

Preparación y caracterización de nuevos materiales
magnéticos: aleaciones metaestables FeCu y partículas
nanométricas autoorganizadas sobre sustratos
semiconductores

Memoria presentada por

Miguel Angel Niño Orti

para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Departamento de Física de la Materia Condensada

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2006

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Propiedades magnéticas en sistemas heteroepitaxiales de baja dimensionalidad	10
1.1.1. Estructura de bandas y coordinación	10
1.1.2. Anisotropía magnética	12
1.1.3. Transición ferromagnético/paramagnético	15
1.2. Partículas magnéticas	17
1.2.1. Fabricación de conjuntos ordenados de partículas magnéticas: litografía y autoorganización	18
1.2.2. Estructura magnética de nanopartículas	20
1.2.3. Interacción entre partículas magnéticas	21
1.3. Sistemas binarios	22
1.3.1. Preparación de aleaciones	22
1.3.2. Propiedades magnéticas en sistemas binarios	23
2. Técnicas y sistema experimental	29
2.1. Sistema Experimental	30
2.1.1. Sistema de Difracción de Haces Moleculares de LASUAM	30
2.1.2. Línea UE56/2 PGM-1 (BESSY II)	38
2.1.3. Línea Nanospectroscopy (ELETTRA)	39
2.2. TEAS	41
2.3. LEED	47
2.4. MOKE	49
2.4.1. Origen del efecto Kerr. Descripción clásica	49
2.4.2. Origen del efecto Kerr. Descripción cuántica	50

2.5.	AFM	54
2.6.	XMCD	57
2.6.1.	XMCD en metales de transición	58
2.7.	PEEM.LEEM	62
2.7.1.	Microscopía de fotoemisión de electrones (PEEM)	62
2.7.2.	Microscopía de electrones de baja energía (LEEM)	65
3.	Nanoestructuras magnéticas en sustratos semiconductores	71
3.1.	Sustratos autoorganizados de aleación silicio germanio	72
3.1.1.	Morfología de las aleaciones superficiales $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(100)$	73
3.1.2.	Crecimiento de Co sobre sustratos autoorganizados de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	75
3.2.	Crecimiento en incidencia rasante	78
3.2.1.	Sustrato us812 : 20Ag / 14Co / $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$	79
3.2.2.	Sustrato us567 : 20Ag / 19Co / $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	84
3.2.3.	Sustrato us808 : 20Ag / 13Co / $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	94
3.2.4.	Sustrato us1786: {Co/Pt}/ $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	96
3.2.5.	Sustrato GaSb: {Co/Pt}/ GaSb	99
3.3.	Crecimiento en incidencia perpendicular	101
3.3.1.	Sustrato us812 : 10Cu / XCo / $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$	101
3.3.2.	Sustrato us567: {Co/Pt}/ $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	110
3.4.	Resumen	111
4.	Fases metaestables de aleación hierro-cobre	117
4.1.	Sistema Fe/Cu(111)	118
4.2.	Modificación mediante surfactante	120
4.2.1.	Mecanismo y efecto del Pb como surfactante	120
4.2.2.	Crecimiento y morfología de películas de Fe/Pb/Cu(111)	123
4.3.	Propiedades magnéticas de películas delgadas de Fe	128
4.3.1.	Películas de Fe crecidas sin Pb	129
4.3.2.	Películas de Fe crecidas con Pb	131
4.4.	Crecimiento de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$	134
4.4.1.	Estudio estructural de películas delgadas de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$	136
4.4.2.	Simulaciones Monte Carlo del crecimiento de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$	144
4.5.	Propiedades magnéticas de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ /Pb/ Cu(111)	146
4.5.1.	Resultados de MOKE	146

4.5.2. Medida del momento magnético por átomo mediante XMCD	147
4.5.3. Magnetometría a baja temperatura	155
4.5.4. Otras posibilidades	156
4.6. Resumen	156

Acrónimos

- AES** Espectroscopía de electrones Auger
- AFM** Microscopía de fuerza atómica
- LEED** Difracción de electrones de baja energía
- LEEM** Microscopía de electrones de baja energía
- MBE** Epitaxia de haces moleculares
- MC** Monocapa
- MFM** Microscopía de fuerza magnética
- MOKE** Efecto Kerr magneto-óptico
- PEEM** Microscopía de fotoemisión de electrones
- STM** Microscopía de efecto túnel
- TEAS** Difracción de átomos de energía térmica
- UAV** Ultra alto vacío
- XAS** Absorción de rayos X
- XMCD** Dicroísmo circular magnético de rayos X
- XMLD** Dicroísmo lineal magnético de rayos X
- XPS** Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

Capítulo 1

Introducción

El hombre necesita de los materiales existentes en la naturaleza para fabricar objetos y herramientas con las que cubrir sus necesidades y desarrollar su cultura. La necesidad de manipularlos y modificarlos para su uso ha hecho que desde los tiempos más antiguos el ser humano haya tratado de comprender, a base de experimentación y de teorías cada vez más elaboradas, cómo está constituida la materia. Pero es a partir de principios del siglo pasado cuando ocurre una revolución, el desarrollo de la teoría cuántica, con la que por primera vez se consigue describir correctamente el funcionamiento y la estructura de la materia a nivel atómico, así como comprender el origen de sus propiedades.

Se conoce desde la Antigüedad que se pueden modificar las propiedades de los metales haciendo una mezcla de varios de ellos, y que esta aleación presenta características distintas a las de los elementos constituyentes por separado. Combinando diferentes elementos se han podido fabricar nuevos materiales cuyas propiedades mecánicas, químicas, magnéticas, etc. se pueden variar o graduar cambiando los componentes o la concentración de ellos. Un grado más avanzado de transformación se dio en el siglo XX, debido al gran interés en miniaturizar muchos sistemas, ya que esto permite disminuir el coste de fabricación (en materia prima y debido a su fácil producción en serie), así como reducir el consumo energético de los dispositivos y, debido a su pequeño tamaño, el poder instalarlos en lugares antes imposibles. La comprensión, mediante la mecánica cuántica, del comportamiento a escala atómica de estos sistemas físicos condujo, en el ámbito de la técnica, a la “revolución” de la tecnología de semiconductores, que

hizo posible el primer gran paso hacia adelante en la disminución de las dimensiones de los sistemas electrónicos hasta llegar al tamaño micrométrico (“Microelectrónica”, 1 micra (μm) = 10^{-6} m). A su vez, las herramientas que han proporcionado estos sistemas microelectrónicos, principalmente los ordenadores, han permitido un mayor progreso en el estudio y comprensión de las propiedades físicas de la materia.

Ya en 1959, en una famosa conferencia [1] Richard Feynman predijo que en una futura etapa los tamaños de los dispositivos electrónicos bajarían hasta la escala de los nanómetros (“Nanoelectrónica”, 1 nanómetro (nm) = 10^{-9} m), y que a esa escala sería posible encontrar nuevas propiedades de la materia: el conjunto de la investigación, fabricación (o modificación) y desarrollo de nuevos materiales de tamaño nanométrico es a lo que se ha dado en llamar Nanotecnología. Desde principios de los años 80 del siglo XX la predicción comenzó a hacerse realidad debido al gran avance experimentado por las técnicas experimentales de manipulación en Ultra Alto Vacío, principalmente el Microscopio de Efecto Túnel (STM) y el Microscopio de Fuerzas Atómico (AFM). Estas nuevas herramientas experimentales permitieron abrir este nuevo campo de la Física: la Nanotecnología, que junto con el progreso en el campo del magnetismo y de los materiales magnéticos, han hecho posible el estudio y fabricación de nanoestructuras magnéticas, una clase especialmente interesante de materiales para investigaciones científicas y tecnológicas.

Por su interés fundamental, el magnetismo es un campo de investigación enormemente activo dentro de la Física de la Materia Condensada, pues nuestra comprensión de él es aún incompleta, a pesar de ser un fenómeno conocido desde hace miles de años. Sus orígenes se encuentran en la mecánica cuántica y en la relatividad y se trata de un fenómeno cooperativo en el que las correlaciones electrónicas son determinantes. Al mismo tiempo, su importancia desde el punto de vista tecnológico es manifiesta, abarcando terrenos que van desde la generación y transformación de energía (generadores y motores) al campo de los sensores y actuadores. Sin embargo, las aplicaciones que están produciendo un mayor impacto socioeconómico en los últimos años son las asociadas con la grabación y lectura de datos. En 1965 se observó que la capacidad de los computadores (en número de componentes por circuito integrado y velocidad de acceso) se doblaba cada año (efecto conocido como la ley de Moore [2]); este espectacular ritmo de crecimiento ha sido incluso superado por la evolución de la capacidad de almacenamiento en dispositivos magnéticos (Fig. 1.1). Para que se mantenga esta progresión en el futuro inmediato y se haga frente a la demanda de fabricación de sistemas cada vez más pequeños, y ordenadores con más potencia de cálculo y capacidad de almacenamiento de datos, es necesario llegar a la escala nanométrica predicha por Feynman.

En los medios de almacenamiento de datos tradicionales (bandas magnéticas en tarjetas de

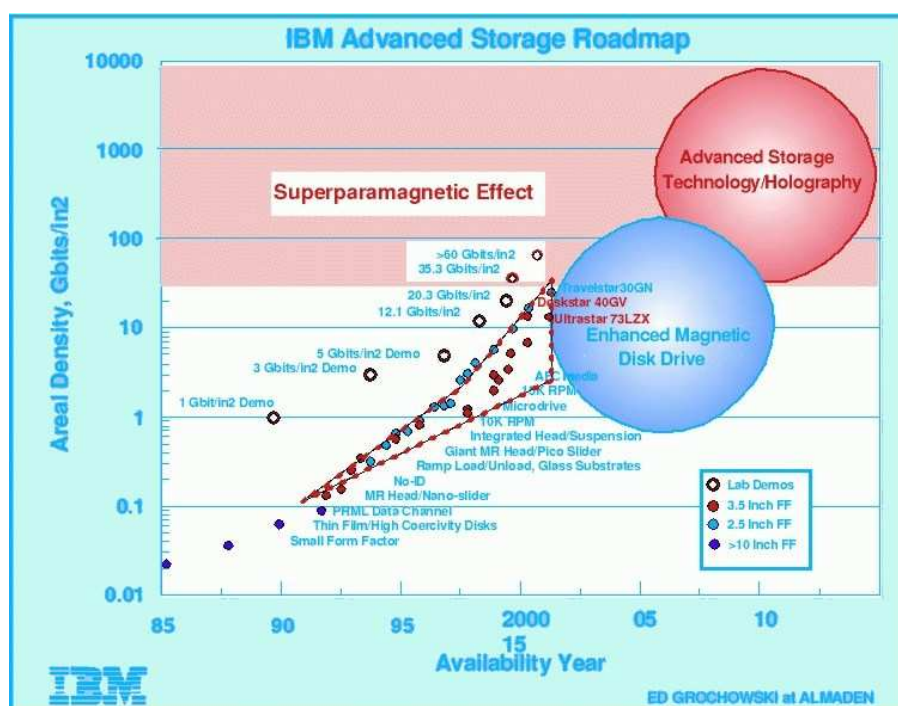


Figura 1.1. Evolución temporal de la densidad de almacenamiento de datos en sistemas magnéticos de los discos duros de ordenador (Fuente: IBM Research).

crédito, cintas de audio, vídeo, discos de ordenador, etc.) cada unidad de información lo componen un conjunto de pequeños granos magnéticos de una aleación, que típicamente contiene cobalto y cromo, cuya magnetización está contenida en el plano de la película. La lectura se hace a través de un sensor colocado muy cerca de la superficie del medio y que detecta el campo magnético creado por los granos. Ha existido un gran esfuerzo por desarrollar materiales que tuvieran granos más pequeños y con magnetización perpendicular a la superficie, ya que de ese modo crece la intensidad del campo parásito creado por los bits y se puede incrementar la capacidad de almacenamiento. Pero han sido los descubrimientos de nuevas propiedades físicas, como la magnetorresistencia gigante que aparecieron al disminuir el espesor de las películas y el tamaño de los granos, los que han conducido a una nueva tecnología.

La disminución del tamaño de los materiales magnéticos hasta la escala nanométrica es interesante desde el punto de vista de la investigación básica del magnetismo, ya que al reducir las dimensiones se presentan propiedades físicas enteramente nuevas que no se encuentran en los mismos materiales en el volumen: anisotropía magnética perpendicular, átomos con alto momento magnético, magnetorresistencia gigante, magnetorresistencia túnel, acoplamiento magnético entre capas, etc... El descubrimiento de muchas de ellas también ha abierto la po-

sibilidad de usar el espín del electrón en vez de su carga para el transporte y procesamiento de información, creando un nuevo campo de la Física llamado “Espintrónica”. En particular, el crecimiento de películas delgadas, hilos magnéticos y nanopartículas es un campo fundamental en el desarrollo de los dispositivos magnéticos de alta densidad de almacenamiento de datos. Para ese fin es necesario fabricar no sólo nanoestructuras magnéticas individuales, sino conjuntos extensos de estas estructuras, en el que cada elemento de ese conjunto represente un “bit” de información. Estos sistemas de partículas son importantes pues nos permiten estudiar tanto las propiedades de un solo objeto en relación con el resto como el comportamiento colectivo en función de diferentes parámetros.

1.1. Propiedades magnéticas en sistemas heteroepitaxiales de baja dimensionalidad

Cuando el tamaño de un sistema se hace comparable o más pequeño que una cierta longitud característica: la longitud de difusión de una determinada magnitud (espín, carga,...), el camino libre medio de los portadores, el tamaño de las paredes de dominio magnético, etc. pueden aparecer nuevas propiedades físicas. Los efectos del confinamiento, proximidad, simetría y orden determinan la interrelación entre la escala de longitudes física relevante y el tamaño de nuestro sistema nanométrico [3]. La reducción de un material a dos dimensiones (películas delgadas), a una dimensión (estructuras en forma de hilos) o a estructuras llamadas de cero dimensiones (pequeñas partículas puntuales) modifica su estructura electrónica, íntimamente relacionada con las propiedades magnéticas. Por una parte, es importante la comprensión del origen, comportamiento y modificación de esas propiedades; y por otra, la capacidad de manipularlas ofrece grandes posibilidades desde un punto de vista de aplicaciones tecnológicas. A continuación se revisan algunos aspectos en los que se pone de manifiesto la influencia o interrelación entre las dimensiones y las propiedades magnéticas.

1.1.1. Estructura de bandas y coordinación

En el modelo de ferromagnetismo itinerante, que describe a los metales de transición ferromagnéticos $3d$ y sus aleaciones, el momento magnético es debido a los electrones deslocalizados cerca del nivel de Fermi que participan del enlace químico y en los fenómenos de transporte, y en consecuencia debe ser tratado con un modelo de bandas electrónico. El modelo de Stoner-Wohlfarth describe los electrones itinerantes mediante una teoría de campo medio, en la que

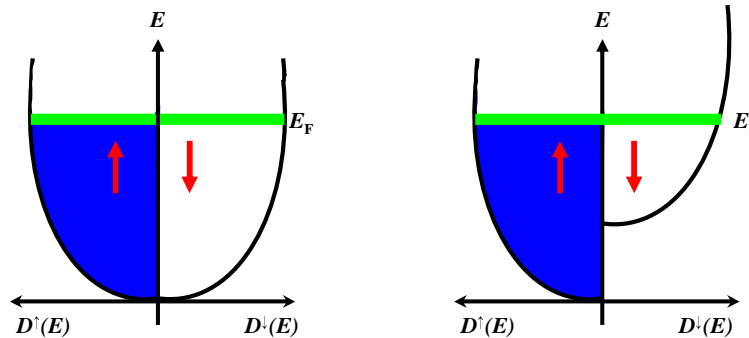


Figura 1.2. Desdoblamiento de las bandas electrónicas de espín. Debido a la interacción de intercambio el balance energético favorece una dirección de espín apareciendo ferromagnetismo.

el momento magnético macroscópico M depende de la distinta densidad de estados para electrones con espín “up” $D^\uparrow(E)$ y “down” $D^\downarrow(E)$; debido a la interacción de canje aparece un desdoblamiento de las bandas electrónicas entre las dos componentes de espín, introduciendo una diferencia de energía Δ respecto al caso sin interacción magnética. Esto hace que aumente la ocupación de los estados con una componente de espín (mayoritario, $|\uparrow\rangle$) frente a los minoritarios ($|\downarrow\rangle$) (Fig. 1.2). También proporciona un criterio (criterio de Stoner) para la existencia de magnetismo

$$I \cdot D(E_F) > 1 \quad (1.1)$$

que relaciona directamente un parámetro de carácter interatómico, la densidad de estados al nivel de Fermi $D(E_F)$ y un parámetro esencialmente intraatómico, la interacción de canje I , de modo que cambios en la densidad electrónica dan lugar a cambios en las propiedades magnéticas [4]. Físicamente, el criterio de Stoner nos dice que, cuando en el sistema coinciden una alta densidad de estados al nivel de Fermi y una interacción de canje intensa, se puede reducir la energía separando las bandas de espín y desplazando hacia abajo la energía correspondiente a la componente mayoritaria. $D(E_F)$ depende aproximadamente del inverso de la anchura de banda W_d de los estados d , $D(E_F) \sim 1/W_d$. W_d depende, a su vez, de la coordinación; así pues, se puede elevar la densidad de estados $D(E_F)$ y favorecer el magnetismo reduciendo la coordinación o aumentando la separación entre átomos.

En películas delgadas y partículas tenemos propiedades que cambian respecto al volumen. Por una parte puede haber nuevos estados electrónicos para los átomos de la superficie o de las interfases, lo cual produce un aumento directo en la densidad de estados. Estos átomos en la superficie tienen menor coordinación, y esto produce un estrechamiento de la banda d , que

según el criterio de Stoner aumenta la densidad de estados y favorece el ferromagnetismo. Una disminución de la coordinación de los átomos produce por lo tanto un aumento del momento magnético, comportamiento que se confirma en cálculos *ab-initio* (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Número de coordinación N y momento magnético calculado para un átomo de hierro, una monocapa de Fe, las superficies de Fe(100) y Fe(110), y para Fe en volumen (tomado de la Ref. [4]).

	Átomo libre	Monocapa	Fe(100)	Fe(110)	Volumen
$\mu_B/\text{átomo}$	4	3,2	2,88	2,43	2,15
N	–	4	4	6	8

También existen evidencias experimentales de este efecto en materiales que no siendo ferromagnéticos en forma de volumen, pueden volverse ferromagnéticos cuando se reducen sus dimensiones, como por ejemplo el Pd, que tiene una alta densidad de estados, y en el que se ha encontrado que los átomos de la superficie de partículas nanométricas de Pd presentan un momento magnético de $0,75\mu_B$ [5].

La hibridación de orbitales atómicos también modificaría la estructura electrónica [4]. En el caso también de monocapas de Pd, que presenta una alta polarizabilidad, crecidas sobre metales de transición ferromagnéticos se encuentran momentos magnéticos altos, debido a la hibridación entre las bandas $4d$ y las $3d$ del sustrato. Fenómenos como éste se dan en las aleaciones, en las que la proximidad de átomos de otra especie puede facilitar la hibridación.

1.1.2. Anisotropía magnética

En materiales ferromagnéticos cristalinos, la existencia de direcciones privilegiadas por la simetría del cristal hace que la facilidad de orientar los dominios magnéticos en la dirección de un campo magnético externo dependa de la estructura cristalina del material, apareciendo direcciones “fáciles” y “difíciles” de magnetización; la anisotropía magnética se puede definir como la energía que cuesta orientar un dominio desde su eje fácil al difícil [6, 7]. Una expresión general para la energía de anisotropía debe tener en cuenta la simetría del sistema: la relación entre los ejes cristalinos y la magnetización, generalmente descrita en términos de un desarrollo en serie. Para películas delgadas a veces es suficiente una descripción uniaxial:

$$E = -[K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots] \quad (1.2)$$

donde se refleja la dependencia de la energía E en función del ángulo θ entre la magnetización M y la normal a la superficie. El término de primer orden K_1 es una constante de anisotropía, y

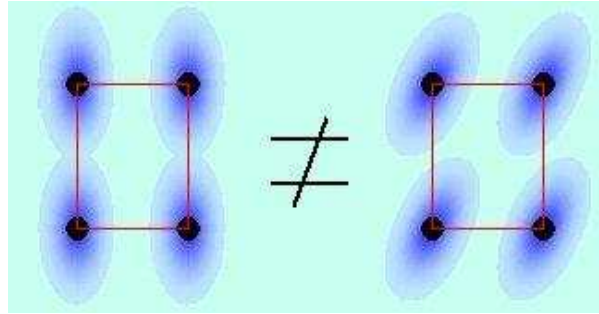


Figura 1.3. El origen de la anisotropía magnetocristalina está relacionado con la distribución electrónica alrededor de los iones de la red cristalina, que no es esférica sino que está afectada por la simetría del cristal. Como el momento de espín está acoplado a la red debido a la interacción espín-órbita, las propiedades magnéticas dependerán de ciertas direcciones preferentes (los ejes de simetría de la red).

el de segundo orden K_2 suele ser muy pequeño. Cuando reducimos las dimensiones del sistema, al fabricar películas delgadas o en nanoestructuras, tiene lugar una ruptura de la periodicidad y la simetría del sólido tridimensional, en la que los átomos situados cerca de la interfase tienen un entorno diferente que los átomos del volumen, demostrándose que estos átomos en la interfase proporcionan una contribución adicional a la energía de anisotropía magnética [8]. En los sistemas que presentan interfases de películas magnéticas con sustratos no magnéticos la anisotropía se puede describir como una contribución de varios términos

$$K = K_{\text{Vol}} + K_{\text{Sup}} = [K_{\text{Mc}} + K_{\text{Me}} - 2\pi M_s^2] + \frac{nK_s}{t} \quad (1.3)$$

- Anisotropía magnetocristalina, K_{Mc} : en los metales de transición, los electrones $3d$ responsables de sus propiedades magnéticas son los más externos, y por tanto los más intensamente sujetos al entorno, estando afectados por el campo cristalino que no será esférico sino que posee la simetría correspondiente a la posición del ion en la red atómica (Fig. 1.3). Así pues el momento orbital del electrón está fuertemente influenciado por la simetría del cristal. Como el momento de espín está ligado al momento orbital a través de la interacción espín-órbita, tenemos pues acoplado el espín del electrón (las propiedades magnéticas) con la simetría del cristal.
- Anisotropía magnetoelástica. El término K_{Me} tiene en cuenta las deformaciones de la red cristalina o variaciones de la constante de red, que pueden hacer variar la densidad de carga respecto de las posiciones de equilibrio, afectando a la anisotropía magnetocristalina. Como ejemplo podemos ver la Figura 1.4, en la que se muestran cálculos de la

anisotropía y del momento magnético orbital para un monocristal de Ni dependiendo de la contracción del parámetro de red, y que predicen una anisotropía dependiente de la estructura [9].

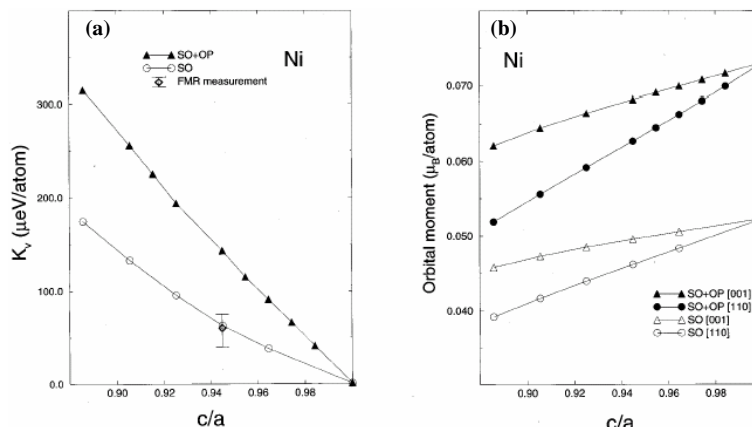


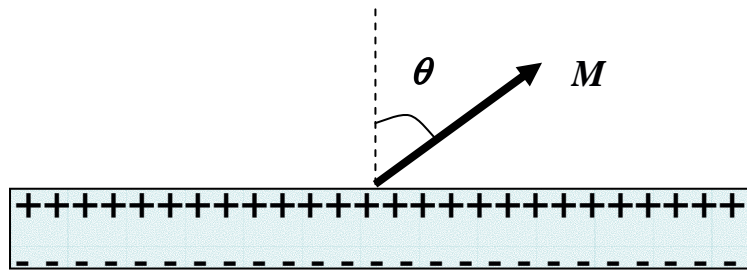
Figura 1.4. Cálculos de (a) la anisotropía y (b) el momento magnético orbital, teniendo en cuenta la interacción espín-órbita, y la polarización orbital de la anisotropía para un cristal de Ni, en función de la deformación del parámetro de red [9].

- La anisotropía de forma. Este término es debido a la interacción dipolar: para minimizar la energía magnetostática al sistema le resulta más favorable alinear los espines siguiendo la forma macroscópica de la muestra, con el fin de facilitar el cierre de las líneas del campo magnético por el interior del material evitando la aparición de cargas en la superficie. La energía magnetostática se puede escribir como

$$E_m = \frac{1}{2} \int_V M_V H_d dV \quad \text{ó} \quad E_m = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (1.4)$$

siendo H_d el campo desmagnetizante, que es proporcional a la magnetización; $H_d = N_d M$, donde N_d es el tensor desmagnetizante que está determinado por la geometría del sistema. Para una película delgada la anisotropía de forma se puede escribir como $2\pi M_s^2$ (donde M_s es el valor de la magnetización de saturación por unidad de volumen). Debido a esta anisotropía las películas delgadas tienden a magnetizarse en el plano en vez de perpendicular a él (Fig. 1.5).

- Anisotropía de superficie o interfase. Aparece como consecuencia de la rotura de la simetría del sólido y la existencia de una interfase. Es el único término que depende del espesor: nK_s/t , donde n es el número de interfases en el sistema, K_s es la llamada anisotropía de intercara y t el espesor de la película. Cuantas más interfases n haya y menor



$$E_{\text{magnetostática}} = -1/2 V M_s^2 \cos^2\theta$$

Figura 1.5. En una película delgada para evitar el aumento de la energía magnetostática con la aparición de cargas magnéticas en la superficie, la energía se minimiza cuando el momento magnético forma 90° con la superficie, es decir, cuando es paralela a ésta.

sea el espesor t de película magnética, mayor es la contribución del término de superficie a la energía de anisotropía. Debido a que su signo es opuesto al de la contribución de la anisotropía de forma, existe una competición entre ambas y es posible que, dependiendo de las características del material, se pueda superar su valor y que la magnetización quede perpendicular al plano para espesores bajos.

Es posible controlar la anisotropía magnética, control que es de gran importancia para las aplicaciones técnicas, escogiendo propiedades como la forma o espesor de nuestro material, ya sea en partículas o en películas delgadas, en las que la calidad morfológica y estructural es crucial para sus propiedades.

1.1.3. Transición ferromagnético/paramagnético

En un sistema ferromagnético en el que los espines atómicos están orientados espontáneamente, la agitación térmica tiende a desorientar los momentos magnéticos, disminuyendo la imanación al aumentar la temperatura. A partir de cierto punto la imanación se hace cero y el material se vuelve paramagnético, y entonces los momentos magnéticos sólo se orientan al aplicar un campo externo. La temperatura a la que ocurre esta transición se llama temperatura de Curie T_C .

La temperatura de Curie depende normalmente de la interacción de intercambio y de la coordinación atómica. En películas ultradelgadas la baja dimensionalidad hace disminuir la intensidad del intercambio, potenciando el efecto de las fluctuaciones térmicas, efecto que se ha observado experimentalmente en películas de Co crecidas sobre Cu, en las que T_C aumenta con el espesor de la película [10]. Este efecto se da no solamente a nivel de momentos atómicos

individuales, sino también para bloques de espines o partículas ferromagnéticas de tamaño nanométrico. Este fenómeno se conoce como superparamagnetismo; la temperatura de bloqueo T_B se define como aquella por encima de la cual, aunque dentro de cada partícula los espines guarden correlación unos con otros, la energía térmica es suficiente para invertir la magnetización de las partículas y destruir el orden magnético a largo alcance, siendo el conjunto de estos bloques el que se comporta como un paramagnético.

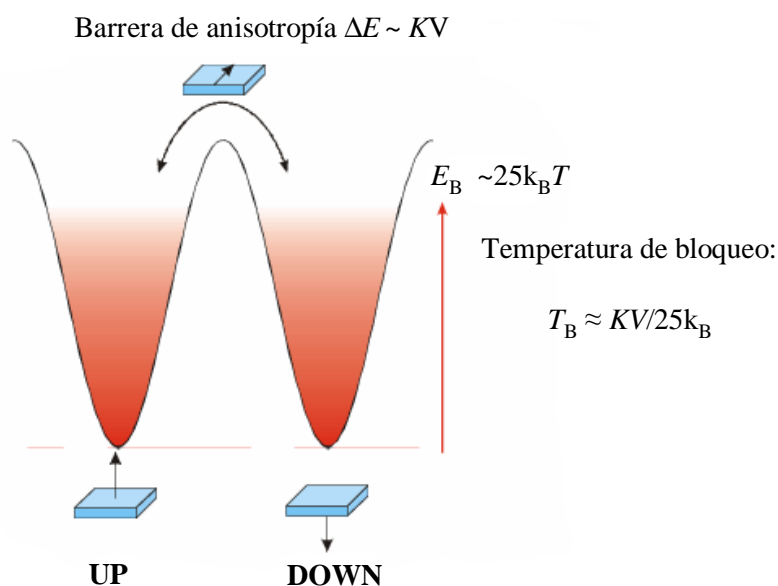


Figura 1.6. Cuando la energía térmica $k_B T$ es comparable a la barrera de activación E_B que existe entre dos estados de orientación opuesta de un bloque de espines, los momentos magnéticos tienden a desordenarse y aparece el fenómeno del superparamagnetismo. La temperatura a la que esto sucede se conoce como temperatura de bloqueo T_B .

Estimación del límite superparamagnético

Este fenómeno resulta especialmente importante en el contexto de la utilización de nanopartículas como medios de almacenamiento de datos, ya que es preciso asegurar la estabilidad de la información a lo largo de periodos de tiempo extensos.

La inversión de la imanación se puede considerar como un proceso térmicamente activado, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1.6. En este caso, la tasa de inversiones será:

$$R = \nu \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) . \quad (1.5)$$

La barrera de activación E_B se puede estimar a partir de la energía que experimenta el momento

magnético total de la partícula sometida al campo desmagnetizante:

$$E_B \approx \frac{1}{2} M_s V H_d , \quad (1.6)$$

donde V es el volumen de la partícula y $H_d = 2\pi M_s$ para el caso de rotación coherente. En cuanto a la frecuencia ν , podemos tomar como valor característico la frecuencia de Larmor

$$\nu \simeq \nu_L = \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{eH_d}{4\pi mc} \sim 10^9 \text{s}^{-1} . \quad (1.7)$$

Así, tomando valores característicos para el Fe ($M_s = 2,2\mu_B = 1700 \text{ erg/G cm}^3$), con un volumen de partícula $V = (10\text{nm})^3$ la frecuencia de inversiones de la imanación R sería del orden de 1 por semana. En general, se considera que el límite superparamagnético para este tipo de aplicaciones viene determinado por la condición

$$E_B \simeq 25 k_B T \quad (1.8)$$

Una estrategia para elevar el límite superparamagnético en conjuntos de nanopartículas consiste en utilizar materiales con una elevada anisotropía, que aumente E_B e impida, o al menos dificulte, las fluctuaciones de la imanación.

1.2. Partículas magnéticas

Los medios de almacenamiento magnético de datos utilizados hasta hoy son continuos, los bits de información se almacenan en regiones que contienen múltiples granos de material policristalino (Fig. 1.7). La imprecisión y rugosidad de los bordes de estas regiones introducen ruido y limitan su posible miniaturización. Del mismo modo, el ruido aleatorio, que es proporcional a \sqrt{N} , impide reducir el número de granos en un bit por debajo de algunos centenares. La alternativa a estos bits sería utilizar partículas individuales para representar los bits de información. Estas partículas deben ser suficientemente pequeñas, como para alcanzar el estado monodominio; su campo magnético debe ser suficientemente intenso como para poder ser detectado por el sensor de lectura; su estado magnético debe ser estable en el tiempo a temperatura ambiente, e independiente del de sus vecinas; y, finalmente, su producción debe ser suficientemente eficaz y económica como para permitir su fabricación en serie. Estas propiedades dependen de muchos factores, desde el método de preparación y el material magnético usado hasta la forma de la partícula, y generalmente es difícil conseguir aunar varios de ellos en un mismo sistema.

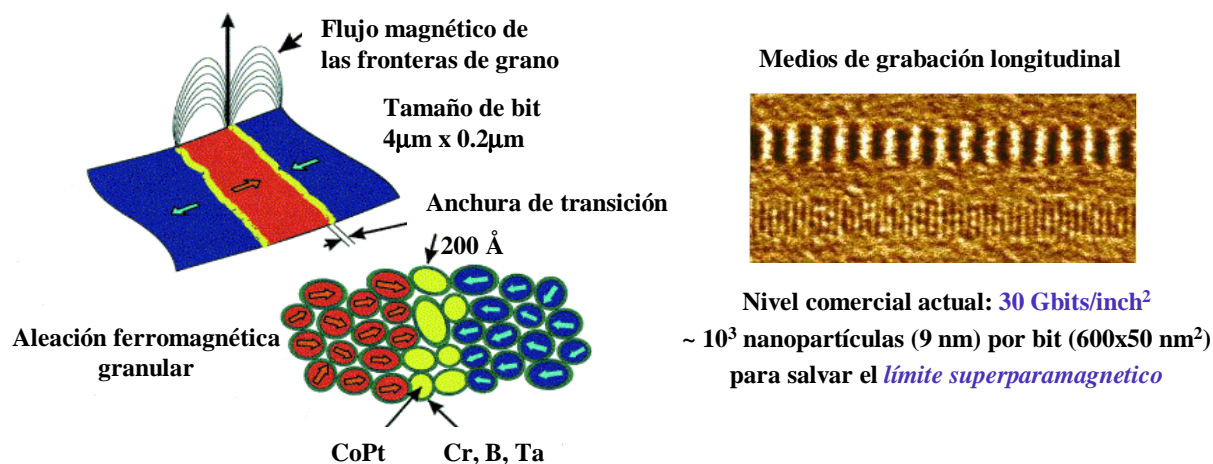


Figura 1.7. Los medios de almacenamiento continuos introducen ruido debido a las fronteras de grano, y tienen un tope de capacidad debido al límite superparamagnético que impide bajar de un número N de granos magnéticos. Una futura solución es sustituir los medios magnéticos continuos por otros discretos, en los que una partícula corresponda a un bit.

1.2.1. Fabricación de conjuntos ordenados de partículas magnéticas: litografía y autoorganización

De los métodos para conseguir conjuntos de partículas ordenadas, los más usados son los litográficos. La litografía, ya sea mediante haces de electrones, rayos X, haces de iones, etc... permiten realizar nanoestructuras de pequeño tamaño con un patrón determinado y en la posición deseada [11], pudiéndose combinar un método de deposición con el uso de la punta de un microscopio (AFM o STM) que permite disminuir el tamaño de las partículas hasta casi escala atómica [12]. Estos métodos litográficos tienen el inconveniente de involucrar varios procesos tecnológicos y necesitar un equipamiento de alto coste, además de que la escala de tiempo necesario para la fabricación en masa los hace inviables actualmente para su aplicación industrial.

En contraste con estos métodos es posible utilizar la autoorganización, entendida como la organización o el aumento del orden espontáneamente en un sistema (Fig. 1.8). La aparición de patrones ordenados espontáneos es común a muchos procesos en la naturaleza y cubren un amplio rango de longitudes, desde escala atómica hasta distancias astronómicas, y a nivel nanométrico son accesibles hoy en día gracias a las nuevas técnicas de microscopía [13]. Una de las aproximaciones usadas para obtener conjuntos de partículas magnéticas consiste en la deposición de un material magnético sobre una superficie que presenta un patrón ordenado, intentando que el material magnético se disponga espontáneamente en forma de partículas siguiendo la periodicidad dictada por el sustrato. Ejemplo de ello es la formación de partículas nanométricas

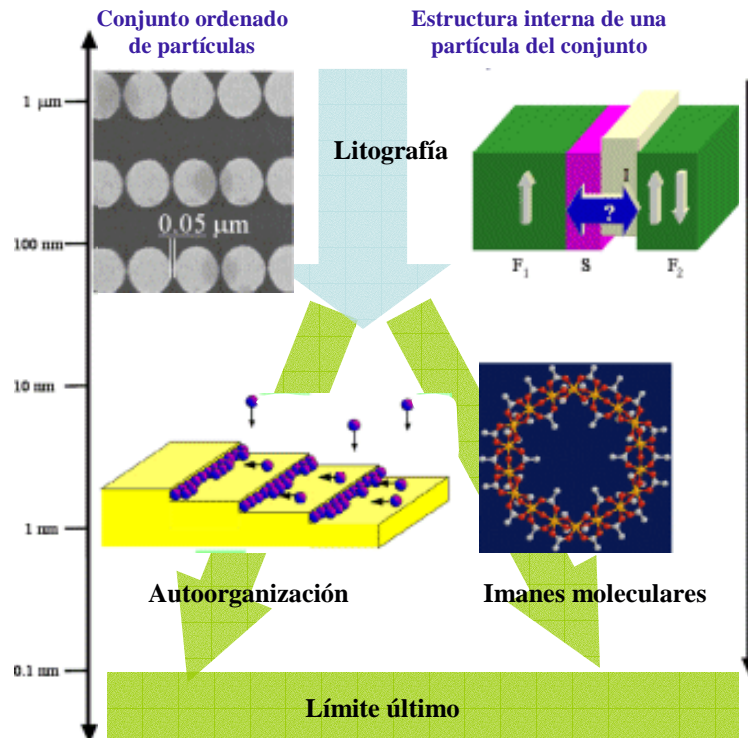


Figura 1.8. La autoorganización ofrece, frente a las técnicas de litografía, un camino capaz de permitir producción en masa altamente eficaz y a coste relativamente bajo, dejando que los procesos naturales de aparición de orden espontáneo sustituyan a la fabricación artificial, permitiendo además un descenso en el tamaño de los sistemas.

cas magnéticamente independientes al depositar cobalto sobre una superficie de Au(788) [14], obteniéndose una densidad de 26 Terabits/in² (Fig. 1.9); o la aparición de islas magnéticas de nitruro de hierro de forma cuadrada cuando sobre una superficie de Cu(100) se deposita Fe en presencia de un haz de nitrógeno atómico a ritmos suficientemente bajos [15]. Otro ejemplo más de formación de patrones autoorganizados, que es el que aprovecharemos a lo largo del Capítulo 3, consiste en la aparición de islas piramidales de aleación silicio-germanio, formando estructuras ordenadas en distancias macroscópicas sobre una oblea de silicio; nuestro objetivo será utilizar estos sustratos para la fabricación de partículas magnéticas [16]. La posibilidad de usar estos materiales (Si, Ge) no sólo para la fabricación de dispositivos microelectrónicos, sino también y con la misma técnica de fabricación, como base para realizar otras funciones integradas en una misma oblea, como puede ser la fabricación de dispositivos de almacenamiento magnético de alta capacidad conllevaría una reducción del coste, lo que ha hecho que el campo de las nanoestructuras basadas en el silicio sea de gran actividad en la última década [17].

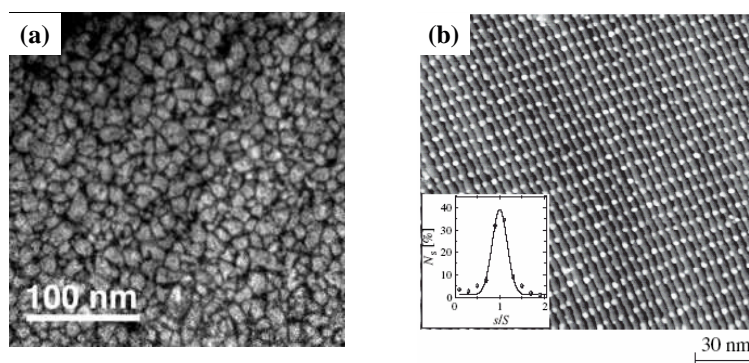


Figura 1.9. (a) Imagen de microscopía electrónica de un material tradicional de almacenamiento magnético (una película de 30 nm de espesor de $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{16}\text{Ta}_4$): cada bit de información se almacena en una región que contiene múltiples granos. (b) Imagen de microscopía túnel de un conjunto de nanopartículas autoorganizadas de Co sobre una superficie de Au(788), en la que cada partícula es magnéticamente independiente de las demás, con una densidad de 26 Teradots/in². Figuras tomadas de las Refs. [14, 18].

1.2.2. Estructura magnética de nanopartículas

Las propiedades magnéticas de una partícula aislada dependen del balance de energía entre la interacción de intercambio, que influye en el alineamiento paralelo o antiparalelo de los espines, la anisotropía magnética que favorece el alineamiento en una dirección cristalina determinada, y el campo desmagnetizante, que depende de la magnetización de la partícula, estando esos términos determinados tanto por la clase de material magnético, la estructura cristalina así como por la morfología. La forma de las partículas es especialmente importante: el campo desmagnetizante dentro de una partícula magnética es proporcional a su magnetización y depende de la forma de la partícula y de aspectos geométricos como la proporción (circular frente a elíptica, cuadrada frente a rectangular) [19]. Para disminuir la energía magnetostática facilitando el cierre de las líneas de campo, si el balance de energía es favorable tienden a crearse dominios magnéticos, en los que los momentos están orientados en diferentes direcciones; y aquí no sólo la forma sino la escala de tamaños de las partículas es determinante. Los dominios están separados por zonas de una cierta anchura donde la magnetización va cambiando de dirección gradualmente para minimizar la energía de intercambio, zonas llamadas paredes de dominio; éstas se suelen dividir en paredes de Bloch y de Néel, según que la magnetización rote en un plano perpendicular o paralelo a la superficie (Fig. 1.10). Si la partícula es más pequeña que el tamaño de la pared de dominio permanecerá monodominio.

En el interior de la pared de dominio, la imanación apunta a lo largo de direcciones desfa-

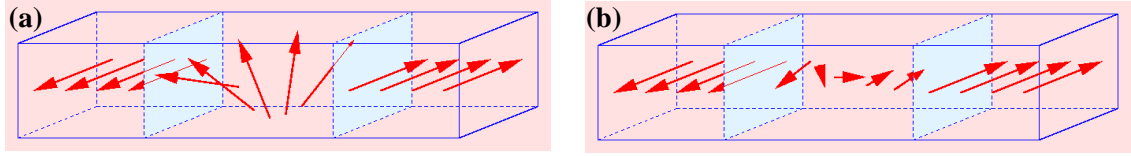


Figura 1.10. Esquema de los tipos de paredes de dominio: (a) Bloch, en el cual la imanación está contenida en un plano perpendicular a la superficie, y (b) Néel, en la que la imanación es paralela a la superficie.

vorables determinadas por la anisotropía magnética del material. Por tanto, la anchura de las paredes viene dada por una competición entre la interacción de canje, que tiende a minimizar el ángulo entre espines adyacentes, y la anisotropía, que intenta reducir la anchura de la región de transición.

Si el ángulo de rotación total π se recorre en N pasos, entonces el ángulo entre cada par de espines es π/N y la energía de canje correspondiente:

$$U_{\text{ex}} = JS^2 \left(\frac{\pi}{N} \right)^2, \quad (1.9)$$

La energía total será:

$$NU_{\text{ex}} = JS^2 \frac{\pi^2}{N}, \quad (1.10)$$

y por unidad de área:

$$\sigma_{\text{ex}} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2}. \quad (1.11)$$

La energía de anisotropía, por su parte, es $\sigma_{\text{an}} \simeq KNa$. Minimizando la energía total de la pared $\sigma_{\text{w}} = \sigma_{\text{ex}} + \sigma_{\text{an}}$ con respecto a su anchura N , se obtiene:

$$N_{\text{min}} = \left(\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3} \right)^{1/2}; \quad \sigma_{\text{w}} = 2\pi \left(\frac{KJS^2}{a^2} \right)^{1/2}. \quad (1.12)$$

Con los valores típicos para el Fe se tiene $N_{\text{min}} \simeq 300$ y $\sigma_{\text{w}} \simeq 1 \text{ erg/cm}^2$ [20].

1.2.3. Interacción entre partículas magnéticas

Cuando en vez de una sola partícula tenemos un conjunto de ellas, aparecen efectos nuevos de acoplamiento: si bien la interacción de intercambio es de corto alcance (distancias atómicas, y cambia con el tipo de material), la interacción dipolar decae lentamente, ya que tiene una dependencia con la distancia $1/r^3$: partículas adyacentes entre sí sentirán el campo creado por

sus vecinas, con una intensidad que depende de la distancia entre sus bordes [21]. Una de las maneras de minimizar la interacción es tratar de conseguir sistemas con anisotropía perpendicular, de modo que el campo parásito esté dirigido hacia el exterior de la superficie y afecte lo menos posible a las partículas adyacentes que están en el mismo plano.

Uno de los efectos de la interacción entre partículas magnéticas es el cambio de coercitividad del sistema, observándose una tendencia al aumento de campo coercitivo cuando las interacciones entre partículas son menores, debido por ejemplo al aumento de distancia entre ellas [21]. También influye sobre el campo coercitivo la dispersión en la forma y tamaño de las partículas, que pueden ser ligeramente diferentes debido a los procesos de crecimiento.

1.3. Sistemas binarios

Hemos visto que la relación entre la estructura a nivel atómico y las propiedades magnéticas de los materiales se manifiesta en un gran número de propiedades, y que desde un punto de vista general, la modificación de la estructura, de la distribución y de las distancias en un material conlleva consecuencias importantes para su estructura electrónica, lo que afecta, por ejemplo, a la anisotropía magnetocristalina y también a su comportamiento magneto-óptico. Esta relación está muy presente en el caso de las aleaciones ferromagnéticas, ya que en la mezcla de dos o más elementos pueden ocurrir fuertes variaciones tanto en la estructura como en la distancia interatómica: es posible, por ejemplo, obtener compuestos magnéticos a partir de elementos no magnéticos (caso de UCu_5), o al contrario, una aleación no magnética a partir de elementos magnéticos (YNi_2 , por ejemplo). Además las aleaciones dan la posibilidad de cambiar el orden químico, es decir, la ocupación de un puesto específico en la red cristalina por una especie atómica determinada, orden que también afecta a las propiedades magnéticas.

1.3.1. Preparación de aleaciones

Existen diferentes métodos de preparación que permiten fabricar aleaciones en fases metaestables que no se producen en la naturaleza o difíciles de obtener por métodos tradicionales.

- Aleación mecánica con molino de bolas. Desarrollada en los años 70 por la compañía INCO, consiste en la mezcla mecánica de dos o más materiales mediante bolas de acero que trituran conjuntamente los elementos hasta conseguir reducirlos a polvo. Durante el proceso de trituración entre las bolas los materiales se deforman plásticamente y pueden quedar embebidos uno contra otro formando una aleación, pudiendo ser sometidos a un tratamiento térmico simultáneo o posterior a la mezcla [22].

- Codeposición. Consiste en la deposición simultánea sobre un sustrato de varios elementos, realizada en un entorno de vacío para minimizar la contaminación. La deposición puede ser hecha por co-sputtering (bombardeo del material a depositar con iones generados en una descarga de plasma) o por epitaxia de haces moleculares (MBE, “Molecular Beam Epitaxy”, ver Apartado 2.1.1). Este último permite mejores rangos de vacío y un control más preciso de la estequiometría debido al uso de técnicas de monitorización como AES, MEED, RHEED, TEAS,... que permiten una determinación precisa de la cantidad de material depositado [23].
- Deposición alternada. Para la formación de aleaciones de estructura $L1_0$ (aleación ordenada de composición 1:1 con una estructura fct) se necesita depositar una monocapa de cada material alternadamente, siendo la técnica de evaporación más usada la deposición por MBE, que permite un mejor control del crecimiento epitaxial [24]; en algunos casos se ha utilizado también la deposición por láser pulsado [25].
- Irradiación iónica. Estructuras crecidas por codeposición se bombardean con iones de alta energía, dando lugar a desplazamientos y reorganizaciones atómicas, junto con relajaciones de la red cristalina. Estos efectos del bombardeo pueden dar lugar a un cambio del orden químico sin necesidad de depositar los componentes a alta temperatura o calentamiento posterior de la aleación [26].

1.3.2. Propiedades magnéticas en sistemas binarios

Los materiales que exhiben propiedades tales como alta magnetización de saturación, extremas temperaturas de Curie, gran coercitividad y alta anisotropía magnética son interesantes para potenciales aplicaciones en el campo de imanes permanentes, medios de almacenamiento magnético, etc. El control a voluntad de ciertas características de las aleaciones para poder modelar sus propiedades magnéticas es, por tanto, extremadamente interesante para usos tecnológicos. Entre otras características que podemos manipular, destacamos las siguientes:

- Orden químico. En muchas de las aleaciones compuestas por un metal magnético de estructura bcc o hcp, y un metal noble de estructura fcc (por ejemplo aleaciones FePt, FePd, CoPt,...) se ha establecido claramente una correlación entre el orden químico y el magnetismo: una aleación de los mismos materiales, en una fase ordenada $L1_0$ presenta una alta anisotropía perpendicular, mientras que en su fase desordenada no la presenta, como puede ser el caso de las aleaciones FePt [27].

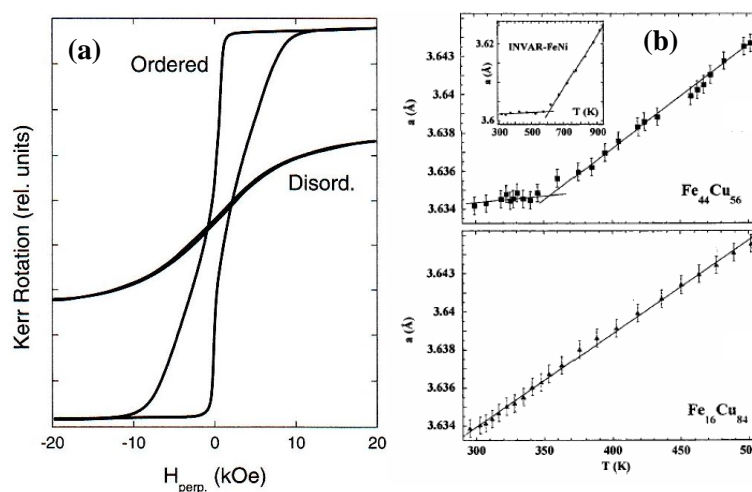


Figura 1.11. Ejemplos de posibles variaciones de las propiedades de una aleación en función de (a) El orden, para el caso de una aleación de FePt desordenada frente a la fase $L1_0$. (b) La composición, en una disolución sólida FeCu, que puede presentar nula variación del parámetro de red en función de la temperatura (efecto invar) para determinadas concentraciones, efecto que está íntimamente ligado a propiedades magnéticas. Figuras tomadas de las Refs. [22, 27].

- Composición. La variación de la proporción de un elemento en la aleación, conservándose la estructura cristalina, puede dar lugar a fuertes cambios en las propiedades magnéticas. Un claro ejemplo se da en las aleaciones desordenadas de estructura fcc hierro-níquel, en las que ligeras variaciones en la concentración de sus elementos en el entorno $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (aleación invar) pueden cambiar el estado magnético coexistiendo estados de bajo espín a alto espín, incluso describiéndose teóricamente un estado antiferromagnético y una alineación no colineal de espines [28] que desaparece si elevamos la concentración de uno de los componentes. También se ha encontrado que la dilución del material magnético en uno no magnético puede producir cambios en el campo coercitivo [23].
- Estructura. La estructura de una aleación de dos elementos que cristalizan en fases diferentes puede modelarse haciendo que pese más una fase que la otra, ya que está bien establecido cómo la variación de la concentración relativa de un elemento en la aleación varía el parámetro de red y consecuentemente el volumen atómico [29], y el cambio de las distancias interatómicas tiene implicaciones en el momento magnético de los átomos en el cristal.

Bibliografía

- [1] R. Feynman: *There's plenty of room at the bottom*, Engineering and Science **23** (1960), pp. 22-36.
- [2] Gordon E. Moore: *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics **38** (1965), pp. 114-117.
- [3] J. I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller: *Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties*, J. Magn. Magn. Mater. **256** (2003), pp. 449-501.
- [4] C. M. Schneider, J. Kirschner: *Magnetism at surfaces and in ultrathin films*, en *Handbook of Surface Science* Vol. 2. K. Horn, M. Scheffler (Eds.) Elsevier, Amsterdam 2000.
- [5] T. Shinoara, T. Sato, T. Taniyama: *Surface ferromagnetism in Pd fine particles*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 197201.
- [6] P. Bruno: *Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy*, in "Magnetismus von Festkörpern und grenzflächen" P. H. Dederichs, P. Grünberg, W. Zinn (Eds.) IFF-Ferienkurs, pp. 24.1-24.28, Forschungszentrums Jülich, Jülich, 1993.
- [7] K. Babershke: *Anisotropy in magnetism*, en Lecture Notes in Physics Vol. 580. K. Babershke, M. Donath, W. Nolting (Eds.), pp. 27-45. Springer-Verlag, Berlin 2001.
- [8] L. Néel: *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*, J. Phys. Radium **15** (1954), pp. 225-239.
- [9] O. Hjortstam, K. Babershke, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson: *Magnetic anisotropy and magnetostriction in tetragonal and cubic Ni*, Phys. Rev. B **55** (1997), pp. 15026-15032.

- [10] C. M. Schneider, J. J. de Miguel, R. Miranda, P. Bressler, P. Schuster, J. Kirschner: *Curie temperature of ultrathin films of fcc cobalt grown on atomically flat Cu(100) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990), pp. 1059-1062.
- [11] S. Y. Chou, P. R. Krauss, L. Kong: *Nanolithographically defined magnetic structures and quantum magnetic disk*, J. Appl. Phys. **79** (1996), pp. 6101-6106.
- [12] A. D. Kent, T. M. Shaw, S. von Molnar, D. D. Awschalom: *Growth of high aspect ratio nanometer-scale magnets with chemical vapor deposition and scanning tunneling microscopy*, Science **262** (1993), pp. 1249-1252.
- [13] C. Teichert: *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Phys. Rep. **365** (2002), pp. 335-432.
- [14] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, H. Brune: *Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting Co nanostructures*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), 157204.
- [15] J. M. Gallego, S. Y. Grachev, M. C. G. Passeggi, F. Sacharowitz, D. Eciija, R. Miranda, D. O. Boerma: *Self-assembled magnetic nitride dots on Cu(100) surfaces*, Phys. Rev. B **69** (2004), 121404.
- [16] C. Teichert: *Self-organized semiconductor surfaces as templates for nanostructured magnetic thin films*, Appl. Phys. A **76** (2003), pp. 653-664.
- [17] P. Kluth, Q. T. Zhao, S. Winnerl, S. Lenk, S. Mantl: *Epitaxial CoSi₂ nanostructures: an approach to Si nanoelectronics*, Microelectronic Engineering **64** (2002), pp. 163-171.
- [18] J. E. Wittig, T. P. Nolan, C. A. Ross, M. E. Schabes, K. Tang, R. Sinclair, J. Bentley: *Chromium segregation in CoCrTa/Cr and CoCrPt/Cr thin films for longitudinal recording media*, IEEE Trans. Mag. **34** (1998), pp. 1564-1566. Vease también <<http://www.ornl.gov/share/recordingmedia.html>>
- [19] B. D. Cullity: *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1972.
- [20] C. Kittel: *Introducción a la Física del Estado Sólido* Editorial Reverté, Barcelona 1976.

- [21] J. L. Costa-Kramer, J. I. Martín, J. L. Menéndez, A. Cebollada, J. V. Angita, F. Briones, J. L. Vicent: *Epitaxial Fe(001) micro tiling: size and interaction effects*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000), pp. 3091-3093.
- [22] P. Crespo, A. Hernando, R. Yavari, O. Drbohlav, A. García-Escorial, J. M. Barandiarán, I. Orué: *Magnetic behavior of metastable fcc Fe-Cu after thermal treatments*, Phys. Rev. B **48** (1993), pp. 7134-7139; P. Gorriá, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, A. Hernando, J. S. Garitaonaindía, L. F. Barquín, J. Campo, R. I. Smith: *Invar effect in fcc-FeCu solid solutions*, Phys. Rev. B. **69** (2004), 214421.
- [23] J. E. Prieto, J. Camarero, J. J. de Miguel, R. Miranda, Ch. Rath, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz: *Reduced coercivity in ferromagnetic Co-Cu coevaporated epitaxial films on Cu(111)*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000), pp. 889-891.
- [24] V. Gehanno, C. Revenant-Brizard, A. Marty, B. Gilles: *Studies of epitaxial Fe_{0,5}Pd_{0,5} thin films by x-ray diffraction and polarized fluorescence absorption spectroscopy*, J. Appl. Phys. **84** (1998), pp. 2316-2323.
- [25] S. Sundar, M. Klaua, J. Shen, J. Barthel, H. Jenniches, J. Kirschner: *Artificially ordered Fe-Cu alloy superlattices on Cu(001). I. Studies on the structural and magnetic properties*, Phys. Rev. B **58** (1998), pp. 8549-8555.
- [26] D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, H. Bernas: *Chemical order induced by ion irradiation in FePt(001) films*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000), pp. 236-238.
- [27] A. Cebollada, R. F. C. Farrow, M. F. Toney: *Structure and magnetic properties of chemically ordered magnetic binary alloys in thin films*, en *Magnetic Nanostructures* H.S. Nalwa (Ed.), pp. 93-122. American Scientific Publisher 2002.
- [28] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson: *Origin of the invar effect in iron-nickel alloys*, Nature **400** (1999), pp. 46-49.
- [29] L. Vegard: *Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome*, Z. Phys. **5** (1921), pp. 17-26.

Capítulo 2

Técnicas y sistema experimental

La Física de Superficies ha avanzado en gran parte debido al desarrollo de las herramientas necesarias para el estudio experimental de las superficies y para la manipulación, gracias a dichas técnicas, de las propiedades físicas a nivel atómico, lo que ha dado lugar a la reciente aparición de la ciencia de la Nanotecnología. El punto de partida de este proceso vino marcado por el progreso en las técnicas de producción de vacío. La necesidad de trabajar en ultra alto vacío viene impuesta por dos motivos: en primer lugar, las propiedades de un sólido pueden variar sustancialmente a causa de la presencia de impurezas. Es por ello que el entorno en que se va a llevar a cabo el estudio experimental debe estar lo más limpio o vacío posible de partículas que puedan llegar a la superficie de la muestra como contaminación. Por ejemplo, para valores típicos de densidad de átomos superficial de un material, a temperatura ambiente y a una presión de 10^{-4} Pa, en aproximadamente un segundo se habrá depositado sobre la superficie una capa completa de átomos. Así pues, el rango de presiones en el que debemos trabajar a fin de disponer de tiempo suficiente para llevar a cabo un experimento sobre una superficie sin que ésta se contamine es del orden de 10^{-9} a 10^{-8} Pa. En segundo lugar, el uso del ultra alto vacío se justifica también por razones instrumentales. Las técnicas de análisis de un sistema físico se basan en la interacción de una sonda (fotones, electrones, átomos, iones,...) con dicho sistema, y la posterior detección de los productos de dicha interacción, o de las variaciones que produce la interacción en las propiedades de la sonda (energía, momento, espín, carga,...), con lo que si queremos tener una medida de las propiedades reales es necesario que dichas sondas lleguen a

un detector, situado generalmente a varios centímetros de la superficie, sin interactuar en su camino con otras partículas que varíen sus características.

En este trabajo se han utilizado para la caracterización morfológica y estructural técnicas de difracción, de átomos neutros de He (TEAS) y de electrones de baja energía (LEED), y técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM), de fotoemisión de electrones (PEEM) y de electrones de baja energía (LEEM). Para el estudio de las propiedades magnéticas se ha usado el efecto Kerr magnetoóptico (MOKE), dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) y microscopía de fuerza magnética (MFM) y microscopía de fotoemisión de electrones con XMCD (XMCD-PEEM). A continuación pasamos a describir las características esenciales y funcionamiento de los sistemas experimentales usados y los fundamentos teóricos de las técnicas de medida correspondientes.

