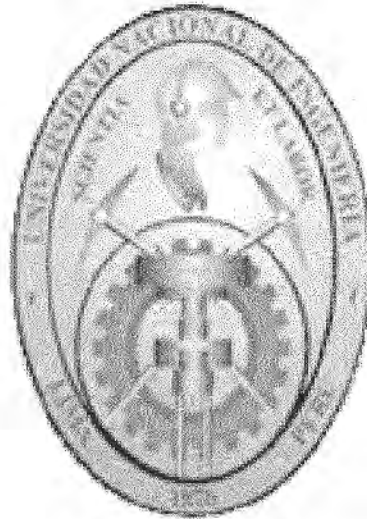


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**



**PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN PELÍCULAS  
DELGADAS DE Fe Y DE FeSi CRECIDAS SOBRE Si**

Tesis para optar el título de Licenciado en Física

Bach. Juan Carlos Rojas Sánchez

Lima, Marzo de 2005

## RESUMEN

En esta tesis se presenta la investigación de las propiedades magnéticas en un sistema ferromagneto/semiconductor. En particular, se estudió el sistema Fe/Si. Se fabricaron películas delgadas de Fe y de FeSi sobre sustratos de Si por técnicas de *sputtering*. Las capas de hierro y de FeSi crecen texturadas en la dirección (110) y en la (210), respectivamente según se desprende de los difractogramas de difracción de rayos X realizados sobre las muestras. La composición química de las muestras fue analizada por técnicas de análisis de superficies XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) y AES (Auger Electrón Spectroscopy). El estudio de la composición en perfil de profundidad permitió deducir la interdifusión de Fe en el silicio. Este efecto se manifiesta en una reducción de la magnetización de saturación de las capas de Fe. La formación de terrazas, por ataque químico, en el sustrato de Si induce una anisotropía magnética uniaxial en el plano de las capas de Fe.

Se observó que el comportamiento magnético de películas de FeSi es muy diferente al del compuesto masivo. Las capas de hierro-silicio resultan ser ferromagnéticas por debajo de temperatura ambiente mientras que el compuesto masivo es paramagnético anómalo hasta muy bajas temperaturas.

## ABSTRACT

In this work we present a study of the magnetic properties of ferromagnetic/semiconductor hybrid structures. In particular, we studied the Fe/Si structure. We have grown, by dc sputtering, Fe and FeSi films. The iron and iron silicide layers grow textured in the (110) and (210) direction, respectively. The chemical composition of the samples has been studied by surface analysis techniques (XPS and AES). The determination of the depth profile of the chemical composition allows us to deduce the interdiffusion of the iron into the silicon layers. As a consequence of this effect, the magnetization of the magnetic layers is reduced. The formation of terraces in the Si substrates due to the chemical procedure employed for substrates cleaning, induces an uniaxial magnetic anisotropy in the iron layers.

The FeSi films present a different magnetic behaviour from the bulk compound. The films are ferromagnetic below room temperature while the bulk compound remains paramagnetic till low temperature.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>5</b>
2.1	FABRICACIÓN DE MUESTRAS .....	5
2.1.1	TÉCNICA DE <i>SPUTTERING</i> .....	6
2.1.2	<i>SPUTTERING</i> dc .....	7
2.1.3	<i>SPUTTERING</i> rf .....	8
2.1.4	MAGNETRÓN <i>SPUTTERING</i> .....	9
2.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL .....	12
2.3	ANÁLISIS DE SUPERFICIES.....	14
2.3.1	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (XPS) .....	15
2.3.2	ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES).....	16
2.4	MEDIDAS MAGNÉTICAS .....	19
2.4.1	MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).....	19
2.4.2	RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).....	20
2.5	MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	23
<b>3</b>	<b>PELÍCULAS DELGADAS DE HIERRO</b> .....	<b>24</b>
3.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	24
3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	28
3.2.1	Substrato de Silicio .....	28
3.2.2	Película de Fe.....	30
3.3	PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	32
3.3.1	RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR).....	32
3.3.2	MAGNETIZACIÓN .....	38
3.4	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	43

4	PELÍCULA DELGADA DE FeSi.....	46
4.1	PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN FeSi.....	46
4.2	PELÍCULAS DELGADAS.....	49
4.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	50
4.4	ANÁLISIS DE SUPERFICIES. PERFIL DE COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS.....	51
4.5	PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	53
4.5.1	RESONANCIA MAGNÉTICA.....	53
4.5.2	MAGNETIZACIÓN.....	59
4.6	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	62
5	CONCLUSIONES GENERALES.....	64
	APÉNDICE A: ECUACIONES DE BLOCH: FORMAS DE LÍNEA.....	65
	APÉNDICE B: CONDICIÓN DE RESONANCIA FERROMAGNÉTICA - ECUACIÓN DE SMITH Y BELJERS.....	70
	APÉNDICE C: ANISOTROPÍA.....	75
	REFERENCIAS.....	82

## CAPITULO 1

### INTRODUCCIÓN

Los antecedentes de este trabajo se inician en el Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Se realizaron medidas de magnetoresistencia en manganitas fabricadas en ese Laboratorio a partir de sales de La, Sr y Mn en medio ácido, mediante la técnica de fabricación conocida como método de citratos. En esta etapa se obtuvo familiaridad con diversas técnicas de fabricación y caracterización de materiales magnéticos en forma de polvo y, en particular, los fundamentos que se vienen proponiendo para explicar la magnetorresistencia colosal. Posteriormente se logró establecer contacto con el IB-CAB (Instituto Balseiro-Centro Atómico Bariloche) en donde se realizaron pasantías, cursos y trabajos de investigación bajo la dirección de los investigadores locales. En esta institución se caracterizaron y fabricaron las películas que se presentan en este trabajo.

La motivación de largo alcance para trabajar en este tema, es el desarrollo cada vez más consistente de la espintrónica. Esta nueva tecnología tiene un carácter multidisciplinario y su tema central es la manipulación activa de los grados de libertad de espín y de carga en un sistema de estado sólido [1]. La meta de la espintrónica es comprender la interacción entre el espín de la partícula y su entorno de estado sólido y hacer dispositivos usando el conocimiento adquirido. Estudios fundamentales de espintrónica incluyen investigaciones de transporte electrónico polarizado en espín en materiales electrónicos, así como de la dinámica y relajación de espín.

Para la obtención de corriente eléctrica polarizada en espín jugaron un rol clave las medidas de efecto túnel en juntas metal/aislante [2-3]. Una serie de experimentos en juntas ferromagneto/aislante/superconductor (F/I/S) ha mostrado sin ambigüedades que la corriente *tunneling* permanece polarizada aún fuera de la región ferromagnética [4]. Julliere (1975) [5] midió conductancia *tunneling* de juntas F/I/F y formuló un modelo para la correspondiente magnetoresistencia (TMR) en una junta túnel magnética (MTJ). TMR es una manifestación particular de un efecto magnetoresistivo extrínseco. Se define a la magnetoresistencia como un cambio de la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético externo.

La definición de magnetoresistencia (MR) es

$$MR(H) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (1.1)$$

donde,  $R(H)$  es la resistencia de la muestra bajo tiene un campo magnético aplicado  $H$ , y  $R(0)$  es la resistencia sin campo aplicado. Bajo esta definición, cuando la resistencia disminuye con el campo se habla de una magnetoresistencia negativa. En general, se menciona la variación porcentual de magnetoresistencia sin el signo.

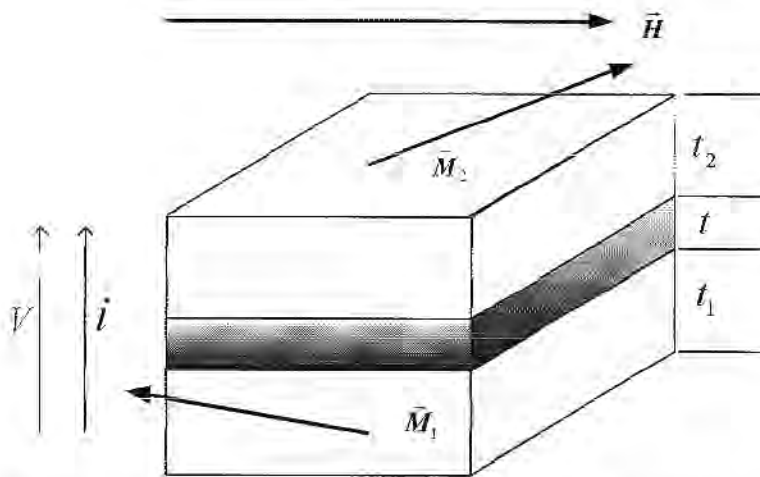


Figura 1.1 Esquema de una junta magnetoresistiva compuesta de dos capas magnéticas separadas por una capa no magnética llamada espaciador.

Una de las claves para el éxito de las aplicaciones basadas en magnetoresistencia es la habilidad para controlar la orientación relativa de las magnetizaciones  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$ , de las dos capas magnéticas de la junta respectivamente (Fig. 1.1).

El modelo de Jullière justifica la continua búsqueda de materiales cuya estructura electrónica esté altamente polarizada en espín para utilizarlos como electrodos de la junta túnel. Estos materiales darían lugar a los efectos TMR más importantes. En un caso extremo, los espines estarían completamente polarizados. De Groot y colaboradores [6], desarrollaron un soporte numérico para la existencia de estos materiales, también llamados ferromagnetos *half-metallic* (cerca al nivel de Fermi



ellos se comportan como metales solamente para una dirección de espín, la densidad de estados se anula completamente para la dirección de espín opuesta). Además de los ferromagnetos, tales como  $\text{CrO}_2$  [7-8] y perovskitas de manganitas [9], hay evidencia de alta polarización en espín en semiconductores ferromagnéticos III-V como  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  [10-11].

El reto permanece en mantener tal polarización de espín a temperatura ambiente y en unión con otros materiales, ya que las propiedades de superficie (interfase) y volumen pueden variar significativamente al integrar estos materiales en estructuras complejas.

Mientras muchas aplicaciones existentes de la espintrónica [12-13] están basadas en efectos GMR (magnetoresistencia gigante en juntura con espaciador metálico), el descubrimiento de una gran TMR a temperatura ambiente [14-15] ha renovado el interés en el estudio de junturas túnel magnéticas, los cuales son ahora la base para varios prototipos de memoria magnética de acceso aleatorio [16-17].

Para mejorar el desempeño de los dispositivos mencionados es importante reducir la resistencia de la juntura, la cual determina la constante de tiempo RC de la celda MTJ. Los semiconductores, que mostrarían una barrera túnel más baja que los óxidos usualmente empleados, están siendo investigados como base para una juntura semiconductor que mostraría una gran TMR a bajas temperaturas [18-19]. En los últimos años se ha encontrado que los semiconductores en estructuras híbridas con metales presentan una gran magnetoresistencia a temperatura ambiente [20]. Efectos de magnetoresistencia de similar magnitud también se han encontrado en híbridos metal/película semiconductor granular.

Así, la integración directa de películas delgadas ferromagnéticas sobre semiconductores es más que sólo un desafío, es también un nuevo camino para tomar ventaja de los dos estados de espín electrónico permitiendo dispositivos híbridos de inyección de espín.

Actualmente, la mayoría de los trabajos experimentales con heteroestructuras híbridas ferromagneto/semiconductor tratan con sistemas tales como  $\text{Fe}/\text{GaAs}$ ,  $\text{Fe}/\text{ZnSe}$ , y compuestos basados en Mn crecidos sobre sustratos de  $\text{GaAs}$  y  $\text{Si}$ . A pesar que la mayoría de los dispositivos de estado sólido que actualmente se hacen usan  $\text{Si}$  como el semiconductor, sólo unos pocos trabajos han sido dedicados al sistema  $\text{Fe}/\text{Si}$  [21-22], el cual es inherentemente complejo debido a varios problemas.

Se ha mostrado que es posible el crecimiento epitaxial de metales ferromagnéticos (por ejemplo puede crearse epitaxialmente Fe (111) sobre Si (111)), aunque la mayoría de las interfaces ferromagneto/silicio son altamente reactivas pudiéndose formar (después del depósito del metal) siliciuros, estables y metaestables, por interdifusión de estado sólido, aún a temperatura ambiente. En la superficie de Si se forma un óxido del mismo Si al cual se le llama óxido nativo. Dicho óxido nativo puede ser usado como aislante y barrera a la interdifusión, pero la interfase Si-SiO<sub>2</sub> no es atómicamente plana, destruyendo así el ordenamiento epitaxial del subsecuente metal depositado.

Un aspecto clave del problema a resolver, para integrar estos materiales a dispositivos, es el conocimiento del comportamiento magnético de las estructuras híbridas y más fundamental aún el estudio de películas delgadas simples del ferromagneto crecidas sobre el substrato a utilizarse por lo que en esta tesis se ha desarrollado un estudio de las propiedades magnéticas del sistema Fe sobre Si y de FeSi sobre Si.

La descripción de esta tesis se ha dividido en cinco capítulos y tres apéndices. Siendo éste el primer capítulo. El alcance de los otros capítulos se describe a continuación.

En el capítulo 2 describimos las técnicas experimentales utilizadas tanto para el crecimiento de las muestras como para su caracterización estructural, investigación de la composición química y su comportamiento magnético.

En los capítulos 3 y 4 se describen las propiedades de películas delgadas de Fe y FeSi, respectivamente. Se introduce las condiciones de preparación de las muestras, su caracterización estructural y el análisis de sus propiedades magnéticas.

En el último capítulo se presentan las conclusiones generales de este trabajo.



## CAPÍTULO 2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describirán las principales características de las diferentes técnicas experimentales empleadas durante el desarrollo de la tesis para el estudio de las propiedades físicas de los materiales.

Las investigaciones realizadas sobre las muestras se basan en la exploración de su comportamiento estructural, morfológico y magnético así también como su composición química. Las siguientes técnicas experimentales de investigación fueron utilizadas en este trabajo: Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) para obtener información estructural, Resonancia Ferromagnética (FMR) y magnetómetros para medir las propiedades magnéticas, Espectroscopia de electrones Auger (AES) y Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) para análisis de superficies y determinar la composición química de las muestras, y Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para estudiar la morfología de la superficie de las muestras.

### 2.1 FABRICACIÓN DE MUESTRAS

Para controlar la fabricación de materiales a nivel atómico, uno debe ser capaz de “atomizar” el material de interés en vacío y recombinarlos adecuadamente sobre un sustrato. Existen varios métodos para realizar tales procesos.

En evaporación al vacío, un crisol con el elemento a depositar es calentado por encima de su punto de fusión lográndose una evaporación del material en todas direcciones cerca del crisol. El sustrato colocado encima del crisol condensará y coleccionará el material evaporado.

Una técnica similar pero más controlada es “molecular beam epitaxy (MBE)”, donde el material es evaporado desde una celda especialmente fabricada lográndose un rayo de vapor bien direccionado cuya intensidad puede ser controlada con precisión por la temperatura y potencia de la celda.

El método usado en este trabajo es el de *sputtering*, una de las técnicas más utilizadas actualmente. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, así como a otras más específicas, como por ejemplo a la fabricación de sensores o sistemas ópticos. Por otro lado, gracias al

*sputtering*, pueden depositarse algunos materiales, que debido a su alto punto de fusión se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas.

### 2.1.A TÉCNICA DE *SPUTTERING*

Bajo la palabra *sputtering* englobamos a una técnica con un gran número de variantes, que van desde la simple descarga dc en materiales conductores al de los magnetrones de *sputtering* funcionando en rf.

Es también posible depositar materiales compuestos utilizando blancos sólidos con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

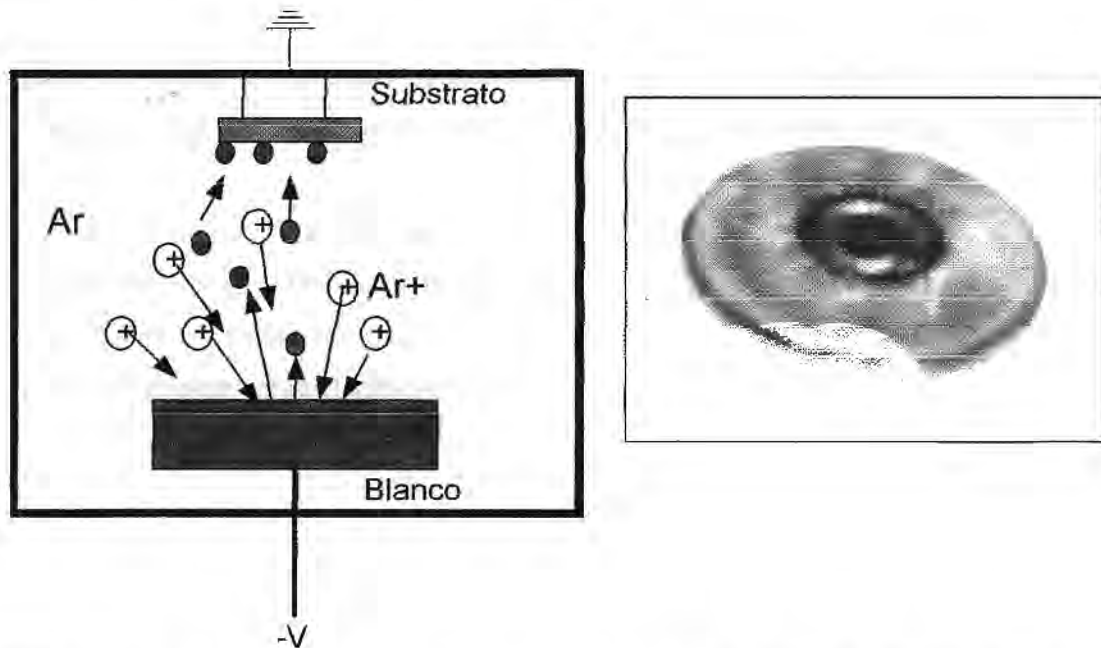


Figura 2.1 Izquierda: Esquema de un proceso de *sputtering*. Derecha: Blanco de Fe usado para fabricación de las películas delgadas de Fe.

El principio de depósito de *sputtering* es representado en la Fig.2.1 El material a evaporar forma una pastilla sólida denominada *blanco*. Éste es colocado en una cámara de alto vacío y puesto a un potencial negativo con respecto a las paredes de la cámara y al substrato. Un gas inerte, por ejemplo argón, es introducido en la cámara, a baja presión, e ionizado usando una descarga eléctrica. Los iones del gas,  $A^+$ , son entonces acelerados hacia el blanco mediante un campo eléctrico. Los iones llegan al blanco con suficiente energía cinética para eyectar átomos neutros de la superficie del blanco. Los

átomos así arrancados podrán depositarse sobre el sustrato ubicado frente al blanco para formar láminas delgadas o recubrimientos. El proceso de *sputtering* es esencialmente balístico más que térmico y puede entonces ser extendido a muchos elementos sin tener en cuenta su punto de fusión. La propia naturaleza del proceso de *sputtering* permite el uso de iones que gobiernen tanto la química como la estructura de las láminas. Si comparamos la rapidez de crecimiento de las técnicas de *sputtering* con los obtenidos por otras técnicas encontraremos que se hayan entre las más rápidas.

### 2.1.A.1 SPUTTERING dc

El sistema de *sputtering* dc está constituido por un par de electrodos planos, cátodo y ánodo. En la cara superior del cátodo se sitúa el blanco que queremos depositar. En el ánodo colocamos el sustrato sobre el que se requiere evaporar la muestra. El plasma es inducido aplicando al cátodo un voltaje negativo, ~300-400 V con respecto a las paredes de la cámara y al sustrato. La presión de trabajo es del orden de 0.1 Torr.

En el sistema de *sputtering* dc, las partículas arrancadas del blanco chocan con las moléculas del gas. Debido a la alta presión de gas en la cámara el camino libre medio ( $\lambda$ ) de las partículas arrancadas no es muy grande y sólo una fracción  $W$  del material se deposita sobre el sustrato. La fracción  $W$  viene dada por,

$$W = k \frac{W_0}{pd} \quad (2.1)$$

y la tasa de deposición por

$$R = \frac{W}{t} \quad (2.2)$$

donde  $k$  es una constante,  $W_0$  es la cantidad de partículas arrancadas del cátodo por unidad de área,  $p$  es la presión de gas en la cámara,  $d$  es la distancia entre los electrodos, y  $t$  es el tiempo de *sputtering*.

La cantidad de partículas arrancadas del cátodo por unidad de área viene dada por

$$W_0 = \frac{j_+}{e} S t \frac{A}{N_A} \quad (2.3)$$

donde  $j_+$  es la densidad de corriente de iones en el cátodo,  $e$  es la carga del electrón,  $S$  es la eficiencia de *sputtering*,  $A$  es el peso atómico del material del blanco, y  $N_A$  el número de Avogadro. Suponiendo que la corriente de iones es aproximadamente igual a

la corriente de la descarga  $i_s$ , y la eficiencia de sputtering proporcional al voltaje aplicado entre los electrodos,  $V_s$ , el número total de partículas arrancadas resulta  $V_s I_s t / pd$ . Por lo tanto la velocidad de deposición resulta proporcional a la potencia aplicada

$$R \propto Pot. \quad (2.4)$$

### 2.1.A.2 SPUTTERING rf

Si el blanco es aislante no se puede mantener la descarga entre los electrodos debido a la aparición de carga de iones positivos en la superficie del mismo. Para mantener la descarga en un sistema con un blanco aislante, hemos de sustituir la fuente de potencia dc por otra que opere en rf. Este sistema se denomina *sputtering* rf.

Un sistema de *sputtering* rf requiere de un sistema de ajuste entre las impedancias de la fuente de potencia y de la descarga.

En *sputtering* rf, la corriente de iones,  $i_s$ , viene dada por,

$$i_s = C \frac{dV}{dt}, \quad (2.5)$$

donde C es la capacitancia entre el plasma y el blanco, y  $dV/dt$  denota las variaciones de potencial en la superficie del blanco. Esto indica que un aumento en la frecuencia de excitación provoca un aumento en la corriente de iones sobre el blanco. En la práctica la frecuencia usada es 13.56 MHz (radiofrecuencia).

Los iones del gas,  $A^+$ , acelerados hacia el blanco producen también la emisión de electrones secundarios. En los sistemas de *sputtering* rf la presión para mantener el plasma se reduce al orden de 1 mTorr, ya que el campo eléctrico aumenta la posibilidad de que se produzcan colisiones entre los electrones secundarios y las moléculas de gas generando un mayor número de iones.

Adicionalmente a la ionización, la colisión con los electrones puede simplemente excitar átomos del gas, resultando en la emisión de fotones los cuales dan, en el caso de Ar, un color púrpura característico al plasma. Finalmente algunos de los electrones eventualmente llegan al sustrato con energías significativas y contribuyen a calentar el sustrato. El bombardeo iónico tiende a calentar el blanco rápidamente. Un enfriamiento apropiado debe ser habilitado (ejemplo en Fig.( 2.2)).

Cuanto más baja sea la presión de gas en la cámara, mayor será el camino libre medio de los átomos arrancados mediante sputtering ( $10^{-2} Torr, \lambda = 0.5cm$ ;  $10^{-4} Torr, \lambda = 50cm$ ), siendo la distancia típica entre blanco y sustrato de  $d \sim 5cm$ . Por lo tanto sería óptimo trabajar en un sistema a presiones suficientemente bajas como para que los átomos arrancados sufrieran la menor cantidad de choques posibles en su trayectoria hasta el sustrato.

El área del blanco es mucho más pequeña que el área del ánodo (si incluimos la superficie de la cámara que también está a tierra). Esta configuración asimétrica de electrodos induce un *bias* dc negativo en el blanco (cátodo) que provoca que los iones positivos del gas vayan hacia esa zona produciéndose el *sputtering*. Este *bias* dc es del orden de la mitad del voltaje pico a pico suministrado por la fuente de potencia rf.

### 2.1.A.3 MAGNETRÓN *SPUTTERING*

La región del plasma es una región de potencial (suavemente positivo) casi constante, debido a la alta movilidad de los electrones comparada con la de los iones. Un drástico incremento de la tasa de *sputtering* podría obtenerse si la densidad del plasma es mantenida cerca al blanco. Esto es logrado por el uso de un “magnetron”, que es un arreglo de imanes colocado debajo del blanco. La idea es producir un campo magnético sobre el blanco, transversal al campo eléctrico. Entonces los electrones son confinados en esa región, incrementándose la concentración de iones  $A^+$  y por lo tanto produciendo una notable mejora de la tasa de *sputtering*. El ataque al blanco es localizado, dando lugar a típicas muescas en la zona atacada. Típicamente, en un magnetron convencional, se estima que sólo se ataca entre un 25% y un 30% del total del blanco. En la actualidad existen diseños de magnetrones en los cuales se gira el blanco y/o los imanes de forma que la zona de ataque varía sobre la superficie del blanco.



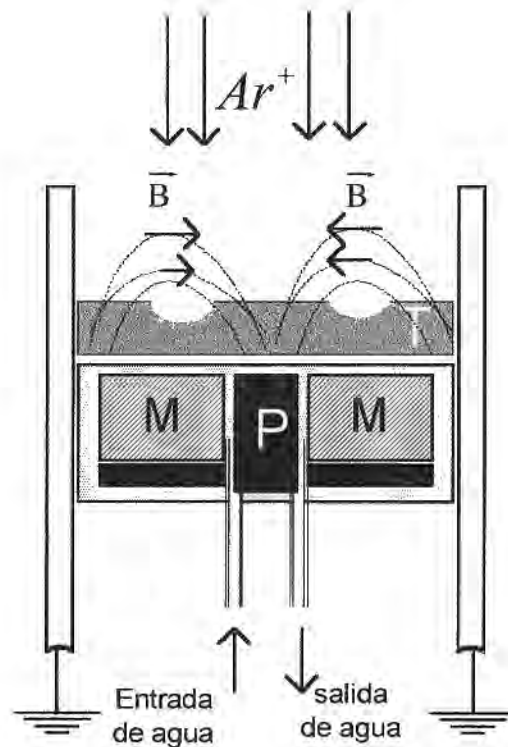


Figura 2.2 Sección del cátodo en un sistema magnetrón *sputtering*, con el blanco (T). En el equipo en que se trabajó M representa 10 discos de imanes permanentes rodeando a otro imán ubicado en el centro (P), todo esto dentro de una matriz metálica de cobre.

Los sistemas con magnetrones se encuentran con problemas cuando el blanco que se pretende atacar es un material magnético. Las líneas de campo magnético se ven confinadas dentro del material a no ser que este sea suficientemente delgado como para que se alcance la saturación magnética.

El *sputtering* con magnetrones también permite depositar películas de materiales aislantes aplicando una señal de radiofrecuencia de igual manera a la realizada con el *sputtering* dc.

En los sistemas de *sputtering* con magnetrones se trabaja a presiones que van desde  $\sim 10^{-5}$  hasta  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Torr, con lo que las partículas evaporadas atraviesan el plasma con pocas colisiones. El ritmo de deposición R, viene dado simplemente por

$$R = k \frac{W_0}{l}, \quad (2.6)$$



donde  $k$  es una constante que depende de la geometría de la configuración de imanes.  $W_0$  está dado por la ec. (2.3) por lo que la tasa de deposición sigue siendo proporcional a la potencia (rf o dc) aplicada. En la Fig. (2.3) se muestra el comportamiento lineal de la tasa de deposición con la potencia aplicada para los casos de Fe y FeSi. El rendimiento depende sensiblemente del material del blanco.

