

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

(Departamento de Física)

*Anisotropía magnética perpendicular en láminas
delgadas amorfas y multicapas de Nd-Co*

Tesis Doctoral

(Programa de Doctorado de Física de la Materia Condensada)

Presentada por:

Rosalía Cid Barreno

Directores:

José María Alameda Maestro

Javier Ignacio Díaz Fernández

Facultad de Ciencias

Oviedo, 2015

Índice General

1. Introducción	1
Referencias del Capítulo 1.....	6
2. Técnicas Experimentales	9
2.1. Pulverización catódica o <i>sputtering</i>	10
2.2. Análisis químico por microsonda electrónica.....	13
2.3. Difracción de rayos-X.....	15
2.4. Microscopio AFM/MFM.....	18
2.5. Magnetómetro VSM.....	21
2.6. Caracterización magnética por T-MOKE.....	23
2.6.1. Sistema magneto-óptico.....	27
2.6.2. Sistema T-MOKE de bajas temperaturas.....	30
Referencias del Capítulo 2.....	32
3. PMA en láminas delgadas amorfas de NdCo₅: caracterización mediante T-MOKE	35
3.1. Nociones generales sobre los sistemas amorfos de tipo TR-MT.....	36
3.1.1. Estructura de las aleaciones amorfas.....	37
3.1.2. Propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas de TR- MT.....	38
3.1.3. Procesos de imanación y stripe domains en láminas delgadas con PMA.....	40
3.2. Fabricación.....	43

3.3. Caracterización magnética.....	46
3.3.1. Caracterización a temperatura ambiente en función del espesor.....	46
3.3.2. Caracterización magnética en temperatura.....	51
3.4. Conclusiones.....	56
Referencias del Capítulo 3.....	57

4. Microscopic Nd and Co contributions to the PMA of Nd_xCo_{1-x} amorphous alloys and multilayers investigated by XMCD.....60

4.1. XMCD, concept and history.....	62
4.2. Interaction of X-rays and matter.....	63
4.2.1. X-ray Absorption.....	63
4.2.2. Pictures of X-ray Absorption: One-Electron and Configuration Picture.....	64
4.2.3. The Electric Dipole Approximation.....	65
4.3. Theoretical models for XMCD.....	67
4.3.1. The two-step model.....	67
4.3.2. Magneto-optical sum rules and their applicability.....	70
4.4. Experimental considerations.....	74
4.4.1. Detection methods.....	74
4.4.2. Some experimental details: measurements at ID08.....	76
4.5. Analysis of experimental data.....	77
4.5.1. Background removal.....	77
4.5.2. Saturation effects correction.....	84
4.5.2.1. Photoabsorption coefficients estimation.....	89

4.5.2.2. Correction of the photoabsorption in the Al capping layer.....	94
4.5.3. Application of the sum rules.....	97
4.5.3.1. Orientation averaged “white line” intensity.....	97
4.5.3.2. Integrated XMCD and whiteline intensities.....	103
4.5.3.3. The magnetic dipole operator.....	106
4.5.4. Element-specific magnetic hysteresis loops.....	108
4.6. Fabrication and structural characterization of the samples.....	110
4.7. X-ray penetration depth and electron attenuation length.....	111
4.8. Number of holes.....	115
4.9. Orbital and spin angular moments.....	118
4.10. Conclusions.....	133
References of Chapter 4.....	134

5. Aleaciones amorfas y multicapas de $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$: estudio magnético y estructural.....140

5.1. Fabricación de láminas continuas (CS) y moduladas en composición (AS)	141
5.2. Caracterización de las láminas.....	143
5.3. Medidas magnéticas.....	144
5.3.1. Procesos de imanación con campo aplicado en el plano....	145
5.3.2. Influencia de la anisotropía en el plano de la lámina.....	147
5.3.3. Procesos de imanación con campo aplicado perpendicular al plano.....	148

5.3.4. Determinación de la imanación de saturación (M_s), campos de saturación (H_s) y campo de nucleación (H_n).....	149
5.3.5. Evolución de M_s	153
5.3.5.1. Estructuras asperomagnéticas en amorfos de <i>NdCo</i>	159
5.3.5.2. Análisis cualitativo de la evolución térmica de M_s por ondas de espín.....	164
5.3.6. Determinación de las constantes de anisotropía.....	167
5.3.7. Procesos de imanación.....	183
5.4. Caracterización microestructural mediante EXAFS.....	188
5.5. Conclusiones.....	195
Referencias del Capítulo 5.....	196
6. Conclusiones Generales.....	201
6.1. Conclusiones del Capítulo 3.....	202
6.2. Conclusiones del Capítulo 4.....	203
6.3. Conclusiones del Capítulo 5.....	204

Capítulo 1

Introducción

El estudio de los amorfos de tierra rara-metal de transición (TR-MT) crecidos en lámina delgada ha disfrutado de un gran interés desde que se descubrió, en la década de los 70, que muchos de ellos presentaban una importante anisotropía magnética perpendicular (PMA) [1] a pesar de su falta de textura cristalina.

Dicho interés radica tanto en el ámbito de la física básica, como en el de las aplicaciones tecnológicas. En primer lugar, estos materiales representan un gran reto para la teoría electrónica, puesto que sus propiedades están determinadas por dos tipos de estados electrónicos totalmente distintos, a saber, los estados muy correlacionados y localizados 4f de la TR y los estados de valencia de los MT que comparativamente están débilmente correlacionados y más deslocalizados. En segundo lugar, desde el punto de vista tecnológico, este tipo de aleaciones presenta un gran potencial de impacto [2-9]: desde medios de almacenamiento y dispositivos de registro magneto-óptico de alta densidad, hasta aplicaciones en espintrónica o dispositivos de inversión de la imanación asistida por temperatura, por poner algunos ejemplos.

El efecto de combinar elementos de las tierras raras (TR) con los metales de transición (MT) para formar una aleación tiene consecuencias distintas en el magnetismo de cada especie atómica. Los electrones 4f responsables del magnetismo en la TR están, como hemos dicho, localizados en las capas profundas del átomo, por lo que su momento magnético no cambia apreciablemente cuando se combinan con otros metales. En cambio, los electrones 3d de los MT son itinerantes y ocupan bandas de energía estrechas. La aleación de estos elementos con otros metales provoca importantes cambios en la magnitud de los momentos magnéticos 3d. La combinación de ambos factores convierte a los intermetálicos de TR-MT en unos materiales fabulosamente complejos y ricos en cuanto a su comportamiento.

Entre sus muchas propiedades, cabe destacar su importante anisotropía magnetocristalina (con energías típicas del orden de 10^6 - 10^7 erg/cc a temperatura ambiente, que pueden incrementarse en torno a un orden de magnitud a baja temperatura [10, 22, 23]) que junto con su razonablemente intensa imanación y elevada temperatura de Curie, les ha otorgado durante casi cuatro décadas un enorme atractivo para su uso intensivo como imanes permanentes de alto rendimiento. En este sentido se usan, por ejemplo, en coches, generadores de energía eólica, aplicaciones médicas o discos duros de ordenadores, entre otros ejemplos. De hecho, la energía magnetostática almacenada por un imán permanente por unidad de volumen se ha multiplicado por un factor 400 en unos 20 años. Este vertiginoso aumento de su densidad de energía posibilita la miniaturización de los imanes permanentes.

Como decíamos, la principal razón de la superioridad de los imanes de TR-MT radica en su elevada energía de anisotropía, lo que confiere a esta propiedad un enorme interés. Si además es posible lograr energías magnetocristalinas del orden de las que se tienen en las fases cristalinas incluso en una fase amorfa, de fabricación mucho más sencilla y económica, ésta es razón más que suficiente para comprender la importancia del estudio de este tipo de materiales.

Esencialmente, la anisotropía magnetocristalina es un efecto combinado de la interacción espín-órbita y la energía electrostática del campo cristalino. Su principal contribución vendrá, pues, de los electrones 4f de la TR, caracterizados por un fuerte acoplamiento espín-órbita que les otorga importantes momentos orbitales susceptibles de percibir con gran intensidad el campo electrostático de su entorno. No obstante, la reducción de la simetría en torno al MT puede tener también notables efectos de cara a alterar su *quenching* orbital a causa del campo cristalino, resultando también, en ciertos casos, en contribuciones nada despreciables a la anisotropía magnética. Cabe mencionar a este respecto que el sistema YCo_5 , donde el Co se combina con una TR no magnética, se logran anisotropías que a 4 K pueden llegar a alcanzar los $7.5 \cdot 10^7$ erg/cc [11].

Un ejemplo de un sistema en el que se observan propiedades muy interesantes en relación con las anisotropías individuales de sus constituyentes es el caso del NdCo_5 cristalino. En él, la anisotropía está definida esencialmente por la TR a bajas temperaturas. Sin embargo, entre 240 y 290 K tiene lugar una reorientación de espín [11, 12] debido a la competición de las anisotropías de cada subred, que apuntan en direcciones distintas. La anisotropía del Nd se orienta en el plano basal, pero para temperaturas mayores que el desdoblamiento de niveles producido por el campo cristalino, la anisotropía global está dominada por la de la subred del Co, que apunta en la dirección del eje c.

Por otra parte, el magnetismo es muy sensible a la estructura atómica del material. Cabe por ello esperar que los compuestos amorfos, caracterizados por exhibir un cierto grado de desorden, presenten propiedades magnéticas diferentes a las observadas en compuestos policristalinos de la misma composición química.

El estudio y caracterización de los amorfos no es una tarea sencilla, dado que su estructura atómica es particularmente compleja y dependiente de su origen. Hay que resaltar en este sentido que las propiedades magnéticas objeto de estudio en esta tesis son, por tanto, extremadamente sensibles al entorno local de los átomos y, por ende, a las condiciones de depósito, entre otros factores.

Por lo que respecta al origen de la anisotropía magnética perpendicular (PMA) en láminas amorfas de TR-MT, ésta sigue siendo una cuestión controvertida y ha sido atribuida a causas de lo más diversas [13, 14]: ordenamiento de pares, crecimiento de microestructuras columnares, tensiones entre la lámina y el sustrato, anisotropía en la interacción de canje, anisotropía en la orientación de los enlaces, anisotropía *single ion* de la TR en el seno del campo molecular determinado por el canje 3d-4f, formación de estructuras pseudocristalinas, etc.

Cuando la TR tiene un momento orbital no nulo, el modelo *single ion* es el que parece lograr mayor ratificación en base a las medidas de imanación [15, 16]. Por otra parte, los modelos de ordenación de pares han obtenido verificación experimental en el caso de amorfos de Tb-Fe mediante espectroscopía de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), detectando mayor número de pares Fe-Tb en la dirección perpendicular a la lámina que en la dirección del plano [17]. En este caso, la PMA ha sido asociada con el entorno anisótropo del Tb, considerando despreciable la contribución del MT. En nuestro caso podría suceder algo distinto, ya que en cristales de TRCo se encuentra una importante contribución del Co a la anisotropía.

En esta tesis se fabrican diferentes aleaciones amorfas de Nd-Co de distintas composiciones y espesores crecidas en lámina delgada por pulverización catódica y se lleva a cabo una caracterización magnética de las mismas. En este tipo de láminas se comprueba que existe una PMA con energías del orden de 10^6 erg/cc a temperatura ambiente [18].

La PMA en estas muestras se determina en base al cálculo de la energía libre del sistema mediante un modelo micromagnético [19]. Se realiza un estudio de la evolución tanto de la PMA como de la imanación con la temperatura, ya que éstas pueden ser un sello distintivo de los mecanismos que generan dicha PMA. De igual modo, por medio de técnicas sincrotrón se obtiene información microscópica independiente del Co y el Nd. Por una parte, medidas de EXAFS

nos permiten estudiar los entornos locales de ambos especímenes y sus posibles anisotropías y modificaciones con la temperatura [20]. Asimismo, por medio de XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) es posible adquirir información cuantitativa de los momentos magnéticos de ambos constituyentes, así como de sus anisotropías en función de la orientación y sus evoluciones térmicas, buscando en todo caso una correlación con la PMA [21].

En el capítulo 2 se hará una descripción de los equipos y técnicas experimentales empleados en la fabricación y caracterización de las láminas delgadas amorfas de $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ estudiadas en la presente tesis doctoral.

En el capítulo 3 se realizará un estudio de las propiedades magnéticas de una serie de láminas de NdCo_5 de diferentes espesores, caracterizadas por *efecto Kerr magneto-óptico transversal* (T-MOKE) y microscopía MFM. Los diferentes parámetros que caracterizan el comportamiento magnético de las mismas (espesor crítico t_c , campos de saturación, campos coercitivos, campos de anisotropía perpendicular K_N y en el plano K_U , remanencia reducida y δ_{Kerr}) serán estudiados en función del espesor, ya que el aumento del espesor supone una disminución del peso de la energía magnetostática sobre la energía de anisotropía perpendicular. Asimismo, se estudiarán sus variaciones con la temperatura con el objeto de analizar la dependencia térmica de las anisotropías, así como los efectos de relajación magnética que produce en ellas un tratamiento térmico que supere la temperatura de crecimiento de las láminas.

En el capítulo 4 se fabrica una serie de láminas de espesor constante y próximo al espesor crítico (a temperatura ambiente) de la serie del capítulo anterior, pero variando en este caso la concentración. Se crecen, además, tanto láminas continuas depositadas por *co-sputtering*, como láminas depositadas por *sputtering alterno* de Nd y Co para evaluar el efecto de la intercara Nd/Co. Los tamaños y anisotropías de los momentos magnéticos promedio de la subred del Co y el Nd de esta serie de láminas son estudiados por XMCD, así como sus variaciones térmicas. Con ello se trata también de obtener información acerca de la interacción de canje 3d-4f y campo cristalino promedio de los iones Nd y de su posible relación con la PMA.

