (2003).
- <sup>35</sup> G. Andersson, E. Nordström, and R. Wäppling, "Interface quality and short-range order of Fe/V(001) superlattices as determined by CEMS", *Europhys. Lett.* **60** (5) 731 (2002).
- <sup>36</sup> J. F. M. Borges, J. B. M. da Cunha, and M. I. da Costa Jr, "Time effects in the thermal annealing of Fe/V multilayers", *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1 (2003).
- <sup>37</sup> J. M. Sanchez, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, and G. Inden, "Experimental and theoretical determination of the metastable Fe-V phase diagram", *Phys. Rev. B* **54**, 8958 (1996).
- <sup>38</sup> P. Caro, A. Cebollada, D. Ravelosona, F. Briones, D. García, M. Vázquez, and A. Hernando, "The influence of the Pt buffer layer on the perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial FePd(001) ordered alloys grown by sputtering", *J. Appl. Phys.* **81**, 5050 (1997).
- <sup>39</sup> J. Izquierdo, A. Vega, O. Elmouhssine, H. Dreyssé, and C. Demangeat, "Induced spin polarization in V:Fe<sub>n</sub>V<sub>m</sub> superlattices and thin V films on Fe substrates", *Phys. Rev. B* **59**, 14510 (1999).
- <sup>40</sup> H. Fritzsche, Y. T. Liu, J. Hauschild, and H. Maletta, "Magnetization of uncovered and V-covered ultrathin Fe(100) films on V(100)", *Phys. Rev. B* **70**, 214406 (2004).
- <sup>41</sup> J. C. Krause, J. Schaf, M. I. da Costa Jr, "Effect of composition and short-range order on the magnetic moments of Fe in Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub> alloys", *Phys. Rev. B* **61**, 6196 (2000).
- <sup>42</sup> D. García, R. Casero, M. Vázquez, and A. Hernando, "Calculated magnetocrystalline anisotropy of a FePd ordered alloy: Electron-density dependence on the direction of magnetization", *Phys. Rev. B* **63**, 104421 (2001).
- <sup>43</sup> A. Wadas, M. Dreyer, M. Kleiber, and R. Wiesendanger, "Composition driven change of magnetic anisotropy of ultrathin Co/Au (111) films studied by magnetic force microscopy under ultrahigh vacuum", *Appl. Phys. A* **66**, 465 (1998).



## 6. Conclusiones generales

A lo largo de esta memoria de tesis se han ido exponiendo las conclusiones extraídas de cada parte del trabajo. Sin embargo, en este último capítulo se recogen las conclusiones más importantes que resumen los resultados obtenidos.

- En nanopartículas de Co embebidas en matrices dieléctricas (MgO y el  $ZrO_2$ ) se observa que, en lo que a la actividad magneto-óptica del Co respecta, puede ser adecuadamente descrita considerando únicamente las contribuciones intrabanda mediante un modelo de electrones libres de Drude. Se observa un descenso del tiempo de relajación de los electrones libres en el interior de las nanopartículas directamente relacionado con el tamaño de las mismas, que se pone de manifiesto en una reducción de la actividad magneto-óptica. Además, se encuentran diferencias en la dependencia del tiempo de relajación de los electrones con el tamaño de las nanopartículas dependiendo de la matriz utilizada. En el caso de las nanopartículas de Co embebidas en MgO se observa una dependencia más acusada atribuida a la presencia una corteza amorfa a su alrededor.
- El método utilizado para obtener el recubrimiento de AlN (pulverización catódica reactiva mediante un plasma de  $N_2$ ) no es adecuado, ya que el plasma de  $N_2$  provoca una fuerte nitruración del Co. Como consecuencia, se observa la desaparición del carácter magnético y de la actividad magneto-óptica en el Co.
- En películas de Co crecidas mediante pulverización catódica sobre sustratos de  $Al_2O_3(0001)$  se obtiene una transición de crecimiento bidimensional a nanopartículas auto-organizadas a medida que se aumenta la temperatura de deposición del Co, transición que se ve reflejada en la respuesta magnética de las mismas. Se comprueba que el recubrimiento de Al no influye significativamente en la anisotropía magnética mientras que los recubrimientos de Au y Pt provocan un aumento, de forma más acusada en el caso del Pt debido a la polarización magnética de sus capas más próximas al Co. En cuanto a la actividad magneto-óptica, en el caso de los sistemas recubiertos con Au se observan efectos relacionados con la nanoestructuración del Co mientras que en el caso de los sistemas recubiertos por Pt se observa un descenso del grado de polarización del Pt a medida que la altura de las nanopartículas aumenta debido al menor espesor de Co existente entre ellas.

- Es posible obtener la reconstrucción “herringbone” de la superficie Au(111) sobre sustratos de  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$  introduciendo una capa intermedia de Mo(110), sin embargo las diferencias de parámetro de red ente el Au y el Mo originan la presencia de bordes de grano y de dislocaciones en la superficie, no permitiendo obtener una reconstrucción suficientemente regular para conseguir un crecimiento auto-organizado del Co sobre ella. Se observa la aparición de anisotropía magnética perpendicular en el Co debido al crecimiento tensionado sobre el Au. Además se comprueba que la actividad magneto-óptica en función del espesor de Co puede ser explicada considerando la morfología observada por STM.
- En el caso de FePd crecido sobre MgO(001), se obtienen nanopartículas con ordenamiento químico y anisotropía magnética perpendicular máximos para temperaturas del sustrato en torno a 450 °C. Se consigue reducir el tamaño de las nanopartículas disminuyendo la cantidad de material depositado, obteniéndose nanopartículas con anisotropía magnética perpendicular y aisladas magnéticamente. Se comprueba que la actividad magneto-óptica está directamente relacionada con el grado de ordenamiento químico.
- Por último, se observa que al depositar FePd sobre V se produce una fuerte difusión del V hacia la película de FePd para temperaturas del sustrato intermedias y altas, lo cual impide el desarrollo de ordenamiento químico de la aleación. A pesar de ello, se observa la formación de aleación FeV con anisotropía magnética perpendicular, lo cual abre una nueva puerta para la obtención de nanopartículas con anisotropía magnética perpendicular relajando los requerimientos de ordenamiento químico.

## Apéndice I Descripción microscópica del efecto magneto-óptico

Tras describir los efectos magneto-ópticos desde un punto de vista fenomenológico y macroscópico en el apartado 2.4.1.1, debemos preguntarnos cuál es la causa microscópica que origina la mencionada diferencia entre los índices de refracción complejos de luz circular dextrógira y levógira en medios imanados. Existen dos contribuciones que explican la respuesta óptica y magneto-óptica en metales y que serán desarrolladas en este apartado: las contribuciones intrabanda (debidas a movimientos colectivos de electrones de conducción) y las contribuciones interbanda (debidas a transiciones electrónicas entre niveles energéticos).