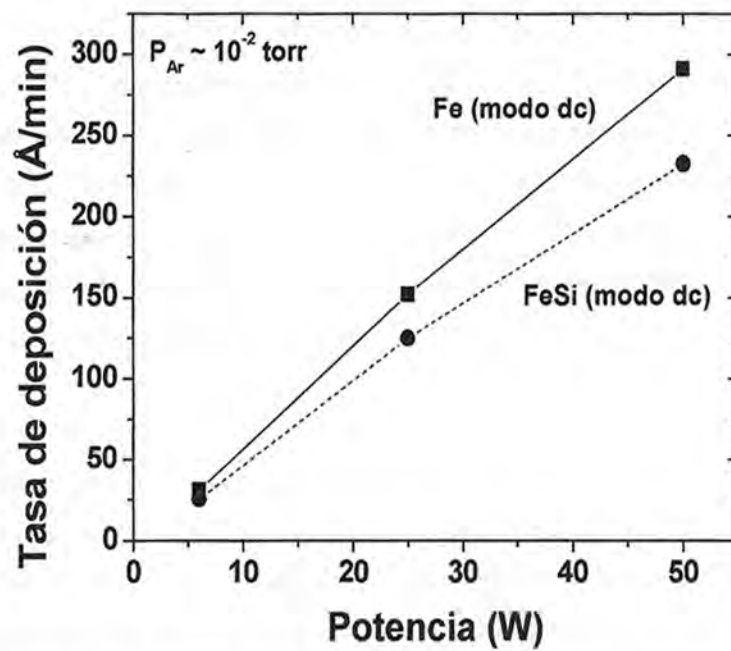


Figura 2.3 Tasas de *sputtering* medidas como función de la potencia dc aplicada a los cátodos de Fe y FeSi. Los espesores de las películas delgadas fueron medidos con perfilómetro.

El sistema de magnetrón *sputtering* que usado en este trabajo consiste de tres cátodos (ubicados en la parte inferior de la cámara), 2 en modo dc y uno para modo rf, y un porta substratos giratorio donde se inserta el substrato a través de una pre-cámara de vacío. Este sistema fue utilizado para el crecimiento de películas compuestas y multicapas.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica más versátil y ampliamente usada para estudiar la estructura de los sólidos es la difracción de rayos X. En este trabajo, un difractómetro Phillips W1700 con ánodo de Cu, monocromador de grafito y goniómetro vertical fue usado para estudiar la difracción de rayos X, como se muestra esquemáticamente en la Fig.2.4a

Un haz de radiación monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , con longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , es producida mediante un generador de rayos X usando un filamento de W a alto voltaje, de donde se emite un haz de electrones que impactan sobre el ánodo de Cu. El haz de rayos X incide a un ángulo  $\theta$  sobre el conjunto de planos atómicos paralelos dentro de la muestra (ver Fig.2.5b). Cada átomo dispersa el rayo en todas las direcciones, pero hay interferencia constructiva de los haces dispersados a un ángulo  $2\theta$  de la dirección incidente, según la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.7)$$

donde  $d$  es la distancia entre planos y  $n$  es un entero.

La medida del patrón de difracción de rayos X se realiza manteniendo  $\lambda$  fijo y barriendo el ángulo  $2\theta$ . A partir de la ecuación (2.7) y midiendo el ángulo  $\theta$  en condición de difracción se deduce  $d$ . Para una estructura cristalina y parámetro de red dado, hay muchos conjuntos de planos (y por lo tanto distancias  $d$ ) que satisfacen la condición de Bragg para valores del ángulo  $\theta$ . El uso de muestras en polvo, con orientaciones aleatorias de sus cristalitas, permite que todas las orientaciones del cristal puedan observarse en un espectro (intensidad dispersada versus  $2\theta$ ). A partir de dicho espectro se determina la estructura cristalina y el parámetro de red de la muestra.

Las películas delgadas crecidas por *sputtering* son típicamente policristalinas, y si sus granos están aleatoriamente orientados, entonces su patrón de rayos X es similar al que se obtiene de la muestra en polvo. Sin embargo, es común que las películas delgadas muestren alguna textura u orientación cristalina preferencial. En esos casos, sólo las intensidades de los picos correspondientes a los planos particulares serán observadas.

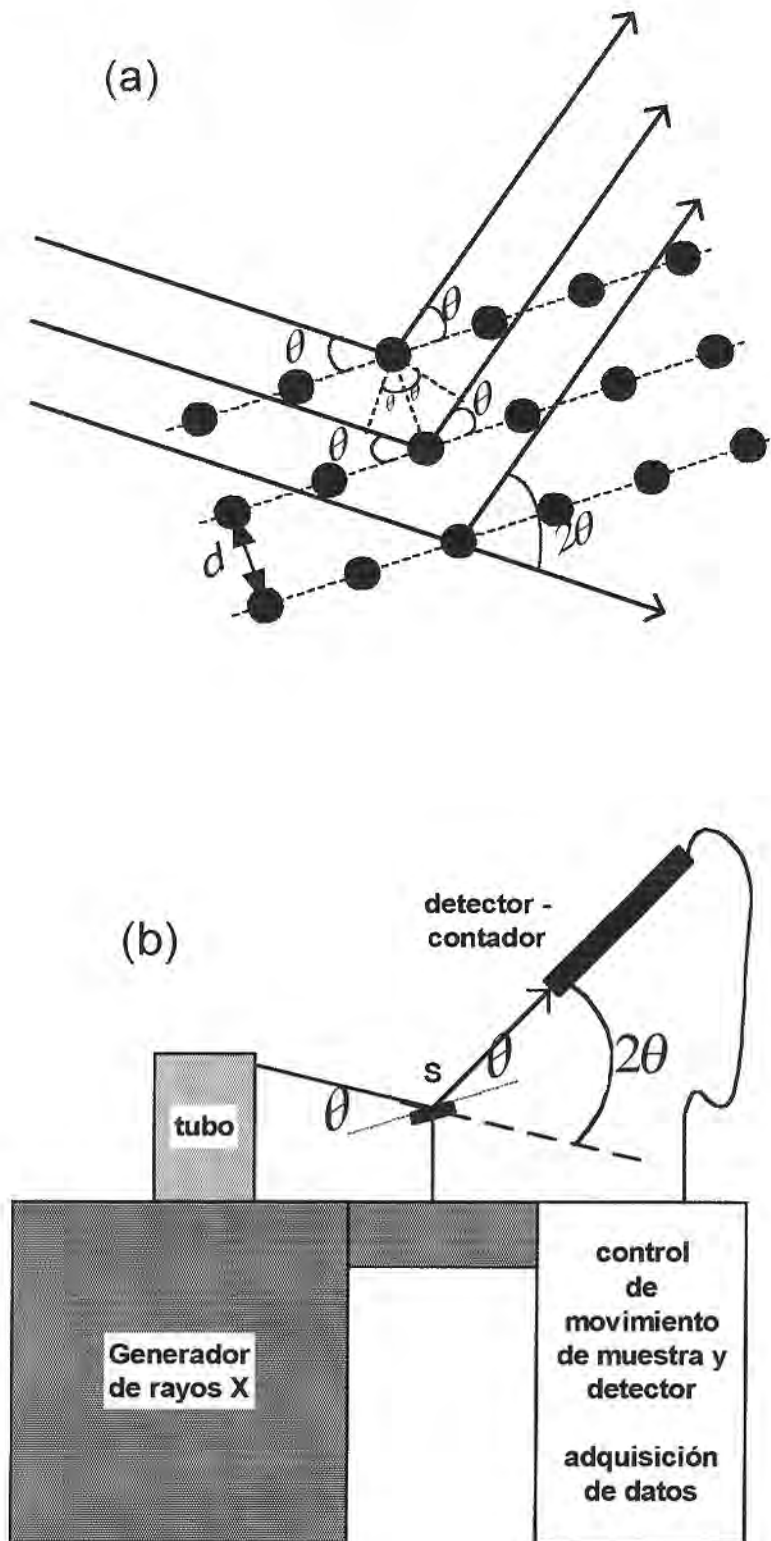


Figura 2.4 (a) Dispersión de Bragg en planos atómicos. (b) Esquema de un experimento de difracción de rayos X.

### 2.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIES

Cuando se irradia un material con fotones, electrones o iones se emite una gran cantidad de electrones en el rango de bajas energías (5-2000 eV) que contienen información sobre la composición química, la estructura electrónica, la estructura cristalina y las excitaciones de la muestra. Existe una variedad de técnicas experimentales basadas en la detección de los electrones emitidos, diseñadas para extraer distintos tipos de información. Entre éstas se encuentran la espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y la de electrones Auger (AES). En la figura (2.5) vemos un esquema de un experimento de espectroscopía de electrones donde se mide la distribución de energías de los electrones emitidos por una muestra irradiada (no se graficó la fuente de excitación de las partículas).

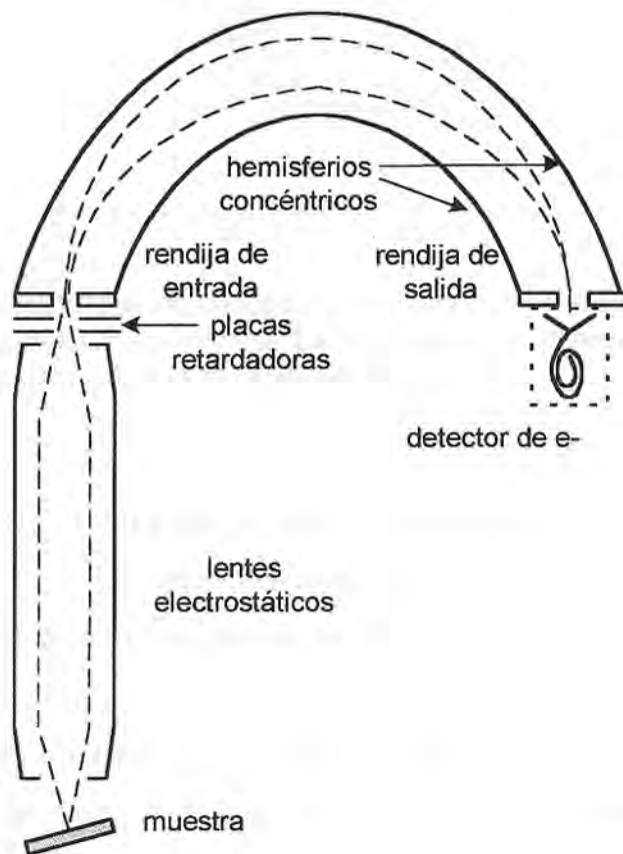


Figura 2.5 Diagrama de un experimento de espectroscopía de electrones. Un analizador hemisférico concéntrico es utilizado para medir la energía cinética de los electrones provenientes de la muestra.

Las técnicas de espectroscopía de electrones son útiles para el análisis de la zona del material próxima a la superficie porque, como puede verse en la Fig.2.6, los electrones de baja energía tienen una longitud de atenuación de menos de 20 Å en un material sólido. Se define el grado de atenuación para electrones emitidos desde la muestra con una determinada energía, que atraviesan una película de espesor  $d$ , como  $\exp(-d/\lambda)$ , donde  $\lambda$  es la longitud de atenuación.

Tanto la fotoemisión como la electroemisión (por ejemplo Auger) se inician a partir de la ionización de un átomo (inicialmente neutro) por el bombardeo ya con rayos X, ya sea con partículas.

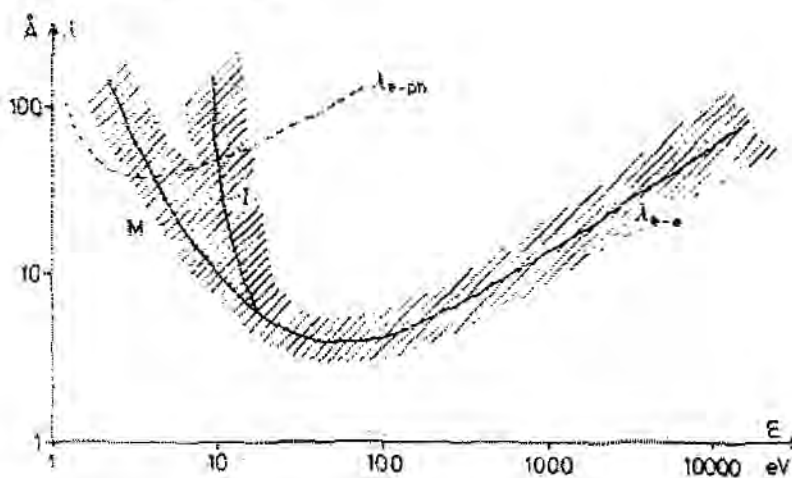


Figura 2.6 Dependencia de la longitud de atenuación de un electrón en un sólido en función de su energía. La mayoría de los valores experimentales caen dentro de la zona sombreada. (M = metal, I = aislante).

### 2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (XPS)

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) consiste en la ionización de un material con fotones de rayos X blandos, generalmente de Al  $K_{\alpha}$  (1486.6 eV) y Mg  $K_{\alpha}$  (1253.6 eV) y más recientemente con radiación de sincrotrón, analizando la energía de los electrones emitidos. La energía cinética de los electrones depende de la energía del fotón incidente y de la energía de ligadura del electrón. La relación puede describirse como:

$$K = h\nu - E_B, \quad (2.8)$$

donde  $K$  es la energía cinética del electrón eyectado,  $E_B$  su energía de ligadura y  $h\nu$  es la energía del fotón incidente.

La energía cinética de los fotoelectrones que dejan la muestra se determina usando un analizador Hemisférico Concéntrico (CHA), (Fig. 2.5) y esto resulta en un espectro de intensidad versus energía, con una serie de picos correspondientes a los fotoelectrones característicos de una determinada estructura electrónica. En un espectro XPS (Fig. 2.8) típicamente se grafica la intensidad de la señal versus la energía de ligadura de los electrones, deducida de la ec. (2.8). La energía de ligadura de los picos es característica de cada elemento. Las áreas de los picos puede utilizarse (teniendo en cuenta factores apropiados de sensibilidad) para determinar la composición química de la superficie de la muestra. La forma de cada pico y su posición en energía puede alterarse levemente debido al estado químico del átomo que emite el electrón. La técnica XPS no es sensible al H o al He pero puede detectar los demás elementos. Se realiza en condiciones de ultra alto vacío (UHV). La presión necesaria para un análisis óptimo es alrededor de  $10^{-10}$  Torr.

En este trabajo se usó un equipo VG2 Scientific con fuente dual (ánodo dual) de rayos X, un analizador de energía de electrones, un detector y un sistema de vacío. El proceso para generar los fotones consiste en bombardear el ánodo de Al o Mg que están a un potencial a tierra, con electrones provenientes de un filamento caliente el cual está a un potencial altamente negativo. El detector es un electromultiplicador channeltron con salida a la computadora donde se procesan los datos y se muestra el espectro.

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

Cuando un haz de electrones incide en una muestra e ioniza sus átomos, estos eyectan electrones de sus capas internas. Esta eyección crea un nivel vacante que es llenado por otro electrón proveniente de un nivel superior. La energía liberada por este electrón puede ocurrir a través de la emisión de un fotón o por la eyección de un electrón de un nivel más alto en energía. El último proceso es llamado el proceso de electrones Auger. En la figura (2.7) se muestra una ilustración del proceso. La energía cinética del electrón Auger se describe con la siguiente ecuación,

$$E_{Auger} = E_B(K) - E_B(L_1) - E_B(L_2), \quad (2.9)$$



De esta ecuación puede verse que la energía del electrón Auger es independiente de la energía del haz de electrones incidente y es característica de la naturaleza de la muestra.

El proceso Auger implica que el átomo queda doblemente ionizado, al decaer un electrón de energía mayor,  $E_B(L_2)$ , al hueco de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger  $KL_2L_1$ .

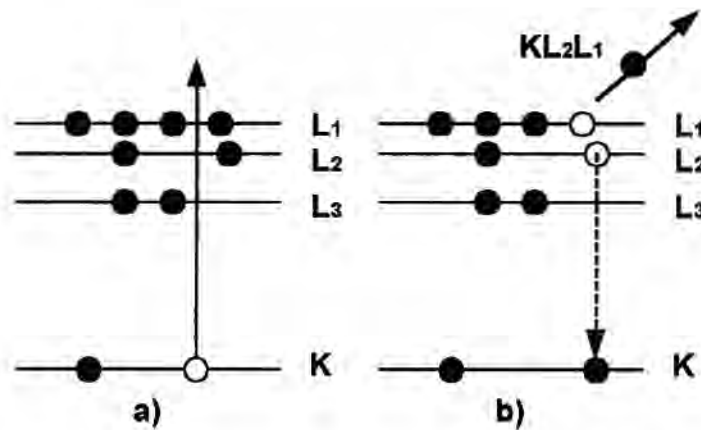


Figura 2.7 Ilustración del proceso Auger: (a) átomo ionizado en un electrón de la capa K; (b) queda doblemente ionizado.

Debido a que la intensidad de los picos de electrones Auger no es suficientemente importante, en los espectros se presenta siempre la derivada de la intensidad en función de la energía de los electrones. Este espectro diferencial permite realizar una mejor apreciación de los picos Auger.

De todos los procesos que pueden darse al ionizar átomos bombardeándolos con electrones, el efecto Auger es el dominante: el 95% de las ionizaciones conduce al estado de un átomo doblemente ionizado y un electrón Auger.

Adquirir un espectro AES es más rápido que obtener uno de XPS, por lo cual para realizar un análisis en función de la profundidad se utiliza espectroscopía Auger. En la figura (2.8) se presentan espectros característicos de XPS y AES

El AES funciona en la misma cámara de UHV que el XPS. Se utiliza el mismo analizador de energía de electrones y en este caso también un cañón de electrones.

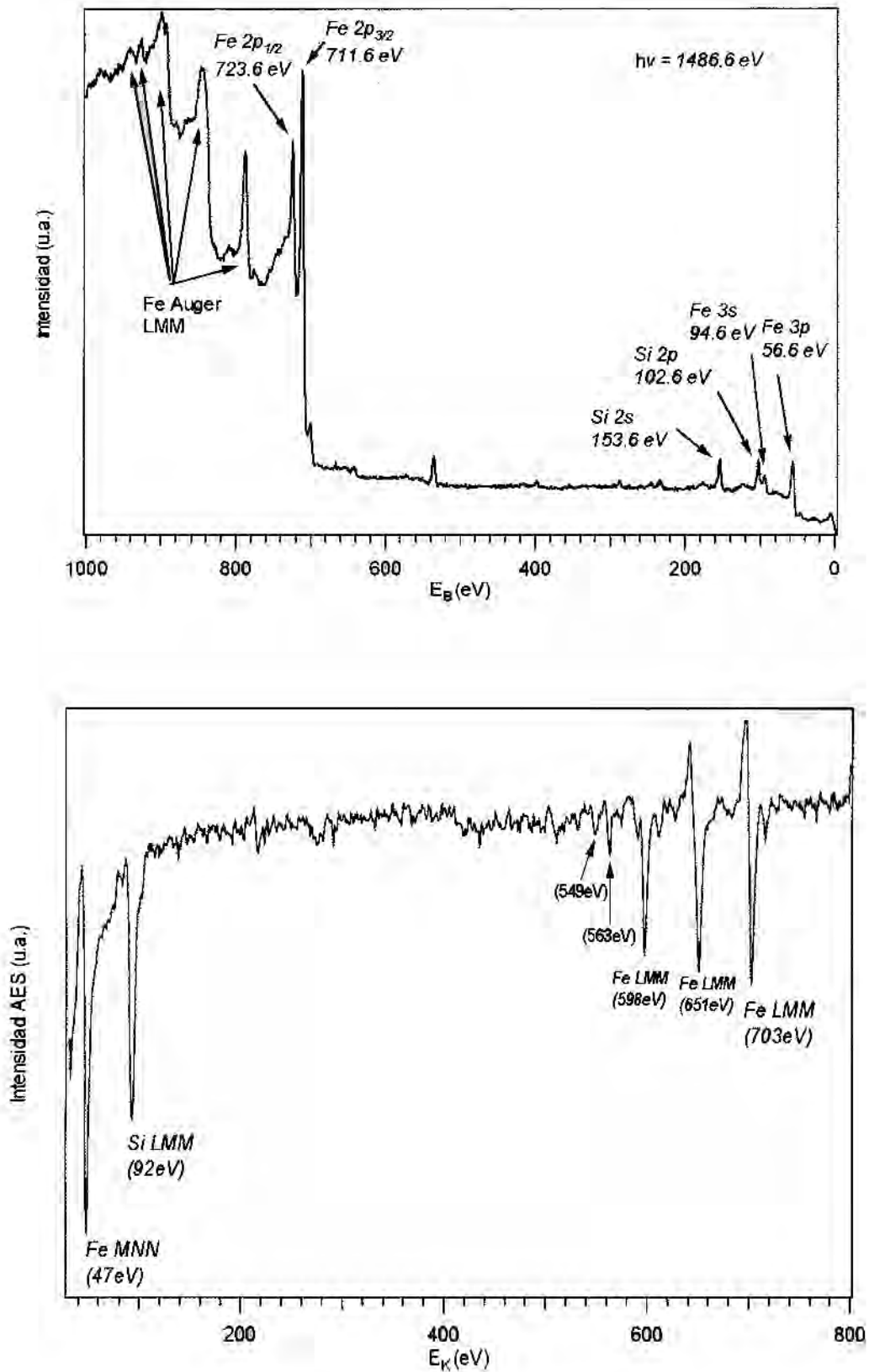


Figura 2.8 Espectro XPS (arriba) y AES (abajo) del blanco de FeSi.

## 2.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS

### 2.4.1 MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento para medir momentos magnéticos. Está basado en la detección de la fuerza electromotriz (fem) inducida en una bobina debido a la variación de flujo magnético generada por una muestra magnética. Un esquema del magnetómetro usado en este trabajo se muestra en la Fig.2.9. La muestra es colocada al final de una barra no magnética, a la cual se hace vibrar, usando un sistema transductor, con una excitación sinusoidal en un campo magnético externo estático  $H$ . Para una muestra con momento  $M$ , el flujo total  $\phi$  a través de las bobinas está dado por:

$$\phi = AH + BM\omega \sin \omega t, \quad (2.10)$$

donde  $A$  y  $B$  son factores que dependen de la geometría de las bobinas, y  $\omega$  es la frecuencia de vibración de la varilla. Así la fem  $\varepsilon$  medida por las bobinas resulta:

$$\varepsilon = CM\omega \cos \omega t, \quad (2.11)$$

donde  $C$  es una constante. La amplitud de esta fem es medida por un circuito amplificador *lock-in*. La constante  $C$  es determinada mediante una calibración de la instrumentación usando un patrón de Ni de momento magnético conocido (6.92 emu a 5 kG).

El VSM usado en este trabajo fue un VSM Lake Shore modelo 7312, con un campo externo de 0 a  $\pm 10$  kG (si se acercan los polos a 0.9 pulgadas se llega a  $\pm 20$  kG) con 1G de resolución y 5 G de precisión, y una sensibilidad de momento de  $10^{-5}$  emu. La temperatura de la muestra puede ser variada de 4.2 K a 300 K y 300K-1273 K con un crióstato y un horno, respectivamente.

La muestra puede ser rotada haciendo variar el ángulo entre el campo externo y un eje de la muestra.

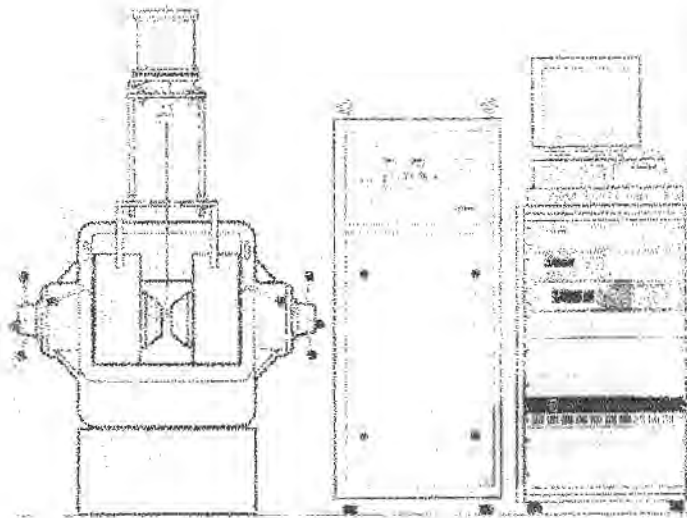


Figura 2.9 Esquema del magnetómetro VSM Lake Shore modelo 7307.

#### 2.4.2 RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)

La resonancia magnética es una técnica espectroscópica que sensa excitaciones de momentos magnéticos electrónicos en un sólido. En un experimento de resonancias, la muestra está sometida a un campo de microondas  $\vec{h}_1$  con frecuencia fija,  $\omega = 2\pi\nu$ , y de un campo magnético estático  $\vec{H}_0$ , cuya magnitud,  $H_0$ , es variable. Para cada campo  $\vec{H}_0$ , se mide la potencia absorbida por la muestra. La potencia absorbida en función del campo aplicado,  $H$ , dará lugar a uno o más máximos, correspondientes a los modos del conjunto. El campo para el cual ocurre la absorción se denomina campo de resonancia y depende de diversos parámetros magnéticos. Esto se debe a que el material no sólo percibe el campo magnético externo sino acoplamiento dipolo-dipolo, de intercambio entre momentos y otros (anisotropías).

La resonancia ferromagnética es una técnica bien establecida desde hace más de 50 años para determinar anisotropías magnéticas en sistemas ferromagnéticos (FM). El número de momentos magnéticos que son detectables en un experimento de FMR está en el orden de  $10^{10} - 10^{14}$ , dependiendo del ancho de línea de la señal. Esto corresponde

a películas delgadas de espesor en el rango de una monocapa atómica. Debido a su gran sensibilidad, FMR ha sido muy utilizada para el estudio de películas delgadas metálicas. La técnica también puede usarse para estudiar el acoplamiento entre películas delgadas FM separadas por una capa espaciadora no magnética. A diferencia de muchos otros métodos, los cuales solamente dan una medida relativa de la interacción, FMR permite estimar los valores absolutos. Como la energía asociada con la absorción de microonda cae en el rango de  $\mu K$ , FMR es la técnica escogida para estudiar las propiedades termodinámicas del estado fundamental.