Por último, en el capítulo 5 se fabrica una serie de láminas de espesores más gruesos (100 nm) y composiciones comprendidas entre la del Nd_2Co_7 y la del NdCo_5 , empleando tanto el método de *co-sputtering* como el de *sputtering alterno* en su fabricación y se realiza una detallada y cuidadosa caracterización magnética por *magnetometría de muestra vibrante* (VSM). Se analiza la anisotropía de las láminas, obteniendo una descripción fenomenológica del tipo $E_K = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta$ mediante ajustes micromagnéticos, compatible con un

modelo de dos subredes magnéticamente acopladas (Nd y Co) pero con anisotropías competitivas, de acuerdo con lo observado por XMCD. Las diferencias entre las estructuras locales de las láminas crecidas por ambos métodos se verifican mediante EXAFS.

Referencias del capítulo 1

- [1] P. Chaudhari, J.J. Cuomo, R.J. Gambino, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 337.
- [2] T. Egami, P.J. Flanders y Jr.C.D. Graham, AIP Conf. Proc. 24 (1975) 697.
- [3] P. Chaudhari, J.J. Cuomo, R.J. Gambino, S. Kirkpatrick y L.J. Tao, AIP Conf. Proc. 24, (1975) 562.
- [4] M.H. Kryder, J. Appl. Phys. 57 (1985) 3913.
- [5] P. Hansen y H. Heitmann, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 4390.
- [6] S. Takayama, T. Shimizu, S. Owa y H.. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2690.
- [7] R.J. Gambino, R.R. Ruf y N. Bojarczuk, J. Appl. Phys. 75 (1994) 6871.
- [8] F. Magnus, R. Moubah,, A. H. Roos, A. Kruk, V. Kapaklis, T. Hase, B. Hjörvarsson and G. Andersson, Applied Physics Letters 102 (2013) 162402.
- [9] B. Dai, T. Kao, S. Iwata and S. Tsunashima, IEEE trans. Mag. 49 (2013) 4359.
- [10] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and M. F. H. Schuurmans, PRB 53 (1996) , 14415 y sus referencias.
- [11] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, in: G.J. McCarthy, H.B. Silber, J.J. Rhyne (Eds.), *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, vol. B, Plenum Press, New York, 1983, p. 339; J.M. Alameda, J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, J. Appl.Phys. 15-18 (1980) 1257.
- [12] M. Onkoshi, H. Kobayashi, T. Katama, M. Hirano, T. Tsushima, Physica B 86-88 (1977) 195.
- [13] H. Fu, M. Mansuripurand and P. Meystre, PRL 66 (1991) 1086, and references therein.
- [14] D. Mergel, H. Heitmann, P. Hansen, Phys. Rev. B 47 (1993) 882.
- [15] Z. S. Shan et al., Phys. Rev. Lett. 63, (1989) 449.
- [16] Z. S. Shan et al., Phys. Rev. B 42, (1990) 10446.
- [17] V.G. Harris, T. Pokhil, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 067207.

- [18] R. Cid, G. Rodríguez, L.M. Álvarez-Prado, J. Díaz, J.M. Alameda, JMMM, Vol 316 (2007) e446-e449.
- [19] Alvarez-Prado L.M., Pérez G.T., Morales R., Salas F.H. y Alameda J.M, Phys. Rev. B 56, (1997) 3306.
- [20] J. Díaz, R. Cid, A. Hierro, L. M. Álvarez-Prado, C. Quirós and J. M. Alameda, , J. Phys. Condens. Matter 25, (2013) 426002.
- [21] R. Cid, J. Díaz, L.M. Álvarez-Prado, J.M. Alameda, S.M. Valvidares, J C Cezar and N B Brookes, J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 072017.
- [22] K. H. J. Buschow. Rep. Prog. Phys., 40 (1977) 1179–1256.
- [23] S. Skomski and D. J. Sellmyer, Journal of Rare Earths 27 (2009) 675.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

Este capítulo se dedica a la descripción de los equipos y técnicas experimentales mediante los cuales se fabricaron y caracterizaron las láminas delgadas estudiadas en esta tesis. Mención aparte tendrán las técnicas de sincrotrón, que serán introducidas en sus capítulos correspondientes.

Nos referimos a *lámina delgada* para designar aquellos materiales en los que su espesor es muy reducido (menor que unos pocos cientos de nanómetros) en comparación con el largo y el ancho (del orden de los milímetros). En el caso de materiales magnéticos, el interés de su estudio radica, en general, en que su baja dimensionalidad en la dirección perpendicular al sustrato no permite la formación de dominios magnéticos a través del espesor, por lo que presentan nuevos comportamientos magnéticos que no se encuentran en los materiales masivos.

En este capítulo se hará una descripción de la técnica empleada para la fabricación de las láminas delgadas de esta tesis, que se conoce como *sputtering* o pulverización catódica. Asimismo, se explicarán los diferentes equipos utilizados en la caracterización estructural y magnética de las láminas.

Comenzaremos con el sistema de fabricación de las láminas, a continuación se describirá la microsonda empleada en la medida de la concentración, el difractómetro de rayos-X empleado en la determinación del estado amorfo (o policristalino) de las muestras y la técnica de reflectividad de rayos-X empleada para estimar los espesores. Por último describiremos las técnicas y equipos que nos suministran la información magnética de las muestras. Éstas han sido el microscopio MFM con el que se “fotografió” la configuración de los dominios magnéticos, el magnetómetro comercial VSM con el cual se midió la imanación total de las muestras y el sistema magneto-óptico Kerr que es sensible a la imanación de la subred del Co de las muestras.

2.1. Pulverización catódica o *sputtering*

Todas las muestras fabricadas durante el desarrollo de esta tesis han sido fabricadas mediante la técnica de pulverización catódica. Esta técnica ya se conoce desde principios del siglo XX, y se basa en evaporar un material sólido, en entorno de vacío, arrancando átomos de su superficie mediante erosión, siendo esta erosión producida por el bombardeo de la superficie del material con iones de un gas acelerados [1]. Al encontrarse los átomos del blanco en estado gaseoso en el interior de la campana de vacío, estos son susceptibles de depositarse por condensación sobre la superficie de un sustrato, produciéndose así el crecimiento de una lámina del material original.

En nuestro caso el sistema de crecimiento está implementado en una campana de ultra alto vacío con presiones base del orden de $\sim 10^{-9}$ mbar diseñada y montada por el propio grupo de investigación. Esta campana dispone de tres sistemas de pulverización catódica de tipo magnetrón. El diseño magnetrón es más efectivo que la pulverización catódica convencional. Las principales diferencias entre un sistema magnetrón y otro que no lo sea, es que el plasma formado por los átomos de gas ionizado y los electrones arrancados a éste, es confinado mediante un campo magnético inducido por imanes permanentes sobre la superficie del blanco (figura 2.1.) aumentando la efectividad del ataque, y por tanto incrementando el ritmo de crecimiento.

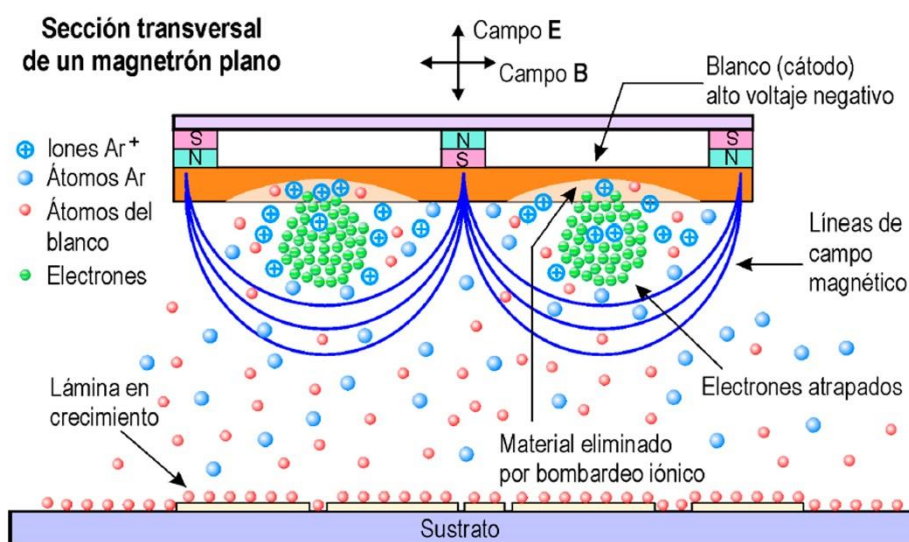


Figura 2.1. Esquema de un magnetrón plano como de los que se dispone en la campana de crecimiento. El gas Ar se ioniza mediante un campo eléctrico intenso. Los iones, acelerados contra el blanco, son confinados por un campo magnético aumentando la eficiencia del ataque, y por tanto el ritmo de crecimiento.

Al disponer el sistema de tres magnetrones, la campana de crecimiento tiene una gran versatilidad permitiendo tanto el depósito de multicapas alternas, como de aleaciones de hasta tres elementos. Estas aleaciones se crecen mediante depósito simultáneo a partir de los blancos seleccionados ya que la geometría del sistema hace que los focos de los tres magnetrones coincidan en el lugar donde se encuentra el portamuestras (figura 2.2.)

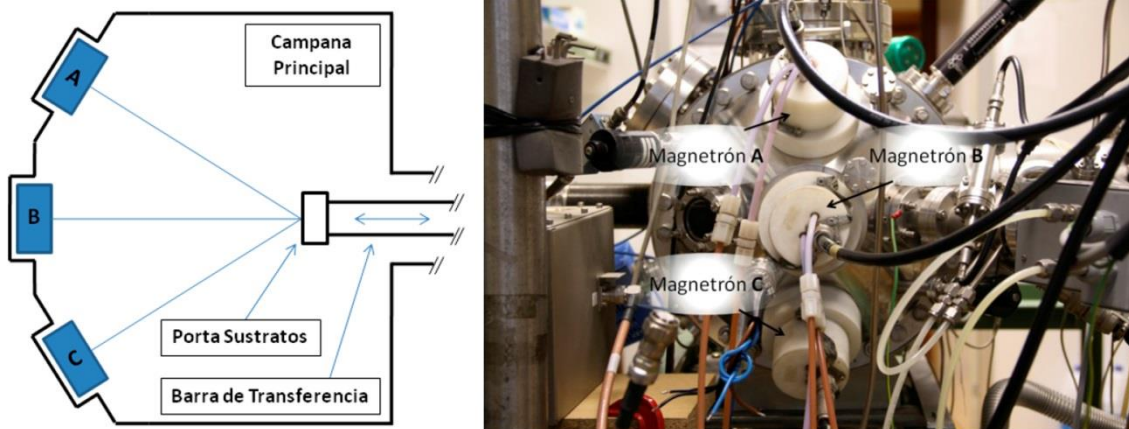


Figura 2.2. Esquema del sistema de crecimiento. Se observa que los focos de los tres magnetrones convergen sobre la posición de crecimiento de los sustratos, de tal forma que el ángulo de incidencia de los dos magnetrones oblicuos es de 32° con la normal al plano del sustrato.

Esta geometría particular combinación de un magnetron en incidencia normal y otros dos oblicuos al plano del sustrato, hace que las láminas magnéticas de aleación por ejemplo colocando un blanco de magnético en la posición B y uno no magnético en la posición A, posean una anisotropía magnética uniáxica muy bien definida en el plano de la muestra, siendo la dirección de esta anisotropía perpendicular al plano de incidencia de los átomos [2].

El conjunto de las tres fuentes se encuentra montado en lo que denominaremos campana principal. Esta cámara está conectada a una cámara de carga a través de un conjunto de válvulas y una barra de transferencia que funcionan como un sistema de esclusas para mantener los buenos niveles de presión en la campana principal durante el proceso de carga y retirada de muestras (figura 2.3.).

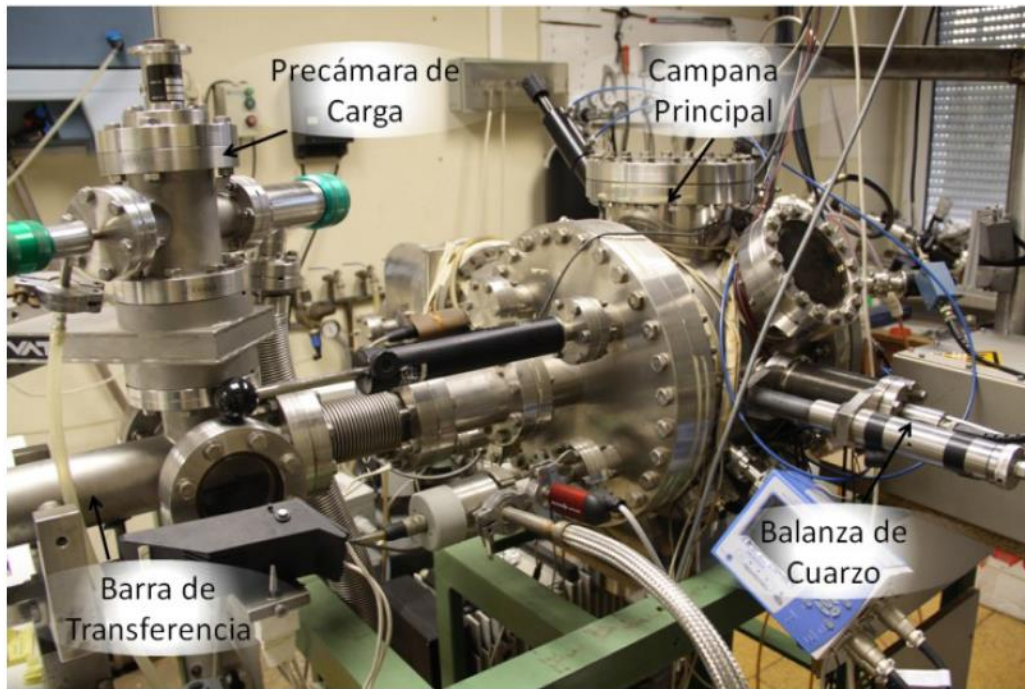


Figura 2.3. Imagen del sistema de crecimiento de láminas delgadas. Se aprecian la exclusiva de carga, la barra de transferencia, la cámara principal y la balanza de cuarzo.

