



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado

Fisikako Gradua / Grado en Física

Desarrollo de recubrimientos inteligentes de base de metales de transición

Egilea/Autor:

Begoña González Asensio

Zuzendaria/Director/a:

Galina Kurlyandskaya

Juan-Mari Collantes

Contenido

1	Introducción y objetivos.....	5
2	Fundamento teórico.....	7
2.1	Propiedades estructurales de sólidos	7
2.2	Magnetización en la materia.....	9
3	Métodos experimentales	10
3.1	Fabricación de las muestras	10
3.2	Caracterización estructural	12
3.2.1	Difracción de Rayos X en muestra policristalina	12
3.2.2	Microscopía de fluorescencia.....	13
3.3	Caracterización magnética	13
3.3.1	Técnica Kerr.....	13
4	Resultados obtenidos y discusión	15
4.1	Caracterización estructural	15
4.1.1	Identificación estructural policristalina.....	17
4.1.2	Simulación de la intensidad.....	19
4.1.3	Cálculo teórico.....	20
4.1.4	Tamaño de dominio coherente de difracción	23
4.1.5	Análisis de textura	23
4.1.6	Muestras con capa base.....	29
4.2	Caracterización magnética	39
5	Resultados y comentarios	41
6	Bibliografía	43
7	Anexo.....	44

Resumen

En este trabajo se han estudiado las propiedades estructurales y magnéticas de películas delgadas $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$. Las muestras han sido producidas mediante pulverización catódica a temperatura ambiente. Algunas de ellas han sido depositadas sobre el sustrato, con velocidades de deposición $dr = 56.2$ nm/min, 28 nm/min, 18.2 nm/min y 9.8 nm/min. Sin embargo, otras se han depositado sobre diferentes capas de base, concretamente Ti, Ta, Cr y Cu, todas ellas con $dr = 28$ nm/min.

En las muestras estudiadas con diferente velocidad de deposición, se observa un porcentaje mayor de fase texturada cuanto mayor es la velocidad. Por otro lado, en las muestras depositadas sobre diferentes capas de base se observan diferencias en la cristalinidad y en el nivel de texturización dependiendo del elemento que forma la base. Las capas base de Cr y Cu presentan resultados similares a la deposición directa sobre el sustrato. Por el contrario, una capa de Ti o Ta sobre el sustrato favorece la cristalinidad y texturización del permalloy.

En el estudio de las propiedades magnéticas de dichas muestras se han obtenido los ciclos de histéresis mediante la *técnica Kerr* (MOKE) en los ejes fácil y difícil, consiguiendo así los valores de campo coercitivo H_c y campo de anisotropía H_a . En las muestras depositadas directamente sobre el sustrato, a menor velocidad de deposición hay una tendencia a disminuir el campo coercitivo. Por otro lado, las muestras depositadas sobre diferentes capas de base también presentan diferencias entre ellas. Más concretamente, la muestra FeNi/Ti ha sido la que ha presentado un menor campo coercitivo y una anisotropía transversal bien definida. Mientras que las depositadas sobre cobre, cromo y directamente sobre el sustrato, tienen valores mayores de H_c y de H_a .

A través del estudio de las diversas propiedades en conjunto de cada muestra, se observa que mediante una capa base de Ti o Ta entre el permalloy y el sustrato, el comportamiento puede ser más adecuado para futuras aplicaciones.

Abstract

In this work, both structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$ thin films were studied. The samples were grown by sputtering deposition technique at room temperature. Some samples were grown on glass substrates with different deposition rates ($dr = 56.2$ nm/min, 28 nm/min, 18.2 nm/min and 9.8 nm/min). Alternatively, other samples were Ti, Ta, Cr and Cu-based, all of them with $dr = 28$ nm/min.

The study of samples with different deposition rates shows that, on the one hand, the increase of the deposition rate leads to an increase of the percentage of textured phase. On the other hand, the samples grown with thick buffer layers show differences depending on the element they are based on. No significant difference was observed for films deposited onto glass or onto Cr or Cu seed layer. However, there is a significant improvement in the crystallinity and texture of magnetic films deposited on Ti and Ta seed layers.

The samples of all series were characterized by in-plane magnetic hysteresis loops. They were recorded by means of the magneto-optical Kerr effect (MOKE), obtaining coercive (H_c) and anisotropy (H_a) fields. In samples grown on glass substrates the increase of the dr was accompanied by a decrease of H_c . Samples deposited onto different seed layers also presented differences. In particular, FeNi/Ti bilayer had a minimal coercivity and well-defined transverse anisotropy. By contrast, samples grown onto glass and Cr or Cu-based samples had bigger values of H_c and H_a .

In summary, thin Ti or Ta seed layer plays a very important role in the structure formation of FeNi films with good crystallinity and magnetic softness, with a better performance for future applications.

1 Introducción y objetivos

Las películas delgadas magnéticas son materiales cuya estructura se forma por deposición en forma de películas muy finas, cuyo espesor no llega a superar los micrómetros. El rápido avance en la obtención de estas estructuras ha sido debido a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas, cada vez de mayor calidad y menor tamaño. Estos materiales están destinados a dispositivos microondas, optoelectrónicos, etc, siendo algunas de sus múltiples aplicaciones directas: componentes electrónicos, pantallas electrónicas, recubrimientos ópticos y películas magnéticas para almacenar datos [1].

Son numerosas las técnicas de fabricación de películas delgadas, dependiendo de las características del material y de su aplicación específica. En general, hay que resaltar que el avance sin precedentes del conocimiento de estos materiales magnéticos no hubiese sido posible si no hubiera ido acompañado por un desarrollo espectacular de técnicas experimentales precisas, capaces de analizar el comportamiento de los nuevos materiales tanto a nivel magnético, como a nivel estructural. Entre dichas técnicas se encuentran los haces moleculares, la pulverización catódica o la ablación láser.

Una de las características más importantes de las muestras obtenidas mediante las técnicas citadas es la de encontrarse en condiciones extremas de estabilidad. Las muestras son nanoestructuradas, en el sentido de presentar una fluctuación de composición o propiedades con longitud de correlación del orden del nanómetro. Gracias a ello se consiguen estudiar las propiedades ópticas, de composición, morfológicas y de anisotropía de las películas magnéticas hoy en día [2].

Por otra parte, investigaciones anteriores han mostrado cómo los cambios en la estructura del material pueden influir de forma espectacular en sus propiedades magnéticas. Asimismo, las propiedades de las películas delgadas magnéticas y de otras estructuras de múltiples capas se pueden mejorar drásticamente a través de la deposición sobre el sustrato de una capa de base apropiada, influyendo en las propiedades magnéticas a través de un cambio en la estructura de la película delgada [3,4].

Objetivos del trabajo

Este trabajo tiene como objetivo estudiar las propiedades estructurales y magnéticas de diferentes películas delgadas anisótropas de permalloy. Algunas de las muestras a estudiar han sido depositadas con diferentes velocidades de deposición, y otras de ellas se han depositado sobre diferentes capas de base sobre el sustrato. Todas ellas han sido producidas mediante pulverización catódica. Se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Aprendizaje de las técnicas experimentales utilizadas.
- Interpretación de los resultados obtenidos.
- Familiarización con la metodología de investigación.
- Estudio de las propiedades estructurales de las muestras.
- Estudio de las propiedades magnéticas de las muestras.
- Preparación de un artículo para una revista científica.*

Para cumplir los objetivos, en primer lugar se han caracterizado estructuralmente las muestras de permalloy cuya diferencia es la velocidad de deposición en su producción. A continuación, se ha hecho un estudio textural que nos lleva al ordenamiento de los cristales que lo forman a menor escala. En segundo lugar se ha analizado el comportamiento de otras muestras de permalloy sobre cuyos sustratos ha sido depositada una capa de diferentes materiales. Así se observan las diferencias, y mejoras, que surgen al crecer los mismos compuestos sobre diferentes bases en dichas estructuras.

Por último, se han estudiado las propiedades magnéticas de dichas muestras. Para ello, se han obtenido los ciclos de histéresis en los ejes fácil y difícil. Mediante el análisis del campo coercitivo y el campo de anisotropía se investiga qué características de las estudiadas en las diferentes muestras son más adecuadas y con mayor aplicabilidad.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: En el *capítulo 2* se presenta el fundamento teórico en el que se resume la base teórica necesaria para la realización de los apartados siguientes. En el *capítulo 3* se describen los métodos experimentales llevados a cabo. En el *capítulo 4* se presentan los resultados obtenidos. En el *capítulo 5* se evalúan y comentan todas las conclusiones obtenidas durante el trabajo. Por último, se incluye la *bibliografía* y el *anexo* para la información adicional.

*Se ha realizado un artículo para la revista “*Material Letters*” (Portada visible en el *anexo*).
<http://www.journals.elsevier.com/materials-letters>.

2 Fundamento teórico

2.1 Propiedades estructurales de sólidos

Un concepto fundamental en la descripción de un sólido cristalino es la *Red de Bravais*, la cual especifica la disposición periódica de los puntos repetidos del cristal, independientemente de que dichos puntos sean átomos, moléculas, iones, etc. Cualquier fragmento de esta red que, por traslación en las tres direcciones del espacio, permita reproducir la red completa se denomina *celdilla unidad* (o *celdilla elemental*) [5]. Algunas de las estructuras cristalinas o redes con base más importantes se describen a continuación.

La estructura cúbica más básica es conocida como *estructura cúbica simple*. Añadiendo un punto al centro de cada cubo, se obtiene la *estructura cúbica centrada en el cuerpo* o *bcc*. Por otro lado, la *estructura cúbica centrada en las caras* o *fcc* se logra añadiendo un punto en el centro de cada cara. Otra estructura de la misma importancia es la *estructura hexagonal simple*, obtenida mediante el apilamiento de dos redes triangulares bidimensionales directamente una encima de la otra. Subyacente a ella está la *estructura hexagonal compacta* (*hcp*), la cual se puede ver como dos redes hexagonales simples interpenetrantes desplazadas de forma que los puntos de uno están justo en el centro de los triángulos de la otra. Las diferentes estructuras vienen representadas en la *Figura 2.1*.

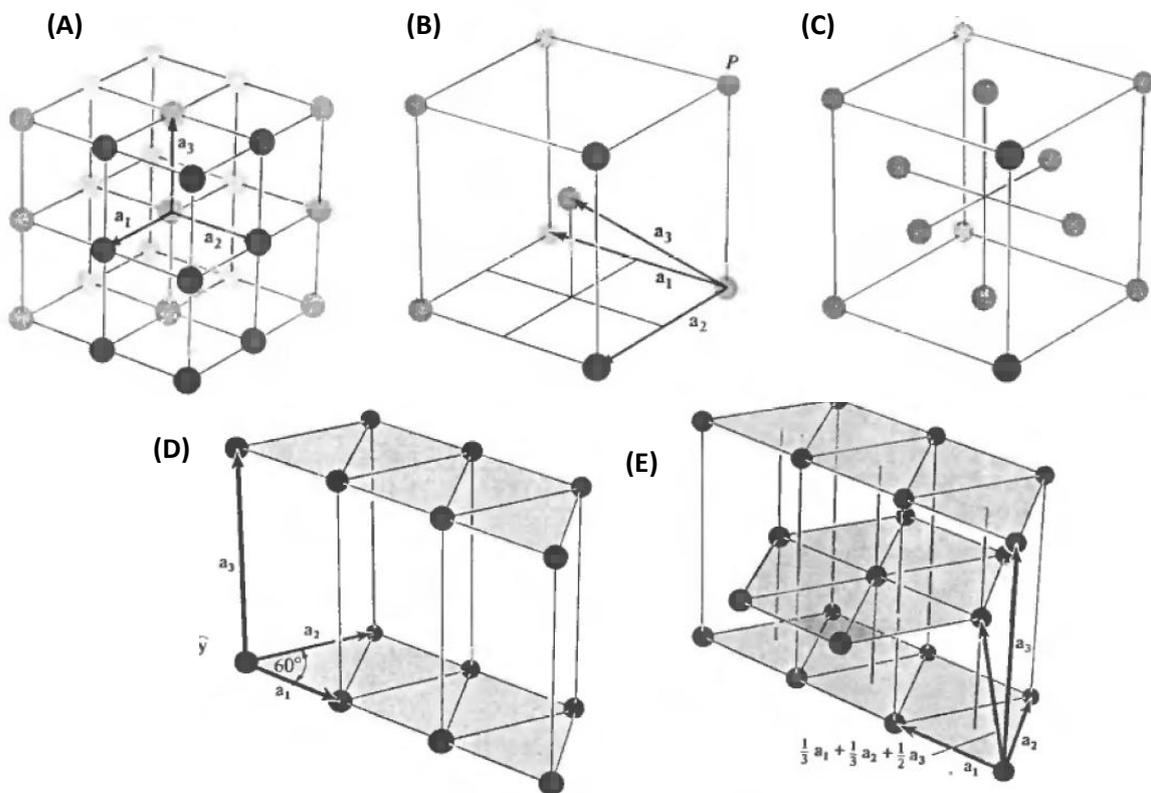


Figura 2.1. A) Estructura cúbica simple. B) Estructura cúbica centrada en el cuerpo. C) Estructura cúbica centrada en las caras. D) Estructura hexagonal simple. E) Estructura hexagonal compacta. Figura adaptada de la referencia [5].

En un cristal, la existencia de simetría traslacional a nivel microscópico se traduce macroscópicamente en una serie de características geométricas, llamadas racionales, tales como la existencia de caras planas. Es posible obtener ciertas relaciones geométricas entre las caras externas de los cristales y sus aristas, las cuales se engloban dentro de una ley conocida con el nombre de *ley de índices racionales*. Dada una red de traslaciones bien definida por tres vectores básicos **a**, **b**, **c**, se puede describir un plano racional que corta las tres líneas definidas por los tres vectores básicos en los puntos (A,0,0), (0,B,0) y (0,0,C), mediante los índices de Miller (*h k l*), siendo $h \equiv BC$, $k \equiv AC$ y $l \equiv AB$, todos enteros [6].

Además de poseer simetría traslacional, la estructura de un cristal puede superponerse bajo la acción de otros movimientos, tanto directos (giros, helicoidales) como inversos (reflexiones, reflexiones sesgadas, inversiones y rotoinversiones), de manera que todos los movimientos que superponen el diseño forman un grupo: el grupo cristalográfico que gobierna la formación del diseño. Existen 230 grupos espaciales que describen la simetría de la estructura atómica de los cristales, conocidos como *Grupos espaciales cristalográficos*.

Experimentalmente podemos calcular las características de una red de traslaciones (simetría y celda unidad) a partir de las posiciones de los máximos en la imagen de difracción. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones. En algunas de esas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero *n* de longitudes de onda; es decir, si se cumple la *Ley de Bragg* [7].

Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva. Por el contrario, en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. Analizando aquellas direcciones en las que se producen máximos de difracción, podremos obtener toda la información: la red de traslaciones determina la posición de los máximos, mientras que la forma de los orificios o motivo estructural determina la intensidad de dichos máximos.

Los diagramas de difracción permiten la estimación del tamaño de dominio coherente de difracción, mediante la *fórmula de Scherrer*. Para ello, se extrae información de la anchura a media altura de los máximos de difracción. El valor de la anchura a media altura de los máximos de difracción es debido a dos razones: el aporte instrumental y la cristalinidad. Ésta última incluye *size* (tamaño del cristal) y *strain* (dislocaciones, efectos planares, inhomogeneidades, dominios antifase, etc). La *fórmula de Scherrer* aparece descrita en la *Ecuación 2.1*, donde τ es el tamaño del cristal, *K* la función de forma (empírico), λ la longitud de onda del haz, β la anchura media–altura (rad), $\beta_{Instrumental}$ la aportación instrumental a la anchura media – altura (rad), y finalmente θ la posición angular del máximo. *K* es un valor totalmente empírico. Dependiendo de la simetría, *K* adopta valor unidad para simetría esférica, 0.9 para equidimensionales, 0.8 para paralelepípedos, y 0.7 para simetrías aciculares.

$$\tau = \frac{K \lambda}{(\beta - \beta_{Instrumental}) \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

2.2 Magnetización en la materia

La imanación de un material \vec{M} se define como el momento magnético por unidad de volumen. Los materiales magnéticos que presentan una componente neta de momento magnético se denominan materiales ferromagnéticos. Las representaciones de \vec{M} en función del campo magnético \vec{H} se definen como curvas de magnetización. El comportamiento de dichas curvas en los materiales ferromagnéticos es no-lineal, apareciendo dos fenómenos: saturación e histéresis. La saturación se produce cuando para valores grandes de \vec{H} la magnetización \vec{M} adopta un valor constante, denominado \vec{M}_s . Por otro lado, una vez alcanza el valor de saturación, si se disminuye el valor de \vec{H} , la imanación no decrecerá del mismo modo, a lo cual se le denomina *ciclo de histéresis* o *irreversibilidad* (Figura 2.2) [8-10].