La teoría para FMR ha sido desarrollada en un marco clásico y cuántico. Debido al alto número de spines en un experimento de resonancia, ambas descripciones son equivalentes. Es entonces posible describir el fenómeno de resonancia aplicando una ecuación macroscópica de movimiento para el comportamiento del vector de magnetización  $\vec{M}$  de la muestra. La ecuación de movimiento derivada primero por Landau y Lifshitz está dada por,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times (\vec{H}_{eff} + \vec{H}_o + \vec{h}_r). \quad (2.12)$$

La expresión del lado derecho de la ecuación es el torque actuante sobre la magnetización  $\vec{M}$ , producido por diferentes campos magnéticos: el campo externo ( $\vec{H}_o$ ), el interno ( $\vec{H}_{eff}$ ) y el campo de radiofrecuencia ( $\vec{h}_r$ ). El factor giromagnético es  $\gamma = g\mu_B / \hbar$ . El campo interno  $\vec{H}_{eff}$  está dado por anisotropías y acople del sistema principalmente. En la ec. (2.12) no se consideró el término de *damping*.

Smith y Beljeirs (ver apéndice B) mostraron que la ecuación de movimiento puede ser re-escrita en términos de derivadas de la densidad de energía libre total F. Asumiendo pequeñas desviaciones de la magnetización de su posición de equilibrio, Smit y Beljers derivaron una fórmula general para la frecuencia de resonancia [23],

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{F_{\theta\theta}F_{\phi\phi} - F_{\theta\phi}^2}{M^2 \text{sen}^2\theta_0}, \quad (2.13)$$

donde  $F_{ij}$  son las derivadas de  $F$  con respecto a  $i$  y  $j$ , evaluadas en las posiciones de equilibrio de los ángulos  $i$  y  $j$ .  $i$  y  $j$  son  $\theta$  ó  $\phi$ , siendo éstos los ángulos polar y azimutal respectivamente del vector magnetización  $\vec{M}$ .  $\theta_0$  es el ángulo de equilibrio polar.

Otra importante cantidad que puede medirse por FMR es el valor de  $g$ , que es un tensor simétrico de segundo rango con  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$  sus valores principales. Para simetría tetragonal, trigonal y cualquier otro tipo de simetría axial,  $g_x = g_y = g_{//}$  y  $g_z = g_{\perp}$ . Para simetría cúbica  $g_{//} = g_{\perp}$ . Es bien conocido que los valores de  $g$  son 2.09, 2.18 y 2.21 para Fe, Co y Ni en volumen, respectivamente [24].

Las microondas son generadas en un *klystron* y se propagan por una guía de ondas hasta la cavidad resonante. El campo  $\vec{H}_0$  es generado por un electroimán. La muestra se coloca dentro de la cavidad resonante donde el campo de microondas es perpendicular al campo  $\vec{H}_0$ . Un detector produce una señal proporcional a la intensidad de la microonda que recibe. En la condición de resonancia la muestra absorbe parte de la microonda y la señal del detector cae. Se suma a  $\vec{H}_0$  una modulación  $\vec{H}_m$ . La señal alterna obtenida es enviada a un amplificador *lock-in* que devuelve una señal continua correspondiente a la derivada de la absorción  $\chi''$ . En nuestro experimento,  $\nu_m \sim 100$  kHz.,  $H_m \sim 10$  Gauss.

Las mediciones en este trabajo fueron realizadas en Banda X,  $\nu \sim 9.44$  GHz y en Banda Q,  $\nu \sim 33$  GHz en un espectrómetro Bruker ESP300.



## 2.5 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Su funcionamiento está basado en la fuerza que se ejerce entre los átomos de una punta muy fina y los de la muestra. La punta se encuentra (Fig.2.10) en el extremo de un fleje (“cantilever”), cuyo par de recuperación equilibra la fuerza que sobre la punta ejercen los átomos de la muestra. La deflexión del fleje se determina habitualmente mediante la medida de la desviación que experimenta un haz láser que se refleja en el mismo. Los procedimientos de barrido son similares al caso de la microscopía de efecto túnel (STM) y, en la práctica, es perfectamente posible compartir los equipos electrónicos que controlan el barrido en uno y otro tipo de microscopía. El experimento se lleva a cabo con las siguientes condiciones necesarias: (i) puesto que se trata de explorar detalles de dimensiones muy pequeñas ( $\text{\AA}$ ), el microscopio tendrá que estar aislado de vibraciones, y (ii) se deberá disponer de un sistema de barrido muy sensible y reproducible. Esta última condición se cumple generalmente mediante la utilización de piezoelectrónicos, que regulan con gran precisión los desplazamientos de la punta y de la muestra.

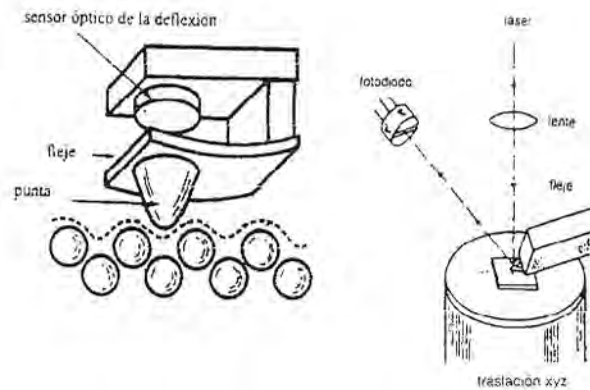


Figura 2.10 Esquema operativo de un microscopio de fuerza atómica (AFM). Se muestran el fleje y el dispositivo láser para visualizar la deflexión de aquel.

## CAPITULO 3 PELÍCULAS DELGADAS DE HIERRO

Es importante conocer las propiedades de una película delgada simple del material ferromagneto a utilizar como componente de futuras estructuras híbridas (bicapas, tricapas, multiredes), para luego poder discernir sobre resultados obtenidos en las estructuras más complejas, como cambios de anisotropía provenientes de las capas individuales, etc.

Así en el presente capítulo describiremos las propiedades de películas delgadas de Fe.

### 3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se crecieron películas delgadas de hierro sobre sustratos monocristalinos de Si (100) y Si (111) por la técnica de *sputtering* dc. Las capas de Fe fueron recubiertas por otra capa de Ag para evitar su oxidación.

En la tabla (3.1) se indican los parámetros de crecimiento de las muestras. Se define a la presión base ( $P_{base}$ ) como la presión en la cámara de *sputtering* antes de introducir el Ar.  $P_{Ar}$  es la presión de argón durante el crecimiento de las películas delgadas y  $t_i^j$  son los tiempos de depósito del elemento j. Los espesores totales ( $t_{Total}$ ) de las películas delgadas se midieron directamente con un perfilómetro.

Es necesario conocer los espesores de las películas delgadas simples de Fe para el estudio de las propiedades magnéticas en función de tales espesores.

Los espesores de Fe, ( $t_{Fe}$ ) se obtuvieron indirectamente mediante la siguiente ecuación

$$t_{Total} = t_i^{Ag} v_{Ag} + t_i^{Fe} v_{Fe} \quad (3.1)$$

Donde  $t_i^{Ag}$ ,  $t_i^{Fe}$  y  $v_{Ag}$ ,  $v_{Fe}$  se refieren a tiempos y velocidades de depósito para el Fe o Ag, respectivamente.

Para las películas delgadas donde  $t_i^{Ag}$  es el mismo (1.5 min), resulta  $t_i^{Ag} v_{Ag} = cte$ . Entonces, de una gráfica  $t_{Total}$  versus  $t_i^{Fe}$  podemos obtener la pendiente o tasa de depósito del Fe ( $v_{Fe}$ ), (Fig. 3.1). Luego el producto  $t_i^{Fe} v_{Fe}$  nos da el espesor del

Fe ( $t_{Fe}$ ). Considerando que la tasa de depósito del Fe es la misma para todos las películas delgadas (similares condiciones de crecimiento) se usó entonces el mismo valor  $v_{Fe}$  para obtener el espesor de las películas con  $t_i^{Ag} = 0.5 \text{ min}$ .

Tabla N° 3.1

Condiciones de crecimiento de películas delgadas de Fe por sputtering dc

Si	P <sub>base</sub> (10 <sup>-6</sup> Torr)	Pot (W)	Fe		Ag		$t_{Total}$ (Å)	$t_{Fe}$ (Å)
			PAr (10 <sup>-3</sup> Torr)	$t_i^{Fe}$ (min)	PAr (10 <sup>-3</sup> Torr)	$t_i^{Ag}$ (min)		
111 100	2,0	12	2,5	20	5,0	1,5	1 470	1 160
111 100	2,0	12	5,5	10	5,4	1,5	855	580
111 100	2,0	12	2,7	5	5,9	1,5	605	290
111 100	1,6	12	5,8	1	5,5	0,5	160	58

La presión umbral para obtener plasma sobre el blanco de Fe es de  $1.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Para el caso del blanco de Ag, el plasma se mantiene aún a  $9 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ . En todos los casos se realizó previamente un pre-sputtering de cada blanco en ausencia del sustrato. Esto sirve para limpiar el blanco de posibles óxidos o contaminación del ambiente. La potencia usada para el pre-sputtering fue de 50 W y se mantuvo por unos 3 a 5 minutos. Para limpiar el sustrato de su óxido nativo y contaminación del ambiente se aplicó un procedimiento químico. Dicho procedimiento se presenta esquematizado en la figura (3.2). Para el secado de las muestras se usó nitrógeno gaseoso.

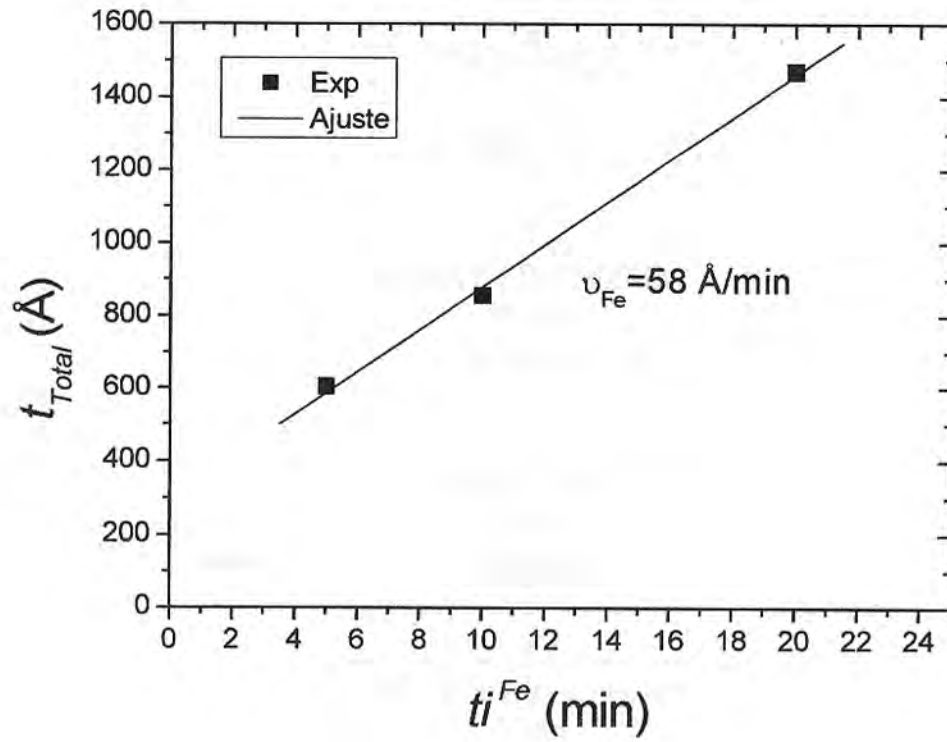


Figura 3.1 Tiempo total de depósito de las muestras vs. tiempo de depósito del Fe.

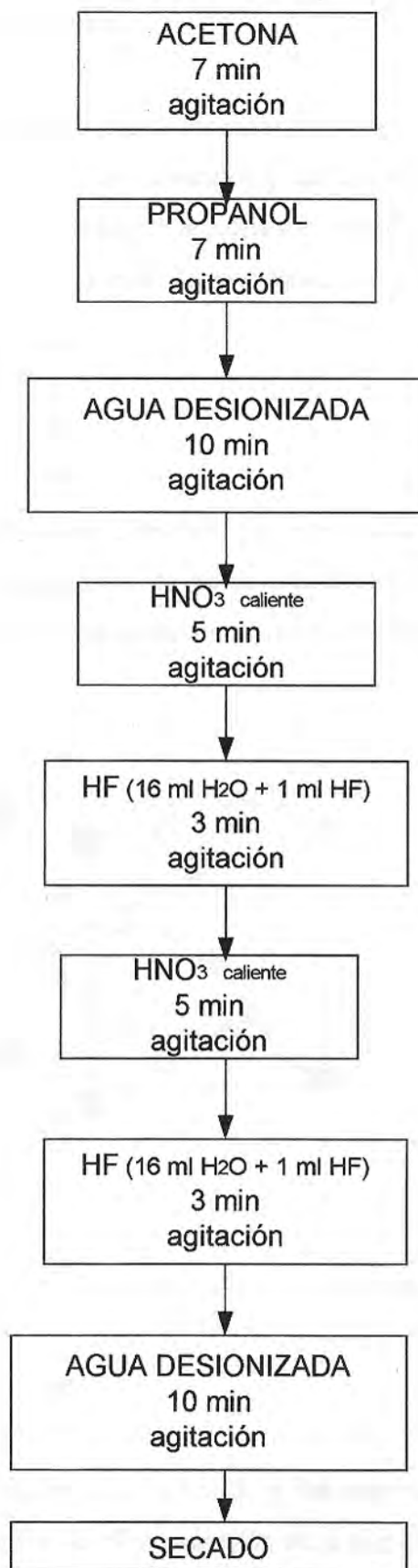


Figura 3.2 Diagrama del proceso de limpieza de los substratos de Si monocristalino.

### 3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización estructural de las muestras se realizó por difracción de rayos X. Se adquirieron espectros de los sustratos y de las películas delgadas de manera independiente. Se describe inicialmente la estructura del Si y se muestran los espectros de rayos X correspondientes. Luego se presentan los resultados obtenidos de las películas delgadas de Fe.

#### 3.2.1 Substrato de Silicio

El material usado como sustrato, Si, tiene una estructura cristalina tipo diamante (Fig. 3.3) con un parámetro de red de 5,43 Å. Si bien la figura indica sitios no equivalentes con diferentes sombreados, los mismos corresponden en todos los casos a átomos de Si.

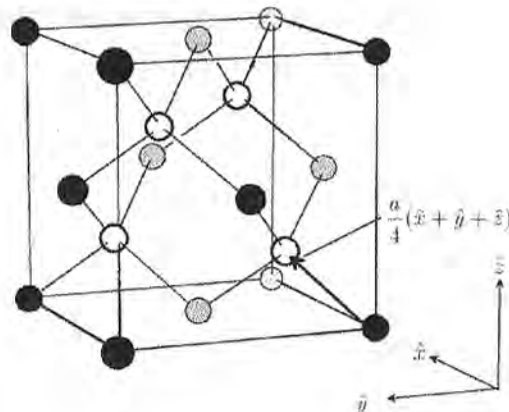


Figura 3.3. Estructura tipo diamante del Si.

Para la radiación usada, la posición  $2\theta$  y sus respectivas intensidades relativas de los máximos de difracción del Si se presentan en la siguiente tabla



Tabla 3.2. Posiciones de los picos del Si.

$$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$$

(hkl)	2theta	Intensidad relativa	d(hkl)
(1 1 1)	28,45	100,0	3,134
(2 2 0)	47,32	61,7	1,919
(3 1 1)	56,15	34,9	1,637
(4 0 0)	69,16	8,6	1,357
(3 3 1)	76,41	12,3	1,245
(4 2 2)	88,08	16,2	1,108
(5 1 1)	95,00	9,0	1,045
(3 3 3)			
(4 4 0)	106,77	5,6	0,960
(5 3 1)	111,16	10,7	0,918

En la figura (3.4) se muestran los espectros de difracción de rayos X de los substratos monocristalinos de Si (111) y Si (100), respectivamente. Como los substratos son monocristalinos se logran observar otros picos de difracción como el segundo orden del Si (111) en  $2\theta = 58,88^\circ$  [25] y el Si (200) en  $2\theta = 32,69^\circ$ .

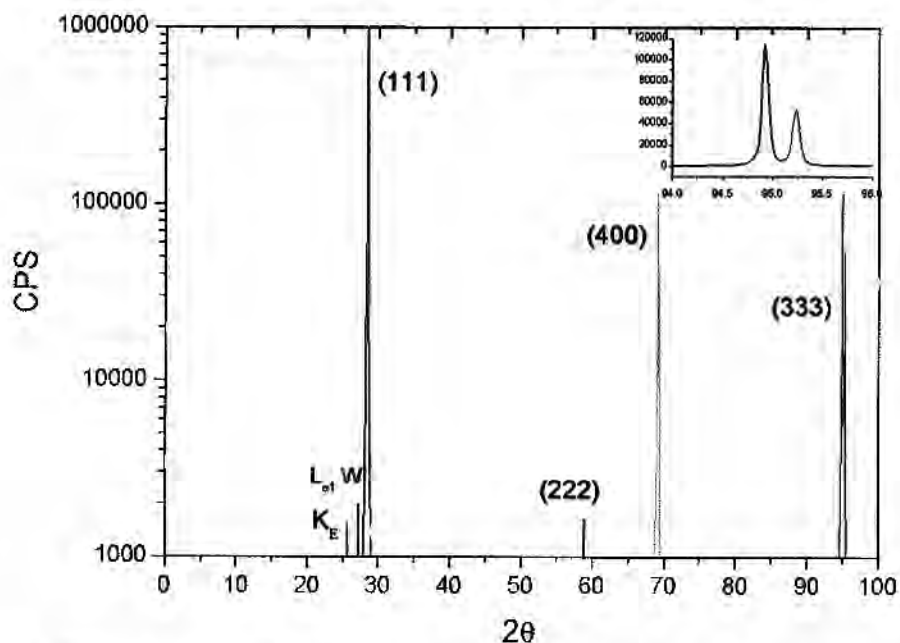


Figura 3.4. Difractograma del substrato monocristalino de Si (111) (línea negra) y Si (100) (línea gris). El pico en  $2\theta = 58,88^\circ$  es el segundo orden de difracción del Si (111). En el recuadro se muestra el detalle de los picos del Si (333) correspondientes a las líneas  $K_{\alpha_1}$  (izquierda) y  $K_{\alpha_2}$  (derecha) del Cu.

### 3.2.2 Película de Hierro

La fase  $\alpha$ -Fe tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado, bcc, hasta una temperatura de 910°C donde experimenta una transición estructural a la fase  $\gamma$ -Fe o Fe fcc y luego a 1400°C pasa a la fase  $\delta$ -Fe que es bcc.

En la tabla (3.3) se presentan los ángulos  $2\theta$  y sus respectivas intensidades relativas de los máximos de difracción del  $\alpha$ -Fe cuyo parámetro de red es 2.87Å (grupo espacial Im3m).

Tabla 3.3. Posiciones de los picos de Fe.

$$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$$

(hkl)	$2\theta$	Intensidad (%)	dhkl
(1 1 0)	44,67	100,0	2,027
(2 0 0)	65,02	13,0	1,433
(2 1 1)	82,33	22,0	1,170
(2 2 0)	98,94	6,7	1,013
(3 1 0)	116,37	11,2	0,906
(2 2 2)	137,14	6	0,827

En la figura (3.5) se presenta un difractograma simulado de  $\alpha$ -Fe. En las películas delgadas de Fe de espesores menores a 1500Å no se aprecian picos de Fe en el rango  $2\theta$  de 20° a 100° para ninguno de los sustratos utilizados (Fig. (3.6)).

En películas delgadas de Fe más gruesas fabricadas sobre sustrato de Si (111) se observa el pico más intenso de Fe (Fig. 3.7). Lamentablemente en el equipo utilizado no se puede hacer un barrido en  $2\theta$  mayores a 130° por lo que no podemos observar si las películas delgadas de Fe crecen también texturadas en la dirección (111) cuya posición angular es  $2\theta = 137.14$  como se reporta en la literatura para películas delgadas de Fe sobre Si (111) [25-26].

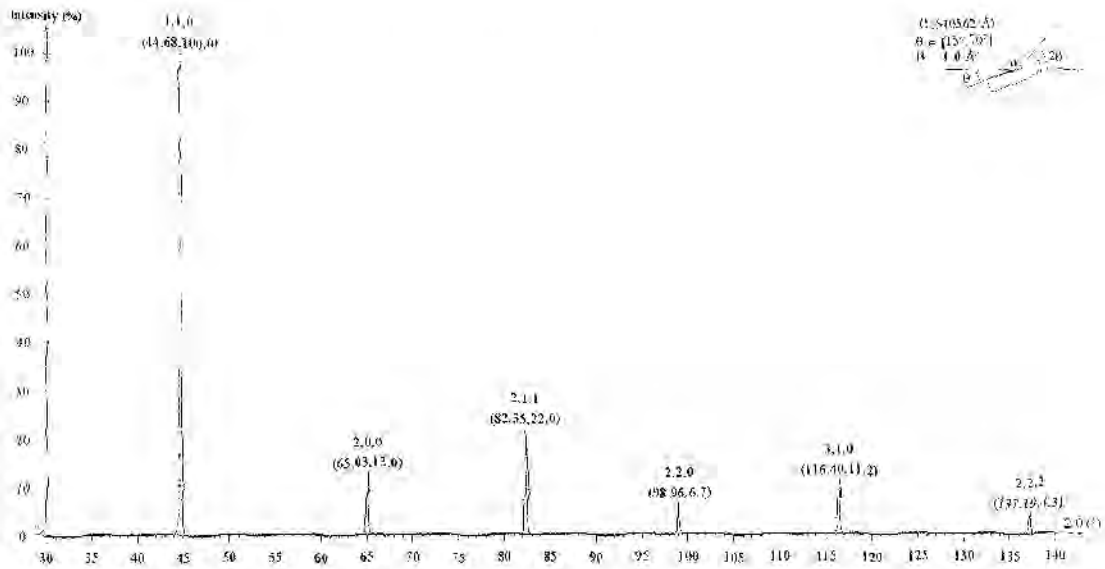


Figura 3.5. Difractograma simulado de un polvo de Fe. No se observan los picos de difracción (100), (111) entre otros cuyos índices suman número impar.

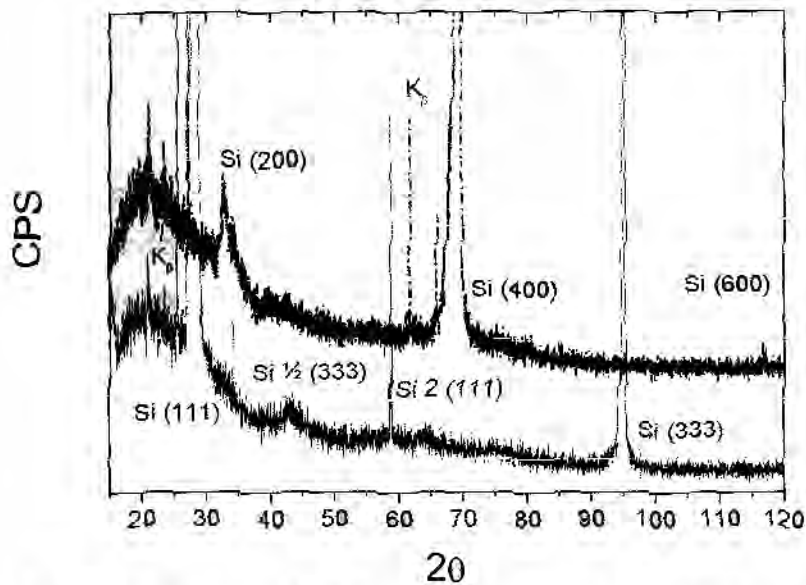


Figura 3.6 Difractogramas de RX de dos películas delgadas de Fe crecida sobre sustratos monocristalinos de Si. La curva inferior corresponde a la película sobre Si (111) y la curva superior corresponde a una película delgada de Fe crecida sobre sustrato monocristalino de Si (100). El espesor de Fe de las películas delgadas es 1160Å.

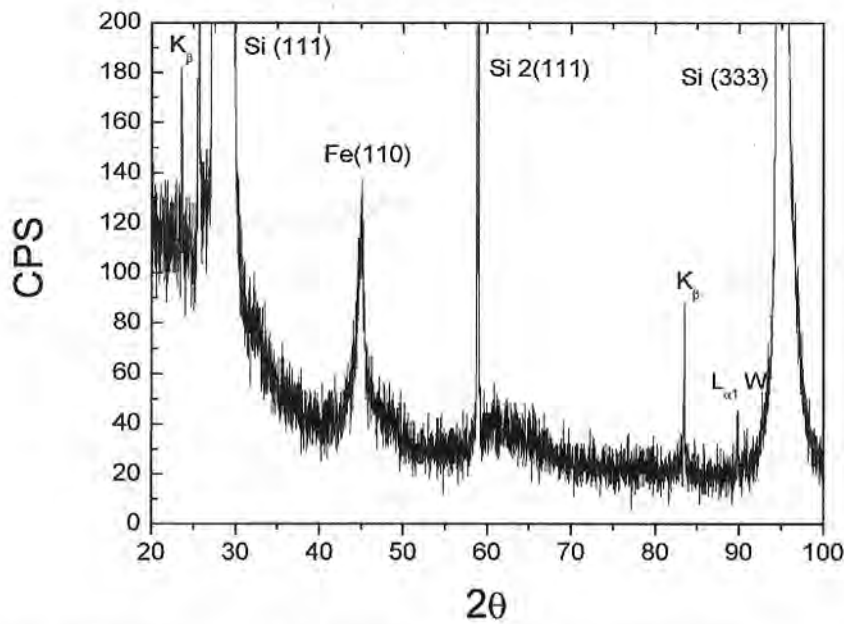


Figura 3.7. Difractograma de película delgada de Fe crecidos sobre Si (111). El espesor de la película de Fe es 3040Å.

### 3.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se realizaron medidas de resonancia ferromagnética y magnetización en películas delgadas depositadas sobre diferentes sustratos y de diversos espesores para analizar efectos de textura y sustrato sobre el magnetismo del Fe.

#### 3.3.1 RESONANCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)

Los espectros de resonancia magnética se midieron a temperatura ambiente con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la película. Las muestras estudiadas son las de la tabla (3.1). La figura (3.8) muestra un espectro típico de resonancia de estas muestras medido en banda Q. La geometría utilizada se muestra en la figura (3.9). Así, para una variación dentro del plano de la película (IP) se tiene  $\theta_H = \pi/2$  y se varía  $\phi_H$ . El eje Z resulta un eje difícil debido al factor de forma (la película colocada en el plano XY).