2.1. Crecimiento y preparación. Sistemas experimentales

La mayor parte de los experimentos de esta tesis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Superficies de la Universidad Autónoma de Madrid (LASUAM); las medidas de AFM/MFM se realizaron en el Laboratorio de Microscopía de Superficies del Instituto de Física de la Montanuniversität de Leoben (Austria), y las de PEEM/LEEM y XMCD en los sincrotrones MaxLAB (Lund), ELETTRA (Trieste) y BESSY (Berlín).

2.1.1. Sistema de Difracción de Haces Moleculares de LASUAM

El equipo experimental de Madrid (puesto a punto originalmente por Joaquín Ibáñez y reformado por J. J. de Miguel y A. Cebollada) consta de equipo de bombeo compuesto por un conjunto de bomba turbomolecular de 240 l/s y rotatoria de 35 m³/h (9,7 l/s), iónica de cuatro elementos y 4000 l/s, sublimadora de titanio y panel criogénico conectados a una campana principal de Ultra Alto Vacío (UAV o UHV, Ultra High Vacuum) con una presión base de 5×10^{-8} Pa, construida en los talleres de los Servicios Generales de apoyo a la Investigación Experimental, SEGAINVEX, de la Universidad Autónoma de Madrid [1]. Aquí se realiza la preparación de la superficie y el crecimiento de las películas delgadas, así como su caracterización morfológica, química y estructural mediante TEAS, LEED, AES. Esta campana cuenta con:

Manipulador

Permite el movimiento micrométrico en las direcciones X, Y, Z ; rotación polar de 360° en torno al eje Z controlada por un motor paso a paso, y variación del azimuth φ de $\pm 180^\circ$.

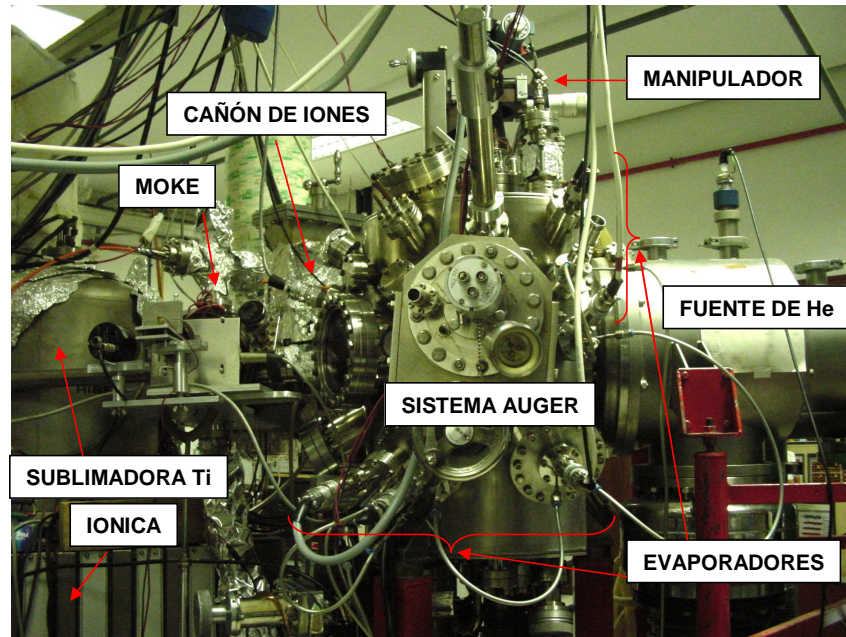


Figura 2.1. Campana UAV de Difracción de átomos de He, del Laboratorio de Superficies de la UAM.

Dispone asimismo de diferentes pasamuros para realizar conexiones eléctricas al interior de la campana. Lleva incorporado un depósito de nitrógeno líquido que se pone en contacto con el portamuestras a través de una trenza de cobre. Este sistema permite enfriar hasta unos 200 K. La muestra va montada sobre un portamuestras transferible: una base rectangular de molibdeno que actúa como soporte para un horno cerámico PBN (Pyrolitic Boron Nitride) sobre el que se coloca la muestra y que permite calentarla hasta temperaturas de ~ 1000 °C. La temperatura se mide con un termopar de Chromel-Alumel en contacto con un borde de la muestra.

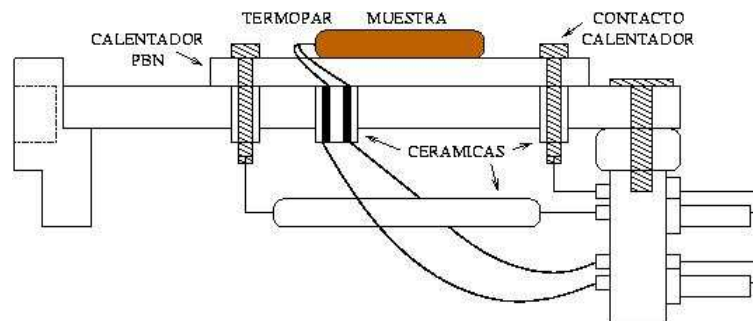


Figura 2.2. Esquema del portamuestras de transferencia rápida en el que se puede ver el sistema de calentamiento por un horno PBN.

Cañón de iones

Varias válvulas de fugas permiten la entrada controlada de gases a la campana. Para la limpieza de las superficies metálicas se utiliza el bombardeo con iones de gases nobles (generalmente, Ar). Con una presión de aproximadamente 1×10^{-3} Pa, el cañón de iones establece una descarga de plasma, generando un haz de iones de Ar^+ con energía seleccionable entre 500 eV y 2 keV en pasos de 0,5 keV; los iones Ar^+ son dirigidos hacia la muestra a través de unas placas electrostáticas deflectoras erosionando su superficie hasta eliminar las impurezas. La distancia del cañón a la muestra hace que el diámetro del haz de iones en la superficie sea de 1 cm aproximadamente, pudiéndose variar el ángulo de incidencia a voluntad; la corriente de iones en la muestra es típicamente de unos $10 - 15 \mu\text{A}$.

Evaporadores

La deposición de material sobre la superficie se realiza por evaporación en Ultra Alto Vacío, utilizando dos tipos de dispositivos: celdas Knudsen y evaporadores por bombardeo electrónico. Las primeras son comerciales, y poseen un crisol de nitruro de boro que se calienta directamente al paso de una corriente por un filamento resistivo de tungsteno. El material contenido en el crisol se calienta hasta llegar a su punto de fusión o sublimación; la temperatura del crisol se mide con un termopar cuya salida se conecta a un controlador de temperatura, el cual a su vez regula la fuente de alimentación. El cuerpo de estas celdas está refrigerado por agua, y poseen también un obturador que se acciona mecánicamente desde el exterior y que nos permite iniciar y detener instantáneamente el proceso de evaporación. Los evaporadores de bombardeo electrónico (diseñados en el laboratorio y contruidos en SEGAINVEX) consisten en un crisol, normalmente de tántalo o molibdeno, y un filamento doble. El crisol se polariza a alto voltaje (1 kV) a fin de acelerar los electrones emitidos termoiónicamente al hacer pasar una corriente de unos 3 A por el filamento. De este modo se consigue suministrar al crisol una potencia de unos 15 a 20 vatios, suficiente en general para sublimar el material de su interior. En algunos casos en el que el elemento a depositar puede formar aleación con los del crisol (como, por ejemplo, el hierro y el cobalto), se ha optado por prescindir de éste, bombardeando directamente un pequeño blanco del elemento a evaporar. Al igual que en las celdas Knudsen, todo el conjunto, va contenido dentro de un cilindro de acero refrigerado con agua y equipado también con un obturador móvil. Con estos evaporadores se consiguen ritmos estables de deposición del orden de hasta 1 monocapa por minuto.

Sistema experimental TEAS

Para la producción del haz de helio se usa una fuente supersónica del tipo Campargue (Fig. 2.3), que se basa en la expansión isoentálpica del helio a través del orificio de una tobera [2]. Esta expansión hace que, siendo U la energía interna del gas $U = \frac{3}{2}k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura, y H la entalpía $H = U + PV = \frac{5}{2}k_B T$, ésta se transforme en energía traslacional o cinética E_k . En la práctica los valores reales que se obtienen para E_k son del orden de $E_k \simeq 2k_B T$. La interacción de la onda de choque generada por la expansión supersónica del haz a través de la tobera con una segunda apertura denominada “skimmer” hace que el haz se concentre, aumentando su intensidad y colimación.

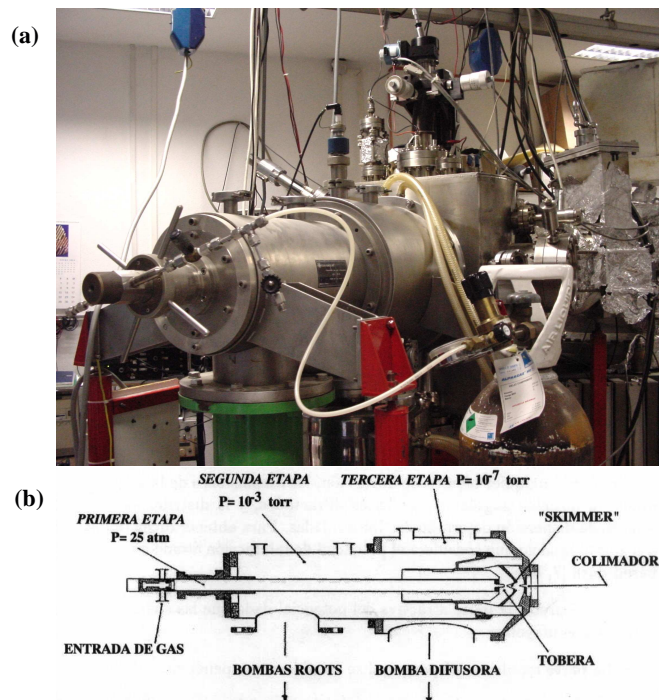


Figura 2.3. (a) Imagen de la fuente productora del haz de helio, y (b) esquema de la sección de la misma mostrando las tres etapas de bombeo.

Se dispone de un detector de masas cuadrupolar comercial para controlar tanto la composición del gas residual de la campana como para medir la intensidad del haz de helio reflejado por la superficie en los experimentos de dispersión de átomos de helio. A través de una abertura circular de aproximadamente 1,5 mm los átomos de gas llegan a una cámara de ionización. Aquí son ionizados por los electrones emitidos por un filamento, pasando después al filtro cuadrupolar, en donde son seleccionados en función de su relación carga/masa. Finalmente la corriente de iones se recolecta y amplifica en un multiplicador de electrones tipo “channeltron”.

Este detector cuadrupolar va montado sobre un soporte que permite su movimiento en el eje Z y su rotación en θ unos 270° alrededor del eje de la muestra y en el plano de dispersión del helio, ambos movimientos controlados por motores paso a paso –Fig. 2.4(a)–. En los experimentos de TEAS la relación señal/ruido se mejora modulando el haz de helio con un obturador mecánico (“chopper”) que vibra a una frecuencia de 250 Hz, y procesando la señal con un amplificador sensible a la fase (“lock-in”).

La resolución del detector viene determinada por la anchura de transferencia, definida como el área de una superficie cuyos puntos difractan todos coherentemente la onda que les llega [3]. Esta anchura de transferencia depende de la energía del haz incidente E , de su dispersión en energías ΔE y de su dispersión angular $\Delta\theta$, así como de los ángulo θ_i y θ_f de incidencia y de reflexión, respectivamente, en la superficie:

$$w = \sqrt{(\Delta\theta_f)^2 \cos^2 \theta_f + \frac{(\sin \theta_i \sin \theta_f)^2 (\Delta E)^2}{E^2}} \quad (2.1)$$

Para los valores que nos proporciona nuestra fuente de helio de momento $k = 11 \text{ \AA}^{-1}$ (longitud de onda $\lambda = 0,57 \text{ \AA}$) y $E \simeq 63 \text{ meV}$, con una dispersión angular de $\Delta\theta = 0,65^\circ$ medida en el haz directo –Fig. 2.4(b)– y en las condiciones de medida habituales se obtiene una anchura de transferencia de unos 150 \AA .

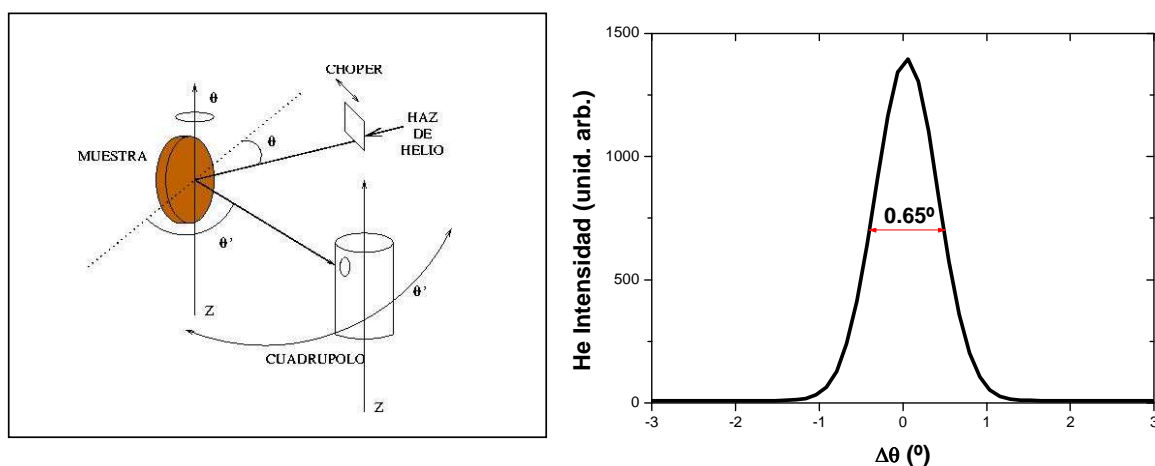


Figura 2.4. (a) Esquema de la geometría experimental y del movimiento del cuadrupolo. (b) Perfil del haz directo de helio.

Sistema Experimental LEED

El equipo, de la marca Omicron, se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.5(a), y consta de un cañón axial que genera un haz de electrones monocromático en un rango de energías variable a voluntad entre 10 y 1000 eV. Este haz primario incide perpendicularmente a la superficie de la muestra; los haces difractados emergentes atraviesan un sistema de tres rejillas, entre las que se aplica un potencial retardador con un voltaje ligeramente inferior a la energía del haz incidente para eliminar los electrones que hayan perdido energía en procesos inelásticos. Finalmente, aquellos cuya energía está muy próxima a la del primario se aceleran hacia una pantalla de vidrio recubierta de fósforo, de modo que produzcan un destello luminoso al impactar en ella. Debido a las dimensiones de la campana, necesarias para el movimiento del detector cuadrupolar de He, este sistema LEED es retráctil, pudiéndose acercarlo a la muestra o alejarlo de ella en función de las necesidades. Para medir las curvas I - V se acopla exteriormente una cámara de vídeo CCD a la ventana situada detrás de la pantalla fluorescente del LEED (Fig. 2.5(b)). La imagen obtenida se visualiza en un monitor y se captura mediante una tarjeta digitalizadora que la transmite al ordenador. Éste, a través de un programa especial [4] controla el barrido en energía del haz primario y la adquisición de datos de la intensidad de los haces difractados en función de aquella.

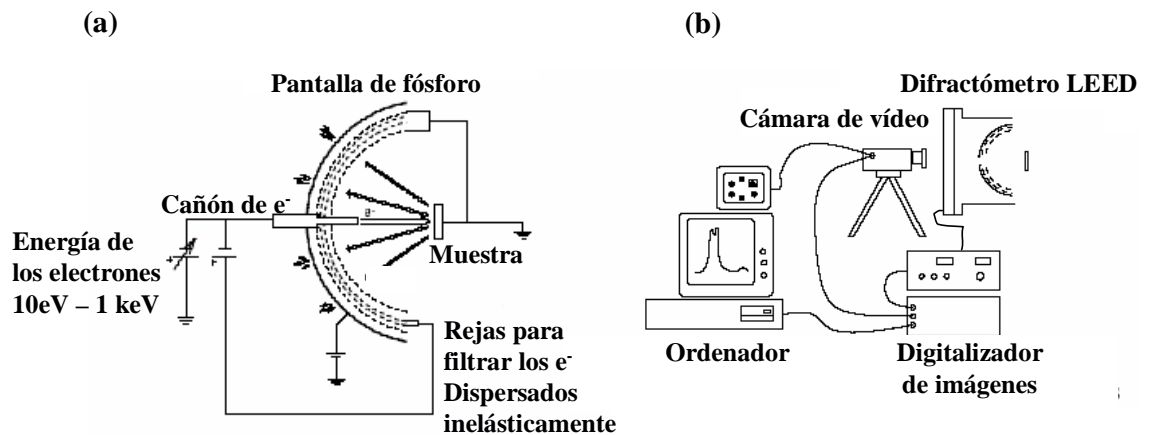


Figura 2.5. Esquemas (a) del difractor de electrones lentos, y (b) del sistema para la adquisición de imágenes y curvas LEED de Intensidad/Energía

Espectroscopía de electrones Auger. Sistema experimental AES

Esta es una de las primeras técnicas experimentales usada en Física de Superficies, y hoy en día es ampliamente empleada para la caracterización química. Su nombre se debe a Pierre

Auger quien identificó en 1925 el proceso de emisión de electrones que lleva su nombre hoy en día [5]. En este proceso –Fig. 2.6(a)– electrones de niveles internos son emitidos al irradiarlos con electrones o fotones; el hueco dejado en ese nivel es rellenado por otro electrón que proviene de un nivel superior, y en este proceso de recombinación la energía radiada es absorbida por un tercer electrón de las capas superiores, el cual puede dejar el átomo. Las energías cinéticas típicas de los electrones Auger están entre 20 y 1500 eV, y para estos valores el camino libre medio de los electrones es del orden de unas pocas monocapas [6], por lo que junto al hecho de ser los niveles electrónicos característicos de cada especie química, obtenemos una alta sensibilidad superficial.

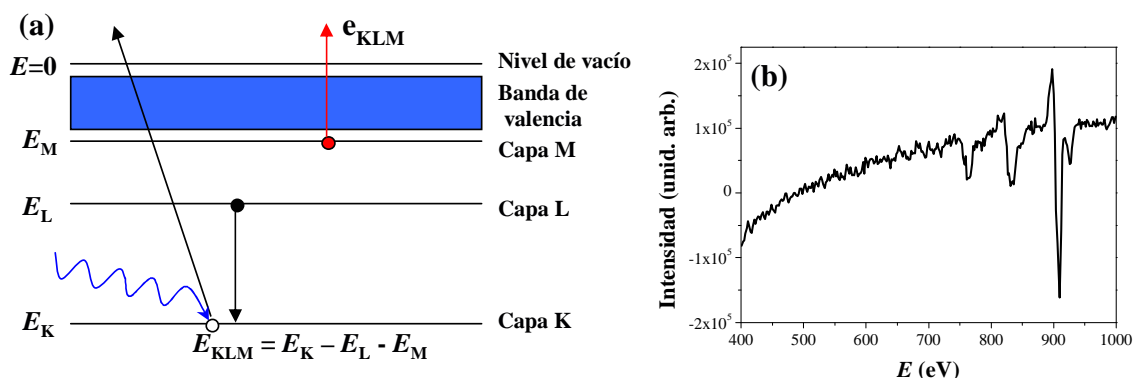


Figura 2.6. (a) Esquema de un proceso de emisión de electrones Auger (b) Espectro Auger de altas energías de una superficie limpia de cobre

El sistema de espectroscopía Auger consiste en un Analizador de Espejo Cilíndrico (CMA, “Cylindrical Mirror Analyser”) con un cañón de electrones de 3 keV integrado en su eje. El haz primario incide perpendicularmente a la muestra; los electrones emitidos por ésta (elásticos, secundarios y electrones Auger) atraviesan una primera rendija de entrada, y son desviados aplicando una rampa de voltaje entre las dos paredes cilíndricas coaxiales del analizador. De este modo es posible discriminar en energías los electrones que atraviesan el analizador y llegan a una segunda rendija, tras la que se sitúa un “channeltron” para amplificar la señal, que se detecta con un detector “lock-in” procesándose posteriormente para obtener la segunda derivada de la señal y visualizar más fácilmente los picos correspondientes a las transiciones Auger características de cada elemento (Fig. 2.6(b)).

Sistema Experimental MOKE

El sistema auxiliar de UAV donde se realizan *in-situ* las medidas de efecto Kerr actúa también como cámara de introducción rápida de muestras al sistema experimental principal. Está formada por (Fig. 2.7): a) una pequeña campana equipada con un medidor de presión tipo Bayard-Alpert, y que lleva incorporadas interiormente dos piezas de hierro dulce para amplificar y uniformizar el campo magnético creado por dos bobinas exteriores que se anclan sobre las ventanas. El campo máximo que se puede alcanzar con las bobinas y sus núcleos es cercano a 60 mT; b) una barra de transferencia que permite un desplazamiento de unos 80 cm. y una rotación de 360° en torno a su eje. Al final de la barra se fija el portamuestras por su parte posterior, se extrae del manipulador y se sitúa entre las dos ventanas enfrentadas de la campana.

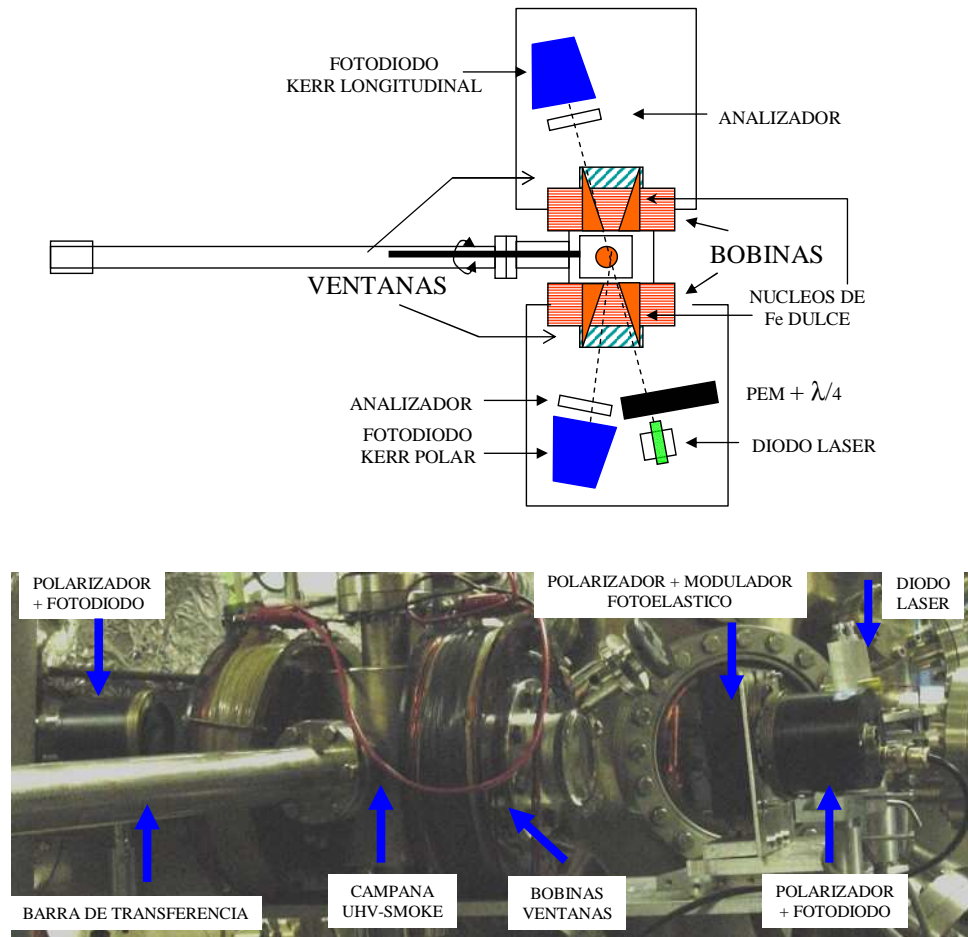


Figura 2.7. Esquema y vista real del sistema experimental de espectroscopía Kerr.

La fuente de luz es un diodo láser de 4,5 mW de potencia y longitud de onda 630 nm que se polariza linealmente mediante un filtro externo. Los fotodiodos para la medida de la intensidad

de la señal en configuración longitudinal y polar llevan acoplados sus respectivos analizadores sobre el mismo soporte. Al ser las rotaciones Kerr muy pequeñas (del orden de milésimas de grado), el haz láser se modula haciéndolo pasar a través de un cristal fotoelástico, al que se acopla una onda de voltaje de una frecuencia de 50 kHz. Esto nos permite amplificar la señal Kerr con un detector “lock-in” eliminado ruido proveniente de otras fuentes luminosas.

2.1.2. Línea UE56/2 PGM-1 (BESSY II)

Los experimentos de XMCD en aleaciones de hierro-cobre crecidas con surfactante fueron realizados en el sincrotrón BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron Strahlung). En este anillo se almacenan electrones con una energía de 1,7 GeV. La radiación se produce haciendo pasar a los electrones a través de elementos denominados “dispositivos de inserción”, en los cuales su trayectoria se curva mediante la aplicación de campos magnéticos. El dispositivo de inserción de la línea de dicroísmo es un doble ondulator helicoidal UE56 (tipo APPLE II) que nos permite obtener radiación con polarización elíptica. Un ondulator consiste en dos filas separadas de imanes dispuestos con un cierto periodo que fuerzan a los electrones a moverse en una trayectoria en zig-zag (Fig. 2.8). Si desplazamos esas filas de imanes una respecto a otra, se produce un campo magnético helicoidal que fuerza a los electrones a moverse en una trayectoria elíptica o circular, con la consiguiente emisión de radiación elíptica o circularmente polarizada. Para cambiar la polarización manteniendo fija la energía de fotón es necesario variar no sólo el desplazamiento de las filas de imanes, sino también la distancia (“gap”) entre ellas. El doble ondulator contiene dos de estas estructuras, cada una de 30 periodos.

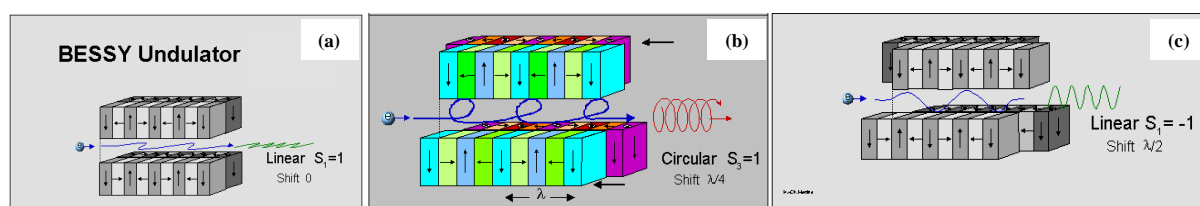


Figura 2.8. Esquema de un ondulator tipo APPLE II en tres configuraciones distintas: (a) Modo lineal sin desplazamiento (polarización horizontal). (b) Modo circular: desplazamiento de un cuarto con igual amplitud del campo magnético horizontal y vertical (polarización circular). (c) Modo lineal con desplazamiento a media distancia entre las estructuras magnéticas.

La campana de UAV con una presión base de 5×10^{-8} Pa, cuenta con equipamientos para hacer limpieza de muestras mediante bombardeo iónico, LEED, Difracción de Electrones de

Energía Media (3-5 keV) MEED, espectroscopía Auger y PEEM. La absorción de rayos X se mide en modo integrado (“total electron yield”), conectando la muestra a tierra a través de un picoamperímetro, y midiendo la corriente total a tierra de electrones secundarios emitidos. Esta señal se normaliza a la intensidad total del haz incidente, medida en el espejo de focalización, para eliminar efectos debidos a las variaciones de intensidad del haz en el anillo.

2.1.3. Línea Nanospectroscopy (ELETTRA)

Los experimentos de XMCD-PEEM en nanoestructuras magnéticas sobre sustratos semiconductores autoorganizados fueron realizados en la línea Nanospectroscopy del sincrotrón ELETTRA (Trieste, Italia), que fue diseñada para obtener la más alta densidad de flujo posible en el foco del microscopio a fin de alcanzar una alta resolución espacial y maximizar la eficiencia en la detección (Fig. 2.9(a)). En este sincrotrón se generan electrones en un acelerador lineal y se almacenan en un anillo de 260 m de circunferencia. Para la línea Nanospectroscopy, las condiciones habituales de funcionamiento del sincrotrón, operando en modo multipaquete (“multi bunch”) proporcionan un flujo de 2×10^{13} fotones/s a 150 eV (con una corriente en el anillo de almacenamiento de 200 mA, 2,0 GeV). Un dispositivo de inserción, dos secciones idénticas de un ondulator APPLE II (el mismo tipo descrito para la línea UE56/2 PGM-1 utilizada en BESSY) produce luz polarizada elípticamente (circular a derechas y a izquierdas, así como con posibilidad de polarización lineal horizontal y vertical) en un rango de 50 eV a 1000 eV.

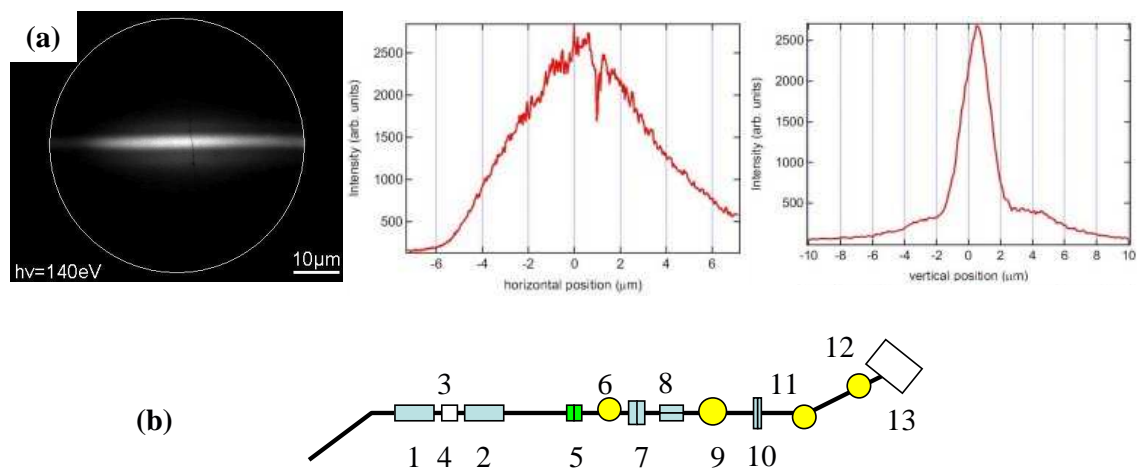


Figura 2.9. (a) Imagen del haz y perfiles del mismo en las direcciones horizontal (perfil central) y vertical (perfil de la derecha). (b) Esquema de la línea Nanospectroscopy (véase la descripción en el texto).

En la Fig. 2.9(b) se muestra un esquema de la línea. La fuente de luz está en el punto

medio (4) entre las dos secciones del ondulator (1-2). A unos diez metros de distancia, la apertura (5) fija la aceptación angular y filtra la radiación no deseada proveniente del ondulator. Un espejo toroidal de enfoque (6) reduce el tamaño de la fuente en un factor 8 en el plano horizontal y un factor 5,3 en el plano vertical. El espejo tiene dos puntos focales diferentes para los ejes horizontal y vertical, que se corresponden con dos rendijas de entrada distintas, una para la focalización horizontal (7) y otra para la vertical (8). La luz atraviesa luego un monocromador (9) que también determina una reducción vertical adicional con un factor 1,7. Después, la rendija de salida (10) y un espejo plano (11) que permite la desviación del haz hacia una sublínea. La óptica de entrada (espejos de enfoque) del tipo Kirkpatrick-Baez consiste en dos espejos cilíndricos deformables (12) (“bendable mirrors”) dispuestos en sendas campanas de UAV, que introducen una reducción de un factor 11,5 en la dirección horizontal y 5 en la vertical. El ángulo de incidencia de la luz sobre la muestra es de 16° , y el tamaño final del haz en la campana (13) sobre la superficie, de $20 \mu\text{m} \times [2 - 5] \mu\text{m}$ (horizontal \times vertical).

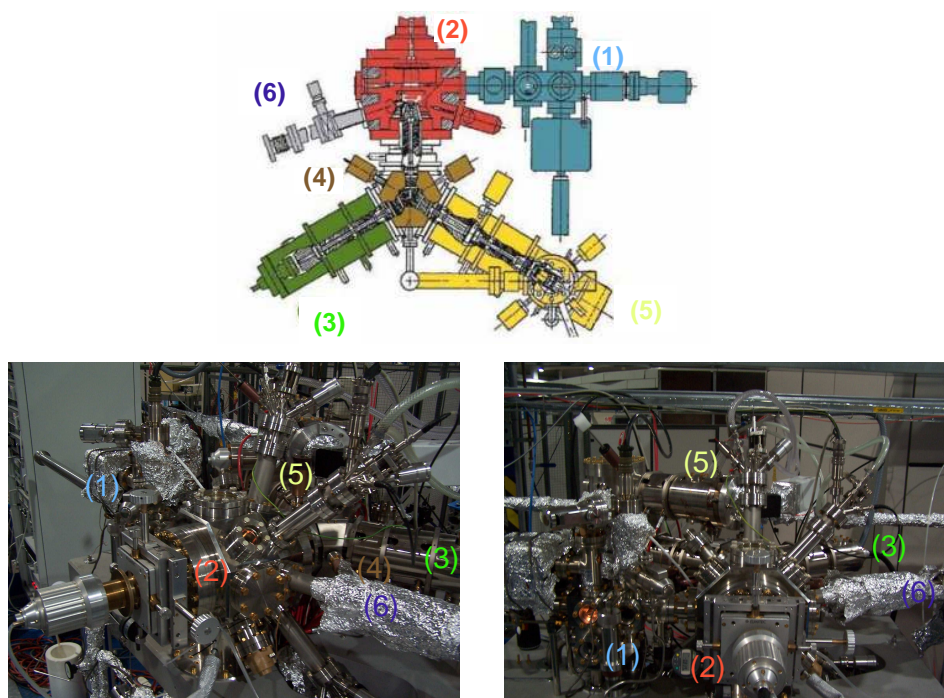


Figura 2.10. Esquema (vista superior) de la campana de UAV conectada a la línea Nanospectroscopy y fotografías lateral y frontal de la campana.

La estación experimental de UAV (Fig. 2.10) posee una campana de preparación (1), que contiene una línea de Ar y un cañón de iones para limpieza de muestras, las cuales se pueden calentar también. Esta cámara actúa como sistema de introducción rápida. La presión base es

de 10^{-6} Pa, y se obtiene con una bomba iónica y una sublimadora de Titanio. La campana principal (2) opera con una presión base de 2×10^{-8} Pa, que se alcanza con una bomba iónica y una turbomolecular. Tiene 6 aperturas auxiliares para evaporadores y otros equipamientos. Además, está conectada al microscopio Elmitec, que puede funcionar en modos LEEM y PEEM. Posee un cañón de electrones (3) para LEEM/LEED compuesto de 4 lentes electrostáticas, que ilumina la muestra, polarizada a -18 kV, con un haz de electrones de un tamaño de unas $80 \mu\text{m}$. Los electrones dispersados por la muestra se separan de los incidentes a su paso a través del separador de haz (4), que actúa como un prisma magnético, y son acelerados hacia las lentes objetivo del microscopio. Allí forman un haz de electrones altamente colimado y entran en la columna de imagen (5) compuesta de cuatro lentes y un analizador de energías hemisférico, que amplifican la señal y la filtran en energías, llegando finalmente a una pantalla detectora con un multiplicador de electrones (tipo “channelplate”); la imagen generada se graba en tiempo real por una cámara CCD. La conexión de la línea a la campana (6), que se usa cuando se actúa en modo PEEM, contiene una red de Molibdeno donde se monitoriza la intensidad del haz de fotones midiendo la corriente de secundarios I_0 , y un fotodiodo para medir la intensidad luminosa. El microscopio proporciona una resolución máxima lateral en modo PEEM de unos 40 nm, con una resolución máxima en energía de 200 meV (en modo micro-XPS), pudiéndose obtener un campo de visión de entre $2,5$ y $10 \mu\text{m}$. En LEEM, la resolución lateral es de unos 15 nm, con un campo de visión de entre $2,5$ y $50 \mu\text{m}$.

2.2. Dispersión de átomos de energía térmica (TEAS)

Denominada TEAS por su acrónimo inglés (“Thermal Energy Atom Scattering”), consiste en la difracción de un haz de átomos neutros de baja energía por la red periódica que forman los átomos de la superficie de un sólido cristalino. Esta técnica no presenta penetración en el sólido, ya que debido a su baja energía ($20 - 100$ meV) el proceso de dispersión tiene lugar a una distancia de unos $3 - 4 \text{ \AA}$ del núcleo de los átomos de la superficie con lo que los efectos de dispersión múltiple son despreciables. Todo esto junto con la baja reactividad química de los átomos incidentes, en nuestro caso helio, favorecen la dispersión elástica, de manera que disponemos de una sonda no destructiva, válida para metales, semiconductores y aislantes, que es solamente sensible a la capa atómica más externa del sólido, la superficie propiamente dicha [7].

El potencial de interacción entre los átomos de helio y la superficie ha sido estudiado con profundidad desde décadas atrás [8], pudiendo ser modelado como un potencial de pared dura.

Viene determinado por una atracción dipolar de tipo van der Waals a largas distancias, y cerca de la superficie por las fuerzas de repulsión de corto alcance debidas al solapamiento de las distribuciones de densidad electrónica. En el plano de la superficie, y en planos paralelos a ella a una distancia z , la densidad electrónica es una función de la posición $R(x, y)$, y refleja información de la periodicidad de la red cristalina. La corrugación electrónica $\zeta(\vec{r})$ es pequeña en el caso de superficies metálicas que presentan una cara compacta, debido a la deslocalización de los electrones de conducción de estos materiales. En este caso, la intensidad de los haces difractados correspondientes a órdenes de difracción $n > 0$ es del orden de 10^4 veces menor que la intensidad del orden $n = 0$, que es el haz reflejado o especular. Debido a que el rango dinámico de nuestro detector es menor de 10^{-4} no podemos detectar los haces difractados de orden $n \neq 0$ en este tipo de superficies, por lo que nos centraremos en el estudio de la evolución de la morfología superficial a través de las variaciones de la intensidad especular.

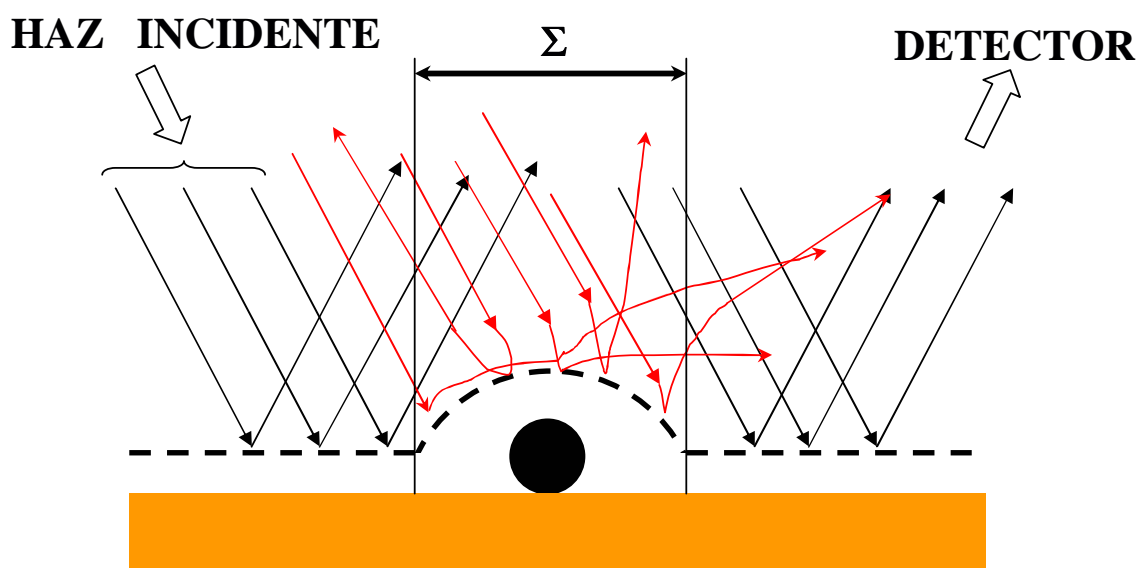


Figura 2.11. Vista esquemática de la dispersión de un haz de helio por un defecto en una superficie plana. La semiesfera rayada corresponde a la sección eficaz Σ de dispersión difusa del helio por el defecto, y las líneas rojas representan a trayectorias de átomos de helio que se dispersan fuera de la dirección especular.

Como se ilustra en la Fig. 2.11, los defectos (adátomos, vacantes, escalones,...) causan distorsiones en la densidad electrónica de la superficie que hacen que los átomos de helio incidentes en su proximidad sean dispersados en una dirección distinta de la especular. El área distorsionada alrededor de un defecto se denomina sección eficaz de dispersión difusa (Σ). El principio básico de nuestras medidas y que le confiere una gran sensibilidad a la técnica de TEAS se basa en el alto valor de Σ para los defectos superficiales típicos: por ejemplo, para una molécula de

CO en Pt(111) la sección eficaz es de unos 123 \AA^2 [9]; para un escalón monoatómico en Cu (100), es del orden de 12 \AA por unidad de longitud paralela al escalón por átomo [10], resultando en unos $30,5 \text{ \AA}^2$ para los escalones en la superficie del cobre. Así, construyendo modelos adecuados que describan la distribución de defectos sobre la superficie, y analizando las variaciones de la intensidad especular podemos obtener información acerca de la morfología de la superficie y su evolución durante el crecimiento.

Teoría cinemática de difracción

Si consideramos la superficie como una sucesión de terrazas planas separadas por escalones de una misma altura h , podemos escribir la función de corrugación $\zeta(\vec{r})$ como

$$\zeta(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} z_j(\vec{r}_j) \quad (2.2)$$

En superficies metálicas compactas, como es el caso del Cu(111), podemos asumir que la densidad electrónica es completamente plana, y hacer la aproximación $z_j(\vec{r}_j) = j \cdot h$ constante para todos los puntos \vec{r}_j que están sobre una misma terraza. Dentro de la aproximación eikonal, la amplitud de dispersión $A(\Delta\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp})$ correspondiente al vector momento $\vec{K}=(\Delta\vec{k}_{\parallel}, \Delta k_z)$ es de la forma

$$A(\Delta\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp}) = \frac{A(\Delta\vec{k}_{\parallel}, \vec{k}_{\perp})}{\Omega} \int_{z.c.} e^{i\Delta k_z \zeta(\vec{r})} e^{i\vec{r}\Delta k_{\parallel}} d\vec{r} \quad (2.3)$$

donde la integral se extiende a la zona de coherencia de área Ω . Entonces, si Θ_j y Θ_{j+1} son los recubrimientos relativos de los niveles j y $j + 1$ respectivamente, las terrazas en el nivel j presentarán un área expuesta $(\Theta_j - \Theta_{j+1})$. Haciendo uso de la aproximación anterior para la corrugación, la intensidad difractada del haz de helio queda

$$I = A(0, \vec{k}_{\perp}) A^*(0, \vec{k}_{\perp}) = I_0 \left| \sum_{j=0}^{\infty} (\Theta_j - \Theta_{j+1}) e^{i\Delta\vec{k}_{\perp} j h} \right|^2 \quad (2.4)$$

siendo I_0 la intensidad reflejada por una superficie ideal sin escalones. En una superficie plana ideal, dentro de la longitud de coherencia (ver el apartado 2.1.1) las ondas dispersadas están en fase, pero en una superficie real la intensidad reflejada depende de la concentración de defectos y de las condiciones de incidencia, que van a determinar la interferencia entre ondas dispersadas desde terrazas adyacentes. Como podemos ver en la Fig. 2.12, aplicando la ley de Bragg las condiciones de interferencia son

$$2 |\vec{k}_i| h \cos \theta_i = n\pi \quad (2.5)$$

donde h es la altura de los escalones, θ_i el ángulo de incidencia medido respecto de la normal, y k_i el momento de la onda incidente. Cuando para cierto θ_i se cumple la igualdad 2.5 siendo el orden de interferencia n un número par, estamos en condiciones de interferencia constructiva, y si se cumple para n impar, estamos en destructiva.

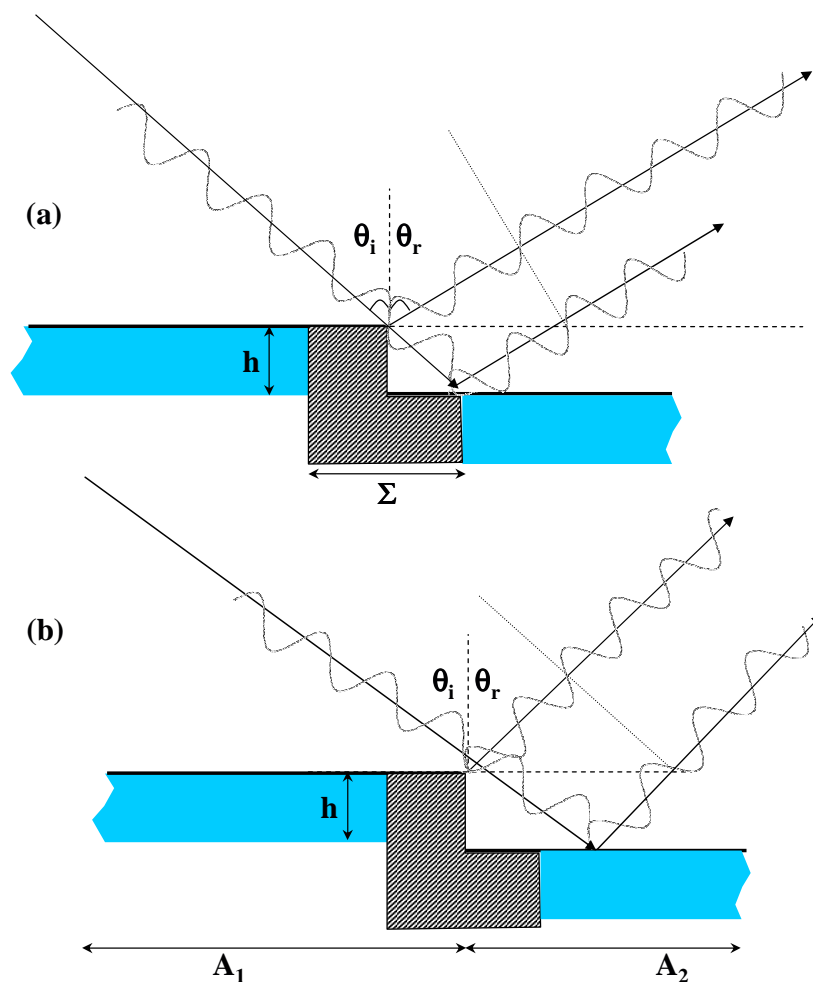


Figura 2.12. Condición de interferencia (a) constructiva, donde la amplitud dispersada por terrazas adyacentes se suma en fase y la intensidad especular es únicamente sensible a la concentración de defectos, y (b) destructiva, en la que las amplitudes se cancelan y la intensidad mide el balance de áreas expuestas en cada nivel atómico.

En el caso de interferencia constructiva, introduciendo la condición (2.5) en (2.4) obtenemos la condición $\Delta k_{\perp} h = 2n\pi$ con $n=0,1,2,\dots$, con lo que la intensidad quedará

$$I = I_0 \left[\sum_{j=0}^{\infty} (\Theta_j - \Theta_{j+1}) \right]^2 \quad (2.6)$$

Dado que la suma de las áreas relativas es siempre la unidad, tenemos que la intensidad es constante $I=I_0$, lo que significa que la intensidad del haz de He será insensible a la distribución de terrazas en la superficie. Pero debido a que junto a los escalones la distribución de densidad electrónica presenta una corrugación anómala, los átomos que inciden dentro del área correspondiente a su sección eficaz de dispersión difusa Σ son dispersados fuera de la dirección especular (Fig. 2.12(a)). Por lo tanto, las pérdidas de intensidad reflejada en condición de interferencia constructiva constituyen una medida de la concentración total de escalones, o de otros defectos, existentes en la superficie.

Para la interferencia destructiva $\Delta k_{\perp} h = (2n + 1)\pi$ con $n = 0, 1, 2, \dots$, con lo que la intensidad quedará

$$I = I_0 \left[\sum_{j=0}^{\infty} (\Theta_j - \Theta_{j+1}) (-1)^j \right]^2 \quad (2.7)$$

En este caso, cada terraza dispersará en oposición de fase con la adyacente. El nivel de intensidad difractada en estas condiciones viene determinado por el balance de áreas expuestas a lo largo de distancias equivalentes al tamaño de la anchura de transferencia.

Crecimiento observado mediante TEAS

El tipo de crecimiento puede ser observado *in-situ* mediante la evolución de la intensidad especular de He durante la deposición de un material sobre una superficie, aprovechando la sensibilidad de TEAS para los defectos morfológicos. De un modo cualitativo, se pueden distinguir varios regímenes (Fig. 2.13):

- **Crecimiento tridimensional.** Debido a la poca movilidad de los átomos entre capas, sobre las islas bidimensionales ya formadas comienzan a nuclear otras, de modo que los niveles superiores se van llenando antes de que se completen los inferiores. La rugosidad superficial aumenta progresivamente y el tamaño promedio de las terrazas disminuye, con lo que la intensidad especular decrece monótonamente, tanto en condiciones de interferencia constructiva como destructiva.
- **Crecimiento capa a capa.** Nuclean islas bidimensionales que crecen lateralmente al aumentar el recubrimiento y coalescen hasta formar una capa atómica completa antes

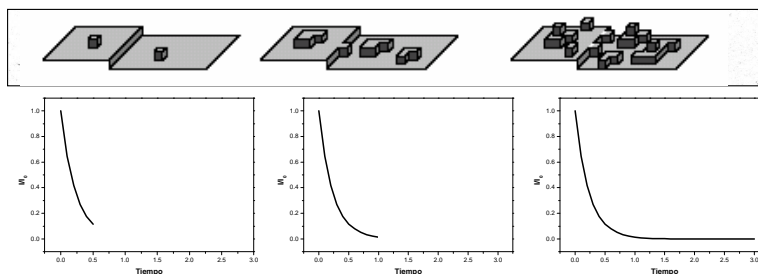
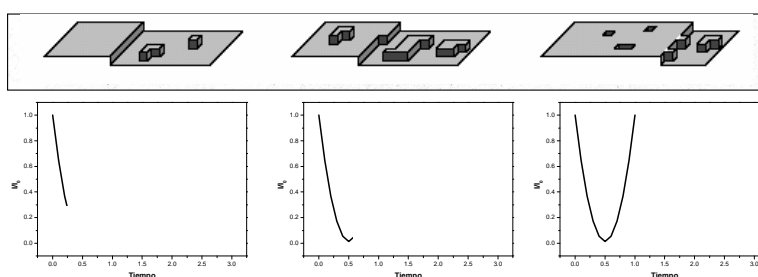
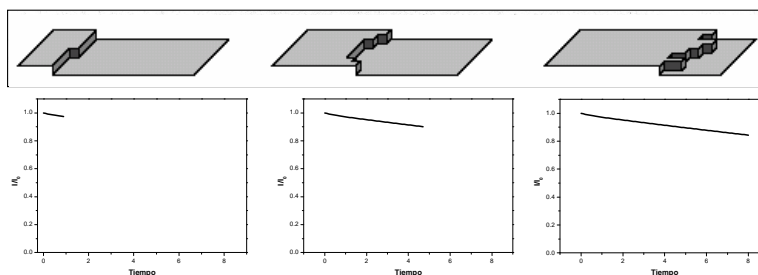
(a) Islas tridimensionales**(b) Capa a capa****(c) Propagación de escalones con rugosidad**

Figura 2.13. Identificación de los modos de crecimiento mediante la evolución de la intensidad especular de helio (en condiciones de interferencia destructiva) y representación esquemática de la evolución de la superficie.

de que el recubrimiento en la capa superior sea apreciable. Los átomos caídos en niveles superiores se difunden fácilmente a través de los escalones para caer a niveles inferiores incompletos. La intensidad oscila periódicamente, presentando un máximo cuando se completa una capa, y un mínimo al recubrimiento intermedio (máxima rugosidad).

- **Crecimiento por propagación de escalones.** Los átomos depositados tienen la movilidad suficiente como para difundirse hasta alcanzar los escalones naturales del sustrato, de modo que la morfología de la superficie prácticamente no cambia, y la intensidad reflejada permanece aproximadamente constante. Si el borde de los escalones va acumulando

rugosidad poco a poco, la longitud de estos aumenta, incrementándose la sección eficaz total difusa y provocando una caída lenta de la intensidad especular.

2.3. Difracción de electrones de baja energía (LEED)

La difracción de una onda se produce como resultado de su interacción con una sucesión periódica de objetos que la dispersan. Así, al incidir una onda plana sobre una red de átomos, estos actuarán como centros reemisores. La fase de las ondas emergentes depende de las condiciones geométricas y el camino recorrido por cada una, dando lugar a efectos de interferencia entre las distintas ondas dispersadas por los sucesivos átomos con la aparición de máximos y mínimos de intensidad en diferentes direcciones del espacio [11]. En un modelo de una dimensión, suponiendo una cadena de átomos separados por una distancia constante a (Fig. 2.14), y una onda plana ψ_0 , de longitud de onda λ , incidente con un ángulo θ_0 , se puede ver que las condiciones de dispersión en fase suceden cuando la diferencia de camino recorrido es un múltiplo entero de la longitud de onda

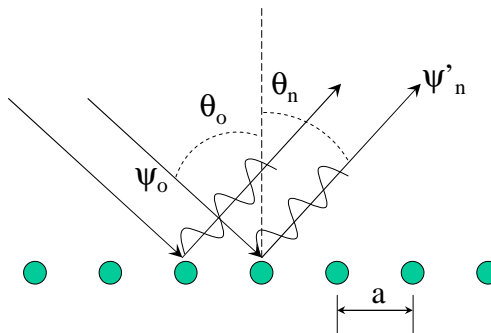


Figura 2.14. Condiciones de interferencia constructiva por una cadena de átomos

$$a \sin \theta_n = n\lambda \quad (2.8)$$

para cualquier n entero, lo que constituye la ley de Bragg. Una consecuencia que se desprende de esta ley es que, tras interactuar con el potencial de periodicidad a , y debido a la invariancia traslacional de éste, el momento paralelo $k_{\parallel} = k \sin \theta$ de la onda sólo puede tomar valores que difieran en múltiplos enteros de un vector del espacio recíproco $G = 2\pi/a$.

Una red bidimensional de átomos formando una superficie, se describe mediante una celda unidad de vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , con un vector normal \vec{u} . El potencial periódico de la red debe ser invariante frente a traslaciones $m\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$ siendo m y l números enteros. De esta forma, si la

función de onda de los electrones salientes es

$$\Psi(r) = \psi(r) \sum C(\vec{k}_{\parallel}) e^{-i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}} \quad (2.9)$$

entonces, de manera análoga al caso unidimensional, el momento paralelo tras la interacción sólo puede valer $\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk}$, siempre que se cumpla que

$$\vec{g}_{hk} \cdot (m\vec{a}_1 + l\vec{a}_2) = 2\pi n \quad (2.10)$$

Los vectores que satisfacen esta ecuación son

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* \quad (2.11)$$

y las relaciones (2.10) y (2.11) definen los vectores de la red recíproca \vec{a}_1^* y \vec{a}_2^* que tienen la forma

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{u} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{u} \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.12)$$

En el caso de electrones con energías entre 100 y 1000 eV, la longitud de onda de de Broglie λ

$$\lambda = 2\pi\hbar / \sqrt{2m_e E} \quad (2.13)$$

está entre 0,5 y 1 Å, que es del orden de las distancias interatómicas en un sólido. Es por ello que los electrones de estas energías pueden servir como sondas para determinar la estructura de un sólido cristalino. Esto constituye la base fundamental de la técnica de Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED, “Low Energy Electron Diffraction”). Además, la longitud de penetración depende de la energía, y para los valores típicos que se usan en LEED es de 5–10 Å, lo que corresponde a entre 2 y 5 capas atómicas, proporcionando una elevada sensibilidad superficial. Como hemos visto, existe una correspondencia directa entre el patrón de difracción y la red recíproca, de la cual se puede derivar información acerca de la red cristalina en el espacio real. También es posible obtener información a partir de la medida de la intensidad de los haces difractados en función de la energía (curvas *I-V*, Fig. 2.15). La longitud de onda de los electrones cambia con la energía (ec. 2.13), y con ella las condiciones de interferencia entre átomos. Así, las disposiciones de los máximos y mínimos reflejan las distancias interatómicas, lo cual nos informa acerca de la cristalografía y estructura de la celda unidad.

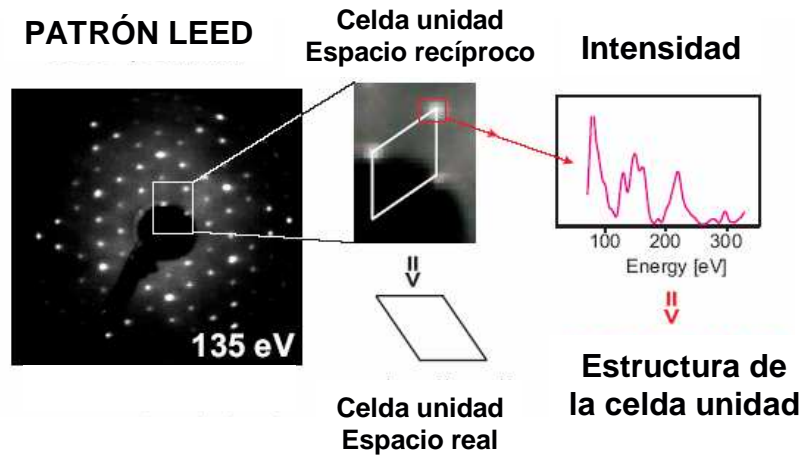


Figura 2.15. Esquema de medidas LEED. A partir de la celda unidad del espacio recíproco se puede obtener la simetría de la celda unidad en el espacio real; y a partir de la variación de la intensidad de los haces difractados en función de la energía, las posiciones atómicas.

2.4. Efecto Kerr Magneto Óptico de Superficie (MOKE)

2.4.1. Origen del efecto Kerr. Descripción clásica

El efecto Kerr magneto-óptico consiste en la rotación de la polarización de la luz reflejada por un medio magnético [12]; se denomina efecto Faraday cuando nos referimos a la luz transmitida a través del medio. Clásicamente se puede entender el origen de estos efectos magneto-ópticos en función del movimiento de los electrones del sólido según el campo eléctrico y magnético aplicados [13, 14]. Cuando un haz de luz se propaga a través de un medio, el campo eléctrico \vec{E} de la onda electromagnética genera un movimiento de los electrones que viene descrito por la ecuación clásica

$$m\ddot{\vec{r}} + b\dot{\vec{r}} + k\vec{r} = -e\vec{E}_0e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

donde b es un coeficiente de amortiguamiento y $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$ es la frecuencia natural del electrón. Al substituir $\vec{r} = \vec{r}_0e^{i\omega k}$ obtenemos ecuaciones para las componentes x e y .