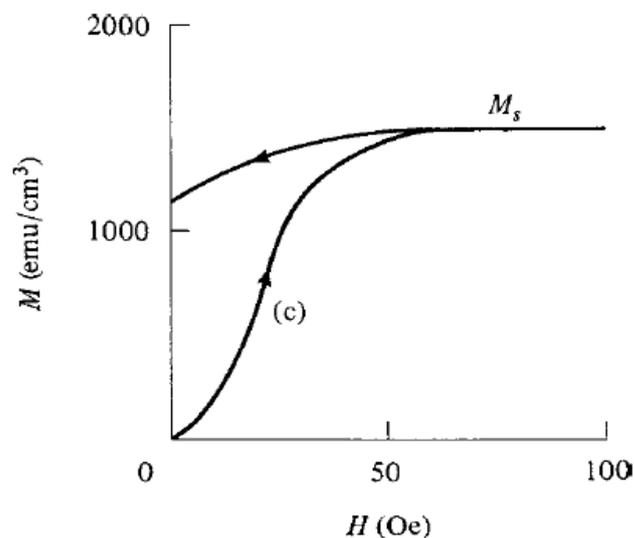


Figura 2.2: Típica curva de magnetización de un material ferromagnético, donde M_s representa la magnetización de saturación. Figura adaptada de la referencia [10].

Un factor que puede afectar fuertemente a la curva de magnetización es la *anisotropía magnética*. Tenemos anisotropía magnética cuando las propiedades magnéticas dependen de la dirección en la cual se están midiendo. La dirección de magnetización fácil (*eje fácil*) de un cristal es la dirección de la magnetización espontánea en el estado desmagnetizado. La diferencia de energías entre las orientaciones mide el valor de la anisotropía ya que indica la energía que debemos suplir con un campo magnético aplicado para girar la imanación desde su eje fácil, longitudinal, hasta la dirección transversal (también conocida como *eje difícil*). En la *Figura 2.3* se muestra cómo mediante la representación del ciclo de histéresis se obtiene el campo coercitivo y el campo de anisotropía examinando el eje fácil y el eje difícil, respectivamente.

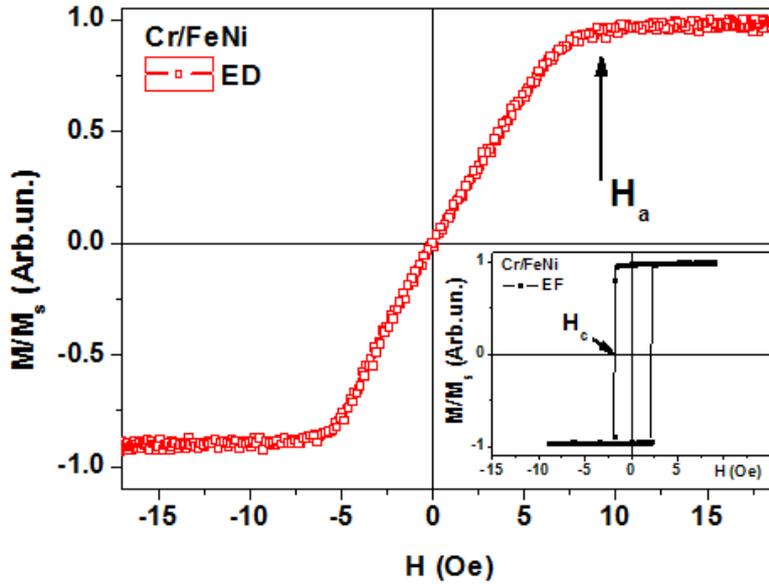


Figura 2.3: Representación del eje difícil de una muestra (rojo), e indicación del campo de anisotropía H_a . Por otro lado, en negro se muestra representado el ciclo de histéresis del eje fácil para la misma muestra y campo coercitivo H_c .

3 Métodos experimentales

3.1 Fabricación de las muestras

Las muestras estudiadas durante el trabajo son películas delgadas de permalloy. Todas ellas fueron preparadas por pulverización catódica, utilizando para ello el instrumento *Pfeiffer vacuum classic 500* (Figura 3.1.A). Principalmente está compuesto por tres elementos: portamuestras, *shutter*, y magnetones, los cuales se indican en la Figura 3.1.B.

La deposición por pulverización catódica es un proceso simple por el cual se consigue la deposición de un material de forma prácticamente uniforme sobre una superficie. La técnica consiste en el bombardeo de un blanco (ejemplo de un blanco en la Figura 3.2.A), hecho del material que se va a depositar, con iones de gas inerte de alta energía, en nuestro caso Ar^+ . Un cierto número de átomos del objetivo son expulsados debido a la transferencia de energía entre los iones Ar^+ y la superficie del blanco. Estos átomos extraídos se mueven a través de la cámara de deposición para acabar depositándose sobre el sustrato, para formar finalmente una película delgada, tal como viene indicado en la Figura 3.2.B [11].

Los iones Ar^+ provienen de un plasma que se genera por el alto voltaje establecido entre el ánodo y el blanco, el cual actúa como cátodo. La velocidad de deposición aumenta en gran medida incrementando la densidad del plasma en la región cerca del sustrato. Esto se logra en el llamado magnetrón de pulverización catódica, por el campo magnético generado por un conjunto de imanes situado bajo el sustrato. Por otro lado, también aumenta la velocidad de

deposición incrementando la tensión eléctrica del electrodo, o disminuyendo la distancia entre blanco y sustrato.

Cuando se tiene un blanco con más de un componente, la composición inicial del blanco no es obligatoriamente equivalente a la final del sustrato. Esto es debido a que, al ser diferentes átomos, la velocidad de salida tras el bombardeo de iones de argón será diferente, acabando así en una mayor proporción en el sustrato aquél que tenga mayor velocidad. Por último, para conseguir que el material tenga una anisotropía magnética, en el departamento fue ideado un porta-muestras con imanación permanente de campo magnético unidireccional, para conseguir una anisotropía magnética unidireccional en la muestra final, *Figura 3.2.C*.

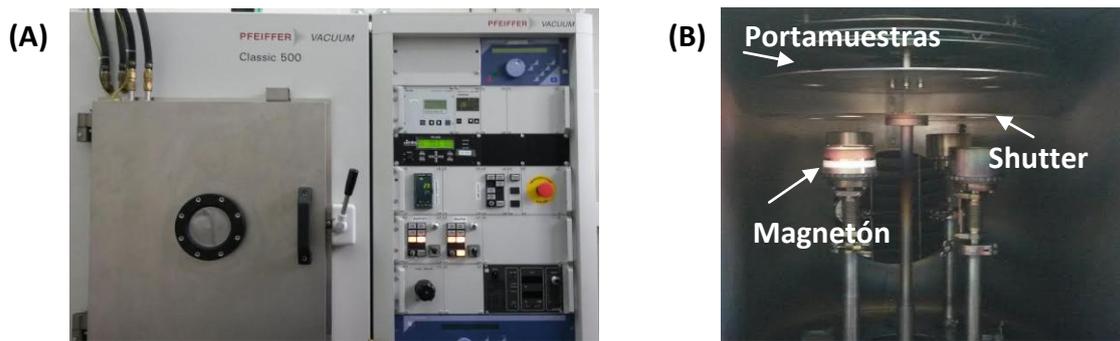


Figura 3.1: A) Instrumento *Pfeiffer vacuum classic 500*, utilizado para la preparación de las muestras. B) Interior de la cámara.

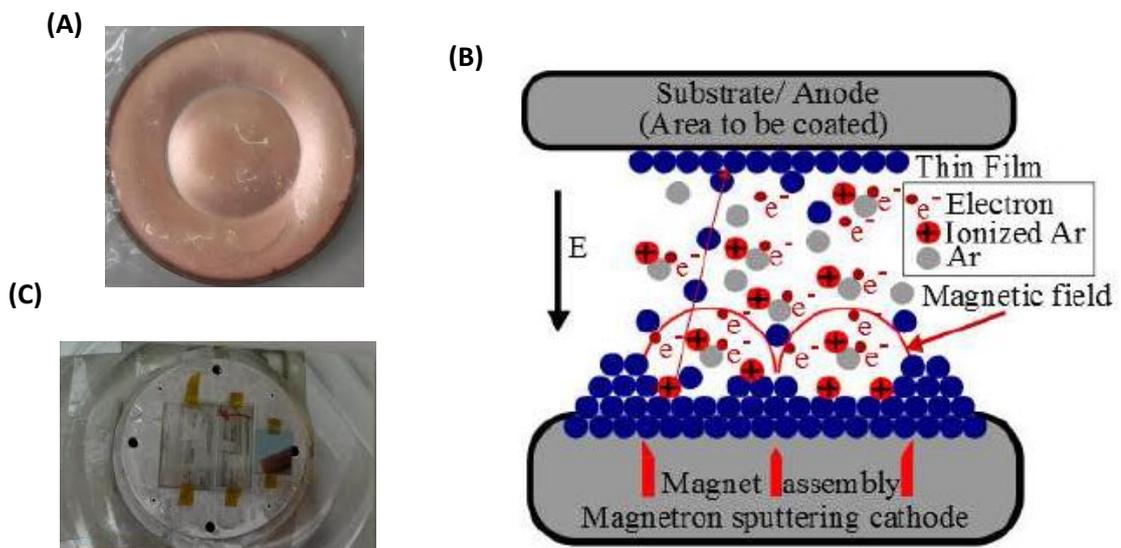


Figura 3.2: A) blanco que contiene el material con el que se quiere realizar la muestra. B) Proceso de pulverización catódica. Figura adaptada de la referencia [11]. C) Porta-muestras imanado.

3.2 Caracterización estructural

3.2.1 Difracción de Rayos X en muestra policristalina

La cristalografía de rayos X es una herramienta utilizada, entre otras muchas aplicaciones, para la identificación de fases, determinación de diagramas de fase, determinación de estructuras cristalinas, estudio de texturas, y difracción de Rayos X a temperatura variable.

Mediante la herramienta *PANalytical X'pert HighScore* (Figura 3.3.A), se puede realizar la identificación estructural de los máximos de difracción, conociendo así el código de referencia del compuesto, datos estructurales y más información teórica sobre la muestra analizada.

Por otro lado, el análisis de textura trata de identificar el ordenamiento de los cristales, es decir, ver si hay direcciones preferentes. Para ello, se utiliza el instrumento *D8 DISCOVER* (Figura 3.3.B), el cual contiene una *Cuna de Euler*, que permite obtener la intensidad de los diferentes máximos observados para distintos ángulos ψ (ψ) y ϕ (ϕ). Emplea una longitud de onda de 2.291 Å, correspondiente al cromo.

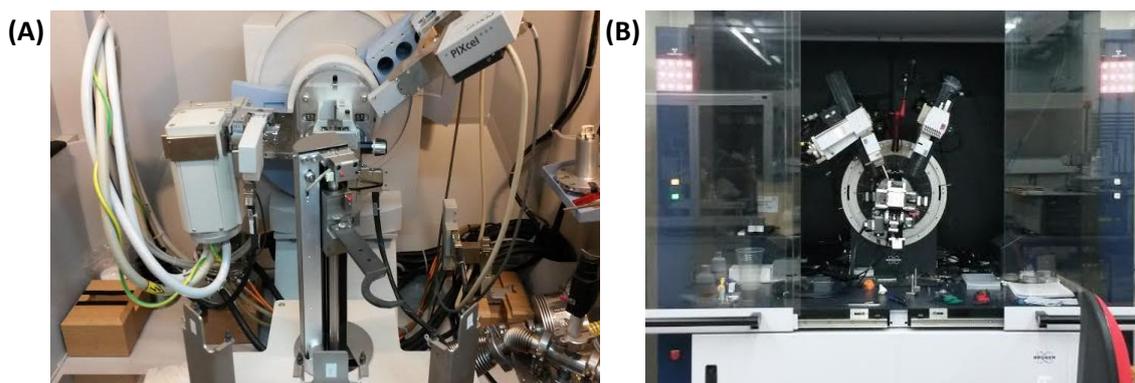


Figura 3.3 A) Difractómetro *X'pert Pro*. B) Instrumento *D8 Discover*, en cuyo interior se encuentra la *Cuna de Euler*.

Para realizar el análisis textural, en primer lugar se ha de realizar una medida para ver la posición angular de los máximos. Una vez ajustados los valores en los que se sitúan, se procede a comenzar la medida. Después, se integra toda la intensidad reflejada, para cada máximo, y se representa la intensidad como un punto. A más intenso el color del punto, más intenso habrá sido el máximo. Para cada (h k l) se realizan una serie de medidas variando la posición angular, tal y como muestra la *Figura 3.4*. A mayor intensidad reflejada, mayor habrá sido la cantidad de planos difractando, por lo que habrá orientación preferente.

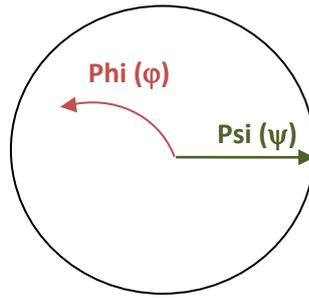


Figura 3.4: Barrido angular realizado para cada $(h k l)$.

A la hora de representar las figuras de polos, y ver qué textura muestran, se asocia en el programa un $h k l$ con el ángulo para toda reflexión. Se establece qué simetría tiene el cristal y se procede a hacer una simulación de la textura por componentes. Es importante tener en cuenta que la simetría del cristal es diferente a la simetría de la muestra. Por ejemplo, si la simetría del cristal es cúbica, la simetría de la muestra se refiere al ordenamiento del cristal, es decir, al ordenamiento de los “cubos”. De esta forma se intenta obtener un modelo que simule la figura de polos experimental obtenida. Para realizar la simulación textural, se seleccionan componentes donde se observa mayor intensidad, y se intenta ajustar la posición, teniendo en cuenta las figuras de todos los máximos para cada muestra, para finalmente, ciclar las componentes.

3.2.2 Microscopía de fluorescencia

El instrumento *Fischercope X-ray*, permite realizar mediante microfluorescencia un análisis composicional de las muestras. De una forma muy rápida y sencilla, da a conocer los porcentajes de elementos de componen la muestra problema.

3.3 Caracterización magnética

3.3.1 Técnica Kerr

Cuando la radiación electromagnética atraviesa un material imanado sus características de polarización se modifican. Estas modificaciones reciben el nombre de fenómenos magneto-ópticos. Los dos efectos más importantes son los denominados *Kerr* y *Faraday*. Ambos se refieren al giro que experimenta el plano de polarización de una radiación plano-polarizada al atravesar una muestra magnética imanada. En este trabajo estudio trabajaremos con el *efecto Kerr*, el cual analiza el giro resultante en la radiación reflejada; ya que si el medio no es transparente, dicho efecto solo puede ser observado mediante la reflexión de la superficie magnética.

En el equipo empleado para hacer las medidas, un laser emite luz de una longitud de onda de aproximadamente 650 nm, linealmente polarizada al 80%. Tras traspasar un polarizador lineal y una lente convergente, la reflexión a través del material es recogida en un fotodiodo, orientado a 90° del campo magnético incidente. Así se consigue bloquear la componente no magnética, para que la intensidad recogida en el fotodiodo sea proporcional a la magnetización de la superficie del material. El campo magnético se genera mediante bobinas de Helmholtz, obteniendo un campo magnético horizontal, prácticamente homogéneo [12]. La Figura 3.5 muestra los componentes del instrumento.

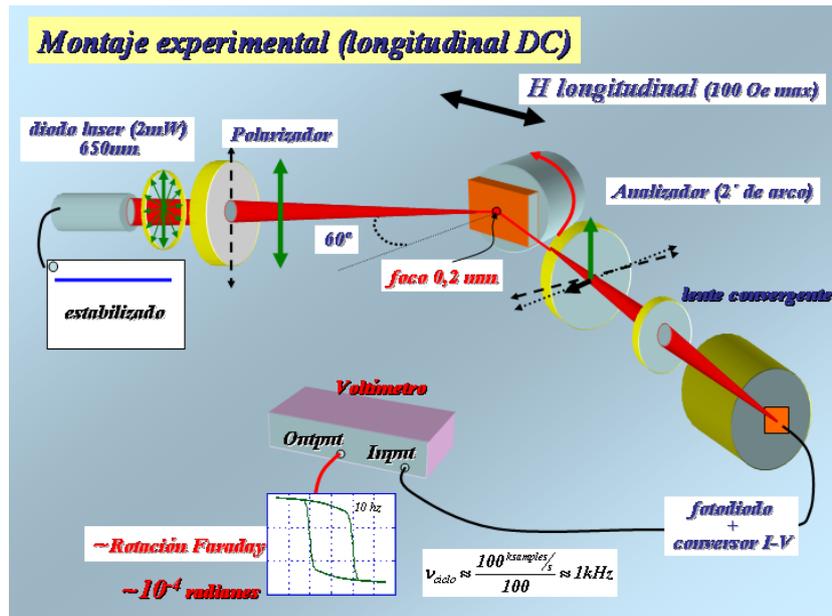


Figura 3.5: Montaje experimental para la realización de medidas mediante MOKE. Figura adaptada de la referencia [12].

4 Resultados obtenidos y discusión

Las muestras empleadas durante el proyecto vienen esquematizadas en la *Tabla 4.1*. Se reflejan en ella algunas de las características que han sido analizadas para cada una de las muestras. Por otra parte, la información detallada sobre cada una de ellas, junto con todo su desarrollo, va descrito a lo largo de este apartado número 4.