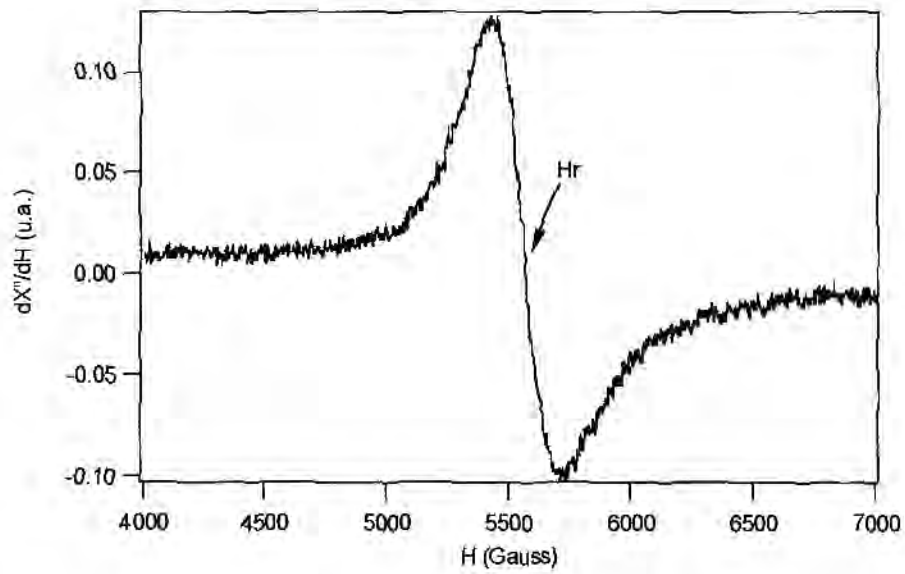


Figura 3.8 Espectro FMR en Banda Q (~33GHz) para una película de Fe crecida sobre Si (111).  $H_r$  es el campo de resonancia o  $H_0$  descrito en el apéndice A para  $\chi''$ .

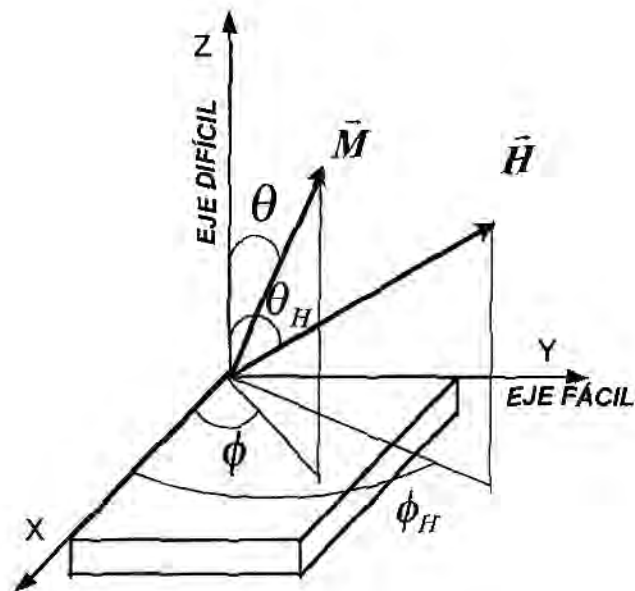


Figura 3.9 Geometría empleada para describir las variaciones angulares.

La dependencia angular de los campos de resonancia para diferentes valores de  $\phi_H$ , medidos se muestra en la figura (3.10) para una película crecida sobre Si (111). La variación observada implica la existencia de un eje de simetría uniaxial, que lo ubicamos en el eje Y ( $\phi = \pi/2$ ). Entonces usamos un modelo de energía libre que incluya tal anisotropía ( $H_A$ ). Se propuso la siguiente expresión para la densidad de energía libre,

$$F = -M_s H \sin\theta \sin\theta_H \cos(\phi - \phi_H) - M_s H \cos\theta \cos\theta_H + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta - \frac{1}{2} H_A M_s \sin^2\theta \sin^2\phi, \quad (3.2)$$

donde se tiene la contribución de Zeeman (dos primeros términos), forma (tercer término) y anisotropía uniaxial en el eje Y (último término), siendo  $M_s$  la magnetización de saturación. La expresión de la energía, para geometría IP ( $\theta_H = \pi/2$ ), resulta,

$$F = -M_s H \sin\theta \cos(\phi - \phi_H) + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta - \frac{1}{2} H_A M_s \sin^2\theta \sin^2\phi. \quad (3.3)$$

Cuando hacemos variación IP tenemos soluciones analíticas a la condición de resonancia (ecuación de Smit y Beljers, ec. (2.13)) para los casos perpendicular ( $\phi_H = 0^\circ$ ,  $H_H = H_\perp$ ) y paralelo ( $\phi_H = 90^\circ$ ,  $H_H$ ) al eje fácil. Las ecuaciones para estos casos resultan,

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_\perp - H_A)(H_\perp + 4\pi M_s), \quad (3.4a)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = (H_\parallel + H_A)(H_\parallel + H_A + 4\pi M_s), \quad (3.4b)$$

Con el modelo presentado se pueden entonces ajustar los parámetros  $M_s$  y  $H_A$ . Para ello se minimiza numéricamente la energía libre (ec. (3.3)) para hallar los ángulos de equilibrio de la magnetización,  $\theta_0$  y  $\phi_0$  en función del campo magnético aplicado H.



Para resolver este problema se proponen valores “semilla” para  $\theta_0$  y  $\phi_0$  que luego se harán variar. En una segunda etapa se reemplazan dichos ángulos en la condición de resonancia para calcular el  $H_r$ . Se van comparando los valores  $H_r$  calculados con los medidos variando los parámetros hasta obtener el mejor ajuste con los datos experimentales. El programa de ajuste fue realizado en C.

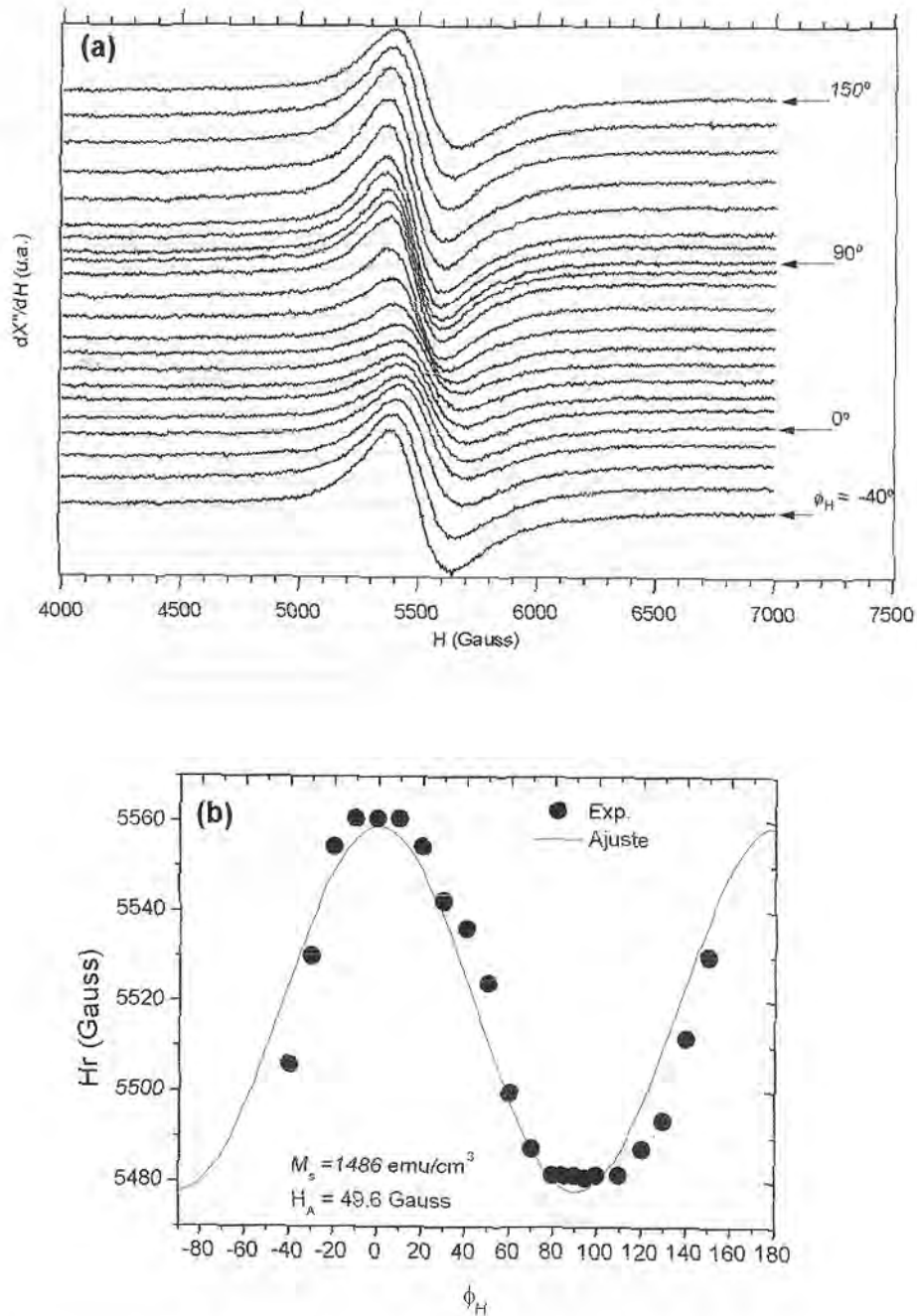


Figura 3.10 (a) Espectros FMR y (b) dependencia angular del campo de resonancia ( $H_r$ ) versus  $\phi_H$  de una película de Fe (1160Å) depositada sobre Si (111).

En la figura (3.11a) se presentan algunos espectros de resonancia medidos con H en el plano de la muestra en una película crecida sobre Si (100). Estas películas también presentan simetría uniaxial por lo que aplicamos el mismo modelo de la ec. (3.3) para la energía libre y deducimos sus parámetros  $M_s$  y  $H_A$  (Fig. 3.11b)

Los valores de  $M_s$  obtenidos coinciden con los medidos en los experimentos de magnetización.

El ajuste se realizó sobre todas las curvas medidas. Los parámetros calculados se muestran en la tabla (3.4). El comportamiento de los valores de  $M_s$  y  $H_A$  en función del espesor de Fe ( $t_{Fe}$ ) se presentan en la figura (3.12) y se discuten al final de este capítulo.

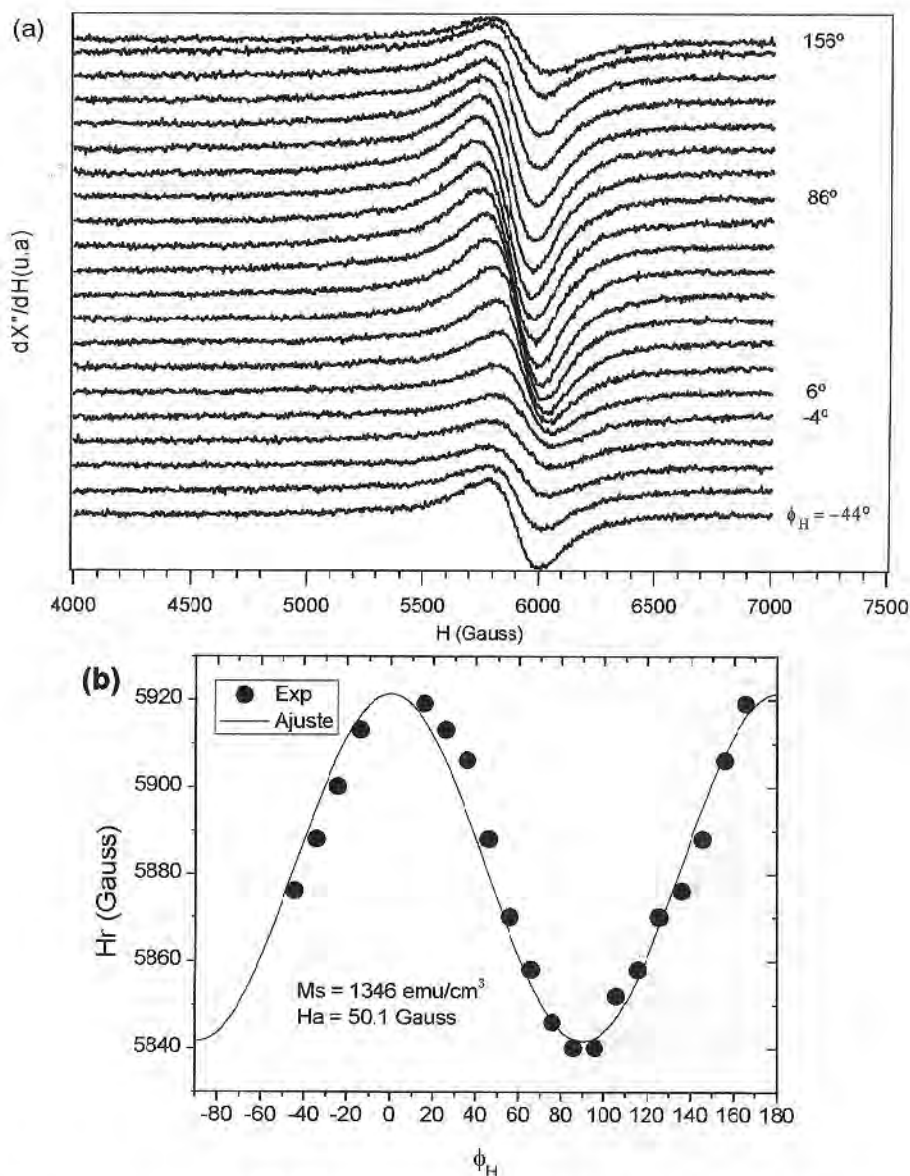


Figura 3.11 (a) Espectros FMR medidos en BQ de una película de Fe (1160Å) depositada sobre Si (100). (b) Dependencia angular del campo de resonancia  $H_r$  en función de  $\phi_H$ .

Tabla 3.4

Valores ajustados de  $M_s$  y  $H_A$

$t_{Fe}$ (Å)	Si	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_A$ (Gauss)
1160	111	1 486	49,6
	100	1 346	50,1
580	111	1 476	19,8
	100	1 418	18,1
290	111	1 561	21,1
	100	1 567	10,1
58	111	880	75
	100	907	17

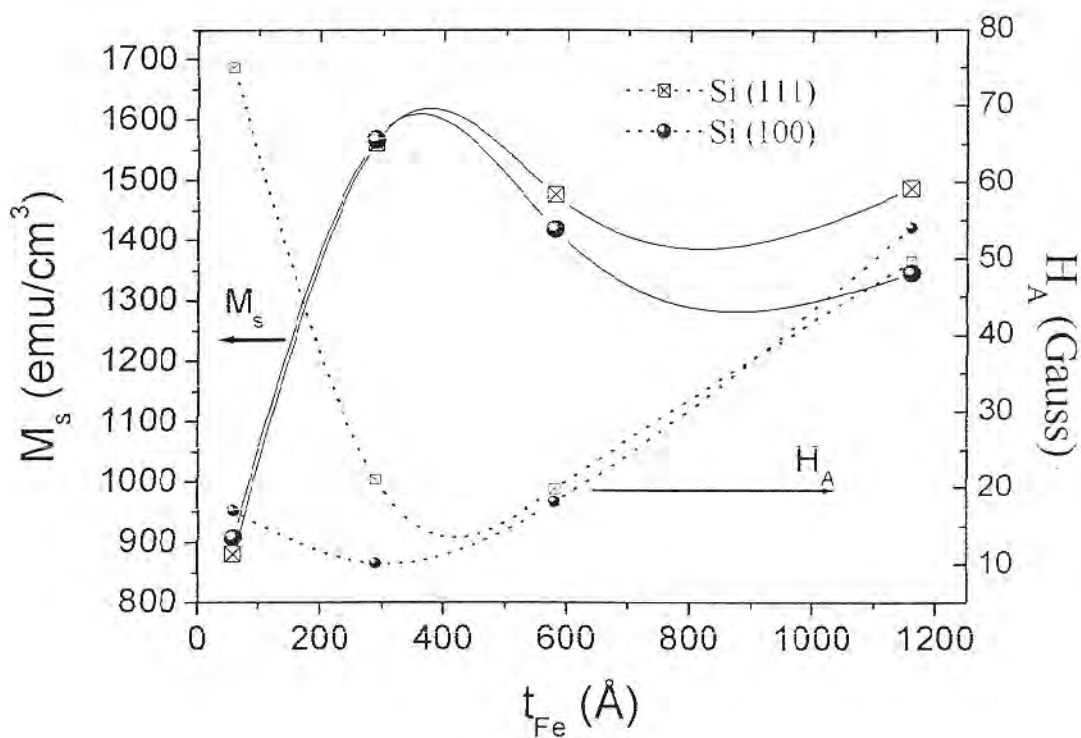


Figura 3.12 Magnetización de saturación ( $M_s$ ) y campo de anisotropía ( $H_A$ ) en función del espesor de la película de Fe para dos orientaciones diferentes del sustrato de Si, Si (111) y Si (100). Las líneas son guías para los ojos.

### 3.3.2 MAGNETIZACIÓN

Las medidas de magnetización se realizaron con el campo aplicado en el plano de las muestras (IP,  $\theta_H = \pi/2$ ) y fuera de él (geometría OOP,  $\phi_H$  fijo). Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y se inician con la muestra saturada (campo magnético aplicado de 1T).

En la figura (3.13) se muestran las medidas de M con el campo magnético aplicado en el plano de la muestra y perpendicular a la misma. La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado se deriva de la ec. (3.2). En efecto, para H paralelo al plano de la película,  $\theta_H = \pi/2$ , los ángulos de equilibrio de la magnetización se calculan al resolver,

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_{\theta_0, \phi_0} = 0; \quad \left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\theta_0, \phi_0} = 0. \quad (3.5)$$

Resultando de la derivada en el ángulo polar,  $\theta_0 = \pi/2$ , y queda entonces la derivada en el ángulo azimutal,

$$HM_s \sin(\phi - \phi_H) - H_A M_s \cos \phi \sin \phi = 0. \quad (3.6)$$

De donde se deduce, si  $\phi_H = 0$  entonces  $\phi_0 = 0$  ó si  $\phi_H = \pi/2$  queda  $\phi_0 = \pi/2$ . Si en cambio aplicamos el campo magnético perpendicular al plano de la película  $\theta_H = 0$ , y con  $\phi_H = \pi/2$  que hace también  $\phi_0 = \pi/2$ , la derivada en el ángulo polar queda,

$$M_s \sin \theta [H - (4\pi M_s + H_A) \cos \theta] = 0. \quad (3.7)$$

$$\text{Es decir, que } \cos \theta = \frac{H}{4\pi M_s + H_A} \text{ para } |H| < 4\pi M_s + H_A. \quad (3.8)$$

Resultando entonces que la componente de la magnetización en la dirección del campo aplicado:  $M_s \cos\theta$  varía linealmente con H hasta  $4\pi M_s + H_A$ , cuando satura a  $M_s$ . De acuerdo a los resultados obtenidos en FMR  $H_A \ll M_s$ . Extrapolando las curvas efectivamente éstas se unen en  $H^* = 4\pi M_s$ , y  $M_s$  coincide con los valores obtenidos por FMR.

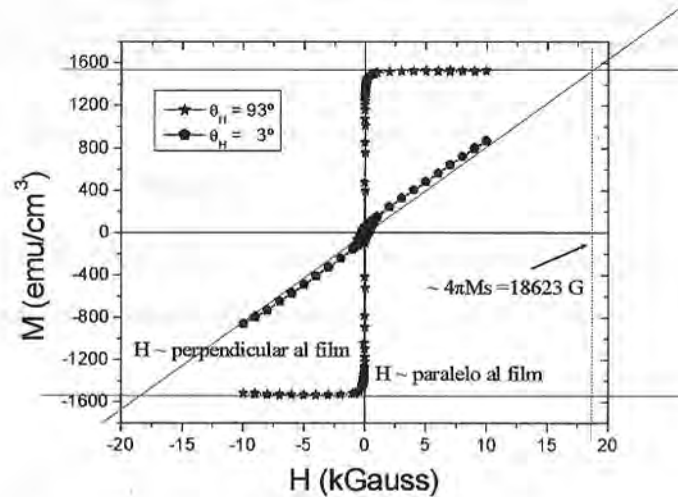


Figura 3.13 Curvas de magnetización con H aplicado paralelo y perpendicular al plano de la película. La muestra es una película de Fe (1160 Å) crecida sobre Si (111).

El comportamiento de los lazos de histéresis en función del ángulo  $\theta_H$  se muestra en la figura (3.14). Se observa que el campo de remanencia,  $M_r$ , es máximo cuando el campo es aplicado paralelo al plano de la película ( $\theta_H = 90^\circ$ ) y mínimo cuando es perpendicular al plano de la película ( $\theta_H = 0^\circ$ ). Para una película que es un monodominio magnético se espera el mismo comportamiento en la dependencia del campo coercitivo,  $H_c$ . Sin embargo el campo coercitivo medido aumenta conforme H se aplica cerca a la perpendicular al plano de la película. Este comportamiento se explicaría si se considera que la película no es un monodominio, sino tiene varios dominios magnéticos. La dependencia de  $H_c$  y  $M_r$  en función de  $\theta_H$  se muestra en la figura (3.15). El mayor campo coercitivo observado en la perpendicular podría estar vinculado con una menor facilidad de movimiento de las paredes de dominio: centros de anclaje débiles, por ejemplo.

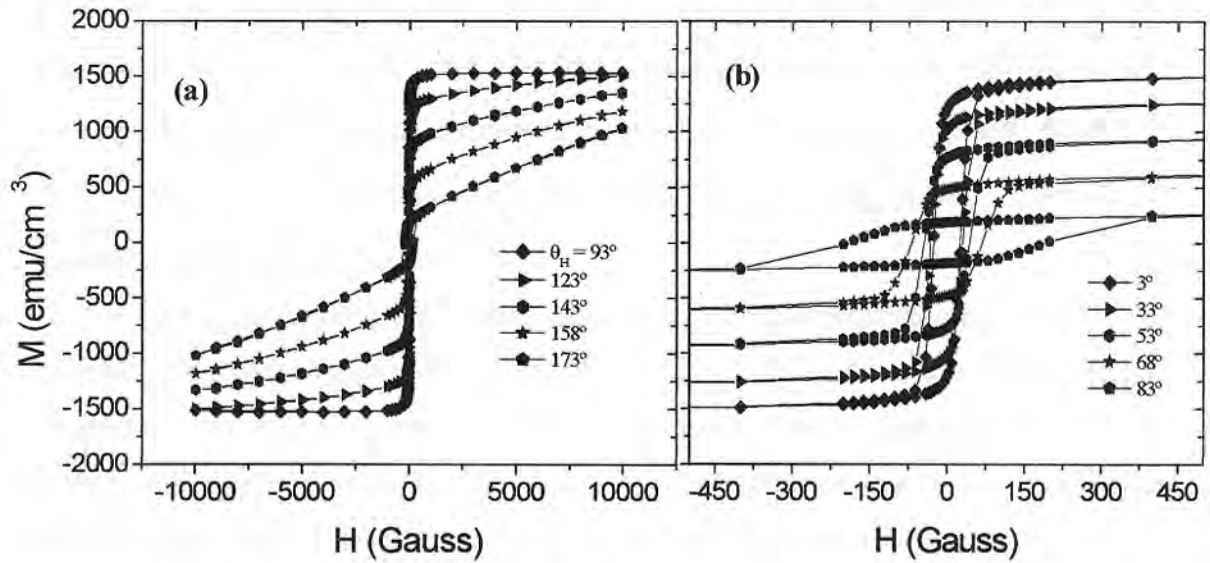


Figura 3.14 Curvas de  $M(H)$  adquiridas en una geometría OOP sobre una película de Si(111)/Fe de 1160Å de espesor. (b) Detalle de las curvas a bajos campos

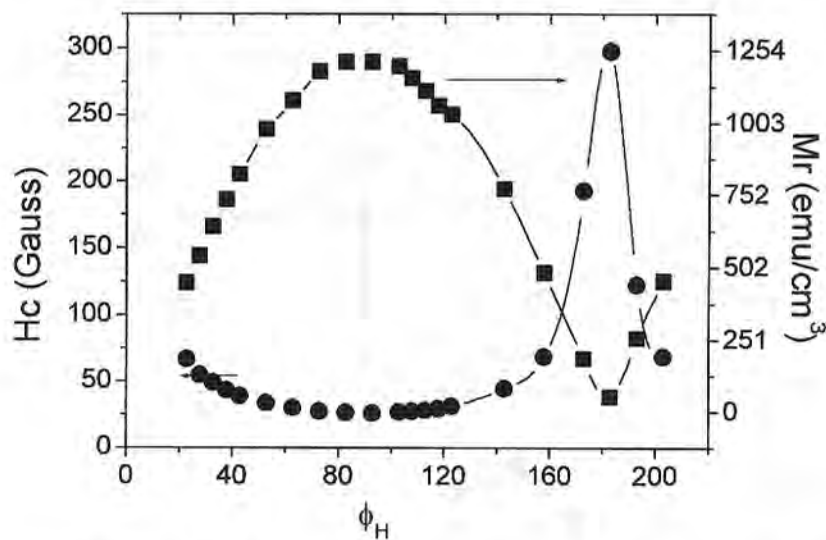


Figura 3.15  $H_c$  y  $M_r$  en función de  $\theta_H$ . Las líneas son guías para los ojos.

El comportamiento de la magnetización ( $H_c$  y  $M_r$ ) es similar para todas las películas delgadas de Fe tanto sobre substrato de Si (111) como de Si (100).

También se examinó la variación IP para todas las películas delgadas. En la figura (3.16) se muestran distintos ciclos de histéresis adquiridos con el campo  $H$  aplicado en diferentes ángulos  $\phi_H$ . La variación de la forma de los ciclos, es decir, las variaciones en los valores de  $M_r$  y  $H_c$  (círculos llenos en Fig. (3.16b)) en geometría IP son mucho



menores que en variación OOP (Fig. 3.15). Esto nos indica que el término de anisotropía de forma ( $2\pi M_s^2$ ) es el dominante en la expresión de la energía dada por la ec. (3.2). En efecto, la variación en  $M_r$  es menor al 10% cuando se cambia  $\phi_H$  entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ . Además, el campo coercitivo cambia  $\sim 5\%$ ,  $((H_{c_{max}} - H_{c_{min}}) / H_{c_{max}})$  frente a la variación  $\sim 100\%$  medida en OPP.

En geometría IP,  $H_c$  presenta una simetría uniaxial pequeña ( $H_A$ ) junto a otra simetría, más pequeña aún, de orden cúbico. La última se debería a la anisotropía magnetocrystalina del Fe, que se conoce es de orden cúbico. Esta anisotropía no se aprecia en los experimentos de FMR y, dado que resultó menor que  $H_A$  en las películas delgadas estudiadas, el modelo que se usa para la energía aún es válido.