A la hora de fabricar aleaciones de Nd y Co, el calibrado relativo de las concentraciones se realiza en función de los ritmos relativos de crecimiento de cada uno de los dos elementos por separado. Para ello el sistema dispone de una microbalanza de cuarzo que, en base a la densidad y al denominado *factor Z* de cada elemento a depositar, nos permite calcular estos ritmos. El *factor Z* es un parámetro adimensional que depende de las densidades y de los módulos de cizalla del cristal de cuarzo y del material que se pretende depositar.

Para realizar el calibrado, se coloca la balanza de cuarzo en la misma posición que ocupan normalmente los sustratos durante el crecimiento; de este modo estamos seguros de que estamos midiendo la cantidad de material que llegará a los sustratos. Se introduce gas Ar con una pureza del 99.999% en el interior de la campana, aumentando la presión de esta hasta $\sim 10^{-3}$ mbar, y manteniendo este valor constante se lleva a cabo la medida del ritmo de crecimiento. Es muy importante mantener la presión constante, ya que el ritmo de crecimiento depende fuertemente de ella debido a que si la presión de gas en el interior de la campana es mayor, los átomos provenientes del blanco tienen más probabilidad de chocar con los átomos del gas sin ionizar, con la consiguiente disminución del ritmo de crecimiento. Para aumentar el ritmo de crecimiento aumentamos la potencia suministrada al magnetron.

Por otra parte, una vez calibrado el ritmo de crecimiento, el espesor deseado de la lámina se consigue ajustando el tiempo de crecimiento necesario. Tanto en la estimación de la concentración como en la del espesor se supone que no existen pérdidas

por *resputtering* y que la densidad total de la aleación responde a un empaquetamiento compacto.

Las concentraciones reales son determinadas con posterioridad mediante un microanálisis por sonda electrónica y generalmente no difieren en más de un 5% de las calibradas. Los espesores, por su parte, también suelen coincidir bastante bien con los calibrados (con un error máximo de un 10%) y se estiman mediante medidas de reflectividad de rayos-X.

2.2. Análisis químico por microsonda electrónica

Esta técnica, conocida como EPMA (*Electron Probe Micro-Analysis*) consiste en bombardear un micro-volumen del material con un haz de electrones focalizado y detectar los fotones de rayos-X emitidos por los diferentes elementos químicos que constituyen la muestra. La longitud de onda de esos fotones es característica de cada especie atómica, por lo que la identificación de los elementos se efectúa con una espectroscopía dispersiva en longitudes de onda, utilizando uno o varios monocristales dependiendo de las sustancias a detectar. El análisis cuantitativo de la composición se realiza comparando la intensidad de rayos-x procedente de la muestra con la de un material conocido que actúa como patrón, con una resolución de partes por millón (ppm).

En la figura 2.4. (arriba) se muestra un esquema del funcionamiento de una microsonda electrónica. Un filamento de tungsteno produce electrones termoiónicamente y una placa polarizada positivamente los acelera a energías entre 5-50 keV. El ánodo tiene un agujero en el centro por el que pasan los electrones que serán colimados y focalizados por una serie de lentes magnéticas y aberturas. El haz de electrones bombardea la muestra y ésta emite rayos X. Los rayos X que entran en el espectrómetro son difractados por el cristal analizador, que selecciona la longitud de onda de la radiación que recibe el detector.

El bombardeo de un material con electrones no produce únicamente rayos X característicos. La figura 2.4. (abajo) refleja las diferentes emisiones de partículas y fotones que se desencadenan en este proceso. Muchas microsondas están equipadas para analizar algunos de estos efectos, como los electrones secundarios o los retrodispersados, y obtener información adicional del material.

Cuando un elemento es bombardeado por electrones emite dos tipos de rayos

X. El primer tipo presenta un espectro continuo en longitudes de onda y se conoce como radiación blanca o Bremsstrahlung y el segundo es una serie discreta de longitudes de onda que forman un espectro de emisión característico de cada elemento en particular.

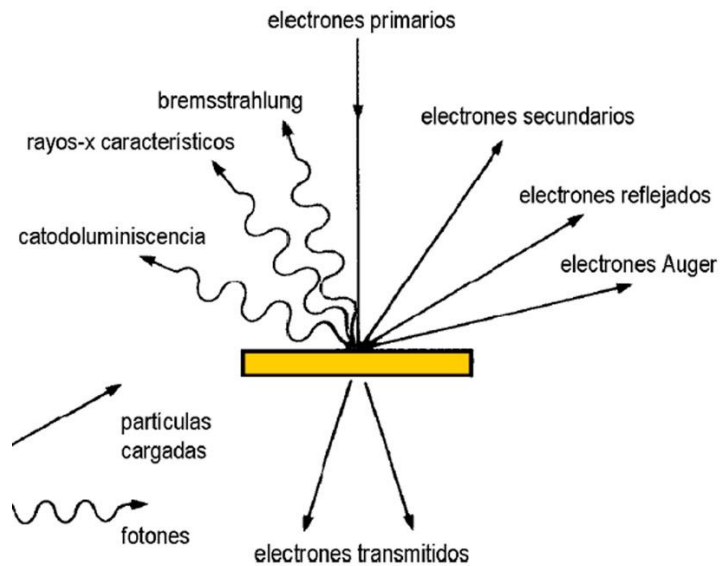
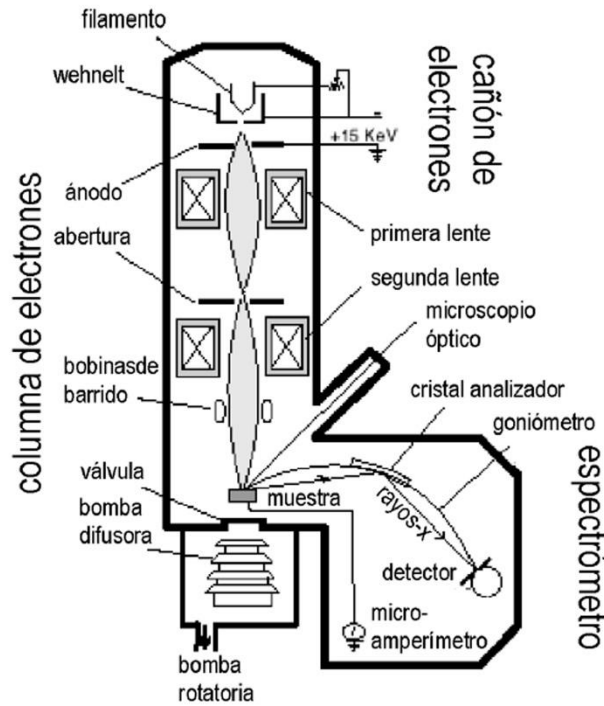


Figura 2.4. Arriba: Esquema de los componentes de la microsonda electrónica. Abajo: fotones y partículas cargadas emitidas por una superficie bombardeada con electrones.

La microsonda electrónica empleada en nuestros análisis es el modelo *SX50* de la

casa *Cameca*. Este modelo utiliza el espectro discreto de los rayos x emitidos para determinar mediante espectroscopía WDS (Wavelength Dispersive x-ray Spectroscopy) la composición química del espécimen. El valor de la composición se toma como el promedio de las composiciones locales en 20 puntos distintos de cada muestra.

2.3. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica muy extendida en muchas ramas de la ciencia e ingeniería para la caracterización estructural de materiales, ya que el procedimiento es sencillo, rápido y, en la inmensa mayoría de los casos, no es destructivo ni altera el material. Esta técnica, en su configuración de alto ángulo, permite la identificación y determinación cuantitativa de un amplio número de compuestos cristalinos, así como de las distintas fases que pueda presentar un mismo compuesto. La identificación se realiza al comparar el patrón de difracción de rayos-X o difractograma de la muestra con los patrones de referencia. Además, en la configuración de bajo ángulo podremos obtener parámetros muy importantes para la caracterización estructural de una lámina delgada, como es el espesor.

Esta difracción de rayos-X se debe a la interacción del campo eléctrico de la radiación con los electrones de los átomos del material, originándose una dispersión o *scattering* que, en el caso de estructuras periódicas, da lugar a la aparición de picos de intensidad a ciertos ángulos de incidencia. Estos ángulos responden a la condición de interferencia constructiva de las ondas que difunden todos los átomos, tal como explica la teoría de Von Laue [3]. Anteriormente al modelo de Laue, W.L. Bragg presentó una explicación más sencilla para reproducir el resultado correcto. Según esta teoría, un material cristalino está ordenado formando familias de planos paralelos separados una distancia d_{hkl} , donde hkl son los índices de Miller que definen la familia de planos (ver figura 2.5.).

A cada orientación de los planos le corresponde un espaciado d_{hkl} típico del material. Cuando un rayo monocromático incide con un ángulo θ sobre el cristal, cada plano refleja especularmente una pequeña fracción de la radiación (ver figura 2.5.b)). Se observará intensidad difractada a un cierto ángulo si la suma de los rayos reflejados en cada plano interfieren constructivamente, requisito que se cumple cuando la diferencia de camino recorrido por las ondas reflejadas es un múltiplo entero n de la longitud de onda λ de la radiación incidente. Esta condición se conoce como ley de Bragg:

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

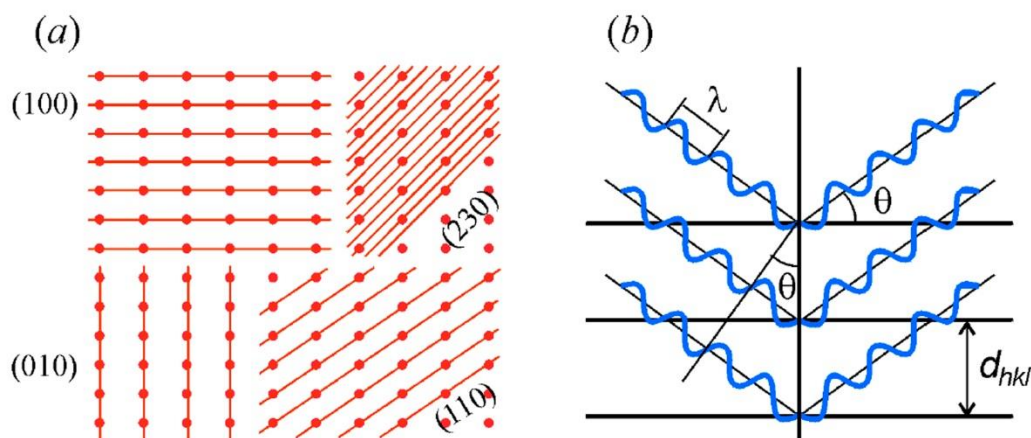


Figura 2.5. (a) Planos de difracción en una estructura cristalina con sus índices de Miller. (b) Condición de Bragg para que se produzca interferencia constructiva a un cierto ángulo θ .

Variando el ángulo θ se va cumpliendo la ley de Bragg para diferentes separaciones d_{hkl} del material cristalino. La representación de la intensidad detectada para cada ángulo nos proporciona el difractograma que concierne a ese material y que, en el caso de presentar varias fases, será similar al presentado, a modo de ejemplo, en la figura 2.6.

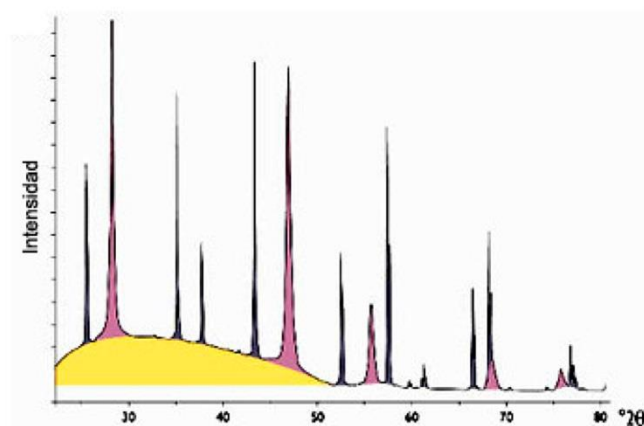


Figura 2.6. Diagrama de difracción típico de un material con dos fases cristalinas (picos) y fases amorfas (giba) (www.philips.com).

Cuando el material está formado por una mezcla de varias fases de un compuesto o diferentes compuestos, el patrón de difracción resulta de la suma de las contribuciones de cada una de ellas. En la figura 2.6. se han coloreado los picos de las

dos fases cristalinas, cada una con un tamaño medio del cristal diferente, y la giba de la proporción amorfa del material.

El difractómetro de rayos-X que hemos empleado para comprobar el estado amorfo de las muestras es un difractómetro de polvo, modelo *Philips PW-1229/1710*, que utiliza la radiación $Cu - K_{\alpha 1}$ con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Por otra parte, el grosor de una muestra de lámina delgada puede ser medido usando la configuración de rayos X de bajo ángulo (LXRD). Cuando un haz de rayos X incide sobre un material, los haces incidente y refractado cumplen la ley de Snell

$$n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2. \quad (2.2)$$

De manera que si el segundo medio tiene mayor índice de refracción, siempre existe haz refractado para todo ángulo incidente. Sin embargo, si $n_2 < n_1$, solamente existe refracción para ángulos de incidencia que cumplan $\cos \theta_i \leq n_2/n_1$; o lo que es lo mismo, para ángulos menores que un cierto ángulo crítico θ_c (tal que $\cos \theta_c = n_2/n_1$) tiene lugar la reflexión total. Esta es la situación que se tiene cuando los rayos-X inciden sobre una superficie, dado que para las frecuencias de rayos-X lejanas a las transiciones atómicas, todos los materiales tienen índices de refracción menores a la unidad ($n=1-\delta$).