### I.1. Contribuciones intrabanda: Modelo de Drude

En metales, los electrones de conducción determinan en gran medida la respuesta óptica del sistema, sobre todo a bajas energías donde las contribuciones interbanda son menos importantes. La contribución de estos electrones de conducción puede ser descrita mediante el modelo de Drude<sup>1,2,3</sup>, en el cual son tratados como un gas de partículas libres. Se considera que los electrones se mueven libremente en todas las direcciones dentro del metal, debido a la presencia de campos eléctricos y magnéticos externos. El efecto de las colisiones de los electrones con imperfecciones de la red, fonones, impurezas y otros electrones introduce un término de amortiguamiento en la ecuación del movimiento de los electrones descrita en (A1.1), siendo  $\tau$  el tiempo medio entre choques consecutivos. En este modelo no se tiene en cuenta directamente la contribución de la red cristalina, pero la masa del electrón  $m$  es reemplazada por otra masa efectiva  $m^*$  que recoge esta interacción entre los electrones y la red. Si sobre el metal se aplica un campo magnético  $\vec{H}$  que crea un campo de inducción magnética  $\vec{B}$  en su interior, y además se aplica un campo eléctrico  $\vec{E}$  externo, las ecuaciones de movimiento de los electrones se pueden expresar como (siempre trabajando dentro del sistema internacional):

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m^*}{\tau} \vec{v} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (\text{A1.1})$$

donde  $\vec{v}$  y  $e$  son el vector velocidad y la carga del electrón respectivamente. En el caso particular de que el campo de inducción magnética sea constante en la dirección  $z$  ( $\vec{B} = B\vec{z}$ ) y siendo el campo eléctrico correspondiente a la radiación incidente de la forma  $\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t}$ , la ecuación (A1.1) se puede descomponer de la forma:

$$\begin{cases} \frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} = -\frac{e}{m^*} E_x e^{i\omega t} - \omega_c v_y \\ \frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} = -\frac{e}{m^*} E_y e^{i\omega t} + \omega_c v_x \\ \frac{dv_z}{dt} + \frac{v_z}{\tau} = -\frac{e}{m^*} E_z e^{i\omega t} \end{cases} \quad (\text{A1.2})$$

donde  $\omega_c = eB/m^*$  es la llamada frecuencia de ciclotrón, que describe la frecuencia angular de rotación de los electrones bajo la acción de un campo magnético estático  $B$ . Resolviendo estas ecuaciones diferenciales<sup>4</sup> se pueden obtener las componentes del vector velocidad  $\vec{v}(\omega)$  de los electrones, en función del campo eléctrico y magnético aplicado y de la frecuencia. Teniendo en cuenta que  $\vec{v}(\omega)$  está relacionado con el tensor conductividad eléctrica  $\sigma(\omega)$  mediante el vector densidad de corriente  $\vec{J}$  de la forma<sup>3</sup>:

$$\vec{J} = \sigma(\omega)\vec{E} = -n^* e\vec{v}(\omega) \quad (\text{A1.3})$$

donde  $n^*$  es la densidad de electrones por unidad de volumen, y considerando las soluciones de la ec.(A1.2), se puede calcular el tensor conductividad eléctrica  $\sigma(\omega)$ , y por extensión el tensor dieléctrico  $\varepsilon(\omega)$  cuyas componentes están relacionadas con las del primero mediante<sup>3</sup>:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + i \frac{\sigma_{ij}(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{A1.4})$$

donde  $\delta_{ij}=1$  si  $i=j$  (elementos diagonales) y  $\delta_{ij}=0$  si  $i \neq j$  (elementos no diagonales). Las expresiones para el tensor dieléctrico según el modelo de Drude así calculadas son de la forma<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{xx}^d(\omega) &= 1 + i \frac{(1 - i\omega\tau)\omega_p^2\tau}{\omega \left[ (1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2 \right]} \\
 \mathcal{E}_{zz}^d(\omega) &= 1 + i \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 - i\omega\tau)} \\
 \mathcal{E}_{xy}^d(\omega) &= i \frac{\omega_c (\omega_p\tau)^2}{\omega \left[ (1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2 \right]}
 \end{aligned} \tag{A1.5}$$

donde  $\omega_p = \sqrt{ne^2 / \varepsilon_0 m^*}$  es la llamada frecuencia de plasma de los electrones. Este resultado es válido para electrones libres, no considerándose las contribuciones interbanda que dominan a altas energías. Para tenerlas en cuenta simplemente es necesario cambiar el 1 de las componentes diagonales en la ec. (A1.5) por  $\varepsilon_\infty$  y sumar el correspondiente factor en los elementos no diagonales. Para dar una idea de la magnitud y sentido físico de las frecuencias de plasma  $\omega_p$ , de ciclotrón  $\omega_c$  y el tiempo de relajación de los electrones  $\tau$ , en la Tabla AI.1. se presentan los valores de estos parámetros para Co y Fe, obtenidos experimentalmente por Krinchik *et al.*<sup>6,7</sup> (las frecuencias angulares y el inverso del tiempo de relajación se multiplican por la constante de Planck  $\hbar$  para expresarlas en forma de energía):

	$\omega_p$ (eV)	$\omega_c$ (eV)	$\gamma = 1/\tau$ (eV)
Co	9.74	0.089	1.6
Fe	10.2	0.0973	1.6

Tabla AI.1. Frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ), frecuencia de ciclotrón ( $\omega_c$ ) e inverso del tiempo de relajación ( $\gamma$ ) de Co y Fe.

En la Fig. AI.1. se representan las constantes ópticas (a), y magneto-ópticas del Co calculado mediante el modelo de Drude y los parámetros de Krinchik, junto con los valores medidos experimentalmente en Co cristalino<sup>8,9</sup>. Como se puede ver existen diferencias entre las constantes ópticas calculadas y las experimentales [Fig. AI.1. a)], especialmente en el índice de refracción  $n$ , debido a la contribución de transiciones interbanda que el modelo de Drude no considera. Sin embargo, en las constantes magneto-ópticas se observa un buen acuerdo entre los valores calculados y los experimentales [Fig. AI.1. b)], lo cual apunta a que en lo que se refiere a las constantes magneto-ópticas la contribución intrabanda es especialmente importante.

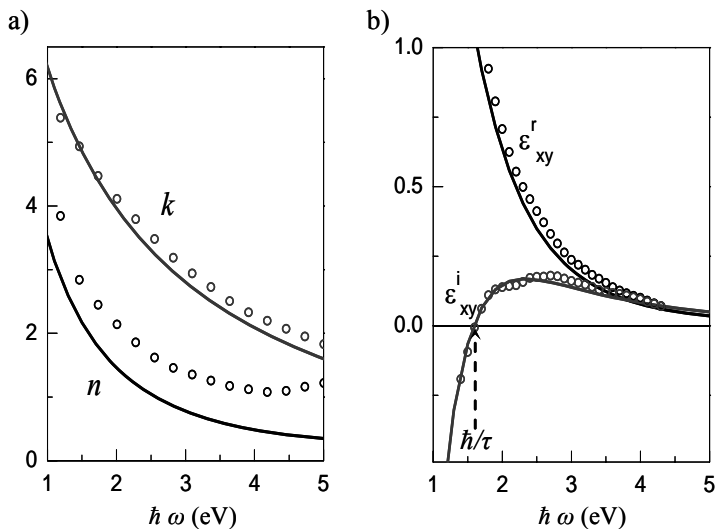


Fig. A1.1. a) Constantes ópticas y b) constantes magneto-ópticas del Co calculadas a partir del modelo de Drude (líneas) y obtenidas experimentalmente (círculos).

El modelo de Drude también permite calcular las constantes magneto-ópticas, que son las responsables propiamente de los efectos magneto-ópticos [Fig. 2.3.2. d)]. Como se comprobó en las ec. (A1.5) son directamente proporcionales a la frecuencia de ciclotrón  $\omega_c$ . Por convenio se tomará la parte real como positiva y la parte imaginaria negativa a bajas energías, como se muestra en la figura. La parte imaginaria es más intensa en el rango de bajas energías decreciendo al subir la energía, e incluso cambiando de signo en  $\hbar/\tau$ . Este corte permite cuantificar el tiempo de relajación de los electrones  $\tau$ .