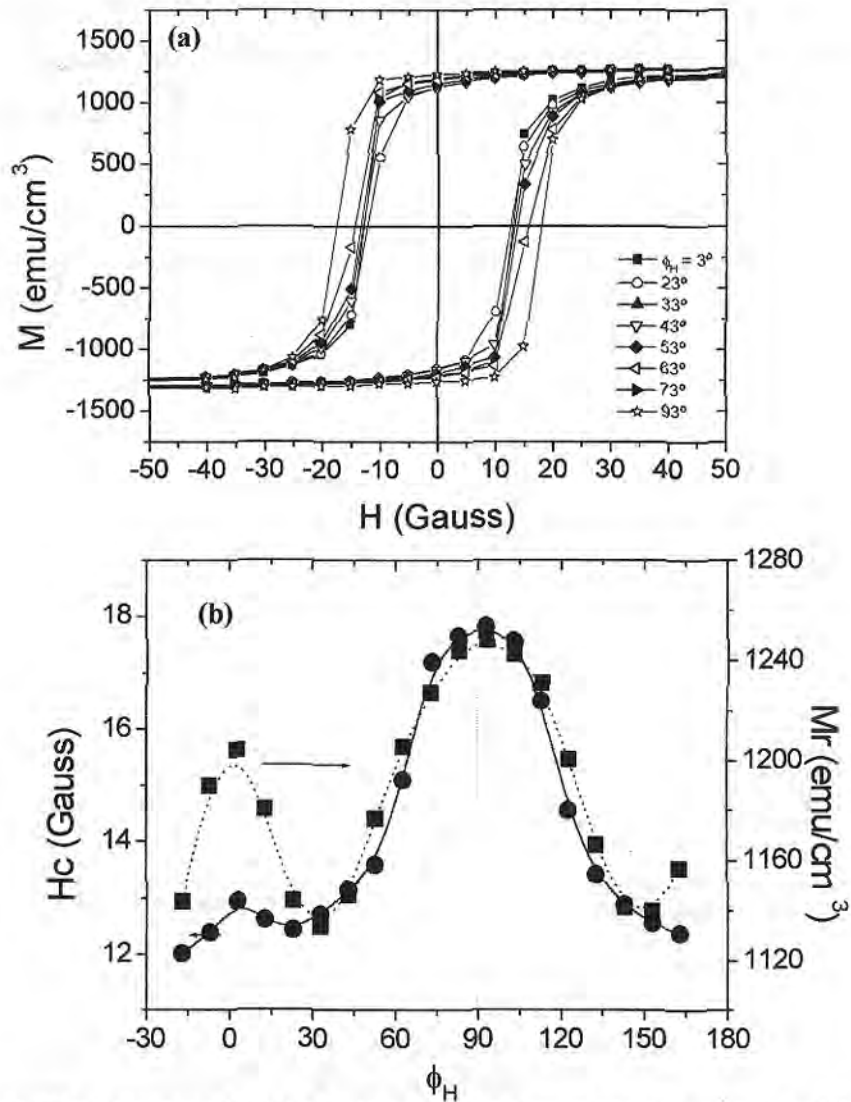


Figura 3.16 (a) Detalle curvas  $M(H)$  a bajos campos adquiridos en geometría IP de una película de Si(100)/Fe de  $1160\text{\AA}$  de espesor. (b)  $H_c$  y  $M_r$  en función de  $\phi_H$ .

En la figura (3.17) se muestra la dependencia de las magnetizaciones de remanencia ( $M_r/M_s$ ) y campo coercitivo, cuando  $\theta_H = \pi/2$  en función del espesor de la película de Fe para diferentes sustratos. Se muestra además la dependencia de los valores del campo de anisotropía uniaxial  $H_A$ . Se observa que la magnetización de remanencia en películas delgadas crecidas sobre Si (100)  $M_r$  es mayor que cuando las películas delgadas se crecieron sobre Si (111) y en ambos tipos de sustrato  $M_r$  se mantiene por encima de 80% para espesores mayores a 200Å. Cuando el espesor es 58Å  $M_r$  disminuye, además la película delgada crecida sobre Si (100) ahora presenta  $M_r$  menor que el crecido sobre Si (111). Comportamiento contrario se observa para la magnetización de saturación en la figura (3.12). Tanto en películas delgadas sobre Si (100) y sobre Si (111),  $H_c < H_A$  cuando el espesor del Fe es 1160Å, luego  $H_c > H_A$  a un espesor de 580Å, y se tiene  $H_c \sim H_A$  cuando el espesor es 290Å. Para las películas delgadas más delgadas, 58Å de espesor,  $H_c \sim H_A$  cuando el sustrato es Si (100) y  $H_c < H_A$  cuando el sustrato es Si (111).

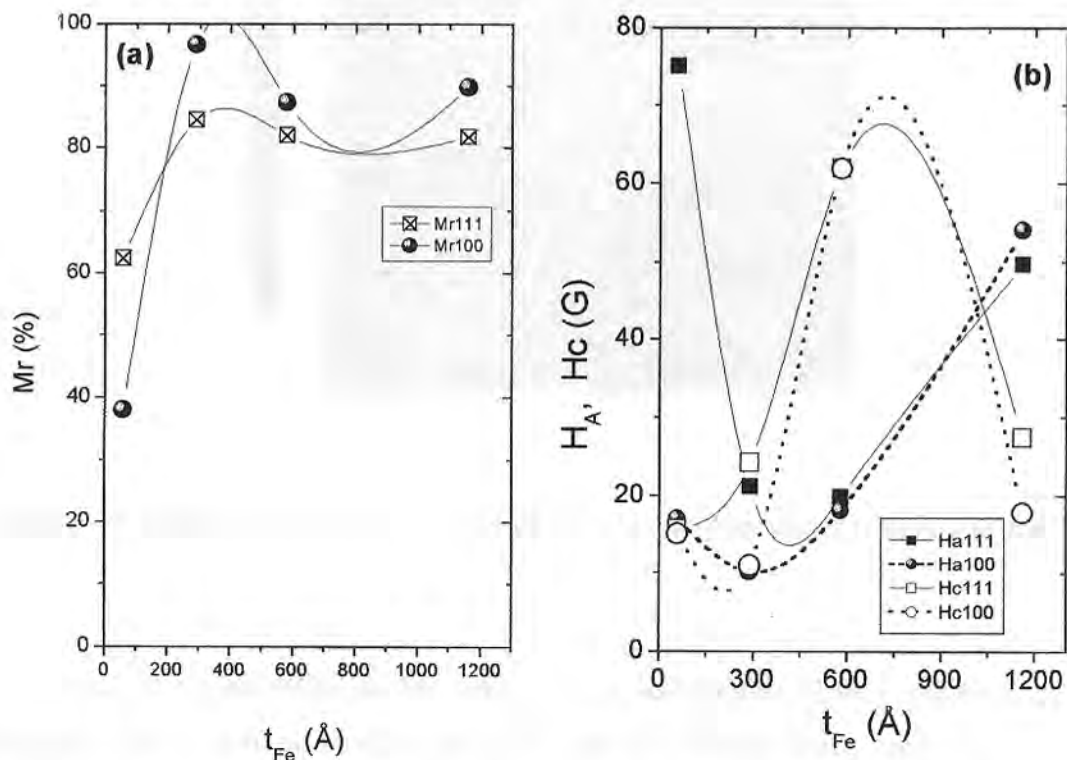


Figura 3.17 Dependencia de  $M_r$ (a),  $H_c$  y  $H_A$  (b) en función del espesor de Fe para diferentes sustratos. Las líneas son guías para los ojos.

### 3.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se observó anisotropía uniaxial en el plano de las películas delgadas, tanto en las medidas de resonancia ferromagnética como en las medidas de magnetización, ( $H_c$ ).

La anisotropía uniaxial se debería principalmente a la formación de terrazas en la superficie del sustrato luego de tratarlo con ácidos [27]. También se ha reportado la existencia de terrazas producidas al cortar Si (111). Esto se apreciaría en las películas más delgadas, donde  $H_A \sim 25G$  para películas crecidas sobre Si (100) mientras que  $H_A \sim 75G$  cuando se creció sobre Si (111), como se observa en la figura (3.17). En la figura (3.18) se presenta una imagen de AFM de un sustrato de Si (111) mostrando la existencia de dichas terrazas.

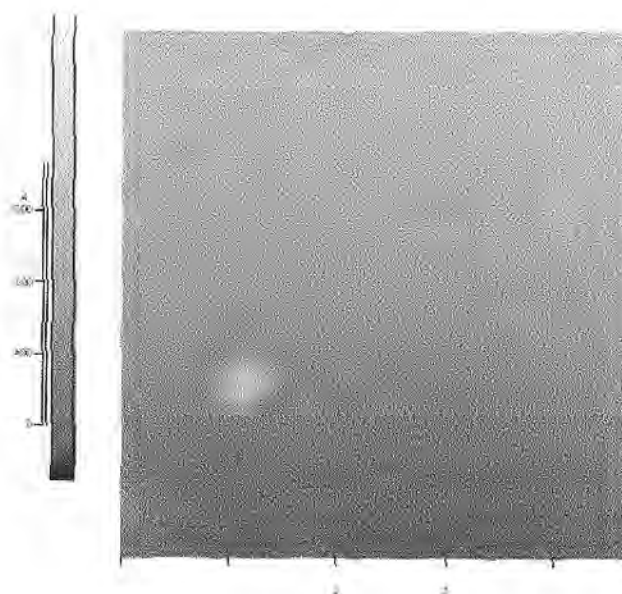


Figura 3.18 Imagen AFM de la superficie de Si (111) después de ser tratado con ácido.

Los valores obtenidos de  $M_s$  ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) en las medidas FMR y magnetización coinciden. Esto avala el modelo utilizado para la energía libre donde no se ha considerado una anisotropía efectiva perpendicular a la superficie de la película ( $\propto k_u \cos^2\theta$ ) en la ec. (3.2).

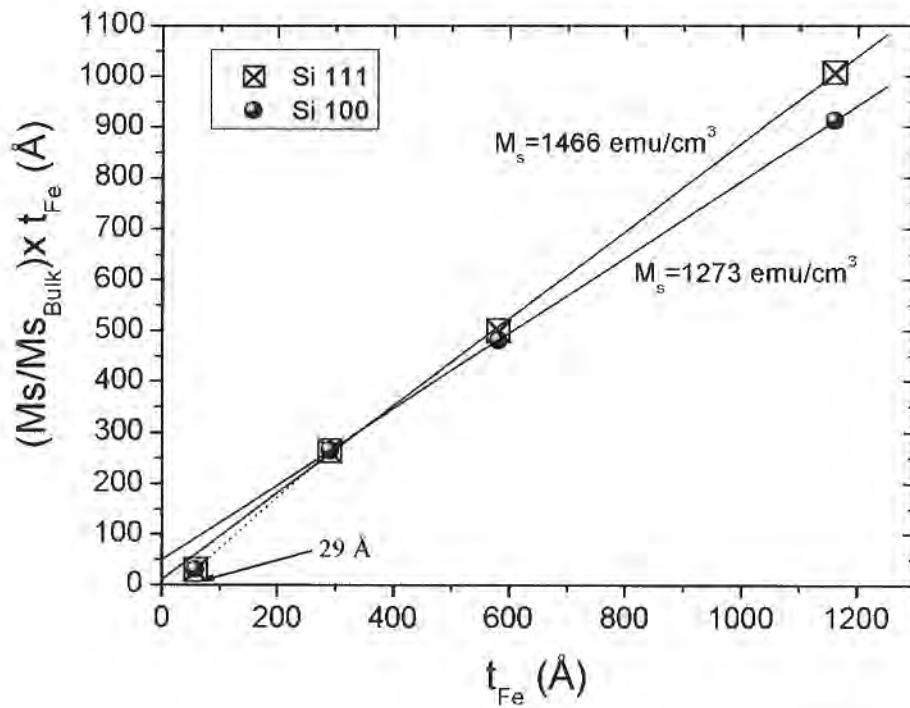


Figura 3.19 Curva  $(M_s/M_{s_{\text{Bulk}}}) \times t_{\text{Fe}}$  vs.  $t_{\text{Fe}}$ . Las líneas sólidas son ajustes lineales y extrapoladas para espesores mayores a  $200 \text{ Å}$ . La línea a puntos es la extrapolación del ajuste lineal para espesores menores a  $300 \text{ Å}$  en ambos tipos de substrato.

Debido a la alta reactividad entre el Fe y el Si, en las interfases entre estos elementos se forman habitualmente compuestos  $Fe_{1-x}Si_x$  siendo el FeSi el más abundante.

Así como resulta importante conocer las propiedades de una película simple de Fe, es necesario también estudiar directamente el comportamiento de una película de FeSi para comprender mejor las propiedades de estructuras más complejas. En este capítulo se presentarán las propiedades de películas delgadas de FeSi. Antes de pasar a mostrar los resultados obtenidos se hará una breve descripción de las propiedades del material masivo.

#### 4.1 PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN FeSi

El monosiliciuro de hierro,  $\varepsilon\text{-FeSi}$  (FeSi), es un material no magnético, semiconductor de gap estrecho [29] a bajas temperaturas. Su susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  aumenta con la temperatura y pasa por un máximo a  $T \sim 500\text{K}$  (Fig. 4.1) [29]. El FeSi llega a ser metálico encima de 300 K [30]. Cálculos de funcional de la densidad y estructura de bandas [31,32] dan el correcto valor de gap semiconductor (alrededor de 0.1eV), pero no pueden explicar la gran magnitud de  $\chi(T)$ . Según medidas ópticas e infrarrojas [33], el gap es gradualmente llenado (desaparece) con el aumento de temperatura. En relación con un momento local inducido por temperatura, un modelo basado sobre teoría unificada de fluctuación de spin fue propuesto en la ref. [34] para explicar el comportamiento anómalo de  $\chi(T)$  usando un cálculo de densidad de estados (DOS).

El FeSi cristaliza con una estructura cúbica B20 (grupo espacial  $P2_13 (T^4)$ ) en el cual cada especie tiene coordinación siete. En la figura (4.2) se muestra la estructura del FeSi. La fase B20 es considerada una distorsión de la estructura NaCl (B1), donde los átomos son desplazados de sus posiciones en la estructura B1 a lo largo de las direcciones [111].

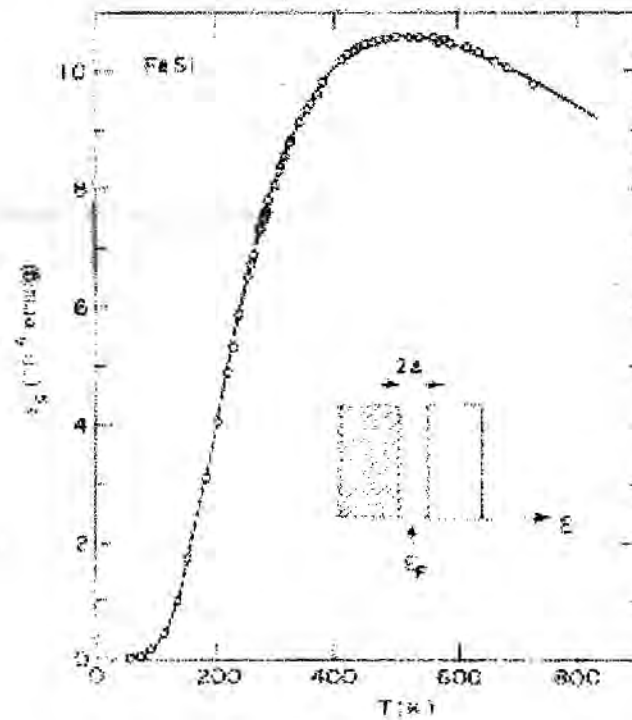


Figura 4.1 Dependencia en temperatura de la susceptibilidad magnética del FeSi.

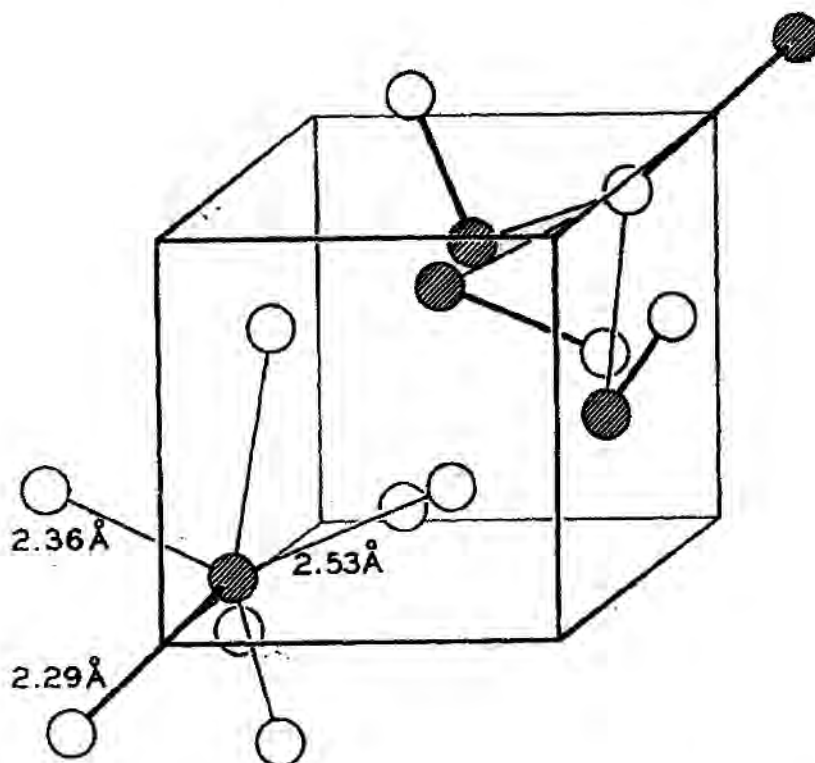


Figura 4.2. Estructura B20 del FeSi. Los átomos de Fe (círculos sombreados) tienen un vecino de Si en la dirección  $\langle 111 \rangle$  a 2,29 Å, tres a 2,36 Å y tres a 2,53 Å y seis vecinos de Fe equidistantes a 2,75 Å. El parámetro de red del FeSi es  $a = 4,488 \text{ \AA}$ .



La posición  $2\theta$  y las respectivas intensidades relativas de los máximos de difracción del FeSi en la estructura B20 se presentan en la tabla 4.1, obtenido de una base de datos experimental, donde la muestra es un polvo.

En la figura (4.3) se muestra el espectro de rayos X del blanco de FeSi utilizado para la fabricación de las respectivas películas. Se indexan todos los picos indicados en la tabla (4.1).

Cuando el FeSi crece epitaxialmente sobre substratos de Si (111), lo hace en la estructura metálica CsCl (B2) [35]. La estructura B2 o tipo CsCl es una estructura cúbica de cuerpo centrado, bcc, donde el átomo central es diferente a los átomos de los vértices. La fase metálica epitaxial de siliciuros de metal de transición tienen un alto potencial de aplicación como conductores eléctrico en dispositivos electrónicos basados en Si. B2-FeSi tiene un parámetro de red de 2.77 Å, y, por ende, un pequeño desajuste respecto al parámetro de red (*lattice mismatch*) con un substrato de Si.

Tabla 4.1. Posiciones de los picos del FeSi B20. Fuente: JCPDS (1997) 38-1397.

$$\lambda = 1,540598\text{Å}$$

(hkl)	$2\theta$	Intensidad relativa	dhkl	(hkl)	$2\theta$	Intensidad relativa	dhkl
(1 1 0)	28,092	22	3,174	(4 1 0)	90,087	2	1,089
(1 1 1)	34,594	13	2,591	(3 3 0)	93,456	2	1,058
(2 0 0)	40,165	8	2,243	(3 3 1)	96,878	4	1,029
(2 1 0)	45,124	100	2,008	(4 2 0)	100,285	1	1,003
(2 1 1)	49,720	48	1,832	(4 2 1)	103,720	8	0,979
(2 2 0)	58,056	<1	1,587	(3 3 2)	107,247	2	0,957
(2 2 1)	61,998	3	1,496	(4 2 2)	114,450	<1	0,916
(3 1 0)	65,751	3	1,419	(4 3 0)	118,224	1	0,898
(3 1 1)	69,410	8	1,353	(5 1 0)	122,124	4	0,880
(2 2 2)	72,948	3	1,296	(5 1 1)	126,205	2	0,864
(3 2 0)	76,463	4	1,245	(5 2 0)	135,113	9	0,833
(3 2 1)	79,914	20	1,199	(5 2 1)	140,128	8	0,819
(4 0 0)	86,723	4	1,122	(4 4 0)	152,271	4	0,793

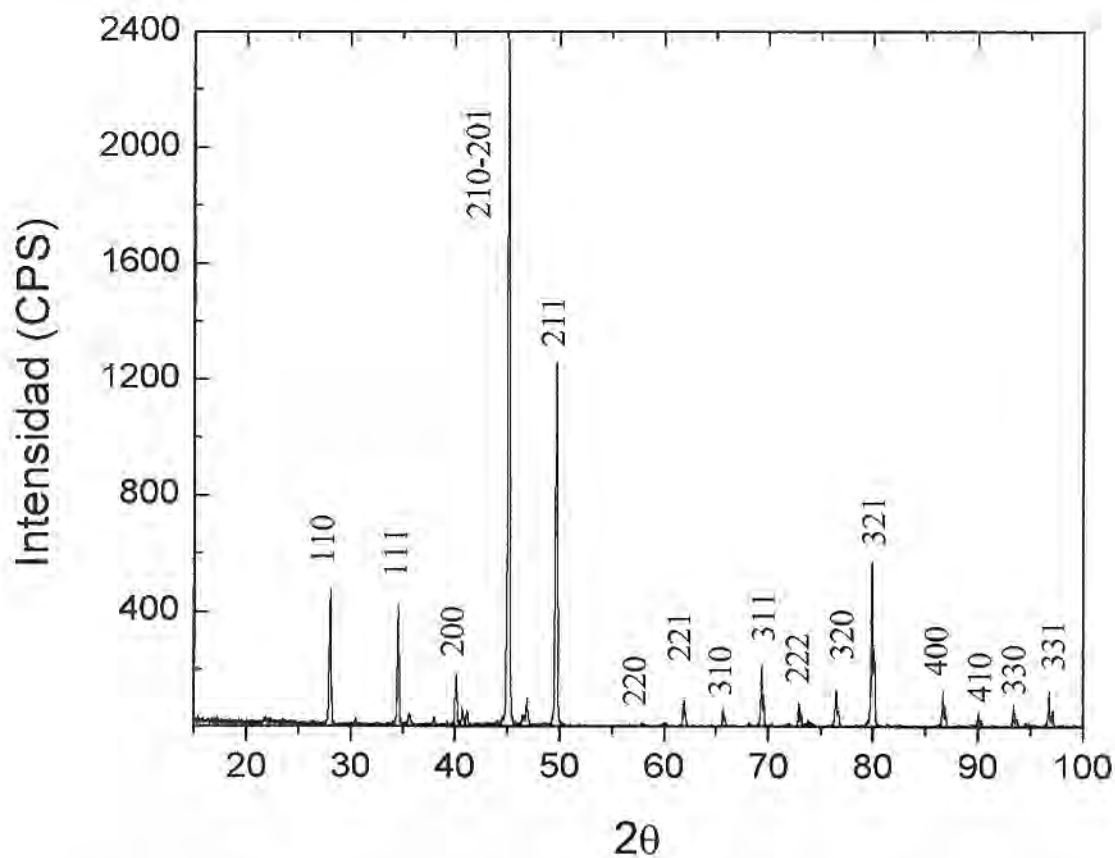


Figura 4.3 Difractograma de RX del blanco de FeSi utilizado para la fabricación de las respectivas películas de FeSi.

## 4.2 PELÍCULAS DELGADAS

Las películas de FeSi fueron crecidas por *sputtering* dc, a una presión de deposición de Ar,  $P_{Ar}$ ,  $\sim 8 \cdot 10^{-3}$  Torr y una potencia de 25 W.

Se crecieron películas de diferentes espesores ( $400 \text{ \AA} < t_{FeSi} < 3000 \text{ \AA}$ ) para analizar el comportamiento magnético del compuesto antes de integrarlo a las estructuras más complejas. Los espesores de las películas se midieron directamente con perfilómetro y el sustrato utilizado siempre fue Si (111).

### 4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura (4.4) se presenta el difractograma de RX de una película de FeSi de 770Å de espesor. El pico observado en  $2\theta \sim 45^\circ$  corresponde al FeSi (210) de la estructura B20. La estructura B2 (CsCl) con  $a = 2,77 \text{ \AA}$  presenta el pico (110) en  $2\theta \approx 46,32$  por lo que no corresponde al pico observado. Las películas de FeSi crecen entonces policristalinas texturadas en la dirección (210) perpendicular al plano de la película.

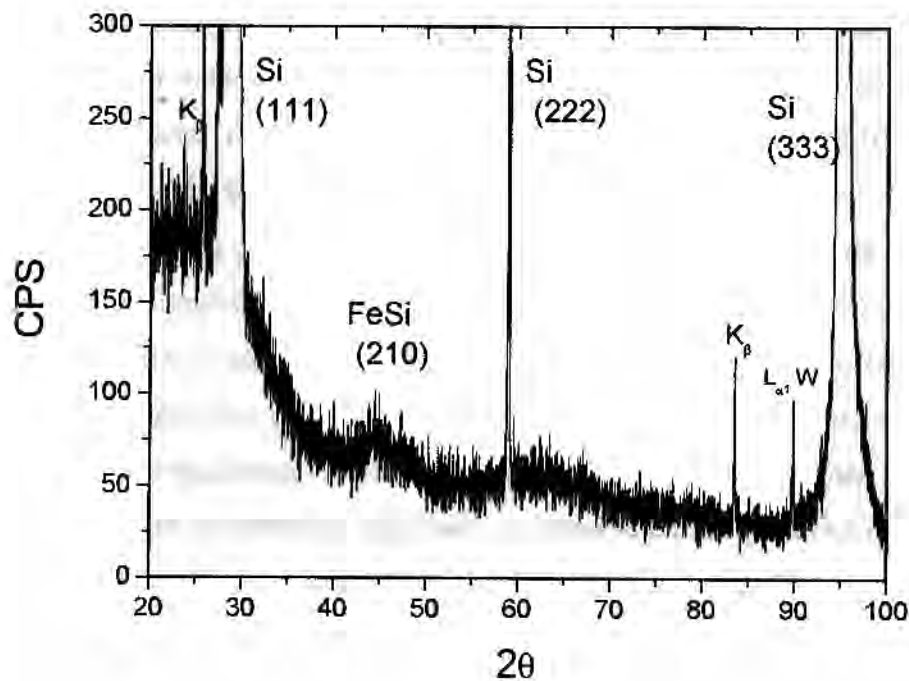


Figura 4.4 Difractograma de RX de una película de FeSi (770Å) donde se aprecia el pico más intenso de FeSi (ver tabla 4.1). Los otros picos corresponden al sustrato monocristalino Si (111) como ya se discutió en el capítulo 3.

#### 4.4 ANÁLISIS DE SUPERFICIES. PERFIL DE COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS.

Se investigó la composición química de una película de FeSi (437Å), crecida sobre substrato de Si, con espectroscopía Auger. Los espectros de las películas fueron comparados con una muestra patrón, que fue el mismo blanco usado en *sputtering* para fabricar las películas de FeSi.

Con las mismas condiciones que se adquirieron los espectros AES para la película de FeSi (electrones acelerados con 3 KV, modo CRR 4) se midió el espectro AES del blanco de FeSi, que se utiliza como patrón.