En el caso de que el primer medio sea el aire ($n_1=1$) y los ángulos muy pequeños, haciendo un desarrollo en serie de Taylor de los cosenos en la ley de Snell tenemos

$$\theta_2 = \sqrt{\theta_1^2 - 2\delta} \quad (2.3)$$

y el ángulo crítico (tal que $\theta_2 = 0$)

$$\theta_c = \sqrt{2\delta}. \quad (2.4)$$

Si se coloca el difractómetro en la configuración simétrica $\theta/2\theta$ y se mide la intensidad a pequeños ángulos, por encima del ángulo crítico comienzan a observarse unas oscilaciones en la intensidad, llamadas *oscilaciones de Kiessig*, debidas a la interferencia de la onda refractada con la que ha sido reflejada por el sustrato. Así, las intensidades máximas se observan siempre y cuando la diferencia de fase Δ entre el haz reflejado y refractado sea un múltiplo de la longitud de onda λ . De este modo, si la lámina tiene un espesor t tendremos que

$$\Delta = 2t \sin \theta_2 = 2t \theta_2 = 2t \sqrt{\theta_2^2 - \theta_c^2}. \quad (2.5)$$

Se observa un máximo siempre y cuando la diferencia de fase sea un múltiplo de la longitud de onda, $\Delta = m\lambda$. Esta evaluación se puede llevar a cabo asignando un índice m a cada máximo de oscilación y elevando al cuadrado

$$\theta_m^2 = 2\delta + \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 m^2. \quad (2.6)$$

Si se hace un ajuste lineal de los valores de θ_m^2 (o $\text{sen}^2\theta_m$) frente a m^2 se puede obtener el espesor de la lámina a través de la pendiente p de la recta de ajuste como

$$t = \frac{\lambda}{2\sqrt{p}}. \quad (2.7)$$

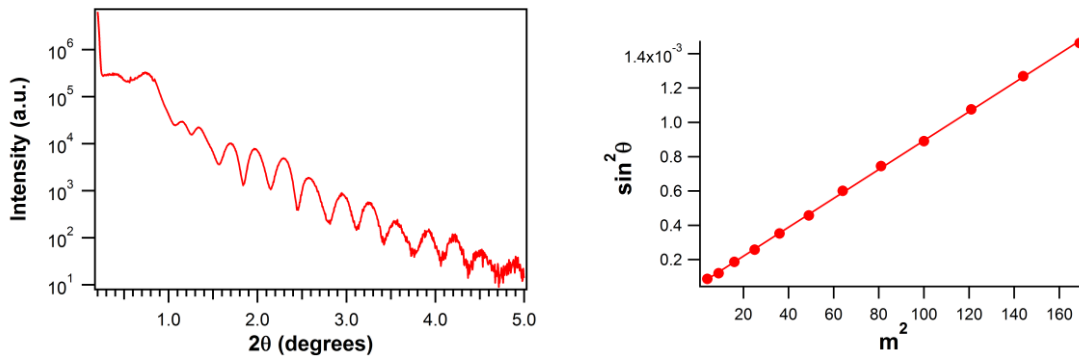


Figura 2.7. Espectro de LXRD (izquierda) de una muestra de Nd_{0.22}Co_{0.78} de 265 Å de espesor, según determinado en base al ajuste del $\text{sen}^2\theta_m$ vs m^2 (derecha).

2.4. Microscopio AFM/MFM

De las técnicas de microscopía de barrido por sonda, posiblemente la más adaptada, versátil y utilizada sea la técnica de microscopía de barrido por fuerza atómica (AFM) [4]. La interacción analizada es la fuerza que aparece entre la sonda y la superficie de la muestra.

El sistema consta de una punta muy afilada (radios típicos de 5nm) que se encuentra en el extremo de una micropalanca. Esta micropalanca actúa como un muelle, permitiendo calcular la fuerza de interacción en base a la deformación de la misma. Para medir esta deformación, se utiliza un sistema óptico que utiliza la superficie de la micropalanca como espejo para reflejar un haz de luz, de forma que cuando se produce una deformación de la misma, también se produce una deflexión del haz luminoso reflejado. La luz es recogida en un fotodiodo segmentado, de forma que cuando se produce la desviación del haz, la señal dada por el detector cambia de forma

proporcional a la deformación de la micropalanca (figura 2.8.).

Un sistema piezoeléctrico desplaza la muestra bajo la punta, de forma que se realizan barridos de su superficie según las direcciones X e Y. Además de realizar movimientos en el plano, el piezo-tubo permite modificar la posición de la muestra según la dirección perpendicular a éste, con lo que se puede controlar la deformación de la micropalanca.

Si se mantiene constante la señal proporcionada por el fotodiodo durante el barrido, se está manteniendo constante la deformación y por tanto, se está obteniendo información de cómo es la superficie de la muestra a esa interacción constante. Esto se realiza mediante una electrónica de control equipada con un sistema de retroalimentación.

De este modo, representando las variaciones de posición de la componente Z del sistema piezoeléctrico frente a las distintas posiciones del barrido, se puede reconstruir la topografía de la muestra. Esta forma de medida se conoce como AFM en modo contacto [19].

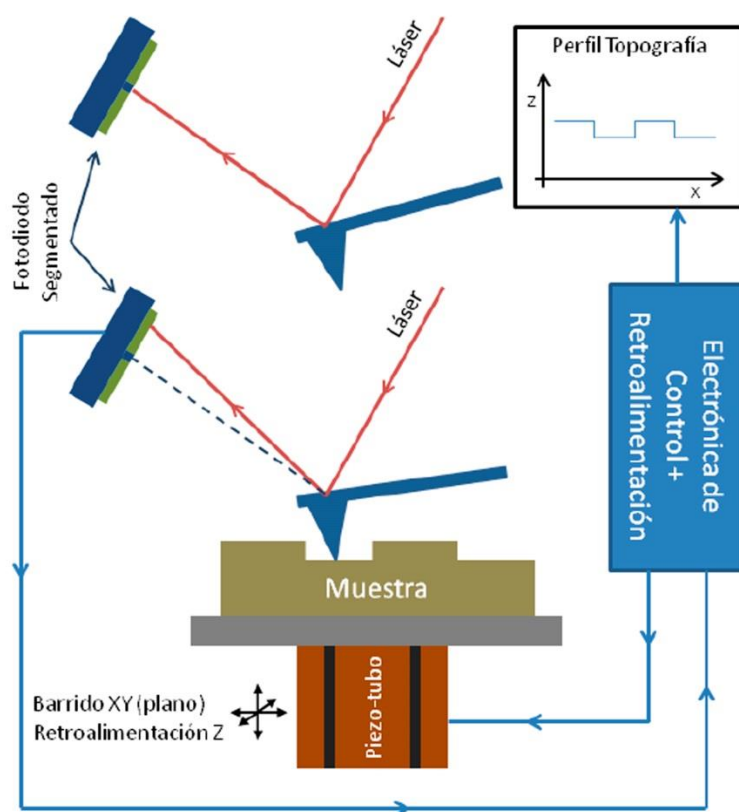


Figura2.8. Esquema del funcionamiento del AFM en modo contacto. La fuerza de interacción entre punta y muestra se traduce en la deformación de la palanca. El fotodiodo segmentado detecta esta deformación gracias a la deflexión del haz de luz. Mediante un sistema de retroalimentación se controla el sistema de barrido piezoeléctrico (piezo-tubo) de forma que la deflexión del haz se mantenga constante durante el barrido de la superficie. De esta forma se obtienen imágenes de la topografía de la muestra.

También se puede utilizar un enfoque diferente para llevar a cabo las medidas mediante los modos de no contacto entre punta y muestra. Así, además de obtener información topográfica, utilizando la sonda adecuada, podremos obtener información de la configuración magnética local de la muestra [5]. El fundamento radica en utilizar las propiedades del fenómeno de resonancia mecánica de la micropalanca para reconstruir la topografía de la muestra.

Con la punta separada de la muestra, se realiza un barrido en frecuencia a amplitud constante obteniendo la curva de resonancia libre del sistema. A medida que se aproximan punta y muestra, ambas comienzan a interactuar, de forma que se está añadiendo un nuevo elemento al sistema en resonancia. Con ello la amplitud de oscilación de la palanca disminuye y es precisamente esta amplitud la que se utiliza como señal de control para realizar la retroalimentación y mantener constante la distancia punta-muestra.

Una herramienta muy importante en el estudio de la configuración de los dominios magnéticos en las muestras, que será utilizada en próximos capítulos, ha sido el AFM en configuración de medida de fuerza magnética (MFM). Esta técnica basada en el microscopio de fuerzas, utiliza una punta de silicio sobre la cual se ha depositado una capa de cobalto. La forma afilada de la punta condiciona que la imanación de la misma se coloque paralela a propia punta, de forma que el sistema no es sólo sensible a la topografía de la muestra, sino que ahora la punta también interactúa con el magnetismo de la muestra [5,6]. Para llevar a cabo la medida se utiliza la técnica de retrazado magnético [7], que está basada en la anterior de amplitud modulada.

Para obtener la información magnética de cada línea de la imagen que recompondrá la superficie, se realizan dos pasadas con la punta. La primera se lleva a cabo a la distancia de regulación para obtener la señal topográfica. Tras esto se vuelve a barrer la misma línea siguiendo el perfil de topografía obtenido aumentando la separación entre la punta y la muestra unas decenas de nanómetros, de forma que la interacción de corto alcance responsable del contraste estructural desaparece, mientras que la interacción magnética permanece, ya que decae de una forma más suave con la distancia.

El contraste magnético se obtiene a partir de la imagen de desfases entre la excitación inducida por el piezo y la oscilación reflejada en la micropalanca. Esta fase nos varía ya que nuestra punta está recubierta por material magnético con un momento bien definido que responde ante el campo de fugas que se genera en la superficie de la muestra. Como la imanación de la punta está orientada según la dirección de ésta y la sonda se encuentra prácticamente perpendicular a la superficie de la muestra, la componente de la imanación a la cual es más sensible esta técnica es precisamente la que está apuntando fuera del plano, siendo, por tanto una herramienta

ideal para el estudio de los dominios magnéticos en láminas con anisotropía magnética perpendicular (PMA).

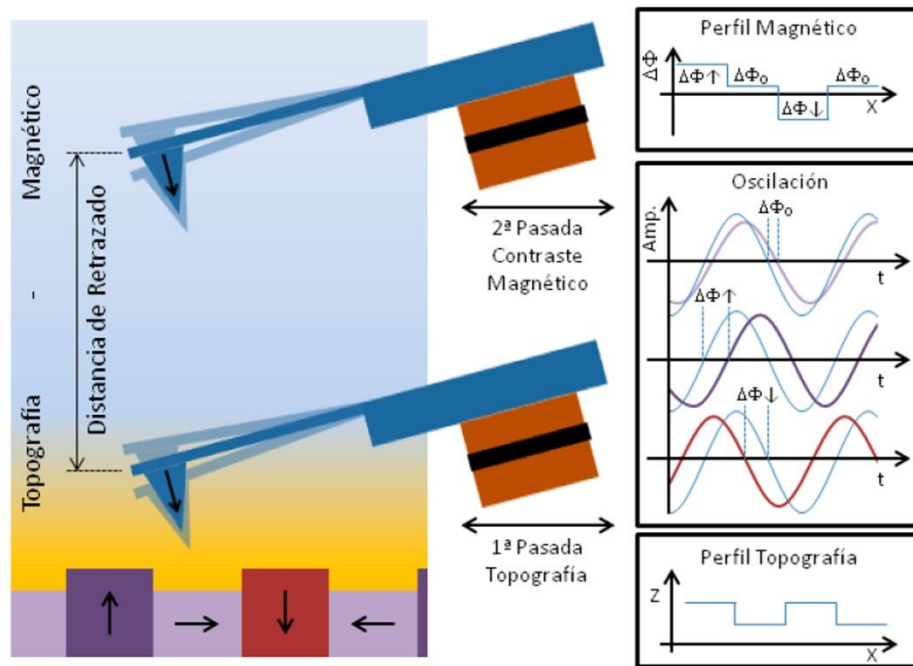


Figura 2.9. Esquema de medida de MFM en modo no contacto con amplitud modulada. Las curvas de la derecha representan, de arriba abajo, la respuesta del perfil magnético representando el desfase entre excitación y oscilación de micropalanca, los distintos desfases que aparecen dependiendo de la configuración magnética bajo la punta, y el perfil topográfico que se obtiene en la primera pasada para mantener constante la distancia punta-muestra durante el retrazado.

2.5. Magnetómetro VSM

La técnica de magnetometría de muestra vibrante fue desarrollada por Foner quien construyó el primer magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en 1959 [8]. Su funcionamiento está basado en la ley de inducción de Faraday: un campo magnético variable en el interior de una bobina induce una fuerza electromotriz que depende del ritmo de variación del flujo magnético. Para medir las propiedades de materiales magnéticos, se coloca la muestra entre las bobinas que determinarán el flujo y se hace vibrar la muestra con un movimiento armónico simple. Calibrado el sistema se obtiene la imanación de la muestra a partir del voltaje inducido en las bobinas de detección (o secundario).