Tabla 4.1.: Esquema de todas las muestras utilizadas a lo largo del trabajo

Muestra	Espesor (nm)	Velocidad de deposición (nm/min)	Estructura cristalización	Parámetros de celda (Å)	Estimación tamaño* (h k l)
HH-FeNi	100	56.2	Cúbica fcc	a=3.596	-
H-FeNi	100	28.0	Cúbica fcc	a=3.596	13.4 ± 1 (1 1 1)
M-FeNi	100	18.2	Cúbica fcc	a=3.596	14.0 ± 1 (1 1 1)
L-FeNi	100	9.8	Cúbica fcc	a=3.596	11.6 ± 1 (1 1 1)
FeNi/Cr	100	28.0	Cúbica fcc	a=3.596	16.0 ± 1 (1 1 1)
FeNi/Cu	100	28.0	Cúbica fcc	a=3.596	14.0 ± 1 (1 1 1)
FeNi/Ta	100	28.0	Cúbica fcc	a=3.596	29.0 ± 1 (1 1 1)
FeNi/Ti	100	28.0	Cúbica fcc	a=3.596	25.0 ± 1 (1 1 1)
Ta100	100	28.0	-	-	-
Ti100-I	100	28.0	-	-	-
Ti10-I	10	28.0	-	-	-
Ti10/Ta10	10/10	28.0	-	-	-
Ti100-II	100	28.0	Hexagonal	a=b=2.95 c=4.68	-
FeNi/Ti100	100/100	28.0	Cúbica fcc /Hexagonal	-	-
Ti10-II	10	28.0	Cúbica fcc	a=4.1	-

*Estimación del dominio coherente de difracción

4.1 Caracterización estructural

Se realiza el análisis de difracción de rayos-X de tres muestras diferentes de permalloy, formadas de hierro y níquel, a través del difractómetro *X'pert Pro*. Las muestras, H-FeNi, M-FeNi y L-FeNi, han sido preparadas con diferente velocidad de deposición, 28.0, 18.2 y 9.8 nm/min, respectivamente. Mediante el análisis se pretende conocer si la diferente velocidad de deposición ha causado diferencias entre ellas.

Tras realizar un primer análisis en 2θ amplio para obtener una primera estimación de las posiciones de los máximos de difracción, se procede a un segundo más detallado, con valores de 2θ comprendidos entre 40° y 56° . Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 4.2*. Por otro lado, en la *Figura 4.1* se muestran los resultados experimentales del análisis, en los

que se puede observar la existencia de dos máximos en los tres casos. La muestra roja se corresponde con la mayor velocidad de deposición, la verde con la media, y la azul con la menor velocidad de deposición.

Tabla 4.2: Resultados análisis X'pert Pro de las muestras H-FeNi, M-FeNi y L-FeNi.

Operator	Administrador	Offset [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0,0000
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)	Divergence Slit Type	Fixed
Scan Axis	Gonio	Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	0,5000
Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	40,02	Specimen Length [mm]	10,00
End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	55,99	Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25,00
Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0,013	Anode Material	Cu
Scan Step Time [s]	4996,4700	Generator Settings	40 kV, 40 mA
Scan Type	Continuous	Goniometer Radius [mm]	240,00
PSD Mode	Scanning	Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
PSD Length [$^{\circ}2\text{Th.}$]	3,35	Incident Beam Monochromator	No

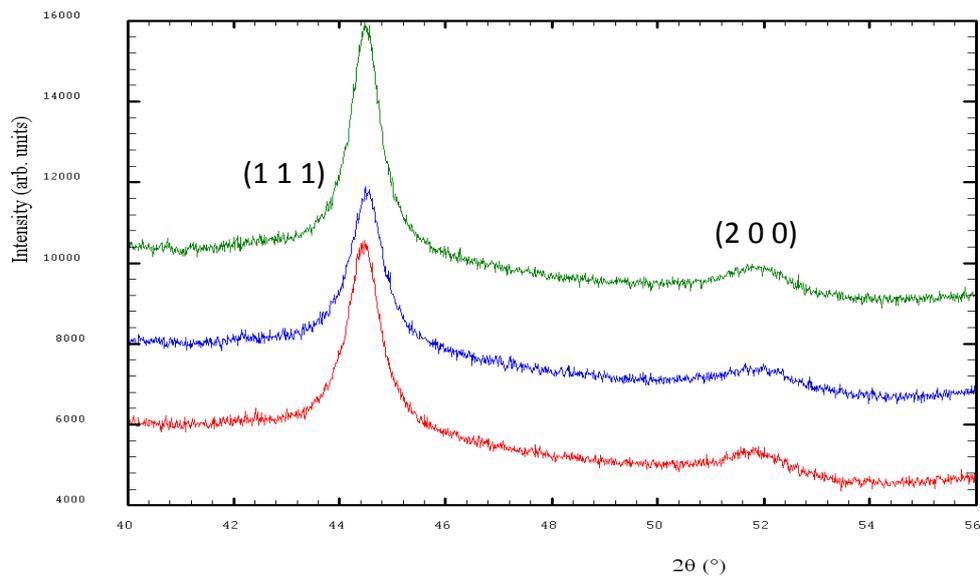


Figura 4.1: Máximos de difracción observados en cada una de las muestras. En rojo correspondiente a H-FeNi, verde M-FeNi y azul L-FeNi.

4.1.1 Identificación estructural policristalina

Al ser la posición de los máximos la misma en los tres casos, las tres estructuras son equivalentes. La posición de los máximos, situados en los valores $2\theta=44.50^\circ$, correspondiente al plano (1 1 1); y $2\theta = 51.72^\circ$, que a su vez corresponde al plano cristalográfico con índices (2 0 0) se describe en la *Figura 4.2*.

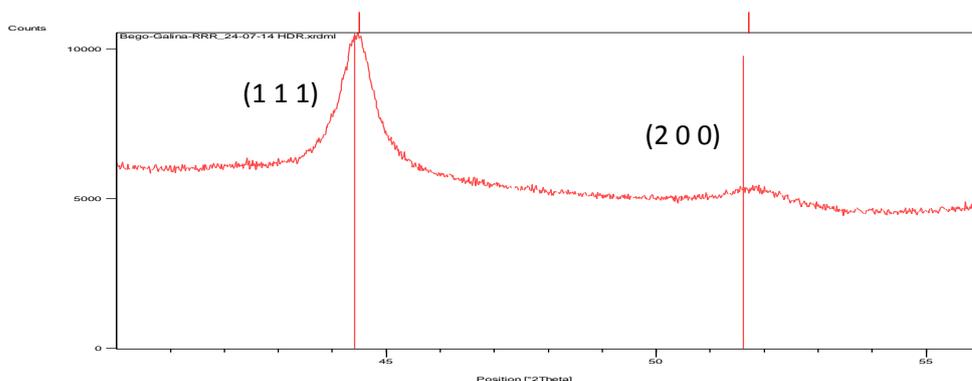


Figura 4.2.: Posición angular de los máximos

La identificación estructural tiene como resultado que el compuesto FeNi es *awaruite*, código de referencia 00-023-0297. La *Tabla 4.3* recoge los datos estructurales obtenidos de las muestras, mediante la herramienta *PANalytical X'pert HighScore*.

Tabla 4.3.A: Lista de máximos.

Pos. [° 2θ]	Height [cts]	FWHM [° 2θ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [° 2θ]	Matched by
44,5023	4114,06	0,1535	2,03592	100,00	0,1560	00-023-0297
51,7186	442,96	0,9984	1,76608	10,77	0,8320	00-023-0297

Tabla 4.3.B: Lista de patrones identificados.

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [° 2θ .]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-023-0297	100	awaruite	0,946	0,578	(Fe , Ni)

La *Figura 4.3*, compara en una misma gráfica los máximos de la muestra analizada (parte superior de la figura), junto con la gráfica de referencia (parte inferior). El intervalo de medida llevado a cabo en el laboratorio abarca la parte central de la figura. No fue analizado un mayor barrido angular dado que si el segundo máximo es tan pequeño en comparación con el

principal, el resto serán aun menores, por lo que no es necesario analizar los máximos a valores mayores de θ .

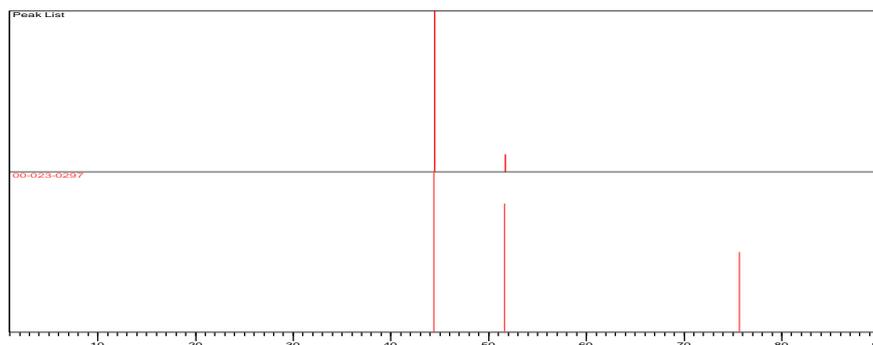


Figura 4.3: Gráfica de las fases identificadas. Parte superior, resultado experimental obtenido. Parte inferior, gráfica de referencia del compuesto.

La *Tabla 4.4* contiene toda la información relativa del compuesto, así como su nombre, fórmula, parámetros cristalográficos y lista de máximos, obtenido mediante la identificación estructural llevada a cabo. Tal y como se comenta anteriormente, el compuesto recibe el nombre de *Awaruite*, de estructura cúbica. La *Figura 4.4* muestra los máximos de difracción de dicho compuesto.

Tabla 4.4.A: Nombre y fórmula.

Reference code:	00-023-0297
Mineral name:	Taenite, syn
Common name:	Awaruite
PDF index name:	Iron Nickel
Empirical formula:	$\text{Fe}_{0.62}\text{Ni}_{0.38}$
Chemical formula:	(Fe , Ni)

Tabla 4.4.B: Parámetros cristalográficos.

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3,5960
b (Å):	3,5960
c (Å):	3,5960
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density:	8,14
Measured density:	7,80
Volume of cell:	46,50
Z:	4,00

TABLA 4.4.C: Lista de máximos.

No.	h	k	l	d [Å]	2θ[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,080	43,473	100,0
2	2	0	0	1,800	50,674	80,0
3	2	2	0	1,270	74,679	50,0
4	3	1	1	1,083	90,676	80,0
5	2	2	2	1,037	95,944	50,0
6				0,900	117,716	30,0

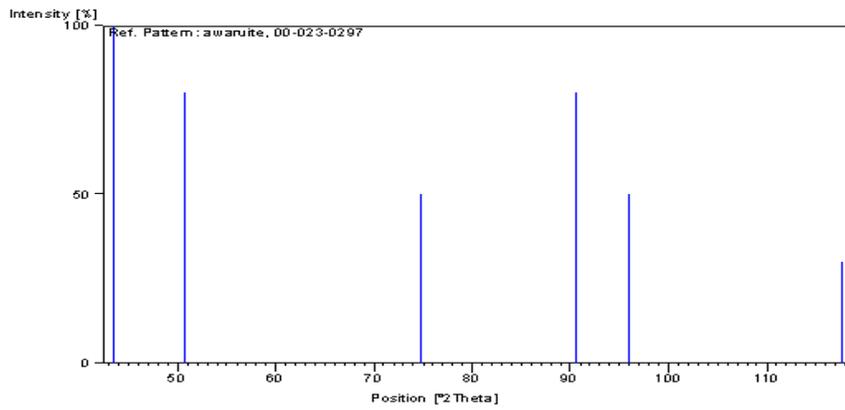


Figura 4.4: Patrón de máximos de difracción del compuesto *Awaruite*.

4.1.2 Simulación de la intensidad

Dado que la identificación es común para las tres muestras, el siguiente paso es analizar la intensidad relativa de los máximos. Para ello, se realiza para cada una de ellas el cálculo de la intensidad integrada mediante la aplicación *Peak Fit*, del programa *WinplotR*. Los resultados vienen reflejados en la *Figura 4.5*, correspondientes a las tres muestras. La información extraída de cada uno de los máximos se adjunta en la *Tabla 4.5*. En ellas se viene recogida información acerca de la posición de los máximos, intensidad, anchura a media altura, y sus respectivos errores.

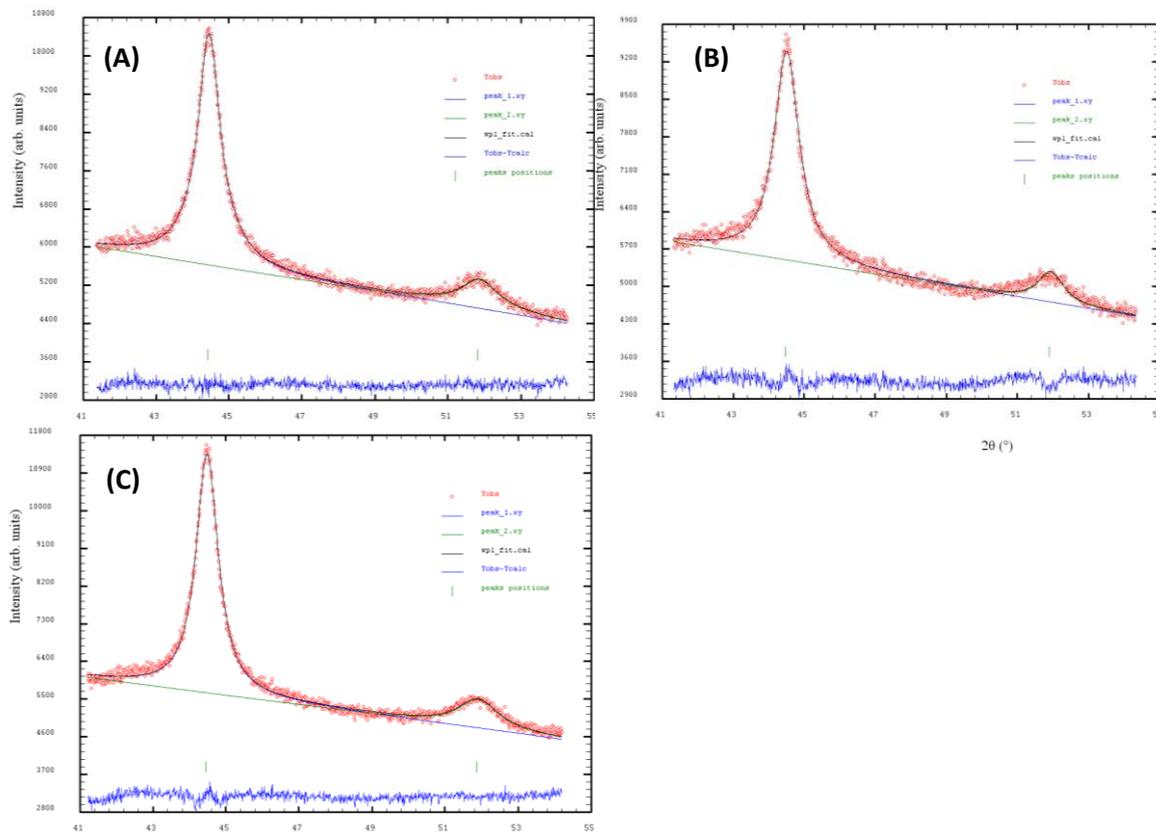


Figura 4.5: A) Ajuste realizado a los máximos perteneciente a la muestra HDR. B) Muestra LDR. C) Muestra MDR.

Tabla 4.5.A: Información de los máximos de difracción, muestra H-FeNi.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.419	0.002	6124.15	39.89	0.742	0.007	1.1	1.4	1.313	1.175
51.826	0.013	1330.41	60.45	1.286	0.058				

Tabla 4.5.B: Información de los máximos de difracción, muestra L-FeNi.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.470	0.002	5226.70	31.74	0.840	0.004	1.4	1.7	1.335	1.713
51.90	0.01	772.86	17.40	0.840	0.004				

Tabla 4.5.C: Información de los máximos de difracción, muestra M-FeNi.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.447	0.002	6566.85	29.26	0.717	0.078	1.2	1.6	1.3	1.42
51.862	0.011	1488.43	53.27	1.359	0.094				

La relación de intensidad entre los máximos de las muestras H-FeNi, L-FeNi y M-FeNi será de 21.7%, 14.7%, y del 22.66%, respectivamente. Por tanto, siendo la relación de intensidades en los tres casos diferente, implica que la diferente velocidad de deposición ha originado un cambio en la relación entre ellas.

4.1.3 Cálculo teórico

Ya que la posición de ambos máximos es la misma, la identificación estructural es idéntica en las tres muestras. Sin embargo, la diferencia relativa entre los dos máximos observados en los tres casos implica algún tipo de diferencia las tres. En este punto, hay dos posibles hipótesis de cuál ha podido ser el cambio producido en las muestras la diferente velocidad de deposición. La primera, una composición diferente. Es decir, que las proporciones de hierro y níquel hayan variado al variar *dr* (*deposition rate*). La segunda, cambios texturales, es decir, orientaciones preferentes distintas en los tres casos.

El primer paso a seguir es analizar mediante microfluorescencia (instrumento *Fischercope X-ray*), que las muestras estén tan sólo compuestas de hierro y níquel, y que ningún elemento más forme parte ellas. Esto nos permite ver qué elementos hay, pero no hacer un análisis ni tan siquiera semicuantitativo, ya que el sustrato está compuesto por un porcentaje de níquel.