Debido a la exposición de la muestra al aire toda superficie siempre está contaminada con oxígeno y carbono. Un primer espectro AES mostrará los picos de dichos contaminantes (Fig. 4.5). Al bombardear la superficie de la muestra con iones de  $Ar^+$  ( $i \sim 10\mu A$ ), se limpia la muestra. Se continúa bombardeando la muestra y adquiriendo espectros para obtener el perfil de composición química de la muestra en función de la profundidad. En la figura (4.5) se presentan espectros AES para diferentes tiempos de comido iónico. Los espectros no cambian en el centro de la película y la intensidad AES del pico del Fe va disminuyendo cuando nos acercamos al substrato, hasta desaparecer finalmente. El pico AES en 47 eV corresponde también al Fe (MNN).

El perfil en profundidad calculado se presenta en la figura (4.6). En particular esta película se creció sin eliminar los contaminantes de la superficie del substrato, por lo que en el perfil de profundidad se observa impurezas al llegar a la interfase FeSi/substrato ( $\sim 310$  min). Luego de 10 minutos más de *sputtering*, el espectro Auger correspondiente no muestra más las impurezas de O o C, sin embargo aún se observa Fe. Con las condiciones utilizadas durante el experimento, se tiene una tasa de comido iónico de  $1.5 \text{ \AA}/\text{min}$  para el FeSi. Del perfil de profundidad se estima entonces una interdifusión de Fe en Si de  $\sim 60 \text{ \AA}$ . Este valor resulta mayor al estimado en el capítulo 2, obtenido de las medidas de magnetización. Dicha diferencia puede explicarse, además del hecho de tratarse de compuestos diferentes, teniendo en cuenta que durante el proceso de comido iónico los iones llegan con energía suficiente como para no sólo arrancar átomos de la superficie sino también difundir algunos átomos de la superficie dentro del material.

Comparando las intensidades de los picos Auger del blanco de FeSi con las intensidades de la película de FeSi se verifica que efectivamente la estequiometría de la película es la esperada. La razón de intensidades (altura pico-pico en el espectro diferencial Auger) entre los picos LMM (92 eV) del Si y LMM (703 eV) del Fe es uno cuando el compuesto es FeSi. La concentración  $x$ , del  $Fe_xSi_{1-x}$ , se calcula comparando las intensidades de los picos Auger del Fe LMM (703eV) y del Si LMM (92eV). La relación de intensidades de ambos picos, medidos en el blanco de FeSi es igual a uno. En la película estudiada, dicha relación se conserva lo que indicaría que la concentración  $x$  se mantiene en la muestra.

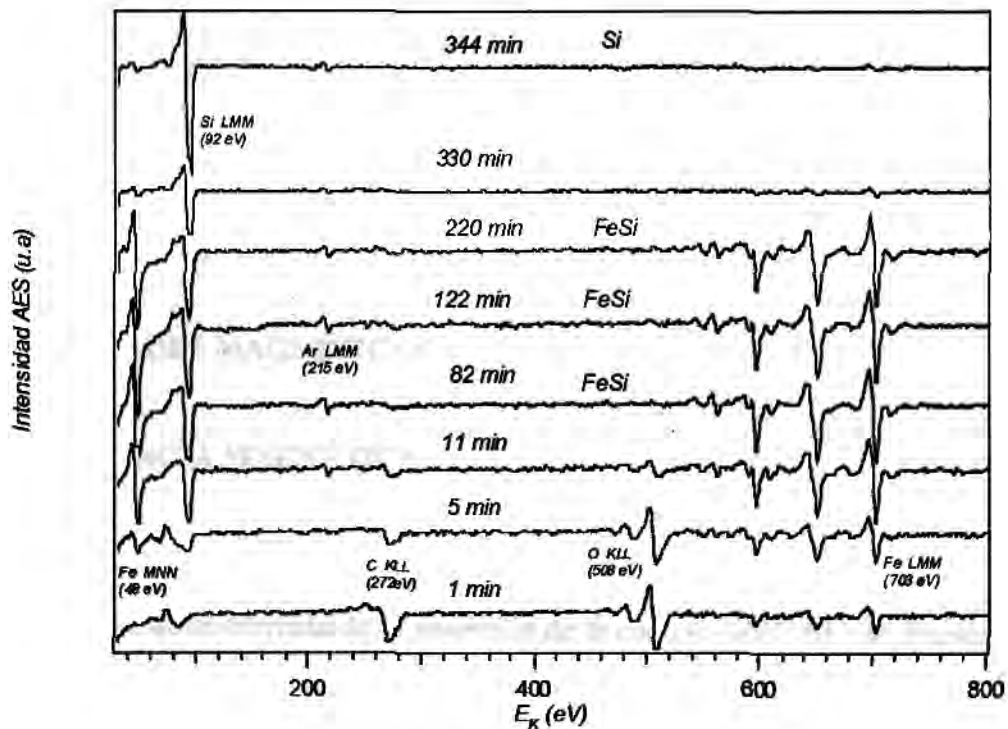


Figura 4.5 Espectros AES de la película de FeSi/Si. Los minutos indican el tiempo acumulado que ha sido bombardeada la muestra con iones de  $Ar^+$  acelerados con 2.6kV.

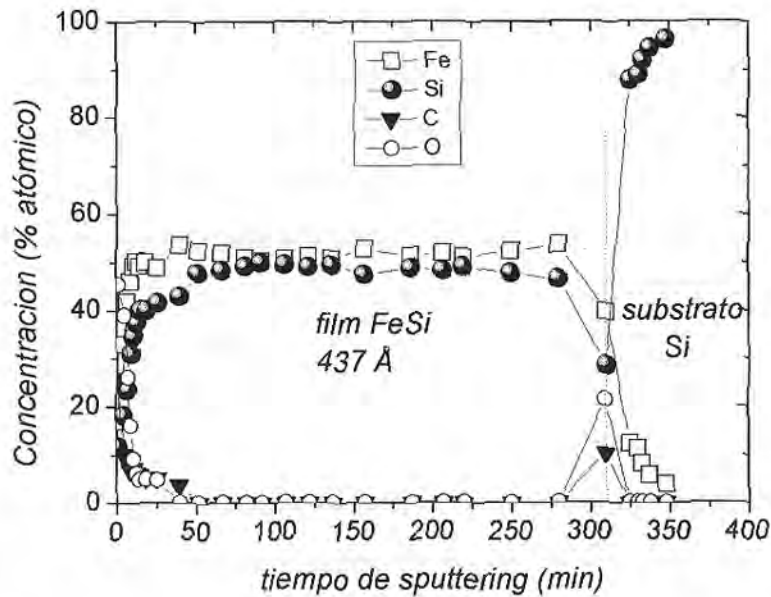


Figura 4.6 Perfil de composición química en profundidad de la película de FeSi/Si.

## 4.5 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 4.5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA

Se estudió la dependencia angular del campo de resonancia del FeSi en BX ( $\nu \sim 9.5\text{GHz}$ ) y geometría OOP a temperatura ambiente. En la figura (4.7) se muestran espectros típicos de la derivada de la absorción de la energía ( $dX''/dH$ ) en función del campo aplicado. Se presentan espectros para  $H \sim // \text{film}$  ( $\theta_H = 90^\circ$ ) y  $H \perp \text{film}$  ( $\theta_H = 0^\circ$ ). Las líneas más pequeñas observadas en  $H \sim 2200\text{G}$  y  $H \sim 4100\text{G}$  provienen de la cavidad y portamuestras, respectivamente.

Cuando H se aplica en la dirección perpendicular al plano de la película, se observan además otras líneas de resonancia a campos menores que el modo principal. La posición de los campos de resonancia de estos modos depende linealmente con el índice asignado como se detalla en la figura (4.8). La diferencia entre el modo principal y el primer modo es  $H_0 - H_1 = 246\text{G}$ , diferencia que se mantiene entre los modos consecutivos de diferente orden. Asociamos estos modos de resonancia a ondas de spin.



Se conoce que los campos de microondas pueden excitar ondas de spin estacionarias en películas delgadas. Las ondas, que se propagan en la dirección perpendicular a la superficie de las películas, deben estar ancladas en al menos una de las caras de la película, para que la energía de la microonda absorbida sea finita. La condición de resonancia que resulta de incluir términos de energía libre de las ondas de spin, cuando el campo está aplicado perpendicular al plano de la película es [36],

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_n - 4\pi M_s + \frac{D\hbar}{g\mu_B} k_n^2, \quad (4.1)$$

donde  $D(\text{erg-cm}^2)$  es la constante de intercambio,  $g$  es el factor giromagnético,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $H_n$  es el campo de resonancia del modo  $n$ . La constante que precede al número de onda al cuadrado,  $k_n^2$ , se puede escribir también como  $D/g\mu_B = 2A/M_s$ , donde  $A$  es también llamada constante de intercambio y  $M_s$  es la magnetización de saturación de la película. Si  $p_n$  es el número de medias longitudes de onda que caben en  $t$  (espesor de la película),  $k_n$  es,

$$k_n = \frac{p_n\pi}{t}. \quad (4.2)$$

En general  $p_n$  no es un número entero pero puede escribirse como  $p_n = n - \delta$ , donde  $n$  es un número entero y  $\delta$  varía entre 0 y 1. El valor exacto de  $\delta$  depende del anclaje en los bordes de la película: vale 0, 0.5 ó 1, dependiendo si la onda está anclada en ambos bordes, en uno sólo o en ninguno. La expresión (4.1) predice una dependencia cuadrática de  $H_n$  con el orden de la excitación. El anclaje en los bordes de las películas puede atribuirse a distintos efectos: inhomogeneidad de magnetización a lo largo de la muestra, óxidos en las superficies de la película, etc.

Portis [37] propone que la magnetización de la película varía parabólicamente con el espesor, siendo mínima en las superficies de la película. En este caso, la posición de los modos ( $H_n$ ) varía linealmente con  $n$ , en vez de cuadráticamente como se predice en las ecuaciones anteriores. El modo uniforme  $H_0$  está dado por  $H_0 = \frac{\omega}{\gamma} + 4\pi M_s$ , y la separación con el primer modo ( $H_1$ ) resulta ahora,

$$H_0 - H_1 = \frac{D\hbar}{g\mu_B} \times \frac{\pi^2}{t^2}. \quad (4.3)$$

Cuando el campo se aplica en el plano de las películas, no hay anclaje y sólo se observa el modo uniforme o a lo sumo dos líneas. En general, los modos de ondas de spin se observan en una ventana angular, entre la configuración perpendicular  $\theta_H = 0^\circ$  y un ángulo crítico  $\theta_c$ .

Del espectro de resonancia de las ondas de spin podemos deducir la constante de intercambio  $D$ . De la figura (4.8) y usando la ec. (4.3) se obtiene para las películas de FeSi  $D_{FeSi} = 8.48 \times 10^{-30} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$ . El valor reportado [38] para la constante de intercambio en películas de Fe es  $D_{Fe} = 5 \times 10^{-29} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$ . Para películas granulares Fe-SiO<sub>2</sub>, se ha reportado [39]  $D_{Fe-SiO_2} = 8.3 \times 10^{-30} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$  similar al valor medido en nuestras muestras.

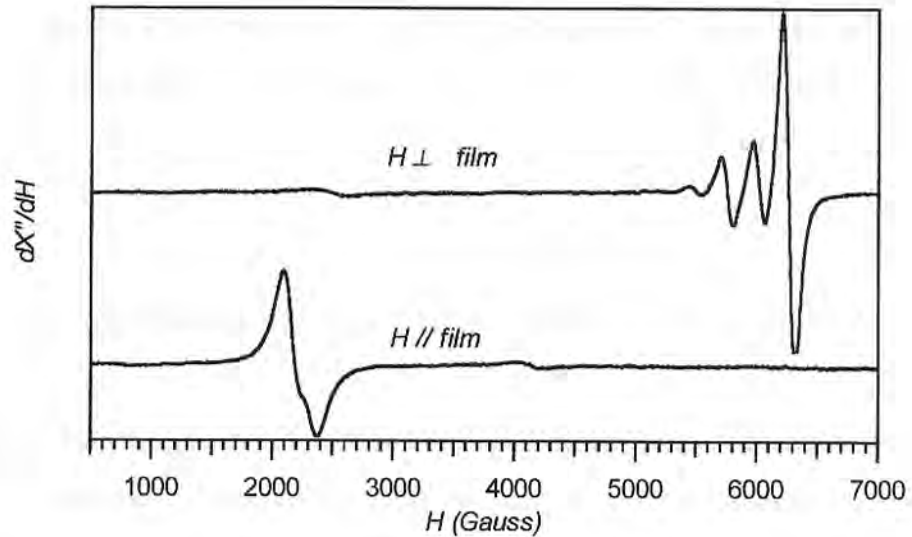


Figura 4.7 Espectros de resonancia de una película delgada de FeSi (770 Å). Se muestran los casos con H aplicado paralelo y perpendicular al plano de la película.

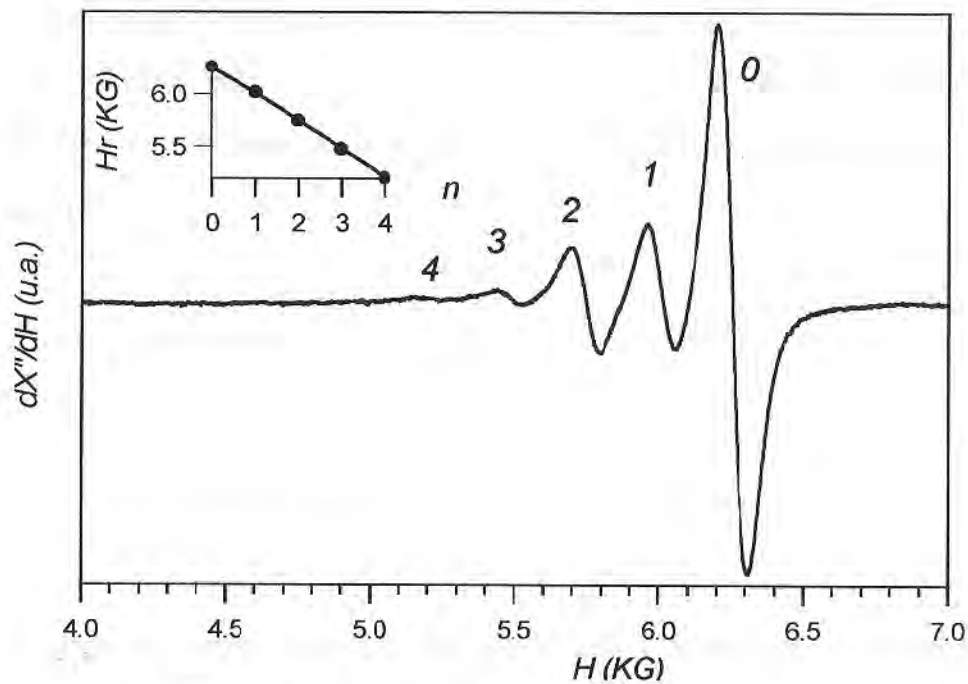


Figura 4.8 Detalle de figura anterior. En el gráfico interior se dibujan las posiciones de los campos de resonancia en función de los índices asignados a las ondas de spin [36].

En la figura (4.9) se muestra la dependencia angular del campo de resonancia y del ancho de línea del modo principal. Para ajustar la variación del campo de resonancia,  $H_r$ , con  $\theta_H$  se propuso la siguiente expresión para la densidad de energía libre\*,

$$F = -M_s H \sin\theta \sin\theta_H \cos(\phi - \phi_H) - M_s H \cos\theta \cos\theta_H + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta, \quad (4.4)$$

donde sólo se ha considerado la contribución de Zeeman (dos primeros términos) y forma (tercer término). En geometría OOP se varía  $\theta_H$ , y se mantiene  $\phi_H$  fijo. La posición de equilibrio en el ángulo azimutal,  $\phi$ , se obtiene analíticamente y resulta  $\phi_0 = \phi_H$ . Así la expresión de la densidad de energía libre se reduce a,

$$F = -M_s H \sin\theta \sin\theta_H - M_s H \cos\theta \cos\theta_H + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta. \quad (4.5)$$

\* La línea de resonancia es isotrópica en el plano de la película

Las soluciones analíticas a la condición de resonancia (ecuación de Smit y Beljers, ec. (2.14)) para los casos perpendicular ( $\theta_H = 0^\circ, H_r = H_\perp$ ) y paralelo ( $\theta_H = 90^\circ, H_r = H_\parallel$ ) al plano de la película para la energía libre dada en la ec. (4.5), están dadas por

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_\perp - 4\pi M_s, \quad (4.6a)$$

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_\parallel(H_\parallel + 4\pi M_s), \quad (4.6b)$$

El ajuste se realizó variando el parámetro  $M_s$  y fijando  $g=2.0$ , utilizando el programa Mathematica. En la figura (4.9) se presenta también el ajuste de la variación angular del campo de resonancia.

Cuando el espesor de la película de FeSi es más delgado no se observan todas las ondas de spin como en el caso presentado anteriormente. En la figura (4.10) se presentan algunos espectros para una película de FeSi más delgada ( $437\text{\AA}$ ). Hasta  $\theta_H = -23^\circ$  se observan dos líneas de resonancia. La segunda línea corresponde al primer modo de las ondas de spin. Si usamos la separación entre ellas cuando  $\theta_H = 0^\circ$ ,  $H_0 - H_1 = 739G$ , podemos deducir de la ecuación (4.3)  $t = 444\text{\AA}$ , que se corresponde muy bien con el espesor de la película ( $437\text{\AA}$ ).

En la figura (4.11) se tiene la dependencia angular de las dos líneas de resonancia observadas, sus respectivos anchos de línea y el ajuste del modo principal.

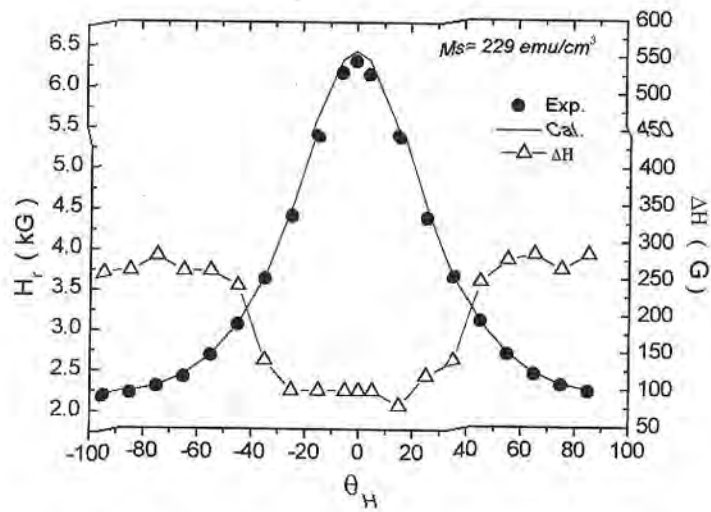


Figura 4.9 Variación angular OOP de los campos de resonancia experimentales (círculos oscuros) y calculados con  $M_s = 229 \text{ emu/cm}^3$  (línea sólida) de la película de FeSi ( $770 \text{ \AA}$ ). Además se presenta la variación angular de los respectivos anchos de línea (triángulos abiertos). En este último caso la línea es una guía para los ojos.

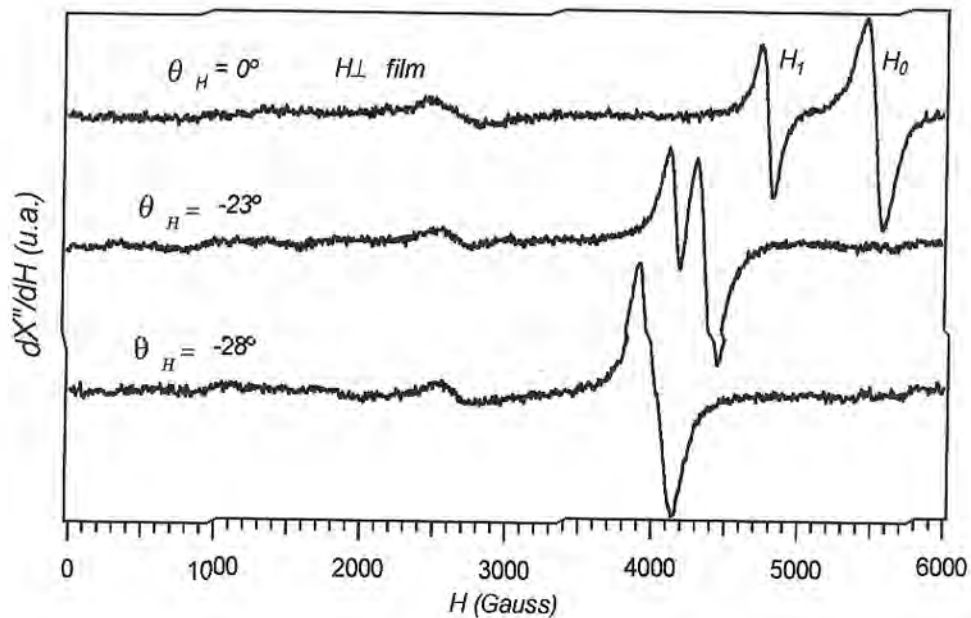


Figura 4.10 Espectros de resonancia de una película de FeSi ( $437 \text{ \AA}$ ). Se muestran los casos para algunos valores de  $\theta_H$ . La línea por  $H \sim 2500 \text{ G}$  proviene del porta muestras utilizado.

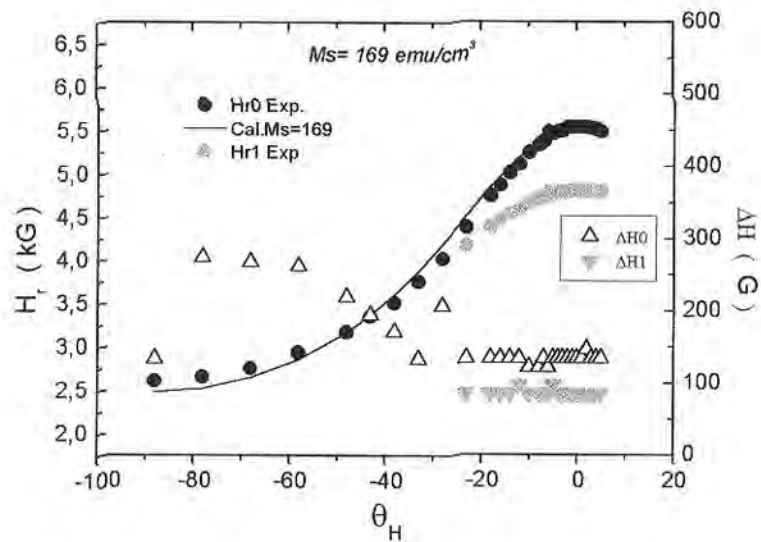


Figura 4.11 Variación OOP de los campos de resonancia,  $H_0$  (y su ajuste),  $H_1$  y sus respectivos anchos de línea,  $\Delta H$  (triángulos), de la película de FeSi (437Å).

#### 4.5.2 MAGNETIZACIÓN

Para obtener una mayor información acerca del comportamiento magnético de las películas de FeSi se realizaron medidas de magnetización en función temperatura y campo magnético.

En la figura (4.12) mostramos la dependencia en temperatura de la magnetización de una película de 437Å. Se observa que la magnetización crece cuando se disminuye la temperatura, como un ferromagneto, a diferencia del comportamiento reportado en el material masivo (Fig. 4.1).



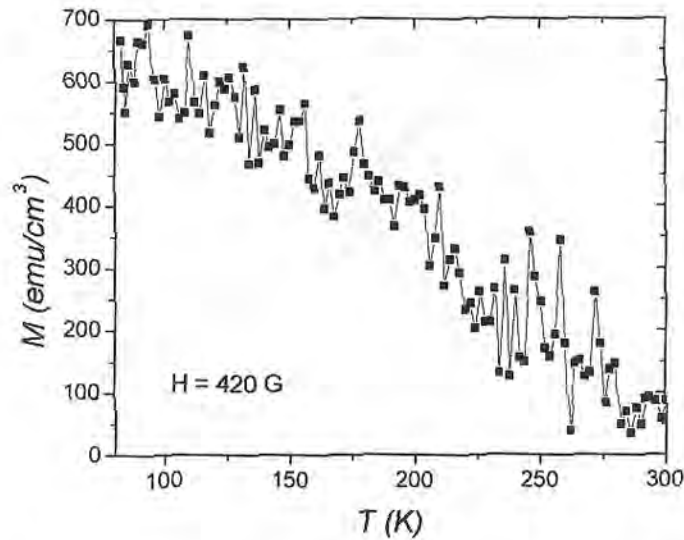


Figura 4.12 Curva  $M(T)$  de una película de FeSi (437Å).

Los ciclos  $M(H)$  fueron medidos con el campo aplicado en el plano de la muestra.

En la figura (4.13) se presenta un ciclo  $M(H)$  a temperatura ambiente de una película de FeSi de 2 500Å de espesor. Se observa que su campo coercitivo y remanencia:  $H_c \sim 0, M_r \sim 0$ .

En la figura (4.14) se muestran las curvas  $M(H)$ , de una película de 437Å de espesor, adquiridas a diferentes temperaturas. Se observa que la magnetización de saturación disminuye con el aumento de la temperatura y a temperaturas menores la muestra está saturada a campos  $H > 200\text{G}$ . De las curvas  $M(H)$  podemos obtener la susceptibilidad magnética,  $\chi = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ , para corroborar el comportamiento diferente al del material masivo. En efecto, la figura (4.15) nos muestra la susceptibilidad y el campo coercitivo y remanencia en función de la temperatura. Se usó  $\rho_{\text{FeSi}} = 6.1\text{g/cm}^3$  en la figura (4.15a). En la muestra medida la señal se hace muy pequeña a  $T$  ambiente por lo que experimentalmente se tuvo limitaciones.

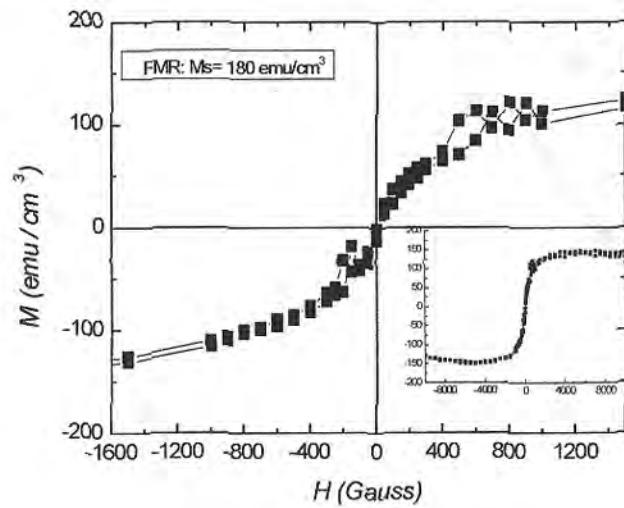


Figura 4.13 Curva  $M(H)$  a temperatura ambiente de una película de 2500Å de espesor. El campo aplicado paralelo a la muestra. En el recuadro se muestra el ciclo completo.