## I.2. Contribución interbanda

Las contribuciones interbanda son debidas a transiciones producidas entre estados electrónicos, y se ponen de manifiesto tanto en la actividad óptica como en la magneto-óptica. La primera explicación que se apuntó para explicar los efectos magneto-ópticos en materiales no magnéticos fue el efecto Zeeman, según el cual, desde el punto de vista de la mecánica cuántica, el campo magnético aplicado desdobra los niveles energéticos de los estados iniciales y finales caracterizados por los números cuánticos  $S$ ,  $L$  y  $J$  en subniveles caracterizados por el ahora no degenerado número cuántico magnético  $m$ . Las reglas de selección para luz circularmente polarizada dextrógira y levógira exigen que  $\Delta m_l = \pm 1$  respectivamente para que una transición ocurra. Esta condición, junto con el desdoblamiento de los niveles energéticos, provoca la aparición de diferentes probabilidades de transición para luz circularmente polarizada dextrógira y



levógira, y en consecuencia la existencia de distintos índices de refracción para cada una de ellas. Sin embargo, esta explicación válida para materiales no ferromagnéticos, no es suficiente para explicar los efectos varios órdenes de magnitud mayores que se encuentran en materiales ferromagnéticos. Por ejemplo, para el cuarzo se han encontrado rotaciones Faraday del orden de  $2^\circ$  por centímetro cuando se aplica un campo del orden de 1 T, mientras que en hierro es del orden de  $380.000^\circ$  por centímetro en las mismas condiciones<sup>10</sup>. Por primera vez Hulme<sup>11</sup>, en 1931 apuntó como causa de los efectos magneto-ópticos el acoplamiento espín-órbita, es decir, el acoplamiento del momento magnético del espín del electrón con el momento magnético orbital. Esto provoca, al igual que el efecto Zeeman, un desplazamiento de los niveles energéticos, pero mucho más acusado en este caso. En su desarrollo consideró la influencia del acoplamiento espín-órbita como perturbación del estado final de la transición interbanda, obteniendo diferentes índices de refracción para las componentes dextrógira y levógira de la luz circularmente polarizada, que originaban rotaciones del orden de magnitud observadas experimentalmente. Argyres<sup>10</sup> en 1955 aplicó la teoría de bandas de los materiales ferromagnéticos junto con la interacción espín-órbita por primera vez, obteniendo resultados más aproximados que los de Hulme. En 1974 y 1975 J. Callaway *et al.* fueron capaces de describir el tensor dieléctrico de Ni y Fe mediante cálculos *ab initio* [Refs. 12 y 13]. Dado el importante papel que juegan las contribuciones intrabanda en los metales, en estos cálculos se añade una componente de Drude al tensor dieléctrico, con frecuencias de plasma y tiempos de relajación calculados experimentalmente. El siguiente paso en el cálculo de las propiedades magneto-ópticas mediante cálculos *ab initio* fue dado en 1992 por Oppeneer *et al.*<sup>14</sup>, quienes calcularon por primera el espectro de rotación Kerr de metales de transición como Fe y Ni, obteniendo un alto grado de similitud con las medidas experimentales.

### I.3. Referencias

- 
- <sup>1</sup> G. Burns, “*Solid state physics*”, Academic Press, Inc. Orlando (1958).
- <sup>2</sup> C. Kittel, “*Introduction to solid state physics*”, John Wiley & Sons, Inc. New York (1986).
- <sup>3</sup> N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “*Solid state physics*”, Holt-Saunders International Editions, Philadelphia (1976).
- <sup>4</sup> J. A. Stratton, “*Electromagnetic Theory*”, McGraw-Hill, New York (1941).
- <sup>5</sup> T. K. Xia, P. M. Hui, and D. Stroud, “*Theory of Faraday rotation in granular magnetic materials*”, *J. Appl. Phys.* **67**, 2736 (1990).
- <sup>6</sup> G. S. Krinchik, “*Ferromagnetic Hall Effect at Optical Frequencies and Inner Effective Magnetic Field of Ferromagnetic Metals*”, *J. Appl. Phys.* **35**, 1089 (1964).
- <sup>7</sup> R. Carey and B. W. J. Thomas, “*The theory of the Voigt effect in ferromagnetic materials*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7**, 2362 (1974).

- <sup>8</sup> J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch, “*Physic Daten*” 18-1 (1981).
- <sup>9</sup> D. Weller, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, A. Cebollada, and J. Sticht, “*Orientation dependence of the polar Kerr effect in fcc and hcp Co*”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2097 (1994).
- <sup>10</sup> P. N. Argyres, “*Theory of the Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics*”, *Phys. Rev.* **97**, 334 (1955).
- <sup>11</sup> H. R. Hulme, “*The Faraday Effect in Ferromagnetics*”, *Proc. R. Soc. A* **135**, 237 (1932).
- <sup>12</sup> C. S. Wang and J. Callaway, “*Band structure of nickel: Spin-orbit coupling, the Fermi surface, and the optical conductivity*”, *Phys. Rev. B* **9**, 4897 (1974).
- <sup>13</sup> M. Singh, C. S. Wang, and J. Callaway, “*Spin-orbit coupling, Fermi surface, and optical conductivity of ferromagnetic iron*”, *Phys. Rev. B* **11**, 287 (1975).
- <sup>14</sup> P. M. Openeer, T. Maurer, J. Sticht and J. Kübler, “*Ab initio calculated magneto-optical Kerr effect of ferromagnetic metals: Fe and Ni*”, *Phys. Rev. B* **45**, 10924 (1992).

## Apéndice II.- Formalismo de matrices de transferencia

En el capítulo II se mostró cómo calcular tanto la rotación ( $\theta_K$ ) y la elipticidad ( $\epsilon_K$ ) Kerr polar, como para la variación relativa de reflectancia en configuración transversal ( $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ ) en una película magnética conociendo su tensor dieléctrico. Sin embargo, los sistemas que se abordan en esta tesis constan de varias capas tanto magnéticas como no magnéticas, sin incluir el sustrato, de modo que se hace necesario utilizar el llamado formalismo de matrices de transferencia. Este formalismo es capaz de calcular el comportamiento óptico y magneto-óptico de un sistema formado por un número indeterminado de capas tanto magnéticas, con la imanación a lo largo de cualquier dirección del espacio, como no magnéticas. En la última parte de este apéndice se mostrará cómo es posible utilizar el formalismo de matrices de transferencia para extraer las constantes magneto-ópticas de una o varias de las capas magnéticas que conforman el sistema a partir de los espectros de rotación y elipticidad Kerr del mismo.

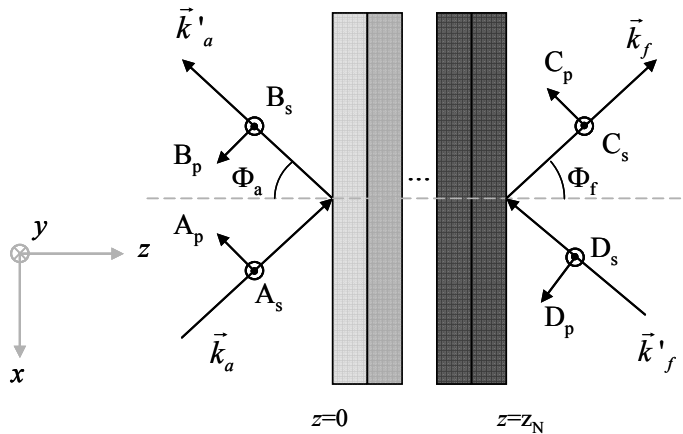


Fig. AII.1. Representación esquemática de una multicapa y de las componentes  $p$  y  $s$  de las ondas incidente, reflejada y transmitida, con vectores de onda  $\vec{k}_a$ ,  $\vec{k}'_a$  y  $\vec{k}_f$  respectivamente.