En la *Figura 4.6* se muestran los resultados obtenidos, en primer lugar del sustrato, y en segundo lugar de la muestra. Dado que la profundidad de alcance del instrumento superaba el grosor de las muestras, titanio, zinc y potasio aparecen como resultado en ambos análisis, correspondiendo éstos al sustrato y no a las muestras de estudio. Mediante ambos análisis, se corrobora que ningún elemento aparte de hierro y níquel forman parte de la muestra, influyendo así en los máximos de difracción.

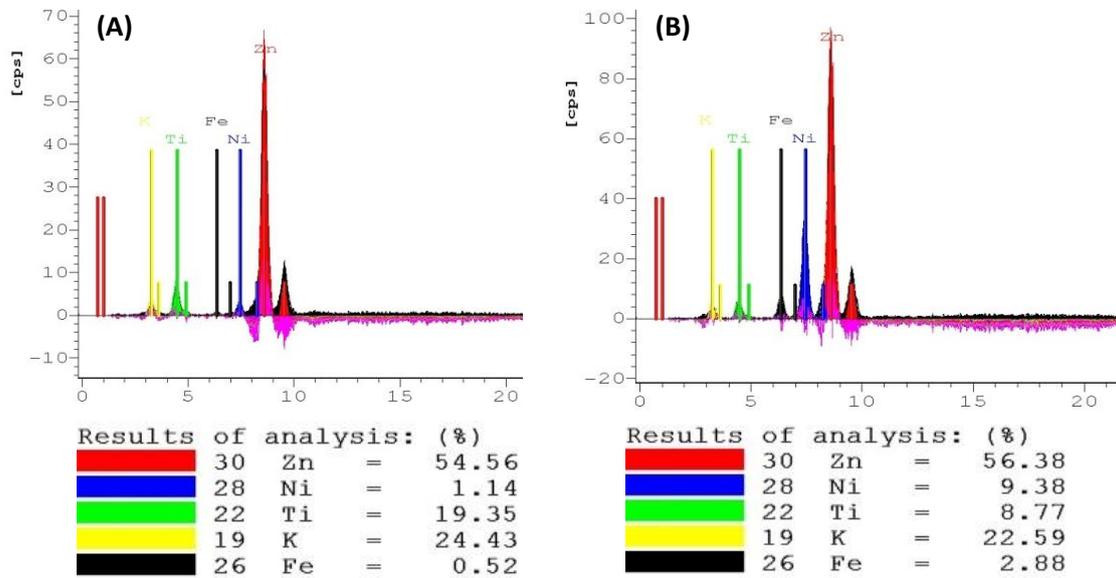


Figura 4.6: A) Análisis composicional del sustrato. B) Análisis composicional de la muestra.

Por ello, el siguiente paso realizado ha sido la simulación teórica de la relación de intensidades entre máximos siendo la muestra formada hierro puro, níquel puro, y en tercer lugar, formada a iguales proporciones de ambos elementos. Los resultados obtenidos señalan, tal y como se expone a continuación en la *Tabla 4.6*, que una estructura de hierro puro, alcanzaría una relación de intensidades de 46.6%, de níquel un 45.98%, y mitad hierro y mitad composición de níquel, un porcentaje del 46.15%, situándose entre medias de los dos resultados anteriores.

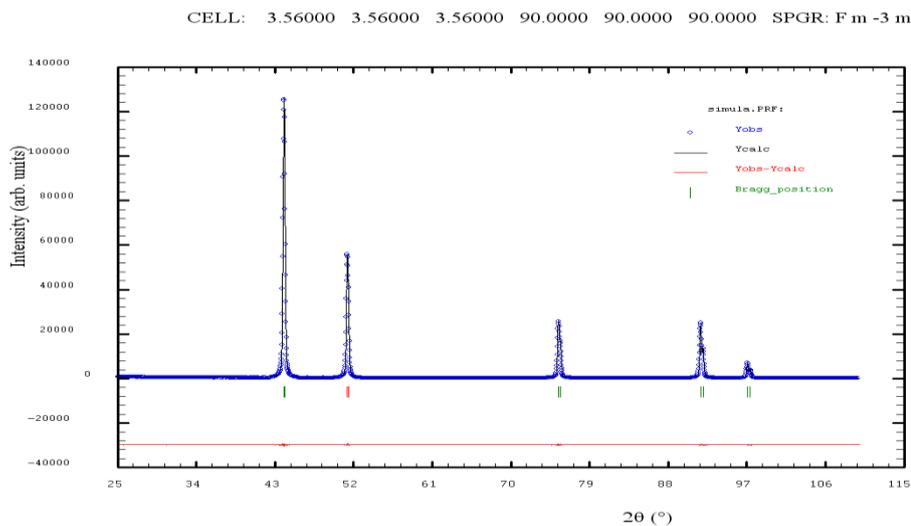


Figura 4.7: Simulación teórica de los máximos de difracción de una muestra de níquel.

Tabla 4.6.A: Información de los máximos de difracción teóricos de una muestra de níquel.

No.	1	2
Code	1	1
H K L	1 1 1	2 0 0
Mult	8	6
Mult	0.224	0.224
ETA/M	0.500	0.500

2θ/TOF	44.021	51.284
Icalc	27994.9	12992.7
Iobs	27994.9	12992.7
Sigma	0.000	0.000
StrFactor²	11547592.0000	10025286.0000
d-hkl	2.055	1.780
CORR	44.021	51.284

Tabla 4.6.B: Información de los máximos de difracción teóricos de una muestra de hierro.

No.	1	2
Code	1	1
H K L	1 1 1	2 0 0
Mult	8	6
Mult	0.224	0.224
ETA/M	0.500	0.500

2θ/TOF	44.021	51.284
Icalc	27803.0	12832.3
Iobs	27803.0	12832.3
Sigma	0.00	0.0 0
StrFactor²	11468428.0	9901514.0
d-hkl	2.055	1.780
CORR	0.789	0.729

Tabla 4.6.C: Información de los máximos de difracción teóricos de una muestra de FeNi.

No.	1	2
Code	1	1
H K L	1 1 1	2 0 0
Mult	8	6
Mult	0.224	0.224
ETA/M	0.500	0.500

2θ/TOF	44.021	51.284
Icalc	27994.9	12992.7
Iobs	27994.9	12992.7
Sigma	0.000	0.000
StrFactor²	11547592	10025286
d-hkl	2.055	1.780
CORR	0.789	0.729

Los resultados de la simulación teórica indican que no es posible justificar las relaciones de intensidad obtenidas en las medidas experimentales debido a un cambio en la relación elemental. Por lo tanto la velocidad de deposición genera un cambio textural.

4.1.4 Tamaño de dominio coherente de difracción

Para obtener mayor información acerca de las muestras problema, se procede a calcular el dominio coherente de difracción mediante la *fórmula de Scherrer*. La longitud de onda empleada es la del Cu (1.5418\AA). Debido al error tan grande que tiene el parámetro factor de forma, $\beta_{\text{Instrumental}}$ se puede tomar como constante, de valor 0.1° , a pesar de variar con el ángulo. En nuestro caso, el valor escogido para K es de 0.9. Scherrer recomienda realizar el cálculo con el máximo de mayor intensidad. Por tanto, realizándolo con la reflexión (1 1 1), se obtiene:

H-FeNi:	$\tau = 13.4 \pm 1 \text{ nm}$	$(\beta = 0.74^\circ), (\theta = 22.95^\circ)$
M-FeNi:	$\tau = 14.0 \pm 1 \text{ nm}$	$(\beta = 0.71^\circ), (\theta = 22.22^\circ)$
L-FeNi:	$\tau = 11.6 \pm 1 \text{ nm}$	$(\beta = 0.84^\circ), (\theta = 22.26^\circ)$

Si en vez de con (1 1 1) el cálculo hubiera sido realizado con la reflexión (1 0 0), los resultados obtenidos serían aproximadamente $\sqrt{3}$ veces más pequeños. Esto es debido a que, en el caso (1 1 1), lo calculado es la diagonal principal del cubo, y en la segunda es la arista. Ambas están relacionadas geoméricamente entre sí mediante un factor $\sqrt{3}$. Por tanto, se puede estimar el tamaño del cristal como de, aproximadamente, 10 nm en las tres muestras. Dado que el parámetro de red es de 3.59\AA , se puede decir que 30 celdas elementales forman cada cristal.

4.1.5 Análisis de textura

Se utiliza el instrumento *D8 DISCOVER*, para realizar un análisis textural a cada una de las muestras. En este caso, para cada máximo de difracción observado, los parámetros ajustados antes de lanzar las medidas son: para cada máximo (h k l), se realiza una medida en ψ (ψ) cada 5° ; y para cada medida de ψ se realiza un barrido en ϕ (ϕ), cada 5° .

A continuación, se intenta obtener un modelo que simule la figura de polos experimental obtenida. Las figuras de polos muestran en la primera columna los datos experimentales y en la segunda el modelo con el que se intenta la simulación de textura. Por último, en la tercera columna, las diferencias entre el resultado empírico y el modelo (en color gris y azul). En las figuras de polos obtenidas se observa una simetría trigonal-polar, que podría describirse como una "hélice". En nuestro caso, las posiciones estudiadas han sido (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0). Para poder obtener mejores resultados, se realiza el análisis en una muestra más de permalloy, con mayor velocidad de deposición que H-FeNi, por lo que la denominaremos HH-FeNi.

4.1.5.1 Muestra L-FeNi

En la *Figura 4.8.A* se muestran las figuras de polos de la muestra con menor velocidad de deposición. Éstas reflejan, tal y como se ha citado anteriormente, una simetría trigonal polar,

con un eje ternario, que forma una figura que podría describirse como de “hélice”.

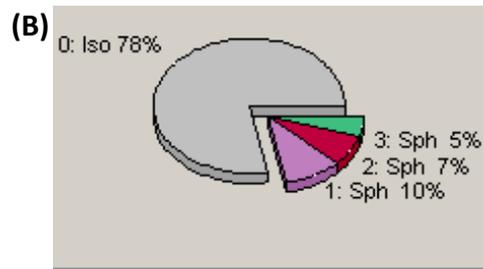
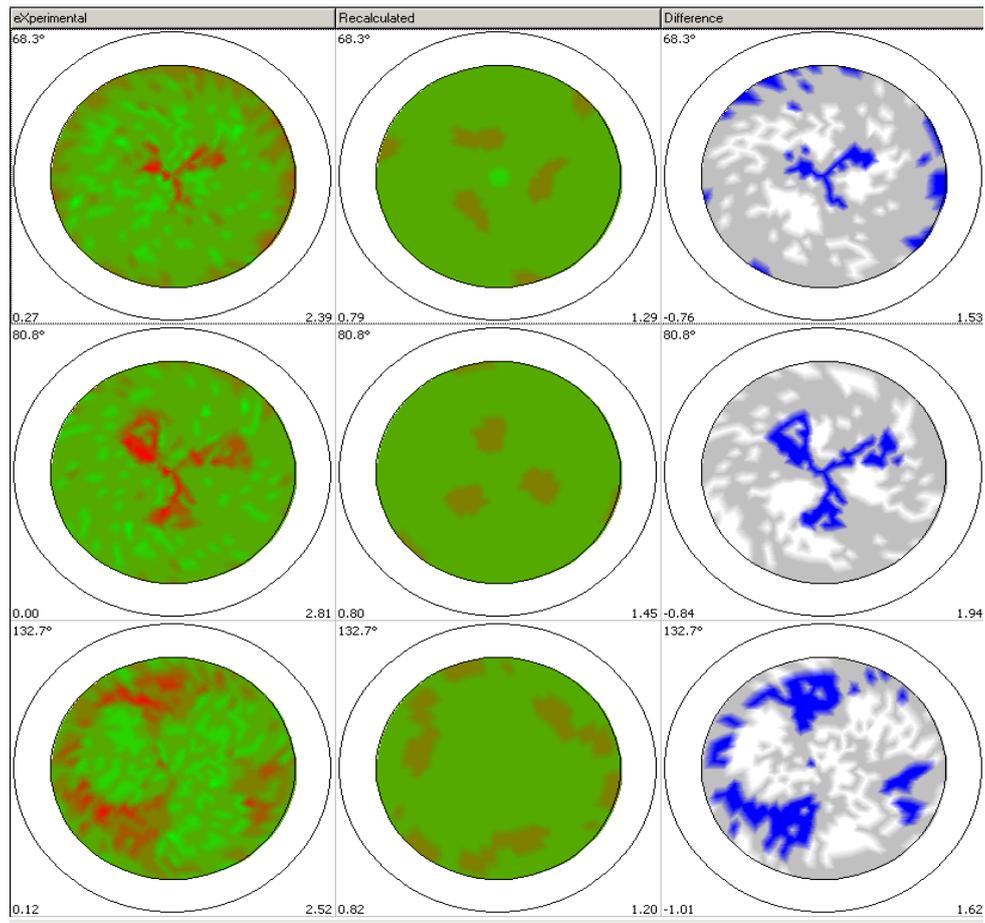


Figura 4.8: A) Simulación textural de la muestra L-FeNi. **B)** Porcentajes de muestra texturada. Fracción isotrópica =0.78%.

El ajuste no se adapta bien, a pesar de que intenta acercarse a los datos empíricos. Este modelo, que trata de ajustarse pero no consigue ser totalmente exacto, se repetirá con todas las muestras. En la *Figura 4.8.B* se puede observar, que el factor isotrópico es de 0.78. Es decir, que el porcentaje de muestra orientada mediante este modelo sería, aproximadamente, del 22%.

4.1.5.2 Muestra M-FeNi

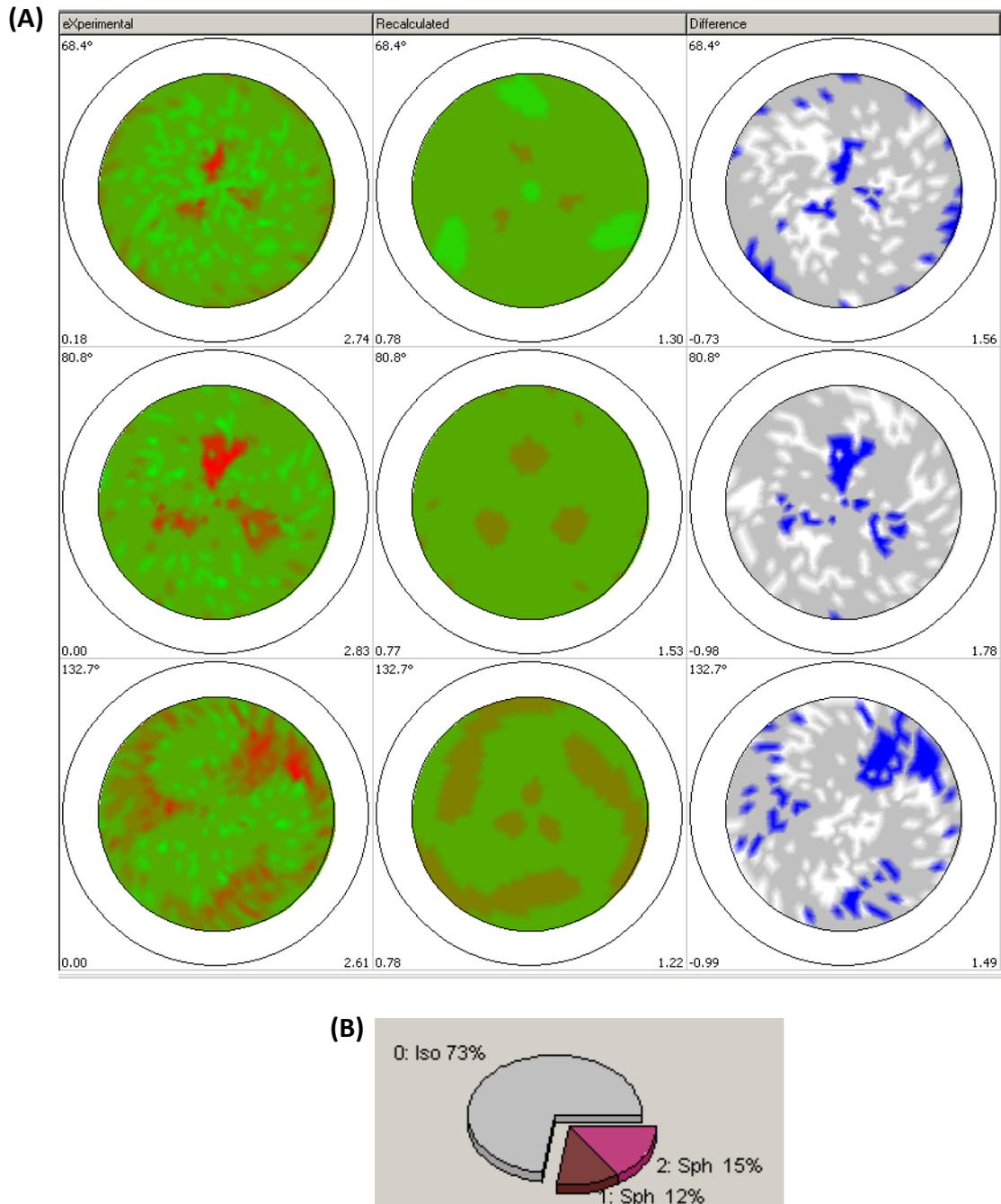


Figura 4.9: **A)** Simulación textural de la muestra M-FeNi. **B)** Porcentajes de muestra texturada. Fracción isotrópica =0.73%.