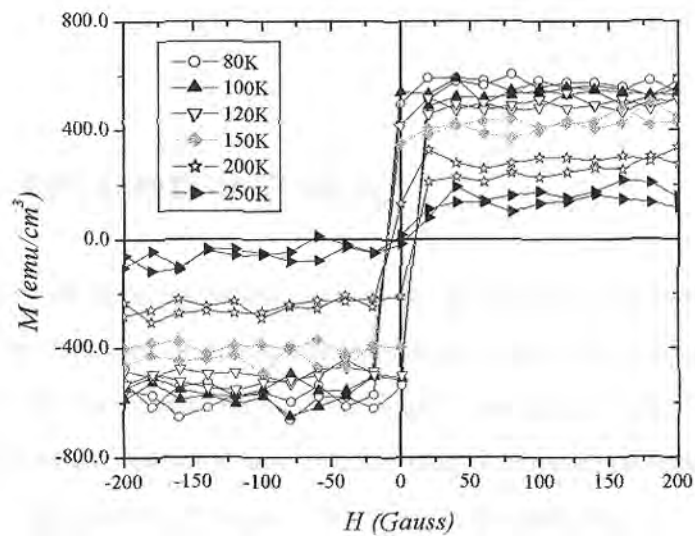


Figura 4.14 Curvas  $M(H)$  a diferentes temperaturas para una película de FeSi (437Å). Se observa que  $M_s$  disminuye con el aumento de la temperatura.

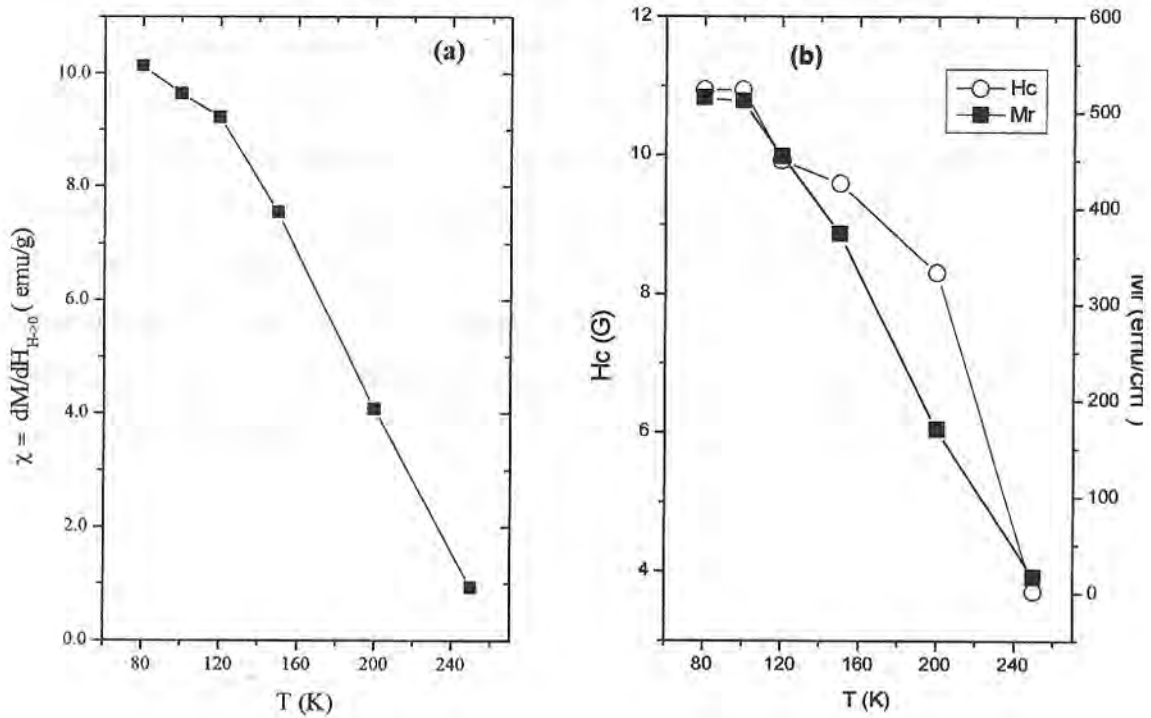


Figura (4.15) Dependencia en temperatura de la susceptibilidad (a), campo coercitivo y magnetización remanente (b) de una película de FeSi (437Å).

#### 4.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El análisis de la composición química de las muestras vía técnicas de superficie evidencia que estas poseen la estequiometría nominal del FeSi. Así, por *sputtering* con las condiciones de crecimiento utilizadas se logró una película libre de contaminantes. Se observó además que los sustratos tienen contaminantes en su superficie, por lo que es necesario un tratamiento previo al crecimiento de las películas.

De las mediciones de rayos X, observamos el pico más intenso del FeSi en la estructura B20 para el rango medido ( $2\theta \in [20^\circ, 100^\circ]$ ). Por lo que estas películas serían policristalinas, texturadas en la dirección (210).

Las mediciones de propiedades magnéticas muestran que las películas de FeSi se comportan como un ferromagneto, con  $M_s \sim 100 \text{ emu/cm}^3$  a temperatura ambiente, a diferencia del material masivo cuya susceptibilidad tiene un comportamiento anómalo en función de temperatura.

El espectro de FMR muestra la aparición de modos de resonancia correspondientes a ondas de spin. Estas líneas son observadas en películas delgadas, cuando pueden anclarse en sus bordes debido a óxidos en las superficies de las películas, inhomogeneidad de la magnetización, etc. En este caso podrían explicarse debido al cambio de  $M$  en las interfases por la existencia de oxígeno, como evidenció los espectros Auger, en las interfases FeSi/aire y FeSi/substrato. Para películas de espesor más delgado ( $437\text{\AA}$ ) se observa aún el primer modo de resonancia de ondas de spin. La dependencia del campo de resonancia de las ondas de spin observadas es lineal con el índice asociado.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se ha examinado las propiedades magnéticas de sistemas de películas delgadas de material ferromagnético crecidas sobre sustrato semiconductor. En particular se ha estudiado la interfase Fe/Si en películas simples que permitirá a futuro analizar estructuras más complejas. Una importante caracterización se realizó además sobre películas simples de FeSi crecidas también sobre Si.

Se han fabricado para este trabajo películas delgadas de Fe y FeSi por la técnica de *sputtering* dc. Las películas de Fe crecen texturadas en la dirección (110) según muestran los difractogramas de rayos X. Las películas de FeSi crecerían texturados en la dirección (210) con la estructura B20.

Mediante análisis de superficies se mostró que las películas simples de FeSi mantienen la estequiometría nominal del compuesto.

La caracterización de las interfases por técnicas de superficies muestran la interdifusión de Fe y Si debido a la alta reactividad entre esos elementos, indicando la existencia de una capa  $Fe_xSi_{1-x}$  de alrededor de 70Å en las interfases Fe/Si.

Se encuentra una reducción de la magnetización de saturación del Fe, en películas simples ( $\sim 1500$  emu/cm<sup>3</sup>), respecto a su valor en volumen (1710 emu/cm<sup>3</sup>) debido a la interdifusión en las interfases Fe/Si.

De las medidas magnéticas se tiene una anisotropía uniaxial en el plano de la muestra en las películas de Fe. Esta anisotropía sería inducida por la formación de terrazas en el sustrato las cuales se forman por el ataque químico realizado al sustrato.

Se encontró que las películas de FeSi no presentan la susceptibilidad magnética anómala como en el compuesto masivo.

Un trabajo para el futuro sería el estudio del tipo de acople entre las capas magnéticas de estructuras complejas como tricapas Fe/Si/Fe.

## APÉNDICE A ECUACIONES DE BLOCH: FORMAS DE LÍNEA

En este apéndice se presenta las ecuaciones de Bloch y la obtención de las formas de línea medidas experimentalmente en los experimentos de resonancia magnética.

Tanto la descripción clásica como cuántica de la dinámica de spines no interactuantes tienen en común un movimiento periódico de la magnetización en el sistema rotante. La magnetización, en equilibrio, es proporcional al campo magnético

$$M_0 = \chi_0 H_0. \quad (\text{A.0})$$

Donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad magnética estática y  $H_0$  es el campo magnético estático. Las ecuaciones de Bloch nos dicen como relaja la magnetización en presencia de un campo:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (\text{A.1b})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2}. \quad (\text{A.1.c})$$

$T_1$  se denomina tiempo de relajación longitudinal o de spin-red, y  $T_2$  tiempo de relajación transversal o de spin-spin.

Nos interesa la solución a las ecuaciones de Bloch para pequeños valores del campo alterno  $h_{rf}$  (microondas o radiofrecuencia), valores suficientemente bajos para evitar la saturación. Consideramos en el sistema de coordenadas rotante  $\omega = \omega_z$ , tomando  $h_{rf}$  a lo largo del eje  $x$  y denotando  $(H_0 + \omega/\gamma)$  por  $h_0$ . Entonces

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y h_{rf} + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (\text{A.2a})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = +\gamma M_y h_0 - \frac{M_x}{T_2}, \quad (\text{A.2b})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z h_{rf} - M_x h_0) - \frac{M_y}{T_2}. \quad (\text{A.2c})$$



Debido a que  $M_x$  y  $M_y$  deben anularse cuando  $h_f \rightarrow 0$ , notamos de la ecuación (A.2a) que en un estado de equilibrio  $M_z \approx M_0$ . Reemplazamos entonces  $M_z$  por  $M_0$  en la ecuación (A.2c). La solución se facilita si introducimos  $M_+ = M_x + iM_y$ . Sumando la ecuación (A.2b) más  $i$  veces la ecuación (A.2c), obtenemos

$$\frac{dM_+}{dt} = -\gamma M_+ \alpha + i\gamma M_0 h_f \quad (\text{A.3})$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{T_2} + i\gamma h_0 \quad (\text{A.4})$$

Entonces

$$M_+ = A e^{-\alpha t} + \frac{i\gamma M_0 h_f}{(1/T_2) + i\gamma h_0} \quad (\text{A.5})$$

Despreciamos el término transitorio y reemplazamos  $M_0 = \chi_0 H_0$ , ecuación (A.0), y sustituimos  $\omega/\gamma = H$ , tenemos

$$\begin{aligned} M_x &= \chi_0 H_0 \frac{(H - H_0)}{(H_0 - H)^2 + (1/\gamma T_2)^2} h_f \\ M_y &= \chi_0 H_0 \frac{(1/\gamma T_2)}{(H_0 - H)^2 + (1/\gamma T_2)^2} h_f \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

La ecuación (A.6) muestra que la magnetización es una constante en el sistema de referencia rotante, y entonces rota a la frecuencia  $\omega$  en el sistema de laboratorio. En un arreglo experimental típico observamos la magnetización estudiando la fem inducida en unas bobinas fijas en el laboratorio. Si las bobinas están orientadas con su eje a lo largo de la dirección X del laboratorio, podemos calcular la fem conociendo la componente dependiente del tiempo  $M_x$  de la magnetización.

Podemos relacionar la componente del laboratorio  $M_x$  con las componentes del sistema rotante  $M_x$  y  $M_y$ . Así

$$M_x = M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t \quad (\text{A.7})$$

Si escribimos el campo magnético como un campo lineal,

$$H_x = H_{x0} \cos \omega t, \quad 2h_{rf} = H_{x0}. \quad (\text{A.8})$$

Entonces podemos escribir

$$M_x(t) = [\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t] H_{x0}. \quad (\text{A.9})$$

Usando las ecuaciones (B.6) y (B.9) definimos las cantidades  $\chi'$  y  $\chi''$

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0 H_0}{2} \frac{(H - H_0)}{(H_0 - H)^2 + (1/\gamma T_2)^2} \\ \chi'' &= \frac{\chi_0 H_0}{2} \frac{(1/\gamma T_2)}{(H_0 - H)^2 + (1/\gamma T_2)^2} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

es conveniente considerar  $M_x(t)$  y  $H_x(t)$  como partes reales de funciones complejas. Entonces definimos la susceptibilidad compleja  $\chi$  como

$$\chi = \chi' + i\chi''. \quad (\text{A.11})$$

Cualquier resonancia es caracterizada por una susceptibilidad compleja expresando la relación lineal entre la magnetización y el campo aplicado.

Ordinariamente, si una bobina de inductancia  $L_0$  es llenada con un material de susceptibilidad  $\chi_0$ , la inductancia se incrementa a  $L_0 = (1 + 4\pi\chi_0)$ , ya que el flujo debido a la misma corriente se incrementa por el factor  $1 + 4\pi\chi_0$ . De manera similar la susceptibilidad compleja produce un cambio de flujo no sólo en magnitud sino también en fase. La inductancia a frecuencia  $\omega$  es modificada a la nueva inductancia  $L$ , dado por

$$L = L_0 [1 + 4\pi\chi(\omega)]. \quad (\text{A.12})$$

En la práctica, la muestra nunca llena todo el espacio y se debe introducir un "factor de llenado"  $q$  cuyo cálculo depende del conocimiento de la variación espacial del campo alterno. La ecuación (A.12) llega a ser

$$L = L_0 [1 + 4\pi q \chi(\omega)]. \quad (\text{A.12a})$$

Denotando  $R_0$  la resistencia de la bobina en ausencia de la muestra, la impedancia  $Z$  llega a ser

$$\begin{aligned} Z &= iL_0\omega(1 + 4\pi q\chi' - i4\pi q\chi'') + R_0 \\ Z &= iL_0\omega(1 + 4\pi q\chi') + L_0 4\pi q\chi'' + R_0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

La parte real de la susceptibilidad entonces cambia la inductancia, mientras que la parte imaginaria,  $\chi''$ , modifica la resistencia. El cambio fraccionario en resistencia  $\Delta R/R_0$  es

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0\omega}{R_0} 4\pi q\chi'' = 4\pi\chi''Q, \quad (\text{A.14})$$

donde se ha introducido el llamado factor de calidad  $Q$ , típicamente en un rangote 50 a 100 para bobinas de radiofrecuencia o de 1 000 a 10 000 para cavidades de microondas.

Asumiendo un campo magnético uniforme ocupando un volumen  $V$ , una corriente alterna de valor pico  $i_0$  produce un valor pico de energía magnética almacenada dada por

$$\frac{1}{2}L_0i_0^2 = \frac{1}{8\pi}H_{x_0}^2V. \quad (\text{A.15})$$

La potencia promedio disipada en el núcleo (muestra)  $\bar{P}$  es

$$\bar{P} = \frac{1}{2}i_0^2\Delta R = \frac{1}{2}i_0^2L_0\omega 4\pi\chi''. \quad (\text{A.16})$$

Que sustituyendo de la ecuación (B.15) resulta

$$\bar{P} = \frac{1}{2}\omega H_{x_0}^2\chi''V. \quad (\text{A.17})$$

Esta ecuación proporciona una simple conexión entre la potencia absorbida,  $\chi''$ , y la magnitud del campo magnético alterno. Más aún, la validez de la ecuación (A.17) no depende de las asunciones de las ecuaciones de Bloch.

Definiendo  $1/\gamma T_2 = \Delta H$  y reemplazando en (A.10) tenemos

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0 H_0}{2} \frac{(H - H_0)}{(H_0 - H)^2 + \Delta H^2} \\ \chi'' &= \frac{\chi_0 H_0}{2} \frac{\Delta H}{(H_0 - H)^2 + \Delta H^2} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Las funciones particulares  $\chi'$  y  $\chi''$ , las cuales son soluciones a las ecuaciones de Bloch, son frecuentemente encontradas. En la figura (A.1) se muestran las formas de línea de dichas funciones a las cuales se le aplica el término Lorentzianas.

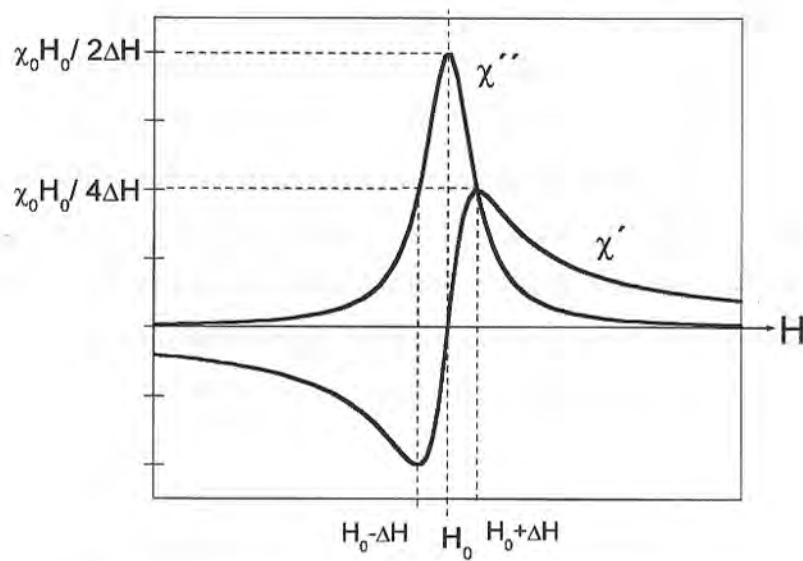


Figura (A.1).-  $\chi'$  y  $\chi''$  versus  $H$  obtenidos de las ecuaciones de Bloch .

## APÉNDICE B

### CONDICIÓN DE RESONANCIA FERROMAGNÉTICA ECUACIÓN DE SMITH y BELJERS

El presente apéndice obtendrá la ecuación de Smit y Beljers para la condición de resonancia ferromagnética y presentará como ejemplo el caso de películas delgadas.

La energía libre total de un sistema magnético se tratará como un ente clásico, lo cual implica que (1) no hay operadores cuánticos, (2) la magnetización representa un valor promedio termodinámico sobre un dominio dado y (3) el dominio es definido sobre una región la cual es mucho mayor que la llamada longitud de coherencia de intercambio. Típicamente dicha longitud de coherencia está en el orden de 50 a 100Å en ferromagnetos fuertes o ferrimagnetos. La magnetización también implica una magnetización neta en el caso de ferrimagnetos. Toda la fenomenología matemática desarrollada puede ser utilizada para predecir varios fenómenos de microonda una vez que la energía libre del sistema es expresada en términos de variables vectoriales clásicas.

#### Formulación de Smit y Beljers

La energía libre,  $F$ , puede ser expresada en términos de los cosenos directores de  $\mathbf{M}$  con respecto a los ejes  $x, y, z$ , por ejemplo,

$$F = F(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad (\text{B.1})$$

donde

$$\alpha_1 = \text{sen}\theta\text{cos}\phi, \quad \alpha_2 = \text{sen}\theta\text{sen}\phi \quad \text{y} \quad \alpha_3 = \text{cos}\theta.$$

Así,

$$F = F(\theta, \phi).$$

Si la dirección de la magnetización cambia con el tiempo, entonces  $F$  también debe cambiar con el tiempo. Asumiendo por simplicidad que las fluctuaciones o cambios son pequeños podemos escribir a cualquier tiempo que

$$\theta = \theta_0 + \Delta\theta \quad \text{y} \quad \phi = \phi_0 + \Delta\phi,$$

donde  $\theta_0$  y  $\phi_0$  son independientes del tiempo, mientras que  $\Delta\theta$  y  $\Delta\phi$  si dependen. Usando la serie de expansión de Taylor podemos determinar aproximadamente la dependencia con el tiempo de la energía libre

$$F = F_0 + \frac{\partial F}{\partial \theta} \Delta\theta + \frac{\partial F}{\partial \phi} \Delta\phi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} (\Delta\theta)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} (\Delta\phi)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \phi} \Delta\theta \Delta\phi + \dots$$

Todas las derivadas son evaluadas en equilibrio o en  $\theta_0$  y  $\phi_0$ . Asumimos que en equilibrio la energía libre está en un estado estable o ha alcanzado un valor mínimo o un máximo

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{\partial F}{\partial \phi} = 0. \quad (\text{B.2})$$

así, podemos escribir la energía libre como

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} (\Delta\theta)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \phi} \Delta\theta \Delta\phi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} (\Delta\phi)^2 + \dots$$

Traslademos ahora a la dependencia real en tiempo de  $\vec{M}$ . En coordenadas esféricas la ecuación de movimiento viene a ser

$$\begin{aligned} \frac{1}{\gamma} \frac{dm_\phi}{dt} &= M_0 h_\theta \\ \frac{1}{\gamma} \frac{dm_\theta}{dt} &= -M_0 h_\phi \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$h_\theta = -\frac{1}{M_0} \frac{\partial F}{\partial (\Delta\theta)} = -\frac{1}{M_0} (F_{\phi\theta} \Delta\phi + F_{\theta\theta} \Delta\theta)$$

y

$$h_\phi = -\frac{1}{M_0 \text{sen}\theta_0} \frac{\partial F}{\partial (\Delta\phi)} = -\frac{1}{M_0} (F_{\phi\phi} \Delta\phi + F_{\phi\theta} \Delta\theta).$$

$m_\phi$  y  $m_\theta$  son las dos componentes de la magnetización transversa a  $M_0$ . Esto significa que

$$m_\theta = M_0 \Delta\theta \quad \text{y} \quad m_\phi = M_0 \text{sen}\theta_0 \Delta\phi.$$

Asumimos soluciones de la forma  $e^{i\omega t}$  y combinando las ecuaciones (B.2) y (B.3), obtenemos



$$\begin{aligned} 0 &= F_{\theta\theta}\Delta\theta + (F_{\phi\theta} + M_0 \text{sen}\theta_0 i\omega/\gamma)\Delta\phi \\ 0 &= F_{\phi\phi}\Delta\phi + (F_{\theta\phi} - M_0 \text{sen}\theta_0 i\omega/\gamma)\Delta\theta \end{aligned}$$

Existen soluciones no triviales para  $\Delta\theta$  y  $\Delta\phi$ , si

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{F_{\theta\theta}F_{\phi\phi} - F_{\theta\phi}^2}{M^2 \text{sen}^2\theta_0}. \quad (\text{B.4})$$

Esta es la clásica condición para resonancia ferromagnética y fue derivada por Smit y Beljers en 1954.

### EJEMPLO

Se presenta la relación de dispersión obtenida de resolver numéricamente la ecuación (B.4) para el caso particular de una película delgada. En la figura (B.1) se presenta la geometría empleada considerando un eje fácil dentro del plano de la película cuando  $\phi_H = 90^\circ$  y  $\theta_H = 90^\circ$ .

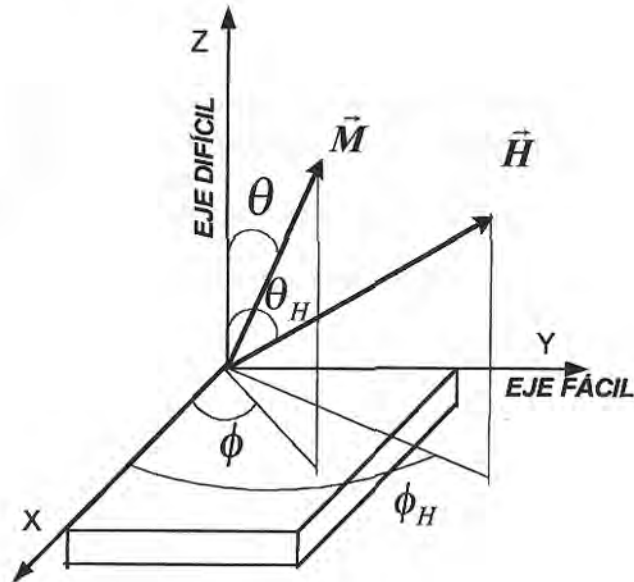


Figura B.1 Geometría empleada para describir las variaciones angulares.

Para la expresión de la energía libre consideraremos además del término de Zeeman, el de forma y asumiendo por ahora ninguna otra anisotropía, tenemos

$$F = -\vec{M} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2}(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2). \quad (\text{B.5})$$

Para películas delgadas tenemos las siguientes aproximaciones

$$N_z \approx 4\pi, \quad N_x = N_y \approx 0. \quad (\text{B.6})$$

Introducimos una anisotropía uniaxial en el plano de la película descrita por el parámetro  $H_A$ . Por ejemplo en variación IP (variando  $H$  dentro del plano de la película),  $\theta_H = 90^\circ$  y  $\phi_H$  se varía, resulta la siguiente expresión para la energía libre del sistema

$$F = -M_s H \sin\theta \cos(\phi - \phi_H) + 2\pi M_s^2 \cos^2\theta - \frac{1}{2} H_A M_s \sin^2\theta \sin^2\phi. \quad (\text{B.7})$$

Reemplazar en la ec. de Smit y Beljers las correspondientes derivadas, obteniéndose

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s} [(H \cos(\phi_H - \phi_0) - H_A \cos(2\phi_0))(4\pi M_s^2 + H M_s \cos(\phi_H - \phi_0) + H_A M_s \sin^2\phi_0)]. \quad (\text{B.8})$$

La ecuación (B.8) es la relación de dispersión que gobierna (Fig.B.2) los valores de campo de resonancia (variación IP) medidos a una frecuencia ( $\nu = 2\pi / \omega$ ) dada. Dicha relación se resuelve numéricamente.

Para los casos paralelo ( $\phi_H = 90^\circ, H_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\phi_H = 0, H_{\perp}$ ) encontramos soluciones analíticas a  $\phi_0$  y a la relación de dispersión, ec. (3.4).

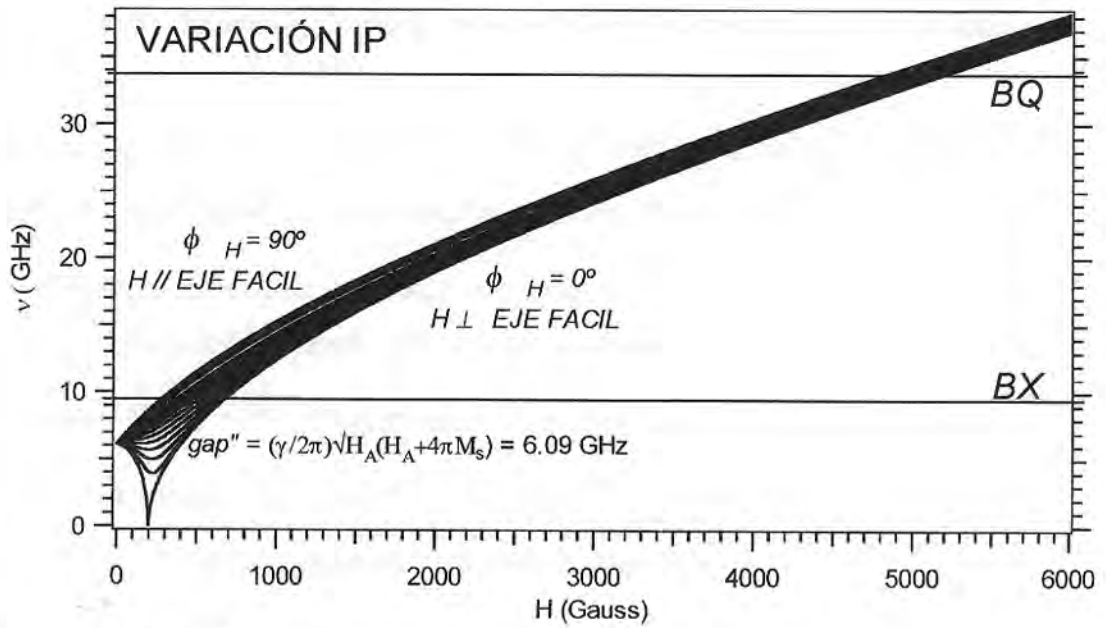


Figura B.2 Relación de dispersión (ec. B.8) en una variación dentro del plano de la película el cual tiene un eje fácil. Se presentan las relaciones para valores de  $\phi_H$  cada  $5^\circ$  desde  $0^\circ$  hasta  $60^\circ$  luego cada  $10^\circ$  hasta  $90^\circ$ . Se usó  $H_A = 200G$ ,  $M_s = 1710(emu/cm^3)$  y  $g = 2,09$ .