El VSM que hemos utilizado en la mayoría de nuestras medidas pertenece al Servicio General de Medidas Magnéticas de la UPV/EHU. Se trata de un

magnetómetro que utiliza un imán superconductor para aplicar un campo externo máximo de 14 T refrigerado en circuito cerrado de He (*CFMS, Cryogenic Ltd*). Para la última muestra de las presentadas en el estudio del capítulo 5 se empleó el magnetómetro VSM de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (*PPMS-14T*), que igualmente alcanza 14 T mediante bobinas superconductoras enfriadas con He y puede realizar medidas entre 1.9 K y 400 K. El resto de detalles técnicos de ambos magnetómetros pueden consultarse en sus respectivas páginas web.



Figura 2.10. Izquierda: sistema de medidas magnéticas de la UPV/EU. Derecha: PPMS-14 T de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo (abajo) con el módulo de VSM (arriba).

El voltaje inducido en las bobinas de detección por una muestra con momento magnético M puede deducirse del teorema de reciprocidad que iguala el flujo ϕ por unidad de momento magnético con la inducción magnética B por unidad de corriente I que circularía por las bobinas:

$$\phi = (B/I)M. \quad (2.8)$$

Derivando respecto al tiempo obtenemos el voltaje inducido, que puede escribirse como:

$$V = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d\phi}{dZ} \frac{dZ}{dt} = -M \frac{d(B/I)}{dZ} \frac{dZ}{dt} \quad (2.9)$$

donde Z es la posición de la muestra que vibra según una oscilación armónica $Z = Z_0 \text{sen}(\omega t)$. El factor $g \equiv d(B/I)/dZ$ es un factor geométrico proporcional al gradiente de las bobinas y debe ser constante en todo el volumen de la muestra. De esta forma:

$$V = -V_0 \cos(\omega t) \quad \text{con} \quad V_0 = Z_0 \omega g M \quad (2.10)$$

siendo $Z_0 \omega$ la amplitud de la velocidad. Esta ecuación indica que la amplitud de la señal alterna detectada por las bobinas es proporcional a la imanación M de la muestra.

2.6. Caracterización magnética por T-MOKE

Cuando un rayo de luz atraviesa un material inmerso en un campo magnético o se refleja en un medio ferromagnético, se observa un cambio en el estado de polarización o en la intensidad respecto al haz incidente. Estos efectos son una consecuencia de la interacción del campo electromagnético de la radiación con los electrones del material y se conocen como efectos magneto-ópticos.

Estas modificaciones en las propiedades de polarización de la luz dependen, entre otras cosas de la energía de la radiación incidente, del campo magnético externo aplicado y del propio material con el cual se está interaccionando.

El gran interés de los efectos magneto-ópticos está en la relación directa que mantienen con la imanación del material, de ahí que sean utilizados en el análisis de las propiedades magnéticas de láminas delgadas. Aunque no puedan proporcionar un dato cuantitativo del momento magnético del compuesto, sí permiten estudiar los procesos de inversión de la imanación midiendo ciclos de histéresis.

Aunque el origen de todas las técnicas es común, se puede establecer una clasificación entre las que están basadas en la transmisión de la luz a través del medio, efectos Faraday y Voigt [9-13], y las que utilizan la reflexión en el material para obtener información de la imanación del mismo, efecto Kerr [9,12-16], siendo precisamente estas últimas en las que nos centraremos debido a ser

las utilizadas para la caracterización de las muestras.

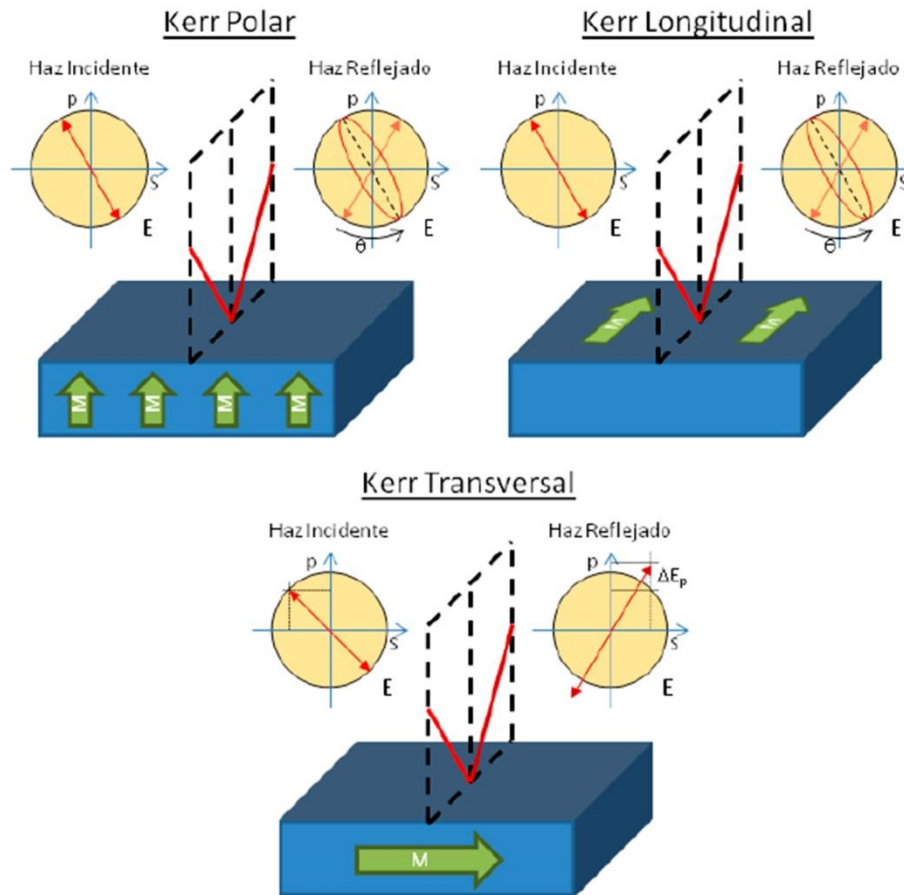


Figura 2.11. Esquema de efectos magneto-ópticos en reflexión en sus tres configuraciones: Polar, Longitudinal y Transversal.

El efecto Kerr da lugar a cambios en el estado de polarización y/o la intensidad de la radiación tras su reflexión en el material. Dependiendo de la configuración de la imanación en la muestra, la orientación del plano de incidencia de la luz y la polarización de la radiación entrante, se puede distinguir entre tres distintas configuraciones de efecto Kerr (ver figura 2.11.).

- Efecto Kerr Polar (P-MOKE): En esta configuración la imanación de la muestra se encuentra alineada según la dirección perpendicular a la superficie y paralela al plano de incidencia de la luz. Luz linealmente polarizada es emitida hacia la superficie de la lámina magnética. Al reflejarse sufre un giro en el plano de polarización y una elipticidad.
- Efecto Kerr Longitudinal (L-MOKE): La imanación se encuentra

también paralela al plano de incidencia de la luz en esta configuración, pero contenida en el plano de la muestra. El haz linealmente polarizado, al reflejarse, sufre un giro en el plano de polarización y una elipticidad al igual que ocurría en el caso anterior.

- Efecto Kerr Transversal (T-MOKE): En este último caso, la imanación se encuentra contenida en el plano de la muestra y es perpendicular al plano de incidencia de la luz. El haz linealmente polarizado, al reflejarse en la superficie magnética, sufre cambios en la intensidad reflejada y en la fase de la onda. No hay contribución magneto-óptica a la componente del campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia (componente S), solamente hay modificaciones en la componente contenida en el plano (componente P).

Todas las modificaciones producidas en la onda reflejada por los efectos magneto-ópticos pueden explicarse en base a la teoría clásica del electromagnetismo de Maxwell, a partir de la introducción de las propiedades del material utilizando sus tensores de permitividad eléctrica y permeabilidad magnética [9,12,13,17,18].

Sea un sistema como el de la figura 2.12 con un medio 2 magneto-óptico descrito por el tensor siguiente

$$\varepsilon = \varepsilon_R \begin{pmatrix} 1 & -iQm_z & iQm_y \\ iQm_z & 1 & -iQm_x \\ -iQm_y & iQm_x & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Escribimos solamente el tensor permitividad eléctrica, ya que el permeabilidad magnética tiene la misma forma. Los parámetros ε_R , m_i y Q son la permitividad relativa, las componentes del vector imanación normalizadas por el módulo del mismo y la constante magneto-óptica del material respectivamente. Este último parámetro depende, en primera aproximación, linealmente de la imanación del medio, y los efectos magneto-ópticos provienen de los términos afectados por él.

Particularizando la forma general de la permitividad para la configuración T-MOKE descrita en la figura 2.12 que es la que hemos utilizado se obtiene la expresión particular para dicho efecto Kerr:

$$m_z = m_y = 0, m_x = 1 \quad \varepsilon = \varepsilon_R \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -iQ \\ 0 & iQ & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

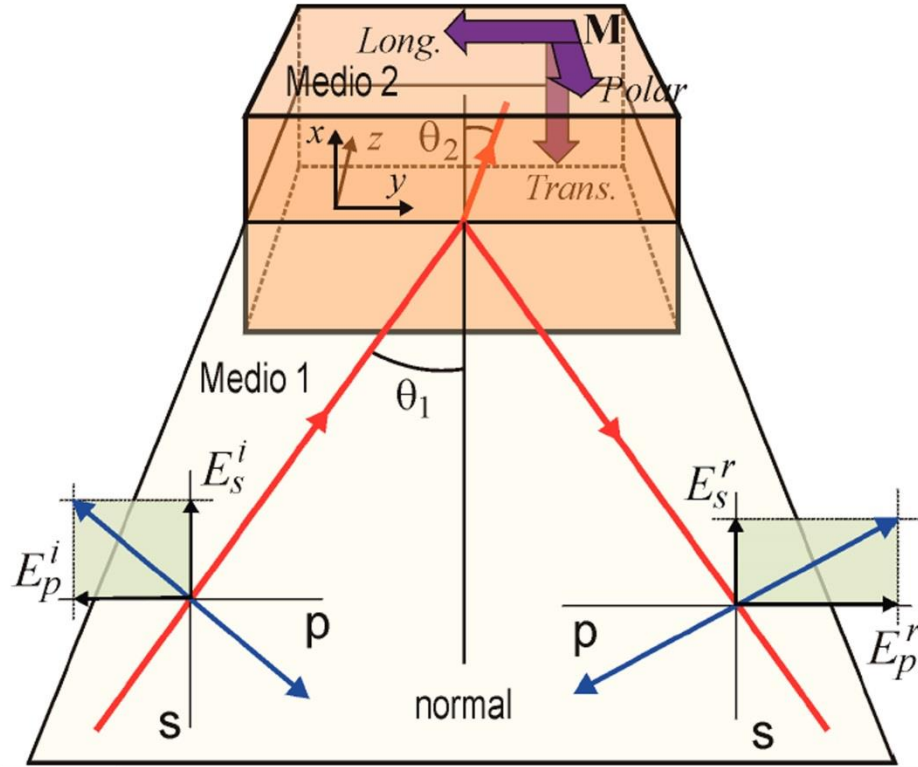


Figura 2.12. Esquema de las diferentes configuraciones magneto-ópticas del efecto Kerr.

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell utilizando el tensor generalizado magneto-óptico (2.11) se obtienen los valores para los campos reflejados en base a los campos incidentes. Esto nos permite escribir las relaciones entre los campos incidentes y reflejados construyendo de esta forma la matriz de reflexión de Fresnell [19].

$$\begin{pmatrix} E_p^r \\ E_s^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^i \\ E_s^i \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

El campo eléctrico se descompone en sus componentes según sean perpendiculares o estén contenidas en el plano de incidencia de la luz, obteniendo de esta forma E_s y E_p respectivamente. Los superíndices r e i hacen referencia a las ondas refleja de incidente.

Los elementos de la matriz de Fresnell, para la configuración T-MOKE ($m_z = m_y = 0$, $m_x = 1$) adoptan la forma

$$r_{pp} = \frac{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 - \mu_2 n_1 \cos \theta_2}{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2} + i \frac{2 \mu_1 \mu_2 n_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 Q}{\mu_1 n_2 \cos \theta_1 + \mu_2 n_1 \cos \theta_2} \quad (2.14.a)$$

$$r_{ps} = r_{sp} = 0 \quad (2.14.b)$$

$$r_{ss} = \frac{\mu_2 n_1 \cos \theta_1 - \mu_1 n_2 \cos \theta_2}{\mu_2 n_1 \cos \theta_1 + \mu_1 n_2 \cos \theta_2} \quad (2.14.c)$$

Los términos μ_1 y μ_2 corresponden a las permeabilidades magnéticas de los medios 1 y 2 respectivamente, que para el rango de frecuencias ópticas se pueden aproximar por la unidad. Asimismo, n_1 y n_2 son los índices de refracción de ambos medios y θ_1 y θ_2 los ángulos de incidencia y refracción del haz respectivamente.

Notemos que las ecuaciones correspondientes a la particularización para el efecto Kerr transversal, dan lugar a una matriz de reflexión diagonal en la que solamente el término r_{pp} , asociado a la intensidad reflejada según la componente P, tiene contribución magneto-óptica (r_{ss} no depende de Q), traduciéndose en un cambio en la intensidad de la luz reflejada según dicha componente. Los otros tipos de efecto Kerr involucran los elementos no diagonales de la matriz de reflexión y por esa razón dan lugar a rotaciones.

2.6.1. Sistema magneto-óptico

El sistema de medidas magneto-ópticas empleado en la caracterización de las láminas utiliza la configuración T-MOKE (*Transversal-Magneto Optical Kerr Effect*). El montaje es muy sencillo debido a que al valerse del efecto Kerr transversal, solamente es necesario el análisis del cambio de intensidad de la componente P de la luz reflejada (figura 2.13.).