En este caso, las figuras de polos obtenidas (*Figura 4.9.A*) son muy similares a las obtenidas en la muestra L-FeNi, aunque con puntos de mayor intensidad que las anteriores. El modelo simulado, igual que en el caso de la muestra con menor velocidad de deposición, vuelve a no ajustarse bien, a pesar de acercarse a lo obtenido. Tal y como aparece en la *Figura 4.9.B*, en este caso el factor isotrópico es de 0.73, por lo que el porcentaje de muestra orientada será de 27% en este modelo. Por tanto, parece que al aumentar la velocidad de deposición, aumenta

la orientación preferente de la muestra (con este modelo), algo que corroborarán las dos siguientes muestras (H-FeNi y HH-FeNi) con el mismo modelo.

4.1.5.3 Muestra H-FeNi

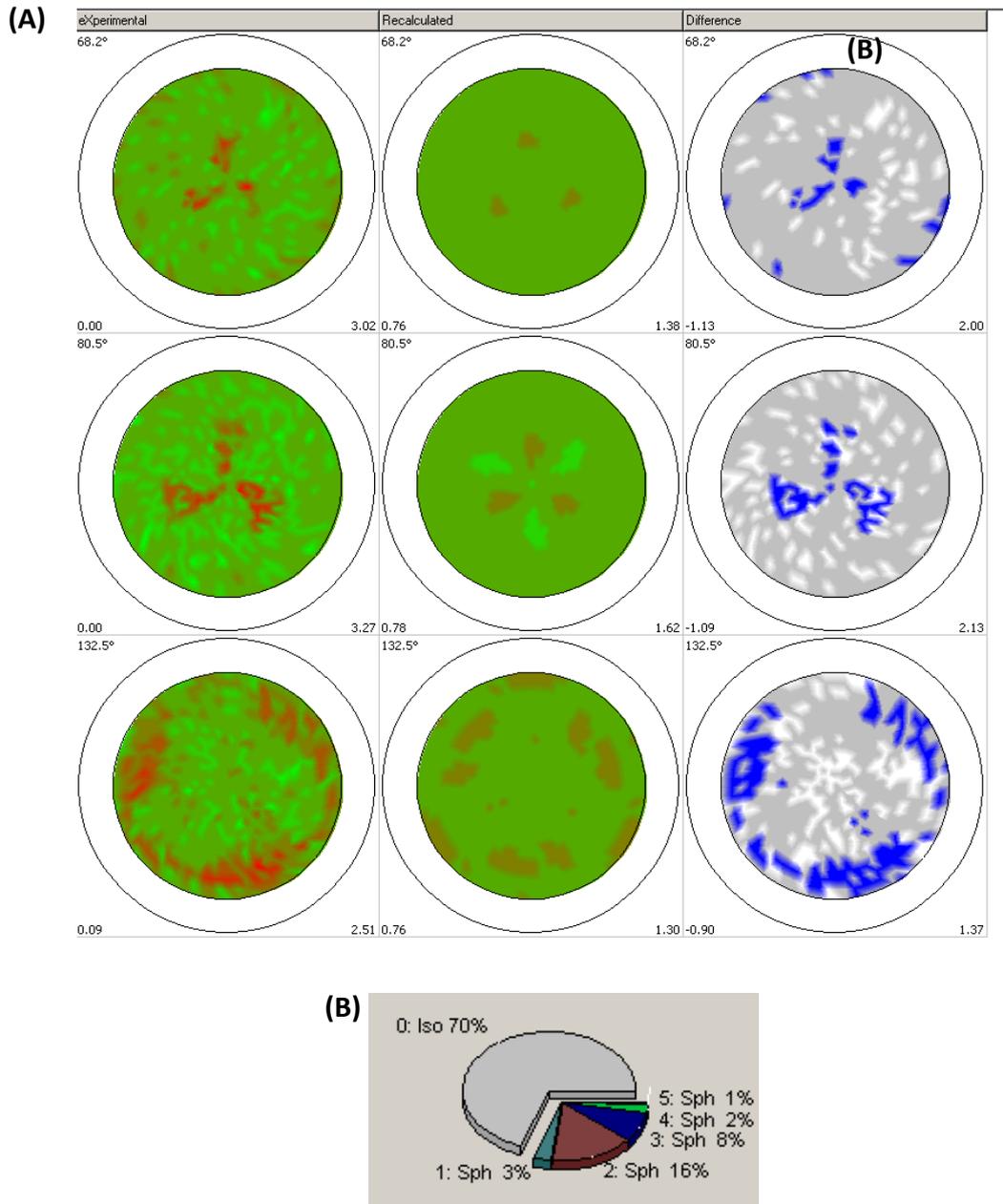


Figura 4.10: **A)** Simulación textural de la muestra H-FeNi. **B)** Porcentajes de muestra texturada. Fracción isotrópica =0.70%.

Esta muestra sigue los patrones anteriores, con puntos con mayor intensidad que las dos anteriores, y realizando un ajuste no del todo correcto, una mayor proporción de muestra orientada (30%).

4.1.5.4 Muestra HH-FeNi

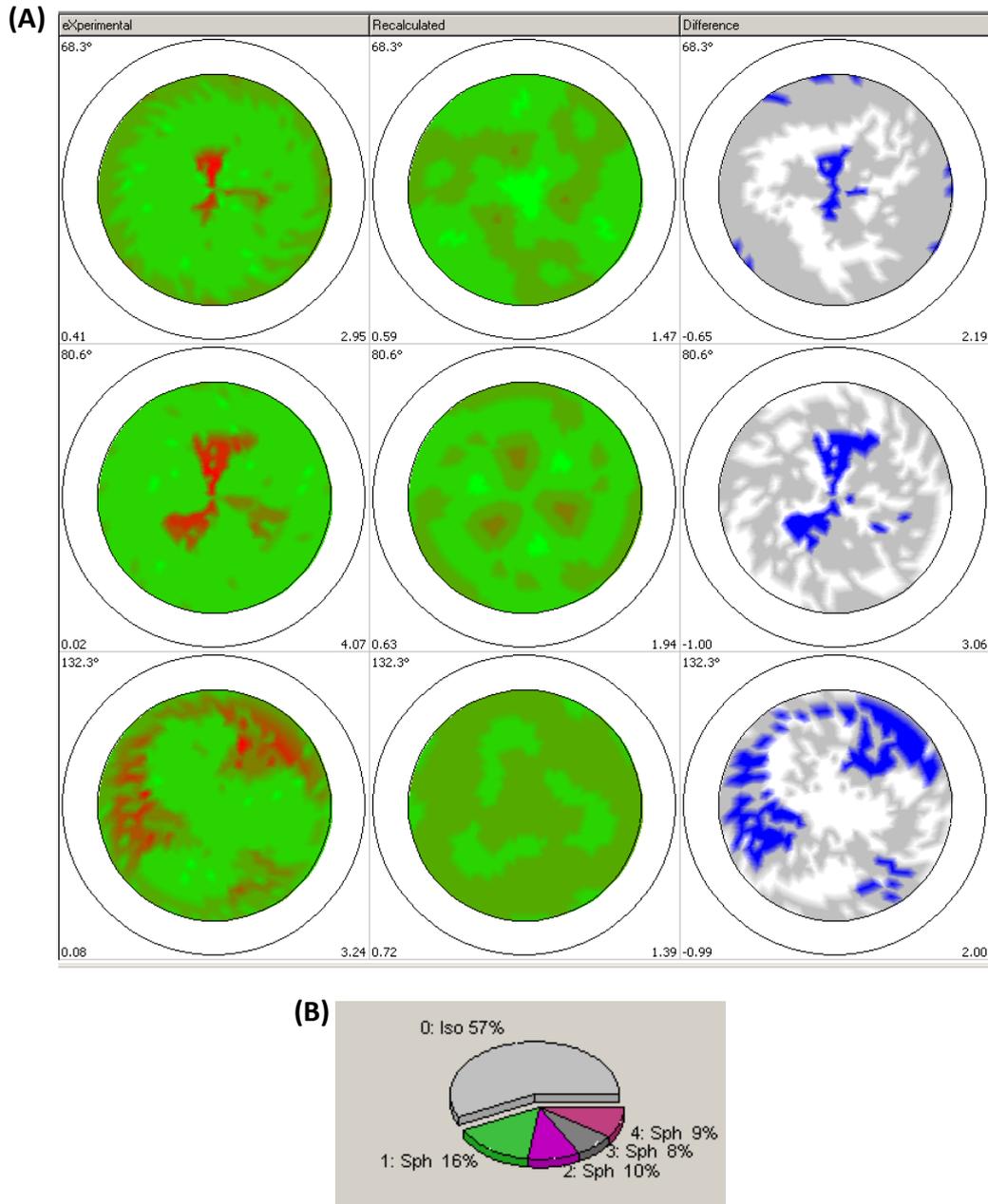


Figura 4.11: A) Simulación textural de la muestra HH-FeNi. **B)** Porcentajes de muestra texturada.
Fracción isotrópica = 0.57%

Con objeto de poder analizar una muestra más para poder verificar los resultados obtenidos hasta el momento, se utiliza una muestra con una velocidad de deposición mayor que las anteriores. Los resultados vuelven a mostrar puntos con mayor intensidad reflejada, y con el mismo ajuste, sigue con la tendencia de mayor porcentaje de muestra orientada (43%), a mayor velocidad de deposición. Por tanto, mediante el análisis textural se observa un porcentaje mayor de fase texturada a mayor velocidad de deposición.

4.1.5.5 Ajuste con un solo máximo:

La *Figura 4.12* pretende mostrar el ajuste realizado con un sólo valor de $(h\ k\ l)$ sin restricciones de simetría de la muestra, con el fin de ver si se consigue un mejor ajuste. El ajuste obtenido no llega a ser completamente preciso, a pesar de que sí es mejor que el obtenido con los tres máximos. Si se realiza el ajuste mediante el programa directamente, éste intenta coger la envolvente completa de las tres “aspas”, trazando como un gran círculo (para minimizar el error), pero sin respetar así la simetría observada. Por tanto, el ajuste se ha realizado de manera manual en todas las muestras.

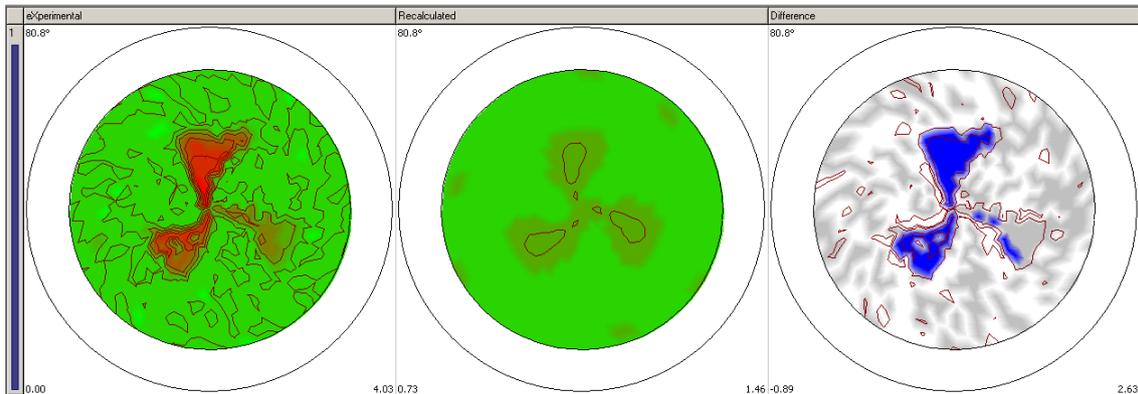


Figura 4.12: Intento de ajuste para una dirección $(h\ k\ l)$ sin restricciones de simetría.

4.1.5.6 Hipótesis

La figura de polos trigonal observada en el análisis textural de las muestras, puede interpretarse como una distorsión de la estructura cúbica, tal y como se representa en la *Figura 4.13*. El cubo verde muestra la estructura cúbica convencional, y en negro, el cubo distorsionado. Lo único que varía en la distorsión serían los ángulos formado entre las aristas.

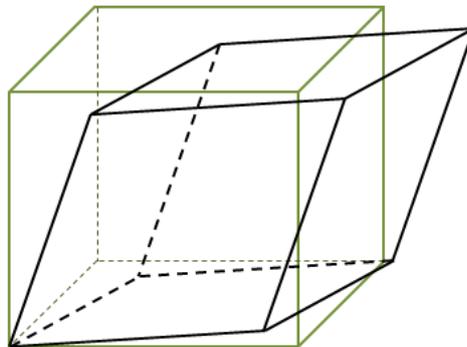


Figura 4.13: Distorsión de la estructura cúbica.

Produciéndose dicha distorsión del cubo, pasaría a haber así tres direcciones sobre las que se asentaría, adquiriendo forma romboédrica, en la cual, los parámetros de la red serían $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ \neq 120$. La *Figura 4.14*, pretende mostrar la dirección $[1\ 1\ 1]$ para cada una de esas tres posiciones, las cuales se han venido observando en los anteriores figuras de polos. Para poder verificar la hipótesis expuesta, serían necesarios muchos más análisis y estudios, para poder obtener así más información y poder asegurar lo aquí expuesto.

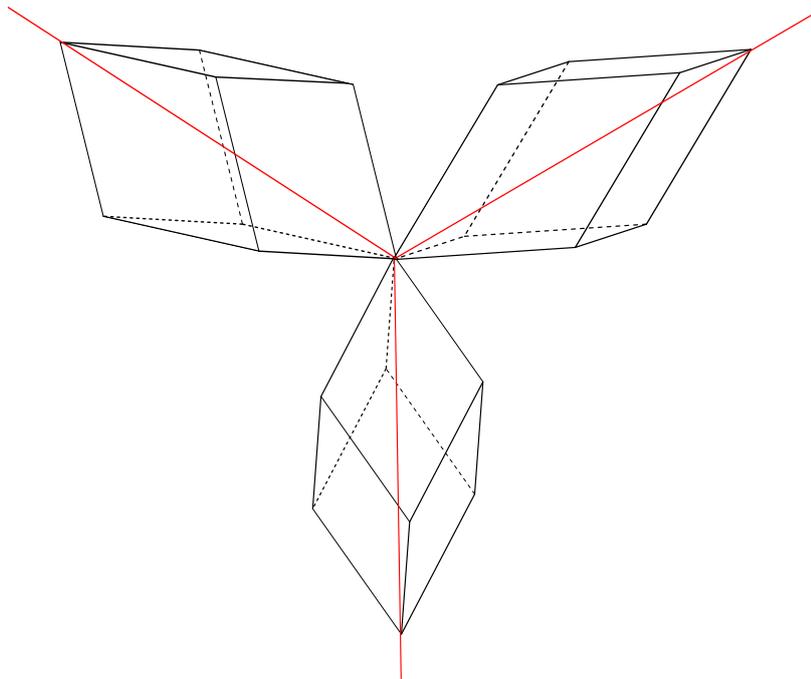


Figura 4.14: Posiciones de equilibrio de los cubos distorsionados, cuyo resultado son las figuras de polos mostradas anteriormente.

4.1.6 Muestras con capa base

Para estudiar con más profundidad la estructura, se procede a la preparación de muestras de FeNi con una capa fina (*buffer layer*) entre el permalloy y el vidrio. Por estudios anteriores se supone que la utilización de este tipo de capas base puede cambiar mucho la textura. En este caso, se escoge una sola velocidad de deposición (la misma que la utilizada en la muestra H-FeNi, 28nm/min) y se procede a analizar mediante difracción de rayos X la diferencia entre la muestra depositada directamente sobre vidrio y las muestras depositadas sobre las capas de Cr, Cu, Ti y Ta.

4.1.6.1 Resultados de XRD

La *Figura 4.15* muestra los resultados de las cuatro medidas. Como puede observarse, en el caso de Cu y Cr, la relación entre lo observado en el caso de la deposición directamente sobre

vidrio no es muy diferente. Esto nos indica que no fomentan orientación preferente. Sin embargo, en el caso de la capa base de Ta y Ti hay una única reflexión, un máximo muy pronunciado, que nos indica que el porcentaje de muestra orientada es mucho mayor.