Consideremos la multicapa mostrada en la Fig. AII.1., con intercaras planas y paralelas entre sí, siendo el eje  $z$  perpendicular a la superficie. Sobre el sistema se hace incidir luz proveniente del medio  $a$  con índice de refracción  $n_a$  (normalmente aire) caracterizada por el vector de ondas  $\vec{k}_a$ , que es reflejada por el mismo según el vector de ondas reflejado  $\vec{k}'_a$ . Las amplitudes complejas (que describen tanto cambios de amplitud como cambios de fase) de las componentes  $p$  (dentro del

plano de incidencia) y  $s$  (perpendicular al mismo) de la luz incidente y reflejada son representados mediante  $A_p$ ,  $A_s$ ,  $B_p$  y  $B_s$  respectivamente. En este caso se considerará que no hay luz proveniente del medio final  $f$ , de modo que sólo existirán las componentes  $C_p$  y  $C_s$  correspondientes a la luz transmitida con vector de ondas  $\vec{k}_f$  ( $D_p$  y  $D_s$  son nulas). Para conectar las cuatro amplitudes descritas en el medio incidente con las dos presentes en el medio final se puede definir una matriz de transferencia 4x4 que vendrá dada, para el sistema de multicapas, por<sup>1,2,3</sup>:

$$\begin{pmatrix} A_s & B_s & A_p & B_p \end{pmatrix}^T = \mathbf{T} \begin{pmatrix} C_s & D_s & C_p & D_p \end{pmatrix}^T = \mathbf{T} \begin{pmatrix} C_s & 0 & C_p & 0 \end{pmatrix}^T \quad (\text{A2.1})$$

donde  $( )^T$  denota la transposición del vector. Teniendo en cuenta que las componentes tangenciales (dentro del plano  $xy$ ) del campo eléctrico y magnético se conservan en la interfase entre dos medios (siempre que la densidad de corriente y la carga superficial sean nulas, como es el caso) se pueden introducir un formalismo matricial para describir la propagación de una onda plana monocromática a lo largo de las  $N$  capas que componen el sistema. Si  $d_i$  es el espesor de la capa  $i$ -ésima, se puede definir una matriz de transferencia parcial  $\mathbf{T}_{pi}$  que conecte las componentes dentro del plano de la onda en la intercara  $z=z_i$  con las mismas en la siguiente intercara  $z=z_i+d$ . De este modo el producto sucesivo de las matrices parciales de cada capa permite transferir las componentes dentro del plano en la primera intercara  $z=0$  a la última intercara  $z=z_N$ . Para obtener la matriz de transferencia total del sistema  $\mathbf{T}$  es necesario que, inicialmente, la llamada matriz incidente  $\mathbf{L}_a$  proyecte las amplitudes del campo eléctrico y magnético dentro del plano de las ondas incidente y reflejada en la primera intercara, y de modo análogo, que la matriz final  $\mathbf{L}_f$  proyecte las amplitudes transmitidas por la última intercara sobre el medio final. Teniendo todo esto en cuenta la matriz de transferencia total  $\mathbf{T}$  descrita en (A2.1) se puede obtener a partir del producto de las matrices de transferencia parciales  $\mathbf{T}_{pi}$  de cada capa y de las matrices incidente y final en su orden de aparición de la forma:

$$\mathbf{T} = \mathbf{L}_a^{-1} \prod_{i=1}^N \mathbf{T}_{pi}(d_i) \mathbf{L}_f \quad (\text{A2.2})$$

Para obtener las matrices incidente y final, así como las matrices de transferencia parciales para capas magnéticas y no magnéticas, es necesario describir la propagación de la luz a lo largo del sistema. Como se dijo, la matriz incidente  $\mathbf{L}_a$  proyecta las componentes dentro del plano de las ondas incidente y reflejada en la primera intercara, de modo que teniendo en cuenta la geometría descrita en la Fig. AII.1 se puede escribir que:

$$\mathbf{L}_a^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1/n_a \cos \Phi_a & 0 \\ 0 & 1 & 1/n_a \cos \Phi_a & 0 \\ 1/\cos \Phi_a & 0 & 0 & 1/n_a \\ -1/\cos \Phi_a & 0 & 0 & 1/n_a \end{pmatrix} \quad (\text{A2.3})$$

La matriz de transferencia parcial  $\mathbf{T}_{pm}$  correspondiente a una capa con tensor dieléctrico no simétrico  $\boldsymbol{\varepsilon}$  (materiales magnéticos y materiales biaxiales), en nuestro caso con la forma descrita mediante (2.5), puede calcularse resolviendo las ecuaciones de Maxwell para las componentes dentro del plano del campo eléctrico en dicho medio, las cuales en coordenadas cartesianas pueden expresarse mediante el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} \partial_z \Psi(z) &= ik_0 \Delta(z) \Psi(z) \\ \Psi(z) &= (E_x, E_y, H_x, H_y)^T(z) \quad k_0 \equiv \frac{\omega}{c} \end{aligned} \quad (\text{A2.4})$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $c$  es la velocidad de la luz y el tensor  $\Delta$  depende del tensor dieléctrico  $\boldsymbol{\varepsilon}$  de la capa y de la componente  $x$  del vector de ondas  $\bar{k}_a$  de la forma:

$$\Delta = \begin{pmatrix} -k_x \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & -k_x \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & 1 - \frac{k_x^2}{\varepsilon_{33}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \varepsilon_{23} \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} - \varepsilon_{21} & k_x^2 - \varepsilon_{22} + \varepsilon_{23} \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & k_x \frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{33}} \\ \varepsilon_{11} - \varepsilon_{13} \frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} & \varepsilon_{12} - \varepsilon_{13} \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 & -k_x \frac{\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{33}} \end{pmatrix} \quad (\text{A2.5})$$

con  $k_x = n_a \sin \Phi_a$ . Dado que la capa es homogénea, el tensor  $\Delta$  no depende de la coordenada  $z$ , y la solución de la ec. (A2.4) puede ser expresada definiendo la matriz de transferencia parcial  $\mathbf{T}_{pm}$  de la manera:

$$\begin{aligned} \Psi(z+d) &= \exp\left\{i \frac{\omega}{c} \Delta d\right\} \Psi(z) = \mathbf{T}_{pm} \Psi(z) \\ \mathbf{T}_{pm} &\equiv \exp\left\{i \frac{\omega}{c} \Delta d\right\} \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Se puede demostrar que, aplicando el teorema de Carley–Hamilton, la función matricial previamente expresada se puede desarrollar de la siguiente manera<sup>4</sup>:

$$\mathbf{T}_{pm} \equiv \exp\left\{i \frac{\omega}{c} \Delta d\right\} = \beta_0 \mathbf{I} + \beta_1 \Delta + \beta_2 \Delta^2 + \beta_3 \Delta^3 \quad (\text{A2.7})$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad y los escalares  $\beta_i$  deben cumplir la siguiente relación:

$$\exp\left\{i\frac{\omega}{c}q_k d\right\} = \sum_{j=0}^3 \beta_j q_k^j \quad (\text{A2.8})$$

$$k = 1, \dots, 4$$

con  $q_i$  representando los autovalores del tensor  $\Delta$ .