En ausencia de un campo magnético externo aplicado, un campo eléctrico con sólo una componente x dirigirá los electrones hacia la dirección X (análogamente para la componente y). Si la luz es circularmente polarizada, el campo eléctrico de la componente levógira inducirá a los electrones a un movimiento circular hacia la izquierda, mientras que la componente dextrógira producirá el efecto contrario. Estos movimientos circulares tendrán en ambos casos el mismo

radio, siendo la amplitud del momento dipolar eléctrico $-e\vec{r}_0$ una función lineal de \vec{E}_0 ; los coeficientes de esta amplitud son los elementos del tensor de polarizabilidad κ . Tenemos entonces que para un conjunto de N electrones oscilando en este campo eléctrico dichos coeficientes son

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma)^2} \quad (2.15)$$

No hay por tanto diferencia en las constantes dieléctricas para las ondas electromagnéticas circularmente polarizadas a derechas y a izquierdas, y no habría efecto Faraday ni Kerr. Si ahora aplicamos un campo magnético externo en la dirección de propagación de la onda electromagnética, habrá adicionalmente una fuerza de Lorentz actuando sobre cada electrón

$$m\ddot{\vec{r}} + b\dot{\vec{r}} + k\vec{r} = -e\vec{E}_0 e^{j\omega t} - e\mu_0 \dot{\vec{r}} \times \vec{H} \quad (2.16)$$

Llamando $\gamma = b/m$ y $\omega_L = e\mu_0 H/2m$ la polarizabilidad queda como

$$\chi_{\pm} = \chi_{xx} \pm j\chi_{xy} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma) \pm 2\omega\omega_L}{(\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma)^2 - 4\omega^2\omega_L^2} \quad (2.17)$$

correspondiendo el signo (+) a la polarización a derechas y el (-) a la polarización a izquierdas. El efecto del campo magnético consiste en cambiar la frecuencia de vibración de ω a $\omega \pm \omega_L$ según la dirección de polarización (o visto de otro modo, la fuerza de Lorentz cambia el sentido según la polarización sea a derechas o a izquierdas, hacia el centro disminuyendo el radio de giro de la trayectoria circular para la luz polarizada a izquierdas, y hacia afuera aumentando el radio de giro para luz circularmente polarizada a derechas), y al cambiar dicha frecuencia cambia el índice de refracción. Por lo tanto es el campo magnético aplicado el que da lugar al efecto magneto-óptico.

2.4.2. Origen del efecto Kerr. Descripción cuántica

Desde la descripción clásica no es posible deducir por qué los materiales ferromagnéticos tienen una rotación Kerr mucho mayor que los no ferromagnéticos. En principio se supuso la existencia de un campo magnético efectivo en los ferromagnéticos, cuyo orden de magnitud debía de ser del orden del que Weiss había propuesto en su teoría de campo medio; la naturaleza de este campo se puso de manifiesto cuando se desarrolló una teoría cuántica, explicándolo Heisenberg en términos de la interacción de canje que tiende a alinear los espines individuales. Pero esta interacción no es suficiente para explicar el efecto Faraday. Hulme en 1932 señaló a la interacción espín-órbita como responsable de la gran magnitud del efecto Faraday en los

ferromagnéticos. El acoplamiento espín-órbita $-(\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{s}$ es el resultado de la interacción del espín \vec{s} del electron con el campo magnético que el electrón siente cuando se mueve con momento \vec{p} a través del campo eléctrico $-\vec{\nabla}V$ dentro de un medio, y acopla el momento magnético del electrón con su movimiento conectando así las propiedades magnéticas y las ópticas; se puede interpretar como un potencial vector efectivo $\vec{s} \times \vec{\nabla}V$ del campo magnético que actúa sobre el movimiento del electrón. Hulme calculó los dos índices de refracción, usando el modelo de Heisenberg y las relaciones de dispersión de Kramers, en base a los autovalores del operador momento dipolar usando las autofunciones propias del sistema, pero despreció el cambio en la función de onda debido a la interacción espín-órbita, cambio que es el responsable de la diferencia en los índices de refracción. Argyres [15] usando teoría de perturbaciones derivó completamente las expresiones de la rotación Faraday con la conductividad y la polarizabilidad del material, obteniendo que las constantes Faraday y Kerr son proporcionales a la imanación neta de la muestra.

Descripción macroscópica. Componentes magneto-ópticas

El efecto Kerr magneto-óptico se divide en tres categorías de acuerdo con la geometría de la magnetización en relación con el plano de incidencia de la luz y con el plano de la superficie. Para calcular las componentes del campo eléctrico de la onda electromagnética reflejada en función de la incidente como $E_r = \hat{R}E_i$ usamos la matriz de Fresnel \hat{R}

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix}$$

siendo el coeficiente de reflexión r_{kj} el cociente entre el campo eléctrico incidente polarizado j y el reflejado k (subíndices que son p , si está polarizado en el plano de incidencia, o s si está polarizado perpendicular al plano de incidencia (Fig. 2.17).

El cálculo de los coeficientes de reflexión en el efecto Kerr se basa (así como en el efecto Faraday el cálculo de los modos de propagación a través del medio) en la aplicación de las ecuaciones de Maxwell y de las condiciones de contorno en la superficie del medio que refleja la onda electromagnética:

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.18)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\epsilon_0 \kappa \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.19)$$

donde μ/μ_0 se tomó como 1 y $\kappa = 1 + \chi$ siendo χ el tensor polarizabilidad relacionado con la

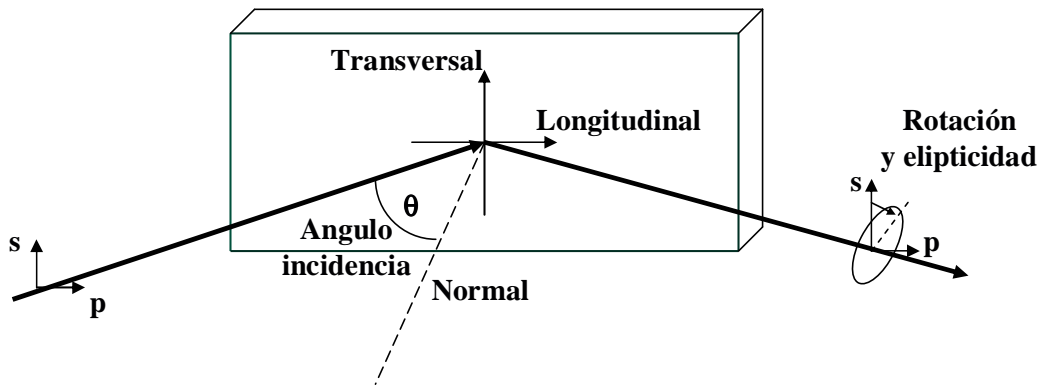


Figura 2.16. Esquema del efecto Kerr y de las componentes magneto-ópticas.

conductividad eléctrica σ como $\chi = -(j/\omega) \sigma$, cantidades que dependen del campo magnético aplicado y del estado magnético, y su carácter tensorial es el que da lugar a los efectos magneto-ópticos. \vec{k} es complejo en un medio absorbente, y si suponemos una onda plana propagándose en un medio, puede ser expresado como $\vec{k} = \vec{k}_1 + j\vec{k}_2$, donde \vec{k}_1 y \vec{k}_2 son vectores reales. En el caso de que \vec{k}_1 y \vec{k}_2 no sean paralelos (es decir, que la normal al frente de ondas y la normal al plano de intensidad constante no sean paralelas), la onda es inhomogénea. Consideremos la onda plana propagándose a través de un medio, esto es,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad \vec{H} = \vec{H}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.20)$$

que introduciéndola en las ecuaciones de Maxwell nos da la ecuación

$$\{n^2 \mathbf{1} - \vec{k} \vec{k} - \kappa\} \cdot \vec{E}_0 = 0 \quad n = k/k_0 = [k \cdot k]^{1/2}/k_0 \quad (2.21)$$

siendo k_0 el vector de ondas de la onda electromagnética en el vacío. La ecuación (2.21) tiene solución no trivial sólo si el determinante de los coeficientes es cero, condición que nos da el índice de refracción n , que dependerá de la dirección de la parte real e imaginaria de \vec{k} . Como hemos dicho, los efectos magneto-ópticos dependen de κ , y para un ejemplo sencillo si introducimos dicho tensor, en concreto, para un cristal cúbico con un campo magnético aplicado a lo largo del eje Z ,

$$\kappa = \begin{pmatrix} \kappa_1 & \kappa_2 & 0 \\ -\kappa_2 & \kappa_1 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_1 \end{pmatrix}$$

el determinante secular de la ecuación 2.21 nos da

$$n^4\{\kappa_1 + (\kappa_3 - \kappa_1) \cos^2 \theta'\} - n^2\{\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_1\kappa_3\} - (\kappa_1^2 + \kappa_2^2 - \kappa_1\kappa_3) \cos^2 \theta' + \kappa_3(\kappa_1^2 + \kappa_2^2) = 0 \quad (2.22)$$

donde $\cos \theta' = k_z/k = k_z/nk_0$. κ_2 es una función impar de la magnetización M y κ_1 y κ_3 son funciones pares de M . Las soluciones de esta ecuación para el caso de una onda homogénea propagándose en la dirección de \vec{M} son

$$n_{\pm}^2 = \kappa_1 \pm j\kappa_2 \quad (2.23)$$

Definimos la rotación Kerr ϕ_k y la elipticidad (cociente entre el eje menor y el eje mayor de la elipse) ϵ_k como

$$\phi_k = -\Im\left\{\frac{n_+ - n_-}{n_+ n_- - 1}\right\} \quad \epsilon_k = -\Re\left\{\frac{n_+ - n_-}{n_+ n_- - 1}\right\} \quad (2.24)$$

Si nos quedamos sólo con términos de primer orden en M tenemos que $\kappa_1 \approx \kappa_3 \approx n_0$, el índice de refracción, y $|\kappa_2| \ll \kappa_3$.

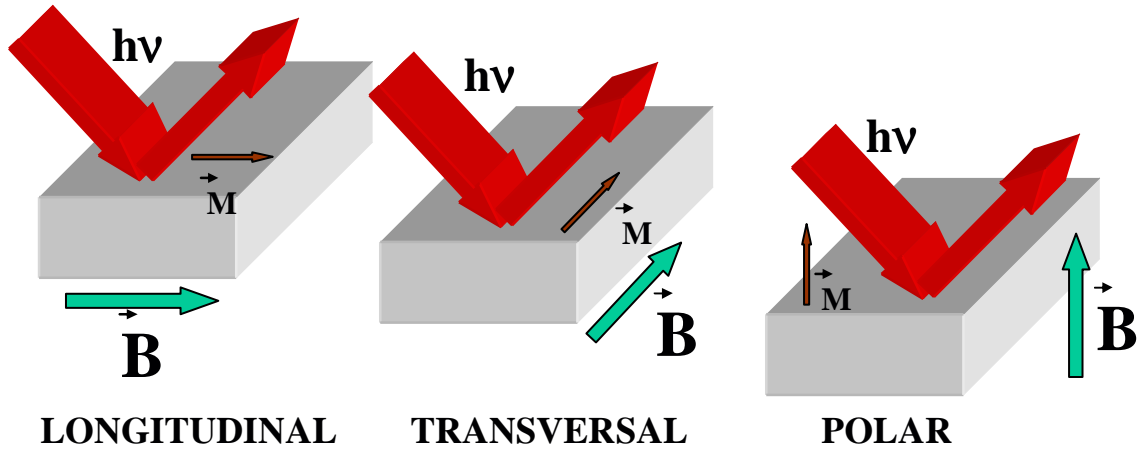


Figura 2.17. Distintas configuraciones de medida del efecto Kerr: (a) Longitudinal, si el campo magnético es aplicado en el plano de incidencia del haz de luz y paralelo a él. (b) Transversal, si el campo se aplica en el plano perpendicular al de incidencia. (c) Polar, cuando se aplica en el plano de incidencia pero perpendicular a la superficie.

1. **Efecto Kerr polar.** En este caso \vec{M} es paralelo a la normal \hat{n} de la superficie. Llamando $\gamma = \cos \theta$ (θ es el ángulo de incidencia) y a partir de la ley de Fresnel $\gamma' = \{1 - \sin^2 \theta / n_0^2\}^{1/2}$,

entonces los elementos de la matriz de coeficientes de Fresnel son

$$r_{pp} = \frac{n_0\gamma - \gamma'}{n_0\gamma + \gamma'} \quad r_{ss} = \frac{\gamma - n_0\gamma'}{\gamma + n_0\gamma'} \quad (2.25)$$

$$r_{sp} = r_{ps} = \frac{\kappa_2/n_0}{(\gamma + n_0\gamma')(n_0\gamma + \gamma')} \quad (2.26)$$

2. **Efecto Kerr longitudinal.** Llamando $\gamma = \sin\theta$, $\beta = \cos\theta$, $\beta' = \{1 - \sin^2\theta/n_0^2\}^{1/2}$, entonces los elementos de la matriz de coeficientes de Fresnel son

$$r_{pp} = \frac{n_0\beta - \beta'}{n_0\beta + \beta'} \quad r_{ss} = \frac{\beta - n_0\beta'}{\beta + n_0\beta'} \quad (2.27)$$

$$r_{sp} = r_{ps} = \frac{\gamma\beta\kappa_2/n_0^2}{\beta'(\beta + n_0\beta')(n_0\beta + \beta')} \quad (2.28)$$

Estos coeficientes describen una rotación de la polarización debido a la presencia de los términos no diagonales de la matriz de coeficientes de Fresnel r_{ps} y r_{sp} .

3. **Efecto Kerr transversal.** Llamando $\gamma = \sin\theta$, $\beta = \cos\theta$, $\beta' = \{1 - \sin^2\theta/n_0^2\}^{1/2}$, entonces los elementos de la matriz de coeficientes de Fresnel son

$$r_{pp} = \left(\frac{n_0\beta - \beta'}{n_0\beta + \beta'} \right) \left(1 + \frac{\kappa_2 \sin(2\theta)}{n_0^2(n_0^2 \cos^2\theta - 1) + \sin^2\theta} \right) \quad r_{ss} = \frac{\beta - n_0\beta'}{\beta + n_0\beta'} \quad (2.29)$$

$$r_{sp} = r_{ps} = 0 \quad (2.30)$$

Como podemos ver para el efecto Kerr transversal no hay rotación, solamente el coeficiente r_{pp} depende de la magnetización a través de κ_2 , es decir, habrá un cambio en la intensidad dependiendo de la magnetización.

2.5. Microscopía de fuerzas atómica y magnética (AFM / MFM)

Las microscopías de sonda de barrido (SPM, "Scanning Probe Microscopy"), entre las que se encuentran los Microscopios de Efecto Túnel (STM) y los de Fuerzas Atómica (AFM), Magnética (MFM) y Eléctrica (EFM) entre otros, consisten en explorar una superficie mediante una punta se mueve muy cercana a ella o tocándola. En el caso de los STM, la detección de la corriente de electrones que atraviesan por efecto túnel la barrera de vacío entre superficie y punta nos permite determinar la topografía de la muestra manteniendo constante esa corriente mediante un sistema de retroalimentación; para ello es necesario que la muestra sea conductora.

En las Microscopías de Fuerzas lo que se detecta es la interacción (ya sea de Fricción, Magnética, Eléctrica,...) que se ejerce entre la superficie y la punta cercana a ella, con lo que se tiene la ventaja de que la muestra puede ser también aislante o semiconductor.

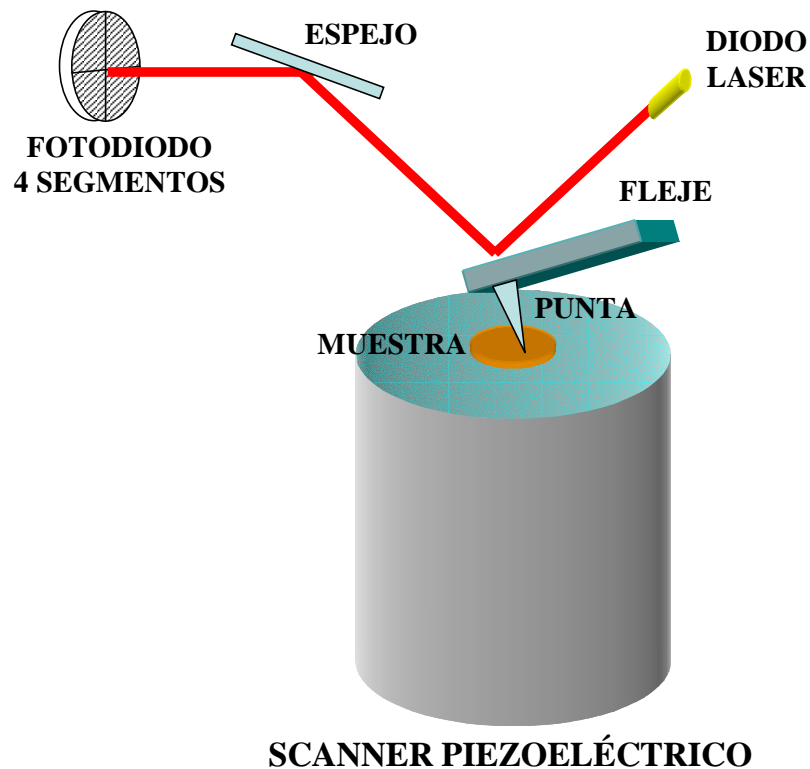


Figura 2.18. Esquema del funcionamiento de un Microscopio de Fuerza Atómica.

Los microscopios de Fuerzas consisten en una punta (la sonda), de un tamaño de varias micras de longitud, crecida en el extremo libre de un fleje o soporte micrométrico en forma de palanca (“cantilever”). Éste actúa como un muelle (débil) de constante elástica k conocida, que obedece la Ley de Hooke, $F = -kz$, siendo F la fuerza que actúa sobre la punta y z el desplazamiento del extremo libre del mismo. Por lo tanto es posible medir la fuerza que actúa sobre la sonda midiendo el desplazamiento z de dicho extremo. Este desplazamiento u oscilación se detecta ópticamente, mediante un láser focalizado en el extremo de la palanca justo sobre la punta. La reflexión del láser incide sobre un fotodiodo de cuatro células; las deflexiones del haz revelan los desplazamientos de la punta, y nos permiten trazar un mapa tridimensional de las variaciones morfológicas de la superficie. El barrido se consigue situando la muestra sobre un soporte acoplado a un piezoeléctrico que la desplaza rápidamente en la dirección x en uno y

otro sentido avanzando a la vez lentamente en la dirección y mientras la punta se mantiene fija.

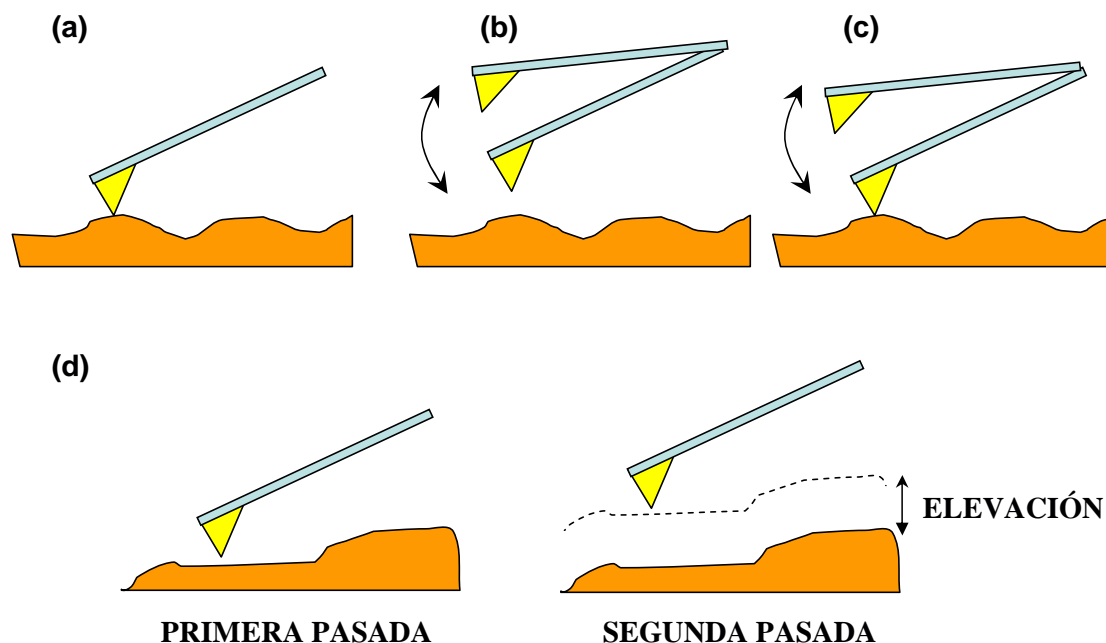


Figura 2.19. Diferentes modo de medida en AFM (a) Modo de contacto. (b) Modo de no contacto. (c) Modo pulsante. (d) Modo elevado en MFM.

Existen varios modos de medida diferentes. En el de contacto –Fig. 2.19(a)–, la punta se desplaza tocando la superficie; las deflexiones del brazo de palanca que se producen cuando aquélla encuentra un obstáculo, una variación en la topografía de la muestra o un cambio en la fuerza de interacción entre punta y muestra, se detectan a través de la desviación de la reflexión del láser sobre el fotodiodo. La limitación de este modo de medida viene dada por los posibles daños a que puede dar lugar el contacto punta-muestra. En el modo de no contacto –Fig. 2.19(b)– la palanca se fuerza a oscilar con una frecuencia cercana a la de resonancia, de modo que la punta en el punto más bajo de la oscilación no llegue a tocar la superficie. Las fuerzas atractivas de van der Waals provocan alteraciones en la oscilación que reflejan la topografía de la muestra. El modo pulsante (“tapping mode”, Fig. 2.19(c)) es una mezcla de los anteriores: similar al de no contacto, el cantilever se fuerza a oscilar pero la punta llega a tocar ligeramente la superficie al final de la oscilación. De esta manera, la señal proveniente de las deflexiones es más intensa, como en el modo de contacto, pero sin llegar a dañar a la superficie.

Utilizando una punta recubierta de un material magnético, es posible detectar la fuerza debida al campo magnético parásito de la muestra (“stray field”). Esta técnica se conoce como Microscopía de Fuerza Magnética (MFM, “Magnetic Force Microscopy”). El modo de medida

en este caso se denomina elevado (“lift mode”, Fig. 2.19(d)). En la dirección rápida de barrido se hace una pasada de la punta detectando la topografía superficial. A continuación se eleva la punta distanciándola de la superficie, y midiendo al barrer las variaciones en la frecuencia de oscilación debidas a la presencia adicional de la fuerza magnética, de largo alcance, sobre la punta. De ese modo se trata de minimizar la influencia de la topografía del sustrato y poder separarla de la información magnética. Cuando la magnetización de la muestra es paralela al plano de la superficie, forma 90° con la de la punta y la fuerza ejercida entre ambas es nula, de modo que sólo seremos sensibles a las paredes de dominio, en donde las líneas de campo se extienden al exterior de la superficie.

El microscopio usado en este trabajo fue un Nanoscope III Multimode AFM de Digital Instruments. Tiene un módulo de barrido cilíndrico con un rango lateral (en X e Y) de $100 \mu\text{m}$ y vertical de $5 \mu\text{m}$. Todas las imágenes de topografía fueron tomadas en modo pulsante con una resolución de 512×512 pixels. Se utilizaron puntas Olympus de dos clases: nitruro de silicio, con un ángulo de apertura de 18° y un radio de 10-20 nm, y ultrafinas de carbono de alta densidad (HDC) con un ángulo de apertura $\varphi < 4^\circ$ y un radio $r < 5$ nm.

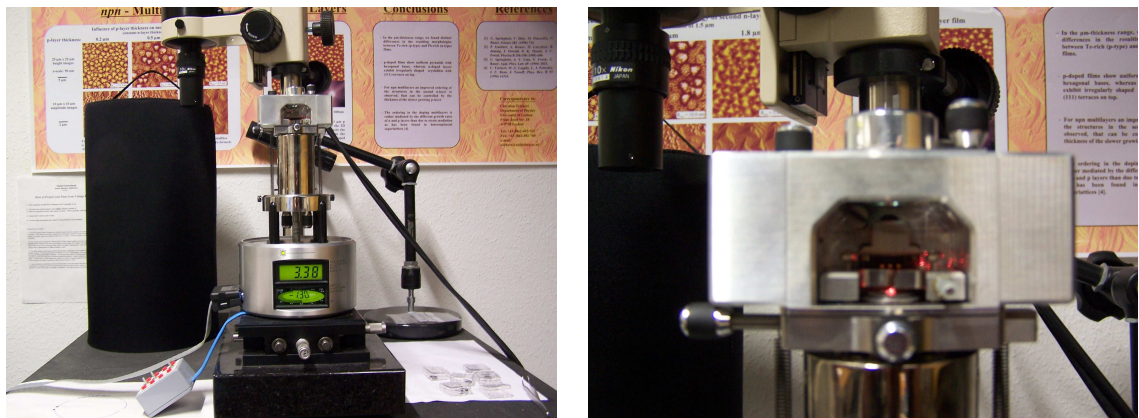


Figura 2.20. Microscopio de Fuerza Atómico Nanoscope III, de Digital Instruments

2.6. Dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD)

El dicroísmo circular magnético de rayos X (“X Ray Magnetic Circular Dichroism”, XMCD) consiste en la diferente absorción de la radiación polarizada circularmente en sentido dextrógiro o levógiro, dependiendo de la diferencia de densidad de estados de espín de las bandas desocupadas del sólido. Este efecto fue propuesto teóricamente por Erskine y Stern [16], y observado

por primera vez en el borde de absorción K del hierro por Schütz [17]. El uso de radiación sincrotrón de alta intensidad junto al elevado dicroísmo de los metales de transición en los bordes de absorción $L_{2,3}$ ha convertido al XMCD en una técnica determinante para estudiar la estructura magnética de sistemas de tamaño nanométrico que contienen pequeñas concentraciones de material magnético con diferentes contribuciones a la magnetización total [18, 20].

El dicroísmo circular magnético proporciona una sensibilidad superficial grande debido a la limitada profundidad de escape de los electrones, del orden de 10 MC, y nos permite estudiar películas magnéticas delgadas epitaxiales. Combinando este efecto con una técnica como la microscopía de fotoemisión que nos permite medir localmente la corriente de electrones emitidos con suficiente resolución lateral, es posible observar la estructura de dominios magnéticos de la superficie del material.

2.6.1. XMCD en metales de transición

Debido a la especificidad de los niveles energéticos de cada especie atómica, la absorción de rayos X es una técnica con alta selectividad química. La Fig. 2.21 ofrece una descripción básica de un espectro de absorción de rayos X (XAS “X-Ray Absorption Spectroscopy”) para los bordes de absorción $L_{2,3}$ de un metal de transición. La figura Fig. 2.21(a) muestra esquemáticamente la ocupación de los niveles $2p$ desdoblados por la interacción espín-órbita. La absorción de rayos X da lugar a la excitación de los electrones, y viene determinada por la densidad de estados profundos ocupados y por la densidad de estados de valencia vacíos $g(E)$ sobre el nivel de Fermi, como se representa en la Fig. 2.21(b); en $g(E)$ la contribución de los estados de carácter s y p muestra una dependencia plana con la energía mientras que los estados d aparecen como un pico muy localizado al nivel de Fermi E_F . Un espectro de absorción viene determinado por la convolución de ambas densidades de estados, Fig. 2.21(c). Aparecen dos picos agudos correspondientes a las transiciones $2p \rightarrow 3d$, mientras que los estados vacíos s, p aparecen como un fondo tipo escalón. Como las transiciones son características de cada material, es posible determinar la composición química de una cierta región del sustrato barriendo en energías en esa cierta área de la muestra, como aparece en la Fig. 2.21(d), en la que se representa la absorción en función de la energía para dos polarizaciones distintas.

Cuando usamos rayos X circularmente polarizados, una descripción simple del proceso de absorción es el modelo de un electrón: si sintonizamos la energía del fotón incidente $\hbar\omega$ con un borde de absorción, los electrones correspondientes son excitados a un estado desocupado. Los metales de transición tienen sólo parcialmente ocupados los estados $3d$ y existe pues una alta densidad de estados vacíos, por lo que se observan picos intensos en los bordes de absorción

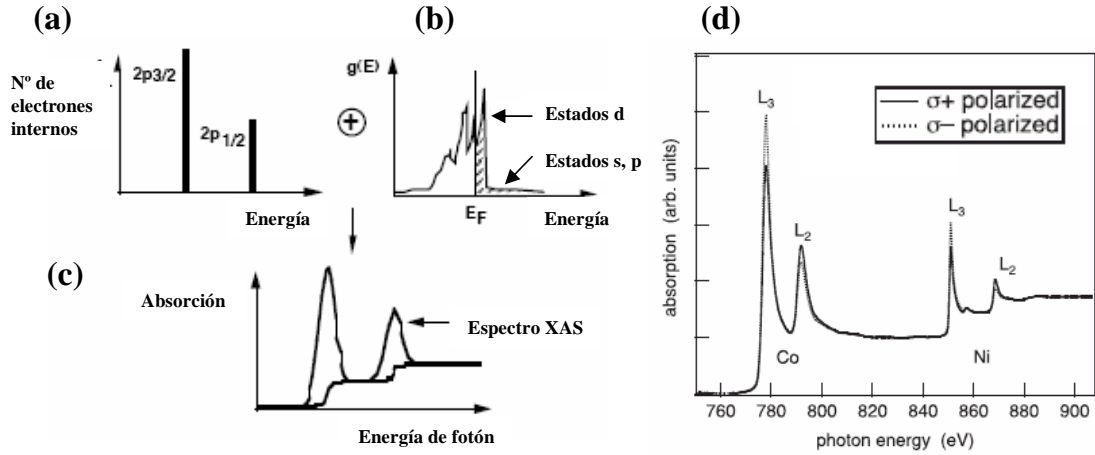


Figura 2.21. Explicación esquemática de espectroscopía XAS y selectividad química: (a) Densidad de estados de los niveles internos. (b) Densidad de estados de valencia. (c) Espectro de XAS determinado por la convolución de (a) y (b) señalándose la contribución tipo escalón de los estados s,p de la banda de valencia. (d) Selectividad química de XAS dependiendo de la energía de fotón incidente y de su polarización.

$L_{2,3}$ (transiciones desde los estados $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, que corresponden al nivel $2p$ desdoblado unos 10 eV debido al acoplamiento espín-órbita). De acuerdo con la regla de oro de Fermi, la probabilidad de transición por unidad de tiempo desde un estado ligado a un estado del continuo es [21]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k | \hat{P} | c \rangle|^2 \rho_f(\hbar\omega - E_c) \quad (2.31)$$

donde $|\langle k | \hat{P} | c \rangle|$ es el elemento de matriz del operador dipolar \hat{P} entre el estado interno $|c\rangle$ y el de valencia $\langle k|$, ρ_f es la densidad de estados de valencia de energía E sobre el nivel de Fermi (E_F), y E_c la energía del nivel interno. En la aproximación dipolar eléctrica (y aparecen transiciones dipolares eléctricas $E1$ cuando hay absorción de rayos X) el operador $\hat{P} = \vec{k} \times \vec{\xi}$, siendo \vec{k} el momento del fotoelectrón y $\vec{\xi}$ el vector polarización o helicidad de la onda electromagnética, es impar y actúa sólo sobre la parte radial de la función de onda. Las reglas de selección dipolares [21] nos dicen que sólo son posibles las transiciones entre estados que tienen paridad opuesta y difieren en momento angular orbital en una unidad $\Delta l = \pm 1$ (por lo que en principio puede haber contribuciones correspondientes a las transiciones $p \rightarrow d$ y $p \rightarrow s$, pero en el caso de metales de transición el canal $p \rightarrow d$ es mucho más intenso), pero con $\Delta s = 0$, lo que quiere decir que están prohibidas aquellas transiciones en las que cambie el espín. En un material no magnético la densidad de estados de espín $g^s(E)$ sobre E_F es igual para ambas

componentes, con lo que la suma de las transiciones de los bordes de absorción será proporcional al número total de estados d vacíos. En un ferromagnético, la interacción de canje introduce un desdoblamiento entre las dos componentes de espín, haciendo que haya más estados accesibles de espín minoritario $|\downarrow\rangle$ por encima de E_F que mayoritario $|\uparrow\rangle$. La magnetización M por átomo se define como la diferencia en la densidad de estados ocupados de espín $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$

$$M = \mu_B \int_{-\infty}^{E_F} [g^\uparrow(E) - g^\downarrow(E)] dE \quad (2.32)$$

Inciendiendo con luz circularmente polarizada dextrógira o levógira, se excitan preferentemente electrones con cada una de las componentes de espín, respectivamente, debido a las reglas de selección. La diferencia de la intensidad de las transiciones en ambas medidas será proporcional al número de estados vacíos de la capa d , esto es, al momento magnético por átomo. La probabilidad de transición de un fotoelectrón con espín minoritario $|\downarrow\rangle$ será mayor que para el mayoritario $|\uparrow\rangle$ porque existen más estados vacíos disponibles por encima de E_F , lo que hace que la banda de valencia actúe como un detector de espín. Así, la intensidad I de las transiciones dependerá de la helicidad de la luz $\vec{\xi}$ y del estado de la magnetización \vec{M} , $I = I(\vec{\xi}, \vec{M})$.

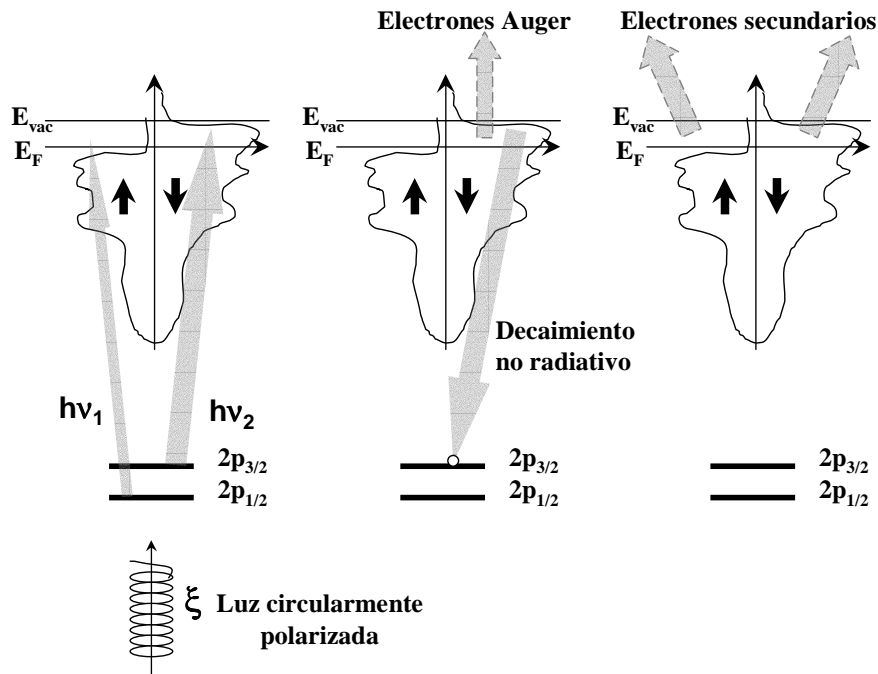


Figura 2.22. Modelo de tres etapas: (a) Excitación de electrones y generación de huecos en las capas internas en un proceso de absorción. (b) Desexcitación vía emisión de electrones Auger; (c) emisión de electrones secundarios en cascada producidos por los electrones Auger.

Un modelo de tres etapas describe el proceso completo de una medida de dicroísmo circular magnético:

En la primera etapa –Fig. 2.22(a)– excitamos los electrones mediante la radiación polarizada. En la segunda –Fig. 2.22(b)–, los electrones excitados decaen al estado inicial vía emisión de electrones Auger. El número de electrones Auger emitidos será proporcional al de los excitados. Con una discriminación adecuada en energías la medida de esta señal nos da información no sólo del carácter magnético, sino también de la composición química, y con una sensibilidad superficial muy alta debido al corto recorrido libre medio de los electrones Auger. En la tercera etapa –Fig. 2.22(c)– estos últimos generan una cascada de secundarios cuya intensidad es proporcional a la absorción [22]. Esta corriente (“total yield”) es la que se mide en la microscopía de fotoemisión, y las diferencias en la intensidad de esta emisión de electrones revelan la distinta absorción. Debido a la limitada profundidad de escape de los electrones λ_e , la dependencia de la intensidad total I con el espesor d de material viene dada por

$$I = I_o(1 - e^{-d/\lambda_e}) \quad (2.33)$$

La magnitud del efecto dicroico se cuantifica mediante el parámetro de asimetría A

$$A = \frac{I(\xi^+) - I(\xi^-)}{I(\xi^+) + I(\xi^-)} \quad (2.34)$$

que se define como la diferencia en un mismo borde de absorción de intensidades medidas con diferentes helicidades normalizadas a la suma de intensidades. Según esta definición, la asimetría cambia de signo pero no de magnitud al invertir la helicidad.

A partir de la asimetría es posible calcular los momentos magnéticos orbital y de espín por átomo mediante las reglas de suma [23, 24], según las cuales usando la intensidad integrada ΔL_3 y ΔL_2 de los bordes de absorción (el área bajo la curva de cada uno de los picos), podemos calcular los valores esperados $\langle L_z \rangle$ y $\langle S_z \rangle$ a través de:

$$2(\Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2}) = -\frac{C}{\mu_B} M_L \quad (2.35)$$

$$3(\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}) = -\frac{C}{\mu_B} \left(M_S - \frac{7\mu_B}{\hbar} \langle T_z \rangle \right) \quad (2.36)$$

donde $C = A_t \hbar / n \mu_B$ es una constante que depende del material (siendo A_t la suma promediada de las intensidades de las líneas de absorción L_3 y L_2 y n el número de huecos en la capa d en el estado fundamental); $M_L = -\langle L_z \rangle \mu_B / \hbar$ es el momento magnético orbital; $M_S = -2\langle S_z \rangle \mu_B / \hbar$, el momento magnético de espín a lo largo de la dirección de magnetización de la

muestra y $\langle T_z \rangle$, el valor esperado del momento magnético dipolar intraatómico a lo largo de la dirección de magnetización [25, 26]. En los metales de transición $3d$ la interacción espín-órbita es más pequeña que la de intercambio y que el campo cristalino, y puede despreciarse en $\langle T_z \rangle$, quedando relacionado este término principalmente con contribuciones cuadrupolares [27], que al promediar en varias direcciones hacen que $\langle T_z \rangle$ sea nulo. De este modo al saturar completamente la magnetización de la muestra en una dirección obtenemos la regla de suma para el momento de espín

$$3(\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2}) = -\frac{C}{\mu_B} M_S \quad (2.37)$$

Como ejemplo, en la Fig. 2.23 podemos ver los espectros de absorción para el Co en dos casos distintos, con la correspondiente diferencia o asimetría [28].

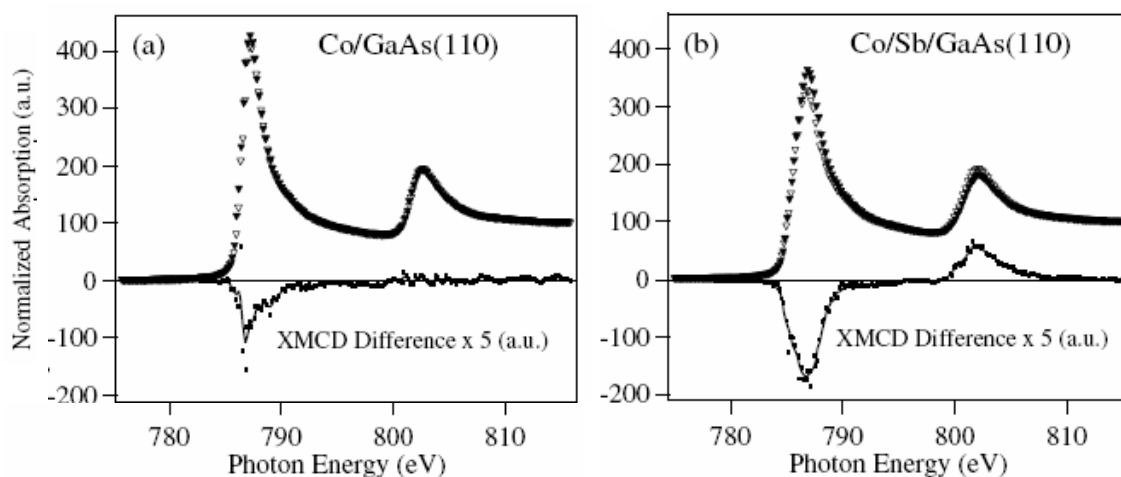


Figura 2.23. Espectros de absorción para ambas helicidades de fotón en las líneas L_3 y L_2 del Co crecido sobre (a) GaAs(110) y (b) la misma superficie cubierta previamente por Sb. Debajo de los espectros se absorción está dibujada la asimetría correspondiente. (Tomado de la Ref. [28].)

2.7. Microscopías basadas en electrones

2.7.1. Microscopía de fotoemisión de electrones (PEEM)

El proceso de fotoemisión consiste en la emisión de electrones (“fotoelectrones”) al excitar con luz monocromática los átomos de un sólido. Los comienzos de esta técnica se encuentran en los experimentos de Hertz y la teoría del efecto fotoeléctrico de Einstein [29]. Cuando

un electrón absorbe un fotón incidente de energía $h\nu$ puede abandonar el sólido siempre que su energía final sea mayor que el correspondiente nivel de vacío. La energía cinética E_K del electrón emitido será

$$E_K = h\nu - |E_B| - \phi \quad (2.38)$$

donde E_B es la energía de ligadura $E = E_F - E_i$, siendo E_F la energía de Fermi y E_i la energía del estado inicial. En los experimentos de fotoemisión el análisis de los electrones emitidos se hace normalmente en función de la energía cinética, del ángulo de emisión, del espín, etc. [30]. Pero también se puede sacar partido del estudio de la distribución espacial sobre la superficie de la intensidad $I(E, \vec{k})$ de los electrones emitidos. Ésta puede variar de un punto a otro debido a diferencias en la composición química, topografía, geometría, estructura, propiedades magnéticas, etc. y esas diferencias pueden aprovecharse para generar “contraste” y obtener imágenes de la superficie. Existen dos aproximaciones en la medida con resolución lateral de los electrones emitidos: en primer lugar, las técnicas de barrido, en las que mediante un haz de fotones colimado se observa el contraste secuencialmente de punto a punto; es una técnica lenta y está limitada por la considerable dificultad de enfocar el haz de fotones en un detector de suficientemente baja apertura, lo que limita la resolución espacial. Por otra parte, en las técnicas de microscopía de emisión, se recolecta mediante lentes electrostáticas (de un modo similar a lo que la microscopía óptica hace con fotones mediante lentes) de una sola vez en un detector bidimensional toda una columna de electrones, pudiéndose obtener una imagen con información no solamente de microscopía sino también espectroscópica. Esta última aproximación es la de la Microscopía de Fotoemisión de Electrones o PEEM (“Photo-Emission Electron Microscopy”).

El contraste puede definirse como la variación de la intensidad $I(\vec{E}, \vec{k}, x, y)$ en una imagen en diferentes puntos (x, y) de la superficie. Los mecanismos que dan origen al contraste pueden ser topográficos, de función de trabajo, químicos y magnéticos. Estos mecanismos llamados primarios son consecuencia directa del cambio de valor a lo largo de la superficie del elemento de matriz del operador dipolar, cambio que puede ser consecuencia de la variación local de la función de trabajo o de la estructura electrónica, o a variaciones del campo eléctrico del fotón incidente.

- Contraste topográfico: Aparece debido a la iluminación de la superficie a ángulos pequeños. Los bordes de estructuras geométricas o los lados de montículos orientados hacia los fotones aparecen como brillantes en la imagen de PEEM, mientras que las caras opuestas aparecen oscuras. También puede aparecer contraste debido a efectos de interferencia de los fotones incidentes o de los electrones emitidos; por ejemplo, pueden

aparecer franjas de interferencia en los bordes de estructuras geométricas cuando la luz reflejada interfiere con los fotones incidentes. El llamado contraste de interfase aparece en capas delgadas de material depositadas sobre una superficie, cuando para espesores de la película que igualan o son múltiplos de la longitud de onda incidente dentro del material, la onda reflejada en la superficie sufre interferencia constructiva con la reflejada en la interfase, apareciendo franjas de interferencia. Este mecanismo se usa principalmente en LEEM (“Low Energy Electron Microscopy”) para producir contraste a través de escalones monoatómicos.

- Contraste de función de trabajo: El valor de ϕ depende de la composición química del material, aunque sin información adicional tan sólo proporciona una caracterización cualitativa, no permitiendo una identificación unívoca de los componentes presentes en la superficie. También se ve afectada por la orientación cristalográfica de las caras; un policristal, por ejemplo, presentará distintas intensidades de brillo para granos cristalinos con diferente orientación. Otras características topográficas pueden influir asimismo; por ejemplo, debido a la redistribución de carga en los escalones atómicos se forma un momento dipolar que reduce la función de trabajo localmente, apareciendo en PEEM una emisión mayor, con lo que las agrupaciones de escalones se muestran como líneas brillantes sobre un fondo suave.

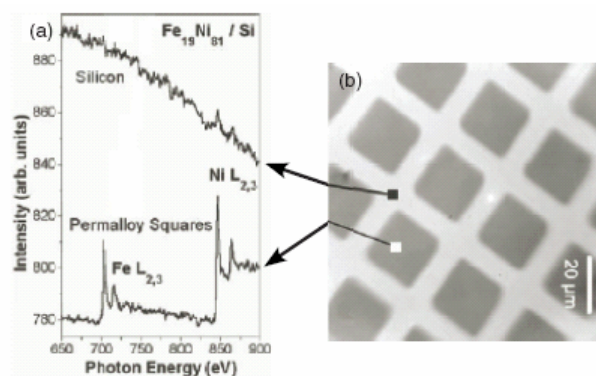


Figura 2.24. Ejemplo de micro-espectroscopía XAS de una superficie de Permalloy microestructurada: (a) Espectro local en las líneas de absorción del Si, Fe y Ni tomados en las áreas señaladas en: (b) Imagen adquirida con la energía de fotón sintonizada al borde de absorción L_3 del Fe [20].

- Contraste químico: Se puede obtener sensibilidad química utilizando Absorción de Rayos X (sección 2.6.1) combinada con la resolución lateral que proporciona la microscopía. Sintonizando una energía de fotón determinada excitamos electrones de un nivel interno

a otro por encima de E_F para un elemento determinado; si este material no está uniformemente distribuido por la superficie la absorción será alta (baja) en regiones donde esté presente (ausente), lo cual se reflejará en áreas brillantes (oscuras) (Fig. 2.24). La correspondencia entre las intensidades de absorción y de electrones emitidos por la muestra proviene del mecanismo de desexcitación electrónica del sistema, que para las energías involucradas (rayos X blandos) es principalmente no radiativo, a través de emisión de electrones Auger, cuyo número total es proporcional a la señal de absorción; al atravesar el sólido estos electrones producen una cascada de secundarios que llevan información también sobre la composición química. El proceso es similar al modelo de tres pasos descrito en la Fig. 2.22 para XMCD. La así llamada micro-espectroscopía XAS es una técnica adecuada para investigar películas delgadas e interfaces enterradas bajo la superficie, dada la profundidad de escape de los electrones secundarios.

- Contraste magnético: Basado en los efectos de dicroísmo, controlando la helicidad de los fotones es posible tomar imágenes de absorción XAS con diferentes polarizaciones de la luz. Como hemos visto en la sección 2.6.1, la absorción de rayos X circularmente polarizados depende del alineamiento entre la magnetización y la polarización de los rayos X. Si tenemos una muestra estructurada en dominios, la corriente de electrones secundarios emitida en cada uno de ellos es una medida de la absorción, contiene información acerca de la proyección local de la magnetización sobre la dirección de polarización de la luz [31], y puede ser utilizada para formar una imagen. Imágenes tomadas con helicidades diferentes se pueden restar para obtener la asimetría magnética en distintas zonas de la superficie.

2.7.2. Microscopía de electrones de baja energía (LEEM)

Esta técnica suele utilizarse junto con la de fotoelectrones (PEEM) por razones instrumentales, ya que ambas utilizan un mismo sistema para la formación de la imagen, difiriendo sólo en la fuente de excitación. En este caso el haz de electrones procedente de un cañón es enfocado por las lentes objetivo e inciden perpendicularmente sobre la superficie de la muestra con baja energía cinética, controlada por medio de un voltaje de retardo (“start voltage”) que se aplica a la muestra. Cuando ésta es cristalina, los electrones interactúan con el potencial periódico de la red y son difractados. Los electrones retrodispersados elásticamente se aceleran de nuevo en la lente objetivo hacia la columna imagen. Las lentes del microscopio pueden transferir al detector tanto el plano imagen como el focal, con lo que se puede visualizar la imagen de la superficie o su patrón de difracción (LEED). Existen distintos métodos para observar la superficie

con LEEM, como el método de campo oscuro o la microscopía de electrones reflejados (MEM, “Mirror Electron Microscopy”).

Si en una imagen de LEED en vez de observar el haz especular se selecciona un haz de orden superior y se observa el plano focal, se obtiene lo que se llama una imagen de campo oscuro de la superficie: todas las áreas que contribuyen a la formación de dicho haz distinto del especular aparecen brillantes y el resto, oscuras. Esta técnica de campo oscuro se usa para obtener resoluciones laterales de pocas decenas de nm. Otro método relacionado con éste es el de contraste de interferencia, en el cual terrazas que están a distinta altura introducen una diferencia de fase en las ondas dispersadas que da lugar a efectos de interferencia, permitiendo observar los escalones de la superficie.

En la microscopía de electrones reflejados o especulares, MEM, la muestra es iluminada como en el modo LEEM, pero el potencial al que está polarizada es negativo respecto al filamento del cañón de electrones. Entonces los electrones son reflejados, justo delante de la muestra, por el potencial de la superficie. El contraste es debido a las variaciones del potencial causadas por diferencias de composición química o variaciones en la topografía de la superficie, con lo que es posible estudiar muestras no cristalinas.

Bibliografía

- [1] J. J. de Miguel, J. Camarero, R. Miranda: *Studies of surface diffusion and growth on Cu(111) by means of thermal energy atom scattering*, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), pp. 6155-6172.
- [2] J. Ibañez: *Estudio por dispersión de átomos neutros de los primeros estadios de la interacción gas-metal: CO y Co₂ sobre Ni(100)*. Tesis Doctora. Universidad Autónoma de Madrid, MADRID 1982.
- [3] G. Comsa: *Coherence length and/or transfer width?*, Surf. Sci. **81** (1979), pp. 57-68.
- [4] K. Heinz: *LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination*, Rep. Prog. Phys. **58** (1995), pp. 637-704.
- [5] P. Auger: *Sur l'effet photoélectrique composé*, J. Phys. Radium, **6** (1925), pp. 205-208.
- [6] L. E. Davis et al.: *Handbook of Auger Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, 2nd edition 1976.
- [7] B. Poelsema, G. Comsa: *Scattering of thermal energy atoms from disordered surfaces*, Springer Tracts in Modern Physics Vol.115, Springer-Verlag (1989).
- [8] N. Cabrera, V. Celli, F. O. Goodman, R. Manson: *Scattering of atoms by solid surfaces. I*, Surf. Sci. **19** (1970), pp. 67-92.
- [9] B. Poelsema, S. T. de Zwart, G. Comsa: *Scattering cross section of low-coverage CO on Pt(111) for thermal He and H₂ Beams*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), pp. 578-581; B. Poelsema, S. T. de Zwart, G. Comsa: *Erratum: Scattering cross section of low-coverage CO on Pt(111) for thermal He and H₂ Beams*, Phys. Rev. Lett. **51** (1983), pp. 522.

- [10] A. Sánchez Grueso: *Estructura y dinámica de capas epitáxicas bidimensionales*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 1989.
- [11] L. J. Clarke: *Surface crystallography. An introduction to low energy electron diffraction*. John Wiley & Sons (1985).
- [12] J. Kerr: *On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*, *Phyl. Mag.* **5(3)** (1877), pp. 321-343; *On reflection of polarized light from the equatorial surface of a magnet*, *Phyl. Mag.* **5(5)** (1878), pp. 161-177.
- [13] Z. Q. Qiu, S. D. Bader: *Surface magneto-optic Kerr effect*, *Rev. Sci. Instr.* **71**,(3) (2000), pp. 1243-1255.
- [14] M. J. Freiser: *A survey of magneto-optic effect*, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-4**,(2) (1968), pp. 152-161.
- [15] P. N. Argyres: *Theory of Faraday and Kerr effects in ferromagnetics*, *Phys. Rev.* **97**(2) (1955), pp. 334-345.
- [16] J. L. Erskine, E. A. Stern: *Calculation of the $M_{2,3}$ magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*, *Phys. Rev. B* **12** (1975), pp. 5016-5024.
- [17] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik: *Absorption of circularly polarized x rays in iron*, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), pp. 737-740.
- [18] J. Stöhr, R. Nakajima: *Magnetic properties of transition metal multilayers studied with X-Ray magnetic circular dichroism spectroscopy*, *IBM J. Res. Devel.* **42** (1998), pp. 73-88.
- [19] S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, A. Fontaine: *Time-resolved X-Ray magnetic circular dichroism. A selective probe of magnetization dynamics at nanoseconds timescale*, in *Spin dynamics in confined magnetic structures II*, eds. B. Hillebrands and K. Ounadjela. *Topics in Applied Physics* **87**, 155-185, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2003.
- [20] C. M. Schneider, G. Schönhense: *Investigating surface magnetism by means of photoexcitation electron emission microscopy*, *Rep. Prog. Phys.* **65** (2002), pp. R1785-R1839.
- [21] B. H. Bransden, C. J. Joachain: *Physics of atoms and molecules*, Longman, London 1980.
- [22] R. Nakajima, J. Stöhr, Y. U. Idzerda: *Electron-yield saturation in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni*, *Phys. Rev. B* **59** (1999), pp. 6421-6429.

- [23] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan: *X-Ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), pp. 1943-1946; B. T. Thole, G. van der Laan: *Sum rules for magnetic dichroism in rare earth 4f photoemission*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), pp. 2499-2502.
- [24] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang: *X-Ray circular dichroism and local magnetic fields*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), pp. 694-697.
- [25] M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. van Schilfgaarde, L. C. Duda, D. C. Mancini, N. Wassdahl, R. Nakajima: *Induced spin polarization in Cu spacer layers in Co/Cu multilayers*, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), pp. 1112-1115.
- [26] G. A. Held, M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. Parkin, B. D. Hermsmeier, M. van Schilfgaarde, R. Nakajima: *X-Ray magnetic circular dichroism study of the induced spin polarization of Cu in Co/Cu and Fe/Cu multilayers*, Z. Phys. B **100** (1996), pp. 335-341.
- [27] J. Stöhr, H. König: *Determination of spin and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-Ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), pp. 3748-3751.
- [28] M. Izquierdo, M. E. Dávila, J. Avila, H. Ascolani, C. M. Teodorescu, M. G. Martin, N. Franco, J. Chrost, A. Arranz, M. C. Asensio: *Epitaxy and magnetic properties of surfactant-mediated growth of bcc cobalt*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005), 187601.
- [29] C. Sánchez del Río: *Física Cuántica*, Eudema, Madrid 1991.
- [30] J. Lobo: *Estructura electrónica y vibracional de sistemas de baja dimensionalidad*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid 2004.
- [31] W. Kuch: *Layer-resolved microscopy of magnetic domains in multilayered systems*, Appl. Phys. A **76** (2003), pp. 665-671.

Capítulo 3

Nanoestructuras magnéticas en sustratos semiconductores autoorganizados

El hecho de la aparición de un orden espontáneo no es extraño en la Naturaleza, tanto a nivel microscópico como macroscópico. En contraste con la laboriosidad que implica la formación de estructuras nanométricas mediante técnicas de litografía, la aparición de estructuras que se autoorganizan o autoensamblan por sí solas de manera regular representa un método de producción potencialmente revolucionario por su alta capacidad y bajo coste. Con las actuales técnicas de microscopía es posible estudiar estos fenómenos a escalas nanométricas, y tratar de sacar partido de los fenómenos de autoorganización para su uso en dispositivos tecnológicos. En particular, el campo de los dispositivos de almacenamiento magnético de datos necesita de un conjunto ordenado de partículas magnéticas sobre una superficie. La autoorganización nos facilita la fabricación de esos conjuntos, de manera que al depositar un material magnético sobre una superficie se disponga espontáneamente en forma de partículas con un cierto orden. Nuestra aproximación consiste en usar un patrón ordenado sobre el que depositar el material magnético de modo que se formen partículas con remanencia a temperatura ambiente y ordenadas según la morfología del sustrato, el cual consistirá en general en aleaciones de silicio germanio, un sistema por otra parte de gran interés tecnológico que ha sido ampliamente investigado por la industria de los semiconductores debido a su posible utilidad en aplicaciones electrónicas. La posibilidad de integrar las nanopartículas magnéticas sobre los mismos sustratos utilizados por

la industria microelectrónica, y empleando similares técnicas de fabricación, confiere un interés suplementario a estos estudios.

3.1. Sustratos autoorganizados de aleación silicio germanio

Los sustratos utilizados en este trabajo han sido crecidos por los Drs. E. Kaspers y K. Lyutovich, en el Instituto de Tecnología de Semiconductores de la Universidad de Stuttgart (Alemania) [1, 2]. Como base para crecer las aleaciones de SiGe se utiliza un monocristal de silicio de orientación (100). Este sustrato es la base de la industria de la microelectrónica, por lo que se han dedicado muchos esfuerzos hacia la consecución de superficies de Si(100) con cualidades adecuadas para la fabricación de componentes electrónicos, consiguiéndose además obleas de silicio monocristalino de gran tamaño (300 mm de diámetro) y de muy baja rugosidad (menos de 0,1 nm en $10 \mu\text{m}^2$). Aun así, nunca se obtienen superficies completamente planas, debido a que siempre existe una pequeña diferencia entre la dirección real de corte y la nominal del cristal, apareciendo conjuntos de escalones en la misma orientación y equiespaciados. La distancia entre escalones puede ser controlada mediante el ángulo de corte polar θ (o de “miscut”), mientras que su dirección viene definida por el ángulo de corte acimutal ϕ relativo a las direcciones cristalográficas atómicas. Aunque la rugosidad superficial de la oblea sea baja, los procesos de limpieza para eliminar el óxido nativo que contiene el silicio pueden dar lugar a defectos, por lo que ya en vacío se deposita una capa base de silicio de 100 nm a una temperatura de 600 °C para suavizar en lo posible los defectos superficiales.

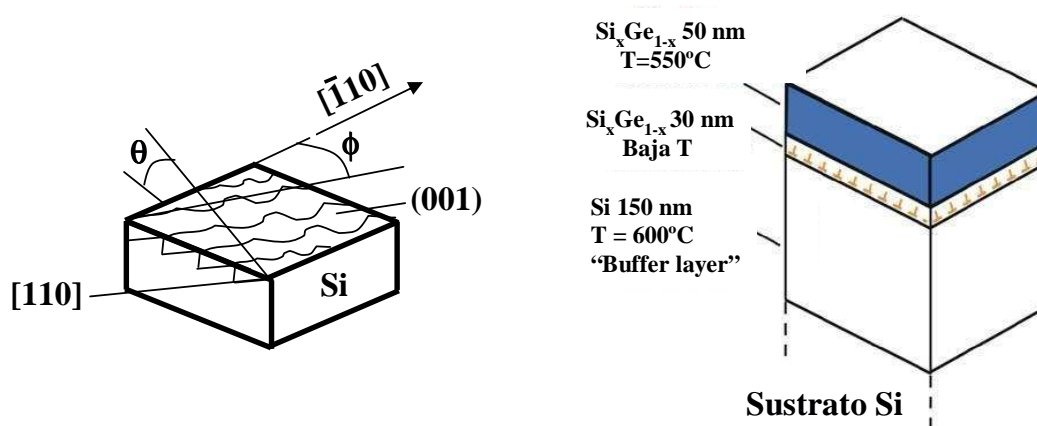


Figura 3.1. (a) Esquema del sustrato de silicio indicando los ángulos de corte polar y acimutal. (b) Distintas etapas durante el proceso de crecimiento de la aleación de silicio-germanio. Los valores de los parámetros (espesores, temperatura) son representativos para varias aleaciones.

Después de crecer esta capa de silicio se evaporan simultáneamente silicio y germanio, a ritmos de $\sim 0,1$ nm/s para formar una aleación superficial. Experimentalmente la deposición se hace en dos etapas [2]: una a baja temperatura (BT, 150-200 °C) y otra a alta (AT, 550 °C) (Fig. 3.1). La primera puede estar acompañada del bombardeo con iones de Si^+ de 1 keV (IAMBE, “Ion Assisted Molecular Beam Epitaxy”), que provocan defectos en el sustrato dando lugar a la formación de dislocaciones que, como veremos luego, pueden facilitar la aparición de patrones ordenados de islas de SiGe.