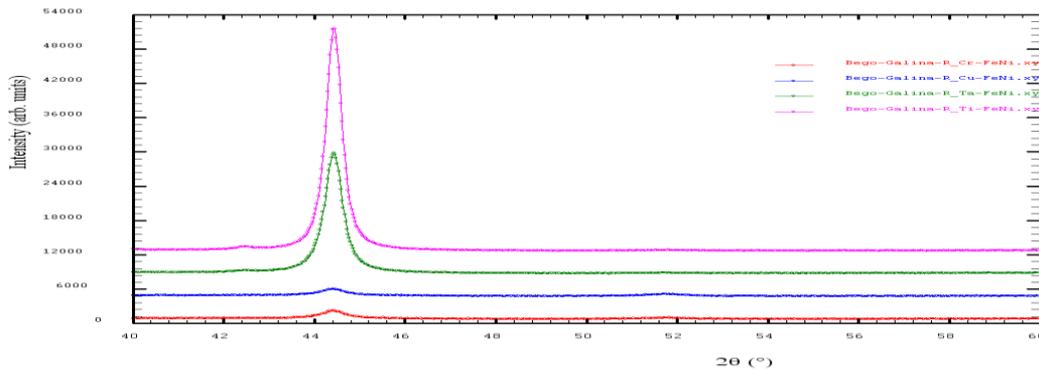


Figura 4.15: Resultados del análisis de rayos X realizado a las cuatro muestras, FeNi/Cr (rojo), FeNi/Cu (azul), FeNi/Ta (verde) y FeNi/Ti (rosa).

4.1.6.2 Análisis de cada capa base:

Con objeto de analizar los máximos de cada una de las cuatro muestras, se procede a analizarlas por separado, mediante el programa *WinplotR*, y la herramienta *Peak fit*. En las tablas y figuras expuestas a continuación, se recoge la información de los máximos de cada una de las cuatro muestras de permalloy depositadas sobre las diferentes capas base.

Tabla 4.7: Análisis de los máximos de la muestra FeNi/Cr.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.382	0.003	1397.73	17.03	0.587	0.009	3.6	4.4	3.277	1.835
51.724	0.015	227.87	8.44	0.587	0.009				

Tabla 4.8: Análisis de los máximos de la muestra FeNi/Cu.

Position	Sigma	Intensity	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.366	0.004	1322.09	19.12	0.668	0.010	3.3	4.2	3.229	1.669
51.715	0.009	446.50	10.98	0.668	0.010				

Tabla 4.9: Análisis del máximo de la muestra FeNi/Ta.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.386	0.001	14143.53	23.96	0.21	0.01	4.9	6.3	2.423	6.75

Tabla 4.10: Análisis del máximo de la muestra FeNi/Ti.

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.394	0.001	22816.95	31.66	0.389	0.39	3.4	5.1	2.212	5.408

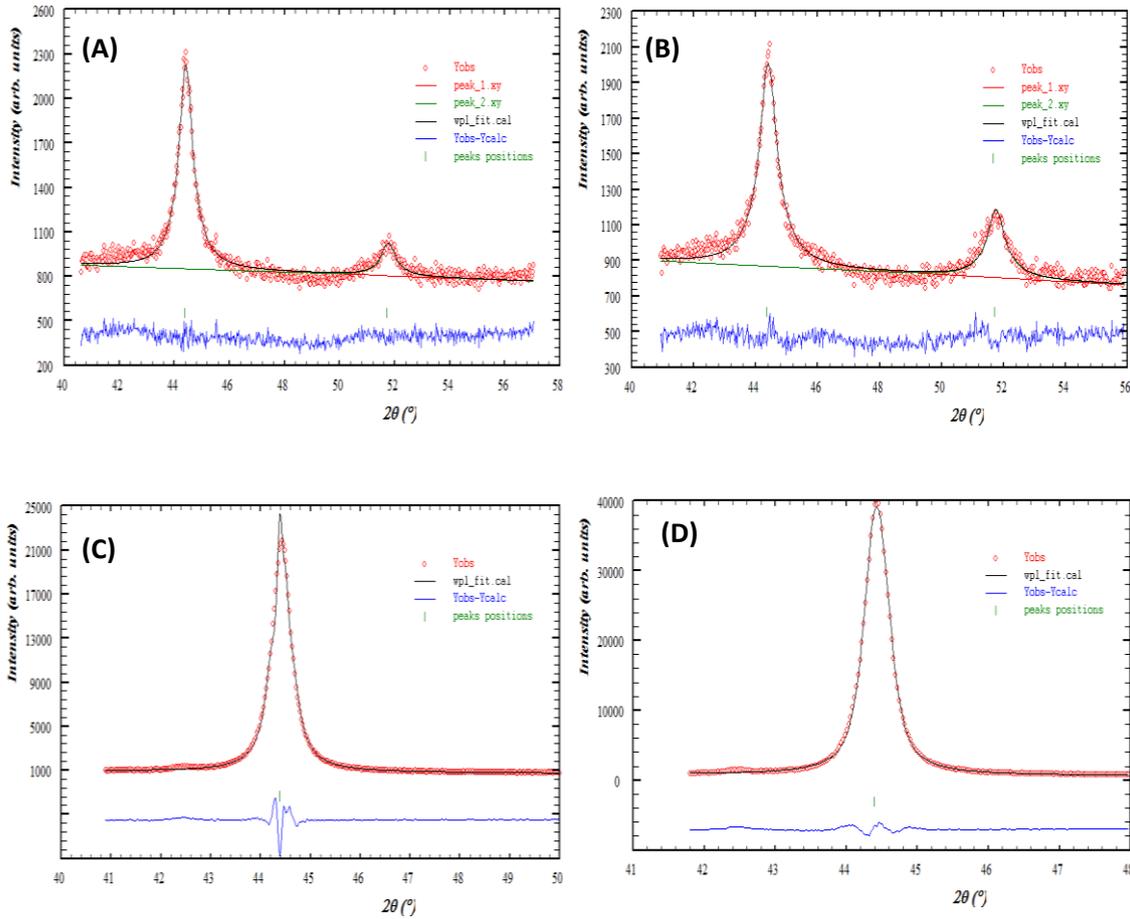


Figura 4.16: Gráfico de los máximos A) FeNi/Cr. B) FeNi/Cu. C) FeNi/Ta. D) FeNi/Ti.

4.1.6.3 Estimación de dominio coherente de difracción

Se realiza la estimación del dominio coherente de difracción de las muestras FeNi/Cr y FeNi/Cu, dando como resultado 16 nm y 14 nm respectivamente. Por otro lado, el resultado para las muestras FeNi/Ti y FeNi/Ta es de 25 nm y 29 nm. La diferencia es tan grande debido a la diferencia de intensidades de los máximos de difracción.

4.1.6.4 Estudio de la estructura de las capas de base de Ta y Ti

El siguiente fenómeno que se quiere estudiar es por qué las muestras FeNi/Ti y FeNi/Ta presentan tan buena cristalinidad, en comparación con las muestras FeNi/Cu y FeNi/Cr, que muestran resultados similares a las muestras depositadas sobre el sustrato. Para ello, se analizan dos muestras, de tántalo y titanio, de 100 nm cada una (Ta100 y Ti100-I). A continuación, se analizarán una muestra de titanio de 10 nm de espesor (Ti10-I), y una muestra de titanio y tántalo, de un espesor de 10nm cada una (Ti10/Ta10). También será necesario analizar una segunda muestra de titanio de 100nm (Ti100-II), y de 10nm (Ti10-II).

Muestra de Tántalo: Ta100

Al analizar la muestra, se comprueba que el tántalo se oxida (análisis de los máximos de difracción en la *Figura 4.17*). Por tanto, su análisis no nos vale, dado que los máximos que se observan corresponden a TaO y no nos aportan información acerca de su estructura. TaO tiene una orientación preferente sobre la [1 1 0], pero no nos es útil para identificar la orientación preferente del tántalo.

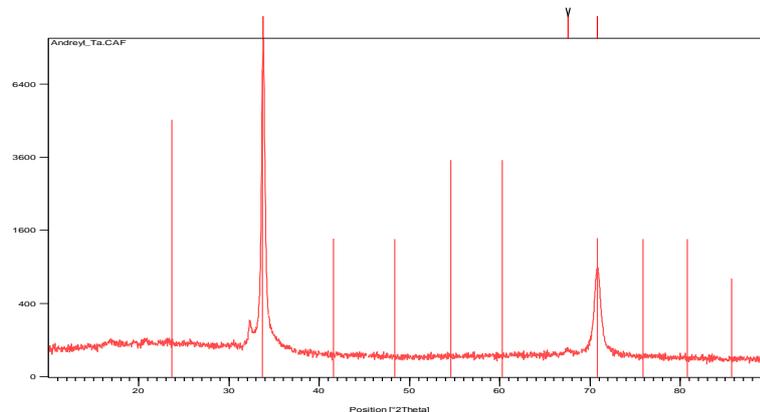


Figura 4.17: Máximos de la muestra Ta100, que tras la oxidación es TaO

Muestra de Titanio: Ti100-I

Como se observa en la *Figura 4.18*, la muestra de Ti100-I presenta un solo máximo. Sin embargo, tanto el titanio con estructura cúbica *fcc*, *bcc* y hexagonal presenta un máximo en la misma posición.

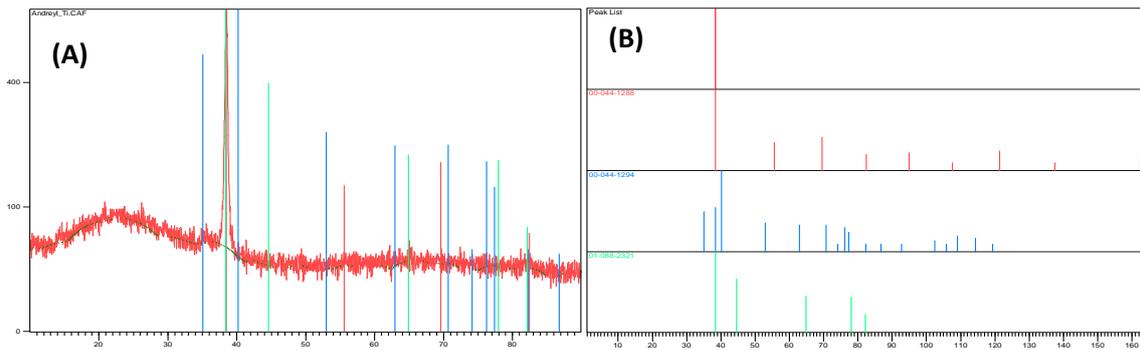


Figura 4.18: A) análisis de la muestra Ti100-I. **B)** Identificación del máximo. La figura superior corresponde al análisis de la muestra, y los tres inferiores a las tres diferentes estructuras, *bcc*, *fcc* y hexagonal.

Cualquiera de las tres opciones, cúbico *bcc* [1 1 0], cúbico *fcc* [1 1 1] y hexagonal [0 0 2], es válida como forma estructural del titanio en la monocapa. Por lo tanto, es necesario realizar más pruebas.

Muestra de Titatio: Ti10-I; Muestra de Titanio y Tántalo: Ti10/Ta10

El siguiente paso es analizar dos nuevas muestras, una de titanio de tan solo 10 nm, para ver si siendo tan fina la capa se puede ver qué forma estructural adopta el titanio en la monocapa. Y por otro lado, una muestra de 10 nm de titanio depositados sobre una capa de 10 nm de Ta, para ver si así el Ta no se oxida, y nos aporta información. Los resultados del análisis se muestran en la *Figura 4.19*.

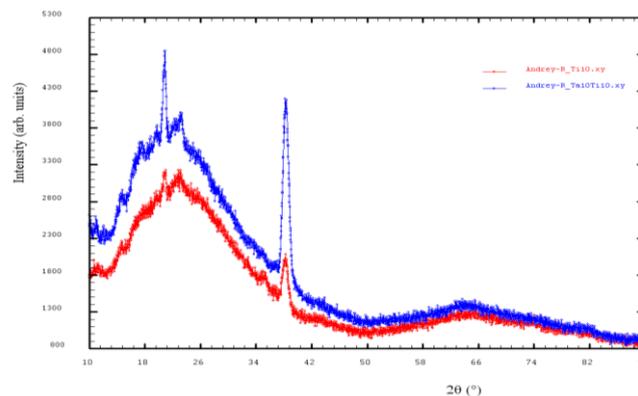


Figura 4.19: Análisis de las muestras Ti10-I (rojo) y Ti10/Ta10 (azul).

En los dos casos la cantidad de muestra es de 10 nm; es decir, pequeña. Eso da una señal de baja intensidad. A la izquierda de la gráfica, hasta aproximadamente $2\theta = 34^\circ$, la señal que se aprecia es procedente del vidrio. Por tanto, esa parte no se tendrá en cuenta. Se puede observar un máximo en $2\theta = 38^\circ$. La diferencia que se aprecia entre ambas muestras es la intensidad del máximo. La procedente del titanio, no nos aporta nueva información, dado que es igual que la analizada en el caso de 100nm.

Por otro lado, en la muestra de Ti10/Ta10, obtenemos la superposición de dos señales. Dado que los máximos están en la misma posición tanto para Ti como para Ta, quiere decir que ambos han cristalizado de la misma manera. El tántalo puede tener estructura *bcc*, *fcc* y hexagonal, como el titanio. Sin embargo, en el caso de estructura hexagonal el máximo no

corresponde a esa posición. Es decir, así se elimina la hipótesis de la estructura hexagonal tanto de ambos elementos.

No es posible saber de momento si la estructura corresponde a *bcc* o *fcc*. Dado que FeNi es *fcc* [1 1 1], lo que más encaja es que estén cristalizados tanto el Ti como el Ta en estructura *fcc* [1 1 1], favoreciendo así el crecimiento de la muestra FeNi en esa dirección. (Sirven de núcleos para generar los cristales sobre la [1 1 1] del FeNi, con muy buena cristalinidad).

Muestra de Titanio: Ti100-II

Después de analizar las cuatro muestras de FeNi depositadas sobre diferentes capas de base (Cu, Cr, Ti y Ta), se observa que sobre Cu y Cr, la muestra de permalloy cristaliza, al igual que sobre vidrio, con orientación preferente. Sin embargo, en el caso de la capa de base de titanio y tántalo, cristaliza de una forma mucho más texturada. Por tanto, el siguiente paso es analizar la forma estructural del titanio, ya que la del tántalo no se puede (se oxida). En este paso, se analizará la estructura de una muestra de Ti 100 nm, de forma más detallada y precisa que anteriormente. Para el análisis se utiliza el instrumento *D8 Discover (Bruker)*.

Tras realizar barridos con spines a distintas posiciones en psi (ψ) 0-75°, los resultados se muestran en las siguientes gráficas. Por una parte, la *Figura 4.20*, representa la superposición de barridos a diferentes ángulos, en una dimensión. Por otra parte, en la *Figura 4.21*, hay cuatro gráficas representadas en dos dimensiones. Las cuatro representan lo mismo, pero variando la escala de colores se observan mejor diferentes máximos.

Los datos de los máximos observados se compararán con los datos teóricos del titanio en sus tres estructuras (hexagonal, *bcc* y *fcc*), para poder determinar así la estructura del Ti a 100 nm. Es importante recordar que la capa de base de las muestras de hierro níquel era mucho menor, de apenas unos nanómetros.

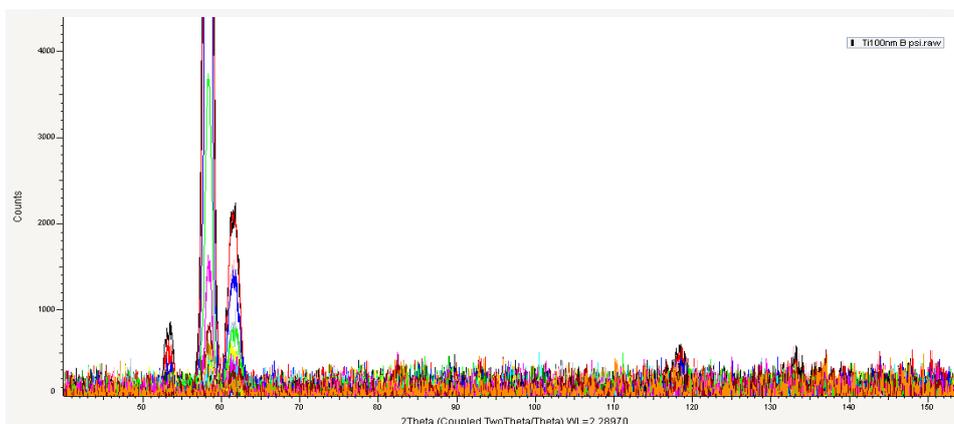


Figura 4.20: Representación de la superposición de barridos a diferentes ángulos, en una dimensión, de la muestra Ti100-II.