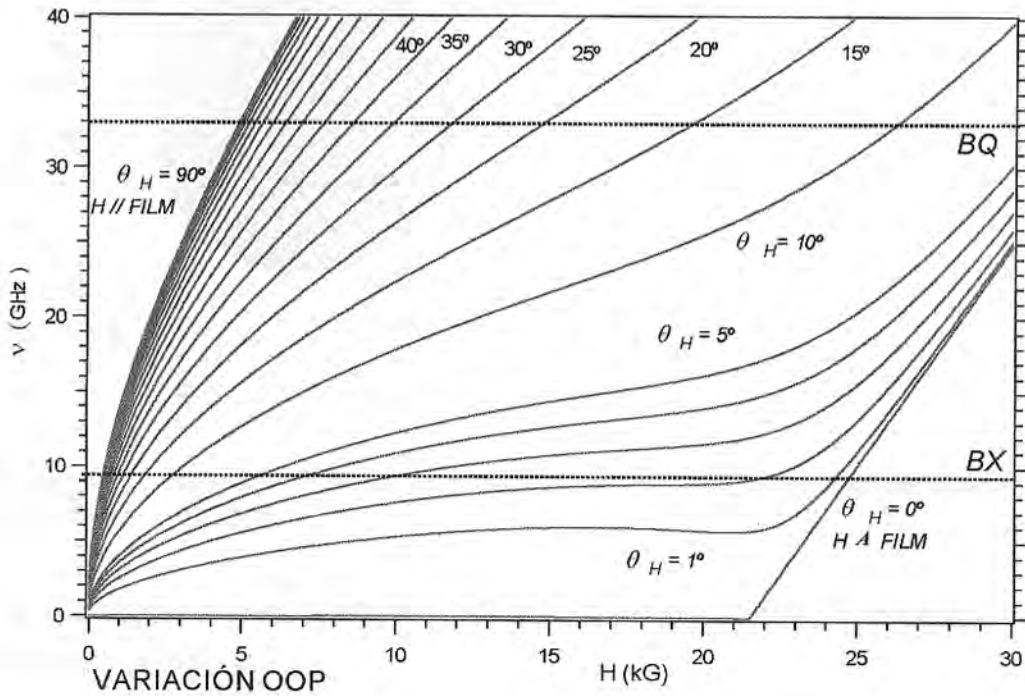


Figura B.3 Relación de dispersión para variación fuera del plano. Se usó  $H_A=0$ .

## APÉNDICE C

### ANISOTROPIA

En esta sección se presenta los casos de anisotropía magnética con simetría uniaxial y cúbica.

Consideremos un pequeño volumen  $\Delta V$  de muestra con magnetización uniforme  $\vec{M}$ . Nos interesaremos en la dependencia de la energía libre  $f_{AN}$  de  $\Delta V$  con la orientación de  $\vec{M}$ . Se supone que el módulo de la magnetización es  $|\vec{M}| = M_s$  a una temperatura fija. Bajo, estas condiciones, el estado del sistema es descrito por el vector unitario de magnetización  $\vec{m} = \vec{M} / M_s$ . Identificamos a  $\vec{m}$  por sus componentes cartesianas  $m_x, m_y, m_z$  o por sus ángulos polar,  $\theta$ , y azimutal,  $\phi$ . La densidad de la energía libre  $F(\vec{m}) = f_{AN}(\vec{m}) / \Delta V$  puede representarse graficando la superficie de  $F$

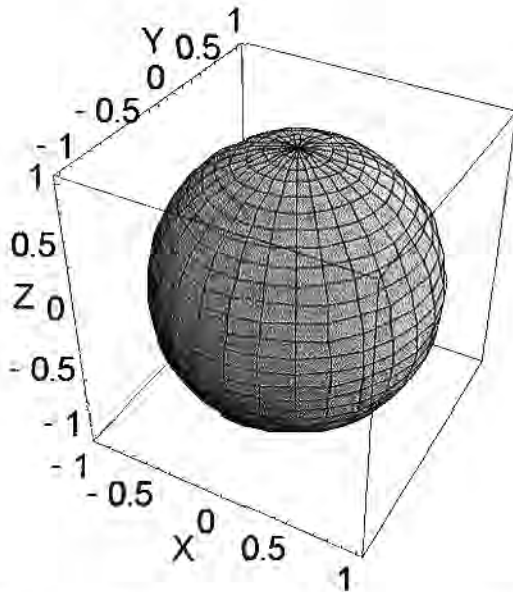


Figura C.1 Simetría esférica de la superficie de la densidad de energía libre debido a intercambio solamente.

En esta representación, la interacción isotrópica de intercambio da una esfera como se muestra en la figura (C.1).

La presencia de depresiones en la superficie de la energía mostraría las direcciones en el espacio que son energéticamente favorables. Estas direcciones son llamadas ejes fáciles

de magnetización, las que representan direcciones a lo largo de las cuales la magnetización tiende a estar naturalmente, para minimizar la energía libre del sistema.

### C.1 Anisotropía uniaxial

Consideremos el caso donde la energía anisotrópica posee una dirección privilegiada. Identificaremos esta dirección por el eje z. La energía anisotrópica es invariante con respecto a rotaciones alrededor del eje de anisotropía, y depende solamente de la orientación relativa de  $\vec{m}$  con respecto a este eje. Bajo estas condiciones, la energía anisotrópica es una función par de la componente de la magnetización a lo largo de z,  $m_z = \cos\theta$ . Es común usar  $m_x^2 + m_y^2 = 1 - m_z^2 = 1 - \cos^2\theta = \sin^2\theta$  en vez de  $\cos^2\theta$ , como la variable de expansión de la energía. Así la densidad de energía tendrá la expansión general

$$F_{AN}(\vec{m}) = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta + \dots \quad (C.1)$$

donde las constantes de anisotropías  $K_i$  tienen las dimensiones de energía por unidad de volumen. Limitémonos al caso donde se trunca la serie después del término de  $\sin^2\theta$ . Entonces  $F_{AN}(\vec{m})$  exhibe el comportamiento que se muestra en la Fig. (C.2) cuando  $K_1 > 0$  (a y b) y cuando  $K_1 < 0$  (c y d). Cuando  $K_1 > 0$ , tenemos dos mínimos de energía en  $\theta=0$  y  $\theta=\pi$ , esto es, cuando la magnetización cae a lo largo del eje de anisotropía en la dirección positiva o negativa. El eje de anisotropía es un eje fácil para  $\vec{m}$ , sin sentido preferencial, de acuerdo al hecho que  $F_{AN}(\vec{m})$  depende solamente de potencias pares de  $m_z$ . Este tipo de anisotropía es conocido como anisotropía de eje fácil. Contrariamente, cuando  $K_1 < 0$ , la energía es mínima para  $\theta=\pi/2$ , lo cual corresponde a  $\vec{m}$  ubicada en el plano xy. Esta situación es descrita por el término anisotropía de plano fácil. En este caso no hay más una orientación preferencial, sino una continua degeneración de orientaciones equivalentes en ese plano de la muestra.

Consideremos el caso cuando  $K_1 > 0$  y  $\vec{m}$  cae a lo largo del eje fácil. Tomemos la energía de este estado como el nivel de energía cero. Para pequeñas desviaciones del

vector de magnetización de la posición de equilibrio, la densidad de energía puede aproximarse, al segundo orden en  $\theta$ , como

$$\begin{aligned}
 F_{AN}(\vec{m}) &\cong K_1 \theta^2 \cong 2K_1 - 2K_1 \cos \theta \\
 &= 2K_1 - M_s \frac{2K_1}{M_s} \cos \theta = 2K_1 - \vec{M} \cdot \vec{H}_{AN}
 \end{aligned}
 \tag{C.2}$$

Siendo

$$H_{AN} = \frac{2K_1}{M_s}
 \tag{C.3}$$

un campo efectivo actuando a lo largo del eje fácil. Por lo que puede re-escribirse (C.1) con  $H_{AN}M_s/2$  en vez de  $K_1$ . Para una película resulta la constante de anisotropía  $-2\pi M_s^2$ , lo que da un plano fácil.

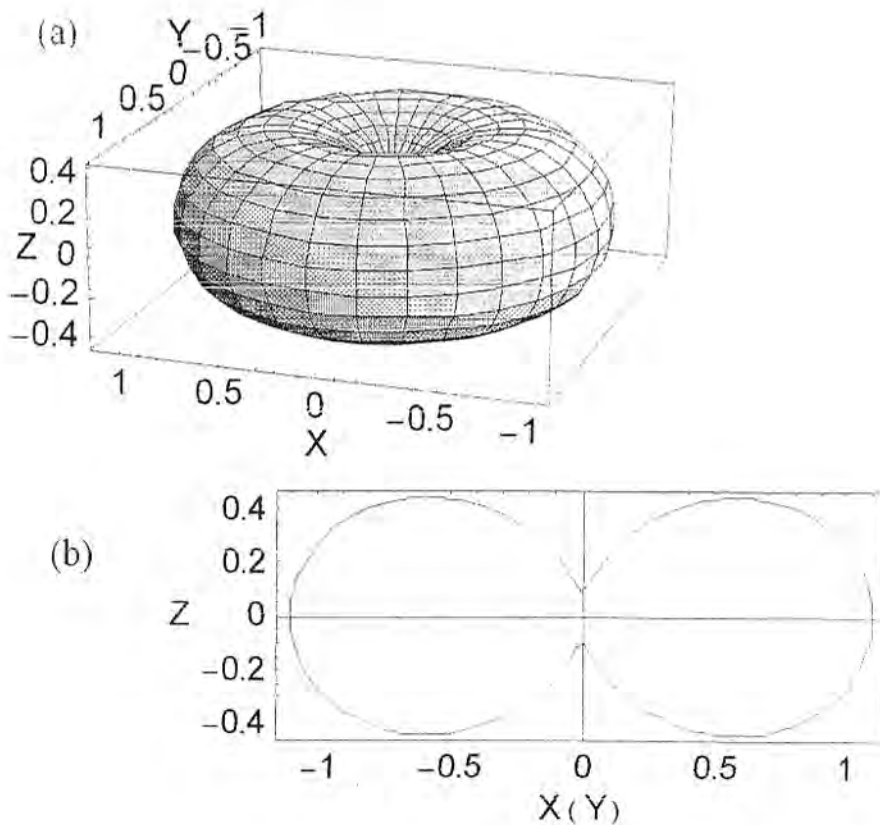


Figura C.2 Anisotropía uniaxial. (a)  $K_1 > 0$ . Superficie de la energía asociada con la ecuación (C.1), con  $K_0=0.1$ ,  $K_1=1$ ,  $K_2=K_3=0$ . (b) Corte vertical. El eje z es un eje fácil.



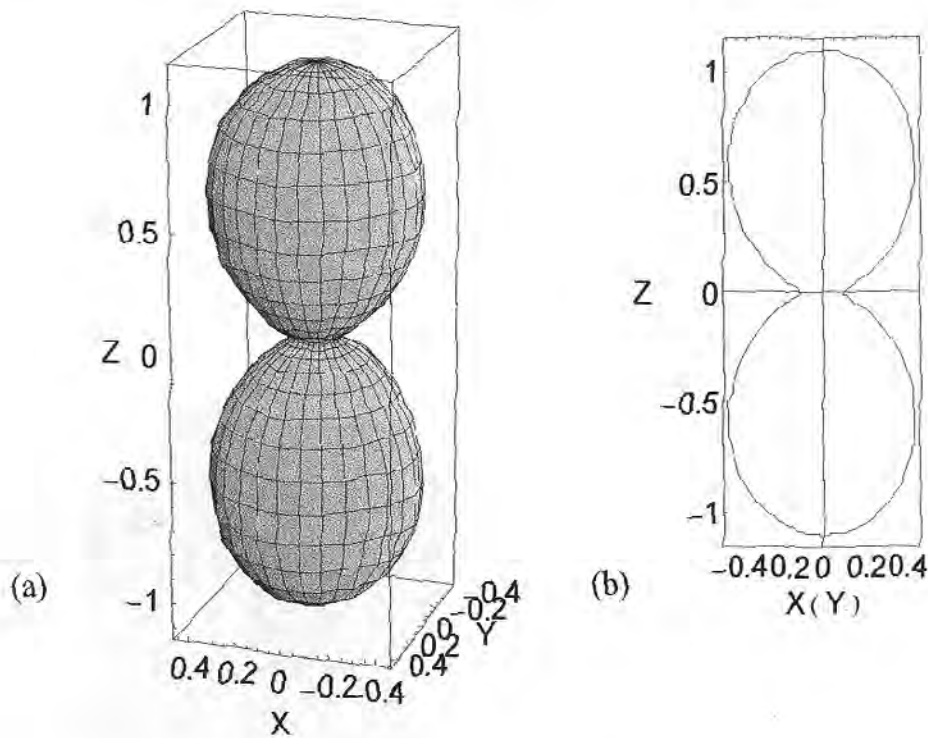


Figura C.3 Anisotropía uniaxial, con  $K_1 < 0$ . (a) Superficie de la energía con  $K_0 = 1.1$ ,  $K_1 = -1$ ,  $K_2 = K_3 = 0$ . (b) Corte vertical de la superficie de la energía. El plano  $xy$  es un plano de magnetización fácil.

## C.2 Anisotropía Cúbica

Consideremos ahora que la energía anisotrópica tiene una simetría cúbica. Éste es típicamente el caso de las anisotropías originadas del acoplamiento spin-red en cristales cúbicos. Esta simetría implica la existencia de tres direcciones privilegiadas equivalentes, las cuales tomaremos como los ejes  $x$ - $y$ - $z$ . Los ordenes más bajos de combinación de las componentes de  $\vec{m}$  consistentes con la simetría requerida son las combinaciones de cuarto orden  $m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2$  y una de sexto orden,  $m_x^2 m_y^2 m_z^2$ . La combinación también admisible,  $m_x^4 + m_y^4 + m_z^4$  es un caso particular de la primera propuesta. El desarrollo de la energía anisotrópica toma la forma,

$$F_{AN}(\vec{m}) = K_0 + K_1(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 \dots \quad (C.4)$$

La expresión equivalente en términos de coordenadas esféricas es

$$F_{AN} = K_0 + K_1 \left( \frac{\sin^2 \theta \sin^2 2\phi}{4} + \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta + K_2 \frac{\sin^2 2\phi}{16} \sin^2 2\theta + \dots \quad (C.5)$$

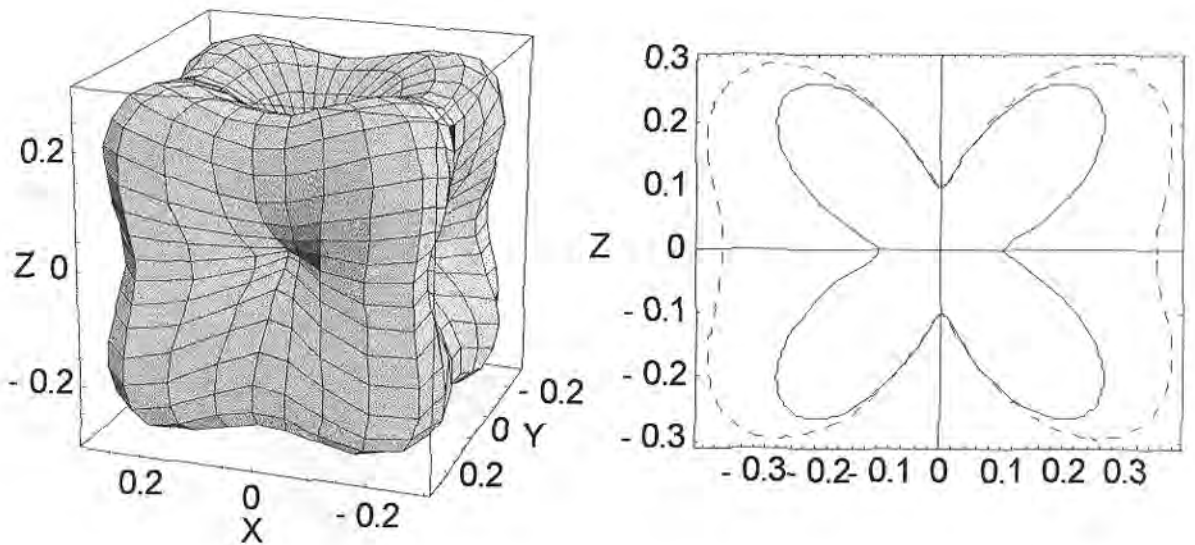


Figura C.4 Anisotropía cúbica con  $K_1 > 0$ . Izquierda: Superficie de la energía asociada con la ecuación (C.4), con  $K_0 = 0.1$ ,  $K_1 = 1$ ,  $K_2 = 0$ . Derecha: Corte vertical de la superficie de la energía a lo largo del plano (100), línea continua y plano (110) (línea a trazos). Direcciones  $\langle 100 \rangle$  son ejes de magnetización fácil.

El comportamiento de  $F_{AN}(\vec{m})$  es mostrado en la Fig. C.4 ( $K_1 > 0$ ) y Fig. (C.5) ( $K_1 < 0$ ), considerando hasta el término de cuarto orden ( $K_2 = 0$ ). Cuando  $K_1 > 0$ , hay seis mínimos equivalentes de energía cuando la magnetización cae a lo largo de los ejes  $x, y$ , o  $z$ . Los ejes fáciles son ejes  $\langle 100 \rangle$ . Las direcciones  $\langle 110 \rangle$  son puntos de silla, y las direcciones  $\langle 111 \rangle$  son máximos locales (ejes difíciles). Si uno considera el comportamiento de la energía para pequeñas desviaciones de los ejes fáciles, encuentra

que, como para el caso uniaxial, las propiedades de la energía puede resumirse por un campo de anisotropía  $H_{AN}$  de idéntica magnitud á la ecuación (C.3). Cuando  $K_1 < 0$  (Fig. C.5). El papel de las direcciones descritas antes es intercambiado. Se tiene ocho mínimos equivalentes en las direcciones  $\langle 111 \rangle$ . Las direcciones  $\langle 110 \rangle$  presentan puntos de silla, las direcciones  $\langle 100 \rangle$  son ejes difíciles, y el campo de anisotropía gobernando el comportamiento de la energía alrededor de los ejes fáciles está dado por:

$$H_{AN} = \frac{4 |K_1|}{3 M_s} \quad (C.6)$$

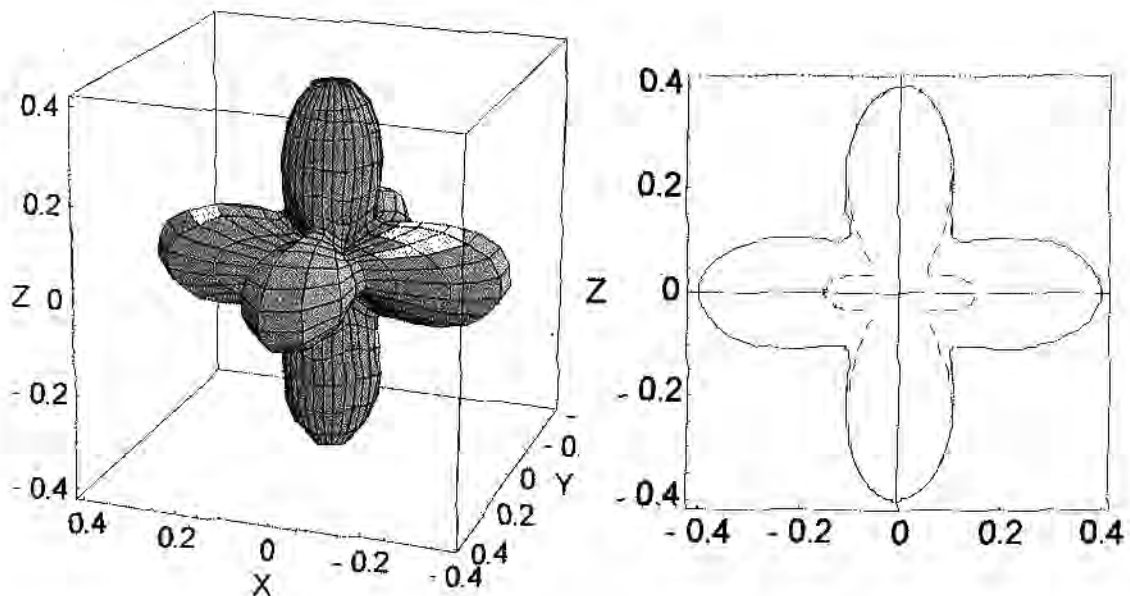


Figura C.5. Anisotropía cúbica con  $K_1 < 0$ . Izquierda: Superficie de la energía asociada con la ecuación (C.4), con  $K_0 = 0.4$ ,  $K_1 = -1$ ,  $K_2 = 0$ . Derecha: Corte vertical de la superficie de la energía a lo largo del plano (100), línea continua y plano (110) (línea a trazos). Direcciones  $\langle 111 \rangle$  son ejes de magnetización fácil.

### MECANISMOS DE ANISOTROPÍA

Hay varias causas que rompen la simetría rotacional de la interacción isotrópica de intercambio. El intercambio mismo puede contener correcciones anisotrópicas dependiendo de la simetría de la configuración de spines atómicos, y del acoplamiento de los spines atómicos a la red. Estos mecanismos son resumidos bajo el término anisotropía magnetocristalina. Por similares razones, la energía de un ferromagneto puede ser afectada por deformaciones elásticas del medio, lo cual da lugar a efectos de magnetostricción y tensión anisotrópica. En una escala completamente diferente, la energía magnetostática (resultado de interacciones dipolares) puede producir anisotropía si el cuerpo magnético no es de forma esférica. Finalmente, la anisotropía puede ser inducida por reordenamiento atómico, llevando el sistema a temperaturas suficientemente altas para inducir difusión atómica.

## REFERENCIAS

- [1] Zutic I., Fabian J. and das Sarma S., Rev. Mod. Phys. **76**,323(2004).
- [2] Kasuya, T., and A. Yanase, Rev. Mod. Phys. **40**(1968)
- [3] Nagaev, E. L., *Physics of Magnetic Semiconductors* (Mir, Moscow), 1983.
- [4] Busch, G., M. Campagna, P. Cotti, and H. Ch. Siegmann, Phys. Rev. Lett. **22**, 597(1969)
- [5] M. Julliere, Phys. Lett. **54A**, 225–226(1975).
- [06] de Groot R. A., F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024(1983). Pickett, W. E., and J. S. Moodera, Phys. Today **54** (5), 39(2001).
- [07] Soulen R. J., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, Science **282**, 85(1998).
- [08] Parker J. S., S. M. Watts, P. G. Ivanov, and P. Xiong, Phys. Rev. Lett. **88**, 196601(2002).
- [09] Park J.H., E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, Nature **392**, 794(1998).
- [10] Braden J. G., J. S. Parker, P. Xiong, S. H. Chun, and N. Samarth, Phys. Rev. Lett. **91**, 056602(2003)
- [11] Panguluri R. P., G. Tsoi, B. Nadgorny, S. H. Chun, N. Samarth, and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **68**, 201307(2003).
- [12] Hartman U., *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance* (Springer, Berlin) 2000.
- [13] Hirota E., H. Sakakima, and K. Inomata, *Giant Magneto-Resistance Devices* (Springer, Berlin) 2002.
- [14] Miyazaki T., and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231(1995)
- [15] Moodera J. S., L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273(1995).
- [16] Parkin S. S. P., K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 5828(1999).
- [17] Tehrani S., B. Engel, J. M. Slaughter, E. Chen, M. DeHerrera, M. Durlam, P. Naji, R. Whig, J. Janesky, and J. Calder, IEEE Trans. Magn. **36**, 2752(2000).

- [18] Tanaka M., and Y. Higo, Phys. Rev. Lett. **87**, 026602(2001).
- [19] Tanaka M., Semicond. Sci. Technol. **17**, 327(2002).
- [20] Solin S. A., T. Thio, D. R. Hines, and J. J. Heremans, Science **289**, 1530(2000).
- [21] Cheng Y. T., Y. L. Chen, W. J. Meng, and Y. Li, Phys. Rev. B **48**, 14 729 (1993);  
F. J. A. den Broeder and J. Kohlhelpp, Phys. Rev. Lett. **75**, 3026(1995).
- [22] Michel E. G., Appl. Surf. Sci. **117/118**, 294 (1997).
- [23] Smith J. and Beljers H. G., Phillips Res. Rep. **10** 113 (1955)
- [24] Lindner J. and K. Baberschke, J.Phys.: Condens. Matter **15** S465 (2003)
- [25] Edruff M., Y. Wang, V.H. Etgens, D.H. Mosca, J.-L. Murice, J.M. George, A. Fert  
and C. Bourgoignon, Phys. Rev. B **63**, 094428(2001).
- [26] Cheng Y.-T., Y.-L. Chen, M. M. Karmarkar and W.J. Meng  
Appl. Phys. Lett. **59**, 953 (1991).
- [27] Cougo Dos Santos M., J. Geshev, J.E. Schmidt, S.R. Texeira, and L.G. Pereira,  
Phys. Rev. B **61**, 1311(2000)
- [28] Høghøj P., I. Anderson, R. Siebrecht, W. Graf and K. Ben-Saidane, Phys.B  
**267**,355 (1999).
- [29] Jaccarino V., G. K.Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker, and S. Araj, Phys.  
Rev. **160**, 476 (1967).
- [30] Wolfe R., J. H. Wernick, and S. E. Haszko, Phys. Lett. **19**, 449 (1965).
- [31] Mattheiss L. F. and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **47**, 13114 (1993).
- [32] Castor Fu, M. P. C. M. Krijn, and S. Doniach, Phys. Rev. B **49**, 2219 (1994).
- [33] Schlesinger Z., Z. Fisk, H.-T. Zhang, M. B. Maple, J. F. Di Tusa, and G. Aeppli,  
Phys. Rev. Lett. **71**, 1748 (1993).
- [34] Takahashi Y. and T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 1451 (1979).
- [35] Von Känel H., K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, and H. Sirringhaus, PRB **45** 13  
807(1992).
- [36] Morrish A.H., *The Physical principles of magnetism*, (John Wiley & Sons) (1964).
- [37] Portis A. M., Appl. Phys. Lett. **2**, 69 (1963).
- [38] Phillips T.G., Phys. Lett. **17**, 11 (1965).
- [39] Butera A., J. N. Zhou and J. A. Barnard, Phys. Rev. B **60**, 12 270 (1999).