3.1.1. Morfología de las aleaciones superficiales $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(100)$

El silicio y el germanio presentan la misma estructura cristalina, una red de diamante, con parámetros de red de 3,57 Å y 3,57 Å respectivamente, que dan una diferencia relativa de un 4,05 %. El crecimiento del germanio en el silicio es de tipo Stranski-Krastanov: las primeras capas de material crecen pseudomórficamente con el sustrato para luego comenzar a formar islas tridimensionales de forma anisotrópica en una dirección privilegiada (Fig. 3.2) [3]. Al tener un parámetro de red mayor que el del silicio, las capas de germanio que crecen pseudomórficamente sufren una compresión, acumulándose energía elástica hasta que se produce la relajación estructural, que va acompañada de cambios morfológicos y tiene lugar en varias etapas, dependiendo de diversos parámetros. Un proceso análogo se observa cuando en vez de germanio puro se crece una aleación de silicio y germanio [4]. Describiremos brevemente estas etapas:

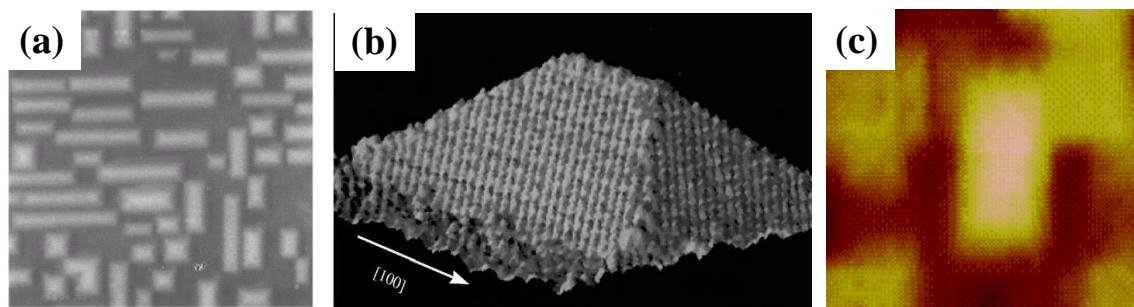


Figura 3.2. (a) Imagen de microscopía de efecto túnel (STM) de tamaño 2500×2500 Å² de las islas tridimensionales de Ge sobre Si(100), con base rectangular y dirección preferencial de crecimiento $\langle 100 \rangle$. (b) Representación en perspectiva tridimensional de una imagen STM (40×40 nm², altura 28 Å) de una pirámide de Ge sobre una superficie de Si(100). (c) Imagen de AFM (250×250 nm²) del sustrato us812b. (Imágenes de STM tomadas de la ref. [3]).

- La primera etapa de la relajación de la tensión consiste en la aparición de una reconstrucción $(2 \times n)$ –Fig. 3.3(a)– [4, 5], donde el orden n de la

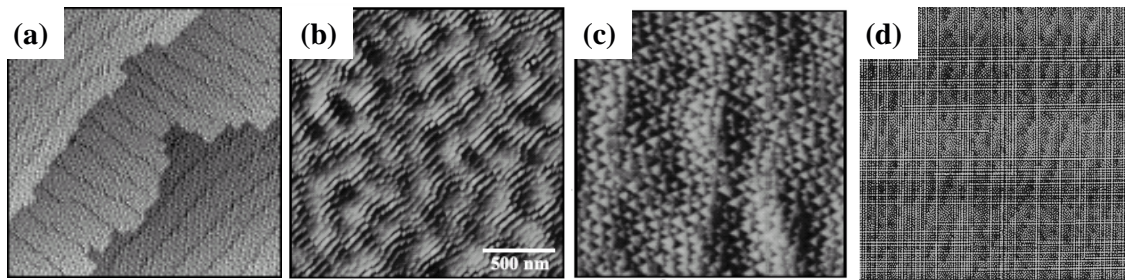


Figura 3.3. Etapas en la formación de una red ordenada de islas en aleaciones de SiGe vistas con AFM: (a) Reconstrucción ($2 \times n$) apreciándose la “missing row” de dímeros. (b) Aparición de ondulaciones. (c) Formación de islas. (d) Aparición de una red ordenada de dislocaciones (Tomado de las Refs. [2, 7]).

reconstrucción (con valores medios entre $n = 13$ y $n = 7$) depende del grosor de la película crecida y de la concentración de germanio en la aleación: durante el crecimiento, a partir de ciertos espesores existe segregación del germanio hacia la superficie, proceso que disminuye la tensión haciendo que la capa superior varíe su constante de red y simultáneamente se inserte un defecto en la red en forma de dímero, dando como resultado distintos valores de n [6].

- La segunda etapa consiste en la agrupación de los escalones del sustrato. Debido a las imprecisiones en el corte, todos los sustratos son en alguna medida vecinales. Al depositar las aleaciones en condiciones de propagación de escalones (“step flow”), dependiendo de la desviación del ángulo de corte de la superficie (“miscut”), se puede reproducir la morfología del sustrato para ángulos muy pequeños, o a ángulos mayores inducir que se redistribuyan los escalones durante el crecimiento, disponiéndose agrupados paralelamente formando ondulaciones (“ripples”) –Fig. 3.3(b)–, y que dependiendo del ángulo de corte estas ondulaciones presenten una separación mayor o menor [7].
- Formación de islas tridimensionales. En el crecimiento de Ge sobre Si(100), después de tres monocapas pseudomórficas aparecen islas tridimensionales coherentes con el sustrato y que tienen una forma característica de prisma piramidal de base rectangular (similar a una cabaña), con facetas $\{105\}$ que forman un ángulo de $11,3^\circ$ con el plano (100) [3]. La forma rectangular de la base se debe a la orientación preferencial de la isla en las direcciones principales del sustrato ($[100]$, $[010]$) [8,9]. En la base de las islas los átomos están sometidos a tensión, mientras que en la cúspide de la pirámide están relajados con parámetro de red del germanio [4]. Ese mismo tipo de islas se encuentra para las películas de aleación $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (Fig. 3.3(c)). Las agrupaciones de escalones formadas previamente

dictan el alineamiento de las islas en una dirección determinada [4].

- Existe una anchura crítica h_c para la película de aleación $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ por encima de la cual los mecanismos de relajación elásticos anteriores no son suficientes, y comienza la aparición de dislocaciones. Esta anchura crítica depende de la concentración x de Ge, siendo teóricamente de 1 nm para Ge puro, y de unos 100 nm para $x = 0,05$, aunque experimentalmente se encuentra que puede llegar a ser un orden de magnitud mayor debido a limitaciones cinéticas. Cuando la densidad de defectos es suficientemente alta, se forma una red regular de dislocaciones –Fig. 3.3(d)– que actúan como centros de nucleación preferencial, dando lugar a la formación de un patrón ordenado de islas [2].

Por tanto, es posible obtener con el crecimiento de aleaciones de silicio-germanio sobre un sustrato de Si(100) una sucesión de islas tridimensionales piramidales de tamaño nanométrico que se autoorganicen o dispongan en la superficie siguiendo un patrón geométrico que viene determinado por diferentes parámetros: el ángulo de corte del sustrato, el ángulo acimutal, la concentración de germanio en la aleación, espesores de las películas crecidas, temperaturas durante las dos etapas del crecimiento, bombardeo con iones durante la etapa BT del crecimiento. Dichos parámetros pueden variarse, dando lugar a distintos efectos y morfologías durante la relajación de la tensión acumulada. Estas características pueden ser “sintonizadas” escogiendo adecuadamente los parámetros durante el crecimiento, y permiten modificar casi a voluntad la morfología final de la superficie.

En este trabajo se ha dispuesto de diferentes muestras crecidas variando uno o varios de estos parámetros, y que presentan por tanto diversos patrones morfológicos de la superficie caracterizados en cada caso mediante AFM (Fig. 3.4). Podemos distinguir dos tipos de sustratos, los ordenados, que siguen una distribución regular y ordenada de islas, y los desordenados, variando en cada uno de ellos tanto la forma de las islas como el tamaño y densidad de las mismas. Dicha forma puede ser piramidal de base rectangular (sustrato us567), o truncada (us812). En el caso de que la estructura piramidal no se haya desarrollado por completo podemos tener una forma de pirámide escalonada (us808), similar a las mayas.

3.1.2. Crecimiento de Co sobre sustratos autoorganizados de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Una vez caracterizado morfológicamente el sustrato autoorganizado que vamos a usar, procedemos a la evaporación de Co sobre él con la intención de formar nanopartículas magnéticas aprovechando la disposición y forma de las islas piramidales existentes en la superficie, estudiando si es posible reproducir el patrón morfológico de ésta con el material magnético, y cómo

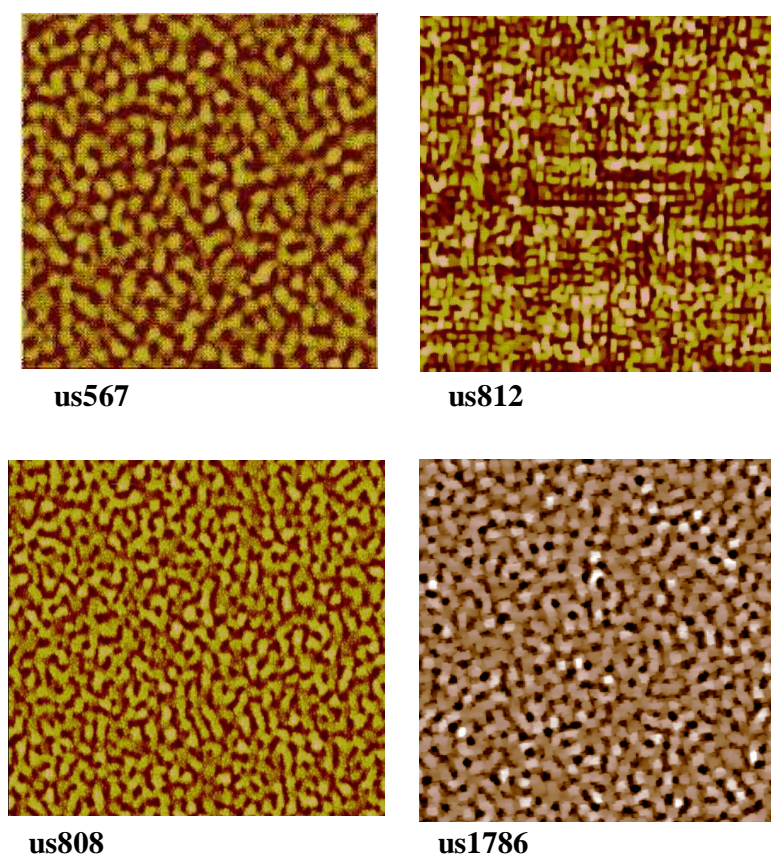


Figura 3.4. Imágenes AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de los diferentes sustratos de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ utilizados, cuyas características están descritas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Sustratos utilizados junto con sus parámetros morfológicos y condiciones de crecimiento: la composición de la aleación, la rugosidad cuadrática media, la temperatura durante las dos etapas de crecimiento, la altura de las islas y el ángulo de las facetas de las pirámides.

Sustrato	Composición	σ_{rms} (nm)	BT/AT(°C)	Altura(nm)	Ángulo(°)
us567	$\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$	$2,2 \pm 0,2$	150/550	6 - 8	3 - 4,5
us812	$\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5} + 3 \text{ nm Si}$	$2,4 \pm 0,1$	550/550	hasta 10	8 - 10
us808	$\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5} + 3 \text{ nm Si}$	$4,6 \pm 0,1$	190/550	hasta 30	23 - 27
us1786	$\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5} + 3 \text{ nm Si}$	$4,6 \pm 0,1$	160/550	10	20 - 22

afecta la disposición del cobalto sobre ésta a sus propiedades magnéticas.

Previamente a la evaporación del cobalto, los sustratos se limpian mediante un baño de acetona en una cubeta de ultrasonidos para eliminar la posible contaminación superficial (partículas de polvo, grasa) y se secan en un flujo de nitrógeno. Tras este proceso se introducen en la

campana de UAV. Normalmente, el óxido nativo de los sustratos de silicio se puede eliminar mediante un tratamiento térmico estándar, elevando la temperatura hasta unos 900 °C después de lo cual se obtiene una reconstrucción (2×1). Como nuestro sustrato autoorganizado tiene una morfología que nos interesa preservar, no es posible bombardear con iones (“sputtering”) ni calentar la muestra hasta altas temperaturas sin cambiar el patrón morfológico superficial, por lo que se ha optado por mantener dicho óxido nativo (que es de un espesor de 1-2 nm) durante la evaporación del cobalto. Este óxido va a actuar de dos maneras:

- Evitando la formación de siliciuros de cobalto: El óxido de silicio SiO_x actúa como una barrera para la difusión del cobalto hacia el sustrato de silicio-germanio, con lo que se inhibe la interdifusión de cobalto y silicio para formar siliciuros [10]. Sin embargo el SiO_x se va disolviendo lentamente en el cobalto hasta que se alcanza un límite de solubilidad, el cual depende del grosor de la capa de cobalto. A temperatura ambiente este proceso es lento, acelerándose al aumentar la temperatura.
- Formando óxido de cobalto. Esto puede representar un inconveniente, ya que el óxido de cobalto es antiferromagnético por debajo de temperatura ambiente, hecho que dificulta la observación de la señal Kerr en nuestro sistema experimental, y puede afectar al comportamiento magnético del material crecido.

El cobalto se deposita a partir de un evaporador de bombardeo electrónico (descrito en el apartado 2.1.1). El flujo de Co se calibró mediante diferentes procedimientos: para las medidas realizadas en Madrid observando las oscilaciones TEAS durante el crecimiento sobre un monocristal de Cu(100) a un ángulo de 78° que corresponde a condiciones de antifase [11, 12]; en el caso de las medidas realizadas en ELETTRA, observando mediante LEEM (ver las secciones 2.2 y 2.7) la coalescencia de islas de cobalto al formarse una monocapa completa durante el crecimiento sobre un monocristal de W(100) (Fig. 3.5). Debido a la morfología de los sustratos autoorganizados es importante controlar la dirección de incidencia del material evaporado sobre la superficie. En todos los sistemas hay una gran dependencia de las propiedades (magnéticas, estructurales, morfológicas,...) con el método de preparación de las películas depositadas [13], y como veremos en los apartados 3.2 y 3.3, el ángulo de deposición influye fuertemente en la anisotropía magnética de las películas de cobalto. Por ello dividiremos las muestras a estudiar en dos grupos fundamentales, las crecidas depositando en ángulo rasante, y las evaporadas en incidencia perpendicular o cercana a ésta. En el sistema UAV de LASUAM es posible controlar el ángulo de deposición utilizando los giros polar y acimutal de la muestra en el manipulador. El ritmo de deposición es del orden de una monocapa cada 150 segundos (0,4 MC/min) para un ángulo normal a la superficie, corrigiéndose mediante el factor geométrico apropiado al cambiar

las condiciones de incidencia. En los experimentos de XMCD en ELETTRA sólo se dispuso de un evaporador en posición de incidencia rasante, a 73° respecto a la normal, siendo el ritmo de crecimiento de una monocapa cada 5 minutos (0,2 MC/min).

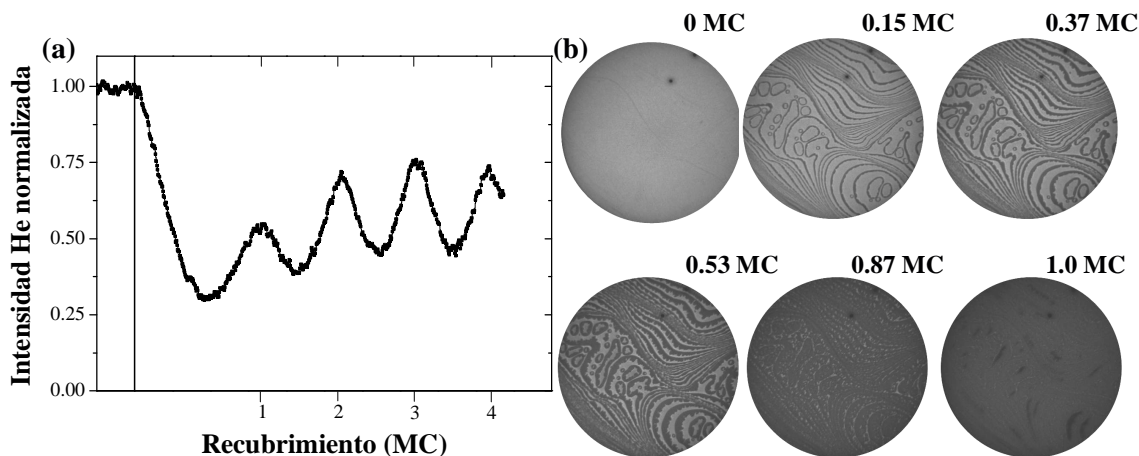


Figura 3.5. Calibración del espesor depositado de cobalto observando (a) las oscilaciones TEAS del haz especular de He en condiciones de antifase, sobre una superficie de Cu(100) durante la evaporación, y (b) la formación de la primera capa pseudomórfica sobre W(100) mediante LEEM. El recubrimiento en MC de Co está indicado para cada imagen LEEM.

Una vez crecido el cobalto sobre los sustratos autoorganizados se caracteriza su comportamiento magnético *in-situ*, ya sea mediante MOKE o XMCD, y posteriormente se cubren con una película de un material protector para evitar la oxidación con el oxígeno atmosférico al exponerlas al aire. En general hemos usado Cu o Ag en el rango de 1-2 nm; aunque grosores mayores protegerían mejor frente a la oxidación, se escoge este espesor a fin de evitar enmascarar la disposición del Co sobre el SiGe, y permitir el posterior estudio de estas muestras mediante técnicas *ex-situ* tales como XAS o XMCD.

3.2. Crecimiento en incidencia rasante. Relación entre la morfología y las propiedades magnéticas

El objetivo de usar un bajo ángulo de deposición (73° respecto a la normal) tiene como motivación el aprovechar el relieve creado por las estructuras auto-organizadas presentes en la superficie, para depositar el material magnético selectivamente en zonas o facetas determinadas de cada pirámide, tratando de crear de ese modo un conjunto de partículas o puntos cuánticos magnéticos aislados. Tras un trabajo preparatorio desarrollado inicialmente en el laboratorio de

Madrid, los experimentos detallados llevados a cabo en la línea Nanospectroscopy del sincrotrón ELETTRA (ver apartado 2.1.3) nos permiten correlacionar usando técnicas diferentes tres aspectos distintos: mediante LEEM podemos estudiar la topografía superficial; con XPEEM podemos obtener selectividad química como con XAS pero con resolución lateral; y mediante XMCD determinamos las propiedades y estado magnético del material depositado. La posibilidad de estudiar los materiales *in-situ* con LEEM, XPEEM y XMCD durante el crecimiento de las películas de cobalto nos permite relacionar dónde se sitúa el material evaporado, su composición química y su estado magnético.

3.2.1. Sustrato us812 : 20Ag / 14Co / Si_{0,5}Ge_{0,5}

Este sustrato consiste en 80 nm de Si_{0,5}Ge_{0,5}, crecidos en un proceso de una sola etapa a alta temperatura (550 °C), tras el cual aparecen islas con forma de pirámide truncada (planas por la parte superior), con una rugosidad cuadrática media de $\sigma_{\text{rms}} = 2,4$ nm (Fig. 3.6). Se comenzó la evaporación depositando 4 MC de cobalto a temperatura ambiente. Debido a los efectos de carga en la superficie, provocados por la capa aislante de óxido, no se pudo observar ningún patrón de difracción con LEED, a través del cual se pudiera determinar la estructura cristalina de las partículas de Co. Morfológicamente no se observó mediante LEEM ningún cambio en la superficie, ni se encontró contraste magnético mediante XMCD. Esto podría ser debido a varias causas:

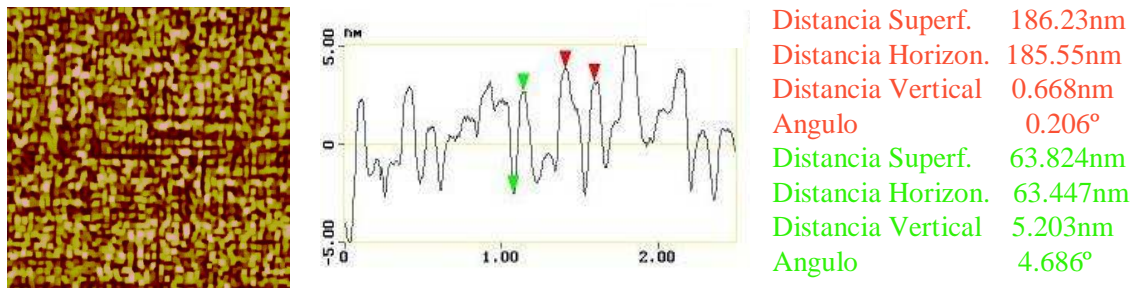


Figura 3.6. Imagen de AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) del sustrato us812 y perfil típico de la sección de las islas mostrando la altura y el ángulo de inclinación de las paredes de la pirámide.

1. Oxidación del cobalto por contacto con el óxido nativo de silicio. Tras evaporar estas 4 monocapas de cobalto ya inmediatamente hay trazas de presencia de CoO en la forma del espectro de XAS.
2. En el crecimiento de películas delgadas en superficies la temperatura de Curie depende del espesor. Asimismo, por debajo de 2 MC de cobalto en Cu(111) no hay señal magnética

a temperatura ambiente debido a la inhomogeneidad de la película y a la no coalescencia de las islas de cobalto para formar una película continua [14], caso que podría darse aquí también.

3. Las medidas de MOKE hechas *ex-situ* en una muestra equivalente crecida sobre un sustrato igual sí mostraron ciclo de histéresis para 4 MC a temperatura ambiente (ver el apartado 3.3.1), indicando que la resolución lateral de XMCD no es suficiente para distinguir los dominios magnéticos en esta etapa del crecimiento. Las pirámides del sustrato tienen un tamaño de unos 200 nm de lado en la base. Para bajos recubrimientos el cobalto podría disponerse en islas o partículas independientes cuyo tamaño puede ser inferior posiblemente a 50 nm, cercano a la resolución mínima del XPEEM, lo cual, unido a la poca intensidad disponible hace difícil detectar señal de dicroísmo, si ésta existe.

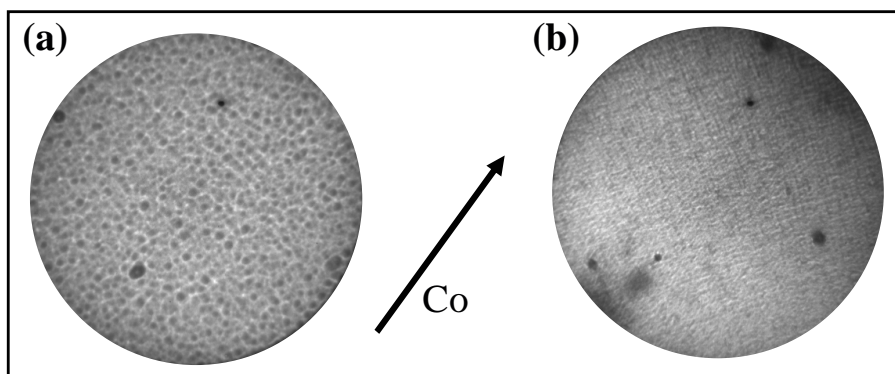


Figura 3.7. Morfología de la muestra us812 (a) limpia, y (b) con 8 MC de cobalto, vista con LEEM. El diámetro del campo de visión es de $5 \mu\text{m}$, y la flecha indica la dirección de evaporación del cobalto.

Tras depositar 8 MC de cobalto las imágenes de Microscopía LEEM no muestran ninguna evolución significativa de la morfología de la superficie (Fig. 3.7), salvo quizás un suavizado de los perfiles de las pirámides; la dificultad de la focalización del LEEM en un sustrato no plano complica la interpretación de las imágenes, según se enfoque el haz de electrones en los valles entre las islas o en la parte alta de éstas. En las imágenes de contraste químico obtenidas mediante XPEEM tampoco se observa ningún cambio, debido posiblemente a que, como en el caso de 4 MC de cobalto, la máxima resolución lateral está cercana al tamaño de las islas.

Respecto al comportamiento magnético, podemos observar por comparación la evolución de la señal de XMCD en el borde de absorción L_3 del cobalto (Fig. 3.8): para la superficie limpia –Fig. 3.8(a)– no se observa contraste, como es de esperar. Para 4 MC de cobalto –Fig.

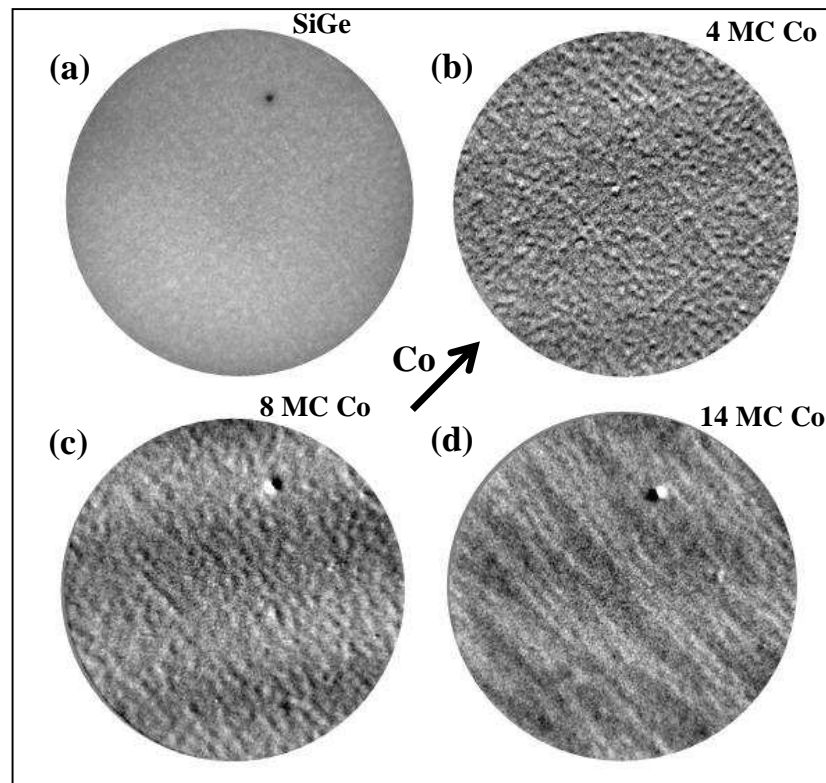


Figura 3.8. Evolución de la señal XMCD en el borde de absorción L_3 en la muestra us812 (a) limpia y para (b) 4, (c) 8 y (d) 14 MC de cobalto, observándose el desarrollo de las estructuras magnéticas alargadas en la dirección perpendicular a la de evaporación al aumentar el espesor. El diámetro del campo de visión es de $5 \mu\text{m}$.

3.8(b)– hay una fuerte influencia de la morfología del sustrato en la señal, ya que es posible ver la sucesión de las filas de pirámides en dos direcciones preferenciales perpendiculares entre si, debido a la disposición ordenada de las islas (como se ve en las imágenes de AFM), sin embargo el contraste sólo corresponde a efectos morfológicos y de deriva de la imagen, no a efectos magnéticos. Pero en la de 8 MC –Fig. 3.8(c)– aparece un cambio, ya que las filas sólo aparecen en la dirección perpendicular a la de evaporación, marcada por la flecha en la figura (las franjas horizontales son un artefacto experimental debidas a la deriva del haz de fotones durante la medida).

Al alcanzar las 14 capas de cobalto de recubrimiento se produce un cambio significativo. Aunque el LEEM no revela alteraciones morfológicas de importancia las imágenes de XPEEM muestran áreas de contraste más claro (brillantes) que corresponden a zonas donde existe cobalto, y otras oscuras allí donde éste es más escaso. En una serie de imágenes con más resolución (Fig. 3.9) se puede ver cómo aparecen estructuras en forma de bandas estrechas de contraste

alternando, siendo el ancho de estos “hilos” de unos 200 nm. Estas estructuras corren paralelas a los lados de las pirámides, ya que se escogió como dirección de evaporación la [110], paralela a las filas de islas, de modo que el cobalto se depositara sólo en una de sus caras.

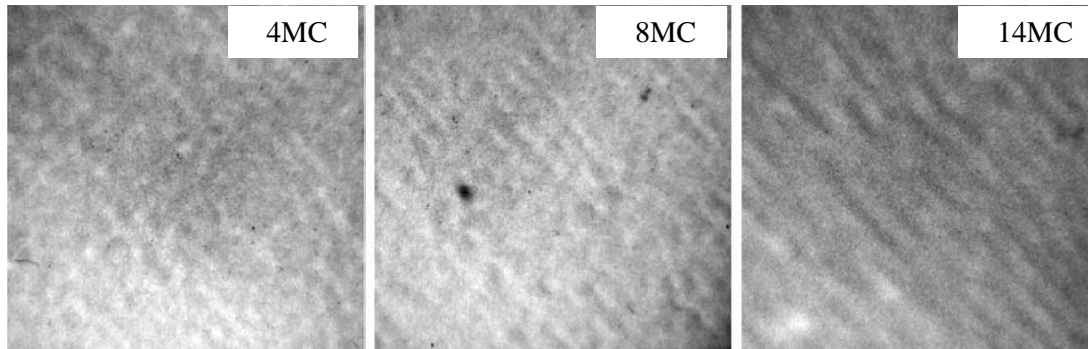


Figura 3.9. Imágenes XPEEM ampliadas de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ tomadas en el borde L_3 del Co para espesores de 4, 8 y 14 MC de cobalto sobre us812, en las que se observa el desarrollo de la estructura filiforme del cobalto, y el contraste alterno de intensidad brillante-oscura a altos recubrimientos debido a la exposición rasante frontal a las pirámides del cobalto.

La aparición de esta inhomogeneidad puede entenderse con ayuda del modelo geométrico de la Fig. 3.10. La deposición rasante hace que el recubrimiento en la pared de la pirámide (B_1) que está enfrentada directamente con el haz de átomos proveniente del evaporador sea mayor que el de la pared opuesta (B_3). A partir del tamaño y forma de las pirámides se puede calcular la diferencia de espesores debido a este efecto geométrico: para la muestra us812, con un espesor de 4 MC depositado sobre las partes planas de la superficie (entre las pirámides y en la cima de ellas B_2), se espera tener un espesor de cerca de 6 MC en B_1 , mientras que en B_3 hay 2,5 MC. Esto explica la disposición inhomogénea del material depositado, ya que el espesor va creciendo más rápidamente por una zona que por la opuesta, pero siempre replicando la morfología del sustrato y aumentando la inhomogeneidad. Se podría esperar tener estructuras filiformes en ambas direcciones si el patrón subyacente fuera una cuadrícula perfecta, debido al relleno progresivo de los espacios entre las pirámides en la dirección de la evaporación. Sin embargo, la existencia de cierto grado de desorden entre las filas de pirámides produce “cortes” que de vez en cuando interrumpen la continuidad de las cadenas de cobalto.

En cuanto al magnetismo, en la Fig. 3.11 es claramente visible el patrón consistente en estructuras de forma alargada, apuntando en la dirección perpendicular a la de deposición, alternándose contraste blanco y negro correspondiente a magnetizaciones opuestas en el plano de la superficie. El origen magnético de este contraste queda evidenciado por la inversión de su signo para L_2 y L_3 . En las imágenes aparecen dominios consistentes en varios hilos que están

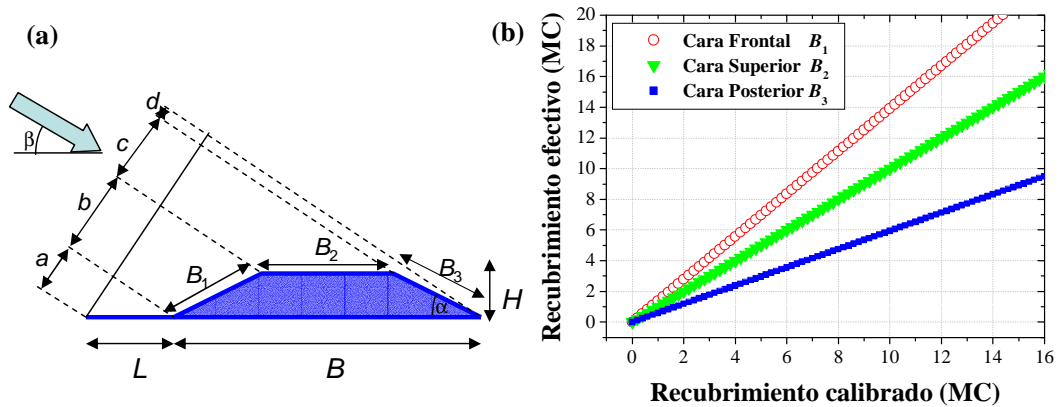


Figura 3.10. Formación de nanoestructuras de Co sobre una superficie piramidal debido a la deposición en ángulo rasante. (a) Geometría de la evaporación. (b) Cálculo de los recubrimientos efectivos para las diferentes caras de us812 con un ángulo de deposición $\beta = 17^\circ$. Para esta muestra L es del orden de 100 nm, la base de las pirámides de 180 nm, la inclinación α de 8° , y la altura H es 10 nm.

magnéticamente conectados y quizá físicamente en contacto. Debido a la corta separación entre islas, el campo magnetostático entre ellas resulta suficientemente intenso como para que las respectivas imanaciones se alineen paralelamente. El resultado es que varias partículas quedan acopladas formando dominios y dando lugar a campos coercitivos en el rango de entre 5 y 10 mT, muy bajos en comparación con los esperados para un conjunto de partículas magnéticamente independientes [15].

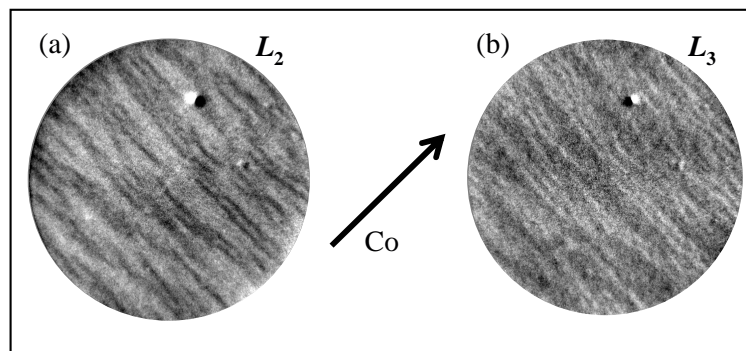


Figura 3.11. Contraste magnético invertido (señal XMCD) para (a) L_2 y (b) L_3 de la muestra us812 con 14 MC de cobalto. La flecha indica la dirección de evaporación, observándose claramente que las estructuras magnéticas crecen perpendicularmente a ésta. El diámetro del campo de visión es de $5 \mu\text{m}$.

3.2.2. Sustrato us567 : 20Ag / 19Co / Si_{0,7}Ge_{0,3}

Este sustrato [80 nm Si_{0,7}Ge_{0,3}/Si(100)] (Fig. 3.12) consiste en islas de un tamaño de entre 250 a 380 nm, separadas entre 300 y 400 nm, con una rugosidad cuadrática media de $\sigma=6,69$ nm; los ángulos que forman las paredes con el plano están entre 3° y 4,5°. La cantidad total de cobalto depositada fue de 19 MC, habiéndose realizado la evaporación en cuatro etapas caracterizando en cada paso la superficie con LEEM, XPEEM y XMCD. La estructura cristalina se comprobó con LEED, pero al igual que en el resto de experimentos no se vio en ningún momento patrón de difracción. Al final se cubrió la muestra con 20 MC de plata para evitar la oxidación en la atmósfera.

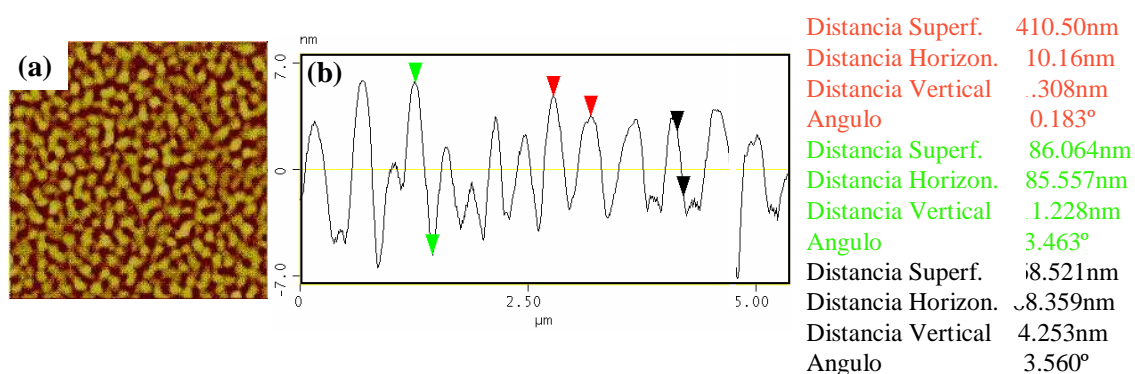


Figura 3.12. (a) Imagen AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ del sustrato us567 y (b) perfil y datos numéricos tomados a lo largo de él.

Tras depositar las 2 primeras monocapas de Co, al igual que a bajo recubrimiento en la muestra us812, no se detectó señal dicróica. Con el sustrato limpio (antes de la deposición de cobalto), las imágenes de LEEM presentan el mismo aspecto que las de AFM; al igual que en los otros sustratos, una identificación correcta de la morfología depende de las condiciones de focalización, estableciéndose ésta por comparación con las imágenes previas de AFM.

Tras depositar 4,5 MC más de cobalto (6,5 MC en total) se observó contraste magnético en la superficie. En la Fig. 3.13 se presentan las imágenes LEEM (a), XPEEM (b) y XMCD (c), que reflejan la morfología, el contraste químico y la orientación magnética respectivamente, en la misma posición sobre la superficie, comparándolas con la topografía determinada previamente mediante AFM (d). A partir de los perfiles representados en (e), y obtenidos a lo largo de un mismo corte en las tres imágenes, podemos observar que los máximos y mínimos del espectro XMCD, correspondientes a zonas donde aparece una partícula magnética, ya sea de contraste blanco o negro, concuerdan con los máximos de XPEEM medidos en el borde de absorción

L_3 , y que señalan las zonas ricas en cobalto. Pese a la incertidumbre que acarrea la dificultad de focalización del LEEM, una tercera comparación directa con la morfología dada por esta técnica nos indica que los máximos de los espectros anteriores (XPEEM-XMCD) coinciden también aproximadamente con los de la topografía, existiendo una zona entre pirámides que contiene menor cantidad de cobalto, de modo que las partículas se pueden considerar en efecto como partículas separadas.

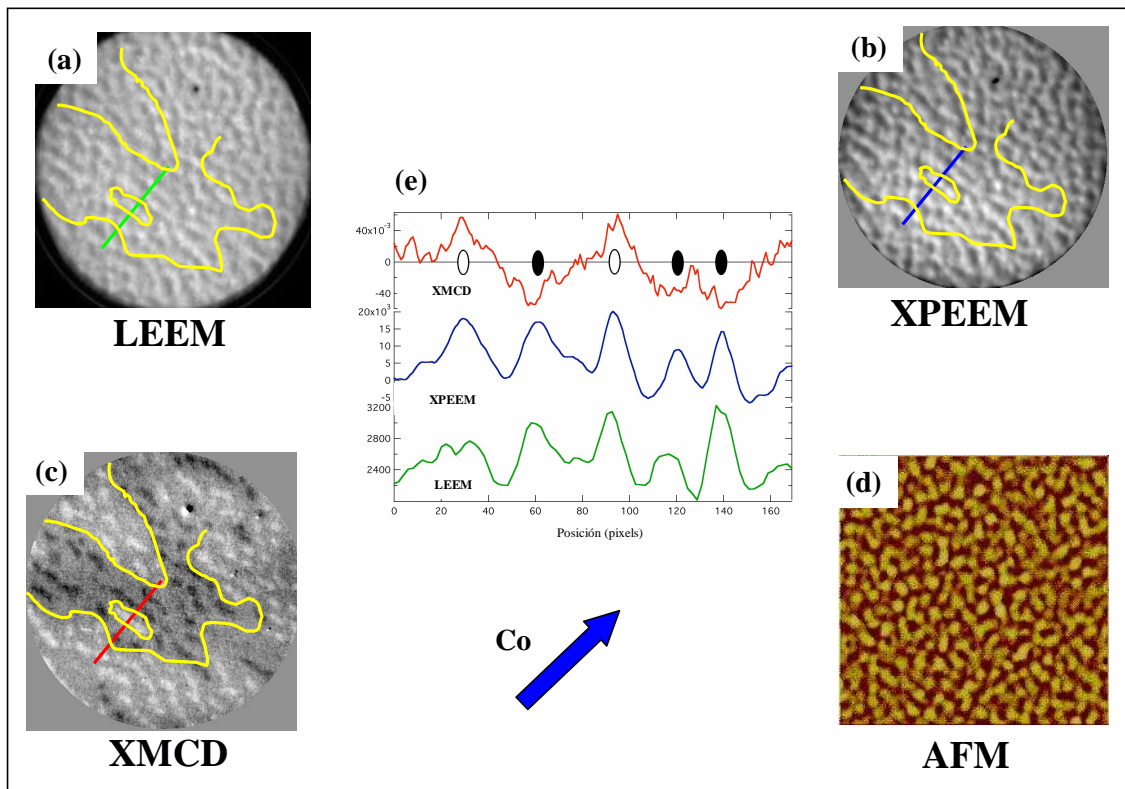


Figura 3.13. Comparación de la morfología del sustrato us567 observada mediante AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), con la topografía medida con LEEM, la señal de absorción de rayos X (XPEEM) y la imagen de di-croísmo magnético (XMCD) tras la deposición de 6,5 MC de cobalto. El campo de visión es de $5 \mu\text{m}$.

Analizando en detalle la imagen de XPEEM, se observa una dependencia del ángulo de deposición. Los perfiles de LEEM muestran una variación simétrica en el contraste de grises, mientras que en las imágenes de XPEEM hay una anisotropía direccional: si bien en la dirección perpendicular a la evaporación el perfil de los cortes es simétrico, en cambio, a lo largo de la dirección de evaporación aparecen regiones de contraste oscuro precediendo a zonas brillantes que son seguidas de otras de contraste intermedio gris.

Para cuantificar mejor la asimetría en los recubrimientos debida a la deposición rasante la

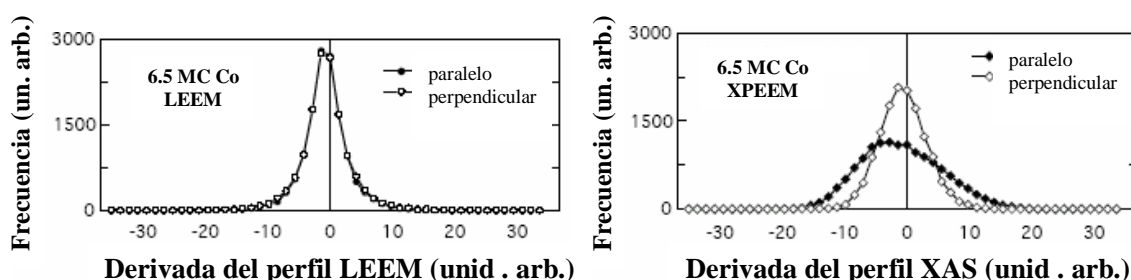


Figura 3.14. Histograma de las pendientes de los perfiles LEEM y XPEEM en la muestra de 6,5 MC de cobalto, mostrando la asimetría correspondiente a la deposición preferencial de cobalto sobre el lado de las pirámides enfrentado a la fuente en los perfiles XPEEM.

Fig. 3.14(b) muestra histogramas del valor de la pendiente en cada punto del perfil, obtenidos tomando muchos cortes sobre una misma imagen en la dirección de evaporación y en la perpendicular a ésta. La asimetría del histograma medido a lo largo de la dirección de evaporación sobre la misma muestra de 6,5 MC de cobalto de la Fig. 3.13 demuestra que éste no se distribuye uniformemente sobre toda la pirámide, sino que se concentra preferentemente en un lado: la señal de Co asciende gradualmente, con pendientes positivas más suaves, y desciende abruptamente. Por contra los histogramas de XPEEM medidos en la dirección perpendicular a la de deposición, así como todos los de LEEM son bastante simétricos.

Por su parte, las imágenes de difracción como la de la Fig. 3.13(c) muestran contraste blanco-negro invertido para las líneas de absorción L_3 y L_2 , lo que demuestra su origen magnético e indica que las partículas tienen remanencia a temperatura ambiente (Fig. 3.15). Estas partículas magnéticas coinciden en forma y tamaño con las islas tal como se ven en las imágenes de LEEM, y aparecen agrupadas en dominios de igual dirección de magnetización. La forma de estos puntos nanométricos es aproximadamente elíptica, con su eje mayor perpendicular a la dirección de evaporación. Los dominios también presentan un elongamiento en esa misma dirección, lo cual indica que el eje fácil de imanación coincide con el mayor de las partículas, de modo que la interacción entre ellas es más efectiva a lo largo de esa dirección.

La comparación de las transformadas de Fourier de la imagen AFM del sustrato limpio y de una imagen XMCD de la muestra con 6,5 MC de cobalto revela claramente esta direccionalidad (Fig. 3.16). El anillo circular del centro en la Fig. 3.16(a), indica que la disposición de las islas es isotrópica, es decir, no hay una orientación preferente, y el radio de dicho anillo se corresponde con la separación entre islas, que es constante en promedio e igual a 410 nm; en cambio en la Fig. 3.16 (b), se observa que no hay anillo y han aparecido dos picos de intensidad (puntos o círculos brillantes) separados por un nodo central, que están en la dirección en la que

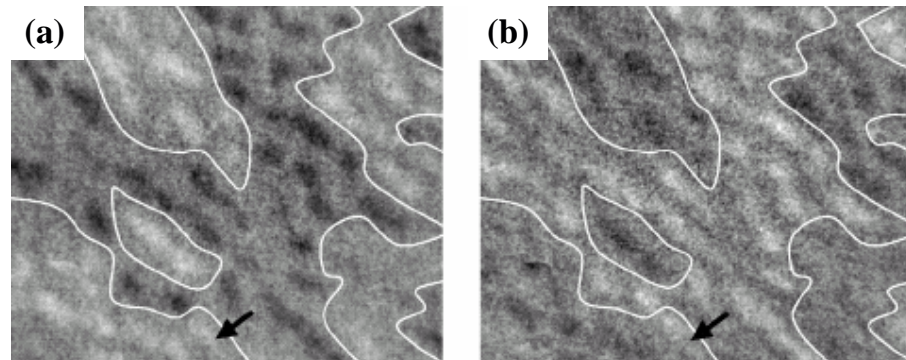


Figura 3.15. Detalles de imágenes de XMCD-PEEM ($3,3 \times 4 \mu\text{m}^2$) tomadas en los bordes de absorción (a) L_3 y (b) L_2 para 6,5 MC de cobalto sobre us567, demostrando la inversión de contraste magnético. Las islas aparecen agrupadas en dominios, indicados por líneas blancas de contorno. La flecha indica una partícula magnética que ha cambiado su magnetización entre una medida y otra.

se evaporó el cobalto y cuya separación corresponde con la distancia entre las ondulaciones periódicas formadas por la deposición rasante, que tiene un valor de 400 nm. También son ligeramente visibles otros dos pequeños picos perpendiculares a los dos anteriores y con la misma separación, correspondiente a la distancia entre islas a lo largo de su eje mayor.

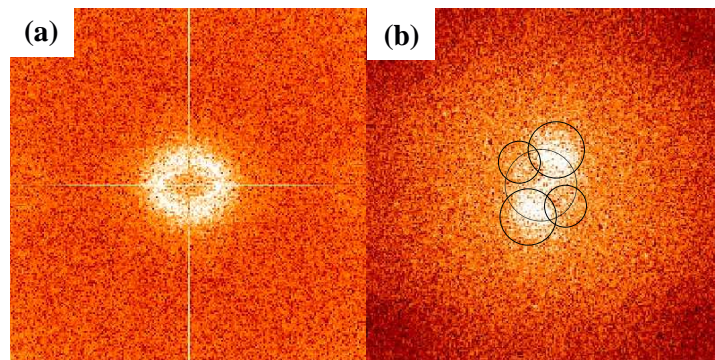


Figura 3.16. Orientación de las partículas magnéticas: Transformadas de Fourier de (a) la topografía del sustrato us567 medida con AFM, y (b) de la imagen de XMCD-PEEM de la Fig. 3.13(c), con 6,5 MC de cobalto depositadas sobre dicho sustrato.

Al igual que en la muestra us812 (véase la sección 3.2.1), la inhomogeneidad en el espesor de cobalto es debida principalmente a la geometría superficial, aunque en este caso (Fig. 3.17) la diferencia esperada entre recubrimientos en las diferentes facetas de las islas es menor, ya que los ángulos formados por las caras de las pirámides son también más pequeños.

A partir de los espectros XAS entre 775 eV y 810 eV se puede estimar la cantidad de

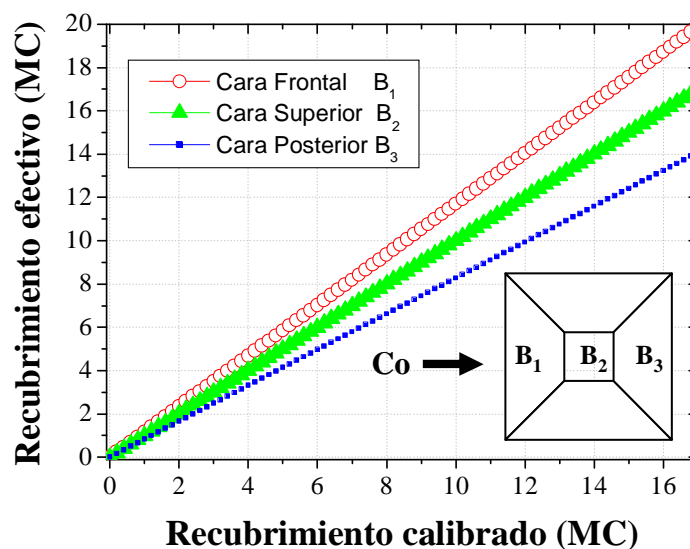


Figura 3.17. Cálculo geométrico de los recubrimientos esperados en diferentes caras de las pirámides (ver Fig. 3.10) para la deposición rasante a 17° sobre el sustrato us567.

cobalto en una parte concreta del sustrato, determinando el incremento relativo de intensidad en la absorción I_R (“jump ratio” ver la sección 2.6.1) entre la parte anterior y posterior del borde de absorción. De este valor de I_R el espesor de cobalto se determina a partir de

$$I_R = I_0(1 - e^{-d/\lambda_e})$$

siendo λ_e la profundidad de escape de los electrones. Para 6,5 MC, I_R tiene unos valores aproximados de 1,1 y 0,8 para las zonas brillantes (puntos magnéticos) y las oscuras adyacentes, respectivamente; usando $\lambda_e = 2$ nm y $I_0 = 2,9$ (que dependen del material y del dispositivo experimental [16]), se deducen unos espesores de 4,6 y 3,0 MC. Estos valores quedan por debajo del nominal de 6,5 MC, pero la diferencia de espesor entre partes claras y oscuras corresponde a 1,6 MC, que es similar a la esperada según el cálculo geométrico de la Fig. 3.17.

Al contar el número de partículas negras y blancas en las imágenes de XMCD-PEEM se obtiene una concentración de $\sim 5,6 \mu\text{m}^{-2}$, mientras que la densidad de pirámides en este sustrato es de $11 \mu\text{m}^{-2}$. La explicación de esta diferencia radica en la existencia de regiones en gris sin contraste magnético probablemente debidas a la formación de óxido de Co, paramagnético a temperatura ambiente, a partir del oxígeno del óxido nativo de la superficie de SiGe. También es posible que, a causa de irregularidades en el sustrato, algunas pirámides no hayan recibido la misma cantidad de Co que otras.

El contraste magnético se debilita gradualmente con el tiempo (véase la Fig. 3.18), disminuyendo la densidad de partículas magnéticas hasta el 50 % tras unas 12 horas a causa del avance de la oxidación del cobalto, ya sea debido al oxígeno presente en el sustrato (SiO_2) o al del gas residual de la campana. Este último pudo generarse en buena medida en las descargas entre tierra y muestra, que se encuentra 10 kV y que ocurrieron varias veces durante la realización de los experimentos, aumentando localmente la presión junto a la superficie.

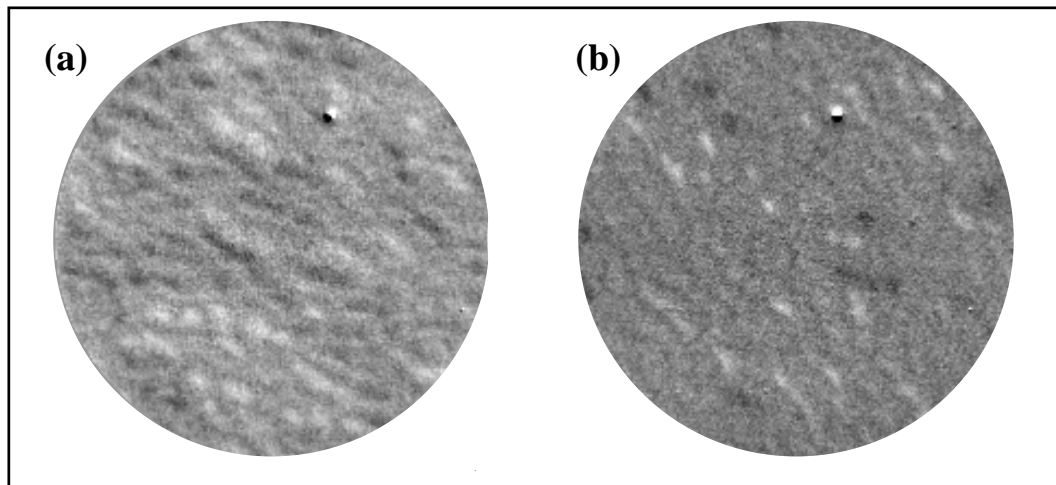


Figura 3.18. Reducción del contraste magnético entre imágenes de XMCD-PEEM tomadas (a) inmediatamente después de la evaporación y (b) tras 10 horas en la campana de UAV, para la muestra de 6,5 MC de cobalto sobre us567 (campo de visión de $5 \mu\text{m}$).

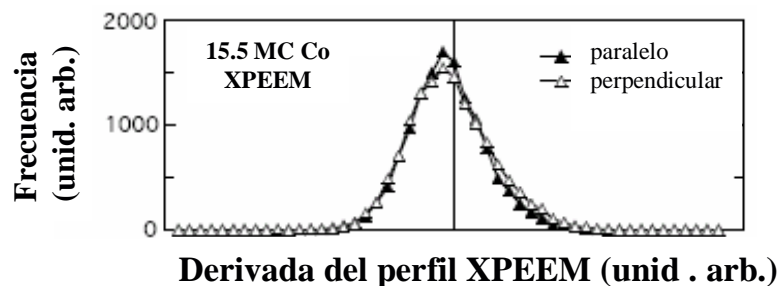


Figura 3.19. Histograma de las pendientes de los perfiles para la imagen XPEEM de 15,5 MC sobre el sustrato us567, donde se puede ver que ha desaparecido la asimetría causada por el recubrimiento inhomogéneo de las caras anteriores y posteriores de las pirámides.

Continuando la deposición y aumentando el recubrimiento de Co, se recupera otra vez el contraste magnético. La Fig. 3.19 presenta histogramas de las pendientes de la señal XMCD

para una película de 15,5 MC, de un modo análogo a lo hecho en la fig. 3.14. En este caso vemos que ha desaparecido la asimetría, lo que en principio podría interpretarse como una homogeneización del recubrimiento de cobalto. Sin embargo, lo que sucede es que los espesores de todas las caras (ver Fig. 3.17) son ya comparables o mayores que el recorrido libre medio λ_e de los electrones, lo cual hace estas mediciones insensibles a la modulación del recubrimiento de Co sobre la superficie.

A espesores aún mayores, 19 MC, observamos que las partículas tienden a unirse por coalescencia (Fig. 3.20), al crecer en tamaño a lo largo del eje perpendicular a la dirección de deposición, formando estructuras alargadas de varias micras de largo, al igual que ocurría en el sustrato us812 (Sección 3.2.1).

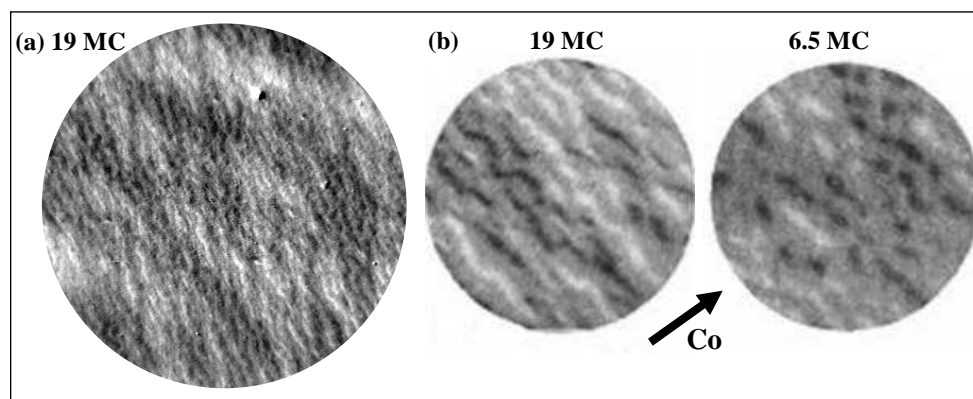


Figura 3.20. (a) Imagen de dicroísmo magnético (XMCD) de 19 MC de cobalto sobre us567 (campo de visión de $10 \mu\text{m}$). Es posible ver las partículas magnéticas de forma alargada (blancas y negras) y su agrupamiento en dominios claros y oscuros de forma también alargada. (b) Comparación de dos imágenes del mismo tamaño (campo de visión de $3 \mu\text{m}$) con espesores de 19 y 6,5 MC, respectivamente, observándose el aumento de tamaño de las partículas magnéticas en la dirección perpendicular a la de evaporación del cobalto (indicada por la flecha), hasta acabar formando cadenas continuas.

Llegados a este punto, se recubrió la superficie con 20 MC de plata para evitar la oxidación del Co, y se midieron las propiedades magnéticas a presión atmosférica con MOKE. En la Fig. 3.21(a) se muestran varios ciclos de histéresis medidos en función del ángulo acimutal en configuración longitudinal y con imanación en el plano de la superficie, en donde 0° corresponde a la dirección de evaporación del Co. En estos ciclos se observa la existencia de una dirección fácil de imanación de la muestra; este hecho se aprecia con más claridad en el diagrama de remanencia relativa, M_r/M_s , mostrado en la Fig. 3.21(b). Una característica significativa de esta gráfica es la asimetría de los dos lóbulos: los ciclos tomados en el sentido de la evaporación son más cuadrados que los correspondientes al sentido opuesto, siendo la intensidad Kerr de saturación

igual en ambos sentidos. Esto indica que, incluso para el espesor de 19 MC, la distribución del Co sigue siendo inhomogénea entre las caras anteriores y posteriores de las pirámides, referidas a la dirección de incidencia del haz de Co. Otro aspecto remarcable observado es el bajo campo coercitivo que presentan los ciclos de histéresis, comparable a los observados típicamente en películas monocristalinas de cobalto crecidas sobre Cu(111) [17]. Con estos datos y a la vista de las imágenes de difracción magnético de la Fig. 3.20, se puede concluir que para este recubrimiento de 19 MC el cobalto forma una película prácticamente continua aunque todavía inhomogénea.