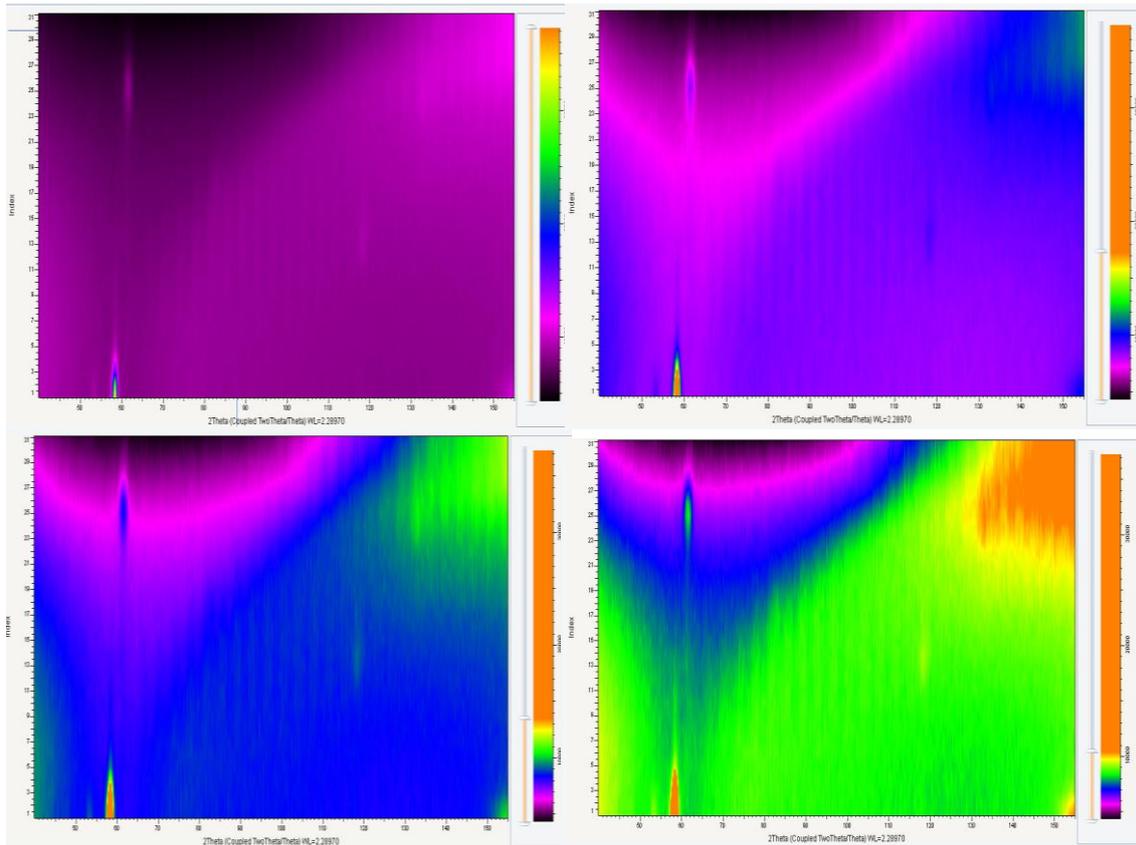


Figura 4.21: Análisis de los barridos realizados con spines a distintas posiciones en ψ (ψ) 0-75°.

Los datos de los máximos vienen reflejados en la *Tabla 4.11*. En ella, también vienen descritos los máximos teóricos de las tres estructuras del titanio. Como se puede observar, la estructura del Ti100-II es hexagonal, dado que coinciden todos los máximos excepto uno; el cual, debido a que el barrido se realizaba cada 2.5°, haya podido quedar sin ser analizado. Por tanto, el resultado del análisis muestra que Ti100-II cristaliza con estructura hexagonal.

Tabla 4.11: Máximos experimentales de la muestra Ti100-II y teóricos de las diferentes estructuras de Ti.

<i>Experimental</i>	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>Hexagonal</i>
53.2			53.2
58.4	58.6	58.5	58.5
61.5			61.4
		68.6	
82.4			83.1
	87.6		
			101.5
		105.8	
	116.0		
118.6			118.5
133.3			133.1
		138.5	

Comparación entre las muestras de FeNi/Ti y FeNi/Ti100

Para verificar la validez de los resultados obtenidos, y comprobar que son aplicables a la capa base depositada en la muestra FeNi/Ti, se procede a comparar en una misma gráfica (Figura 4.22), la intensidad difractada. Se realiza en igualdad de condiciones. La gráfica azul corresponde a la muestra FeNi/Ti estudiada anteriormente. En rojo, una nueva muestra en la que sobre el vidrio y el hierro níquel se coloca una capa de 100 nm de Ti, FeNi/Ti100.

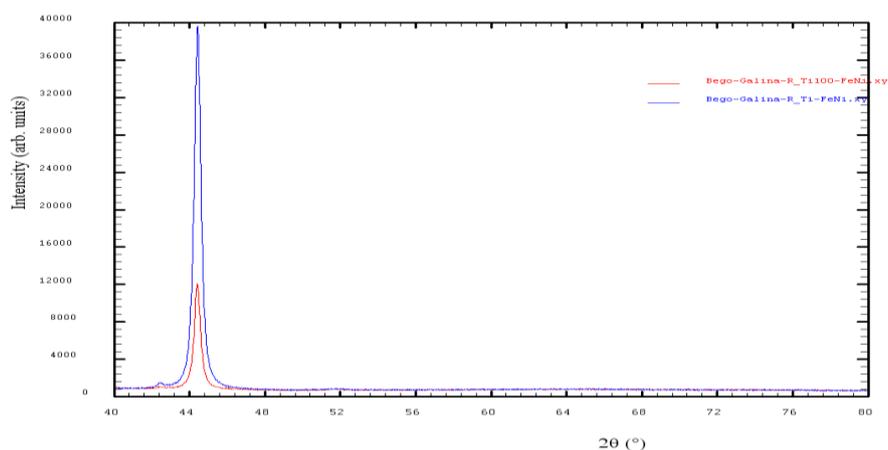


Figura 4.22: FeNi/Ti100 (rojo) y FeNi/Ti (azul).

Como puede observarse, sobre la nueva muestra en la que la capa de titanio es más gruesa, el hierro níquel presenta una orientación preferente, con una intensidad mucho menor a la observada anteriormente, en la que cristaliza prácticamente igual todo el cristal. Por tanto, esto nos indica que el Ti 100nm no tiene la estructura de la capa de base estudiada.

Por otra parte, la Figura 4.23 representa la intensidad de ambas muestras en el máximo principal, con el objetivo de poder comparar la intensidad de ambos, estudiadas en las mismas condiciones.

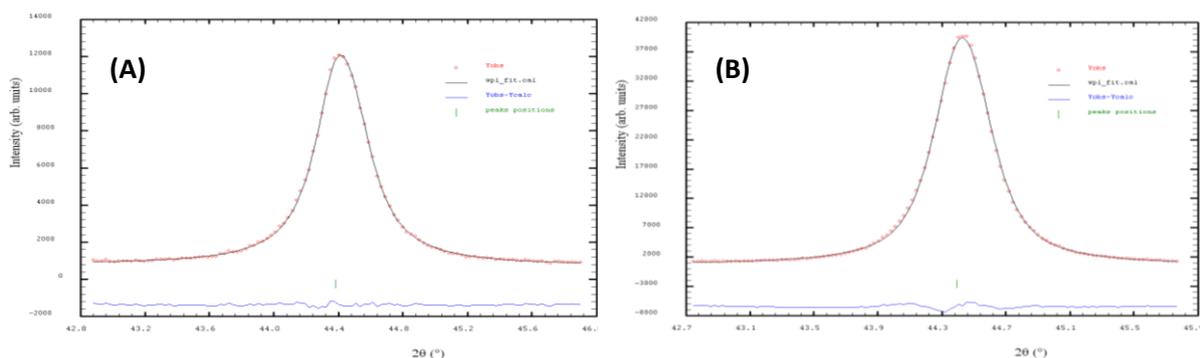


Figura 4.23: A) Análisis del máximo de la muestra FeNi/Ti100. B) Análisis del máximo de la muestra FeNi/Ti.

Por tanto, comparando ambas, se tiene como resultado que la intensidad del máximo de la muestra FeNi/Ti100 respecto a la estudiada anteriormente, FeNi/Ti, es un 28% menos intenso. Por tanto, el análisis de la muestra de titanio 100nm no sirve para aclarar la estructura de la capa de base depositada sobre la muestra de FeNi.

Tabla 4.12: Análisis del máximo de la muestra FeNi/Ti100 (superior) y FeNi/Ti (inferior)

Posición	Sigma	Intensidad	Sigma	FWHM	Sigma	Rp(%)	Rwp(%)	Rexp(%)	Chi2
44.385	0.001	6442.91	23.46	0.334	0.003	1.6	2.3	1.859	1.487
44.394	0.001	23376.51	40.91	0.384	0.001	2.0	2.7	1.103	6.109

Muestra Ti10-II

Para terminar de determinar la estructura de la capa de base de titanio depositada en la muestra de FeNi/Ti, se analiza una muestra de titanio de un espesor de 10 nm. Con una cantidad depositada tan reducida, la calidad del análisis no es como en muestras mayores, siendo ahora el ruido mucho mayor. A pesar de ello, es fácil apreciar el máximo en $2\theta = 57.8^\circ$, exactamente igual que en los casos anteriores, siendo ésta la reflexión correspondiente a las tres estructuras: hexagonal, *bcc* y *fcc*. La *Figura 4.24*, muestra dicho máximo.

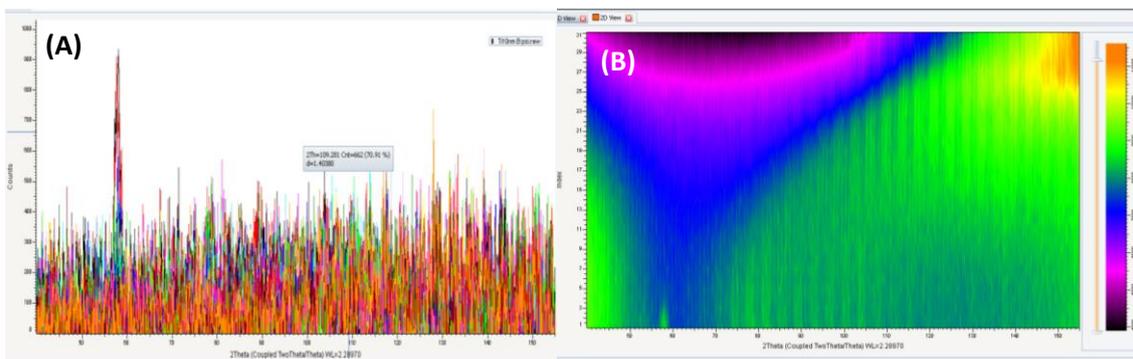


Figura 4.24.: Máximo de la muestra Ti10-II **A)** En función de 2θ . **B)** En función de 2θ y ψ (ψ).

Sin embargo, la *Figura 4.25*, refleja un segundo máximo bien apreciable, a una altura de $2\theta=104.2^\circ$, reflexión que corresponde a una estructura *fcc*.

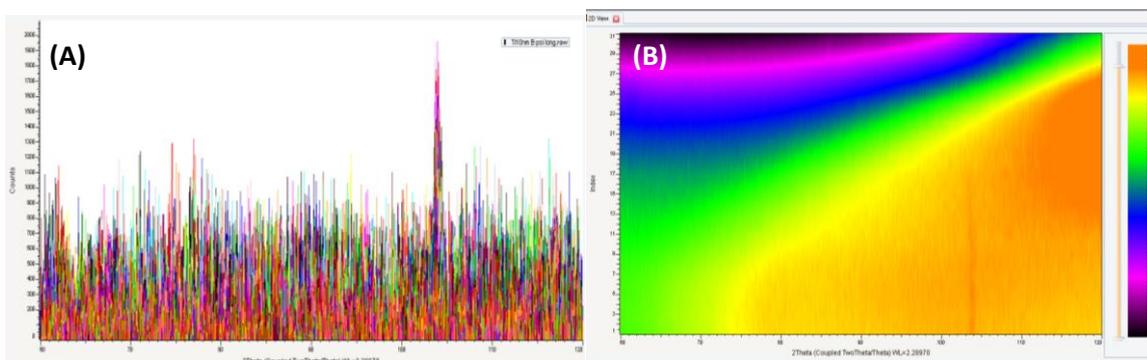


Figura 4.25: **A)** representación del máximo en la posición $2\theta=104.2^\circ$ de Ti10-II en función de 2θ . **B)** Análisis de Ti10-II en función de θ y ψ , donde se aprecia el máximo en $2\theta=104.2^\circ$.

De forma menos notable, es posible apreciar otros dos máximos de mucha menor intensidad, en unas posiciones de $2\theta = 86.2^\circ$ y 116.2° . Se pueden visualizar en la *Figura 4.26*. Se anexa la *Tabla 4.13*, con la información de los máximos observados experimentalmente, así como las

posiciones teóricas de los máximos de intensidad para cada una de las tres estructuras del titanio.

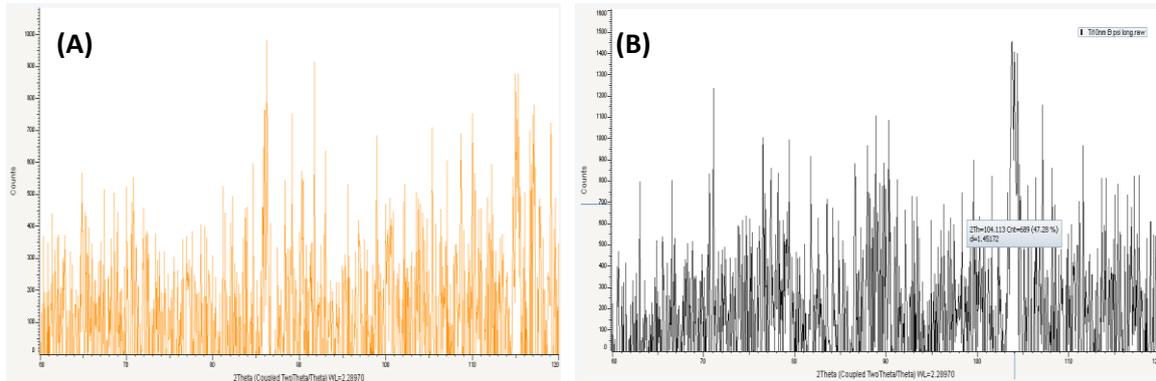


Figura 4.26: A) Máximo de Ti10-II en la posición $2\theta = 86.2^\circ$. B) Máximo de la misma muestra, en $2\theta=116.2^\circ$.

Tabla 4.13: Lista de máximos observados experimentalmente en la muestra Ti10-II, y comparación con los máximos teóricos que presentan las estructuras Ti *bcc*, *fcc* y hexagonal.

<i>Experimental</i>	<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>Hexagonal</i>
			53.2
57.8	58.6	58.5	58.5
			61.4
		68.6	
			83.1
86.2 (poco intenso)	87.6		
			101.5
104.2		105.8	
116.2 (poco intenso)	116.0		
			118.5
			133.1
		138.5	

Por lo tanto, con los datos obtenidos, se puede determinar que la estructura en la que cristaliza el titanio en la muestra Ti10-II (y por tanto, en la base de la muestra de FeNi/Ti, así como en el caso de la muestra FeNi/Ta), es en su mayoría *fcc*, tal y como reflejan los dos máximos más intensos. Por otra parte, se puede concluir también que una pequeña parte cristaliza con estructura *bcc*, como nos indican los dos máximos menos intensos. La capa más externa tendrá una estructura *fcc*. De esta forma, se puede descartar la estructura hexagonal en esta muestra.

Sin embargo, la muestra analizada anteriormente, de Ti100-II, mostraba una estructura hexagonal. Se puede decir que según va creciendo la capa de titanio, cristaliza en *fcc*, sufriendo luego una modificación con la estructura hexagonal, con parámetros pseudocúbicos. Lo que no se ha determinado es a qué espesor empieza esta transición. En nuestro caso solo se ha

utilizado un espesor muy pequeño, como base para el FeNi, por lo que no es de interés.

En un comienzo, una muy pequeña parte del Titanio cristaliza en estructura *bcc*, con parámetro de red de 3.3Å. Después, tal y como se ha comprobado en la muestra de 10nm, la estructura que adopta pasa a ser *fcc*, con parámetro de red de 4.1Å. Por último, según la capa va adquiriendo espesor, sufre una modificación con la hexagonal, de parámetro de red $a=b=2.95\text{Å}$ y $c=4.682\text{Å}$.

De esta forma se determinaría que una capa de 10 nm de Ti o Ta cristaliza con una estructura tipo *fcc* generando los núcleos necesarios para que el FeNi depositado genere una estructura de mayor cristalinidad. En contraposición una capa de mayor espesor de Ti y Ta genera una estructura hexagonal fomentando únicamente la formación de una orientación preferente para el crecimiento de FeNi, fenómeno observado a su vez para capas base de Cu y Cr o crecimientos directamente realizados sobre el sustrato.

4.2 Caracterización magnética

Las medidas recogidas para las muestras depositadas sobre el sustrato vienen representadas en la *Figura 4.27*. Para cada una de ellas se hicieron dos medidas, una en la dirección del eje fácil, y otra en la dirección del eje difícil.