Se utiliza luz blanca sin estado de polarización definido para iluminar la muestra, cuya normal conforma un ángulo de 45° con el haz incidente y se encuentra entre las piezas polares de un electroimán con capacidad para aplicar campos de hasta 3 kOe en el plano de la muestra según la dirección perpendicular al plano de incidencia. La luz reflejada tendrá en su componente P la información magneto-óptica correspondiente a la proyección de la imanación según la dirección perpendicular al plano de incidencia, mientras que la componente S solamente llevará información relacionada con la reflectividad, sin contribución procedente del magnetismo. Ambas señales son introducidas en un amplificador diferencial que realiza la resta P - S y amplifica esta diferencia. Es conveniente igualar las señales recogidas en ambos fotodiodos antes de realizar la medida, de esta forma la señal amplificada es exactamente la proveniente de la contribución magneto-óptica.

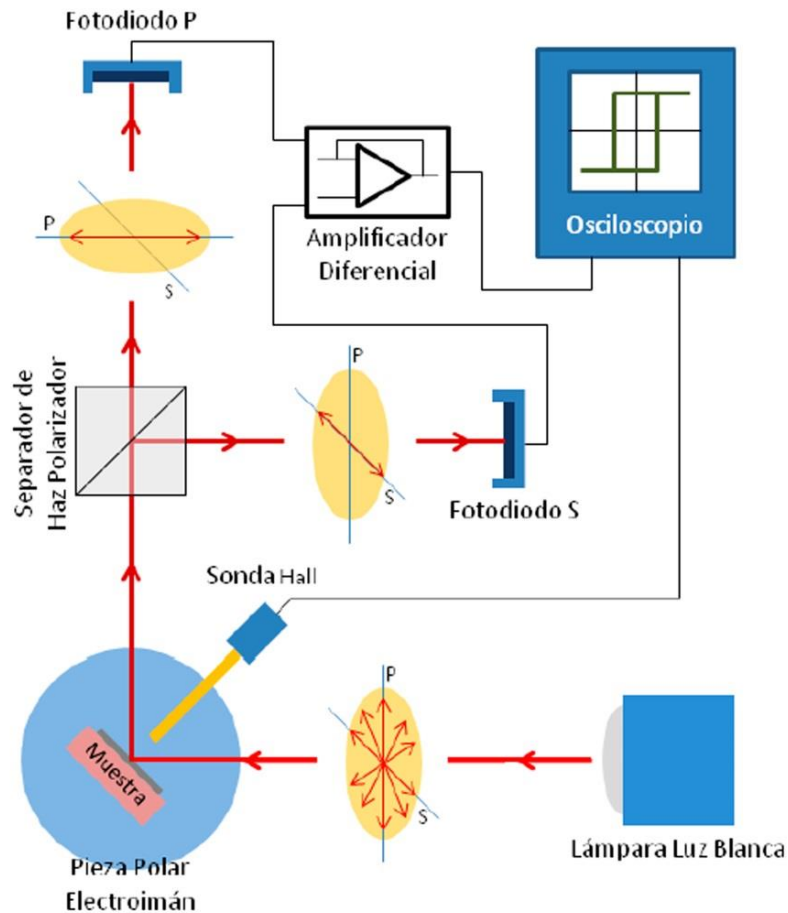


Figura 2.13. Esquema del sistema de caracterización magneto-óptica T-MOKE.

Representando la señal procedente del amplificador diferencial frente al campo magnético medido mediante una sonda Hall, se obtienen los ciclos de histéresis de la muestra según la dirección sensible de medida (dirección en el plano de la muestra y perpendicular al plano óptico). De esta forma, variando la orientación del plano de la muestra con respecto al campo externo aplicado podemos obtener los ciclos de histéresis correspondientes a cada una de estas orientaciones, lo cual nos permite caracterizar la anisotropía magnética de la muestra en el plano de la lámina [20].

La adquisición de datos está automatizada a través del Bus IEEE 488-GPIB que conecta un ordenador con el osciloscopio. Una vez promediada la dependencia temporal de la señal Kerr y del campo H, volcamos la pantalla del osciloscopio al ordenador y componemos los dos ejes para representar el ciclo de histéresis. La ventaja de este método radica en la rapidez para medir un sólo ciclo (unos pocos segundos), con lo que en poco tiempo podemos promediar muchos ciclos, eliminando así las derivas y los ruidos o vibraciones en la señal.

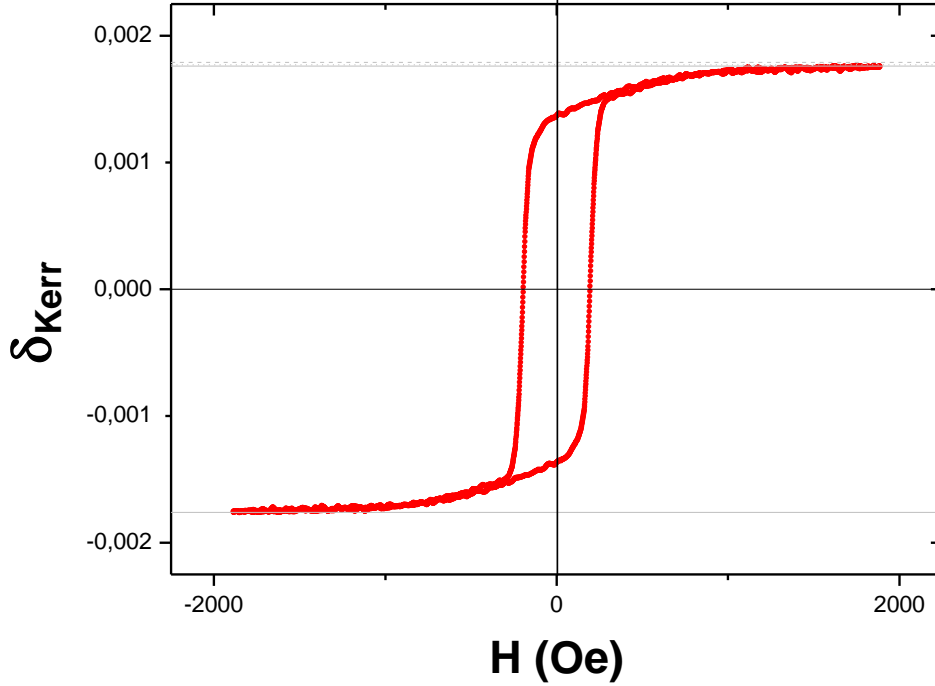


Figura 2.14. Ejemplo de ciclo de histéresis medido por T-MOKE en una lámina de 29 nm de NdCo₅ recubierta por 4 nm de Cr.

En la figura 2.14 se representa un ejemplo de ciclo de histéresis medido mediante nuestro sistema de T-MOKE. El parámetro representado frente al campo es la δ_{Kerr} , que se define como la diferencia entre las señales de reflectividad recogidas en los dos estados opuestos de imanación de la muestra, normalizada por la señal de reflectividad de base de la muestra desimanada.

$$\delta_{Kerr} = \frac{R^+ - R^-}{R_0} \quad (2.15)$$

Notar que la respuesta magneto-óptica sobre el fondo de reflectividad es del orden del 1‰, por este motivo es necesaria la amplificación. Los factores de ganancia utilizados han de tenerse en cuenta a la hora de calcular el valor de la δ_{Kerr} .

Una cuestión importante es que la constante magneto-óptica Q depende fuertemente del material, además de la longitud de onda del haz. Para λ dentro del visible, en los metales 3d se logran valores de δ_{Kerr} típicamente de 10^{-3} - 10^{-2} [21], mientras que en las tierras raras se anula ($Q=0$ en Y, por ejemplo [22]), pues las transiciones magneto-ópticas excitadas en el rango del visible corresponden esencialmente a las energías de las transiciones intrabanda típicas

de los MT. Por este motivo, seremos esencialmente sensibles al magnetismo de la subred del Co, mientras que el del Nd (que reside fundamentalmente en la capa interna 4f) es invisible a esta técnica.

2.6.2. Sistema T-MOKE de bajas temperaturas

Para poder realizar medidas en temperatura, el sistema cuenta con un sistema de vacío y un criostato con circuito cerrado de He como se esquematiza en la figura 2.15.

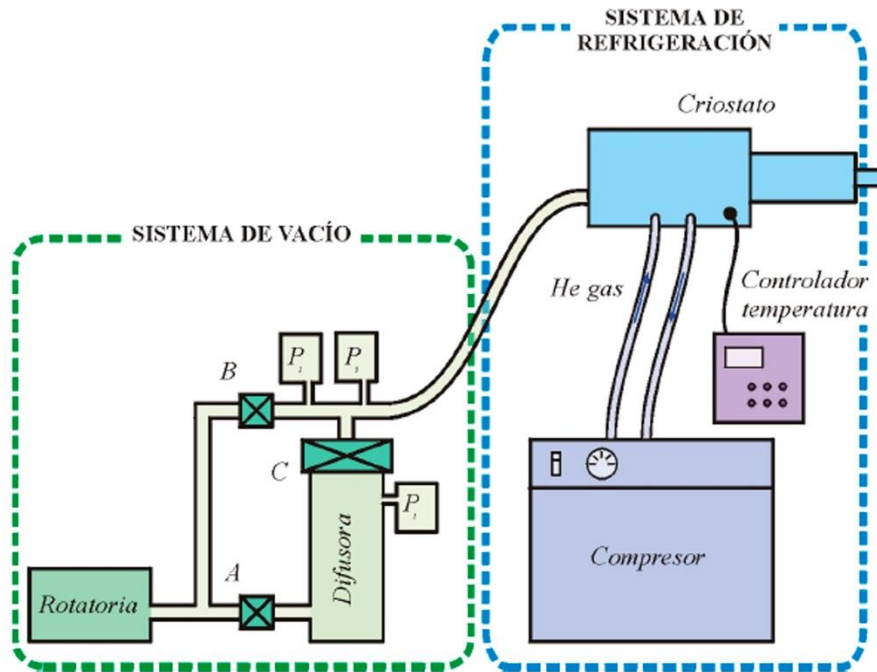


Figura 2.15. Esquema del sistema de vacío y refrigeración que se acoplan al sistema de medida MOTKE para hacer medidas a baja temperatura.

Para hacer vacío en el criostato empleamos dos bombas de extracción: una rotatoria y una difusora con las que conseguimos presiones inferiores a 10–5 mbar. Con este vacío ponemos en funcionamiento el sistema de refrigeración, con lo que la presión baja por debajo de 10^{-6} mbar.

El sistema de enfriamiento criogénico consta de varios módulos: un criostato, un compresor de He, mangueras por las que circula el refrigerante y un controlador de temperatura. Por una de las mangueras el compresor inyecta gas a alta presión al criostato, la expansión del He enfría la muestra y posteriormente se recoge el gas por la otra manguera a baja presión para

reciclarse en el compresor. Con el controlador de temperatura conectado al refrigerador podemos fijar y mantener cualquier temperatura entre 10K y 440K.

Referencias del Capítulo 2

- [1] P. Sigmund. Phys. Rev. 84 (1969) 383.
- [2] J.M. Alameda, F. Carmona, F.H. Salas, L.M. Alvarez-Prado, R. Morales, G.T. Perez, J. Magn. Magn. Mat. 154 (1996) 249.
- [3] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*". Wiley (1996).
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [6] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705.
- [7] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen, T. Yogi, J. Appl. Phys. 68 (1990) 1169.
- [8] S. Foner, Rev. Sci. Instrum. 30, (1959) 548.
- [9] A. Hubert and R. Schäfer, "*Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures*", Springer-Verlag (1998).
- [10] M. Faraday, Trans. Roy. Soc. 5 (1846) 592.
- [11] W. Voigt, *Magneto und Elektroptik*. Teuner, Leipzig (1908).
- [12] A.V. Sokolov, *Optical properties of metals*. Blackie Son, London (1967)
- [13] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials*, 1997, Taylor & Francis Group.
- [14] C. Dehesa-Martínez, L. Blanco-Gutierrez, M. Vélez, J. Díaz, L.M. Álvarez-Prado, J.M. Alameda, Phys. Rev. B 64 (2001) 024417.
- [15] R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye and M.E. Welland, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3947.
- [16] J. Kerr, *Phylos. Mag.* 3 (1877) 321.
- [17] Z.J. Yang and M.R. Scheinfein, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6810.
- [18] C.Y. You and S.C. Shin, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1315.
- [19] U. Tiwari, R. Ghosh and P. Sen, Phys Rev. B 49 (1994) 2159.

- [20] A. Pérez-Junquera, G. Rodríguez-Rodríguez, M. Vélez, J.I. Martín, H. Rubio, J.M. Alameda, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 033902.
- [21] C. Dehesa-Martinez, L. Blanco-Gutierrez, M. Vélez, J. Díaz, L. M. Alvarez-Prado, and J. M. Alameda, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 024417 .
- [22] *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed. edited by D. R. Lide (CRC Press, Boca Raton, 1997); K. H. J. Buschow, in *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1988), Vol. 4; P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* 9, 5056 (1974).

Capítulo 3

PMA en láminas delgadas amorfas de NdCo_5 : caracterización mediante T-MOKE

Este capítulo se dedicará al estudio, mediante T-MOKE, del magnetismo de láminas delgadas de aleaciones amorfas de Nd-Co que hemos crecido por *sputtering*. Las muestras son láminas delgadas de composición homogénea NdCo_5 y, como veremos, cuando su espesor supera un cierto *espesor crítico* t_c , presentan una estructura periódica de dominios magnéticos denominada *dominios de banda* o *stripe domains* característica de los materiales con anisotropía magnética perpendicular (PMA) [1].