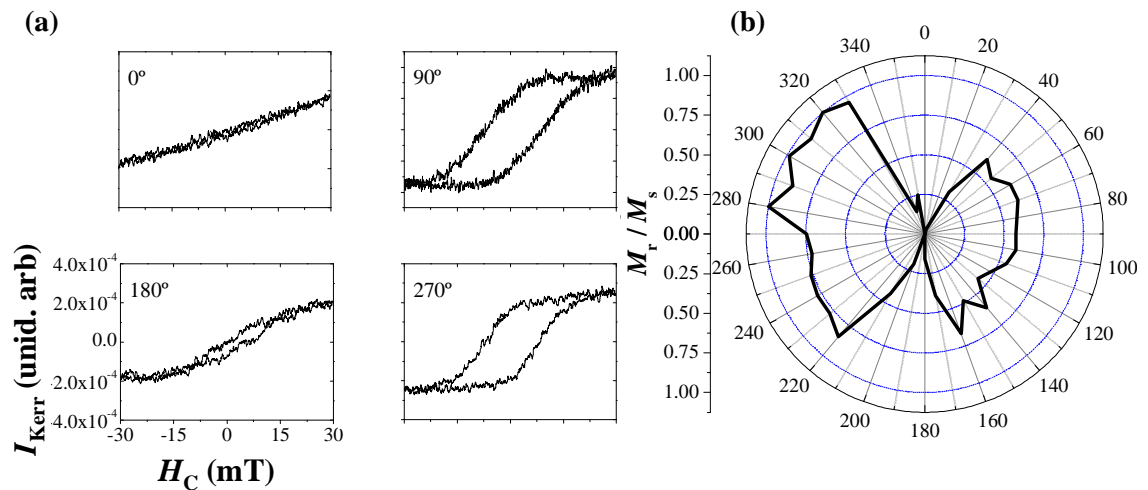


Figura 3.21. Medidas de MOKE en la muestra 20 Ag/19 Co/us567: (a) Ciclos de histéresis en configuración longitudinal, con imanación en el plano de la superficie y para varios ángulos acimutales. (b) Diagrama polar de la remanencia relativa.

Origen de la anisotropía uniaxial

Hemos visto cómo al evaporar cobalto a ángulos rasantes sobre las pirámides de la superficie se provoca, debido a efectos puramente geométricos, una inhomogeneidad en el recubrimiento en la dirección de evaporación que conduce a la formación de partículas. Pero a la vez se forman estructuras alargadas en la dirección perpendicular, ya visibles tanto en la forma de las partículas como en la de los dominios en la Fig. 3.20, que dan lugar a una anisotropía uniaxial (Fig. 3.21) que no se puede explicar mediante causas exclusivamente geométricas. Trabajos previos de deposición de cobalto en superficies autoorganizadas similares de silicio-germanio muestran también dicha anisotropía uniaxial. Para Teichert et al. [18], su origen proviene de la estructura escalonada del sustrato: debido a la presencia de dos escalones con facetas de orientaciones

diferentes que forman terrazas (100), la dirección del eje fácil de magnetización correspondería a la dirección intermedia entre los ejes fácil y difícil de ambas facetas, aunque no se toma directamente en cuenta el hecho de depositar el cobalto en ángulo rasante y sólo en un tipo de facetas. La aparición de anisotropía uniaxial debido a la presencia de escalones en el sustrato [19] está bien establecida experimentalmente, aunque no está completamente determinada si la causa de su aparición puede deberse a efectos de tensión elástica (“strain”) [20] o de pérdida de coordinación (“missing bonds”) en los escalones [21]. Sin embargo, aunque pueda haber una contribución a la anisotropía proveniente de la superficie escalonada, hemos podido comprobar que el mayor efecto es debido al ángulo de deposición rasante.

En nuestro caso, lo hemos observado también utilizando sustratos de Si(100) nominalmente planos y con su óxido nativo para presentar las mismas condiciones de los sustratos autoorganizados, en los que depositamos 14 MC de cobalto recubiertas con 10 MC de cobre, espesor similar al de los experimentos de dicróismo. La figura 3.22 muestra un diagrama polar de la remanencia relativa M_r/M_s para dos muestras de igual espesor pero crecidas depositando a dos ángulos distintos. Podemos ver que la crecida en incidencia perpendicular no presenta anisotropía, mientras que la crecida a 45° respecto de la normal tiene una clara anisotropía uniaxial con el eje duro en la dirección perpendicular a la de evaporación. Es el mismo comportamiento que en las muestras nanoestructuradas de SiGe, lo que nos dice que la morfología no es el factor determinante para la aparición de la anisotropía uniaxial.

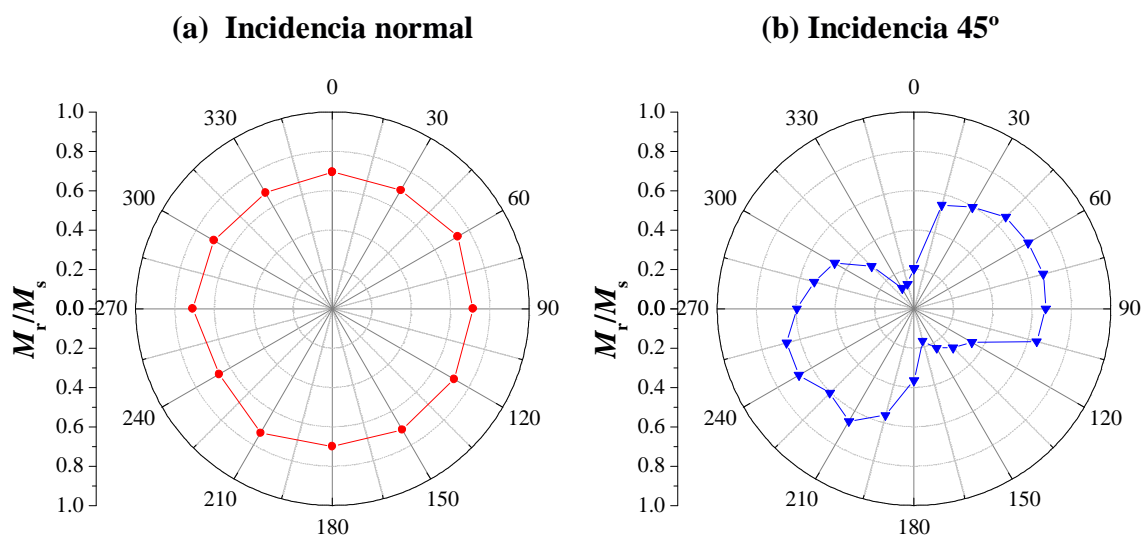


Figura 3.22. Variación de la anisotropía en función del ángulo de deposición para una película de 14 MC de cobalto crecidas sobre Si(100): (a) depositando en la dirección normal a la superficie. (b) Depositando a 45° respecto de la normal.

Es conocido que la evaporación de películas delgadas magnéticas formando un ángulo respecto de la normal de una superficie plana provoca la aparición de una anisotropía uniaxial [22–25], debida a la disposición geométrica del material crecido: el hecho de depositar el material con un gran ángulo provoca un efecto de direccionamiento o “steering” de modo que los átomos que van llegando a la superficie se depositan preferentemente en lo alto de las estructuras formadas durante los primeros estadios de la nucleación [25, 26], y dando lugar a un crecimiento en forma de islas elongadas [27]; para materiales magnéticos esta dirección privilegiada de crecimiento sería la responsable de una anisotropía de forma, de origen dipolar [23]. En nuestro caso, el hecho de no tener una superficie plana sino formada por una sucesión de islas piramidales de varios nanómetros de altura no varía este efecto, sino que puede ayudar a aumentarlo debido a dos efectos: (a) el “ensombrecimiento”, por el cual y debido a la topografía de la superficie existen zonas de ésta que durante la evaporación no están expuestas al flujo incidente de cobalto, y (b) la inhomogeneidad creada al depositar el cobalto sobre facetas con un ángulo diferente, con lo que los espesores locales variarían debido a las condiciones geométricas de evaporación.

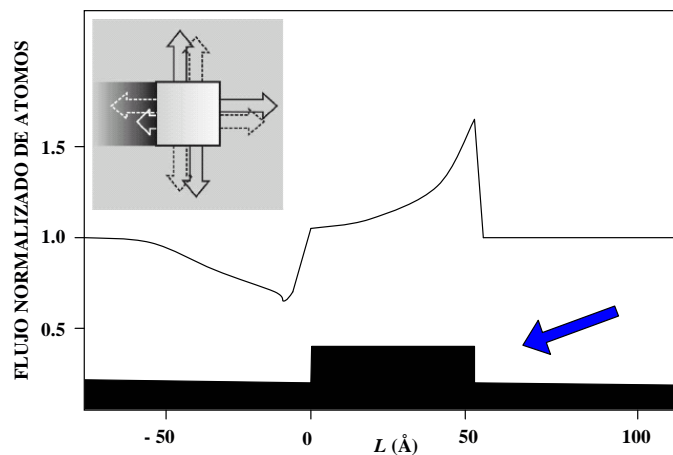


Figura 3.23. Cálculo de las modificaciones en las trayectorias de los átomos en deposición rasante de 80° respecto a la normal, alrededor de una isla de altura monoatómica (tomado de ref. [28]). La gráfica representa las variaciones respecto del flujo normal de átomos; el tamaño de las flechas en el esquema indica la velocidad de crecimiento de cada faceta de la isla, las continuas en la deposición rasante y las punteadas en la deposición normal.

El efecto de “steering” es debido a las fuerzas atractivas de largo alcance entre los átomos incidentes y los del sustrato, y como hemos dicho, conducen a que los primeros se depositen preferentemente en la parte superior y frontal de las estructuras presentes en la superficie [28]. Este potencial atractivo de largo alcance da lugar a una deflexión de los átomos incidentes de

forma rasante al acercarse a la superficie: si ésta es plana, inicialmente todos los átomos serán deflectados igualmente, y el flujo de átomos incidente quedará distribuido homogéneamente. Cuando empiezan a formarse estructuras de adátomos en la superficie aumenta la rugosidad, causando una distorsión de los potenciales atractivos, y dando lugar a una redistribución de las líneas de flujo de átomos. Cálculos de estas trayectorias usando un potencial Lennard-Jones (12,6) [28] muestran que para una isla de adátomos de una altura atómica, los átomos incidentes se depositan principalmente en la parte frontal y superior, existiendo un aumento del flujo en la parte frontal de la isla de hasta 1,6 veces el inicial, y una reducción de hasta 0,75 veces en la parte posterior (Fig. 3.23).

Como consecuencia de esta redistribución del flujo, cambia la velocidad de crecimiento de las islas por cada uno de sus lados: en la parte posterior o ensombrecida el crecimiento será más lento que en la frontal o en los laterales; es decir, la isla crece más lentamente en la dirección de evaporación que en la perpendicular adquiriendo una forma rectangular o elongada a lo largo de esta última [28]. Dos factores influyen en este efecto: el ángulo de deposición y la rugosidad de la superficie. Al incrementar el ángulo de deposición aumenta el flujo de átomos en la parte frontal y laterales a costa del flujo sobre la parte posterior, siendo mayor la elongación de las islas que están creciendo. Al aumentar la rugosidad crece la distorsión del potencial atractivo, haciendo más inhomógeno el flujo sobre la superficie. Hay una diferencia respecto al efecto real de ensombrecimiento debido a la geometría: en el “steering”, aunque el flujo disminuya, se depositan átomos en la parte posterior de la isla, mientras que en el ensombrecimiento hay realmente una zona posterior de la isla a la que no llegan átomos.

3.2.3. Sustrato us808 : 20Ag / 13Co / Si_{0,7}Ge_{0,3}

Esta muestra presenta las pirámides con facetas de mayor pendiente, por lo que resulta más adecuada para intentar una deposición en la que exista un efecto real de sombra en partes de la superficie. La forma de las islas es piramidal truncada, con una base de un tamaño del orden de 160×200 nm, altura h de 18-24 nm, siendo la parte superior plana con un tamaño de entre 40 y 60 nm de lado; el ángulo de las pirámides es de $\beta = 24-25^\circ$ (Fig. 3.24(a)), siendo la rugosidad cuadrática media de $\sigma_{\text{rms}} = 4,6$ nm. La densidad de islas es aproximadamente $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. El ángulo de evaporación fue de $\alpha = 17^\circ$ respecto del plano de la superficie, de modo que, además de la parte posterior de las pirámides queda en sombra una zona del orden de 20,6 a 22,6 nm en las caras anteriores. La distancia entre islas no es del todo uniforme, pero se puede estimar a partir de los perfiles de las imágenes de AFM en unos 300 nm en promedio.

Como en todos los experimentos anteriores, no se pudo observar patrón LEED ni antes

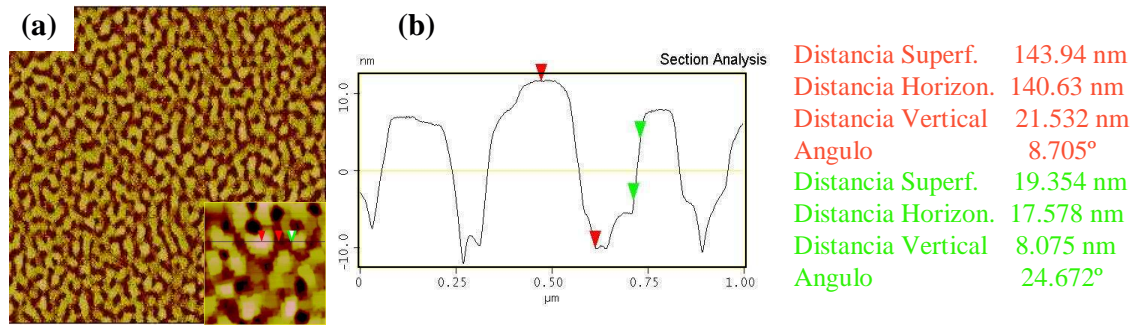


Figura 3.24. (a) Imagen AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ del sustrato us808. (b) Corte transversal a lo largo de la línea marcada en el detalle ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) incluido en la esquina inferior derecha de (a), mostrando el perfil de las islas, su altura y el ángulo de inclinación promedio de la pared de las pirámides.

ni después de la deposición del cobalto debido a los efectos de carga provocados por la capa aislante de óxido nativo. Tras las primeras 5 MC se encontró señal dicroica (Fig. 3.25). Las islas son claramente visibles en la imagen correspondiente al borde de absorción L_3 , y la inversión de contraste de unas islas a otras es evidente, pero aun así aparecen dominios de partículas magnéticamente acopladas. Al igual que en los otros sustratos al aumentar el espesor de cobalto se puede observar el alargamiento de las partículas y el crecimiento de los dominios en dirección perpendicular a la deposición, debido a la incidencia rasante del haz de Co.

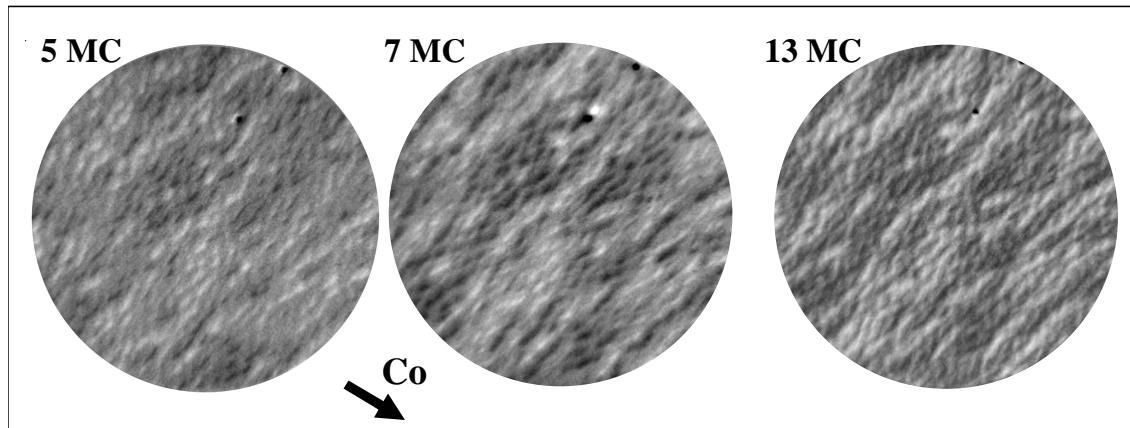


Figura 3.25. Imágenes XMCD (campo de visión de $10 \mu\text{m}$) en L_3 de Co para 5, 7, y 13 MC de cobalto sobre us808. La flecha indica la dirección de deposición.

De los perfiles trazados a lo largo de la dirección de evaporación de las imágenes XMCD obtenemos un tamaño promedio de islas magnéticas de unos 115 nm en la dirección paralela a la deposición, cercano a la mitad del tamaño de las pirámides según AFM, que es de unos

200 nm. Este tamaño de isla corresponde a lo esperado considerando que hemos depositado cobalto solamente en una pared y en lo alto de la pirámide, puesto que la parte posterior queda en sombra. En la dirección perpendicular el tamaño de las islas es mayor, debido al mayor crecimiento en esa dirección a causa del efecto de “steering” provocado por la evaporación rasante y a la coalescencia entre ellas. A medida que aumenta el espesor, la separación entre partículas magnéticas va desapareciendo y se van formando cadenas alargadas. Al igual que en la sección 3.2.2, el análisis de los histogramas de pendientes en los perfiles de las imágenes de XPEEM revela la existencia de una asimetría en la dirección de evaporación, asimetría que no aparece en los histogramas hechos a partir de las imágenes de LEEM (Fig. 3.26). También se comprueba que comparando las Figs. 3.26 (b) y (d), la asimetría actual es más pronunciada que en el caso de la muestra us567 (sección 3.2.2), debido al mayor relieve del sustrato us808, que da lugar a un efecto de ensombrecimiento más marcado.

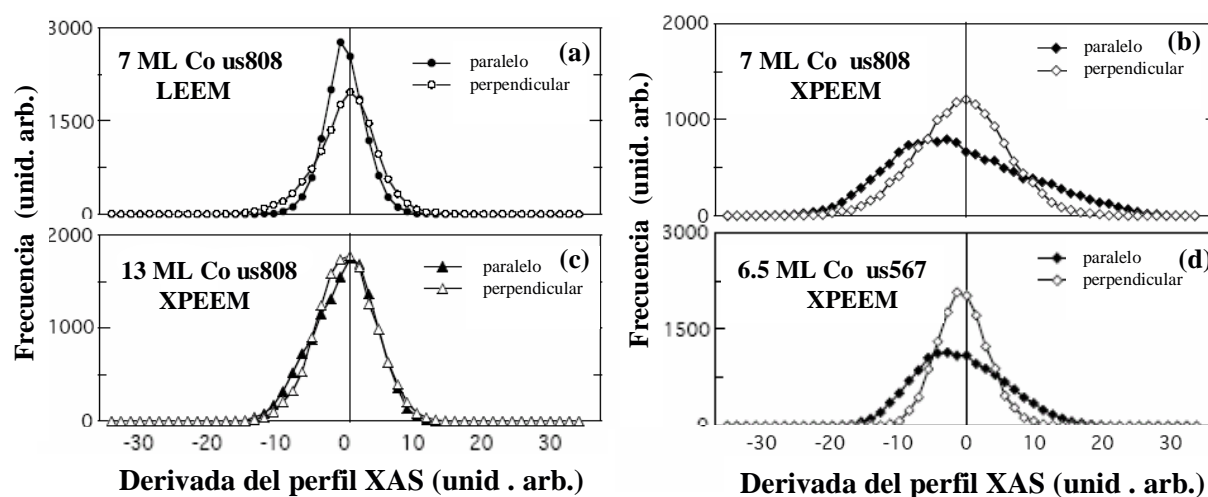


Figura 3.26. Comparación de los perfiles a través del histograma de sus derivadas: (a) de la imagen LEEM de 7 MC de cobalto sobre us808, en la que no se observa asimetría en la morfología; (b) de la imagen de XPEEM de 7 MC de cobalto y (c) XPEEM de 13 MC. (d) Comparación con la muestra us567 de espesor similar. Se observa una asimetría mayor en la muestra us808 debido al mayor ángulo de las facetas, que provocan un efecto de sombra en la parte posterior de las pirámides.

3.2.4. Sustrato us1786: {Co/Pt}/ Si_{0,7}Ge_{0,3}

Aunque cuando la técnica de deposición rasante se ha demostrado capaz de crear partículas nanométricas que replican la morfología del sustrato, para que sean magnéticamente independientes unas de otras es necesario reducir o compensar el acoplamiento magnetostático entre

ellas. Una posible solución sería usar sustratos con una separación mayor entre pirámides, pero esto disminuiría la densidad de partículas, opción que no se desea a la hora de fabricar dispositivos reales. Otra posibilidad consiste en usar un material magnético con un mayor campo coercitivo para hacer cada partícula menos sensible al campo creado por sus vecinas. Para este propósito son adecuadas las multicapas {Co/Pt}, ya que presentan una alta anisotropía magnética y permiten, escogiendo los espesores apropiados de cada capa, controlar la transición de reorientación del momento magnético de perpendicular a paralelo al plano de las intercaras.

El sustrato fue morfológicamente muy similar al utilizado en la sección 3.2.3: una sucesión de pirámides truncadas, con una base aproximadamente cuadrada de un tamaño de ~ 200 nm, altura h de ~ 10 nm, con una cara superior plana de ~ 150 nm de lado; la inclinación de las paredes es de $\beta \sim 22^\circ$. El ángulo de evaporación del Pt fue de $\alpha' = 45^\circ$ para asegurar que no hubiera efectos de ensombrecimiento y que la superficie se cubriera con Pt más homogéneamente; la deposición del Co se realizó a un ángulo $\alpha = 17^\circ$ respecto del plano de la superficie. En la geometría de medida, el haz de rayos X incide con un ángulo rasante de 16° sobre la superficie de la muestra, de modo que la sensibilidad a la magnetización perpendicular es mínima, y las regiones que tienen esta orientación de la imanación no producen contraste en las imágenes de XMCD-PEEM.

Se evaporaron dos capas, una de Pt y otra de Co, de espesores {4 MC Pt/4,5 MC Co}. La imagen de XMCD-PEEM de la Fig. 3.27(a) muestra la formación de partículas magnéticas de forma elíptica, al igual que en los experimentos en los que depositamos sólo Co. Sin embargo, en este caso los dominios o grupos de partículas con imanación colineal son menos y mucho más reducidos que, por ejemplo, los que podían observarse en la Fig. 3.13(c); en cambio, son mucho más numerosas las partículas cuya imanación parece no estar correlacionada con la de sus vecinas. Comparando la imagen de XMCD-PEEM con la de absorción de la Fig. 3.27(b) se comprueba así mismo que algunas de las partículas de Co visibles en esta última no muestran contraste magnético en la primera; ello es debido probablemente a irregularidades en la morfología de la superficie, que hacen que no todas las partículas hayan alcanzado el espesor de Co suficiente para tener la magnetización en el plano. Tras este paso se cubrió la muestra con otras 4 MC de Pt –Fig. 3.27(c)–. Esta nueva capa de Pt refuerza la anisotropía perpendicular cambiando la magnetización de paralela a perpendicular en los bordes de las partículas (que como discutimos en el apartado 3.2.2, debido a la geometría de evaporación tienen diferentes espesores en las distintas facetas expuestas al cobalto); esto hace que disminuya su elongación y se reduzca su tamaño promedio, que pasa de unos 400×140 nm² a aproximadamente 275×100 nm². También se observa una disminución del número de partículas con contraste dicroico (un 36 % menos), ya que aquellas con un espesor de Co bajo han cambiado su magnetización a

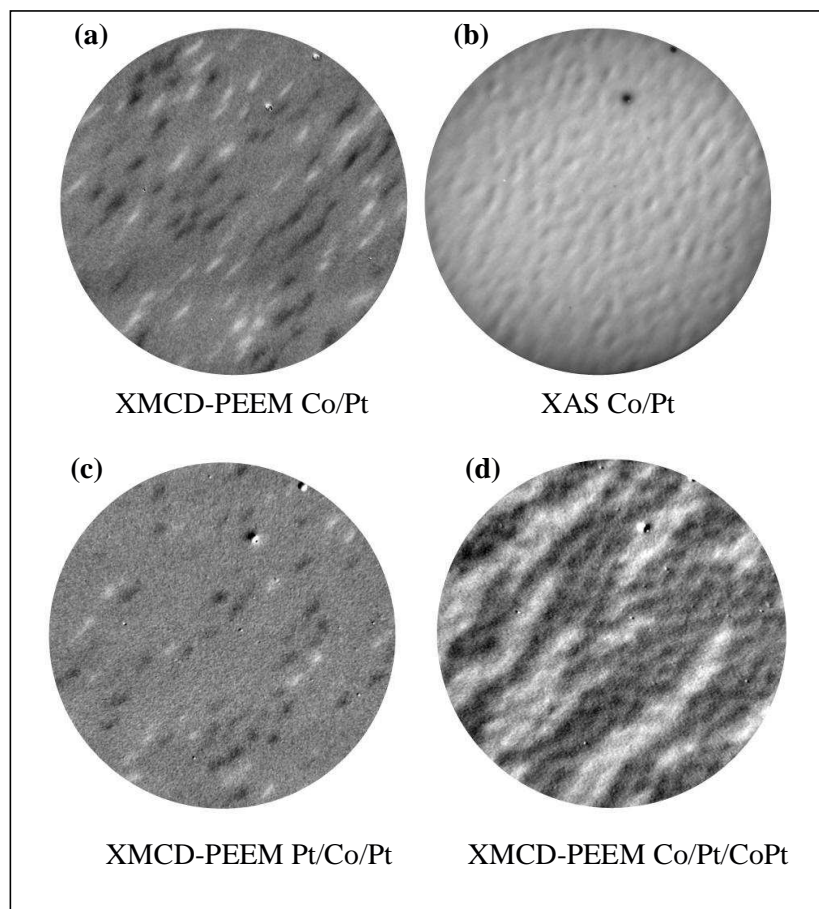


Figura 3.27. (a) Imagen con contraste magnético de XMCD-PEEM en el borde L_3 del Co tras la deposición de una bicapa {4 MC Pt/4,5 MC Co} sobre el sustrato us1786. (b) Imagen de XPEEM de la misma región donde se observa como el Co replica la morfología del sustrato. (c) Imagen de XMCD-PEEM tras cubrir la bicapa con 4 MC de Pt y (d) tras depositar otras 2 MC más de Co sobre la anterior (campo de visión de $5 \mu\text{m}$ en todas las imágenes). Se puede observar la disminución del número de partículas visibles en (c) debido a la reorientación perpendicular de la imanación de algunas de ellas, provocada por la introducción de una segunda intercara {Co/Pt}.

fuera del plano dejando de ser visibles para XMCD-PEEM.

Si comparamos con la última imagen tras depositar 2 MC de Co sobre la tricapa Pt/Co/Pt –Fig. 3.27(d)–, vemos que la magnetización de las partículas vuelve al plano en toda superficie, teniendo todas las partículas contraste dicróico. Casi han desaparecido las partículas aisladas, y la imagen de XMCD es muy similar a las de deposición de Co puro (como por ejemplo las vistas en la sección 3.2.3) apareciendo grandes dominios alargados en la dirección perpendicular a la de evaporación por los motivos que ya discutimos en los apartados anteriores.

3.2.5. Sustrato GaSb: {Co/Pt}/ GaSb

Con la intención de estudiar los límites de aplicabilidad de este método se usó un sustrato de antimonio de galio que fue bombardeado con iones Ar^+ de energía 500 eV y en incidencia normal, provocando un patrón formado por islas de forma aproximadamente semiesférica con un diámetro aproximado de 40 nm, como se aprecia en la imagen de la Fig. 3.28(a). En la campana de UAV del Laboratorio de Superficies de la UAM en Madrid, se depositó en similares condiciones a las usadas en los experimentos realizados en ELETTRA (Co a 20° respecto del plano de la superficie, y Pt a 45°) una tricapa {Pt/Co/Pt} con espesores de 15 MC de Pt y 18 MC de Co. Tras la evaporación del Co y de la segunda capa de Pt se hicieron medidas *in-situ* de efecto Kerr en configuración polar y longitudinal, con un campo máximo aplicado de unos 55 mT, no pudiéndose observar ciclos de histéresis. El tamaño de las islas queda por debajo de la resolución del microscopio PEEM, por lo que se realizaron medidas de MFM, como la que podemos ver en la Fig. 3.28(b), obtenida en la misma posición que la imagen de topografía de (a).

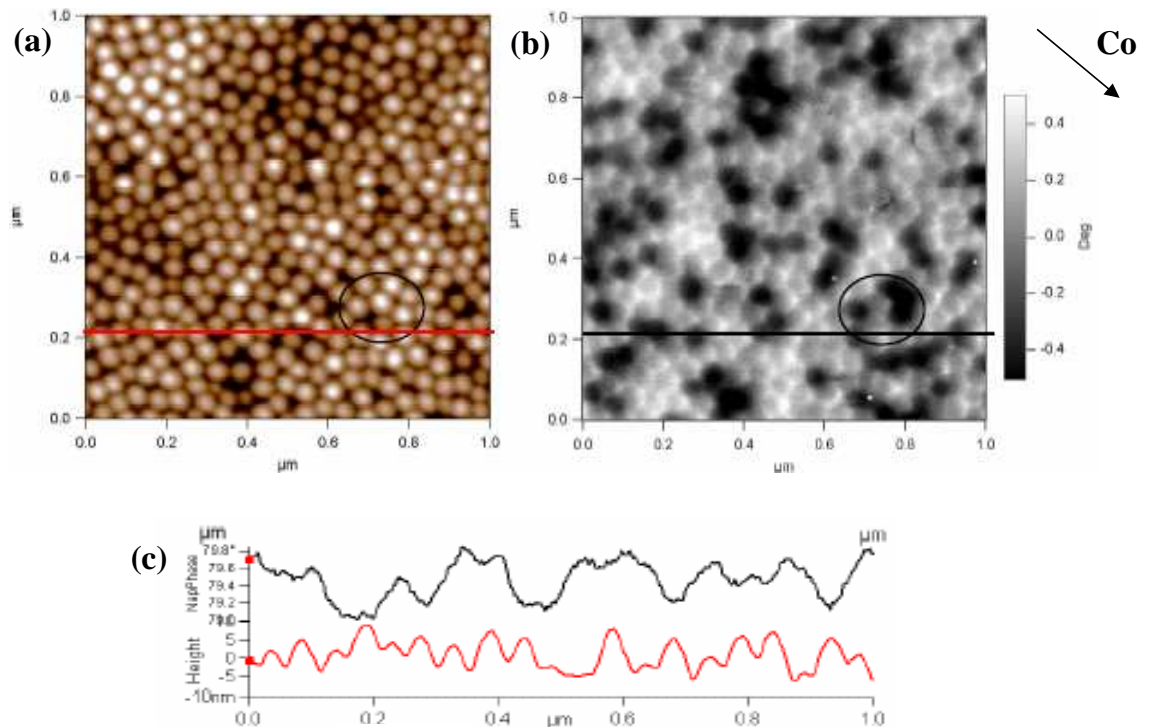


Figura 3.28. Imágenes ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) (a) AFM, y (b) MFM, de una tricapa {15Pt/18Co/15Pt} sobre un sustrato GaSb bombardeado.

De los perfiles trazados en estas imágenes, como el que se muestra en la Fig. 3.28(c), po-

demostramos observar que las islas de GaSb que aparecen claramente visibles en la imagen de AFM, tienen una correspondencia uno a uno con las que aparecen en la de MFM, pero con un contraste de fase diferente en esta última, pudiéndose observar claramente este efecto en la región señalada con una circunferencia cercana a la esquina inferior derecha.

Se midieron en configuración longitudinal ciclos de histéresis *ex-situ* a temperatura ambiente (Fig. 3.29). La muestra presentaba dos zonas, un cráter central correspondiente a la parte del bombardeo con iones Ar^+ que provoca la morfología ya vista en la figura anterior, y una zona alrededor del cráter que no estaba bombardeada. En esta última, con un campo máximo aplicado de 120 mT casi no se llega a saturación, mientras que en la zona bombardeada no se pudo conseguir saturar con ese campo. No se descarta, aunque no se pudo medir en configuración polar, que los puntos tengan imanación perpendicular, vistas las imágenes de MFM. La no aparición de señal Kerr *in-situ* se debería a que, de acuerdo con la tendencia al aumento del campo coercitivo con la aparición de partículas magnéticas independientes entre sí, no se alcanzó en el dispositivo experimental el campo magnético necesario para poder orientar las partículas.

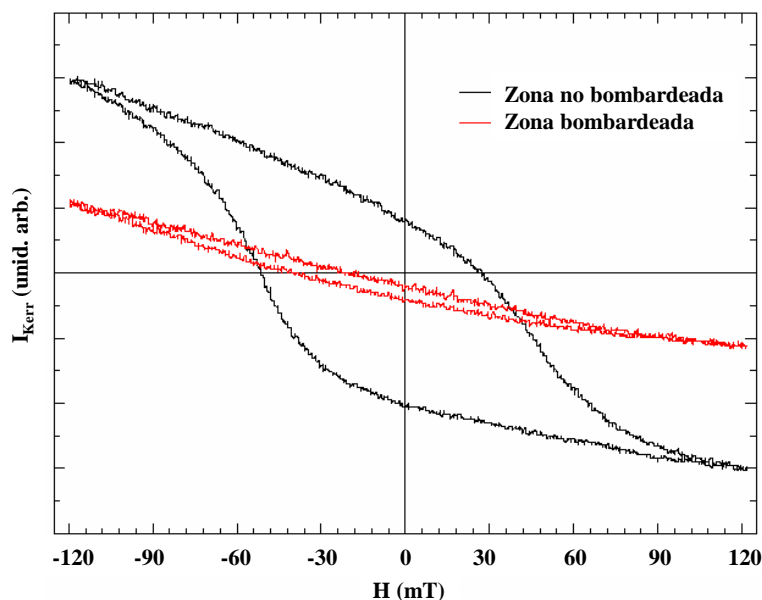


Figura 3.29. Ciclos de histéresis de una tricapa $\{15\text{Pt}/18\text{Co}/15\text{Pt}\}$ sobre un sustrato GaSb bombardeado medidos *ex-situ* en configuración longitudinal.

3.3. Deposición frontal y cuasi-frontal

Estos experimentos, realizados a ángulos de evaporación entre 0° y 45° , fueron llevados a cabo en el laboratorio de superficies de LASUAM, y el objetivo es estudiar si en la deposición de cobalto a ángulos mucho mayores que el de las facetas de las islas piramidales es posible reproducir el patrón morfológico de la superficie con el material magnético, y cómo afecta la disposición del cobalto sobre la superficie a las propiedades magnéticas de las películas crecidas.

3.3.1. Sustrato us812 : 10Cu / XCo / Si_{0,5}Ge_{0,5}

Sobre este sustrato, cuya morfología ya se ha descrito en la Sección 3.2.1 y en la Fig. 3.6 se creció una cuña de Co como se indica en la Fig. 3.30(a), deslizando una pantalla móvil por delante de la muestra durante la deposición. De ese modo se obtuvieron seis regiones con recubrimientos nominales de 4, 6, 8, 11, 13 y 16 MC de cobalto, que posteriormente se recubrieron con 10 MC de cobre para impedir su oxidación al exponerlos a la atmósfera. Así, los espesores nominales totales mínimo y máximo de los recubrimientos metálicos son de 29,7 Å y 53,6 Å respectivamente. El ángulo de incidencia durante la deposición (debido a la geometría del evaporador) fue de 25° respecto de la normal a la superficie. La morfología superficial se determinó mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en aire, antes y después del crecimiento.

Lo primero que se observa, al igual que en las muestras crecidas en incidencia rasante, es que la estructura del sustrato se transmite a través de las capas metálicas crecidas sobre él. Superpuestos a las pirámides que forman el patrón original aparecen para ciertos espesores (por debajo de 8 MC y por encima de 13) agregados de mayor tamaño que aquéllas (Fig. 3.30), y cuyo origen no ha sido determinado. En la región despejada de agregados se aprecia claramente la réplica de la morfología del sustrato. A una escala menor –Fig. 3.31(a)–, de $500 \times 500 \text{ nm}^2$, se puede observar que el material depositado aparece formando pequeñas islas de tamaño lateral entre 30 y 50 nm. Aunque estos puntos son visibles en toda la superficie, es sobre las pirámides donde se aprecia un mayor número de ellos. De estas imágenes de AFM no es posible saber si corresponden a cobalto, al cobre depositado para cubrirlo, o a ambos.

En cuanto a los agregados más grandes, su tamaño según las imágenes de AFM varía entre 150 y 2500 nm, la altura excede en 20-30 nm la de las pirámides, y la forma es irregular –Fig. 3.31(b)–. La primera cuestión que surge al respecto se refiere a su composición, si corresponden a estructuras constituidas por cobalto o cobre, o bien se trata de contaminación en la superficie.

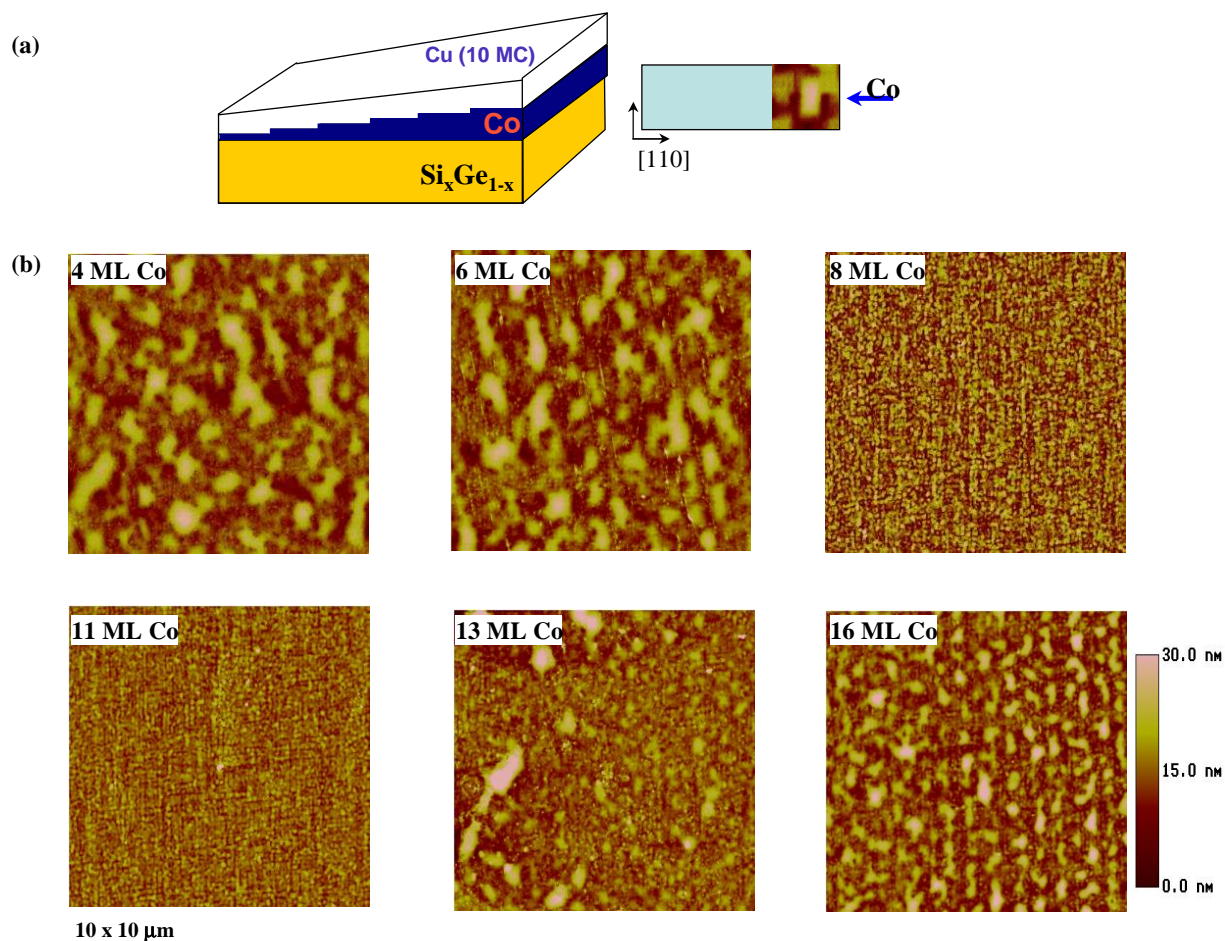


Figura 3.30. (a) Esquema de la cuña de cobalto (cubierta con cobre) crecida sobre la superficie auto-organizada us812 (véase la Fig. 3.6). (b) Imágenes de AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de las seis regiones con recubrimientos diferentes de la cuña crecida sobre us812 (la escala de altura es la indicada, excepto en de las regiones de 8 y 11 MC, que es de 15 nm).

Para intentar aclarar estas y otras cuestiones, se llevaron a cabo medidas de absorción de rayos X (XAS) en la línea D1011 del Sincrotrón MaxLAB II en Lund (Suecia). En espectros XAS tomados consecutivamente sobre todas las regiones de la muestra en cuña (Fig. 3.32), los picos de absorción de cobalto y cobre son claramente visibles en todas ellas, como era de esperar. También se observa el pico del germanio, y dado que el recorrido libre medio de los electrones arrancados es de unos 20-25 Å, esto parece indicar que al menos una de las capas metálicas no es continua, ya que en la región de 16 MC el espesor nominal total metálico de 53,6 Å es mucho mayor que la profundidad de escape y esperaríamos que ni el silicio ni el germanio fueran visibles.

Junto a estos picos propios del sistema aparecen los contaminantes comunes, carbono y

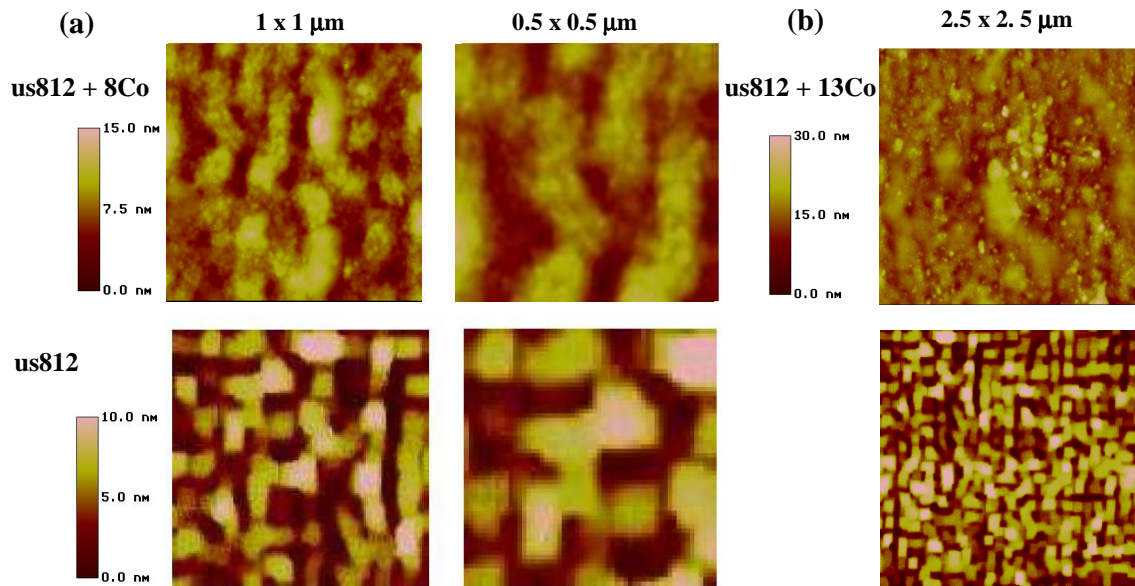


Figura 3.31. (a) Imágenes AFM en la región de 8MC de la cuña de Co crecida sobre us812 (arriba) y sustrato limpio previo a la deposición (abajo). Las imágenes de la columna izquierda miden $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ y las de la derecha $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$). El material depositado replica la forma de las islas, con una estructura granulosa. (b) Región de 13 MC de la misma cuña (tamaño de la imagen $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$). Se puede observar la granulación y fragmentación del material depositado, al igual que en la Fig. (a), pero aquí cubriendo desordenadamente toda la superficie del sustrato.

oxígeno. En caso de que los agregados fueran resultado de contaminación con estos elementos, su señal debería disminuir sensiblemente en las zonas de 8 a 13 MC, en donde esas estructuras no son observadas, y sin embargo no hay variación apreciable de una a otra región. Otra razón para desechar que la formación de agregados corresponda exclusivamente a contaminación es que, como podemos ver en la región de mayor recubrimiento de cobalto (16 MC), estas partículas no están dispuestas aleatoriamente, sino que siguen una dirección preferencial de alineamiento que corre paralela a lo largo de las filas de pirámides de la superficie (dirección $[1\bar{1}0]$); esto indica que el material que depositamos sobre la superficie se ve influenciado por la geometría del sustrato. Es interesante señalar que la cantidad de carbono que se mide en los espectros de XAS equivale a una fracción sustancial de monocapa. Respecto a la contaminación por oxígeno, en la ampliación de la Fig. 3.32 es posible distinguir el doblete de picos correspondientes al Co metálico y al CoO. La abundancia relativa de este último se puede estimar a partir del área de los picos de absorción, variando desde un 100 % en la zona de 4 MC hasta el 50 % en la región de 13 MC. La zona de 16 MC está incluso más oxidada que la de 13. La oxidación proviene de dos fuentes: por una parte el óxido de silicio existente en la superficie que cede

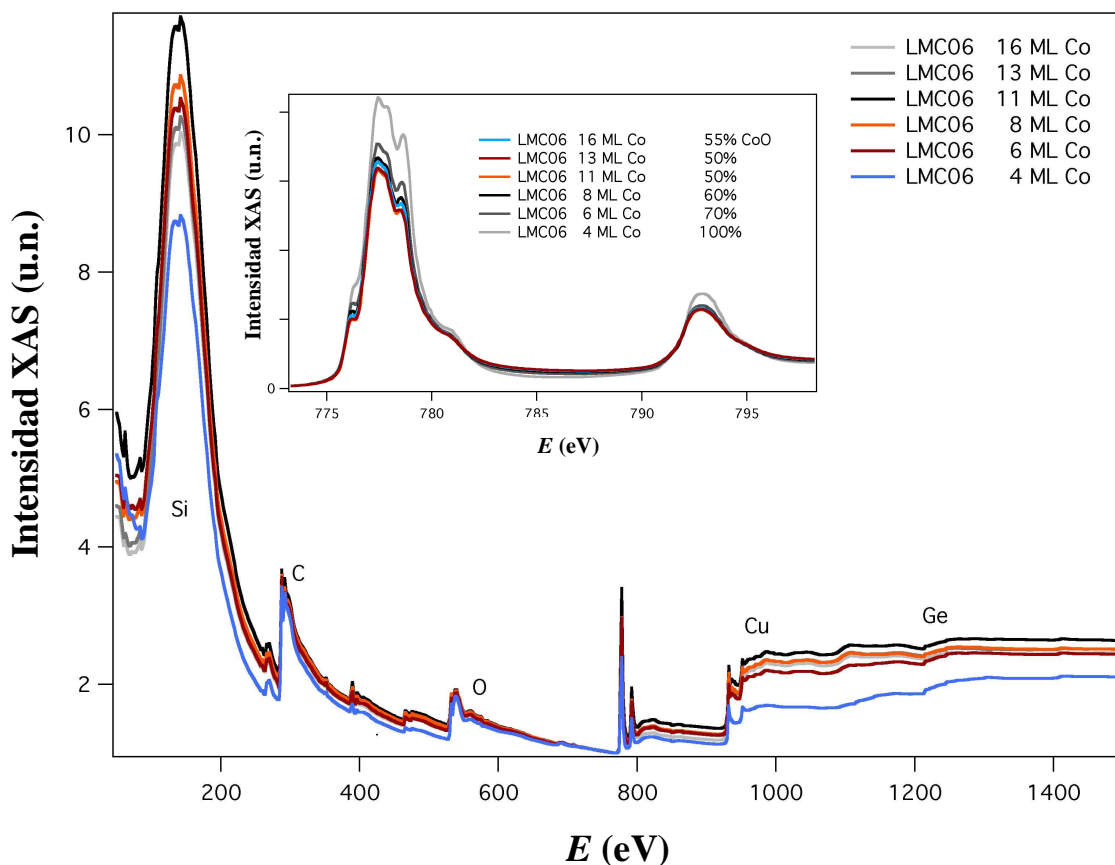


Figura 3.32. Caracterización química de las diferentes zonas de la cuña mediante XAS. Se observa la contaminación típica de oxígeno y carbono. El detalle muestra el borde de absorción L_3 del cobalto normalizado al pico de CoO (779 eV). Los espesores más bajos están casi completamente oxidados, y el porcentaje de óxido de cobalto en la zona de 16 MC es mayor que en las de 13 y 11 MC.

oxígeno al cobalto que aterriza directamente sobre él, y por otra el oxígeno atmosférico. Si el recubrimiento de cobre no es continuo o suficiente, permite la lenta y continua oxidación del cobalto una vez que la muestra se extrae del UAV y se expone a la atmósfera. Este hecho se ha visto confirmado ya que las propiedades magnéticas de este sistema se alteraron con el paso del tiempo en unos pocos meses. De todo lo antedicho concluimos que estos “clusters” o agregados están formados por cobalto y/o cobre, que no presentan mucha mayor contaminación que una superficie normal expuesta al aire, y que para ciertos rangos de espesor su disposición está influenciada por la geometría del sustrato. Esto nos indica que las capas metálicas no crecen de forma continua y uniforme.

A partir de los espectros XAS es posible cuantificar el recubrimiento de cobalto mediante XAS, y comprobar si es equivalente al espesor nominal depositado según está calibrado con

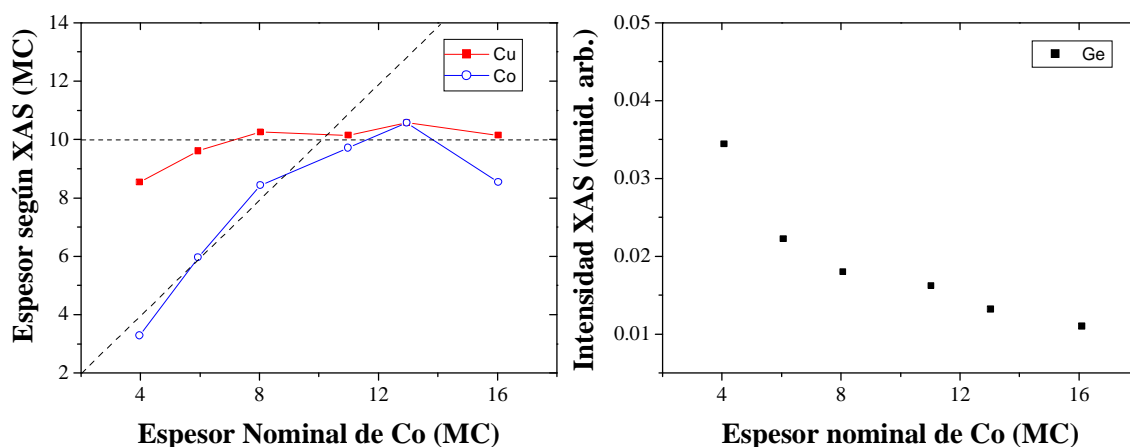


Figura 3.33. (a) Calibración de los espesores de cobalto y cobre medidos con XAS frente a los valores nominales, observándose la desviación para los mayores recubrimientos en el caso del cobalto. (b) Intensidad XAS en el borde de absorción del Ge para las diferentes zonas

TEAS. Esto es lo que se ha hecho en la Fig. Fig. 3.33(a), considerando una profundidad de escape de 11,5 MC -unos 2,4 nm- con la película de cobre sobre la de cobalto. Se puede ver que para bajos recubrimientos los espesores calculados siguen la evolución prevista, mientras que en la zona de mayor espesor nominal de cobalto, la cantidad de este metal detectada es menor de lo esperado. Debido a la deposición secuencial de cobalto utilizada para crecer la cuña, no son de esperar irregularidades significativas del ritmo de evaporación durante todo el proceso de crecimiento, por lo que se puede achacar la discrepancia a un efecto instrumental relacionado con la morfología del film y con la profundidad de escape limitada de los electrones. Para aclarar esta cuestión se llevaron a cabo medidas de XAS a diversos ángulos de incidencia.

Para el caso de una bicapa formada por dos películas uniformes de cobalto y cobre, la razón de la absorción entre ambos materiales sería independiente del ángulo de incidencia de los rayos X, mientras que si alguna de las dos películas metálicas tiene una morfología en forma de islas o “clusters”, a ángulos bajos se medirá una absorción menor debido a la profundidad de escape limitada de los electrones. Eso es lo que sucede con el Co, como se muestra en la Fig. 3.34: a un ángulo de detección de 30° se mide una cantidad menor que en perpendicular (90°), mientras que para el cobre se observa una señal similar en ambas configuraciones, indicando una distribución más homogénea de este material.

En resumen, la evolución morfológica de las películas de Co puede ser descrita de la siguiente manera: a bajos recubrimientos (4-6 MC) tenemos una capa discontinua, que no ha alcanzado todavía a recubrir el sustrato; al añadir más Co (8-13 MC) la película alcanza la continuidad, pudiendo ser luego cubierta más eficazmente por la capa protectora de Cu. Finalmente,

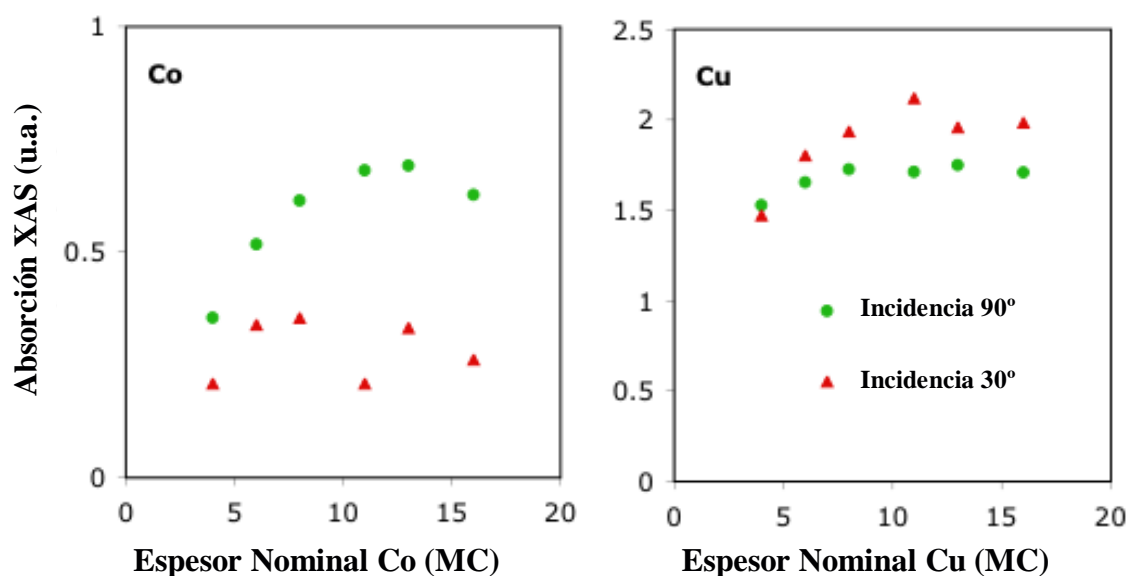


Figura 3.34. Dependencia con el ángulo de incidencia de la intensidad de la señal XAS de Co y Cu en las diversas zonas de la cuña crecida sobre us812: debido a la profundidad limitada de escape de los electrones, en las películas en forma de islas se mide menos absorción a ángulos de medida bajos que en las películas continuas.

al aumentar más aún el espesor de Co la película comienza a fraccionarse, formando probablemente islas tridimensionales que no resultan tan bien protegidas por el recubrimiento de Cu. Como veremos a continuación, las propiedades magnéticas en estas superficies muestran una evolución paralela a la del cambio en la estructura, con lo que también apoyan esta hipótesis de la evolución morfológica.

Medidas de efecto Kerr en configuración transversal

En estos experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente *ex-situ*; los ciclos de histéresis MOKE que se muestran en la Fig. 3.35 presentan las siguientes características:

1. Para los mayores recubrimientos aparece la misma simetría uniaxial que se discutió en el apartado 3.2.2, debido al efecto de “steering” o direccionamiento proveniente del ángulo de deposición ($\sim 25^\circ$).
2. A los espesores más bajos se observa una simetría biaxial, con ejes difíciles adicionales a aproximadamente 45° respecto de la dirección de deposición. Esta anisotropía biaxial se puede apreciar en la Fig. 3.36, donde para 4 y 6 monocapas de recubrimiento la intensidad

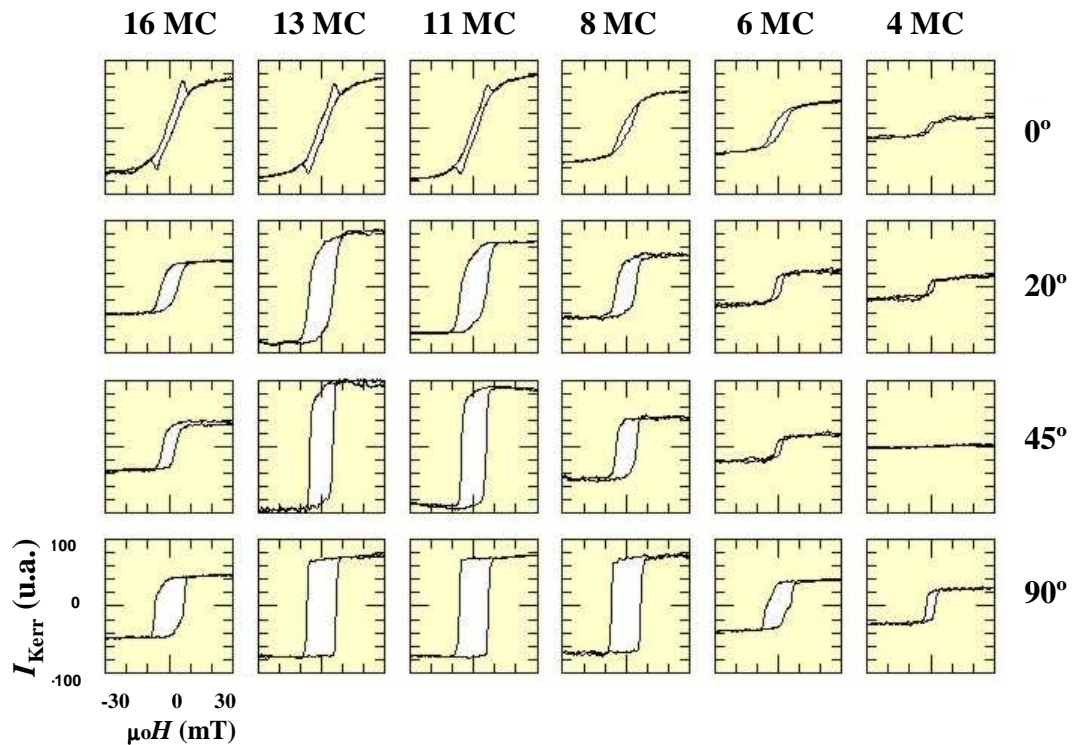


Figura 3.35. Evolución de la señal Kerr en el plano de la cuña crecida sobre us812, en función del recubrimiento de cobalto, y para diferentes ángulos sobre el plano de la superficie. El origen de ángulos acimutales se toma en la dirección de incidencia del haz de Co.

Kerr de saturación (I_{sat}) disminuye a 45° y 135° respecto de las direcciones 0° (dirección del haz incidente de Co), 90° y 180° . Este eje de anisotropía se debilita para 8 monocapas de cobalto, y para 11 y 13 ya no aparece. Esta evolución de la anisotropía con el espesor puede correlacionarse con la de la morfología, ya descrita más arriba: la evaporación se hizo en la dirección $[110]$ tratando de depositar principalmente en sólo uno de los lados de las pirámides de base rectangular –Fig. 3.30(a)–, por lo que en las primeras etapas de la deposición 0° y 90° corresponderían a ejes fáciles, prevaleciendo una anisotropía biaxial dictada por la simetría del sustrato, ya que a bajos espesores no han coalescido las islas debido al “steering”, y 45° es el ángulo a mitad de camino entre esas direcciones, esperando que se comporte como un eje duro. Para los espesores de cobalto más elevados de la muestra, en cambio, domina la contribución uniaxial debida a la deposición no perpendicular que hace que las partículas de Co vayan contactando predominantemente a lo largo de los ejes principales que definen la estructura de las pirámides de la superficie.