La expresión (A2.7) obtenida para la matriz de transferencia parcial en medios con tensor dieléctrico no simétricos no es válida para medios isótropos y no magnéticos, con tensor dieléctrico de la forma  $\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon \mathbf{I}$ , ya que los autovalores del tensor  $\Delta$  en este caso vienen dados por:

$$q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 \equiv q = \sqrt{\varepsilon - k_x^2} = \sqrt{n^2 - n_a^2 \text{sen}^2 \Phi_a} \quad (\text{A2.9})$$

y la ec. (A2.8) no tiene solución. Sin embargo, de modo alternativo en este caso, desarrollando la exponencial expresada en la ec. (A2.6) se obtiene que :

$$\mathbf{T}_{pn} = \mathbf{I} \left\{ 1 + \frac{(ik_0 dq)^2}{2!} + \frac{(ik_0 dq)^4}{4!} + \dots \right\} + i \frac{\Delta}{q} \left\{ \frac{(k_0 dq)}{1!} - \frac{(k_0 dq)^3}{3!} + \dots \right\}$$

$$\mathbf{T}_{pn} = \mathbf{I} \cos(k_0 dq) + i \frac{\Delta}{q} \text{sen}(k_0 dq) \quad (\text{A2.10})$$

Obteniéndose que la matriz de transferencia parcial para medios isótropos y no magnéticos viene dada por:

$$\mathbf{T}_{pn} = \begin{pmatrix} \cos k_0 dq & 0 & 0 & i \frac{q}{\varepsilon} \text{sen} k_0 dq \\ 0 & \cos k_0 dq & -\frac{i}{q} \text{sen} k_0 dq & 0 \\ 0 & -iq \text{sen} k_0 dq & \cos k_0 dq & 0 \\ i \frac{\varepsilon}{q} \text{sen} k_0 dq & 0 & 0 & \cos k_0 dq \end{pmatrix} \quad (\text{A2.11})$$

Por último, como se dijo, la matriz final  $\mathbf{L}_f$  proyecta las amplitudes transmitidas por la última intercara sobre el medio final, de manera que, de nuevo, tomando la geometría descrita en la Fig. AII.1. se puede obtener:

$$\mathbf{L}_f = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos \Phi_f & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -n_f \cos \Phi_f & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n_f & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A2.12})$$

donde el ángulo  $\Phi_f$  viene dado por la ley de Snell:

$$\cos \Phi_f = \sqrt{1 - \left[ (n_a / n_f) \sin \Phi_a \right]^2} \quad (\text{A2.13})$$

Una vez conocidas todas las matrices que describen la propagación de la luz a través del mismo, es posible calcular la matriz de transferencia total  $\mathbf{T}$  definida en (A2.2), que conecta las amplitudes complejas de la luz incidente ( $A_p$  y  $A_s$ ), reflejada ( $B_p$  y  $B_s$ ), y transmitida ( $C_p$  y  $C_s$ ). Es bien sabido que el comportamiento óptico y magneto-óptico del sistema puede caracterizarse a partir de sus coeficientes de reflexión y transmisión, definidos como los cocientes de las amplitudes de las ondas incidente con las de las ondas reflejadas y transmitidas respectivamente. Estos coeficientes pueden expresarse en términos de los elementos de la matriz de transferencia total  $\mathbf{T}$ . Considerando la ec.(A2.1) como un sistema de ecuaciones y despejando se puede obtener que los coeficientes de reflexión complejos  $\mathbf{r}_{pp}$  y  $\mathbf{r}_{sp}$  tienen la forma:

$$\mathbf{r}_{pp} = \left( \frac{B_p}{A_p} \right)_{A_s=0} = \frac{T_{11}T_{43} - T_{41}T_{13}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad \mathbf{r}_{sp} = \left( \frac{B_p}{A_s} \right)_{A_p=0} = \frac{T_{41}T_{33} - T_{41}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad (\text{A2.14})$$

A lo largo de esta tesis se han utilizado las configuraciones Kerr polar y transversal, de modo que resulta interesante relacionar las magnitudes medidas en estas configuraciones (rotación  $\theta_K$  y elipticidad  $\varepsilon_K$  Kerr, por un lado, y variación relativa de la reflectancia  $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ , por el otro) con los coeficientes de reflexión calculados mediante el formalismo de matrices de transferencia. Se puede demostrar que en la configuración Kerr polar, rotación y elipticidad están relacionadas con los coeficientes de reflexión para la polarización  $s$  y  $p$  según<sup>5</sup>:

$$\theta_k^s + i\varepsilon_k^s = \frac{\mathbf{r}_{ps}}{\mathbf{r}_{ss}} \quad (\text{A2.15})$$

$$\theta_k^p + i\varepsilon_k^p = \frac{\mathbf{r}_{sp}}{\mathbf{r}_{pp}}$$

De este modo rotación y elipticidad Kerr polar pueden ser calculadas, suponiendo polarización  $p$  (que es la utilizada en el sistema experimental descrito en el apartado 2.3.2.), mediante el cociente de los coeficientes de reflexión mostrados en las ecs. (A2.14). En cuanto a la variación de reflectancia relativa

$\Delta R_{pp}/R_{pp}$  en configuración transversal también se puede relacionar con los elementos de la matriz  $\mathbf{T}$  a través de las ec. (A2.14), ya que viene definida como:

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} = \frac{|r_{pp}(M_s)|^2 - |r_{pp}(M=0)|^2}{|r_{pp}(M=0)|^2} \quad (\text{A2.16})$$

donde  $r_{pp}(M=0)$  es el coeficiente de reflexión mostrado en (A2.14) cuando la magnetización es nula y  $r_{pp}(M_s)$  el mismo cuando se alcanza la magnetización de saturación.

Como se apuntó al principio del apéndice, este formalismo de matrices de transferencia también permite extraer las constantes magneto-ópticas de una o varias capas magnéticas en una multicapa. Para ello es necesario conocer los espectros de rotación y elipticidad Kerr en el rango espectral considerado, los tensores dieléctricos de las demás capas y la estructura del sistema. En el caso de que sólo exista una capa magnética de pequeño espesor dentro de la multicapa se puede considerar que, en primera aproximación, la respuesta magneto-óptica de la capa magnética es proporcional, por un lado, a la parte real de las constantes magneto-ópticas y, por otro lado, a la parte imaginaria, de modo que tanto la rotación como la elipticidad Kerr pueden expresarse de la manera:

$$\begin{aligned} \theta_K(\lambda) &= A(\lambda)\text{Re}[\varepsilon^{xy}(\lambda)] + B(\lambda)\text{Im}[\varepsilon^{xy}(\lambda)] + \dots \\ \varepsilon_K(\lambda) &= C(\lambda)\text{Re}[\varepsilon^{xy}(\lambda)] + D(\lambda)\text{Im}[\varepsilon^{xy}(\lambda)] + \dots \end{aligned} \quad (\text{A2.17})$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son funciones de la longitud de onda  $\lambda$ , y describen la proporcionalidad de la rotación y de la elipticidad con las componentes de las constantes magneto-ópticas. Para comprobar la validez de esta aproximación, consideremos una película continua de 12 Å de Co depositada sobre zafiro, y con un recubrimiento de 2.5 nm de Au (sistema presentado en el Capítulo 4). Supongamos en este caso que las constantes magneto-ópticas del Co son  $\varepsilon^{xy}=0.1+0.1i$  en todo el espectro. Si los espectros de rotación y elipticidad calculados mediante el formalismo de las matrices de transferencia son iguales a la suma de los espectros de rotación y elipticidad obtenidos suponiendo que las constantes magneto-ópticas del sistema son  $\varepsilon^{xy}=0.1$  y  $\varepsilon^{xy}=0.1i$  respectivamente, entonces la aproximación será válida. En la Fig. AII.2 se muestran los espectros de rotación y elipticidad calculados suponiendo  $\varepsilon^{xy}=0.1$  (cuadrados) y  $\varepsilon^{xy}=0.1i$  (círculos). Como se puede comprobar, los espectros calculados suponiendo  $\varepsilon^{xy}=0.1+0.1i$  son iguales a la suma de los obtenidos suponiendo  $\varepsilon^{xy}=0.1$  y  $\varepsilon^{xy}=0.1i$ , de modo que la aproximación es válida. La elección de unas constantes magneto-ópticas para el Co del orden de 0.1 responde a que si se eligen valores un orden de magnitud mayor, los términos no lineales, que no son considerados en la aproximación (A2.17), se vuelven del mismo orden que los lineales y dicha identidad no se cumple. También hay que tener en cuenta que las constantes magneto-ópticas del Co son de este orden en el rango espectral considerado.