Aunque el desorden característico de los compuestos amorfos hace que presenten propiedades magnéticas diferentes a las observadas en compuestos policristalinos de la misma composición química, su correspondiente fase cristalina NdCo_5 presenta interesantes propiedades magnéticas relacionadas con su anisotropía magnética.

La anisotropía magnética suele estar determinada por la subred de la TR en los compuestos cristalinos TR-MT. En el caso del NdCo_5 cristalino está definida esencialmente por la TR a bajas temperaturas. Sin embargo, cerca de temperatura ambiente tiene lugar una reorientación de espín (entre 240 y 290 K [2,3]) debido a la competición de las anisotropías de cada subred, que apuntan en direcciones distintas. La del Nd se orienta en el plano basal como consecuencia del campo cristalino que sienten estos iones y como hemos dicho, domina a bajas temperaturas; pero para temperaturas mayores que el desdoblamiento de niveles producido por el campo cristalino, está dominada por la de la subred del Co, que apunta en la dirección del eje c.

Es esperable que en la fase amorfa se pierda esta diferencia de orientaciones en las anisotropías de las dos subredes, ya que el campo cristalino es enormemente sensible al desorden. Sin embargo, uno de los modelos que tratan de explicar la PMA en este tipo de aleaciones es el denominado *modelo pseudo-cristalino*, que considera que ciertas estructuras cuasi-cristalinas se forman en el entorno local de los iones de TR [4].

En este capítulo se hará una caracterización magnética mediante T-MOKE de una serie de láminas amorfas de NdCo_5 de diferentes espesores, estudiando la influencia de la PMA en los procesos de inversión de la imanación en función del espesor. La configuración de dominios magnéticos será explorada por medio de microscopía MFM. Asimismo, el uso del criostato para medidas en temperatura nos permitirá indagar en la evolución de las anisotropías y su posible conexión con algunos de los modelos existentes para explicar la PMA en amorfos de TR-MT.

3.1. Nociones generales sobre los sistemas amorfos de tipo TR-MT

La principal característica que distingue a los materiales amorfos de los cristalinos es la falta de orden estructural de largo alcance. Mientras que los sólidos cristalinos mantienen sus átomos ordenados en posiciones bien definidas por redes periódicas, los compuestos amorfos carecen de orden y simetría. Aunque la caracterización experimental para determinar si un material es amorfo no tiene criterios bien definidos, se acepta como material amorfo aquel que en experimentos de difracción (de rayos-X, de electrones o de neutrones) no presenta picos agudos; es decir, no puede reconstruirse su diagrama de difracción suponiendo el material formado por un conjunto de microcristales.

El estudio de los amorfos disfruta de un gran interés tanto desde el punto de vista de la física básica como desde el de sus muy variadas aplicaciones. Respecto a las aleaciones amorfas ferromagnéticas, donde más esfuerzo investigador se está realizando es en el estudio de sus propiedades magnéticas de cara a su aplicación tecnológica en medios de almacenamiento y dispositivos de registro magneto-óptico de alta densidad, tanto de registro vertical como longitudinal [5-10], así como en espintrónica [11] o dispositivos de inversión de la imanación asistida por temperatura [12].

El mayor problema de los materiales amorfos es la falta de estabilidad, provocada por relajaciones estructurales o por transiciones del estado amorfo al cristalino [13-16]. En equilibrio termodinámico, el estado de menor energía libre suele ser el estado ordenado, lo que hace que con el paso del tiempo se formen fases cristalinas estables en el material, proceso que es ya irreversible.

3.1.1. Estructura de las aleaciones amorfas

Por lo que respecta a la estructura atómica en un amorfo, a diferencia de lo que ocurre con los compuestos cristalinos, en los que se puede obtener información precisa de la disposición de los átomos, las aleaciones amorfas no pueden caracterizarse del mismo modo. La difracción de rayos-X, difracción de neutrones y de electrones y la espectroscopía EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*) son algunas de las técnicas más utilizadas en el estudio de la estructura de los materiales. En el caso de amorfos, la máxima información que pueden suministrarnos es lo que se conoce como función de distribución radial (RDF), que resulta insuficiente para determinar el tipo de empaquetamiento y ordenamiento atómico en un amorfo.

Por ello, existen distintos modelos estructurales, entre los que comentamos brevemente los siguientes [17]:

- **Modelos microcristalinos:** el amorfo está constituido por regiones pequeñas altamente ordenadas, separadas entre sí por regiones de mucho menos orden.
- **Modelos pseudo-cristalinos:** son las unidades cristalinas pequeñas (unos 10 átomos) las que empaquetadas de forma aleatoria integran el amorfo.
- **Modelos de clusters:** análogamente al modelo microcristalino, se supone una alta correlación entre las posiciones atómicas de átomos del mismo cluster, mientras que en la región que separa los clusters la correlación es más baja.
- **Modelos DRPHS:** los modelos de esferas duras (*Dense Random Packing of Hard Spheres*) son los que mejor reproducen los datos experimentales. Consideran los átomos como esferas que se colocan sólo en aquellos sitios donde el grupo resultante de cuatro esferas forma un tetraedro más o menos perfecto. Los modelos que mejor funcionan son los que permiten efectos de relajación, ya que el

empaquetamiento en la disposición tetraédrica supone una alta porosidad.

3.1.2. Propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas de TR-MT

La estructura magnética de las aleaciones de tierra rara (TR) y metal de transición (MT) depende del tipo de elementos combinados. Para el caso de una tierra rara con momento orbital no nulo y un metal no magnético, Cochrane et al. [18] proponen un modelo de anisotropías aleatorias en el que cada átomo de la TR está sometido a un campo uniáxico local de orientación aleatoria. El origen de este campo está estrechamente ligado al campo eléctrico cristalino, también local y aleatorio. Este modelo predice, para esta clase de aleaciones, una distribución uniforme de momentos magnéticos orientados en todas las direcciones de una semiesfera. Los experimentos realizados por Ferrer et al. muestran un acuerdo excelente entre las curvas de imanación teórica y las experimentales obtenidas a campos altos [19].

El caso de aleaciones TR-Co es muy diferente. El fuerte acoplo ferromagnético 3d-3d que existe entre los spines de cobalto hace que todos estén alineados paralelamente. Por otra parte, la competición entre el canje 3d-4f (que tiende a orientar los momentos de la TR paralelos al del Co) y el campo cristalino aleatorio (que tratará de alinear el momento de la TR según su eje local) da lugar a una distribución aleatoria de los momentos magnéticos de la TR dentro de un cierto cono cuyo eje estaría definido por la dirección de la imanación del Co según el modelo HPZ [20]. Este modelo se conoce como *modelo de anisotropía aleatoria*.

El momento magnético de espín de las tierras raras tiende a acoplarse antiparalelamente al espín del cobalto gracias al canje indirecto 3d-4f. Dependiendo de si la TR es ligera o pesada y su capa 4f está, por tanto, más o menos que semillena, su momento orbital se acoplará antiparalelamente ($J=L-S$) o paralelamente ($J=L+S$) a su espín, según determinan las reglas de Hund para el acoplamiento espín-órbita. Como consecuencia, el acoplamiento entre el momento total de la TR y el del Co será ferromagnético en las TR ligeras (como es el caso del Nd) y antiferromagnético en las pesadas. Esto da lugar a estructuras *esperimagnéticas* con ángulos promedio del cono $\theta < \pi/2$ en el caso de aleaciones con TR ligera (como el Nd) y $\theta > \pi/2$ en el de las pesadas. En el caso del Gd, con $L = 0$, se produce un acoplamiento antiferromagnético entre el espín del Gd y el del Co, que se alinean antiparalelamente por efecto del canje

3d-4f en ausencia del intenso campo cristalino que afecta al resto de TR debido a la esfericidad de su carga. Estas tres situaciones se pueden ver en la figura 1.1. Las estructuras *esperimagnéticas* con ángulos promedio del cono $\theta < \pi/2$ (TR ligera, como el Nd) también se dan en llamas estructuras *asperomagnéticas* y será éste el nombre que utilizemos de ahora en adelante para referirnos a ellas.

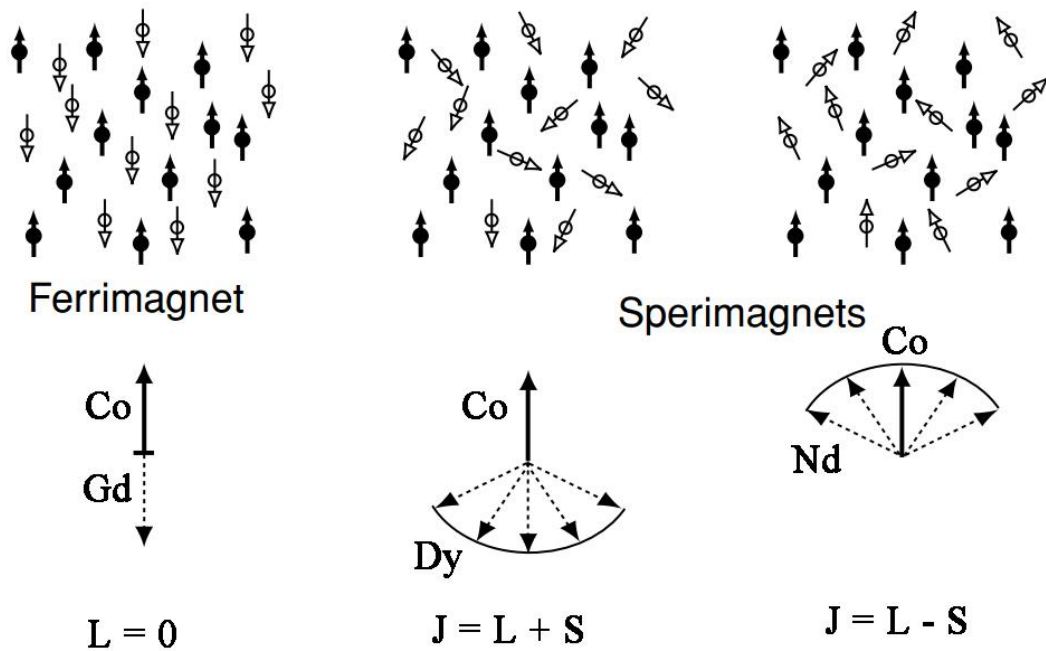


Figura 1.1. Tipos de acoplamiento entre el momento magnético del Co y el de las distintas tierras raras en amorfos TR-Co. Para más detalles ver texto.

El desorden atómico asociado al estado amorfo implica que muchas de sus propiedades sean completamente diferentes a las encontradas en el estado cristalino [21]. En particular, en aleaciones ferromagnéticas amorfas se esperaría que este desorden derivase en la falta de anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, un hecho sorprendente y conocido desde hace décadas es que muchas aleaciones TR-MT crecidas en lámina delgada presentan una importante PMA [22]

El origen de esta anisotropía sigue siendo a día de hoy un tema controvertido para el cual se han ofrecido multitud de explicaciones. Entre ellas podemos citar, por ejemplo, modelos de ordenación de pares, crecimiento de microestructuras columnares, modelos pseudo-cristalinos, tensiones, anisotropía *bond-orientational*, modelos de anisotropía *single ion* [4,23], etc.

3.1.3. Procesos de imanación y *stripe domains* en láminas delgadas con PMA

El trazado de los ciclos de histéresis de las láminas es un sello de los procesos de imanación que están teniendo lugar en ellas. En láminas delgadas con anisotropía magnética, la formación y evolución de dominios se basa en un balance energético entre una serie de interacciones: la interacción de canje, la energía magnetostática, la energía de anisotropía (instrínseca) y la energía de Zeeman.

La **interacción de canje** $E_{ex} = -2J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ es la responsable de la aparición espontánea del orden magnético y tiende a alinear de manera paralela los espines contiguos, de modo que es una energía que se opone a la rotura de la muestra en dominios o bien favorece las paredes de dominio anchas.

La **energía magnetostática** $E_m = \frac{1}{2} \int_V \mu_0 \vec{M} \vec{H}_d dV$ tiende a minimizar la densidad de polos magnéticos tanto en superficie como en el interior de la muestra y favorece el aumento del número de dominios en la muestra. De manera global se computa como un campo desimanador (H_D , con $E_m = \frac{1}{2} \vec{M} \vec{H}_D$) que daría cuenta del costo energético que supone imanar la muestra en una determinada dirección y en el caso de láminas delgadas favorece el que la imanación esté contenida en el plano de la lámina. Por su dependencia con la forma macroscópica del sistema también se da en llamar *anisotropía de forma*. También es responsable del curvado de la imanación en la superficie, conformando los denominados *dominios de cierre*, con objeto de disminuir los polos magnéticos en superficie.

La **energía de anisotropía** está relacionada con la resistencia del material a ser imanado en unas direcciones frente a otras y tendería a ir orientando localmente los momentos magnéticos individuales según la dirección del eje fácil (o ejes fáciles) en cada zona. Para sistemas con anisotropías uniáxicas se suele representar como $E_K = K_1 \sin^2 \theta$. Esta energía, al tratar de mantener los momentos orientados paralelamente al eje fácil, aumenta con la anchura de la pared.

La **energía Zeeman** $E_Z = -\vec{H}_{ext} \cdot \vec{M}$ favorece la alineación de la imanación del material con el campo externo aplicado.