3. Una disminución de la intensidad Kerr total al llegar a 16 MC de cobalto. Este efecto se

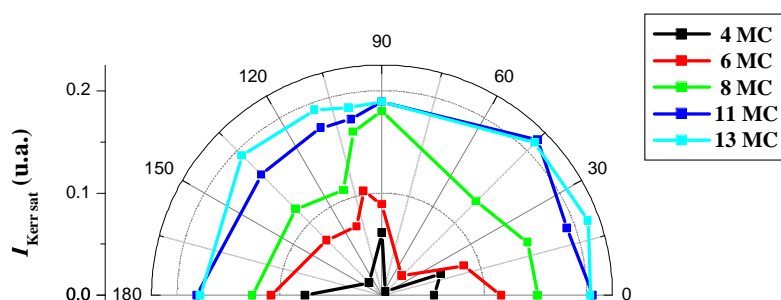


Figura 3.36. Evolución de la intensidad Kerr (MOKE transversal) de la cuña crecida sobre us812 en función del ángulo acimutal para los diferentes recubrimientos de cobalto, ilustrando el cambio de anisotropía biaxial a uniaxial al incrementar el espesor.

puede correlacionar con el aumento de óxido de cobalto en esa zona observado en las medidas de XAS (detalle de la Fig. 3.32), probablemente asociado a la fragmentación de la película de Co en agregados tridimensionales discutida más arriba. El óxido de Co es antiferromagnético a baja temperatura y paramagnético a temperatura ambiente, por lo que no contribuiría a la señal medida en nuestros experimentos de MOKE.

4. Una evolución de la forma de los ciclos con el espesor de cobalto, especialmente notable en la dirección del eje duro. Hasta 8 monocapas se observa un ciclo típico de un eje difícil, y a partir de ese espesor en la región de 8 hasta 11 MC, en donde cambia la morfología de la superficie según AFM, aparece un máximo en la imanación a campos relativamente bajos, seguido de una reducción transitoria de la intensidad Kerr al aumentar el campo, hasta alcanzar la saturación. Este comportamiento se debe a la existencia de una mezcla de polarización s y p en la luz del láser utilizado, y revela la existencia de partículas o dominios magnéticos con una cierta dispersión en las direcciones de sus ejes fáciles y difíciles. En estas condiciones, el experimento MOKE detecta simultáneamente contribuciones de la componente transversal y de la longitudinal. Así, al alcanzar un determinado campo H_{c1} se registra un crecimiento súbito en la componente longitudinal, dando lugar al aumento de la señal Kerr. Al incrementar el campo aplicado la magnetización de las partículas va rotando gradualmente hacia el eje difícil, haciendo que la señal Kerr total disminuya momentáneamente hasta alcanzar por fin la saturación con un nuevo máximo en la imanación.

Medidas de efecto Kerr en configuración longitudinal

Las medidas de efecto Kerr en configuración longitudinal se realizaron posteriormente a temperatura y presión ambientales. Los resultados más significativos, obtenidos para el recubrimiento de 11 MC de Co, se muestran en la figura 3.37 (a).

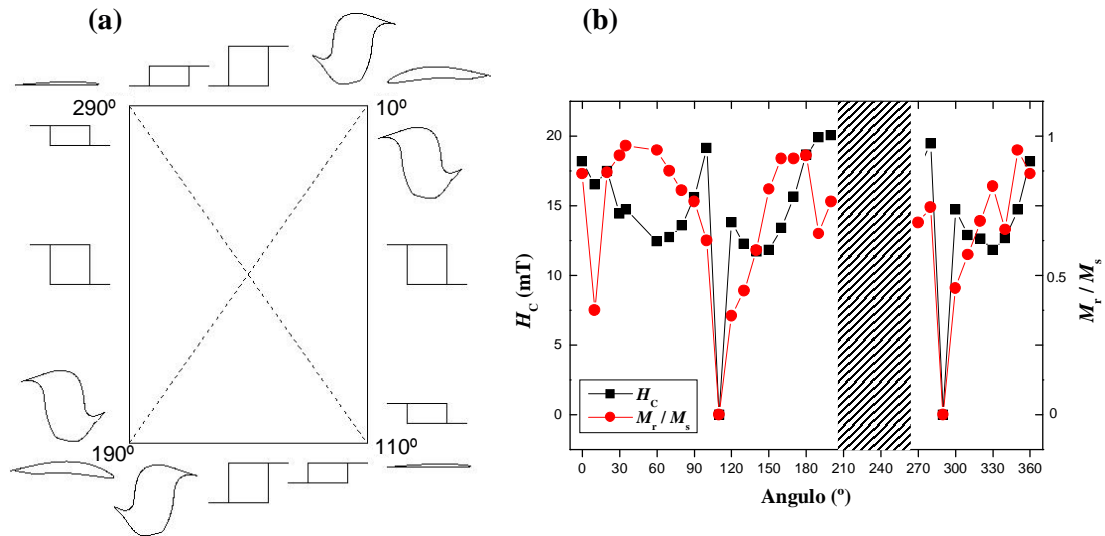


Figura 3.37. Resumen de de las medidas de efecto Kerr en configuración longitudinal: (a) Evolución de la forma y orientación de los ciclos de histéresis para 10 MC Cu/11 MC Co/us812 con el ángulo acimutal. (b) Remanencia relativa M_r/M_s y campo coercitivo H_C (la zona sombreada corresponde a una región no alcanzable con el goniómetro).

Se observa un cambio en la forma de los ciclos de histéresis en función del ángulo acimutal, así como la existencia de saltos en el signo de la imanación. Comenzando por 0° (dirección de evaporación), obtenemos un ciclo redondeado que sugiere un sistema en el que la inversión de la imanación tenga lugar vía rotación coherente. Girando la muestra 10° aparece un “colapso”, o disminución de la intensidad Kerr, que indicaría un eje duro. Al alejarse de este eje se vuelve a obtener un ciclo redondeado pero con la dirección de rotación Kerr invertida. Avanzando hacia la perpendicular a la dirección de evaporación (lo que sería el eje fácil) el ciclo se va transformando en el correspondiente a una nucleación de dominios y propagación de paredes (forma cuadrada), disminuyendo la intensidad Kerr total. Tras haber cruzado esta dirección, la intensidad Kerr disminuye otra vez súbitamente para volver a aumentar posteriormente, de nuevo con la rotación invertida. El ciclo vuelve a adoptar una forma redondeada, y se repite el proceso en los siguientes 180° .

El cambio de signo de los ciclos se produce al pasar a través de un eje de anisotropía (uno

fácil o uno duro). El “colapso” del ciclo Kerr puede deberse a la existencia de direcciones de anisotropía ligeramente diferentes [29], y cuya orientación a un lado u otro del eje duro dependería de la dirección precisa del campo magnético. De ese modo, al eliminar el campo aplicado después de haber magnetizado la muestra en una dirección cercana al eje duro dentro del rango angular de la dispersión de dominios, algunos de ellos rotan en un sentido y otros en el contrario, con un comportamiento como el ilustrado en la Fig. 3.38, que explica el origen de los cambios de signo [30]. Esta dispersión de ejes fáciles y difíciles asociada a la geometría del sustrato y a la disposición del depósito en forma de agregados es consistente con las observaciones descritas más arriba de MOKE transversal.

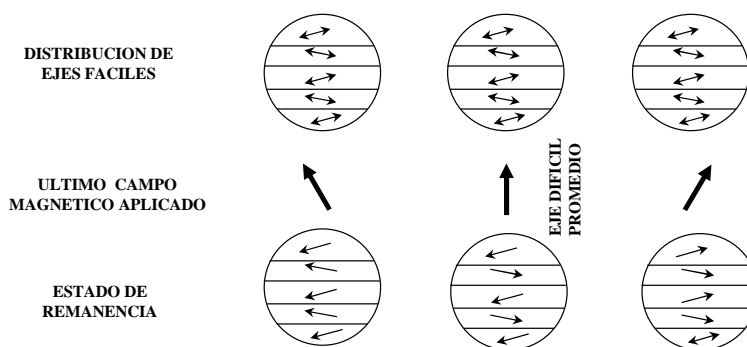


Figura 3.38. Estados de remanencia obtenidos tras retirar el campo aplicado en una dirección cercana al eje difícil promedio, en un sistema formado por partículas con una pequeña dispersión en las direcciones de sus ejes fáciles.

3.3.2. Sustrato us567: {Co/Pt}/ Si_{0,7}Ge_{0,3}

Con la misma idea de la sección 3.2.4 de elevar la anisotropía magnética y eventualmente determinar si el sistema {Co}/Pt sobre un sustrato autoorganizado presenta magnetización perpendicular, se hicieron experimentos en la línea D1011 del Sincrotrón MaxLAB (Lund), de deposición frontal de una bicapa de {Co/Pt}, con espesores 4 MC de Co y 5 MC de Pt sobre un sustrato us567 (véase la Fig. 3.12). La figura 3.39 muestra la absorción en los bordes L_3 y L_2 del Co para ambas helicidades de fotón, medida en modo de emisión electrónica total e incidencia perpendicular, así la asimetría dicroica correspondiente.

Se puede observar un fuerte dicroísmo en la línea L_3 y prácticamente nulo en L_2 , con un gran aumento del momento magnético orbital, diferente de lo que se observa en multicapas Co/Pt crecidas sobre sustratos planos. De acuerdo con espectros de XMCD similares que se han obtenido en el crecimiento de pequeñas partículas de materiales magnéticos y películas delgadas

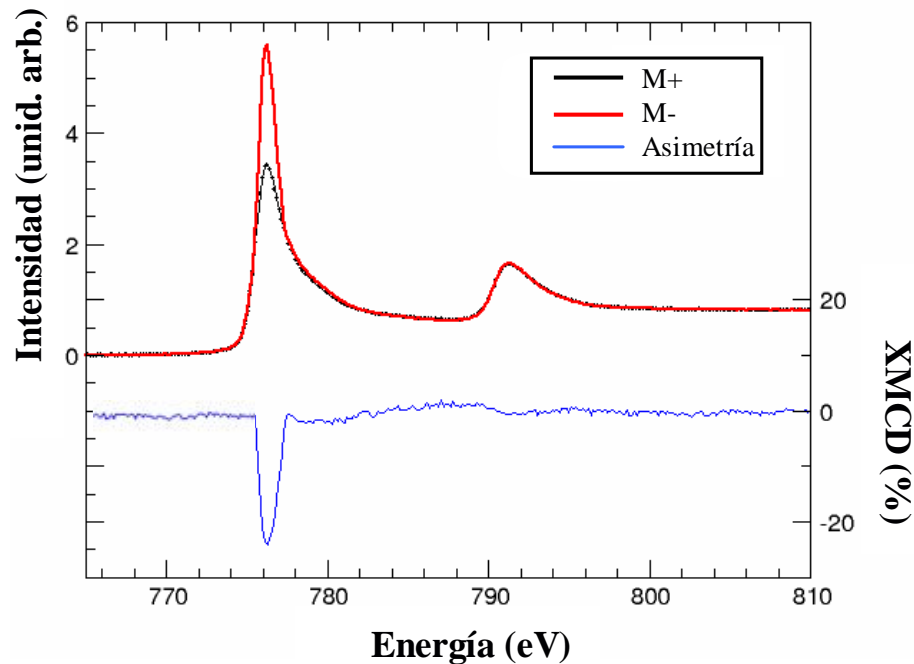


Figura 3.39. Espectro XMCD del Co en los bordes L_3 y L_2 de una bicapa Co/Pt crecida sobre us1786. Existe un fuerte dicroísmo en el borde L_3 y nulo en L_2 indicativo de una reducción de la dimensionalidad.

[31], éste es un comportamiento típico de sistemas de dimensionalidad reducida, sugiriendo una tendencia a la formación de islas de Co y Pt más que a la de multicapas bien definidas. Estos datos se encuentran actualmente en proceso de análisis, y probablemente darán lugar a nuevos experimentos próximamente.

3.4. Resumen

- Mediante el crecimiento de aleaciones de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ sobre Si(100) se obtienen nanoestructuras de forma piramidal, resultantes de la relajación de la tensión acumulada durante el crecimiento de la mezcla de silicio y germanio. Bajo diferentes condiciones de crecimiento (temperatura, tiempo, bombardeo iónico,...) se consiguen distintas morfologías superficiales, pudiendo variar las propiedades de las nanoestructuras (ángulo, faceta, altura, anchura entre islas,...) así como el grado de orden espontáneo.
- La deposición rasante de Co aprovechando el efecto sombra producido por la topografía de los sustratos, da lugar a la formación de nanopartículas magnéticas distribuidas siguiendo el patrón superficial. Mediante XMCD-PEEM se ha observado que estas partícu-

las poseen remanencia a temperatura ambiente, y están acopladas dipolarmente en dominios de varias micras. El efecto de direccionamiento o “steering” provoca una elongación de las partículas en la dirección perpendicular a la deposición del Co, dando lugar a la aparición de una anisotropía magnética uniaxial que se manifiesta a su vez en la forma alargada de los dominios.

- Con el fin de aumentar la coercitividad de las partículas y hacerlas más independientes magnéticamente, se han crecido mediante el mismo procedimiento de evaporación rasante nanoimanes de capas alternas {Co/Pt}. Se ha observado por medio de XMCD-PEEM que, en este caso, el tamaño de los dominios se reduce significativamente, aumentando el número de partículas cuya imanación no parece correlacionada con las de sus vecinas.
- En las muestras preparadas mediante deposición cuasi-perpendicular, se ha observado que el material magnético se distribuye en forma de agregados de tamaño nanométrico, cubriendo toda la superficie aunque de un modo inhomogéneo. Debido a limitaciones instrumentales no se ha podido comprobar la existencia de nanopartículas individuales, pero sí se han observado efectos de confinamiento y dimensionalidad reducida, como el aumento del momento magnético orbital al depositar capas alternas de {Co/Pt}.

Bibliografía

- [1] M. Bauer, M. Oehme, K. Lyutovich, E. Kasper: *Ion assisted growth of SiGe nanostructures*, Thin Solid Films **336** (1998), pp. 104-108.
- [2] C. Teichert, C. Hofer, K. Lyutovich, M. Bauer, E. Kasper: *Interplay of dislocation network and island arrangement in SiGe films grown on Si(001)*, Thin Solid Films **380** (2000), pp. 25-28.
- [3] Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, M. G. Lagally: *Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), pp. 1020-1023.
- [4] C. Teichert: *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy* Phys. Rep. **365** (2002), pp. 335-432.
- [5] G. G. Jernigan, P. E. Thompson: *Scanning tunneling microscopy of SiGe alloy surfaces grown on Si(100) by molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **516** (2002), pp. 207-215.
- [6] R. Butz, S. Kampers: *$2 \times n$ surface structure of SiGe layers deposited on Si(100)*, App. Phys. Lett. **61** (1992), pp. 1307-1309.
- [7] C. Teichert, J. C. Bean, M. G. Lagally: *Self-organized nanostructures in Si_xGe_{1-x} films on Si(001)*, App. Phys. A **67** (1998), pp. 675-685.
- [8] J. J. de Miguel, C. E. Aumann, R. Kariotis, M. G. Lagally: *Evolution of vicinal Si(001) from double- to single-atomic height steps with temperature*, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), pp. 2830-2833.
- [9] F. Tuinstra, P. M. L. O. Scholte, W. I. Rijnders, A. J. van den Berg: *The influence of dimerization on the stability of Ge-hut clusters on Si(001)*, Surf. Sci. **317** (1994), pp. 58-64.

- [10] C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, R. A. Donaton, K. Maex: *CoSi₂ formation in the presence of interfacial silicon oxide*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999), pp. 2930-2932.
- [11] J. J. de Miguel, A. Cebollada, J. M. Gallego, J. Ferrón, S. Ferrer: *Quantitative evaluation of the perfection of an epitaxial film grown by vapor deposition as determined by thermal energy atom scattering*, J. Cryst. Growth **88** (1988), pp. 442-454.
- [12] J. J. de Miguel, A. Cebollada, J. M. Gallego, R. Miranda, C. M. Schneider, P. Schuster, J. Kirschner: *Influence of the growth conditions on the magnetic properties of fcc cobalt films: from monolayers to superlattices*, J. Magn. Magn. Mater. **93** (1991), pp. 1-9.
- [13] S. G. Mayr, K. Samwer: *Tailoring the surface morphology of amorphous thin films by appropriately chosen deposition conditions*, J. Appl. Phys. **91** (2002), pp. 2779-2784.
- [14] J. Camarero, J. J. de Miguel, R. Miranda, V. Raposo, A. Hernando: *Influence of film morphology on perpendicular magnetic anisotropy*, Phys. Rev. B **64** (2001), 125406-1.
- [15] O. Fruchart, J.-P. Nozieres, B. Kevorkian, J. C. Toussaint, D. Givord, F. Rousseaux, D. Decanini, and F. Carcenac: *High coercivity in ultrathin epitaxial micrometer-sized particles with in-plane magnetization: Experiment and numerical simulation*, Phys. Rev. B **57** (1998), pp. 2596-2606.
- [16] D. Arvanitis, M. Tischer, J. Hunter Dunn, F. May, N. Martensson, K. Baberschke: *Spin orbit spectroscopies of magnetic solids*, en Lecture Notes in Physics Vol. 466. H. Ebert, G. Schütz (Eds.), pp. 145. Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [17] J. Camarero: *Epitaxia de heteroestructuras magnéticas de baja dimensionalidad asistida por surfactantes*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid 1999.
- [18] C. Teichert, J. Barthel, H. P. Oepen, J. Kirschner: *Fabrication of nanomagnet arrays by shadow deposition on self-organized semiconductor substrates*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999), pp. 588-590.
- [19] J. Chen, J. L. Erskine: *Surface-step-induced magnetic anisotropy in thin epitaxial Fe films on W(001)*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), pp. 1212-1215.
- [20] P. Krams, B. Hillebrandt, G. Güntherodt, H. P. Oepen: *Magnetic anisotropies of ultrathin Co films on Cu(1 1 1 3) substrates*, Phys. Rev. B **49** (1994), pp. 3633-3636.

- [21] R. K. Kawakami, M. O. Bowen, Hyuk J. Choi, Ernesto J. Escorcia-Aparicio, and Z. Q. Qiu: *Step-induced magnetic anisotropy in Co stepped Cu(001) as a function of step density and Cu step decoration*, J. Appl. Phys. **85** (1999), pp. 4955-4957.
- [22] T. G. Knorr, R. W. Hoffman: *Dependence of geometric magnetic anisotropy in thin iron films*, Phys. Rev. **113** (1959), pp. 1039-1046.
- [23] Y. Park, E. E. Fullerton, S. D. Bader: *Growth-induced in-plane magnetic anisotropy for ultrathin Fe deposited on MgO(001) by oblique-incidence molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **66** (1995), pp. 2140-2142.
- [24] J. M. Alameda, F. Carmona, F. H. Salas, L. M. Alvarez-Prado, R. Morales, and G. T. Pérez: *Effects of the initial stages of film growth on the magnetic anisotropy of obliquely-deposited cobalt thin films*, J. Magn. Magn. Mater. **154** (1996), pp. 249-253.
- [25] J. H. Wolfe, R. K. Kawakami, W. L. Linga, Z. Q. Qiu, Rodrigo Arias, D. L. Mills: *Roughness induced in plane uniaxial anisotropy in ultrathin Fe films*, J. Magn. Magn. Mater. **232** (2001), pp. 36-45.
- [26] S. van Dijken, L. C. Jorritsma, B. Poelsema: *Steering-enhanced roughening during metal deposition at grazing incidence*, Phys. Rev. Lett **82** (1999), pp. 4038-4041.
- [27] S. Lichter, J. Chen: *Model for columnar microstructure of thin solid films*, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), pp. 1396-1399; T. Karabacak, J. P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu: *Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns*, Phys. Rev. B **68** (2003), 125408-1.
- [28] S. van Dijken, G. Di Santo, B. Poelsema: *Influence of the deposition angle on the magnetic anisotropy in thin Co films on Cu(001)*, Phys. Rev. B **63** (2001), 104431.
- [29] C. Daboo et al.: *Anisotropy and orientational dependence of magnetization reversal processes in epitaxial ferromagnetic thin films*, Phys. Rev. B **51** (1995), pp. 15964-15973.
- [30] M. Prutton: *Thin ferromagnetic films*. Butterworth and Co. Publishers. London 1964
- [31] P. Gambardella, S.S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohresser, C. Carbone: *Localized magnetic states of Fe, Co, and Ni impurities on alkali metal films*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002), 047202; P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone: *Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains*, Nature **416** (2002), pp. 301-304.

Capítulo 4

Propiedades de fases metaestables de aleación hierro-cobre sobre Cu(111)

En este capítulo se presenta una caracterización morfológica, estructural y magnética de películas delgadas de hierro y de aleación hierro-cobre crecidas usando Pb como surfactante sobre un sustrato de Cu(111). Dos características que presenta esta superficie metálica dificultan el crecimiento epitaxial de hierro: primera, la diferente estructura cristalina, parámetro de red y simetría del hierro (bcc) respecto al sustrato (fcc), diferencia que se opone al crecimiento pseudomórfico; segunda y relacionada con la anterior, la barrera energética en los escalones (barrera Ehrlich-Schwoebel) que impide el transporte entre capas atómicas, y que influye en la morfología de la superficie durante el crecimiento dando lugar a la formación de islas tridimensionales. Frente a estas características, veremos de qué modo el uso de plomo como agente surfactante influye en la cinética del crecimiento y modifica la morfología de las películas, evitando la segregación de especies y favoreciendo así la aleación con cobre. La formación de una fase metaestable de aleación permite estudiar las propiedades magnéticas de Fe con estructura fcc, siendo ésta una clara demostración de cómo las propiedades magnéticas se ven afectadas por el cambio de estructura cristalina y de las distancias interatómicas respecto a las que tiene el hierro en su estado de volumen.

4.1. Estudio previo: el sistema Fe/Cu(111). Crecimiento y orientación cristalográfica

Uno de los sistemas más ampliamente estudiados en Física de Superficies ha sido el crecimiento de hierro sobre las caras compactas de cobre Cu(100), Cu(110) y Cu(111), con el objetivo principal de estabilizar el hierro en la fase fcc (γ -Fe) [1]. En los primeros trabajos en los que se intentó obtener γ -Fe a temperatura ambiente se consiguió formar precipitados de hierro en una matriz de cobre [2–4], mezclando un bajo porcentaje de hierro (en torno al 3%) a una temperatura justo por debajo del punto de fusión de la aleación, calentando luego ésta a temperaturas del orden de 1050 °C y enfriando posteriormente a temperatura ambiente. Con el desarrollo de las técnicas de ultra alto vacío, se intentó la deposición de Fe sobre una superficie fcc que sirviera de patrón para el crecimiento, mostrando la posibilidad de formar películas delgadas de γ -Fe, que al ir aumentando de espesor cambiaban su estructura [5]. A pesar de haber sido detalladamente estudiado con gran cantidad de técnicas, no se ha encontrado un resultado unánime sobre el espesor para el cual el hierro comienza a transformarse a bcc y el modo en el que desarrolla la transformación a esta estructura.

Los dos materiales que se usan en este trabajo, hierro y cobre, son dos de los más antiguos conocidos y utilizados por el hombre (Tabla 4.1). El cobre es un metal noble (tiene las bandas d llenas), es diamagnético, presenta una alta conductividad térmica y eléctrica, cristaliza en la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), siendo su distancia a primeros vecinos 2,56 Å. El hierro es uno de los metales de transición, ferromagnético, que en volumen cristaliza en la fase α -Fe (cúbica centrada en el espacio, bcc) por debajo de 1183 K, y por encima de esta temperatura en la fase γ -Fe. El hierro es interesante desde el punto de vista de las propiedades magnéticas porque presenta un diagrama de fases magnético complejo y de gran variedad de estados [6], y es el elemento ferromagnético más abundante y barato.

Ya en los comienzos del estudio de deposición de películas delgadas de hierro sobre cobre (111) se estableció que el hierro comienza creciendo pseudomórficamente con el sustrato [7–9], transformándose en la cara compacta (110) del hierro bcc al aumentar el espesor. Gran parte del trabajo posterior se concentró en el estudio de las relaciones epitaxiales entre el Fe(110) y el Cu(111). La transformación estructural de las películas de hierro está determinada no sólo por la dirección de relajación de la tensión, sino también y principalmente por las orientaciones relativas en la interfase entre las caras fcc y bcc. Dependiendo de la orientación del sustrato de partida, en principio sería posible observar el crecimiento del hierro según las relaciones de Kurdjumov-Sachs (KS), Nishiyama-Wassermann (NW) o Pitsch (P). Estas relaciones se ca-

Tabla 4.1. Propiedades de cobre, cobalto y hierro en su estructura cristalina más común en la naturaleza.

PROPIEDADES	COBRE (fcc)	COBALTO (hcp)	HIERRO (bcc)
Parámetro de red a_0 (Å) [10]	3,615	$c = 4,07$, $a = 2,51$	2,87
Distancia a primeros vecinos (Å) [10]	2,56	2,51	2,48
Distancia entre planos (Å) [11]	2,087 (111)	2,03 (0001)	2,029 (110)
Momento magnético por átomo (μ_B) [10]	Diamagnético	1,72	2,22
Temperatura de Curie (K) [10]	Diamagnético	1388	1043
Temperatura de fusión (K) [11]	1356	1768	1808
Energía de superficie (J/m^2) [12]	1,93	2,71	2,93
Energía de cohesión (eV/átomo) [10]	3,5	4,387	4,29

racterizan por las diferentes direcciones que son paralelas entre la superficie del sustrato fcc y la cara $(110)_{bcc}$ de la película de hierro. En la terminología cristalográfica la relación de Pitch aparece cuando la cara fcc sobre la que debe ajustarse la película es de la familia $\{100\}$; las de Kurdjumov-Sachs cuando la dirección $[1\bar{1}0]$ de la $(111)_{fcc}$ es paralela a las direcciones $([\bar{1}11],[1\bar{1}1])$ de la $(110)_{bcc}$, y la de Nishiyama-Wassermann cuando la dirección $[1\bar{1}0]$ de la $(111)_{fcc}$ es paralela a la $[001]$ de la $(110)_{bcc}$ [13]. Éstas son las dos direcciones posibles de crecimiento sobre la cara $(111)_{fcc}$, ya que en ellas las filas de más denso empaquetamiento de las estructuras bcc y fcc son paralelas. Los primeros estudios experimentales detallados mediante LEED mostraron que en Cu(111) la orientación KS es la que ofrece mayor compatibilidad con el sustrato, aunque se describió también una contribución NW [14, 15], que había sido predicha en cálculos teóricos [16]. Posteriormente se observó mediante LEED y XPS que aquella orientación no aparecía y sólo la KS está presente en el crecimiento de Fe a temperatura ambiente [17, 18]. Esta orientación presenta seis dominios equivalentes que se pueden acomodar en la $(111)_{fcc}$ [14, 17], en los que esta cara es paralela a la $(110)_{bcc}$: aquéllas en las que la dirección $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{bcc}$ es paralela a las $\{[\bar{1}01],[1\bar{1}0],[01\bar{1}]\}_{fcc}$, y en las que la dirección $[\bar{1}11]_{bcc}$ es paralela a las $\{[0\bar{1}1],[10\bar{1}],[\bar{1}10]\}_{fcc}$.

Al desarrollarse nuevas técnicas experimentales se describieron diferencias en cuanto a si el modo de crecimiento es capa a capa (Frank-van der Merwe) o tridimensional (Volmer-Weber). El tipo de crecimiento se estudió primeramente mediante Espectroscopía Auger [8] y LEED [17, 19] interpretándose como capa a capa en los primeros estadios, dando lugar a la formación de capas completas de hierro seguidas del posterior crecimiento de pequeños cristales bcc. Con la aparición de la Microscopía de Efecto Túnel (STM) se pudo establecer que el hierro crece en forma de islas tridimensionales desde el comienzo [5, 20], decorando los escalones que existen

en la superficie y creando defectos en el sustrato, como islas de vacantes en las terrazas de cobre con una característica forma hexagonal [5, 21, 22] (véase la figura 4.3 (a)).

Este crecimiento es de características similares al de cobalto sobre Cu(111) [23], ya estudiado en detalle en el Laboratorio de Superficies de la UAM, y en el que se observó que en los primeros estadios se forman islas de gran tamaño, de doble altura atómica y forma predominantemente triangular; que la nucleación de islas tiene lugar tanto en la parte superior como en la inferior de los escalones [23–26], y que un porcentaje de cobalto se interdifunde en el cobre dando lugar a la aparición de islas de vacantes, de una altura atómica, causadas por ataque químico (“etching”) de la superficie [27]. Todos estos procesos dan lugar a que las películas de cobalto tengan una rugosidad y granulosidad intrínseca, que se refleja en sus propiedades magnéticas [28]. Este comportamiento está provocado por dos características básicas de la superficie de Cu(111): (a) la existencia de dos posiciones de adsorción casi equivalentes, correspondientes a las secuencias de apilamiento fcc y hcp, que dan lugar a la aparición de fallas (“stacking faults”) durante el crecimiento [26, 29, 30], y (b) la existencia de barreras Schwoebel en los escalones [31–33] que dificultan el transporte de masa entre terrazas. Todos estos fenómenos se dan también durante el crecimiento de Fe sobre Cu(111), con la complicación adicional de la transformación estructural y el cambio de su simetría ya descritos.

4.2. Modificación del crecimiento de Fe/Cu(111) usando Pb como surfactante

En esta sección describiremos primeramente los mecanismos que hacen que el plomo se comporte como un agente surfactante, y las variaciones que provoca la pre-evaporación de una delgada capa de plomo sobre la superficie del sustrato de Cu(111) en el crecimiento y las propiedades cristalinas de películas de hierro. Utilizaremos un modelo cinético de crecimiento que nos permite describir la morfología de las capas epitaxiales a partir de los datos obtenidos con la técnica de caracterización del crecimiento (TEAS), y compararemos estos resultados con los obtenidos mediante experimentos de microscopía túnel (STM).

4.2.1. Mecanismo y efecto del Pb como surfactante

Es conocido desde tiempo atrás que el uso de los llamados surfactantes, materiales que modifican el crecimiento [34], puede aplicarse también para mejorar la morfología de las películas crecidas epitaxialmente [35].

En concreto, el uso de plomo para el caso del crecimiento de cobre y cobalto sobre Cu(111) se ha revelado como muy eficaz a la hora de promover el crecimiento capa a capa y, hasta cierto punto, el mantenimiento de la estructura fcc dictada por el sustrato [25, 33]. El plomo cristaliza en la fase fcc con un parámetro de red $a = 4,95 \text{ \AA}$, con una distancia a primeros vecinos de $3,50 \text{ \AA}$. Esta distancia mucho mayor que la de los átomos del sustrato Cu(111) ($2,56 \text{ \AA}$) hace que el Pb crezca en modo Stranski-Krastanov: tras un estadio inicial en el que se ha determinado experimentalmente que hay una aleación superficial con el cobre en el régimen de la sub-monocapa [36, 37], se forma una monocapa densa de plomo con estructura $p(4 \times 4)$ seguida de la nucleación de islas tridimensionales sobre ésta (Fig. 4.1). El Pb induce además una fuerte corrugación de las últimas capas superficiales de Cu(111).

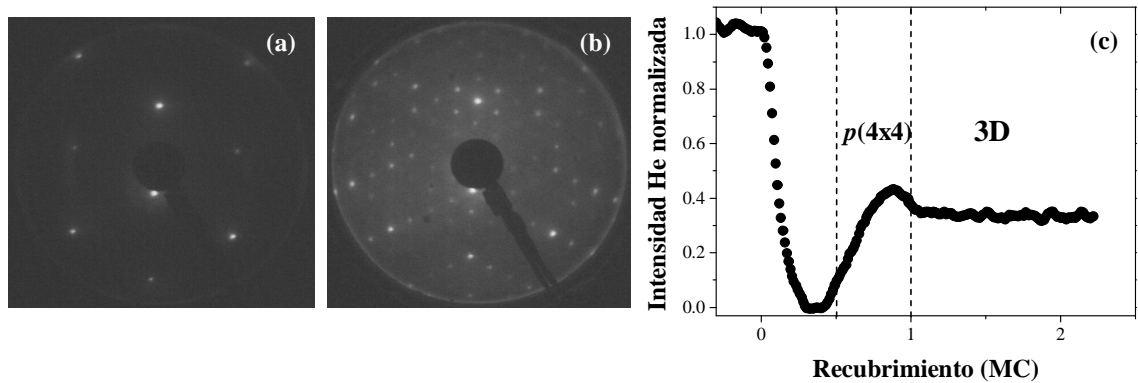


Figura 4.1. Patrón LEED ($E = 129,5 \text{ eV}$) de (a) la superficie limpia de Cu(111) y (b) tras la deposición de 1,5 MC de Pb, mostrando la superestructura $p(4 \times 4)$. (c) Evolución de la intensidad especular TEAS durante la deposición de Pb ($T = 390 \text{ K}$).

El efecto surfactante de esta capa de Pb sobre el crecimiento de Cu o Co consiste en modificar la difusión atómica de los átomos depositados posteriormente. La eficiencia relativa de la difusión o transporte de masa entre capas respecto a la difusión dentro de una terraza, determina si el crecimiento es capa a capa o tridimensional: si el cruce de escalones es mucho menos favorable que la difusión y nucleación dentro de una terraza, el llenado de niveles seguirá una estadística de Poisson con un frente de crecimiento muy rugoso. El transporte de masa entre capas está controlado por la barrera de energía suplementaria que existe en los escalones, llamada Ehrlich-Schwoebel (ES), que hace que la energía térmica pueda no ser suficiente para atravesarlos. El efecto del Pb consiste en aproximar los valores de las barreras para ambos procesos (Fig. 4.2). En el caso de cobre sobre una superficie limpia de Cu(111), la difusión superficial es muy rápida y por saltos (“hopping”) a través de las posiciones de puente, debido a la pequeña barrera de activación de $\sim 0,053 \text{ eV}$ para ese proceso [38]. En cambio la difusión a través de los

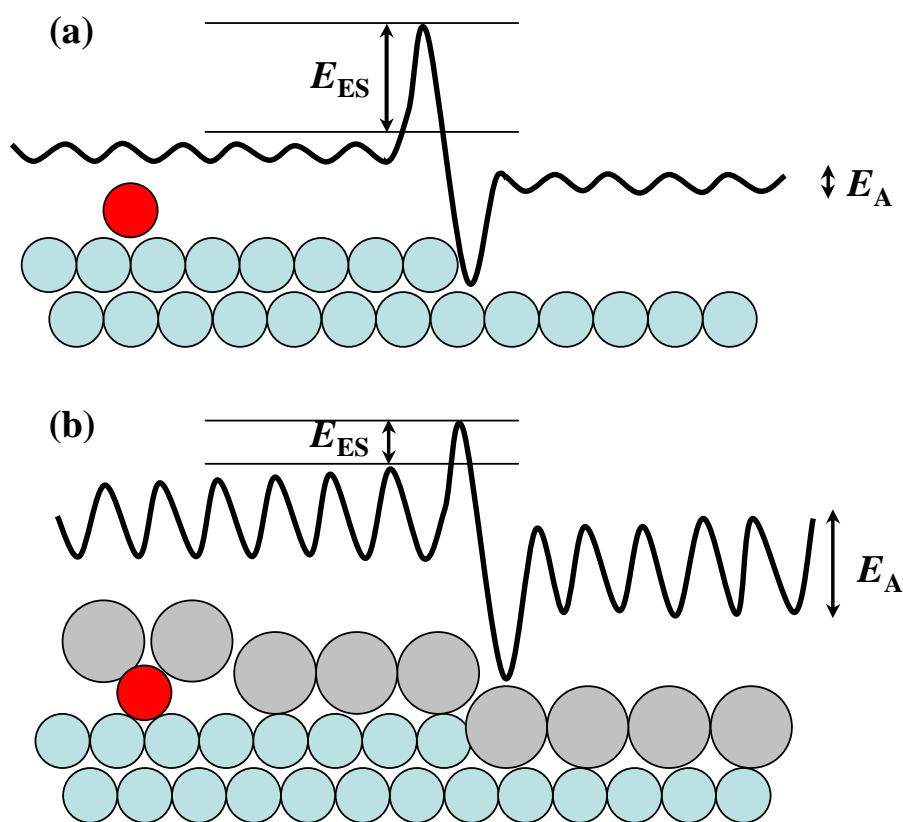


Figura 4.2. Barreras energéticas para la difusión sobre las terrazas (E_A) y a través del escalón ($E_A + E_{ES}$) de (a) la superficie limpia de cobre y (b) la superficie cubierta con surfactante.

escalones es baja, pues la barrera ES es del orden de 0,12 eV [33], por lo que la nucleación de islas en lo alto de otras ya existentes ocurrirá antes de que tenga lugar la coalescencia de éstas y el llenado del nivel inferior, resultando en un crecimiento de tipo piramidal. Sin embargo cuando depositamos Pb previamente la situación cambia. Debido a su baja energía superficial, el Pb tiende a flotar sobre la superficie de modo que cuando los átomos de cobre evaporados llegan al sustrato quedan enterrados bajo la capa de surfactante, debiendo difundirse por debajo de ésta. La movilidad del átomo de cobre resulta así reducida; esto, junto con la corrugación de los átomos de la superficie debido a la presencia del Pb, facilita que el mecanismo de difusión pase a ser por intercambio con átomos del sustrato (“exchange”) en vez de por “hopping”, y mucho más lento que éste. Como consecuencia de la reducción de la difusión, el número de islas nucleadas en la superficie será mucho mayor y se igualan las probabilidades relativas de difusión inter- e intra-capas: la probabilidad de hacer un intercambio con un átomo del escalón del sustrato es mayor debido al mayor tiempo que pasa el adátomo junto al borde. Como re-

sultado, el transporte neto de átomos entre diferentes terrazas del sustrato se incrementa, dando lugar a un crecimiento capa-a-capla mejorado que se manifiesta, por ejemplo, en las oscilaciones periódicas de la intensidad especular en experimentos de TEAS [39].

4.2.2. Crecimiento y morfología de películas de Fe/Pb/Cu(111)

Se puede obtener una primera aproximación a la forma de crecimiento del Fe sobre Cu(111) a partir de argumentos termodinámicos; tomando como valores de la energía superficial $\gamma_{\text{Cu}} = 1,934 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{Fe}} = 2,939 \text{ J/m}^2$ [21] y $\gamma_{\text{FeCu}} = 0,6 \text{ J/m}^2$ [7], entonces el balance energético del sistema de una capa delgada viene dado por [40] $\Delta\gamma = \gamma_{\text{Cu}} - (\gamma_{\text{FeCu}} + \gamma_{\text{Fe}}) \simeq -1,6 \text{ J/m}^2$. Esta cantidad apreciablemente negativa indica que es energéticamente desfavorable que el Fe cubra la superficie de Cu, por lo que es de prever la formación de islas.

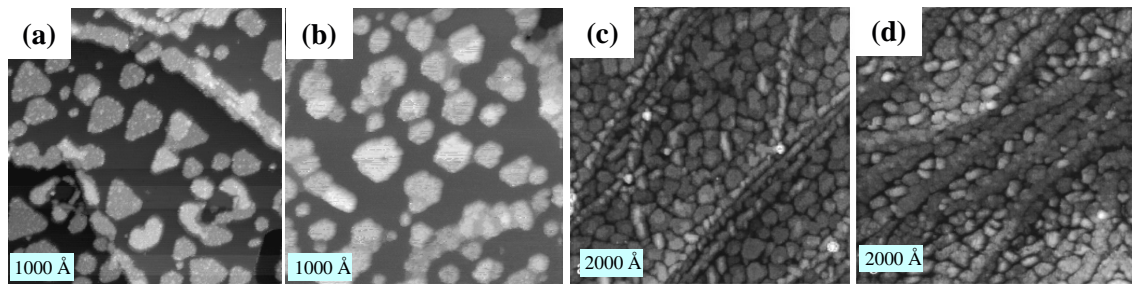


Figura 4.3. Morfología de películas de Fe sobre Cu(111) de espesor (a) 1,3 MC (b) 2 MC (c) 3,5 MC y (d) 7 MC. El tamaño de las imágenes (a) y (b) es de $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$; (c) y (d) $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$. Las estructuras alargadas que ya son claramente visibles en (c) corresponden a cristales de hierro bcc que crecen en la orientación KS (cortesía de M.C.G. Passeggi y J.M. Gallego [21]).

Las imágenes de Microscopía de Efecto Túnel para varios espesores de películas delgadas de Fe sobre Cu(111) muestran que al llegar a un recubrimiento equivalente de 1 MC (Fig. 4.3(a)) existe en la superficie una densidad de islas de Fe de un tamaño promedio de 100 \AA , de forma aproximadamente triangular o hexagonal y de dos capas atómicas de altura. La capa superior de las islas es muy rugosa, los escalones del sustrato están decorados también con estas islas de altura biatómica y aparecen islas de vacantes en la superficie. Se ha demostrado que estos rasgos revelan un proceso de interdifusión inducido por la relajación de la tensión [22, 27], que hace posible la formación de una aleación superficial de FeCu a pesar de que ambos materiales son inmiscibles en volumen. Al seguir depositando Fe hasta 2 MC (Fig. 4.3(b)) la densidad de islas permanece casi constante pero aumentan en tamaño, con una altura de dos a tres capas atómicas. Conforme aumenta el recubrimiento (Fig. 4.3(c)) la islas crecen lateralmente y empiezan a

coalescer hasta cubrir completamente la superficie. Estos mismos procesos ocurren también durante el crecimiento del cobalto, con la diferencia de que, mientras en este último caso la similitud entre la simetría hexagonal de la superficie de la fase fcc y la de la hcp hace que la transformación de una a otra sea más gradual (acumulándose los defectos de apilamiento y coexistiendo ambas fases cristalinas), en el caso del hierro la transición es más difícil. El material depositado tiende a adoptar su estructura de volumen bcc a través de la orientación KS como se ve en las formaciones alargadas de la Fig. 4.3(d). Esta transición es más rápida y conduce a un mayor desorden y rugosidad que en el caso del cobalto debido al peor ajuste geométrico entre sustrato y depósito.

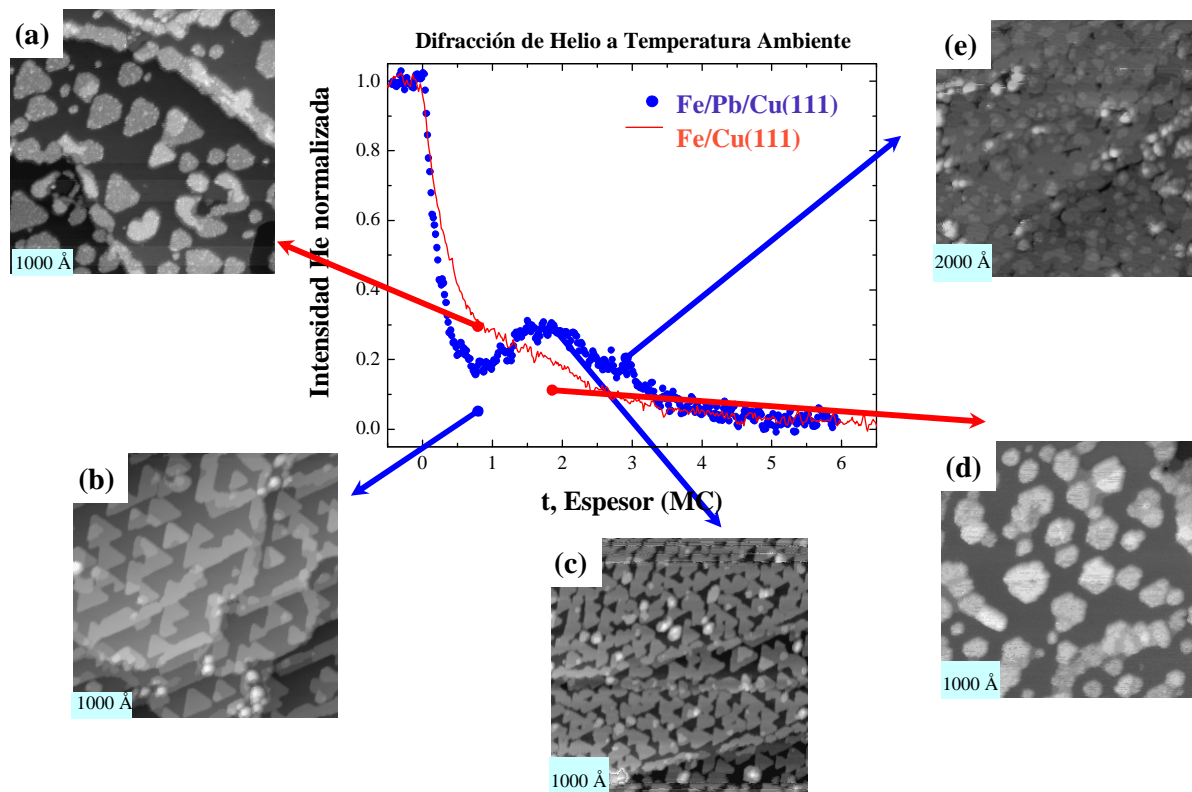


Figura 4.4. Evolución de la intensidad de helio reflejada en condiciones de antifase ($77,4^\circ$) durante el crecimiento de Fe/Cu(111) (línea continua roja) y de Fe/Pb/Cu(111) (línea punteada azul). Las imágenes STM fueron tomadas en el Laboratorio de Superficies por M.C.G. Passeggi y J.M. Gallego en experimentos análogos, mostrando la evolución de la morfología superficial durante el crecimiento.

Una posible solución para mejorar la calidad estructural de las películas de Fe consiste en utilizar un agente surfactante como el Pb, cuyo efecto ha sido caracterizado en detalle anteriormente [41]. Al depositar previamente una monocapa de Pb sobre la superficie de Cu(111) cambia el coeficiente de difusión efectiva del Fe sobre el Cu(111). En la Fig. 4.4 podemos ver

una comparación del crecimiento de Fe sin y con Pb a través del comportamiento del haz especular de helio (TEAS) durante la deposición: estas medidas se correlacionan con imágenes STM obtenidas *ex-situ* en experimentos análogos [21, 42]. Se comprueba que con Pb, la densidad de islas nucleadas es unas 4 veces mayor que sin él; además las islas son de sólo dos alturas atómicas y mucho más regulares en su forma, casi todas triangulares, indicando que existe una orientación preferente (fcc o hcp). Al haber muchas más islas y más pequeñas, la proporción de bordes y, consecuentemente, la dispersión difusa del haz de helio aumentan, dando lugar a una caída más rápida de la reflectividad especular. Hasta un espesor de 2 MC las islas crecen lateralmente y coalescen para formar una capa formada por Fe aleado con átomos del sustrato, que cubre casi completamente la superficie. La intensidad especular de helio aumenta durante esta etapa debido a la desaparición de bordes de islas, hasta alcanzar un máximo. Al seguir depositando Fe, y a diferencia de lo que ocurre para Cu y Co, la presencia del surfactante no consigue mantener un crecimiento capa a capa, sino que continúa creciendo en forma de islas con varias capas atómicas, adoptando gradualmente la estructura bcc y orientación [110]. La continua acumulación de grietas y escalones atómicos hace que la intensidad especular TEAS disminuya de un modo monótono durante el resto del crecimiento.

Modelo cinético de crecimiento

Mediante un modelo simple de crecimiento puesto a punto por J. Camarero [33,39] podemos tratar de describir el comportamiento del sistema durante el llenado de las diferentes capas atómicas: inicialmente se considera una superficie ideal, siendo la ocupación de la última capa $\theta_0 = 1,0$ MC y la afluencia de átomos o ritmo de evaporación, R (MC/s). Así, la cantidad de material depositada en un tiempo t será

$$\theta_T = Rt = \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \quad (4.1)$$

donde θ_i representa la fracción de área ocupada del nivel i . Suponiendo que la deposición es al azar, y que los procesos de desorción son poco probables a las temperaturas a las que estudiamos la epitaxia, la ocupación θ_i de cada nivel se incrementará en cada paso de la deposición en una cantidad proporcional al área expuesta del nivel inferior. Además existe la probabilidad de que un átomo pueda saltar a niveles inferiores desde los superiores, con lo que la variación de la ocupación de los distintos niveles durante la deposición vendrá dado por el siguiente sistema de

ecuaciones diferenciales lineales acopladas

$$\frac{d\theta_i}{dt} = R(\theta_{i-1} - \theta_i) + R\alpha_i(\theta_i - \theta_{i+1}) - R\alpha_{i-1}(\theta_{i-1} - \theta_i) \quad (4.2)$$

donde α_i es la fracción de átomos que descienden a la capa i , mientras que una fracción $(1 - \alpha_i)$ permanece en la capa $i+1$. Para tener en cuenta de una forma cualitativa la influencia de la forma de las islas y su relación área/perímetro usamos el modelo propuesto por Cohen *et al.* [43], en el que se define $d_i(\theta_i) = \theta_n(1 - \theta_n)^{1/2}$ como el perímetro total de la capa i , tomando α_i como

$$\alpha_i = A \frac{d_i(\theta_i)}{d_i(\theta_i) + d_{i+1}(\theta_{i+1})} \quad (4.3)$$

A es un parámetro que cuantifica la probabilidad de difusión intercapas: si $A = 1$, la solución del sistema de ecuaciones diferenciales es tal que los niveles no empiezan a ocuparse hasta que los inferiores están completamente llenos, es decir, un modo de crecimiento capa a capa perfecto. Si $A = 0$, el modo de crecimiento es tridimensional con transporte nulo de materia entre capas, y el sistema tiene una solución analítica para la ocupación θ_i del nivel i tras depositar θ_T :

$$\theta_i = 1 - e^{-\theta_T} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{(\theta_T)^j}{j!} \quad (4.4)$$

que es una distribución de Poisson. Mediante este modelo podemos ajustar los dos sistemas de crecimiento, sin y con surfactante.

I.- Crecimiento sin surfactante

El modelo más simple consiste en el crecimiento de islas tridimensionales, muchas de ellas de doble altura atómica, que cubren la superficie en un gran tanto por ciento, y no permitiéndose el transporte de masa entre distintos niveles. Pueden darse dos casos extremos:

(i) Es posible el crecimiento completo de una capa de doble espesor atómico (que llamaremos bicapa) antes que comiencen a nuclear islas en el tercer nivel.

(ii) Se permite que comiencen a nuclear islas en el tercer nivel antes que se complete la bicapa, ocupándose posteriormente los superiores.

El modelo (i) predice una fuerte recuperación de la intensidad especular hasta el nivel inicial al llegar a las dos monocapas de recubrimiento, hecho que no se observa en el experimento. El modelo (ii) se ajusta mejor a los resultados experimentales (Fig. 4.5(a)), asumiendo una probabilidad de difusión entre capas nula $A = 0$ y que el crecimiento del tercer nivel comienza cuando el 40 % de la superficie del sustrato está cubierto por la bicapa.

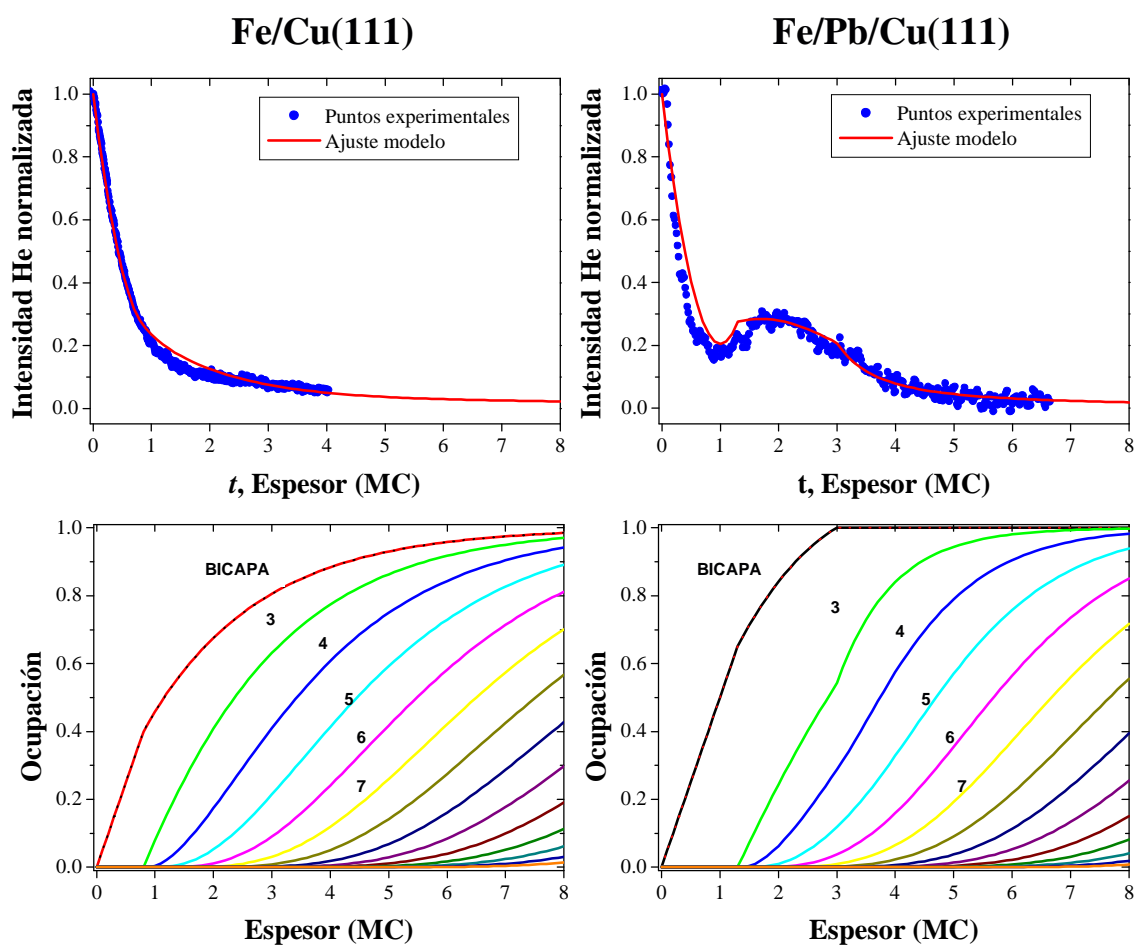


Figura 4.5. Evolución de la intensidad de He reflejada en condiciones de antifase ($77,4^\circ$) durante el crecimiento de Fe/Cu(111) (izquierda) y Fe/Pb/Cu(111) (derecha) junto con el ajuste con el modelo propuesto en el texto. En la parte inferior aparecen las ocupaciones de niveles correspondientes a los dos ajustes.

II.- Crecimiento con surfactante

Se puede ver en las imágenes de STM (Fig. 4.4) que la densidad de islas de doble altura es mucho mayor en el crecimiento con Pb que sin él debido a la ralentización de la difusión atómica, y que se retrasa el comienzo de la nucleación en el tercer nivel, lo que indica que hay una mayor probabilidad de que los átomos que llegan sobre las islas descendan al nivel inferior. Pero una vez completada la doble capa, por encima de ésta se observa la morfología de un crecimiento 3D con escaso transporte entre niveles, indicando que el surfactante tiene un efecto reducido. Nuestro modelo reproduce este resultado (Fig. 4.5(b)) suponiendo que existe una probabilidad de transporte de masa de un 45 % y que la nucleación del tercer nivel comienza

cuando la bicapa ya ha cubierto un 65 % de la superficie. Con estos valores se reproducen bien las ocupaciones obtenidas a partir de las imágenes de STM de la referencia [21], como se puede ver en la Figura 4.6(c). En los paneles (a) y (b) de esta misma Figura se dibuja esquemáticamente la morfología de las películas crecidas de acuerdo al cálculo de la ocupación de niveles expuestos, observándose cómo coincide con las imágenes de STM.

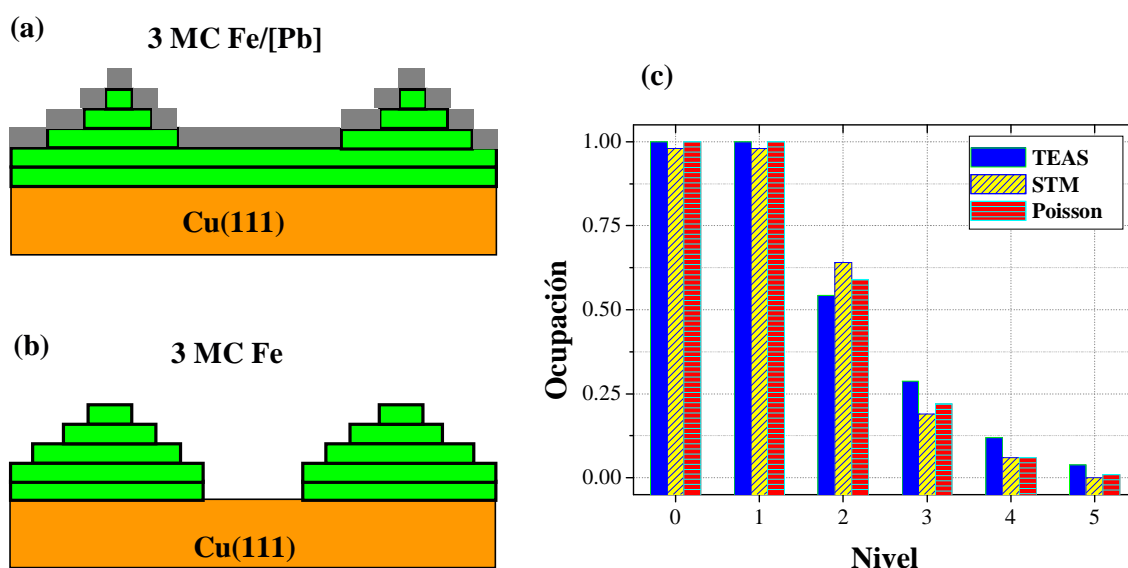


Figura 4.6. Representación esquemática de la morfología de los primeros niveles para una película de 3 MC de Fe depositada (a) con y (b) sin surfactante sobre Cu(111). Las ocupaciones de los distintos niveles corresponden a los resultados de los ajustes que se reflejan en la Fig. 4.5. (c) Comparación de los resultados del ajuste del espectro TEAS para la película crecida con Pb con los resultados de la referencia [21], y con una distribución de Poisson ideal para un espesor de 3 MC.

4.3. Propiedades magnéticas de películas delgadas de Fe

La caracterización magnética de las películas de Fe ha sido llevada a cabo a temperatura ambiente mediante efecto Kerr magneto-óptico (MOKE) y mediante Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X (XMCD). El efecto Kerr se ha medido *in-situ*, en condiciones de ultra alto vacío, en las geometrías polar y longitudinal, las cuales son sensibles a la magnetización perpendicular y paralela al plano de la superficie respectivamente, siendo los ángulos de incidencia de la luz láser en cada caso 5° y 85° respecto a la normal. En primer lugar compararemos las películas delgadas de Fe crecidas con y sin surfactante, discutiendo el efecto del cambio de morfología y estructura en las propiedades magnéticas, y después estudiaremos la variación de esas pro-

propiedades cuando codepositamos hierro y cobre simultáneamente para formar las películas de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$.

4.3.1. Películas de Fe crecidas sin Pb

En la Figura 4.7 podemos observar los ciclos de histéresis medidos mediante MOKE en configuración longitudinal y a temperatura ambiente para varios espesores de Fe depositados directamente sobre Cu(111) a 300 K. En configuración polar no se obtuvo remanencia para ningún espesor, indicando que la dirección fácil de imanación está contenida en el plano de la superficie. Por debajo de 2,5 MC de Fe tampoco se observó remanencia en el plano, de acuerdo con los experimentos descritos en la literatura [44, 45].