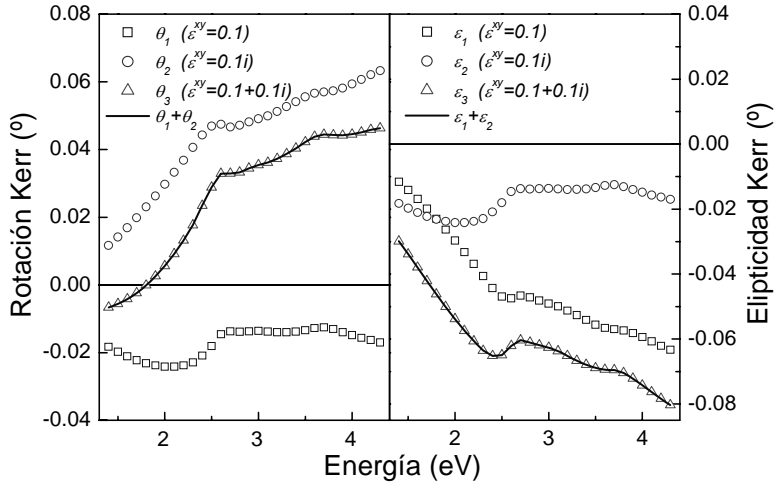


Fig. AII.2 Demostración de la linealidad de los espectros de rotación y elipticidad con las componentes de las constantes magneto-ópticas en primera aproximación.

Una vez demostrada la validez de la aproximación, y para extraer las constantes magneto-ópticas de una película magnética, es necesario calcular las funciones  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  definidas en la ec. (A2.17). Para ello se calcula, mediante el formalismo de matrices de transferencia, los hipotéticos espectros de rotación y elipticidad del sistema suponiendo que las constantes magneto-ópticas de la capa magnética en todo el espectro son, por un lado  $\varepsilon_l^{xy}=0.1$  obteniendo  $\theta_{k1}$  y  $\varepsilon_{k1}$ , y por otro  $\varepsilon_2^{xy}=0.1i$  obteniendo  $\theta_{k2}$  y  $\varepsilon_{k2}$ . Dado que se tiene que cumplir la proporcionalidad descrita en la ec.(A2.17), se tiene que:

$$\begin{cases} \theta_{K1}(\lambda) = 0.1A(\lambda) + 0B(\lambda) \\ \varepsilon_{K1}(\lambda) = 0.1C(\lambda) + 0D(\lambda) \\ \theta_{K2}(\lambda) = 0A(\lambda) + 0.1B(\lambda) \\ \varepsilon_{K2}(\lambda) = 0C(\lambda) + 0.1D(\lambda) \end{cases} \quad (\text{A2.18})$$

de donde se extraen las funciones  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ . Conocidas estas funciones y la rotación y elipticidad Kerr del sistema ( $\theta_k$  y  $\varepsilon_k$ ) es directo extraer las constantes magneto-ópticas de la capa magnética aplicando la ec.(A2.17).

Este método se puede extender a sistemas formados por  $n$  capas magnéticas de pequeño espesor en los cuales se desee extraer las constantes magneto-ópticas de una de ellas, conociendo las de todas las demás capas y la rotación y elipticidad del sistema. Se puede suponer, de manera análoga a como se hizo anteriormente, que la respuesta magneto-óptica total del sistema es proporcional a las partes reales e imaginarias de las constantes magneto-ópticas de las capas magnéticas presentes:

$$\begin{aligned}\theta_K(\lambda) &= \sum_{i=1}^n A_i(\lambda) \operatorname{Re}[\varepsilon_i^{xy}(\lambda)] + \sum_{i=1}^n B_i(\lambda) \operatorname{Im}[\varepsilon_i^{xy}(\lambda)] \\ \varepsilon_K(\lambda) &= \sum_{i=1}^n C_i(\lambda) \operatorname{Re}[\varepsilon_i^{xy}(\lambda)] + \sum_{i=1}^n D_i(\lambda) \operatorname{Im}[\varepsilon_i^{xy}(\lambda)]\end{aligned}\tag{A2.19}$$

En este caso, para calcular las funciones  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  y  $D_i$  será necesario considerar  $2n$  medios hipotéticos tales que permitan resolver un sistema de  $2n$  ecuaciones linealmente independientes.

## Referencias

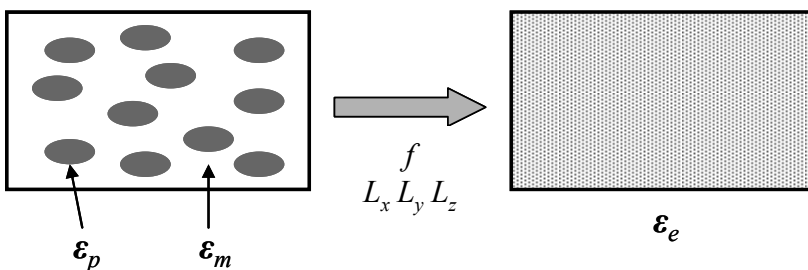
- <sup>1</sup> M. Schubert, “Polarization-dependent optical parameters of arbitrarily anisotropic homogeneous layered systems”, *Phys. Rev. B* **53**, 4265 (1996).
- <sup>2</sup> P. Yeh, “Optics of anisotropic layered media: a new 4 x 4 matrix algebra”, *Surf. Sci.* **96**, 41 (1980).
- <sup>3</sup> M. Schubert, T. E. Tiwald, and J. A. Woolam, “Explicit solutions for the optical properties of arbitrary magneto-optic materials in generalized ellipsometry”, *Appl. Opt.* **38**, 177 (1999).
- <sup>4</sup> H. Wöhler, M. Fritsch, G. Haas and D. A. Mlynski, “Faster 4 x 4 matrix method for uniaxial inhomogeneous media”, *J. Opt. Soc. Am. A* **5**, 1554 (1988).
- <sup>5</sup> A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, “*Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*”, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, Bristol (1997).

## Apéndice III.- Aproximación de medios efectivos

Las propiedades ópticas y magneto-ópticas de un material compuesto por nanopartículas de dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente y distribuidas aleatoriamente en la matriz, pueden ser descritas mediante un tensor dieléctrico efectivo  $\epsilon_e$  utilizando la aproximación de medios efectivos. Este tensor dieléctrico efectivo, que describe el sistema como si se tratara de un medio homogéneo, depende de los tensores dieléctricos de los materiales que componen las nanopartículas y la matriz, así como de la concentración y tamaño de las nanopartículas según la expresión<sup>1,2,3</sup>:

$$\epsilon_e - \epsilon_0 = \left\langle \left( (1 - \delta\epsilon\Gamma)^{-1} \right)^{-1} \left\langle (1 - \delta\epsilon\Gamma)^{-1} \delta\epsilon \right\rangle \right\rangle \quad (\text{A3.1})$$

donde  $\delta\epsilon = \epsilon(r) - \epsilon_0$ , con  $\epsilon(r)$  el tensor dieléctrico del sistema en la posición  $r$  (que corresponderá al tensor dieléctrico de la matriz o al de las nanopartículas dependiendo de  $r$ ),  $\epsilon_0$  es un tensor de referencia definido arbitrariamente,  $\Gamma$  es un tensor dependiente de la forma de las nanopartículas relacionado con el tensor depolarización  $L$ , y los corchetes indican que se está tomando el promedio a todo el volumen del sistema. En concreto en la aproximación debida a Maxwell Garnett<sup>4</sup>, también conocida como solución perturbativa, el tensor de referencia  $\epsilon_0$  se iguala al de la matriz  $\epsilon_0 = \epsilon_m$ . Esta aproximación es especialmente adecuada en sistemas en los que, debido a su morfología, uno de los materiales componentes puede ser designado como matriz en la cual el segundo material está embebido<sup>5</sup>, es decir, la matriz constituye por sí misma un medio conexo entre las nanopartículas [Fig. AIII.1.], tal y como ocurre en los sistemas tratados en esta tesis.