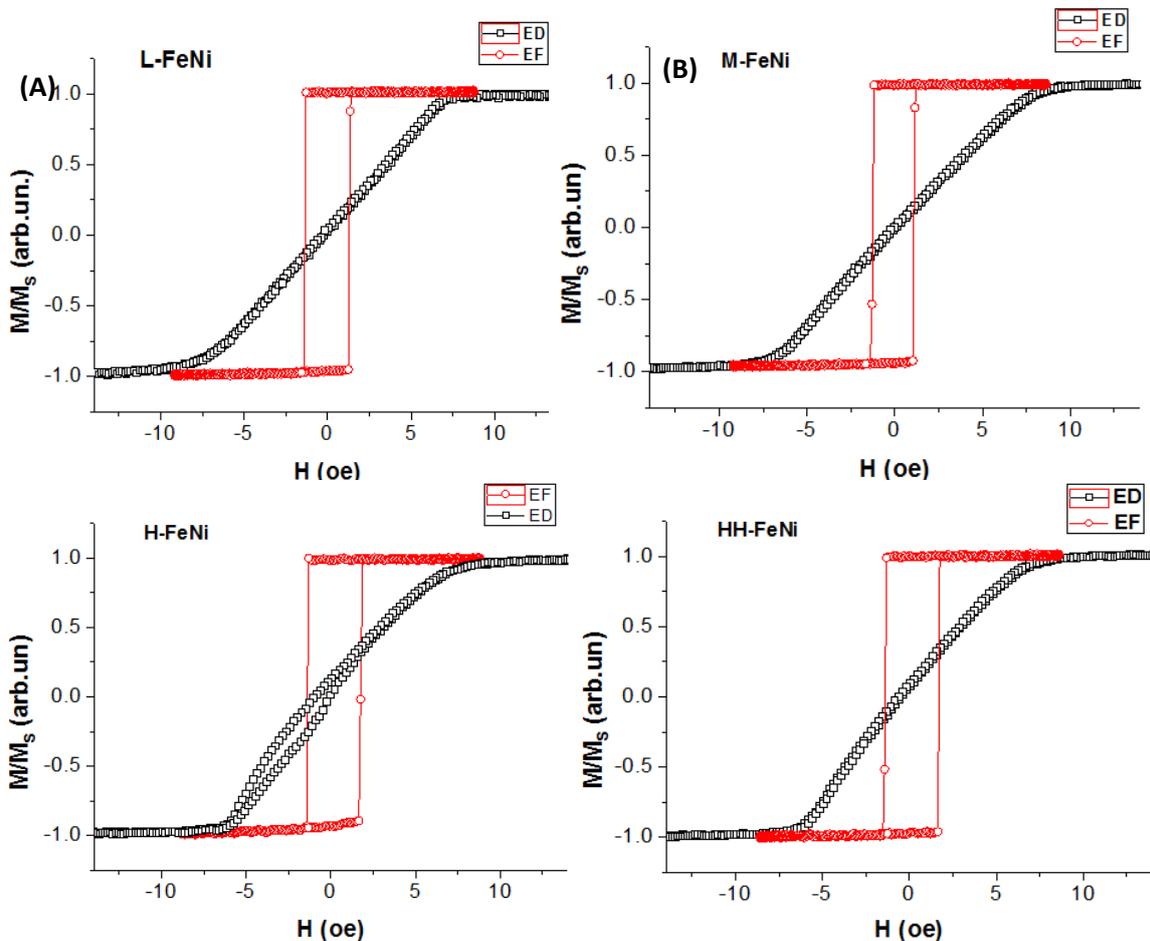


Figura 4.27: Medidas de los ciclos de histéresis. Negro: eje difícil de las muestras, Rojo: eje fácil.

A) Muestra L-FeNi. **B)** Muestra M-FeNi. **C)** Muestra H-FeNi. **D)** Muestra HH-FeNi.

La Figura 4.28 muestra los ciclos de histéresis para las muestras estudiadas, depositadas sobre una capa base. A partir de las gráficas se calculan el campo coercitivo (H_c) y el campo de anisotropía (H_a).

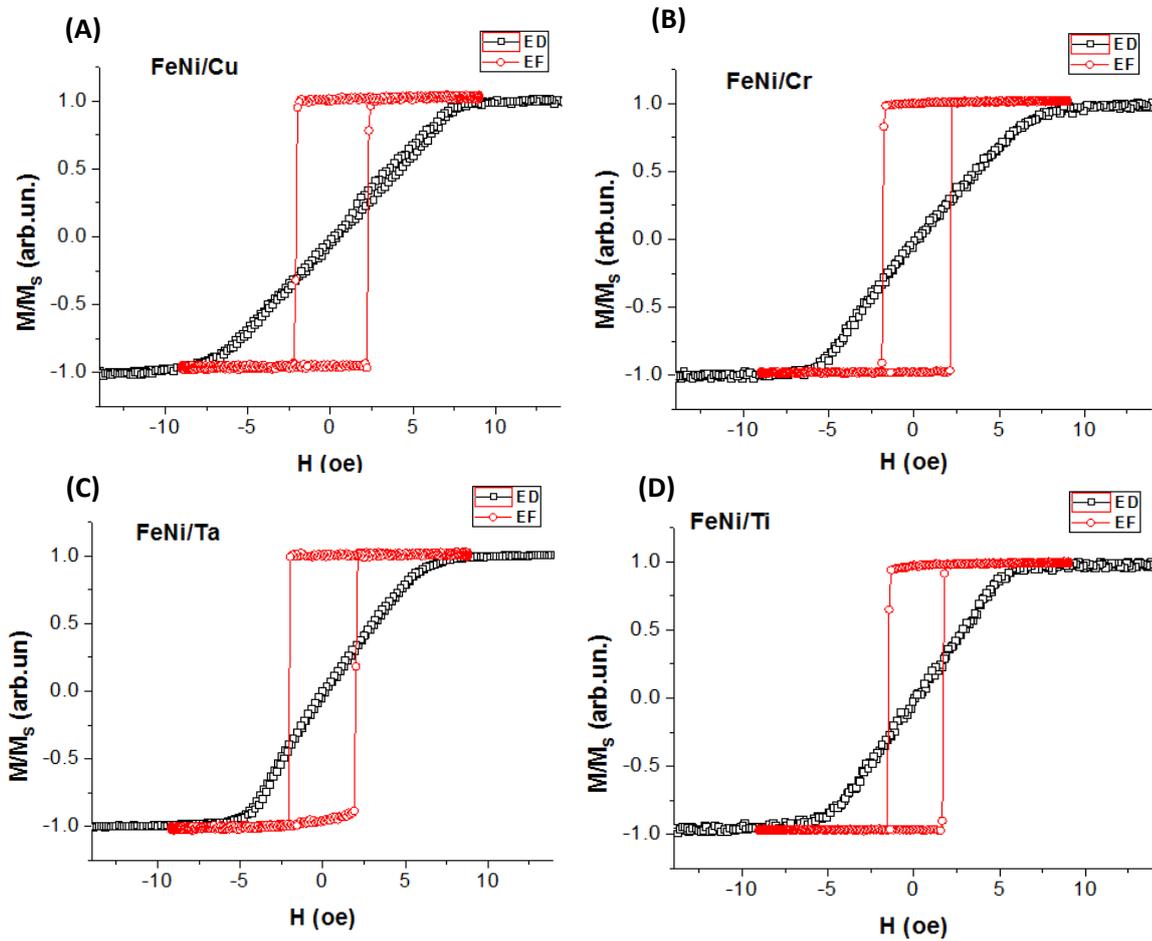


Figura 4.28: Medidas de los ciclos de histéresis sobre las diferentes muestras. Los puntos negros corresponden al eje difícil de las muestras, mientras que el color rojo corresponde al eje fácil.
A) Muestra FeNi/Cu. **B)** Muestra FeNi/Cr. **C)** Muestra FeNi/Ta. **D)** Muestra FeNi/Ti.

Con los datos obtenidos de las representaciones, se completa la *Tabla 4.14*, con los valores del campo coercitivo y el campo de anisotropía medido para las diferentes muestras.

Tabla 4.14: Datos de campo coercitivo y de anisotropía obtenidos para las diferentes muestras.

Muestra	HH-FeNi	H-FeNi	M-FeNi	L-FeNi	FeNi/Cu	FeNi/Cr	FeNi/Ta	FeNi/Ti
H_c (oe)	1.6	1.6	1.1	1.4	2.2	2.0	2.0	1.5
H_a (oe)	6.4	6.6	7.4	7.7	7.6	6.7	5.3	5.5

Se observa una disminución del campo de anisotropía en el caso de FeNi/Ta y FeNi/Ti. También hay una disminución del campo coercitivo en las muestras M-FeNi y L-FeNi en comparación con el resto de muestras, en el eje fácil. Se observa que el campo de anisotropía en el caso de FeNi/Cu es bastante más elevado en comparación con las siete muestras restantes.

5 Resultados y comentarios

En este trabajo se han investigado las propiedades de diferentes muestras de permalloy $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$ preparadas mediante pulverización catódica. Para su estudio, se ha realizado una caracterización estructural y magnética de las mismas.

Las muestras analizadas presentan diferencias entre sí. Algunas han sido preparadas con diferente velocidad de deposición y otras han crecido sobre capas base, en lugar de directamente sobre el sustrato.

Se ha realizado la caracterización estructural de las muestras de permalloy utilizando los instrumentos *PANalytical X'pert HighScore*, y *D8 DISCOVER*. Mediante el primero se han obtenido los datos estructurales e información sobre el ajuste y modelización de las muestras. Mediante el segundo, se han realizado los diferentes análisis de textura. Los estudios de textura realizados sobre las muestras HH-Feni, H-FeNi, M-FeNi y L-FeNi, muestran una mayor tendencia de orientación en las mismas, a mayor velocidad de deposición. Es decir, se observa un porcentaje mayor de fase texturada cuanto mayor es la velocidad de deposición.

Por otra parte, para las cuatro muestras, las figuras de polos observadas se pueden interpretar como una distorsión de la estructura cúbica. Tras dicha distorsión se pasa a tener tres direcciones sobre las que se asienta el cubo, pudiendo interpretar así las figuras de polos que se han observado con simetría trigonal. Sin embargo, el ajuste no es del todo exacto, y son necesarios más estudios y análisis.

Más adelante, se han estudiado muestras obtenidas con diferentes velocidades de deposición, preparadas sobre una capa base, en vez de directamente sobre el sustrato. Las diferentes capas base han sido capas de 10nm de espesor, de los elementos Ti, Ta, Cr y Cu. Se ha observado que las muestras de permalloy depositadas sobre una capa de Cr y Cu tenían un comportamiento similar al estudiado anteriormente en las muestras depositadas sobre el sustrato. Es decir, se observa una orientación preferente. Sin embargo, las muestras depositadas sobre Titanio y Tántalo tienen una muy buena cristalinidad y un muy alto nivel de texturización.

También se ha comprobado cómo este comportamiento de las muestras crecidas sobre Ta y Ti sucede solo si el espesor de la capa base es pequeño (aproximadamente 10nm), ya que así dicha capa se forma con estructura *fcc*, lo cual favorece la texturización de la capa de permalloy. Sin embargo, si esa capa es de espesor mayor (como por ejemplo 100nm, caso que estudiado), se forma con estructura *hcp*, creciendo así la capa de permalloy posteriormente de una forma similar a la observada cuando se depositan sobre sustrato directamente, o sobre una capa base de Cr y Cu.

La caracterización magnética se ha realizado mediante la medida de los ciclos de histéresis en el eje fácil y difícil de las muestras. En el caso de las muestras depositadas sobre el sustrato, se observa una tendencia a disminuir el campo coercitivo, a medida que baja la velocidad de deposición, aunque son similares. En el caso de las muestras depositadas sobre una capa base, la muestra FeNi/Ti ha sido la que ha presentado un menor campo coercitivo. En el caso del

campo de anisotropía, las muestras con valores más bajos han sido las depositadas sobre Titanio y Tántalo, mientras que las muestras depositadas sobre Cobre, Cromo y directamente sobre el sustrato, tienen valores mayores del campo de anisotropía (en comparación con las dos muestras anteriores), y muy similares entre sí. Teniendo en cuenta este análisis y el conjunto de valores de H_c y H_a , las muestras FeNi/Ti y FeNi/Ta, son las que mejor comportamiento presentan para futuras aplicaciones.

6 Bibliografía

- [1] E. Nieto, J.F. Fernández, P. Duran y C. Moure, *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **Vol. 3**, NO. 5 (1994). <http://boletines.secv.es/upload/199433245.pdf>
- [2] A. Hernando, J.M Rojo, *Física de los materiales magnéticos* (editorial Síntesis, 2001).
- [3] N. Villar Alzola, G. V. Kurlyandskaya, *Fellow, IEEE*, A. Larrañaga y A. V. Svalov, *Structural Peculiarities and Magnetic Properties of FeNi Films and FeNi/Ti-Based Magnetic Nanostructures*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, **vol 48**, NO. 4, (2012).
- [4] A. V. Svalov, I. R. Aseguinolaza, A. García-Arribas, I. Orue, J. M. Barandiaran, J. Alonso, M.L. Fernández-Gubieda, y G. V. Kurlyandskaya, *Structure and Magnetic Properties of Thin Permalloy Films Near the "Transcritical" State*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, **vol 46**, NO. 2 (2010).
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt, 1976).
- [6] Angel Maria Lopez Echarri, Francisco Javier Zuñiga Lagares, *apuntes de la asignatura Propiedades Estructurales de los sólidos*, Grado en Física (UPV/EHU, Leioa)
- [7] Universidad politécnica de Cartagena, *apuntes del curso Difracción de rayos X*. http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- [8] J. M. Barandiarán, *apuntes de la asignatura Electromagnetismo I*, Grado en Física (UPV/EHU, Leioa)
- [9] M. L. Fernandez-Gubieda, Patricia Lazpita, *apuntes de la asignatura Electromagnetismo II*, Grado en física (UPV/EHU, Leioa).
- [10] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials* (editorial IEEE PRESS, 2009).
- [11] Eduardo Fernández Martín, *Thin-film Magnetolmpedance micro-structures for sensing applications*, Tesis Doctoral (UPV/EHU Leioa, Octubre 2013).
- [12] I. Orue, *apuntes del curso de Sgiker Propiedades magnéticas de la materia: fundamentos y técnicas experimentales*, (2014).

7 Anexo

- Portada del artículo escrito

Materials Letters 152 (2015) 159–162



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet



Tuning the structure and magnetic softness of thin permalloy films by variations in the thickness of titanium seed layer



A.V. Svalov^{a,b,*}, G.V. Kurylanskaya^{a,b}, B. González Asensio^a, J.M. Collantes^a, A. Larrañaga^c

^a Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48080 Bilbao, Spain

^b Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russia

^c SGiker, Servicios Generales de Investigación, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48080 Bilbao, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 January 2015
Accepted 15 March 2015
Available online 24 March 2015

Keywords:
FeNi film
Seed layer
Microstructure
Texture
Coercivity

ABSTRACT

The role of the Ti seed layer thickness on the structural and magnetic properties of Fe₁₉Ni₈₁ thin films was studied. The samples were grown by a sputtering deposition technique on glass substrates at room temperature. The Ti cubic phase transforms into the hexagonal phase with the increase of the Ti layer thickness. Thin Ti seed layer plays very important role in the structure formation of FeNi films with good crystallinity and magnetic softness.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The properties of sputtered magnetic thin films and multilayered structures can be dramatically improved through deposition onto appropriate seed or buffer layers [1]. Most often the seed layer influences the magnetic properties through a change in the film structure. For example, it happens in multilayered structures with exchange bias where the Cu seed layer induces the growth of an antiferromagnetic face-centered-cubic FeMn layer with a [111] orientation [2]. Another possible reason for the significant improvements in the crystallinity and texture of magnetic films deposited on seed layers can be explained by surface energy and kinetic effects. Due to the large surface energy of the seed layer, the magnetic film forms two-dimensional flat islands with any impinge on each other and a highly textured polycrystalline film forms [3]. Recently it was shown that a Ti seed layer can improve the structural features of neighbor films resulting in the development of a strong texture and larger grain size [4,5]. However, the origin of the effect of the Ti seed layer on the film structure and the resulting effect on the magnetic properties is not entirely understood. In this study, we concentrated on the influence of the

thickness of the Ti seed layer on the structure and magnetic properties of FeNi soft magnetic films.

2. Experimental procedure

The samples were deposited by magnetron sputtering onto glass substrates at room temperature. Background pressure was 3×10^{-7} mbar and the argon pressure during deposition was 3.8×10^{-3} mbar. Permalloy layers were deposited using a Fe₁₉Ni₈₁ target. A magnetic field of 250 Oe was applied during sample preparation parallel to the substrate surface in order to induce a uniaxial magnetic anisotropy. The deposition rates were 26 nm/min for FeNi layers and 4 nm/min for Ti layers. Standard X-ray X'PERT PRO automatic diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, in theta–theta configuration, secondary monochromator with Cu–K α radiation ($\lambda=1.5418$ Å) and a PIXcel solid state detector (active length in 2θ 3.347°). Data were collected from 4° to 80° 2θ (step size=0.026 and time per step=300 s, total time 1 h) at RT. A fixed divergence and antiscattering slit giving a constant volume of sample illumination were used. The information from broadened XRD lines was used to estimate the average size of coherent diffraction domains by using the standard Scherrer approach.

For different (*hkl*) analysis a Bruker D8 Discover diffractometer was used. The instrument was equipped with a Cr Twist tube, Ni filter ($\lambda=2.2911$ Å), PolyCap™ (1 μ single crystal cylinders) system for parallel beam generation (divergence of 0.25°), and a 1-D LynxEye detector (active length in 2θ 2.7°). The sample was

* Corresponding author at: Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48080 Bilbao, Spain. Tel.: +34 946013237.

E-mail addresses: andrey.svalov@ehu.es (A.V. Svalov), galina@we.lc.ehu.es (G.V. Kurylanskaya), beglezas@gmail.com (B. González Asensio), juanmari.collantes@ehu.es (J.M. Collantes), aitor.larranaga@ehu.es (A. Larrañaga).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.072>
0167-577X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.