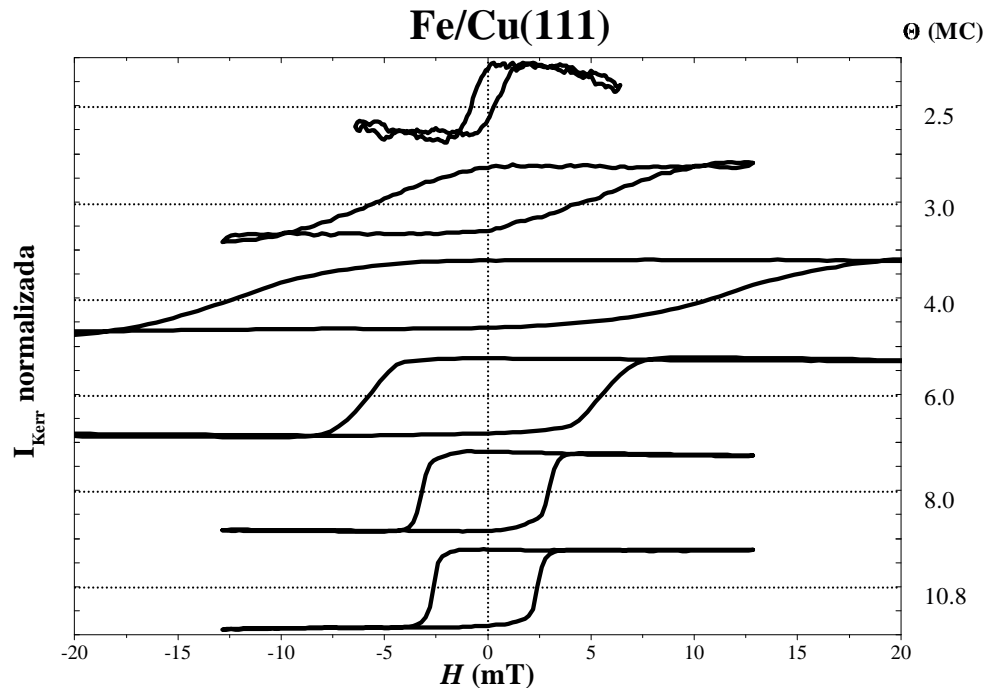


Figura 4.7. Ciclos de histéresis MOKE de películas delgadas de distinto espesor de Fe sobre Cu(111), medidos a temperatura ambiente en el plano de la superficie.

Los espesores de Fe estudiados se encuentran muy por debajo de la longitud de penetración de la luz, por lo que el experimento detecta la imanación de toda la película depositada. La dependencia con el espesor de Fe de la intensidad Kerr de saturación I_{Kerr} y el campo coercitivo se muestra en la Fig. 4.8, y sigue el mismo comportamiento que el descrito en la literatura para las películas de Fe crecidas por epitaxia de haces moleculares [45–47], presentando tres regiones distintas:

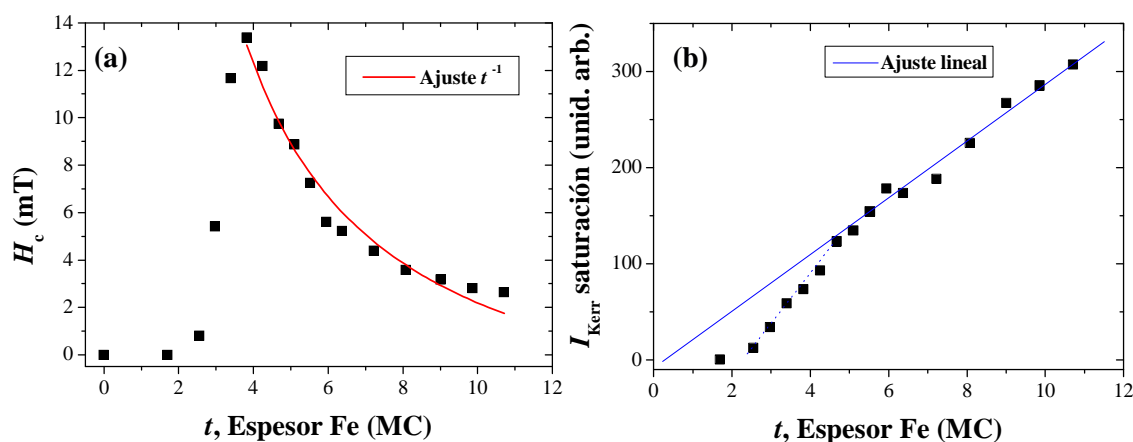


Figura 4.8. Dependencia con el espesor de (a) el campo coercitivo y (b) la intensidad Kerr de saturación de películas de Fe crecidas sobre Cu(111). La línea discontinua en (b) representa la evolución del momento magnético por átomo descrita en [45–47].

- Por debajo de 2 MC, crecimiento lineal de I_{Kerr} de saturación con un momento magnético por átomo correspondiente al del hierro en su fase fcc-“low spin”. Morfológicamente esta región de muy bajo recubrimiento está compuesta de islas de aleación espontánea FeCu, que son superparamagnéticas hasta que llegan a coalescer, según Shen et al. [48]. Esta región no es accesible con nuestro sistema experimental MOKE porque la temperatura de Curie está por debajo de temperatura ambiente.
- Entre 2 y 4 MC hay un aumento de la señal Kerr correspondiente a la transición fcc-bcc. En esta región, según vimos en el modelo de crecimiento –Fig. 4.5 (a)–, las islas empiezan ya a coalescer (la bicapa cubre $\sim 85\%$ de la superficie, y el tercer nivel un 75%), pero aún coexisten ambas fases, con átomos con momento magnético correspondiente a fcc y a bcc. El campo coercitivo crece rápidamente y presenta un máximo, para después decaer con una dependencia aproximadamente inversa con el espesor t de la película de Fe. El incremento inicial de H_c ha sido explicado anteriormente como un reflejo de la evolución de la temperatura de Curie de las capas ferromagnéticas, a medida que se acercan al límite 3D [49]. Por su parte, el máximo de H_c y la caída proporcional a t^{-1} serían el resultado del bloqueo o “pinning” de las paredes de dominio al propagarse a través de un medio en el que coexisten zonas con dos fases estructurales diferentes [50].
- Por encima de 5 MC de Fe se observa un crecimiento lineal de la intensidad Kerr de saturación, que extrapola a cero para espesor nulo, lo que nos indica que todos los átomos de Fe contribuyen con el mismo momento magnético a la magnetización total, el correspon-

diente a los átomos de Fe en su estructura bcc. En esta región tras la transición fcc-bcc H_c decrece hasta que se estabiliza hacia las 11 MC.

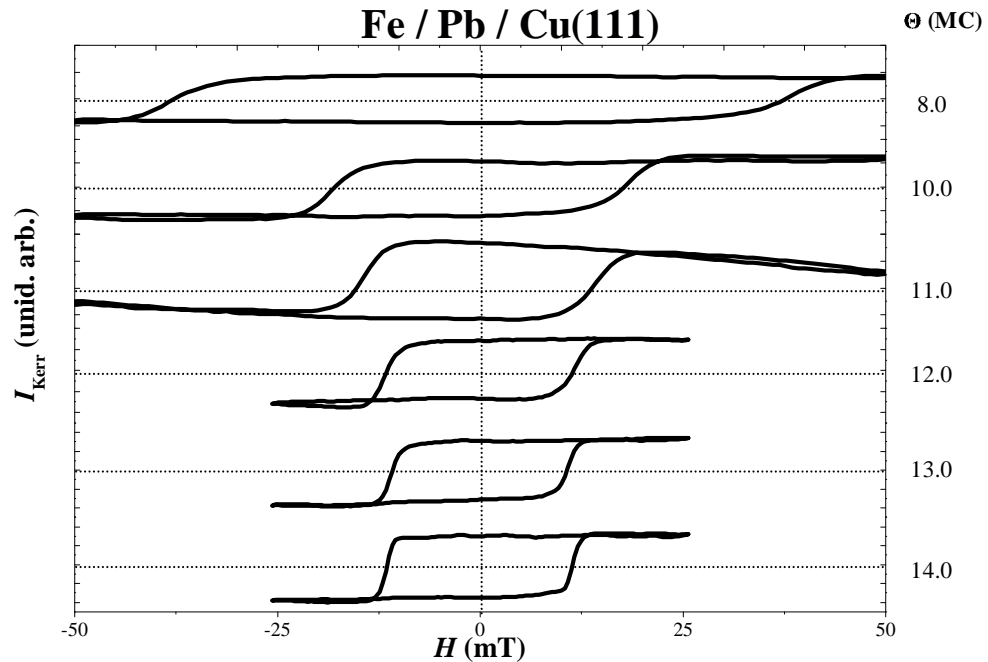


Figura 4.9. Ciclos de histéresis normalizados a I_{Sat} en configuración longitudinal para películas delgadas de Fe sobre Cu(111) crecidas con 1 MC de Pb como surfactante.

4.3.2. Películas de Fe crecidas con Pb

La Fig. 4.9 muestra el efecto que tiene el uso del plomo como surfactante sobre los ciclos de histéresis de las películas de hierro. El rasgo más destacado es la influencia sobre el campo coercitivo, que se resume en la Fig. 4.10. A bajos espesores, H_c adquiere valores muy elevados, que superan los que pueden ser aplicados en nuestro sistema experimental e impiden la obtención de ciclos de histéresis por debajo de 8 MC de hierro. A partir de este espesor se registran ciclos de histéresis en los que la señal Kerr crece linealmente extrapolando a cero, indicándonos que todos los átomos contribuyen con el mismo momento magnético a la magnetización. En ese rango H_c disminuye rápidamente con el espesor de Fe hasta las 13 MC, y a partir de ahí aumenta linealmente. La existencia de un máximo en H_c y la posterior caída proporcional a t^{-1} están asociadas a la transición fcc-bcc, al igual que en las películas de Fe crecidas sin Pb. Comparando esta evolución con los datos de la Fig. 4.8(a) se comprueba que la presencia de Pb

retrasa la transición entre 1 y 3 MC, probablemente como resultado de la mayor perfección estructural y morfológica de la bicapa inicial de mezcla Fe-Cu, que mantiene durante más tiempo el registro y la influencia del sustrato fcc. Los valores más elevados de H_c que se encuentran en las capas de Fe crecidas con Pb pueden explicarse por la menor longitud de difusión y mayor densidad de islas nucleadas en la intercara Fe/Cu, que darían lugar a un mayor número de dominios magnéticos más pequeños y un mayor número de centros “pinning” o bloqueo de las paredes de dominio.

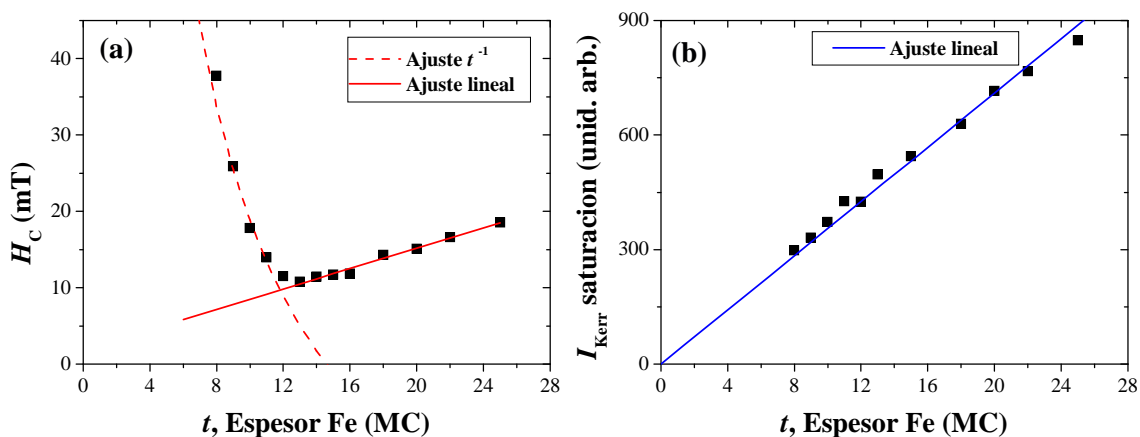


Figura 4.10. Evolución con el espesor de Fe para las películas delgadas crecidas sobre Cu(111) con 1 MC de Pb como surfactante de: (a) el campo coercitivo, que presenta dos regímenes que se pueden ajustar a una dependencia con el inverso del espesor hasta las 12 MC ($H_c = -40,8 + 596,3/t$), y luego una subida lineal ($H_c = 1,8 + 0,6t$). (b) Intensidad Kerr de saturación, que muestra un crecimiento lineal (con ajuste $I = 35,49t$).

En las películas delgadas de Fe crecidas sobre Cu(100) con Pb se observa un comportamiento similar. Por debajo de 11 MC de Fe (Fig. 4.11(a)) no hemos podido obtener ciclos de histéresis, y para 12 MC encontramos un ciclo duro, con un H_c de 37 mT que disminuye rápidamente con el incremento de espesor hasta estabilizarse a partir del rango de 18 a 20 monocapas en unos 3,5 mT. La Fig. 4.11(b) muestra, a su vez, la evolución de la intensidad Kerr de saturación con el espesor de Fe depositado. Es interesante resaltar que se observa un cambio de pendiente alrededor de las 19 MC, en la misma región de espesores donde se estabiliza el valor de H_c .

El efecto del Pb sobre las películas de Fe crecidas en Cu(100) es similar al descrito para los sustratos de Cu(111). Está bien establecido en la literatura que en el sistema Fe/Cu(100) aparece inicialmente una fase fcc con imanación perpendicular, seguida de una transición a bcc(110) con momento magnético en el plano [50]. Esta transición estructural, y la coexistencia

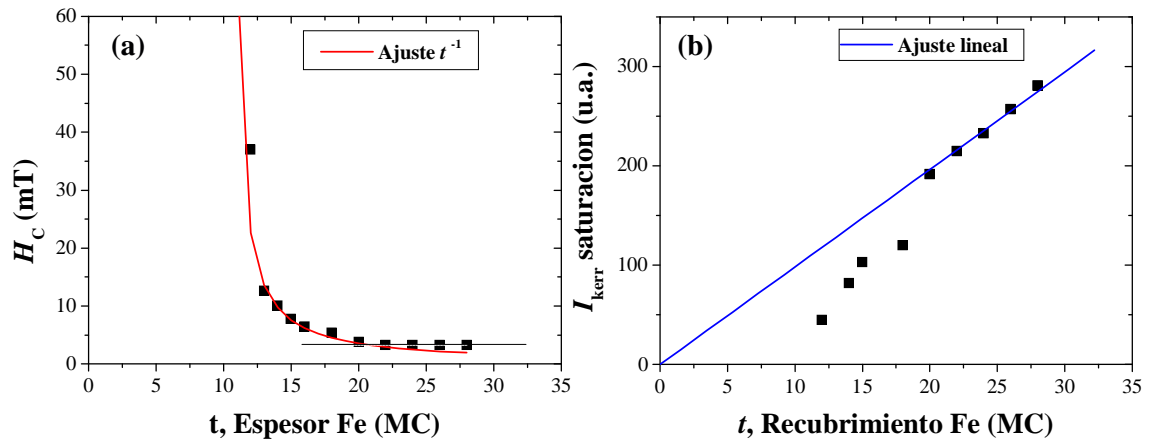


Figura 4.11. Evolución con el espesor de Fe de (a) el campo coercitivo de las películas delgadas crecidas sobre Cu(100) con 1 MC de Pb como surfactante y (b) la intensidad Kerr de saturación (la línea discontinua es una guía para la visión).

de fases cristalográficas, van asimismo acompañadas de un máximo en H_c seguido de una caída inversamente proporcional al espesor de la película de Fe, como la descrita más arriba para el caso del Fe/Cu(111) (Fig. 4.12). El efecto de la introducción del Pb como surfactante durante la deposición de Fe sobre Cu(100) es, de nuevo, doble: al disminuir la movilidad de los átomos de Fe sobre la superficie, se produce un mayor número de islas más pequeñas, que se refleja en campos coercitivos muy elevados, como se muestra en la Fig. 4.11(a). Al mismo tiempo, se retrasa significativamente la transición fcc-bcc, que sin Pb se completa alrededor de las 11 MC (Fig. 4.12), mientras que con Pb no culmina hasta un espesor de 20 MC. Este hecho resulta patente al observar la evolución de la señal MOKE longitudinal, que se presenta en la Fig. 4.11(b); aquí se pueden encontrar tres regiones diferentes:

- i) por debajo de 10 MC de Fe, el sistema mantiene la imanación perpendicular, con campos coercitivos tan elevados que no nos permiten observar ciclos de histéresis;
- entre 10 y 20 MC, la película se va transformando en bcc, con campos coercitivos progresivamente más bajos. La señal MOKE en el plano va creciendo rápidamente,
- para unas 20 MC, la transición se completa, y el campo coercitivo H_c alcanza un valor mínimo estable de unos 3,5 mT que se mantiene constante en adelante, indicando que la estructura y morfología de la película no cambia apreciablemente. Por su parte, la señal MOKE crece con el espesor a un ritmo constante más bajo. La extrapolación lineal de estos datos a alto recubrimiento apunta al origen, lo cual indica que, en lo sucesivo, todos

los átomos de Fe depositados contribuyen con su momento magnético de volumen bcc.

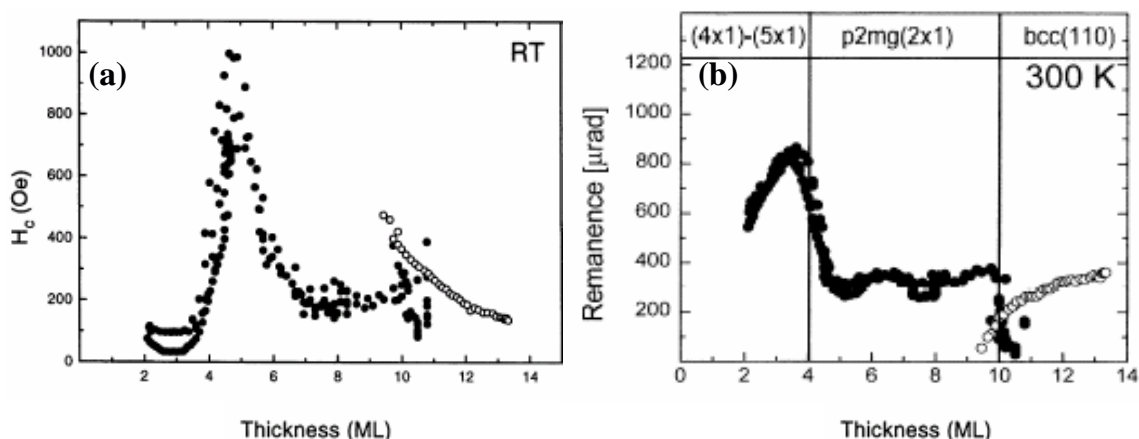


Figura 4.12. Datos de las refs. [50, 51] de la evolución con el espesor de Fe de (a) el campo coercitivo de las películas delgadas crecidas a temperatura ambiente sobre Cu(100) y (b) la intensidad Kerr de saturación (la temperatura de medida es 166 K).

4.4. Crecimiento de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ sobre Cu(111) mediado por Pb

A pesar del uso del Pb como surfactante las capas de hierro crecidas sobre Cu(111) sufren una transformación pasando de la estructura fcc a la bcc [52]. Para tratar de estabilizar la fase fcc debemos acudir a otro método. En un sistema relativamente similar a éste, como es el de cobalto crecido sobre Cu(111), se ha demostrado que la deposición simultánea de cobalto y cobre junto al uso de Pb como surfactante permite mantener la estructura fcc en el crecimiento de multicapas hasta espesores superiores a 1000 Å [53–55].

La formación de aleaciones con otro elemento es una de las aproximaciones para conseguir materiales magnéticos basados en Fe con estructura fcc. El objetivo es introducir los átomos de Fe en la matriz fcc creada por el otro material. El parámetro de red del Fe en la fase γ (que sólo se forma naturalmente a $T \geq 1183$ K) es de 3,54 Å. Para obtenerlo a temperatura ambiente necesitamos formar la aleación de Fe con un material de parámetro de red semejante. Una buena opción sería la aleación con níquel ya que el parámetro de red de este último es 3,52 Å; estas aleaciones con níquel son un sistema interesante ya que presentan el llamado efecto Invar. En nuestro caso hemos preferido centrarnos en el cobre, cuya constante de red fcc es 3,615 Å, por

tratarse de un elemento no magnético, lo cual nos permite estudiar los efectos de la dilución de los momentos magnéticos del Fe, o la polarización de la carga de Cu circundante. Las aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ han sido un sistema de interés, desde finales de los años ochenta, debido a la variedad de estados magnéticos que se pueden conseguir variando la concentración de Fe. Un problema básico que presentan estos sistemas es el hecho de que Fe y Cu sean inmiscibles en volumen, por lo que todas las mezclas que se pueden preparar son metaestables. Las primeras aproximaciones experimentales se hicieron a partir de disoluciones en sólido: bajo ciertas condiciones (por ejemplo para tamaños de grano o partícula pequeños [56], y dependiendo siempre de las concentraciones relativas), dos elementos inmiscibles pueden formar una disolución sólida metaestable mediante aleación mecánica (“mechanical alloying”) o crecimiento por sputtering [57, 58]. Las aleaciones o disoluciones sólidas así crecidas han sido estudiadas mediante difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer para determinar la estructura cristalográfica. Mientras unos estudios describen el crecimiento a temperatura ambiente de aleaciones desordenadas o aleatorias con estructura fcc [58, 59], otros dan una segregación de fases en las que se forman pequeños cristales correspondientes a Cu-fcc, Fe-fcc, a Fe-bcc y Cu-bcc [60].

No hemos encontrado en la literatura referencias al crecimiento mediante MBE de películas delgadas de aleación Fe-Cu, y el rango de espesor cubierto por los experimentos con deposición por pulverización anódica abarca desde 380 nm hasta las micras [57, 60]. La deposición mediante MBE es un método de crecimiento lento que permite al sistema evolucionar hacia el equilibrio termodinámico, que en este caso es la segregación de ambos componentes. En el crecimiento de películas mediante pulverización anódica las velocidades de deposición son más elevadas, lo cual puede permitir obtener estados metaestables “congelados” cinéticamente. De un modo análogo, se han obtenido películas delgadas de hierro con estructura fcc crecidas a baja temperatura mediante deposición pulsada por láser [61]: focalizando un pulso láser en un blanco de Fe situado frente al sustrato se consigue una deposición casi instantánea a un ritmo del orden de 10^4 MC por segundo, permitiendo la nucleación de muchas más islas y el crecimiento capa a capa de películas de Fe con estructura fcc hasta unas 6 MC de espesor, a partir del cual comienza a aparecer la estructura bcc.

La estrategia adoptada en esta sección se basa en la misma idea: limitar la movilidad de los átomos de Fe y Cu depositados simultáneamente por MBE mediante una capa atómica de surfactante (Pb) que reduzca la difusión de ambas especies en el plano, como se describió en la sección 4.2.2. De este modo se dificulta la segregación de ambas fases y se fuerza al Fe a insertarse en la matriz fcc que proporciona el Cu al crecer sobre el sustrato de Cu(111).

4.4.1. Estudio estructural de películas delgadas de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$

Crecimiento y morfología

Los espectros de difracción de helio durante la deposición de una aleación de composición 50 % de Fe y Cu en presencia de una MC de Pb muestran un decaimiento continuo de la intensidad especular (Fig. 4.13). El espectro presenta características similares a las de la deposición de Fe/Cu(111) (Fig. 4.4), un decaimiento continuo de la intensidad, pero aquí aparece un cambio de pendiente, que parece indicar que hay dos regímenes distintos de crecimiento caracterizados por una evolución diferente de la rugosidad de la superficie. En la Fig. 4.13(a), la curva continua corresponde al ajuste cinemático del primer estadio del crecimiento con el mismo modelo del apartado anterior: el decaimiento inicial correspondería a una situación en la que los átomos de Cu y Fe con movilidad reducida bajo el Pb quedan “congelados” en sus posiciones, actuando como un gran número de centros de dispersión difusa para el He. Este crecimiento puede ser modelado suponiendo un 15 % de material en forma de bicapa, y transporte de masa nulo entre capas.

El posterior cambio de régimen seguido de un decaimiento suave de la intensidad indica que la mayor parte de los átomos depositados se adhieren a los bordes de las islas formadas en la etapa anterior, a la vez que aumentan la rugosidad de las mismas [62]. La amplitud reflejada por la superficie viene dada por

$$A = 1 - L\Sigma \quad , \quad (4.5)$$

donde Σ es la sección eficaz de dispersión difusa del escalón, y L el perímetro total de los escalones creados durante el crecimiento, y en este caso, representa la rugosidad de éstos. La intensidad vendrá dada por

$$\frac{I}{I_0} = (1 - L\Sigma)^2 \quad \Rightarrow \quad \left(1 - \sqrt{\frac{I}{I_0}}\right) \propto L \quad . \quad (4.6)$$

Por tanto la evolución de $\left(1 - \sqrt{\frac{I}{I_0}}\right)$ estima la variación de la rugosidad durante la deposición. Los modelos cinéticos de crecimiento proponen que la rugosidad W aumenta con el tiempo siguiendo una ley de potencias

$$W \propto t^\beta \quad (4.7)$$

donde el exponente β depende del tamaño lateral de la superficie de crecimiento. Del ajuste de la Fig. 4.13(b) obtenemos $\beta = 0,21$, cercano al valor de $\beta = 1/4$ correspondiente a un sistema

con difusión bidimensional limitada [33].

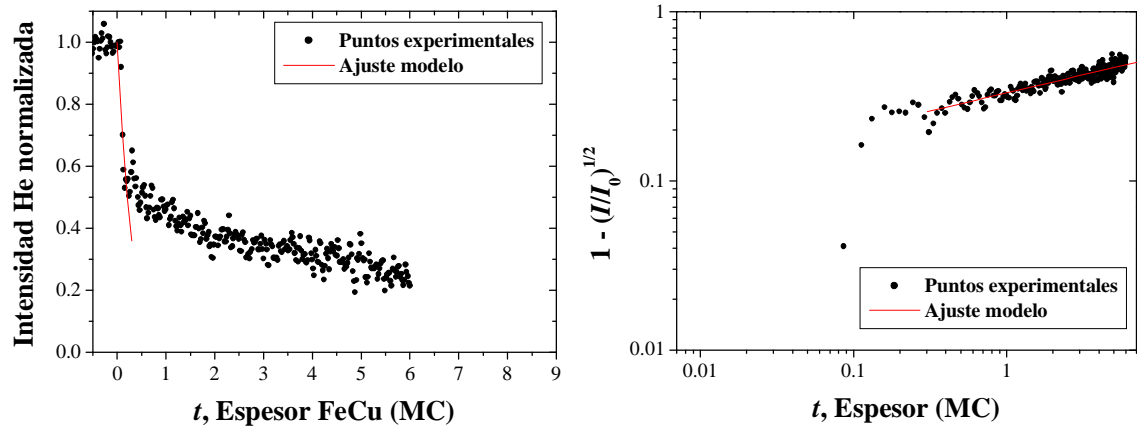


Figura 4.13. (a) Decaimiento de la intensidad especular de helio reflejada en condiciones de antifase ($77,4^\circ$) durante el crecimiento de una aleación de $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ a temperatura ambiente (la línea continua es un ajuste al modelo cinético de crecimiento de la Sección 4.2.2). (b) Gráfica de la evolución de la rugosidad de los escalones con el espesor (la línea continua es el mejor ajuste a una ley de potencias, excluyendo los puntos de la región de muy bajo recubrimiento).

En la Fig. 4.14 se compara el crecimiento de dos superredes mediado por Pb como surfactante: en la primera, con espaciador de 3 MC de cobre que separa capas de 3 MC de espesor de Fe (la correspondiente a la línea discontinua negra); en la segunda, estas últimas han sido sustituidas por 6 MC de $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$. En el primer caso, la deposición de Fe muestra el comportamiento señalado en los apartados anteriores, con un rápido aumento de la rugosidad, y al recubrir esta capa con cobre se observa una débil recuperación de la intensidad especular de He. Ello es debido a que los átomos de cobre van creciendo sobre un sustrato de Fe que ya ha empezado a sufrir una transformación estructural fcc-bcc, lo cual dificulta el ajuste lateral de las islas de cobre nucleadas sobre el hierro y la reducción del número de defectos. El comportamiento de las estructuras que contienen la aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ es completamente diferente: como muestra la línea de puntos en la Fig. 4.14 la intensidad de He experimenta un aumento hasta un 85 % de la intensidad inicial, indicando que los átomos de cobre que crecen sobre la película de aleación lo hacen sobre una superficie que no presenta mucha diferencia estructural con la original de cobre, por lo que les resulta fácil recuperar la morfología y reflectividad iniciales.

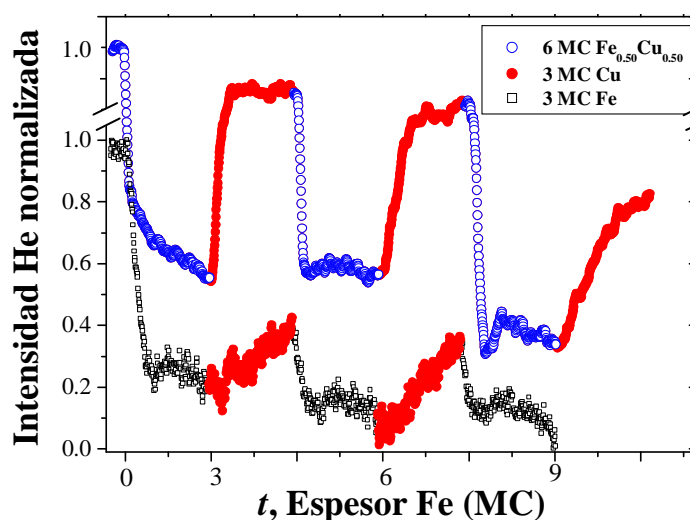


Figura 4.14. Evolución de la intensidad especular de helio reflejada en condiciones de antifase ($77,4^\circ$) durante el crecimiento de una superred (a) (Fe/Cu)/Pb/Cu(111) (línea negra) y (b) (FeCu/Cu)/Pb/Cu(111) (la línea azul corresponde a la deposición de la aleación, y la roja a la deposición de Cu sobre las películas de aleación)

Estructura

El estudio de las curvas $I - V$ de LEED nos permite obtener una caracterización estructural de las películas con una profundidad de penetración de varias monocapas (Fig. 4.15). Observamos cómo tanto los máximos y mínimos que aparecen en las curvas correspondientes al sustrato limpio de Cu(111) como en las películas de aleación presentan simetría ternaria con un comportamiento alterno entre los haces tipo $\{10\}$ y $\{01\}$, indicando la misma estructura cristalográfica, es decir, que las películas de aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ crecidas con Pb presentan una estructura predominantemente fcc.

En el caso de películas de Fe puro la simetría ternaria inicial del sustrato evoluciona rápidamente hasta un orden seis (las curvas de las familias $\{10\}$ y $\{01\}$ coinciden) típico del crecimiento de hierro en la orientación KS, y que, como se ve en la curva superior de la Fig. 4.15, es muy similar a la del Fe(110) volumen. Las curvas $I - V$ de la Fig. 4.16 muestran que hasta aproximadamente un 70 % de concentración de Fe en la aleación se puede mantener la estructura fcc (claramente hasta espesores de unas 12 MC), de acuerdo con las disoluciones de Fe en Cu sólido [59]. Por encima de esa proporción la transformación a bcc es mucho más rápida.

Durante el crecimiento de la aleación, aunque se mantenga la estructura cristalográfica del sustrato, la rugosidad superficial aumenta notablemente, como manifiesta la caída de la intensi-

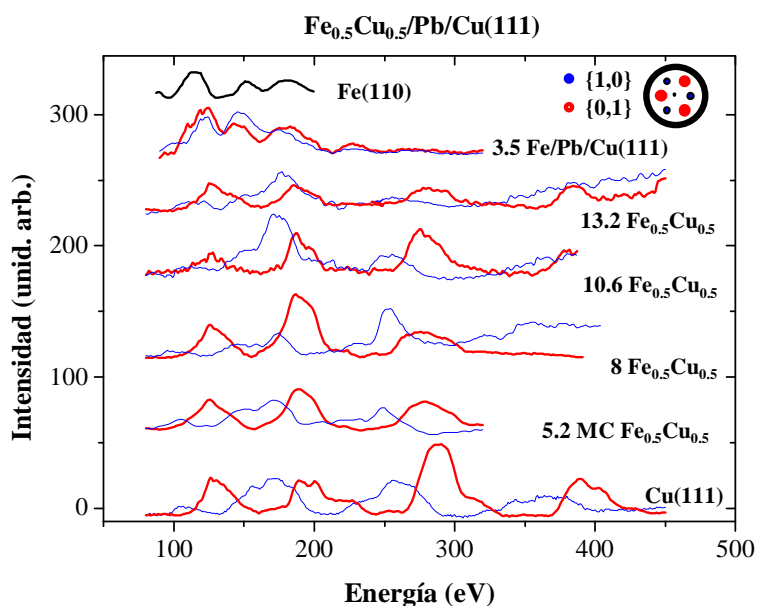


Figura 4.15. Curvas LEED de Intensidad-Energía de las familias de haces difractados $\{10\}$ y $\{01\}$ para películas de diferente espesor de aleación $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ crecidas con Pb sobre Cu(111), y comparación con un sustrato limpio de Cu(111), un sustrato de Fe(110), y una película de 3,5 MC de espesor crecida también con Pb. Las posiciones de los picos son similares para el sustrato limpio y para las películas de aleación, indicando una estructura fcc similar.

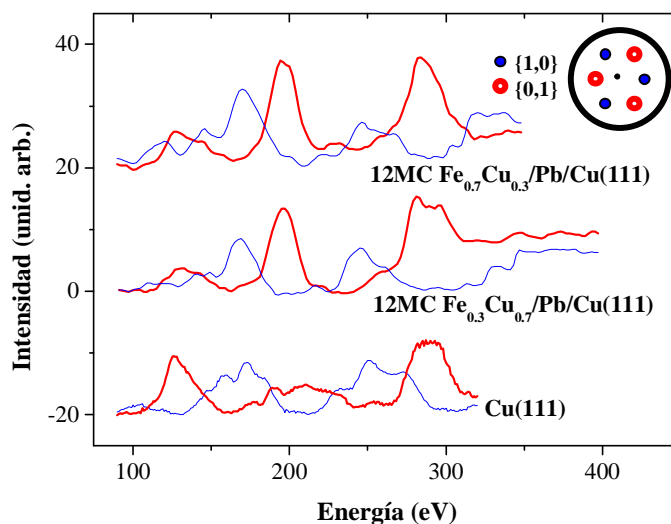
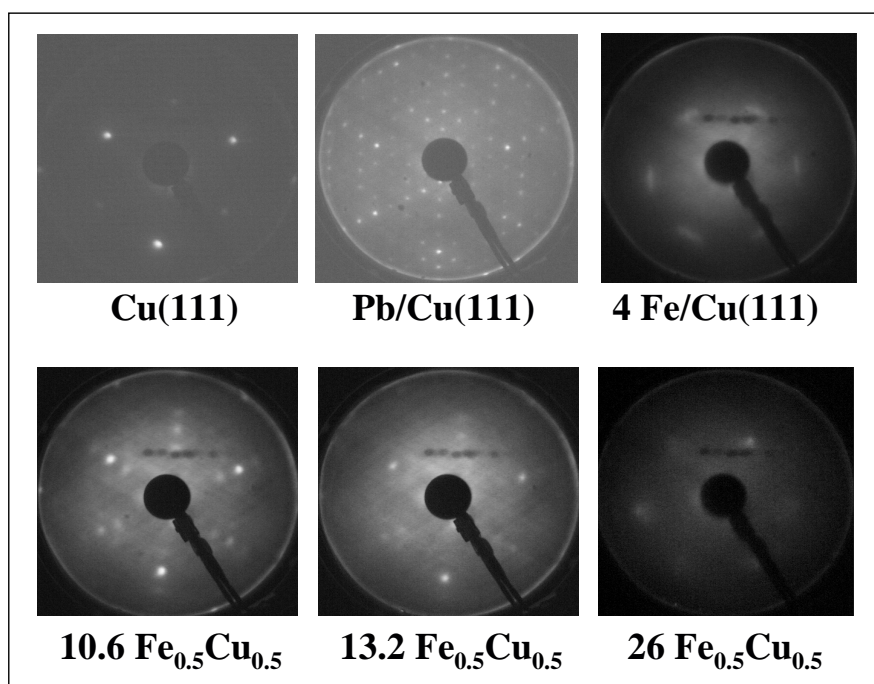
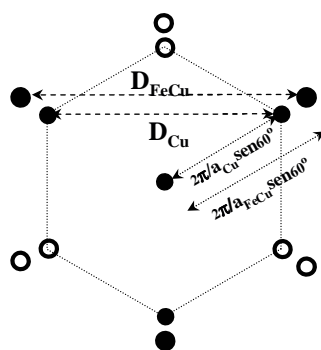


Figura 4.16. Curvas LEED de las familias $\{10\}$ y $\{01\}$ para películas de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ de 12 MC de espesor y diferente composición.



GEOMETRÍA LEED

SIMETRÍA TERNARIA FCC



$$a_{\text{FeCu}} = (D_{\text{Cu}} / D_{\text{FeCu}}) a_{\text{Cu}}$$

ORIENTACION KURDJUMOV-SACHS

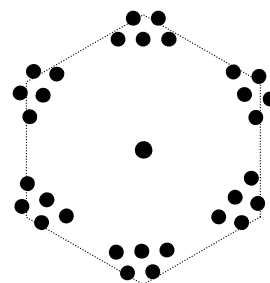


Figura 4.17. Evolución de los patrones LEED para diferentes espesores de aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ comparados con el del sustrato limpio, el cubierto por 1 MC de Pb, y el de 4 MC de Fe sobre Cu(111), y esquemas del patrón de difracción de la superficie fcc(111), mostrando las relaciones entre las diferentes distancias interatómicas, así como de la orientación Kurdjumov-Sachs.

dad especular de He (Fig. 4.13). Esto se refleja también en un aumento considerable del fondo difuso (“background”) en los patrones de difracción LEED (Fig. 4.17). Esto limita las posibilidades de medida de las curvas $I - V$ para espesores elevados de película de aleación, aunque

es posible observar cómo para 26 MC ya hay una contribución bcc que va aumentando posteriormente con el espesor. Se observa también una desaparición gradual de la superestructura $p(4 \times 4)$ de la capa de Pb, indicando bien una posible incorporación de Pb al interior de la película durante el crecimiento de la aleación, bien una ruptura de la superestructura de Pb debido a la acumulación de desorden en la superficie.

A partir de la separación de los haces difractados en el espacio recíproco es posible determinar la distancia entre átomos en el espacio real (Fig. 4.18). Los desplazamientos en energía de las posiciones de los picos se deben a la diferencia en el parámetro de red y, consecuentemente en el espaciado entre planos, de la aleación hierro-cobre frente al cristal de Cu(111). Encontramos que en las películas de aleación la distancia interatómica es más pequeña que la del sustrato (en el patrón LEED la distancia entre haces es mayor): en las diferentes aleaciones crecidas hay una contracción máxima de 2,8 % y mínima de 1,5 % respecto del Cu(111). Tomando la distancia a vecinos próximos de Cu como 2,56 Å dicha reducción da entre 2,482 y 2,512 Å para esa distancia en la aleación. El primero de los valores es muy parecido a la distancia entre vecinos próximos de Fe en la estructura bcc (2,485 Å), lo que parece indicar una tendencia de la aleación a adoptar el parámetro de red del Fe. Los correspondientes parámetros de red fcc están entre 3,55 y 3,51 Å, frente a los 3,61 Å del Cu, siendo además muy parecidos al calculado para el γ -Fe volumen no pseudomórfico (3,54 Å) [59]. También son muy cercanos a los parámetros de red calculados como de mínima energía para el estado fundamental en la fase fcc antiferromagnética espiral [63, 64], como veremos en la sección 4.5.

A partir de las curvas $I - V$ del haz especular –orden (00)– es posible, utilizando la aproximación cinemática [65], calcular el espaciado interplanar como

$$a_{\perp} = \frac{n\pi\hbar}{\text{sen}\theta\sqrt{2m_e(E_p(n) - V_0)}} \quad (4.8)$$

donde θ es el ángulo de incidencia respecto de la normal, m_e la masa del electrón, n es el orden del correspondiente pico de interferencia, $E_p(n)$ la energía primaria de los electrones de ese pico y V_0 el potencial superficial, que da lugar a la refracción del haz de electrones al llegar a la superficie, y se trata como un parámetro ajustable. Con estos datos obtenemos un valor para la distancia entre planos de la aleación de entre 2,056 y 2,069 Å, a comparar con 2,084 Å del Cu (entre 1,34 % y 0,71 % menor) y con los 2,029 Å del Fe (entre 1,33 % y 1,97 % mayor). Podemos calcular el volumen atómico usando esta distancia vertical y los parámetros de red determinados anteriormente, dando un volumen por átomo de entre 10,97 Å³ (73,9 a_{Bohr}^3) y 11,13 Å³ (75,2 a_{Bohr}^3). Entre estos valores está comprendido el calculado para la fase fcc antiferromagnética de bajo volumen atómico, que es de 11,09 Å³ (74,8 a_{Bohr}^3) [59]. En la tabla

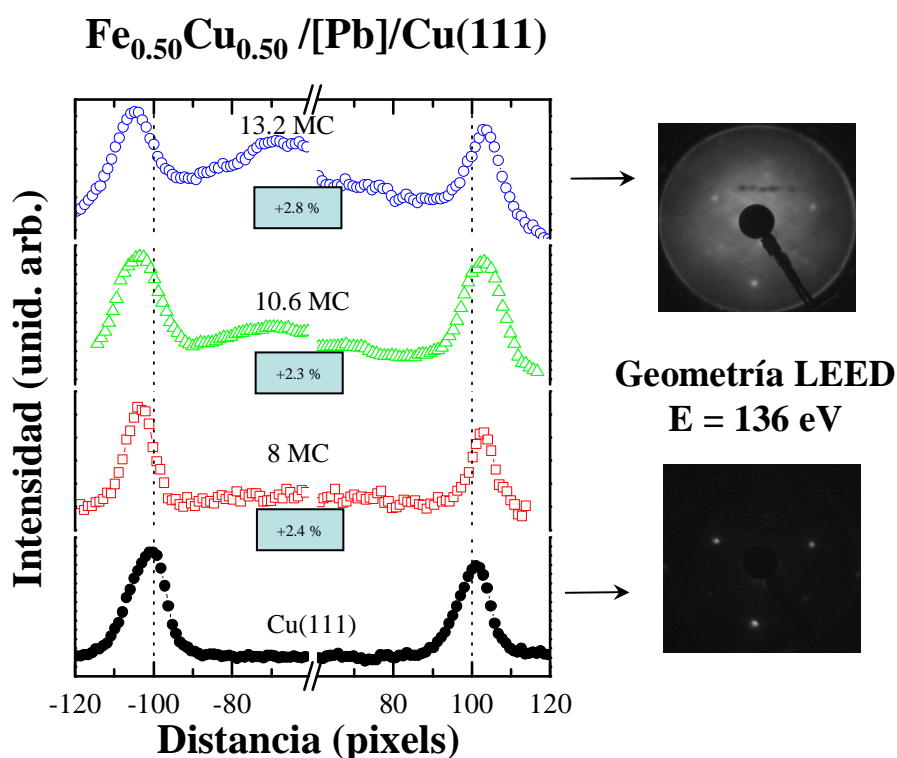


Figura 4.18. Distancia entre haces difractados del patrón LEED para el sustrato limpio y para diferentes espesores de aleación mostrando una mayor separación en el espacio recíproco, correspondiente a una compresión en el espacio real.

4.2 podemos encontrar los valores para el cobre y hierro puro así como los valores promedio para la aleación.

Tabla 4.2. Parámetros de red obtenidos a partir del análisis cinemático de los patrones LEED.

Material	Cu fcc	Fe _{0,50} Cu _{0,50}	Fe bcc
Parámetro de red (Å)	3,61	3,521	2,87
Vecinos próximos (Å)	2,56	2,489	2,48
Distancia interplanar (Å)	2,084	2,062	2,029
Volumen atómico (Å ³)	11,76	11,07	11,82

También es posible obtener información estructural, aunque de un modo cualitativo y no tan precisa, a partir de las medidas de absorción de rayos X (XAS), llevadas a cabo en el sincrotrón

BESSY de Berlín. La Fig. 4.19 muestra espectros de absorción alrededor del borde L_3 del Cu tomados para el sustrato de cobre y para una aleación en este caso de 22,5 MC de $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$. Merece la pena destacar los siguientes puntos:

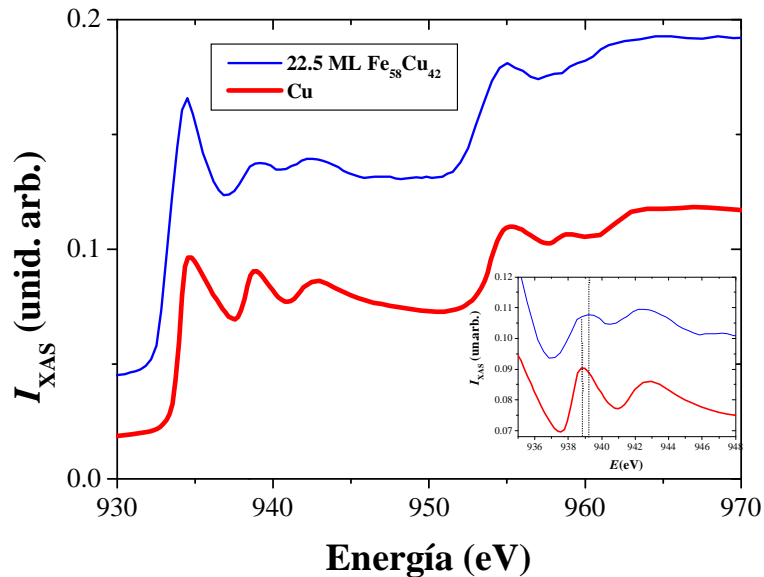


Figura 4.19. Espectro de absorción XAS en los bordes L_3 y L_2 del cobre para el sustrato de cobre y para una aleación de 22,5 MC de espesor de $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$ (los espectros están desplazados para la comparación). Los dos picos característicos del espectro del cobre en estructura fcc son claramente visibles en el caso correspondiente a la aleación.

- Los dos picos del espectro XAS que aparecen tras el borde de absorción L_3 del cobre limpio a 938,9 y 942,8 eV están más suavizados en la película de aleación. Este cambio de forma, aunque manteniéndose inalterada la estructura básica de ambos espectros, puede asignarse a diferencias en el entorno de los átomos de Cu que dan lugar a cambios en la densidad de estados electrónicos por hibridación de los orbitales de Fe y Cu [66], lo que nos indicaría la existencia de un alto grado de mezcla o aleación entre átomos de Cu y Fe, pero manteniéndose el ordenamiento fcc.
- La intensidad relativa de la línea L_3 (correspondiente a las transiciones $2p_{3/2}$ a $3d_{5/2}$) ha aumentado respecto a los dos picos que aparecen tras ella ha aumentado, y hay un corrimiento del primero de ellos unos 0,5 eV hacia mayores energías. Estos dos picos corresponden a las singularidades en los puntos X y L de la zona de Brillouin, en los que hay un borde de banda [67]. En el modelo más sencillo de electrones libres con bandas parabólicas, un corrimiento hacia energías mayores del borde de estas bandas significaría

que la zona de Brillouin se ha ensanchado, o lo que es lo mismo, la celda unidad se ha hecho más pequeña. Este corrimiento en energías de 0,5 eV ha sido también observado en aleaciones $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ ordenadas en la fase $L1_0$ sobre $\text{Cu}(100)$ [66], habiéndose propuesto una contracción de un 2 % en el parámetro de red, valor muy similar al que nosotros encontramos para las aleaciones desordenadas de FeCu .

4.4.2. Simulaciones Monte Carlo del crecimiento de aleaciones $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$

Para tratar de comprender mejor los resultados experimentales obtenidos se realizaron simulaciones en colaboración con los Profs. L. Gómez y J. Ferrón, mediante un método de Monte Carlo (MC) que emplea potenciales empíricos tipo EAM para describir las interacciones entre los átomos. A pesar de que estos potenciales fueron desarrollados para simular propiedades de volumen, su capacidad para describir resultados experimentales en películas delgadas y superficies se demostró en estudios previos en los que se reprodujo con éxito la formación de las superestructuras de Pb sobre $\text{Cu}(100)$ [68], y se obtuvieron descripciones detalladas a nivel atómico del efecto de la monocapa de Pb como surfactante [41], así como de la formación de aleaciones superficiales de Co-Cu [27]. El cristal de cobre se representa por 6 capas de 128 átomos cada una, con una capa compacta de 72 átomos de Pb cubriendo la cara superior del cobre de estructura (111). Se utilizan condiciones de contorno periódicas en el plano de la superficie, y se mantienen congeladas las dos capas de cobre más profundas, a fin de simular el comportamiento de volumen del cristal de cobre. Sobre esta capa se sitúan átomos de Cu y de Fe al azar sobre la superficie y se deja evolucionar el sistema. La simulación se realiza en el espacio continuo real; en cada paso los átomos son desplazados aleatoriamente una fracción de la constante de red. A continuación se aplica el algoritmo de Metropolis: si la energía de la configuración resultante es menor que la anterior se acepta aquélla, mientras que si la energía es mayor, sólo se acepta tras comparar el factor de Boltzmann del incremento de energía con un número aleatorio. Con este procedimiento se eliminan las trayectorias atómicas no realistas, y es posible simular estructuras metaestables. Se simuló una aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ (en la Fig. 4.20 podemos ver una configuración de la mezcla) con los resultados siguientes:

- Los átomos de Cu y Fe no se separan en dos fases puras, sino que están mezclados aleatoriamente bajo la capa de Pb. La primera capa de aleación presenta un pequeño porcentaje de mezcla con el sustrato, ya que algunos átomos de hierro y de cobre evaporados se han introducido en la primera capa superficial.
- La estructura cristalina fcc del sustrato se preserva durante el crecimiento de las capas de

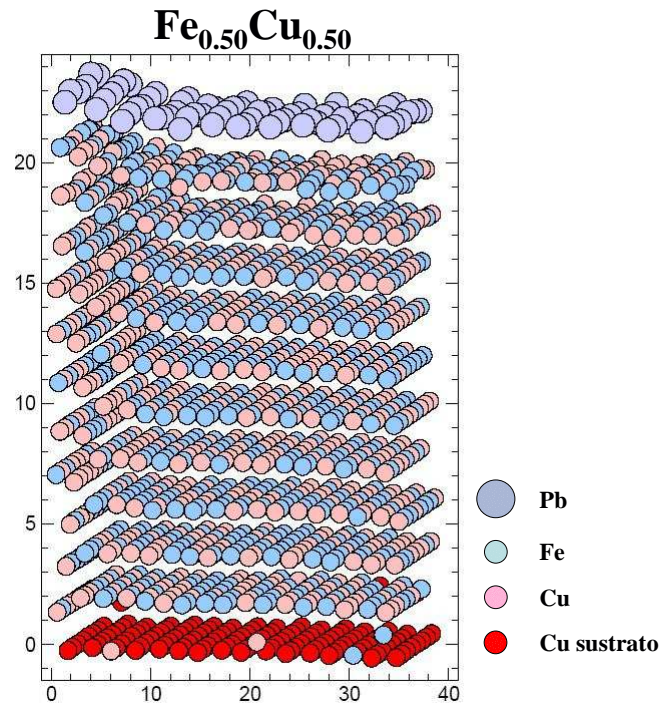


Figura 4.20. Configuración atómica de una aleación $\text{Fe}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ de 10 MC de espesor, mostrando la distribución aleatoria de átomos de Cu y de Fe. Se observa cómo aparece una hilera extra de átomos en cada capa de aleación con respecto del sustrato, lo que conduce a una compresión de la distancia interatómica de la mezcla y a la formación de dislocaciones.

aleación.

- La película de aleación contiene una fila extra de átomos, dando lugar a la formación de una dislocación que parte de la interfase y llega hasta la superficie. Esto conduce a que la distancia interatómica esté comprimida respecto a la del Cu volumen un promedio de 2,42 %, con compresiones máxima y mínima de 2,87 % y 1,69 %, (Tabla 4.3).
- La distancia entre capas atómicas está también comprimida respecto a la del cobre entre un 4,41 % y un 8,06 %, siendo los valores experimentales de la compresión interplanar bastante menores que estos ($\sim 1\%$).

Por lo tanto podemos resaltar que:

1. La simulación reproduce correctamente la tendencia de la aleación a comprimirse con respecto del sustrato de Cu(111), tanto en el plano como en la dirección perpendicular.
2. Las configuraciones finales apoyan la formación de aleaciones desordenadas metaestables.

Tabla 4.3. Distancias a primeros vecinos de los átomos de aleación y distancia entre planos consecutivos obtenidos de la simulación Monte Carlo.

Fe _{0,50} Cu _{0,50}		
Capa	Distancia en el plano	Separación entre planos
Pb	3,404	2,538
10	2,499	1,992
9	2,485	1,928
8	2,474	1,916
7	2,485	1,944
6	2,486	1,946
5	2,481	1,916
4	2,474	1,959
3	2,471	1,935
2	2,469	1,935
1 MC	2,469	1,970
Cu(111)	2,542	2,084

- Aunque hay discrepancias numéricas, éstas pueden deberse a efectos de tamaño de la muestra simulada y a la necesidad de utilizar condiciones de contorno periódicas.

4.5. Propiedades magnéticas de aleaciones Fe_xCu_{1-x} /Pb/ Cu(111)

4.5.1. Resultados de MOKE

La Fig. 4.21(a) muestra los ciclos Kerr de diferentes espesores de aleación Fe_{0,50}Cu_{0,50} medidos en configuración longitudinal a temperatura ambiente. Las principales características magnéticas de estas películas se resumen en las Fig. 4.21(b) y (c). No se observa señal magnética hasta un espesor de 18 MC de mezcla, lo que corresponde a una cantidad equivalente a 9 MC de Fe. La aleación presenta campos coercitivos bajos para espesores pequeños, un comportamiento ya observado en aleaciones cobalto-cobre [54]. A partir de 6 MC de espesor, la morfología de la aleación no cambia apreciablemente según se observa en los espectros de reflectividad de Helio, por lo que la ausencia de contribución a la señal magnética por parte de las primeras 18 MC, incluso cuando el resto de la película muestra ciclos Kerr de remanencia no nula, debe estar relacionada con algún efecto estructural más profundo. A partir de 18 MC el crecimiento

de la intensidad Kerr es lineal. Como con MOKE no podemos obtener el momento magnético por átomo, para investigar ese valor acudimos a la técnica de dicroísmo magnético.

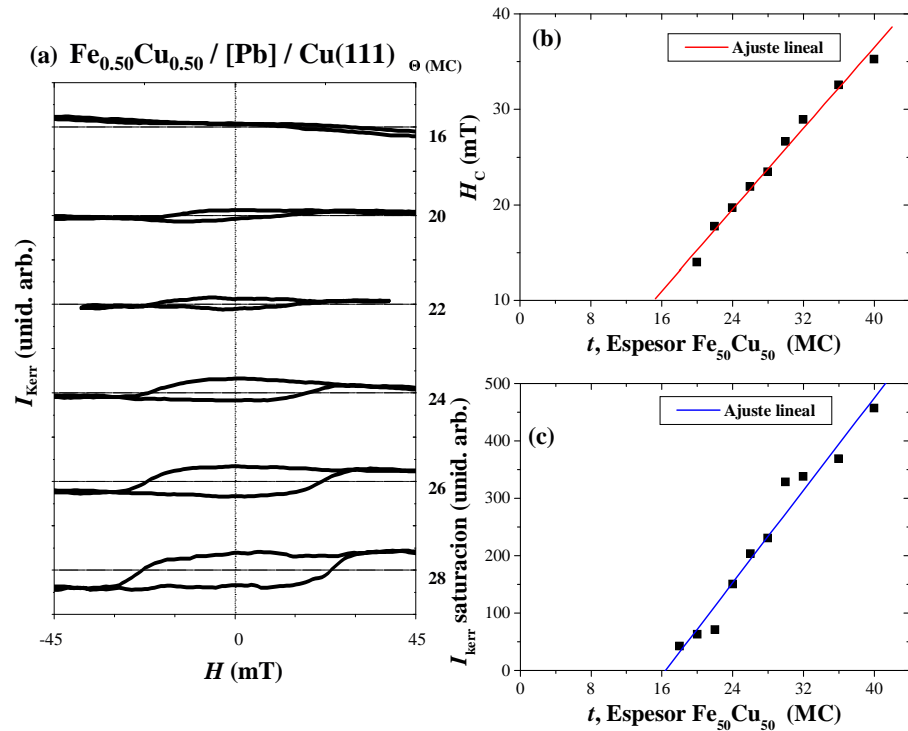


Figura 4.21. Evolución con el espesor de aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ crecida con surfactante sobre Cu(111) de (a) Los ciclos de histéresis, medidos en configuración longitudinal a temperatura ambiente, (b) el campo coercitivo, con un crecimiento lineal (ajuste de la línea continua a $H_C = -59,17 + 21,2t$), y (c) la intensidad Kerr de saturación, que también aumenta con el espesor (ajuste lineal de $I = -330 + 40,26t$).

4.5.2. Medida del momento magnético por átomo mediante XMCD

Como quedó descrito en la sección 2.6.1, los experimentos de dicroísmo magnético nos permiten determinar los momentos magnéticos atómicos. Estas medidas fueron realizadas en el sincrotrón BESSY (Berlín) en la línea UE56/2 PGM-1 del Instituto Max Planck utilizando luz polarizada circularmente. En este caso los experimentos se realizaron sobre mezclas de composición $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$. En la figura 4.22(a) se presentan los espectros de absorción para ambas helicidades de fotón, paralela y antiparalela a la dirección de magnetización, en los bordes L_3 y L_2 del hierro tomados a temperatura ambiente y en remanencia para diferentes espesores de aleación. La forma de estos espectros no difiere de los del hierro puro sin alea. Por debajo de 17,5 MC de aleación, correspondientes a 10,15 MC de Fe, no existe dicroísmo a temperatura

ambiente, de manera consistente con la ausencia de señal Kerr en las medidas de MOKE sobre aleaciones $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$.

Por encima de 17,5 MC aparece una clara señal dicroica, que aumenta linealmente con el espesor de la película de aleación. Una prueba clara de que esta señal tiene origen magnético consiste en variar la dirección de la imanación de la muestra y comprobar que, manteniendo constante la helicidad, se invierte el signo de la asimetría. Esto es lo que se observa en el espectro de dicroísmo de 37,5 MC (Fig. 4.22(a)), donde aparecen intercambiadas las intensidades de ambas helicidades, debido a que la muestra fue saturada en dirección opuesta a las anteriores. La Fig. 4.22(b) muestra la evolución de la asimetría dicroica normalizada (Ec. 2.34) con el incremento de espesores de aleación.

La Fig. 4.23 resume los resultados de los experimentos de XMCD en la aleación $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$ / [Pb] / Cu(111) mostrando el valor calculado del momento magnético de espín m_s del Fe. Como se aprecia en la figura, hay un cierto espesor inicial de aleación que no presenta imanación a temperatura ambiente. Este hecho afecta al cálculo de los momentos magnéticos por átomo una vez que aparece la señal dicroica, ya que nuestras mediciones estarán promediando la asimetría observada sobre todos los átomos de Fe detectables, en función de la profundidad de penetración de la técnica de XMCD. Es, por tanto, necesario corregir los valores calculados mediante el factor de atenuación asociado a la profundidad de escape de los electrones (ec. 2.33) del Capítulo 2). Una vez efectuada esta corrección se obtienen los valores representados en la Fig. 4.23 con cuadrados negros. Se puede ver como el momento magnético se va acercando gradualmente hacia el valor de Fe bcc, a medida que el espesor de la aleación aumenta. Esta evolución indica también que las aproximadamente 13 MC iniciales de aleación siguen sin contribuir a la señal magnética total, y probablemente mantienen la estructura fcc, aun cuando las capas superiores ya son bcc y ferromagnéticas.