*Fig. AIII.1. Mediante la aproximación de medios efectivos es posible calcular el tensor dieléctrico del medio efectivo ( $\epsilon_e$ ) a partir del tensor dieléctrico de la matriz ( $\epsilon_m$ ) y de las nanopartículas ( $\epsilon_p$ ), conociendo la concentración ( $f$ ) y forma ( $L$ ) de las mismas.*

A continuación se pasa a desarrollar la aproximación de medios efectivos de Maxwell Garnett para un sistema de nanopartículas de forma elipsoidal orientadas aleatoriamente, pero siempre con dos de sus ejes principales dentro del plano  $xy$  (siguiendo la misma geometría descrita en el Apéndice II). Se considera que las nanopartículas se encuentran embebidas en una matriz no magnética con tensor dieléctrico isótropo  $\epsilon_m$ . En la configuración polar, que ha sido la utilizada para las medidas de espectroscopia Kerr en esta tesis, la imanación se encuentra en la dirección perpendicular a la superficie (dirección  $z$ ), de modo que el tensor dieléctrico del material magnético que conforma las nanopartículas se puede escribir como:

$$\epsilon_p = \begin{pmatrix} \epsilon_p & \epsilon_p^{xy} & 0 \\ -\epsilon_p^{xy} & \epsilon_p & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_p \end{pmatrix} \quad (\text{A3.2})$$

donde se ha considerado que el material es isótropo y por tanto tiene todas sus componentes diagonales iguales. Del mismo modo, suponiendo que las nanopartículas del material magnético están completamente imanadas a lo largo de la dirección  $z$ , el tensor dieléctrico del medio efectivo se puede expresar como:

$$\epsilon_e = \begin{pmatrix} \epsilon_e^{xx} & \epsilon_e^{xy} & 0 \\ -\epsilon_e^{xy} & \epsilon_e^{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_e^{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A3.3})$$

En estas condiciones, a partir de la ec. (A3.1) y tomando sólo los términos lineales con  $\epsilon_e^{xy}$ , se deduce que los términos diagonales del tensor dieléctrico del medio efectivo vienen dados por las expresiones:

$$\begin{aligned} \epsilon_e^{xx} = \epsilon_e^{yy} &= \epsilon_m + \frac{A_1}{A_2} \\ \epsilon_e^{zz} &= \epsilon_m + \frac{B_1}{B_2} \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

donde los coeficientes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  y  $B_2$  vienen dados por:

$$\begin{aligned}
A_1 &= \frac{f}{2}(\varepsilon_p - \varepsilon_m) \left\{ \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_x} + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_y} \right\} \\
A_2 &= 1 - \frac{f}{2}(\varepsilon_p - \varepsilon_m) \left\{ \frac{L_x}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_x} + \frac{L_y}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_y} \right\} \\
B_1 &= \frac{f(\varepsilon_p - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_z} \\
B_2 &= 1 - \frac{f(\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_z}{\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_z}
\end{aligned} \tag{A3.5}$$

siendo  $f$  la concentración de nanopartículas, y donde se ha considerado que los elementos del tensor  $\Gamma$  son  $\Gamma_i = -L_i/\varepsilon_m$ , donde  $L_i$  son las componentes del tensor de depolarización respecto al eje principal de un elipsoide con eje  $a_i/(\varepsilon_m)^{1/2}$ , y  $a_i$  es la dimensión del eje principal  $i$ -ésimo. En cuanto a los términos no diagonales, o constantes magneto-ópticas, del medio efectivo en la configuración polar se pueden escribir como:

$$\varepsilon_e^{xy} = \varepsilon_p^{xy} \frac{f\varepsilon_m^2}{\left[ \varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)(1-f)L_x \right] \left[ \varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)(1-f)L_y \right]} \tag{A3.6}$$

Sin embargo, si la dimensión de los ejes principales a lo largo de las direcciones  $x$  e  $y$  (dentro del plano) son iguales, es decir, las nanopartículas tienen forma de esferoides oblates (como es el caso de las presentadas en esta tesis), se cumple que  $L_x = L_y \neq L_z$ , de modo que las expresiones previamente presentadas se simplifican considerablemente, reduciéndose a:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_e^{xx} = \varepsilon_e^{yy} &= \varepsilon_m + \frac{f(\varepsilon_p - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (1-f)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_x} \\
\varepsilon_e^{zz} &= \varepsilon_m + \frac{f(\varepsilon_p - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{\varepsilon_m + (1-f)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_z} \\
\varepsilon_e^{xy} &= \varepsilon_p^{xy} \frac{f\varepsilon_m^2}{\left[ \varepsilon_m + (1-f)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_x \right]^2}
\end{aligned} \tag{A3.7}$$

La aproximación de medios efectivos también puede utilizarse en sentido inverso, es decir, conocidas las constantes ópticas y magneto-ópticas de un sistema de nanopartículas (medio efectivo) se puede extraer el tensor dieléctrico de las nanopartículas [Fig. AIII.2.]. Esta posibilidad resulta tremendamente útil

para estudiar los efectos del tamaño de las nanopartículas o de la matriz que las rodea en sus propiedades ópticas y magneto-ópticas.

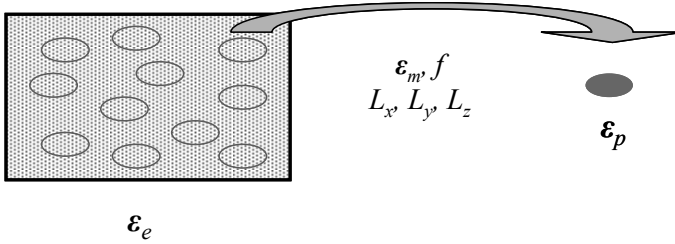


Fig. AIII.2. La aproximación de medios efectivos también permite extraer el tensor dieléctrico de las nanopartículas ( $\epsilon_p$ ) a partir del tensor dieléctrico efectivo, conociendo el tensor dieléctrico de la matriz ( $\epsilon_m$ ) así como la concentración ( $f$ ) y forma ( $L$ ) de las nanopartículas.

Suponiendo, de modo análogo a lo anteriormente expuesto, un sistema de nanopartículas magnéticas embebidas en una matriz no magnética, del cual, en este caso, se conoce su tensor dieléctrico efectivo  $\epsilon_e$  y el tensor dieléctrico de la matriz  $\epsilon_m$ , así como la concentración  $f$  y la forma de las nanopartículas  $L_x=L_y \neq L_z$ ; a partir de las ecs. (A2.7) se puede deducir que el tensor dieléctrico de las nanopartículas viene dado por las expresiones:

$$\epsilon_p = \frac{[(1-f) - L_x(1-f)]\epsilon_m^2 + [L_x(1-f) - 1]\epsilon_m\epsilon_e^{xx}}{(1-f)L_x\epsilon_e^{xx} - [f + (1-f)L_x]\epsilon_m} \quad (A3.8)$$

$$\epsilon_p^{xy} = \epsilon_e^{xy} \frac{[\epsilon_m + (1-f)(\epsilon_p - \epsilon_m)L_x]^2}{f\epsilon_m^2}$$

Obsérvese que, en este caso, para calcular las componentes no diagonales del tensor dieléctrico de las nanopartículas es necesario conocer previamente las componentes diagonales del mismo.