Momento magnético inducido en los átomos de cobre

Algunos átomos no ferromagnéticos pueden llegar a presentar momentos inducidos por la proximidad de otro material magnético. Las multicapas como Fe/Cr/Fe [69, 70], o Fe/Ru/Fe [71], o las interfases Co/Pd, Co/Pt son ejemplos característicos. Estos elementos (Ru, Cr, Pd, Pt,...) tienen una estructura electrónica similar a la de los metales de transición ferromagnéticos (Fe, Co, Ni) y están cerca de cumplir el criterio de Stoner para la existencia de magnetismo itinerante. Debido a su estructura electrónica es posible una hibridación entre las bandas d y las sp , lo que facilitaría la aparición de magnetismo al poder tener electrones en bandas d parcialmente llenas. Aunque estos efectos no serían en principio posibles en el caso de los

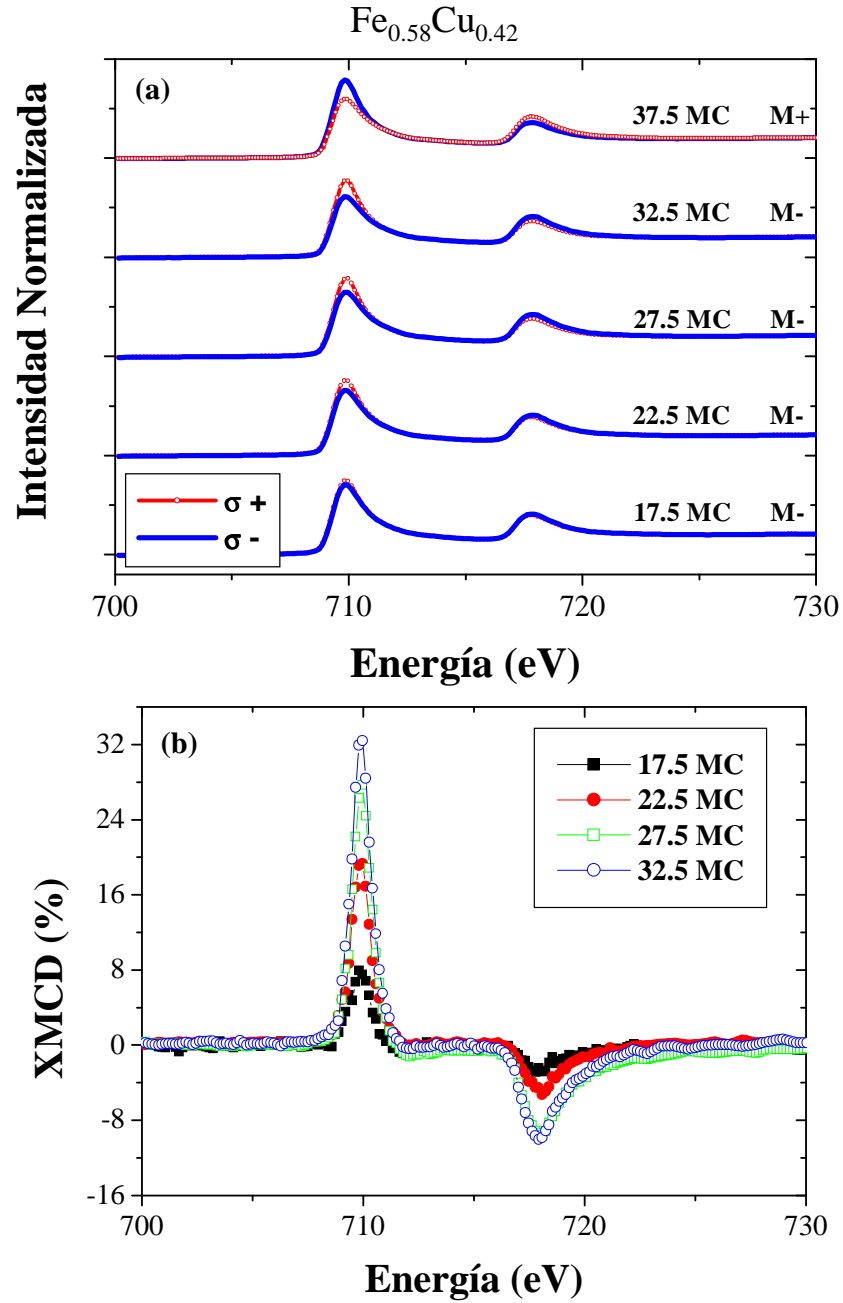


Figura 4.22. (a) Espectros de absorción en los bordes L_3 y L_2 del hierro para distintos espesores de una aleación $\text{Fe}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}$, obtenidos con helicidad positiva (línea punteada) y con helicidad negativa (línea sólida) a temperatura ambiente y en remanencia. (b) Evolución de la asimetría dicróica normalizada, en función del espesor de la aleación.

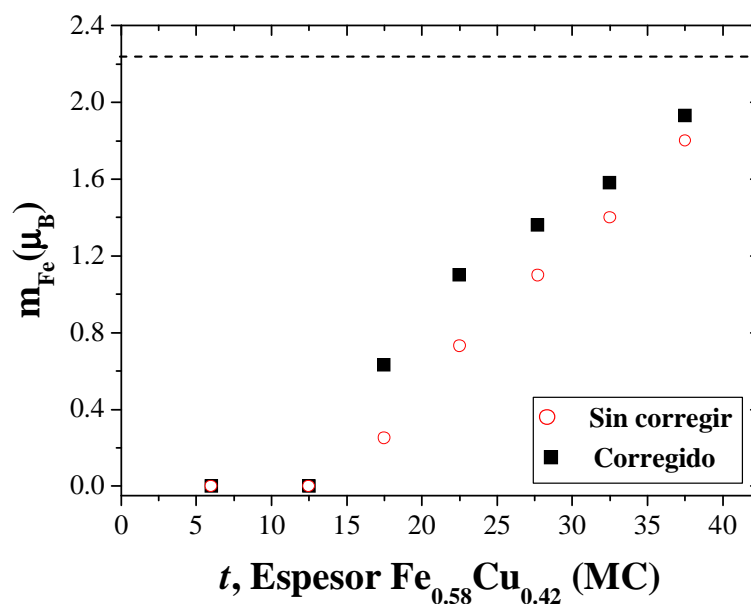


Figura 4.23. Variación del momento magnético de los átomos de Fe con el espesor de una aleación $\text{Fe}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}$. Los círculos corresponden a los valores del momento magnético sin corregir por la fracción de aleación que no es magnética a temperatura ambiente. La línea discontinua corresponde al valor del momento magnético del Fe volumen.

metales nobles (Cu, Ag, Au) por encontrarse los orbitales d completamente ocupados, también se observa la aparición de momentos inducidos, por ejemplo, en sistemas de multicapas Co/Cu y Fe/Cu, asociados a fenómenos de transferencia de carga entre átomos de uno y otro tipo.

En las aleaciones hierro-cobre crecidas con surfactante podemos estudiar el estado magnético de los átomos de cobre realizando medidas de XMCD en sus bordes de absorción L_3 y L_2 . En estos experimentos se obtuvieron las curvas de dicroísmo de la Fig. 4.24. La sensibilidad de XMCD se demuestra comprobando que la asimetría dicroica en este caso es del orden de sólo un 2 % de la medida para el hierro. El momento magnético del Cu se calcula a partir de las reglas de suma descritas en el apartado 2.6.1. Los momentos de espín y orbital están relacionados con la intensidad de las líneas L_3 y L_2 según las ecuaciones 2.35 y 2.36, de las que se derivan

$$\Delta A_{L_3} + \Delta A_{L_2} = K_1 M_L \quad (4.9)$$

$$\Delta A_{L_3} - 2\Delta A_{L_2} = K_2 M_S \quad (4.10)$$

donde ΔA_{L_3} y ΔA_{L_2} son las áreas integradas (la intensidad de línea) de los bordes L_3 y L_2 en el espectro de la diferencia de helicidades, siendo M_L y M_S los momentos magnéticos orbital y de espín. Las constantes K_1 y K_2 dependen de A_t/n , donde n es el número de huecos o

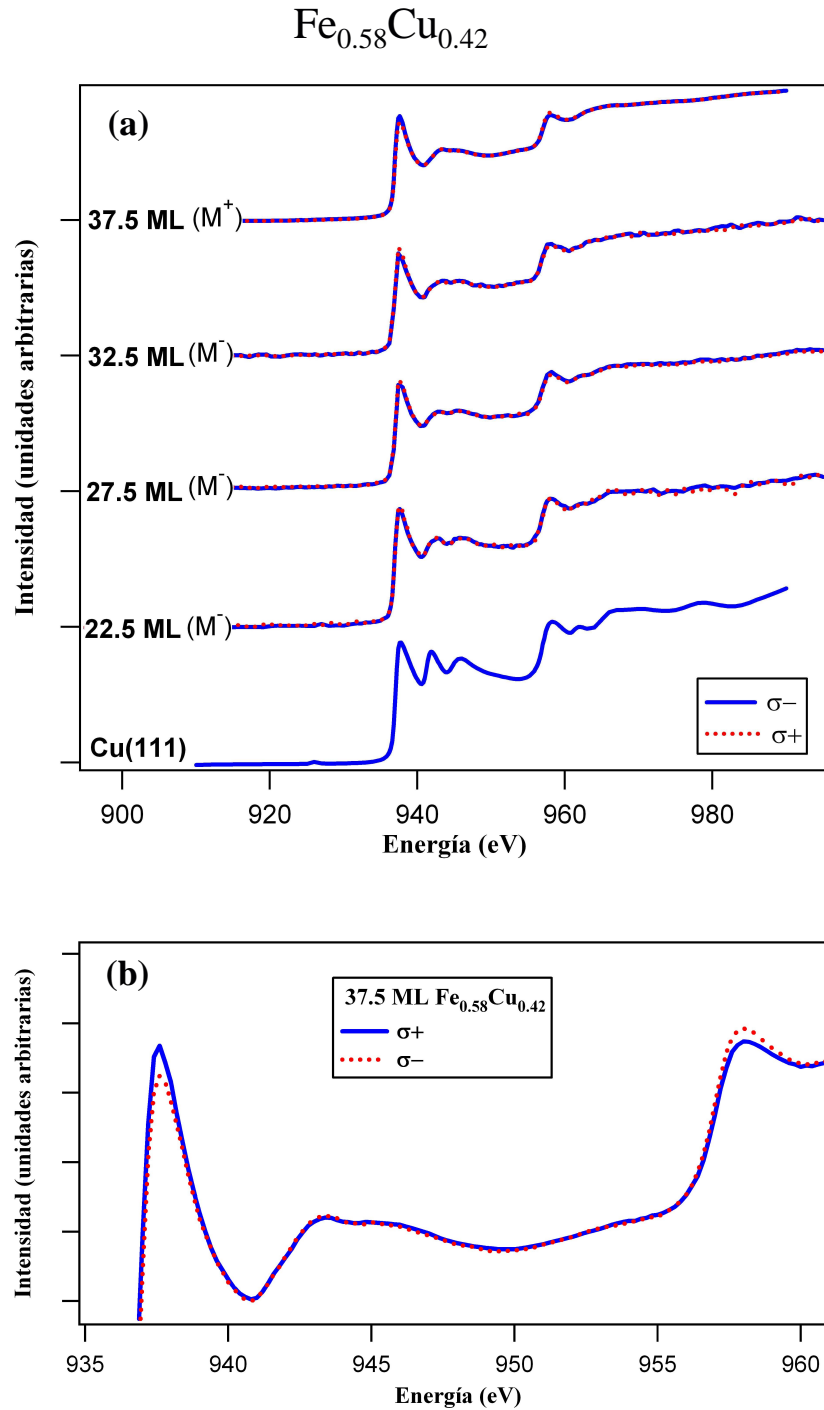


Figura 4.24. (a) Espectros de absorción obtenidos con helicidades σ^+ , σ^- en los bordes L_3 y L_2 del cobre para distintos espesores de una aleación $\text{Fe}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}$. (b) Detalle de la curva superior mostrando el dicroísmo en dichos bordes del Cu.

estados vacíos en la banda, y A_t es la suma promediada de las intensidades de L_3 y L_2 , que además es proporcional a n . Para evaluar esas expresiones es necesario conocer el número de huecos en la banda de valencia, lo que en la práctica introduce bastante incertidumbre en el cálculo. Una aproximación al problema consiste en usar el hecho que A_t es proporcional a n . Para las transiciones atómicas, ambas cantidades están relacionadas a través de la Regla de Oro de Fermi $A_t = |M_{pd}|^2 n$, donde M_{pd} es elemento de matriz de transición dipolar de estados p a estados d . Dado que $|M_{pd}|^2$ no depende del número atómico (para el caso no relativista), y es constante en un pequeño tanto por ciento para elementos como Co y Ni, es posible usar el valor de las constantes K_1 y K_2 calculadas para una especie atómica y aplicarlo para diferentes especies de similar número atómico, como es el caso de Fe y Cu. Calculando las constantes para el caso de hierro puro, en el que hay estimaciones del número de huecos, podemos luego aplicarlas para calcular los momentos inducidos en el cobre. A tal efecto se creció una película de hierro, y de los espectros experimentales de dicroísmo se obtuvieron las constantes K_1 y K_2 con las que se calcula el momento magnético por átomo de cobre en la aleación. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.4. Comparando con otros experimentos similares en los que aparece momento inducido en el cobre, observamos que para el caso de 37,5 MC de aleación los valores del momento de espín para Cu y Fe son muy similares a los de una aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ crecida sobre Cu(100) en la fase ordenada $L1_0$, mientras que el momento magnético orbital es sensiblemente más bajo, y más similar en nuestro caso al de Cu en aleaciones desordenadas de CoCu. Por debajo de 32,5 MC de espesor no se pudo medir dicroísmo a temperatura ambiente en el cobre.

Los trabajos de Parkin [67, 72, 73] muestran que el momento inducido en el cobre es similar para películas delgadas crecidas tanto sobre Fe bcc como sobre Co fcc, y sugieren que no depende de la estructura cristalina del material, siendo debido únicamente a la hibridación de orbitales d de los átomos de la interfase (ya que en los experimentos de XMCD en la línea K del Cu se observa un momento de espín sensiblemente más pequeño para los electrones de la capa p que para los de la capa d [72]). Como este efecto de hibridación es de corto alcance, el orden a largo alcance (la estructura cristalina) no intervendría en la aparición de momentos magnéticos inducidos [73]. Sin embargo, nuestros resultados demuestran que tanto la estructura como el entorno químico son importantes. En nuestras aleaciones desordenadas de FeCu, los átomos de cobre están rodeados en promedio de mayor número de átomos de Fe que los de una película delgada de Cu crecida sobre hierro; y además este entorno permanece invariable en promedio para todo el espesor de la película, salvo que se produzca una separación de fases y se formen agregados de los componentes puros. Este hecho, junto con el de que las distancias interatómicas se aproximen a las del hierro volumen (siendo menores que las del

Tabla 4.4. Momentos magnéticos de espín (μ_S) y orbital (μ_L) de los átomos de hierro y cobre en la aleación, obtenidos según las reglas de suma, y comparados con otros valores tomados de la literatura.

Muestra	Átomo	$\mu_S(\mu_B)$	$\mu_L(\mu_B)$	μ_L/μ_S
37,5 MC $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}/[\text{Pb}]/\text{Cu}(111)$	Fe	1,93	0,096	0,050
	Cu	0,12	0,011	0,091
32,5 MC $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}/[\text{Pb}]/\text{Cu}(111)$	Fe	1,58	0,012	0,007
	Cu	–	–	–
27,5 MC $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}/[\text{Pb}]/\text{Cu}(111)$	Fe	1,36	0,101	0,074
	Cu	–	–	–
22,5 MC $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}/[\text{Pb}]/\text{Cu}(111)$	Fe	1,10	0,037	0,034
	Cu	–	–	–
17,5 MC $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}/[\text{Pb}]/\text{Cu}(111)$	Fe	0,63	0,157	0,252
	Cu	–	–	–
10 MC $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}/\text{Cu}(100)$ ^(a)	Fe	1,8	0,21	0,12
	Cu	0,12	0,06	0,12
22 MC $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}/\text{Cu}(100)$ ^(a)	Fe	1,8	0,26	0,13
	Cu	0,11	0,04	0,05
200 Å $\text{Co}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}$ ^(b)	Cu	0,114	0,009	0,08
10 Å $\text{Fe}/3$ Å Cu ^(b)	Cu	0,078	0,007	0,09

^(a) Ref. [66] ^(b) Ref. [72]

cobre), puede facilitar la hibridación de orbitales d . Por lo tanto, si al aumentar el espesor aumenta el momento magnético manteniéndose el número de parejas Fe-Cu, el que aparezca momento de espín inducido en el cobre sólo para espesores altos por encima de unas 30 MC de aleación, debe ser a causa de la evolución estructural fcc-bcc de la aleación.

En la Fig. 4.25, correspondiente a una aleación $\text{Fe}_{0,45}\text{Cu}_{0,55}$, podemos observar claramente cómo cambia la estructura del espectro de absorción al aumentar el espesor de aleación (cambio que ya comentamos en la sección 4.4.1), desplazándose el pico de 939,5 eV hacia energías más elevadas. También observamos cómo la absorción en L_3 crece notablemente respecto al cobre limpio: como la intensidad de la absorción de $L_{2,3}$ refleja la densidad de estados desocupados sobre el nivel de Fermi, este aumento pone de manifiesto el incremento de estados vacíos del cobre en la aleación respecto al cobre metálico puro.

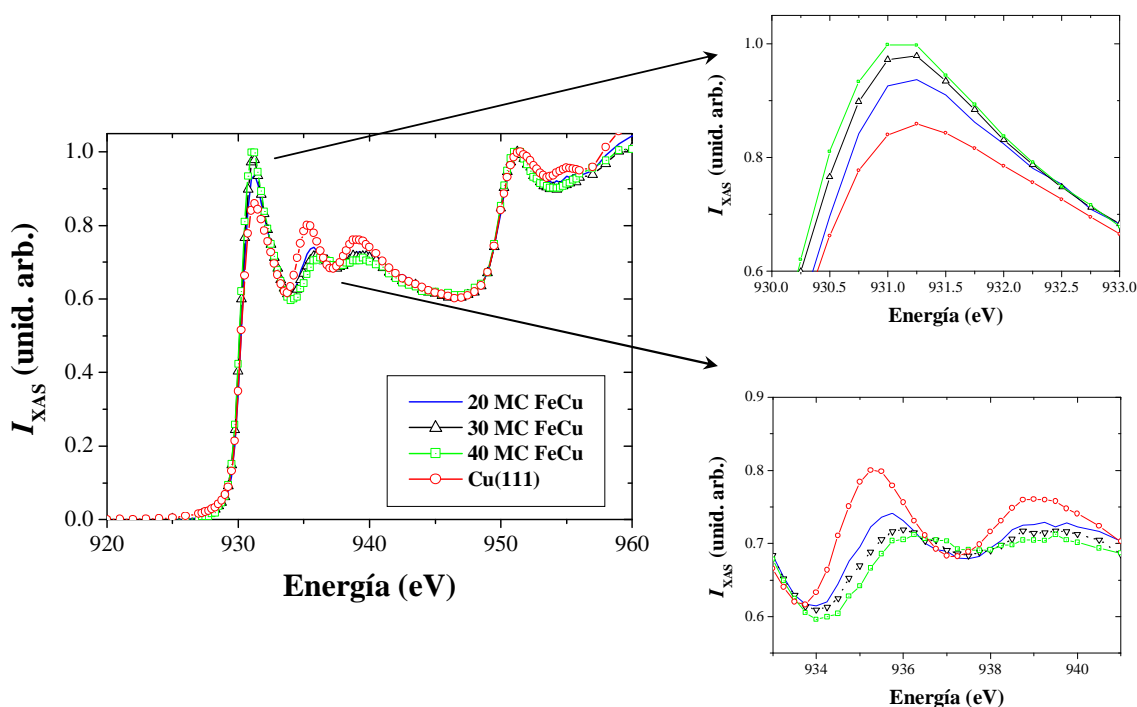


Figura 4.25. Espectros de absorción normalizados en los bordes L_3 y L_2 del cobre para el sustrato limpio y para distintos espesores de una aleación $\text{Fe}_{0,45}\text{Cu}_{0,55}$. Podemos ver el aumento de intensidad de L_3 como consecuencia del incremento del número de huecos en la banda d del cobre debido a la hibridación con hierro (ampliación de la parte superior) y el desplazamiento del pico de 935,75 eV a mayores energías ((ampliación de la parte inferior).

Comparación de los experimentos MOKE con XMCD

Podemos establecer una comparación entre el crecimiento lineal de la señal Kerr y la evolución del valor del momento magnético por átomo extraído a partir de los experimentos de XMCD, ya que ambos muestran el mismo comportamiento de un aumento de señal sólo a partir de unas 17 MC. Para ello necesitamos extraer de los experimentos MOKE de películas de hierro puras (sin mezclar con Cu) la pendiente del aumento de la magnetización con el espesor para el caso del Fe bcc con momento magnético de volumen $2,22 \mu_B$, que para la Fig.4.10(b) tiene un valor de $35,49 \text{ MC}^{-1}$. La aleación FeCu muestra en la Fig. 4.21(c) una pendiente de crecimiento mayor $40,26 \text{ MC}^{-1}$, y suponiendo un $\pm 5\%$ de error en la composición obtenemos un momento magnético por átomo de Fe de $2,37 \mu_B$, valor mayor que el del Fe volumen bcc. Pero si tenemos en cuenta el momento magnético de los átomos de Cu en la aleación de $0,14 \mu_B$, que es el valor obtenido de los experimentos XMCD, y que debido a que posee igual signo que el del Fe sus contribuciones al momento total se suman, el momento por átomo de Fe sería entonces de $2,36$

μ_B , que se puede comparar con el obtenido a partir de MOKE.

4.5.3. Magnetometría a baja temperatura

Medidas de magnetometría VSM (“Vibrating Sample Magnetometry”), realizadas en dos películas de aleación de diferente espesor por G. Badini en el grupo del Prof. M. Vázquez del ICMM-CSIC (Madrid), revelan una transición magnética a baja temperatura. Como muestran las curvas de la Fig. 4.26), al disminuir la temperatura a la vez que se aplica un campo externo de 15 mT (proceso “Field Cooling”), ocurre una transición a unos 56 K con un salto en la imanación, de signo opuesto al campo aplicado. Esta transición es reversible e independiente del espesor, y consecuentemente, también de la fracción de aleación que se ha transformado en bcc.

Estos resultados sugieren que el salto en la imanación podría estar asociado a una transición martensítica en la que la fracción de aleación que mantiene la estructura fcc a temperatura ambiente con momento magnético prácticamente nulo, se transformara en una fase fct o bcc con momento magnético elevado. Para comprobar esta hipótesis será necesario llevar a cabo experimentos adicionales.

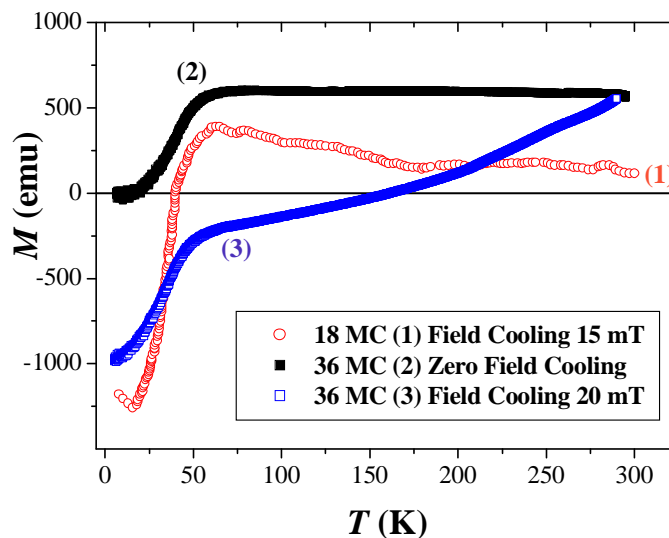


Figura 4.26. Medidas de VSM de dos aleaciones $\text{Fe}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ de diferente espesor. Existe una transición hacia los 67 K en los que el momento magnético aumenta de valor.

4.5.4. Otras posibilidades

Aun así debemos hacer notar que existe otra posibilidad acerca del comportamiento magnético para bajos espesores que no puede ser excluida definitivamente, el que la aleación se encuentre en una fase antiferromagnética. La fase magnética (ferromagnética, antiferromagnética, paramagnética,...) y el momento magnético del Fe depende fuertemente del volumen por átomo, como se puede ver por ejemplo en el diagrama de fases magnético del Fe volumen en estructura fcc calculado por Moruzzi et al. [74], que presenta gran variedad de comportamientos magnéticos en función del parámetro de red. Cálculos más recientes y precisos de este diagrama de fases [63] predicen una complejidad aún mayor que los de Moruzzi. En la Fig. 4.27 podemos comparar nuestros valores experimentales del tamaño de la celda unidad en la aleación (apartado 4.4.1), en los que el volumen por átomo está entre 10,97 y 11,13 Å³ (73,9 y 75,2 a_B³) con el diagrama de fases calculado por García-Suárez *et al.* [63]. Nuestros parámetros de red de la aleación medidos experimentalmente, dibujados como líneas punteadas de la Fig. 4.27, corresponderían a una solución metaestable en la fase fcc de espín espiral (fcc SS). Este comportamiento se ha encontrado en precipitados de hierro fcc en cobre volumen [75], en los que se observa que hay una contracción del parámetro de red (3,577 Å, un 0,73 % respecto del cobre), y un estado antiferromagnético en la fase de espín espiral con una temperatura de Néel $T_N \sim 70$ K (dependiendo tanto la contracción del parámetro de red como T_N del tamaño de grano). Aun cuando en este caso no tenemos hierro fcc, sino una mezcla Fe-Cu y sus propiedades respecto del hierro fcc pueden variar debido a la dilución de la aleación, es necesario señalar que tanto la fase de espín espiral del hierro fcc como la antiferromagnética darían resultados nulos en las mediciones de MOKE y XMCD. También se realizaron medidas de dicroísmo lineal magnético de rayos X (XMLD) para estudiar el posible carácter antiferromagnético de la aleación fcc; sin embargo en estos experimentos no se pudo enfriar por debajo de 130 K. Queda pues sin resolverse la posible existencia de estas fases de espín espiral o antiferromagnética.

4.6. Resumen

- El uso de Pb como agente surfactante da lugar a una reducción de la difusión atómica sobre la superficie, y esta ralentización modifica el modo de crecimiento del Fe, favoreciendo la difusión entre capas y permitiendo la formación de una capa de doble altura atómica de mezcla Fe-Cu completa antes de la formación de islas tridimensionales.
- Durante el crecimiento de películas de Fe puro, la presencia de surfactante da lugar a una

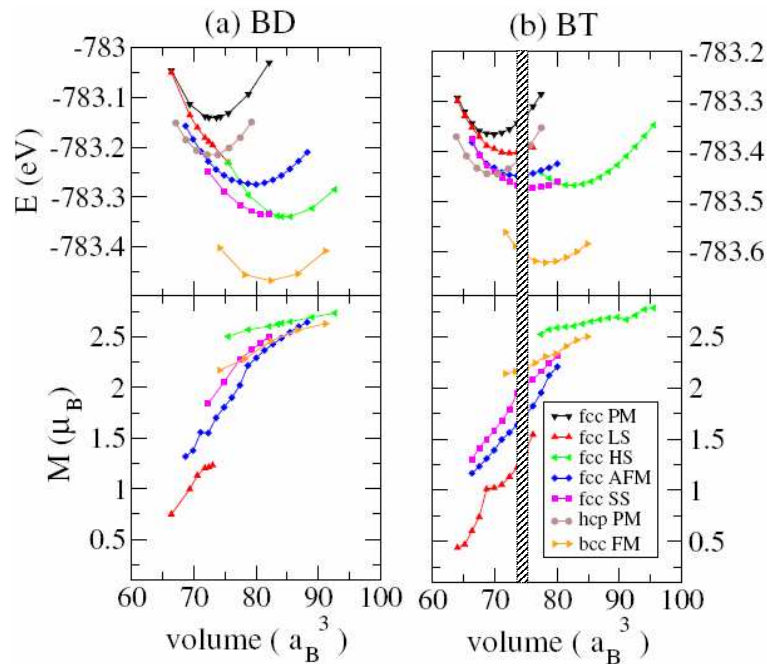


Figura 4.27. Cálculo de la energía y momento magnético de las diferentes fases del hierro fcc paramagnético (PM), bajo espín (LS), alto espín (HS), antiferromagnética (AFM), espín espiral (SS), hcp paramagnética (hcp PM) y bcc ferromagnética (FM) en función del volumen atómico usando las bases de funciones de onda (a) doble (BD), y (b) triple (BT) (Tomado de la ref. [63]). Las líneas punteadas corresponden a los límites de nuestros valores experimentales del volumen atómico.

ligera reducción de la rugosidad, y retrasa en 1 – 2 MC la aparición de la fase bcc del Fe.

- En el crecimiento de películas delgadas de Fe sobre Cu(111), la diferente simetría de la estructura bcc respecto de la fcc del sustrato limita el efecto surfactante solamente a estas primeras capas, a partir de las cuales el Fe adopta su estructura, produciéndose un importante incremento de la rugosidad superficial.
- La deposición simultánea de cobre y hierro, junto con la reducción de la difusión atómica por el surfactante, evita la segregación de fases de hierro y cobre, permitiendo la formación de películas de una aleación metaestable desordenada de $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$, que mantienen la estructura fcc hasta espesores de varios nanómetros. Por encima de unas 26 MC la mezcla comienza a transformarse en bcc.
- El parámetro de red lateral de las películas de $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ está comprimido respecto del parámetro del Cu un 2 %, y la distancia entre vecinos se aproxima a 2,48 Å, la del Fe bcc. La distancia entre planos atómicos también está comprimida aproximadamente un 1 %,

dando lugar a un volumen atómico de $11,07 \text{ \AA}^3$ frente a $11,76 \text{ \AA}^3$ del cobre volumen y $11,82 \text{ \AA}^3$ del Fe volumen.

- Las simulaciones Monte Carlo del crecimiento de películas de FeCu con Pb como surfactante muestran compresiones mayores, pero en buen acuerdo cualitativo, con los resultados experimentales para el parámetro de red lateral y el espaciado interplanar de la aleación.
- Al aumentar el espesor, la parte inferior de la película se mantiene sin cambios y en estructura fcc, y las películas crecidas sobre esa “base” comienzan a transformarse gradualmente en bcc. Las medidas de MOKE muestran un comportamiento lineal a partir del espesor en que comienza a aparecer la fase bcc (aproximadamente 18 MC para $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$); las de difracción a temperatura ambiente presentan un aumento gradual del momento magnético promedio por átomo hacia el valor del hierro bcc.
- Debido a la hibridación de orbitales del hierro y cobre, facilitada por la mezcla aleatoria de átomos en la aleación y la compresión del parámetro de red, aumenta el número de huecos en la banda d del cobre, apareciendo inducido un momento magnético de espín en los átomos de cobre.
- Cuando el espesor de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ es bajo y se encuentra en estructura fcc, la mezcla no presenta remanencia a temperatura ambiente, observándose una transformación reversible que da lugar a un aumento de la imanación a una T de 56 K, según muestran las medidas de magnetometría VSM.

Bibliografía

- [1] Véase, por ejemplo, M. T. Kief, W. F. Egelhoff Jr.: *Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(110) and Cu(100): A comprehensive study of metastable film growth*, Phys. Rev. B **47** (1993) pp. 10785-10814, y las referencias citadas en él.
- [2] F. Bitter, R. Kaufmann: *Magnetic studies of solid solutions I. Methods of observations and preliminary results on the precipitation of iron from copper*, Phys. Rev, **56** (1939), pp. 1044-1051.
- [3] C. S. Smith: *Structure and ferromagnetism of cold-worked copper containing iron* Phys. Rev. **57** (1940), pp. 337.
- [4] S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper: *Neutron diffraction determination of anti-ferromagnetism in face-centered cubic (γ) iron* Phys. Rev. **127** (1962), pp. 2052-2055.
- [5] A. Brodde, K. Dreps, J. Binder, Ch. Lunau, H. Neddermeyer: *Scanning tunneling microscopy and photoemission from Fe/Cu(111)*, Phys. Rev. B **47** (1993) pp. 6609-6616.
- [6] M. Wuttig, B. Feldmann, T. Flores: *The correlation between structure and magnetism for ultrathin films and surface alloys*, Surf. Sci. **331-333** (1995) pp. 659-672.
- [7] U. Gradmann, W. Kummerle, P. Tillmanns: *Epitaxial growth and ferromagnetic order of fcc iron films on (111)Cu*, Thin Solid Films **34** (1976) pp. 249-253.
- [8] U. Gradmann, P. Tillmanns: *Supersaturation and mode of growth for Fe films on Cu(111)*, Phys. Stat. Sol.(a) **44** (1977) pp. 539-547.
- [9] W. Kummerle, U. Gradmann: *Ferromagnetism in iron*, Solid State Comm. **24** (1977) pp. 33-35.

- [10] C. Kittel: *Introducción a la Física del Estado Sólido* Editorial Reverté, Barcelona 1976.
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics* WRW International Editions, 1976.
- [12] L. Z. Mezey, J. Giber: *The surface free energies of solid chemical elements: calculation from internal free enthalpies of atomization*, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) pp. 1569-1571
- [13] E. Bauer, J. H. van der Merwe: *Structure and growth of crystalline superlattices: from monolayer to superlattice*, Phys. Rev. B **33** (1986) pp. 3657-3671.
- [14] M. Kato, S. Fukase, A. Sato, T. Mori: *FCC to BCC transformation in thin iron films deposited onto copper single crystals*, Acta Metall. **34** (1986) pp. 1179-1188.
- [15] Y. Ando, D. J. Dingley: *Epitaxial growth of iron and vanadium films vacuum-evaporated onto a copper buffer layer*, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) pp. 939-943.
- [16] Y. Gotoh, M. Uwaha, I. Arai: *Interpretation of the epitaxial orientation relationship at bcc(110)/fcc(111) interfaces*, App. Surf. Sci. **33-34** (1988) pp. 443-449.
- [17] D. Tian, F. Jona, P. M. Marcus: *Structure of ultrathin films of Fe on Cu{111} and Cu{100}*, Phys. Rev. B **45** (1992) pp. 11216-11221.
- [18] M. T. Kief, W. F. Egelhoff: *Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110): A comprehensive study of metastable film growth*, Phys. Rev. B **47** (1993) pp. 10785-10814.
- [19] Y. Darici, J. Marcano, H. Min, P. A. Montano: *LEED measurements of one monolayer of iron epitaxially grown on Cu(111)*, Surf. Sci. **195** (1988) pp. 566-578.
- [20] A. Brodde, H. Neddermeyer: *Nucleation and growth of iron on Cu(111) in the monolayer range*, Ultramicroscopy **42-44** (1992) pp. 556-561.
- [21] M. C. G. Passeggi, J. E. Prieto, R. Miranda, J. M. Gallego: *A scanning tunnelling microscopy view of the surfactant-assisted growth of iron on Cu(111)*, Surf. Sci. **462** (2000) pp. 45-54.
- [22] M. Klaua, H. Hoche, H. Jenniches, J. Barthel, J. Kirschner: *Strain-driven formation of two-dimensional holes on Cu(111) after the deposition of Fe*, Surf. Sci. **381** (1997), pp. 106-116.

- [23] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda: *Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co on Cu(111)*, Surf. Sci. **307-309** (1994) pp. 538-543.
- [24] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda: *Creation and motion of vacancy islands on solid surfaces: a direct view*, Solid State Commun. **89** (1994) pp. 815-818.
- [25] J. E. Prieto de Castro: *Cristalografía y morfología de películas delgadas epitaxiales de Co y Cu crecidas sobre Cu(111) con y sin Pb como surfactante*, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid 1999.
- [26] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda: *Scanning tunneling microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)*, Phys. Rev. B **47** (1993) pp. 13043-13046.
- [27] L. Gómez, C. Slutzky, J. Ferrón, J. de la Figuera, J. Camarero, A. L. Vázquez de Parga, J. J. de Miguel, R. Miranda: *Novel microscopic mechanism of intermixing during growth on soft metallic substrates*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), pp. 4397-4400.
- [28] J. Camarero, J. J. de Miguel, R. Miranda, V. Raposo, A. Hernando: *Influence of film morphology on perpendicular magnetic anisotropy* Phys. Rev. B **64** (2001), 125406.
- [29] J. E. Prieto, J. de la Figuera, R. Miranda: *Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111)*, Phys. Rev. B **62** (2000) pp. 2126-2133.
- [30] J. Camarero, L. Spendeler, G. Schmidt, K. Heinz, J. J. de Miguel, R. Miranda: *Surfactant induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) pp. 2448-2451.
- [31] G. Ehrlich, F. G. Hudda: *Atomic view of surface self-diffusion: tungsten on tungsten* J. Chem. Phys. **44** (1966), pp.1039-1049.
- [32] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey : *Step motion on crystal surfaces*, Appl. Phys. **37** (1966), pp. 3682-3686.
- [33] J. Camarero *Epitaxia de heteroestructuras magnéticas de baja dimensionalidad asistida por surfactantes*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid 1999.
- [34] N. Cabrera, D. A. Vermilyea: *The growth of crystals from solutions*, Editado por R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York 1958.

- [35] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, M. R. Tromp: *Surfactants in epitaxial growth*, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) pp. 632-635. H. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, J.M.C. Thornton: *Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111)*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) pp. 3335-3338.
- [36] C. Nagl, O. Haller, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga: *Submonolayer growth of Pb on Cu(111): surface alloying and de-alloying* Surf. Sci **321** (1994), pp. 237-248
- [37] J. J. de Miguel, R. Miranda: *Atomic aspects in the epitaxial growth of metallic superlattices and nanostructures*, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), pp. R1063-R1097
- [38] P. Stoltze: *Simulation of surface defects*, J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) pp. 9495-9517.
- [39] J.J. de Miguel, J. Camarero, R. Miranda: *Studies of surface diffusion and growth on Cu(111) by means of thermal energy atom scattering*, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002), pp. 6155-6172.
- [40] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken: *Nucleation and growth of thin films*, Rep. Prog. Phys. **47** (1984), pp. 399-459.
- [41] J. Camarero, J. Ferrón, V. Cros, L. Gómez, A. L. Vázquez de Parga, J. M. Gallego, J. E. Prieto, J. J. de Miguel, R. Miranda: *Atomistic mechanism of surfactant-assisted epitaxial growth*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), pp. 850-853.
- [42] M. C. G. Passeggi, J. E. Prieto, R. Miranda, J. M. Gallego: *Surfactant effect of Pb in the growth of Fe on Cu(111): A kinetic effect*, Phys. Rev. B **65** (2001), 035409.
- [43] P. I. Cohen, G. S. Petrich, P. R. Pukite, G. J. Whaley: *Birth-death models of epitaxy: I. Diffraction oscillations from low index surfaces*, Surf. Sci. **216** (1989), 222-248.
- [44] W. F. Egelhoff, M. T. Kief: *Antiferromagnetic coupling in Fe/Cu/Fe and Co/Cu/Co multilayers on Cu(111)*, Phys. Rev. B **45** (1992), pp. 7795-7804.
- [45] G. Gubiotti, L. Albin, G. Carlotti, S. Loreti, C. Minarini, M. de Crescenzi: *fcc-bcc phase transition of epitaxial Fe/Cu(111) films: a structural and magnetic study*, Surf. Sci. **433-435** (1999), pp. 680-684.
- [46] P. Ohresser, J. Shen, J. Barthel, M. Zheng, Ch. V. Mohan, M. Klaua, J. Kirschner: *Growth, structure, and magnetization of fcc Fe ultrathin films on Cu(111) by pulsed laser deposition*, Phys. Rev. B **59** (1999), pp. 3696-3706.

- [47] J. Shen, P. Ohresser, Ch. V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner: *Magnetic moment of fcc Fe(111) ultrathin films by ultrafast deposition on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), pp. 1980-1983.
- [48] J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan, J. Kirschner: *Structural and magnetic phase transitions of Fe on stepped Cu(111)*, Phys. Rev. B **56** (1997), pp. 11134-11143.
- [49] J. Camarero, J. J. de Miguel, R. Miranda, A. Hernando: *Thickness-dependent coercivity of ultrathin cobalt films grown on Cu(111)*, J. Phys.: Condens. Mater. **12** (2000), pp. 7713-7719.
- [50] A. Berger, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig: *Correlation between the microscopic and macroscopic magnetic properties in ultrathin Fe/Cu(100)-films*, J. Magn. Magn. Mater. **183** (1998), pp. 35-41.
- [51] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig: *Structural instability of ferromagnetic fcc Fe films on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), pp. 765-768.
- [52] J. Shen, J. P. Pierce, E. W. Plummer, J. Kirschner: *The effect of spatial confinement on magnetism: films, stripes and dots of Fe on Cu(111)* J. Phys.: Condens. Matter. **15** (2003), pp. R1-R30.
- [53] J. Camarero, V. Cros, M. J. Capitán, J. Alvarez, S. Ferrer, M. A. Niño, J. E. Prieto, L. Gómez, J. Ferrón, A. L. Vázquez de Parga, J. M. Gallego, J. J. de Miguel, R. Miranda: *Epitaxial growth of metals with high Ehrlich-Schwoebel barriers and the effect of surfactant*, App. Phys. A **69** (1999), pp. 553-557.
- [54] J. E. Prieto, J. Camarero, J. J. de Miguel, R. Miranda, Ch. Rath, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz: *Reduced coercivity in ferromagnetic Co-Cu coevaporated epitaxial films on Cu(111)*, Appl. Phys. Lett. **77** (2000), pp. 889-891.
- [55] J. Camarero, M. A. Niño, D. Farías, V. Cros, J. J. de Miguel, R. Miranda, A. Hernando-Mañeru, A. Asenjo, J. M. González, M. Vázquez: *Surfactant control of growth and interface quality in granular magnetic {CoCu}/Cu(111) superlattices*, Surf. Sci. **482-485** (2001), pp. 1077-1082.

- [56] C. Gente, M. Oehring, R. Bormann: *Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanically alloying*, Phys. Rev. B **48** (1993), pp. 13244-13252.
- [57] C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, Wu Yu, T. Egami, T. R. McGuire: *Magnetic properties of Fe_xCu_{100-x} solid solutions*, Phys. Rev. B **33** (1986), pp. 3247-3250.
- [58] J. Z. Jiang, F. T. Chen *A study of the microstructure of mechanically alloyed FCC $Fe_{50}Cu_{50}$* , J. Phys.: Condens. Mater. **6** (1994), pp. L343-L348; J. Z. Jiang, Q. A. Pankhurst, C. E. Johnson, C. Gente, R. Bormann: *Magnetic properties of mechanically alloyed $FeCu$* , J. Phys.: Condens. Mater. **6** (1994), pp. L227-L232.
- [59] P. Gorria, D. Martínez-Blanco, J. A. Blanco, A. Hernando, J. S. Garitaonandía, L. Fernández Barquín, J. Campo, R. I. Smith: *Invar effect in fcc- $FeCu$ solid solution*, Phys. Rev. B **69** (2004), pp. 214421.
- [60] N. H. Duc, D. T. Huong Giang, A. Fnidiki, J. Teillet: *Nanostructure and magnetic properties of $Fe_{0,56}Cu_{0,44}$ films*, J. Magn. Magn. Mater. **262** (2003), pp. 420-426; N. H. Duc, N. A. Tuan, A. Fnidiki, C. Dorien, J. Teillet, J. Ben Youssef, H. Le Gall: *Structural, magnetic and Mössbauer studies of Fe-Cu granular films*, J. Phys.: Condens. Mater. **14** (2002), pp. 6657-6666.
- [61] J. Shen, P. Ohresser, Ch. V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner: *Magnetic moment of fcc $Fe(111)$ ultrathin films by ultrafast deposition on $Cu(111)$* , Phys. Rev. Lett. **80** (1998), pp. 1980-1983.
- [62] J. Camarero, J. de la Figuera, J. J. de Miguel, R. Miranda, J. Álvarez, S. Ferrer: *Structural characterisation and homoepitaxial growth on $Cu(111)$* , Surf. Sci. **459** (2000), pp. 191-205.
- [63] V. M. García Suárez, C. M. Newman, C. J. Lambert, J. M. Pruneda, J. Ferrer: *Optimized basis sets for the collinear and non-collinear phases of iron*, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004), pp. 5453-5459.
- [64] M. Marsman, J. Hafner: *Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of γ -iron* Phys. Rev. B **66** (2002), 224409.
- [65] S. S. Kang, W. Kuch, J. Kirschner: *Structural and magnetic properties of Fe thin films on $Cu_{90}Au_{10}(001)$* Phys. Rev. B **63** (2000), 024401.

- [66] W. Kuch, M. Salvietti, X. Gao, M. T. Lin, M. Klaua, J. Barthel, Ch. V. Mohan, J. Kirschner: *Artificially ordered FeCu alloy superlattices on Cu(001). II. Spin-resolved electronic properties and magnetic dichroism*, Phys. Rev. B **58** (1998), pp. 8556-8565.
- [67] H. Ebert, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, M. Samant, A. Nilsson: *L-edge X-ray absorption in fcc and bcc Cu metal: Comparison of experimental and first principles theoretical results*, Phys. Rev. B **53** (1996), pp. 16067-16073.
- [68] L. Gómez, H. T. Diep: *Structure and melting behaviour of a lead monolayer absorbed on a copper substrate*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), pp. 1807-1810. **58** (1998), pp. 8549-8555.
- [69] T. G. Walker, A. W. Pang, H. Hopster, S. F. Alvarado: *Magnetic ordering of Cr layers on Fe(100)*, Phys. Rev. Lett **69** (1992), pp. 1121-1124.
- [70] J. Unguris, R. J. Celotta, D. T. Pierce: *Magnetism in Cr thin films on Fe(100)*, Phys. Rev. Lett **69** (1992), pp. 1125-1128.
- [71] K. Totland, P. Fuchs, J. C. Gröbli, M. Landolt: *Induced magnetization of Ru in bcc-(100)-textured adalayers on Fe(100) and exchanged-coupled Fe/Ru/Fe trilayers*, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), pp. 2487-2490.
- [72] G. A. Held, M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. Parkin, B. D. Hermsmeier, M. van Schilfgaarde, R. Nakajima: *X-Ray magnetic circular dichroism study of the induced spin polarization of Cu in Co/Cu and Fe/Cu multilayers*, Z. Phys. B **100** (1996), pp. 335-341.
- [73] M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. van Schilfgaarde, L. C. Duda, D. C. Mancini, N. Wassdahl, R. Nakajima: *Induced spin polarization in Cu spacer layers in Co/Cu multilayers*, Phys. Rev. Lett **72** (1994), 1112-1115.
- [74] V. L. Moruzzi, P. M. Markus, J. Kubler: *Magnetovolume instabilities and ferromagnetism versus antiferromagnetism in bulk fcc iron and manganese*, Phys. Rev B **39** (1989), pp. 6957-6961.
- [75] Y. Tsunoda, N. Kunitomi, R. M. Nicklow: *Magnetic structure of γ -Fe precipitates in a Cu matrix* J. Phys. F: Met. Phys. **17** (1987), pp.2447-2458; Y. Tsunoda, S. Imada, N. Kunitomi: *Anomalous lattice contraction and magnetism of γ -Fe precipitates in Cu* J. Phys. F: Met. Phys. **18** (1988), pp. 1421-1431; Y. Tsunoda, N. Kunitomi: *Structural*

phase transition of γ -Fe precipitates in Cu J. Phys. F: Met. Phys. **18** (1988), pp. 1405-1420.

Resumen

En la primera parte de esta Tesis se estudia el uso de aleaciones de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ crecidas sobre Si(100) para la fabricación de nanopartículas magnéticas. Estos sustratos presentan una superficie autoorganizada en forma de una sucesión de pirámides. Mediante la evaporación de Co en condiciones rasante sobre la superficie aparece una inhomogeneidad en el recubrimiento debido a la estructura geométrica de las pirámides, inhomogeneidad reforzada por el efecto sombra que producen sobre la superficie. Mediante el uso combinado de microscopía LEEM, PEEM y XMCD se ha visto que el Co forma islas magnéticas de tamaño nanométrico con remanencia a temperatura ambiente distribuidas siguiendo el patrón superficial, efecto que se reproduce para diferentes formas y tamaños de pirámides. Las islas están acopladas dipolarmente formando dominios de varias micras. El hecho de depositar en rasante provoca un efecto de direccionamiento por el cual las islas crecen en forma elongada en dirección perpendicular a la deposición del Co. Esto da lugar a la aparición de una anisotropía magnética uniaxial, según las medidas de MOKE y que se observa en la forma alargada de los dominios. Con el fin de aumentar la coercitividad de las partículas y hacerlas más independientes magnéticamente, se utilizó la misma técnica de deposición rasante evaporando capas alternas de {Co/Pt}, sistema que presenta una mayor anisotropía, observándose mediante XMCD-PEEM la reducción del tamaño de los dominios y aumentando el número de partículas cuya imanación no parece correlacionada con las de sus vecinas. También se estudia la deposición no rasante, y para películas depositadas cuasi-frontalmente se encontró un crecimiento inhomogéneo dependiente del espesor de Co. En la deposición frontal de {Co/Pt} las medidas de XMCD mostraron un aumento significativo del momento magnético orbital, atribuido a un efecto de confinamiento y dimensionalidad reducida.

En la segunda parte se estudia la modificación del crecimiento de películas de Fe sobre Cu(111) y la formación de aleaciones metaestables de FeCu usando Pb como surfactante. El efecto surfactante consiste en una reducción de la difusión atómica sobre la superficie, y esta

ralentización modifica el modo de crecimiento del Fe, favoreciendo la difusión entre capas y permitiendo la formación de una capa de doble altura atómica de mezcla Fe-Cu completa antes de la formación de islas tridimensionales. Mediante TEAS y LEED se ha caracterizado el crecimiento y la estructura, obteniéndose que el Pb retrasa 1-2 MC la formación de la fase bcc del Fe. La deposición simultánea de cobre y hierro, junto con la reducción de la difusión atómica por el surfactante permiten la formación de una aleación metaestable que mantiene la estructura fcc hasta unas 26 MC de mezcla. Existe una compresión lateral y vertical de un 2 % respecto al sustrato, con parámetros de red que tienden al del Fe bcc, y un volumen por átomo $11,07 \text{ \AA}^3$ frente a $11,76 \text{ \AA}^3$ del cobre volumen y $11,82 \text{ \AA}^3$ del Fe volumen. Al aumentar el espesor, la parte inferior de la película se mantiene sin cambios y en estructura fcc, y las películas crecidas sobre esa “base” comienzan a transformarse gradualmente en bcc. Simulaciones Monte Carlo del crecimiento de películas de FeCu con Pb como surfactante muestran la formación de una aleación aleatoria y un buen acuerdo cualitativo con los resultados experimentales para el parámetro de red lateral y el espaciado interplanar de la aleación. Se han utilizado las técnicas de MOKE y XMCD a temperatura ambiente para la caracterización magnética, mostrando las medidas de MOKE un comportamiento lineal a partir del espesor en que comienza la transformación estructural, y las de dicroísmo un aumento paulatino del momento magnético de los átomos de hierro hacia el valor del hierro bcc, apareciendo además un momento magnético de espín inducido en los átomos de cobre. Cuando el espesor de aleación $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ es bajo y se encuentra en estructura fcc, la mezcla no presenta remanencia a temperatura ambiente, observándose un aumento de la magnetización a una T de 67 K, según muestran las medidas de magnetometría VSM.

Agradecimientos

Índice de figuras

1.1. Evolución temporal de la densidad de almacenamiento de datos en sistemas magnéticos de los discos duros de ordenador (Fuente: IBM Research).	9
1.2. Desdoblamiento de las bandas electrónicas de espín. Debido a la interacción de intercambio el balance energético favorece una dirección de espín apareciendo ferromagnetismo.	11
1.3. Anisotropía de forma	13
1.4. Anisotropía magnetoelástica	14
1.5. Anisotropía de forma	15
1.6. Activación térmica frente a energía magnética.	16
1.7. Medios de grabación tradicionales.	18
1.8. Procesos de autoorganización frente a litografía I.	19
1.9. Procesos de autoorganización frente a litografía II.	20
1.10. Paredes de Bloch y de Néel	21
1.11. Propiedades magnéticas de aleaciones	24
2.1. Sistema experimental de UAV.	31
2.2. Portamuestras de transferencia rápida.	31
2.3. Fuente de Helio.	33
2.4. Geometría experimental en TEAS y perfil del haz de He.	34
2.5. Difractómetro LEED y sistema de adquisición de datos LEED.	35
2.6. Proceso Auger y espectro de Cu de altas energías.	36
2.7. Sistema experimental MOKE.	37
2.8. Configuraciones del ondulator APPLE II.	38
2.9. Perfil del haz de fotones y esquema de la línea Nanospectroscopy de ELETTRA.	39

2.10. Sistema de UAV de la línea Nanospectroscopy.	40
2.11. Sección eficaz de dispersión difusa de átomos de He.	42
2.12. Condiciones de interferencia constructiva y destructiva en TEAS.	44
2.13. Modos de crecimiento identificados mediante TEAS.	46
2.14. Interferencia por una red lineal.	47
2.15. Información obtenida de medidas LEED.	49
2.16. Componentes magneto ópticas.	52
2.17. Configuraciones de medida en MOKE.	53
2.18. Esquema del funcionamiento del AFM.	55
2.19. Modos de medida con AFM.	56
2.20. Imagen del Microscopio AFM.	57
2.21. Explicación esquemática de espectroscopía XAS.	59
2.22. XMCD: Modelo de tres etapas.	60
2.23. Espectro de asimetría de XMCD.	62
2.24. Imagen de micro-espectroscopía XAS de una superficie de Permalloymicroestructurada	64
3.1. Sustrato de silicio y proceso de crecimiento de la aleación de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$	72
3.2. Morfología y tamaño de pirámides autoorganizadas de Ge.	73
3.3. Etapas en la formación de una red ordenada de islas en aleaciones de SiGe.	74
3.4. Morfología de los sustratos de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ utilizados en este trabajo.	76
3.5. Calibración del espesor de Co mediante oscilaciones de TEAS y mediante LEEM.	78
3.6. Características morfológicas del sustrato us812.	79
3.7. Morfología vista mediante LEEM del sustrato us812 limpio y con 8 MC de cobalto.	80
3.8. Evolución de la señal XMCD con el espesor de cobalto para us812	81
3.9. Imagen XPEEM de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ de 14 MC de cobalto sobre us812.	82
3.10. Inhomogeneidad en el recubrimiento de cobalto sobre una superficie piramidal debido a la deposición en ángulo rasante	83
3.11. Contraste magnético para 14 MC de cobalto sobre us812	83
3.12. Características del sustrato us567	84
3.13. Comparación AFFM, XPEEM, LEEM, XMCD de 7,5 MC de cobalto sobre us567	85
3.14. Histograma us567	86
3.15. Contraste magnético de XMCD de 6,5 MC de cobalto sobre us567	87

3.16. Transformada de Fourier de una imagen de XMCD de 6,5 MC de cobalto sobre us567	87
3.17. Cálculo geométrico de los recubrimientos en diferentes zonas en la deposición rasante	88
3.18. Oxidación de las partículas magnéticas	89
3.19. Histograma us567	89
3.20. Imagen de XMCD de los dominios magnéticos	90
3.21. Remanencia relativa y campo coercitivo de películas de 20 Ag/19 Co/us567	91
3.22. Variación de la anisotropía en función del ángulo de deposición para una superficie plana de Si(100)	92
3.23. Cálculo de las trayectorias de los átomos evaporados en deposición rasante	93
3.24. Características del sustrato us808	95
3.25. Imagen XMCD de 7 MC de cobalto sobre us808	95
3.26. Histogramas de los perfiles XMCD y LEEM de la muestra us808	96
3.27. Imágenes XMCD-PEEM y XAS de Pt/Co/Pt sobre un sustrato autoorganizado	98
3.28. Imágenes AFM y MFM de Pt/Co/Pt sobre un sustrato autoorganizado GaSb	99
3.29. Ciclos Kerr en configuración longitudinal de una tricapa Pt/Co/Pt sobre un sustrato autoorganizado GaSb	100
3.30. Regiones de la cuña sobre us812	102
3.31. Detalle de la región de 8 MC de la cuña crecida sobre us812	103
3.32. Caracterización química mediante XAS de la cuña n°2	104
3.33. Espesor de cobalto y cobre medido con XAS en la cuña us812.	105
3.34. Dependencia angular de la calibración del espesor de cobalto y cobre medido con XAS en la cuña us812.	106
3.35. Evolución de los ciclos de histéresis medidos en configuración transversal en función del espesor para la cuña crecida sobre us812.	107
3.36. Evolución de la intensidad Kerr en función del ángulo acimutal para la cuña crecida sobre us812.	108
3.37. Resumen de de las medidas de efecto Kerr en configuración longitudinal: (a) Evolución de la forma y orientación de los ciclos de histéresis para 10 MC Cu/11 MC Co/us812 con el ángulo acimutal. (b) Remanencia relativa M_r/M_s y campo coercitivo H_C (la zona sombreada corresponde a una región no alcanzable con el goniómetro).	109

3.38. Estados de remanencia obtenidos tras retirar el campo aplicado en una dirección cercana al eje difícil promedio, en un sistema formado por partículas con una pequeña dispersión en las direcciones de sus ejes fáciles.	110
3.39. Espectro XMCD del Co en los bordes L_3 y L_2 de una bicapa Co/Pt crecida sobre us1786. Existe un fuere dicroísmo en el borde L_3 y nulo en L_2 indicativo de una reducción de la dimensionalidad.	111
4.1. Patrón LEED y curvas experimentales de difracción de helio durante el crecimiento de Pb sobre Cu(111).	121
4.2. Barreras energéticas para la difusión sobre las terrazas y los escalones.	122
4.3. Morfología de películas de Fe sobre Cu(111) según STM.	123
4.4. Curvas experimentales de difracción de helio durante el crecimiento de Fe/Cu(111) con y sin surfactante y morfología de la superficie según STM.	124
4.5. Curvas experimentales de difracción de helio durante el crecimiento de Fe/Cu(111) y ajuste y ocupación de niveles atómicos según el modelo cinemático.	127
4.6. Morfología y niveles de llenado según el ajuste cinemático de las curvas experimentales de difracción de helio.	128
4.7. Ciclos de histéresis de películas de Fe crecidas sobre Cu(111).	129
4.8. Campo coercitivo e intensidad Kerr de películas de Fe crecidas sobre Cu(111).	130
4.9. Ciclos de histéresis de películas de Fe crecidas con surfactante sobre Cu(111).	131
4.10. Campo coercitivo e intensidad Kerr de películas de Fe crecidas con surfactante sobre Cu(111).	132
4.11. Campo coercitivo e intensidad Kerr de películas de Fe crecidas con surfactante sobre Cu(100).	133
4.12. Campo coercitivo e intensidad Kerr de películas de Fe crecidas sin surfactante sobre Cu(100).	134
4.13. Evolución de la intensidad especular de helio durante el crecimiento de una aleación $Fe_{0,50}Cu_{0,50}/Pb/Cu(111)$	137
4.14. Evolución de la intensidad especular de helio durante el crecimiento de una superred.	138
4.15. Curvas I-V de LEED de las familias $\{10\}$ y $\{01\}$ para películas de aleación $Fe_{0,50}Cu_{0,50}$	139
4.16. Curvas LEED de las familias $\{10\}$ y $\{01\}$ para películas de aleación Fe_xCu_{1-x}	139
4.17. Evolución de los patrones LEED para diferentes espesores de aleación $Fe_{0,50}Cu_{0,50}$	140

4.18. Distancia entre haces difractados del patrón LEED para el sustrato limpio y para diferentes espesores de aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	142
4.19. Espectros de absorción XAS del cobre en una aleación de 22,5 MC de espesor de $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$ y en cobre limpio.	143
4.20. Simulación Monte Carlo de una aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ crecida con Pb sobre Cu(111).	145
4.21. Ciclos de histéresis de películas de aleación $\text{Fe}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ crecida con surfactante sobre Cu(111) y campo coercitivo e intensidad Kerr de la aleación.	147
4.22. Espectros de absorción del Fe en la aleación $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$ tomados con helicidad positiva y negativa	149
4.23. Variación del momento magnético de los átomos de Fe con el espesor de aleación $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$	150
4.24. Espectros de absorción del Cu en la aleación $\text{Fe}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}$ tomados con helicidad positiva y negativa.	151
4.25. Espectros de absorción XAS del Cu en la aleación $\text{Fe}_{0,45}\text{Cu}_{0,55}$ para diferentes espesores.	154
4.26. Espectros de VSM de dos aleaciones $\text{Fe}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ de diferente espesor.	155
4.27. Cálculo del diagrama de fases del Fe en función del volumen atómico.	157