## Referencias

- <sup>1</sup> J. L. Menéndez, B. Bescós, G. Armelles, R. Serna, J. Gonzalo, R. Doole, A. K. Petford-Long, and M. I. Alonso, "Optical and magneto-optical properties of Fe nanoparticles", Phys. Rev. B **65**, 205413 (2002).
- <sup>2</sup> D. Stroud, "Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material", Phys. Rev. B **12**, 3368 (1975).
- <sup>3</sup> J. S. Ahn, K. H. Kim, T. W. Noh, D.-H. Riu, K. H. Boo, H.-E. Kim, "Effective-medium theories for spheroidal particles randomly oriented on a plane: Application to the optical properties of a SiC whisker-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite", Phys. Rev. B **52**, 15244 (1995).

<sup>4</sup> J. C. Maxwell Garnett, “*Colours in metal glasses and in metallic films*”, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **203**, 385 (1904).

<sup>5</sup> O. Levy and D. Stroud, “*Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers*”, Phys. Rev. B **56**, 8035 (1997).





## Listado de acrónimos y abreviaturas

- AFM: Microscopía de Fuerzas Atómicas, del inglés “*Atomic Force Microscopy*”.
- *bcc*: red cúbica centrada en el cuerpo, del inglés “*body centered cubic*”.
- BFTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Campo Claro, del inglés “*Bright Field Transmission Electron Microscopy*”.
- c.a.: capa atómica.
- CNM: Centro Nacional de Microelectrónica.
- CNRS: “*Centre National de la Recherche Scientifique*”.
- CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- DFTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Campo Oscuro, del inglés “*Dark Field Transmission Electron Microscopy*”.
- DC: Corriente Continua, del inglés “*Direct Current*”.
- EELS: Espectroscopía de Pérdida de Energía Electrónica, del inglés “*Electron Energy Loss Spectroscopy*”.
- EFTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión Filtrada en Energía, del inglés “*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*”.
- *fcc*: red cúbica centrada en las caras, del inglés “*face centered cubic*”.
- FWHM: Anchura a media altura, del inglés “*Full Width at Half Maximum*”.
- *hcp*: red hexagonal compacta, del inglés “*hexagonal closed packed*”.
- HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, del inglés “*High Resolution Transmission Electron Microscopy*”.
- IMM: Instituto de Microelectrónica de Madrid.
- LLN: “*Laboratoire Louis Néel*”.
- MBE: Epitaxia por haces moleculares, del inglés “*Molecular Beam Epitaxy*”.
- MFM: Microscopía de Fuerzas Magnéticas, del inglés “*Magnetic Force Microscopy*”.
- MO: magneto-óptica.
- NW: modo de crecimiento Nishiyama-Wassermann.
- RF: Radiofrecuencia.
- RHEED: Difracción de Electrones Reflejados de Alta Energía, del inglés “*Reflection High-Energy Electron Diffraction*”.

- RT: Temperatura Ambiente, del inglés “*Room Temperature*”.
- S: grado de ordenamiento químico.
- SK: modo de crecimiento Kurdjumov-Sachs.
- SPM: Microscopía de Barrido de Sonda Local, del inglés “*Scanning Probe Microscopy*”.
- SQUEED: “*Superconducting Quantum Interference Device*”.
- STM: Microscopía de Efecto Túnel, del inglés “*Scanning Tunneling Microscopy*”.
- TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión, del inglés “*Transmission Electron Microscopy*”.
- u. arb.: unidades arbitrarias.
- UHV: Ultra Alto Vacío, del inglés “*Ultra High Vacuum*”.
- XPS: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, del inglés “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*”.
- XRR: Reflectometría de Rayos X, del inglés “*X-Ray Reflectometry*”.

## Publicaciones

### Artículos directamente relacionados con el trabajo recogido en la tesis doctoral

1. E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, G. Armelles and A. Cebollada, “*Capping layer induced magnetic coupling in a 2D nanostructured system*”. Appl. Phys. Lett. **84**, 2139 (2004).
2. Y. Huttel, H. Gómez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, E. Navarro, M. Ciria, L. Benito, J. I. Arnaudas and A. J. Kellock, “*Cobalt nanoparticles deposited and embedded in AlN: magnetic, magneto-optical and morphological properties*”, J. Appl. Phys. **96**, 1666 (2004).
3. E. Navarro, Y. Huttel, C. Clavero, A. Cebollada and G. Armelles, “*Magnetic coupling between Fe nanoislands induced by capping layer magnetic polarization*”, Phys. Rev. B **69**, 224419 (2004).
4. J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles and Y. Huttel, “*Capping layers-induced structural and compositional modifications of Co nanoparticles ultrathin films*”, Appl. Phys. Lett. **86**, 032510 (2005).
5. C. Martínez Boubeta, C. Clavero, J.M. García-Martín, G. Armelles, A. Cebollada, Ll. Balcells, J. L. Menéndez, F. Peiró, A. Cornet and M. F. Toney, “*Coverage effects on the magnetism of Fe/MgO(001) ultrathin films*”, Phys. Rev. B **71**, 014407 (2005).
6. C. Clavero, Y. Huttel, A. Cebollada, G. Armelles, J. Arbiol, F. Peiró and A. Cornet, “*Size effects in the magneto-optical response of Co nanoparticles*”, Phys. Rev. B **72**, 024441 (2005).
7. C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, Y. Huttel, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, and C. Domínguez, “*Magnetism and magneto-optics of Co nanoparticles embedded in dielectric and metallic matrices*”, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5838**, 266 (2005).
8. C. Clavero, J. M. García-Martín, Y. Huttel, S. Estradé, J. Arbiol, F. Peiró, Ll. Balcells, G. Armelles and A. Cebollada, “*Perpendicular magnetic anisotropy in chemically disordered V buffered FePd(100) alloy thin films*”, J. Appl. Phys. **99**, 073903 (2006).
9. C. Clavero, J. M. García-Martín, J. L. Costa Kramer, Y. Huttel, R. A. Lukaszew, A. J. Kellock, G. Armelles and A. Cebollada, “*Temperature and*

*thickness influence in the perpendicular magnetic anisotropy of FePd thin films sputtered on MgO(001)*”, Phys. Rev. B **73**, 174405 (2006).

10. C. Clavero, B. Sepulveda , G. Armelles , Z. Konstantinović , M. García del Muro , A. Labarta, and X Batlle, “*Size mediated control of the optical and magneto-optical properties of Co nanoparticles in ZrO<sub>2</sub>*”, J. Appl. Phys. **100**, 074320 (2006)
11. R. A. Lukaszew, A. Cebollada, C. Clavero, J. M. Garcia-Martín, “*Highly ordered FePt and FePd magnetic nano-structures: Correlated structural and magnetic studies*”, Phys. B **384**, 15 (2006).

### **Otros artículos**

12. P. Hernández-Gómez, C. Clavero, B. Martín, C. Torres, C. De Francisco, J.M Muñoz, O. Alejos, and A. González-Arias, “*Study of phase transition in Ti and Sn doped Ba W-type hexa-ferrites by means of magnetic disaccomodation techniques*”, Phys. Status Solidi (c) **2** , 3589-3592 (2005).