En base a lo anterior es evidente que la anchura de las paredes de dominio estará controlada por una competición entre el canje y la energía de anisotropía. Podemos llamar $E_a = NaK$ a la densidad de energía de anisotropía por unidad de área de la pared. Por otra parte, podemos expresar el canje como

$E_{ex} = -2JS^2 \sum \cos^2 \theta_{ij} = -Aa \sum \cos^2 \theta_{ij}$ (en la última expresión está en función de la longitud de canje A) y comprobar que éste se minimiza aumentando la anchura de la pared donde la imanación rota desde $\theta = 0$ hasta $\theta = \pi$, pues $E_{ex} \approx JS^2 \pi^2 / Na^2$. Del balance de ambas energías se llega a una anchura de pared

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.1)$$

que para los metales de transición ferromagnéticos viene a ser típicamente del orden de unas decenas de nanómetros.

En cuanto al tamaño de los dominios, éste resultará de un balance entre la energía de la pared y la energía magnetostática.

Una interesante consecuencia del balance de todas estas energías en una lámina delgada con PMA es la aparición, cuando el espesor lo permite, de una peculiar estructura de dominios magnéticos llamados *dominios de banda* o *stripe domains*. Este tipo de dominios se caracteriza por tener una componente de la imanación apuntando hacia arriba y hacia abajo alternativamente, además de la componente en el plano paralela a la imanación neta (figura 1.2.(a)). Debido a estas componentes perpendiculares de la imanación, la remanencia cuando el campo aplicado está contenido en el plano de la lámina queda reducida. Los ciclos de histéresis correspondientes a la formación y evolución de los dominios de banda tienen una forma característica y se denominan *ciclos transcríticos* (figura 1.2.(b)).

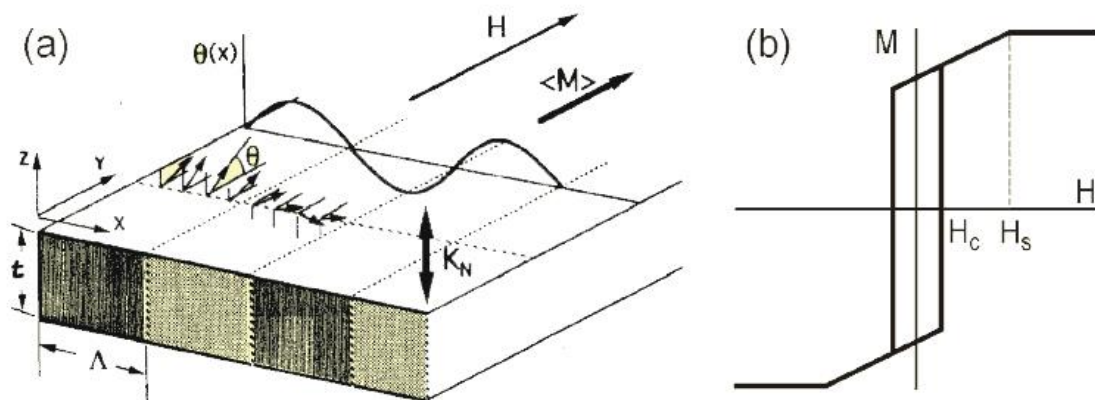


Figura 1.2. Ciclos transcríticos (b) correspondientes a la aplicación de campo magnético en el plano de una lámina con anisotropía magnética perpendicular (K_N). Hasta llegar a la saturación, la muestra se parte en una serie de *dominios de banda* como se esquematiza en (a), donde hay una componente local de M que sale del plano, apuntando alternativamente arriba y abajo.

La formación de los dominios de banda resulta del balance entre la energía de anisotropía perpendicular K_N (que favorece el que la imanación apunte en la dirección perpendicular a la lámina) y la energía magnetostática (que tiende a disminuir las cargas magnéticas en superficie y favorecería la imanación en el plano de la lámina). Para una lámina delgada, la energía magnetostática o desimanadora, asumiendo el modelo clásico de Stoner-Wohlfarth, es generalmente $2\pi M_S^2$ [24]. Por tanto, un factor decisivo a la hora de caracterizar este tipo de dominios es el factor de calidad Q

$$Q = \frac{K_N}{2\pi M_S^2} \quad (1.2)$$

No obstante, en láminas delgadas con PMA se comprueba que puede aparecer la componente perpendicular incluso cuando $2\pi M_S^2 < K_N$ [1] ($Q < 1$), es decir, la estructura de dominios de banda reduce de manera considerable la energía desimanadora. Al no tratarse de un monodominio, sino de una estructura de dominios donde la imanación va serpenteando, se forman ciertos dominios de cierre que minimizan las cargas magnetostáticas (ver figura 1.3.).

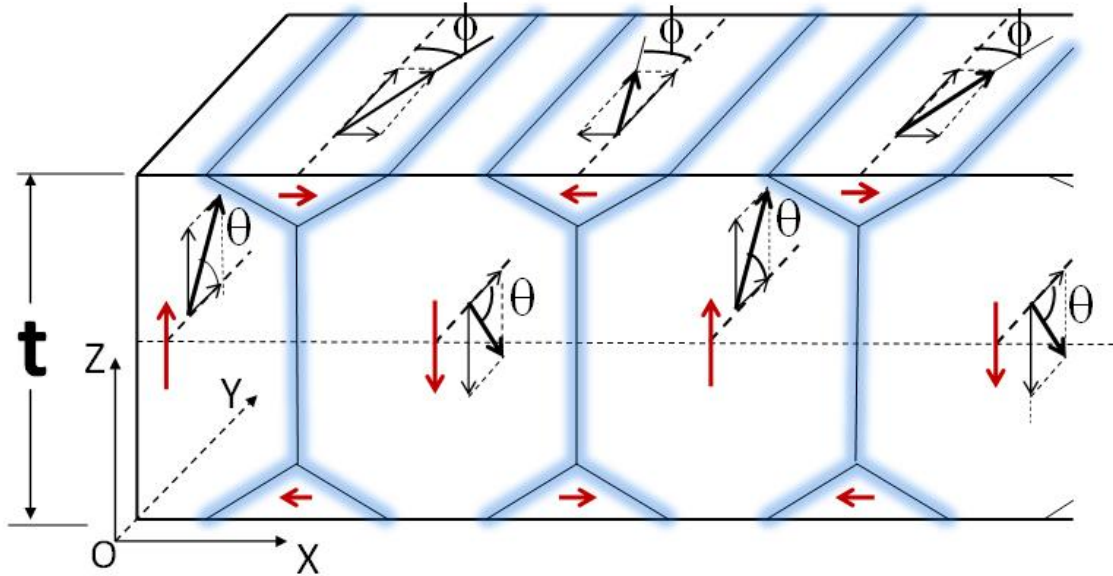


Figura 1.3. Configuración local de la imanación en la estructura periódica de dominios de banda de una lámina de espesor t con anisotropía perpendicular K_N . En rojo las componentes locales de la imanación en el plano ZX, que dan lugar a una configuración de dominios de cierre en este plano. En azul las paredes de dominio.

Sin embargo, la formación de estos dominios de cierre sólo será posible cuando la muestra supere un cierto espesor. Por ello, sólo a partir de un

determinado *espesor crítico* t_c se observarán los dominios de banda en láminas con una anisotropía dada K_N . Conforme K_N aumente, será posible ir reduciendo tanto el tamaño de los dominios superficiales de cierre (al ir venciendo la energía magnetostática) como la anchura de las paredes (al ir venciendo al canje) y por ello, disminuirá el valor del espesor crítico t_c . Para espesores inferiores a t_c la imanación a campo nulo yace en el plano de la lámina por el predominio de la anisotropía de forma o energía desimanadora. Por encima del campo de saturación H_s la estructura de bandas desaparece y toda la imanación reposa en el plano de la lámina.

Otra característica de esta clase de dominios es que presentan una longitud de modulación Λ (como se marca en la figura 1.2.(a)). Tanto los valores de m_r y H_s como la longitud de modulación Λ dependen de varios factores: el espesor de la lámina t , la anisotropía perpendicular K_N , la constante de canje A y la imanación de saturación M_s . La dependencia exacta que tienen con estos parámetros ha sido estudiada por Alvarez-Prado et al. a partir de cálculos micromagnéticos [25,26]. Este modelo micromagnético será utilizado para estimar la K_N de las láminas.

3.2. Fabricación

Las láminas fueron depositadas por *co-sputtering* de Co y Nd sobre sustratos de cuarzo fundido a temperatura ambiente con una presión de Ar en la cámara de 10^{-3} mbar y una presión base de $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. El flujo de los magnetrones de Co y Nd se calibró in situ mediante una balanza de cuarzo, cuyas orientaciones respecto a la normal al sustrato eran de 0° y 32° respectivamente. Las potencias de Co y Nd fueron elegidas de tal modo que la composición nominal de la aleación resultante fuese NdCo_5 . Para ello

$$5 = \frac{X_{Co}}{X_{Nd}} = \frac{\rho_{Co}\tau_{Co}}{A_{Co}} \frac{A_{Nd}}{\rho_{Nd}\tau_{Nd}} = 3.2035 \frac{\tau_{Co}}{\tau_{Nd}} \rightarrow \tau_{Co} = 1.56\tau_{Nd} \quad (1.3)$$

donde X_i , ρ_i , τ_i y A_i son la fracción atómica, la densidad, el ritmo de depósito calibrado en la balanza de cuarzo y la masa atómica de cada espécimen respectivamente. De entre las tasas de depósito calibradas con las potencias accesibles (discretas) de los blancos, la combinación más cercana a la relación 1.3., y la que se eligió para todas las muestras, fue $\tau_{Co} = 2.65 \text{ \AA/s}$ y $\tau_{Nd} =$

1.7Å/. Suponiendo un empaquetamiento compacto de los componentes en la aleación:

$$\rho_{NdCo_5} \cong \frac{5}{6}\rho_{Co} + \frac{1}{6}\rho_{Nd} = 8.57 \text{ g/cc} \quad (1.4)$$

$$\tau_{NdCo_5} \cong \frac{\tau_{Co}\rho_{Co} + \tau_{Nd}\rho_{Nd}}{\rho_{NdCo_5}} = 4.10 \text{ Å/s.} \quad (1.5)$$

Finalmente se depositó una capa protectora de unos 3-5 nm de Cr en la superficie de las láminas con el objeto de evitar su oxidación, salvo en una de las muestras.

En la siguiente tabla se recogen los distintos espesores de NdCo₅ y del capping de Cr de cada una de las muestras.

MUESTRA	<i>t</i> de NdCo ₅ (nm)	<i>t</i> de Cr (nm)
A6	6	3
A11	11	5
A20	20	3
A29	29	4
A40	40	3
A50	50	3
A70	70	4
A100	100	4

Tabla 1.1. Espesores nominales de una serie de aleaciones de NdCo₅.

Los análisis de la microsonda electrónica confirmaron que la composición (medida como el promedio en 20 puntos distintos de la muestra) era de $\frac{X_{Co}}{X_{Nd}} = 5,0 \pm 0,1$.

De igual modo, los espesores calibrados en base a los ritmos de depósito parecen corresponderse con los reales. No se hicieron medidas de difracción de rayos-X de bajo ángulo para confirmar el espesor en todas las muestras ya que al no obtener medidas cuantitativas de la imanación, no era un dato decisivo; pero en un par de muestras pudo comprobarse. En la figura 1.4. se muestra el espectro de LXRD obtenido en la muestra A50, junto con el ajuste correspondiente a las posiciones de los máximos de la oscilación. En este caso, la coincidencia entre el espesor calibrado y el real ($t = t_{NdCo} + t_{Cr}$) es total.

Por su parte, los espectros de difracción confirmaron el estado amorfo de las láminas. En la figura 1.5 se puede ver el espectro de la muestra A20, donde

no aparece ningún pico de las fases del Co, ni del Nd, ni de ninguna de las fases cristalinas Nd_xCo_y . La giba que se extiende desde el principio hasta los 45° o más es característica de amorfos de Nd-Co (tener en cuenta que las fases cristalinas del Nd y el Co tienen sus picos principales en 32° y 44° respectivamente y las de Nd_xCo_y entre 35° y 43°).

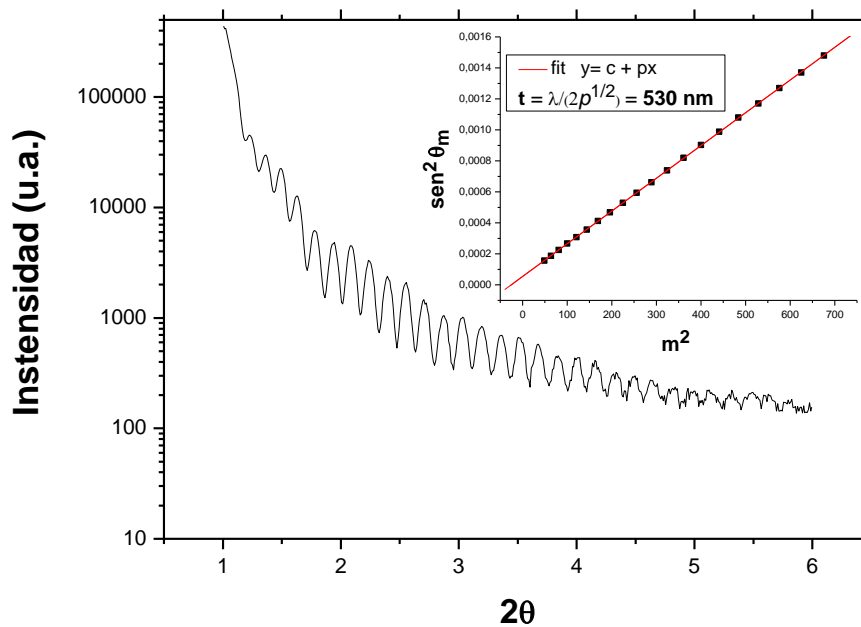


Figura 1.4. Espectro de LXRD de la muestra A50 (50 nm de NdCo_5 + 3 nm de Cr). El ajuste de las posiciones de los máximos da un espesor total de 53 nm, exactamente igual al calibrado.

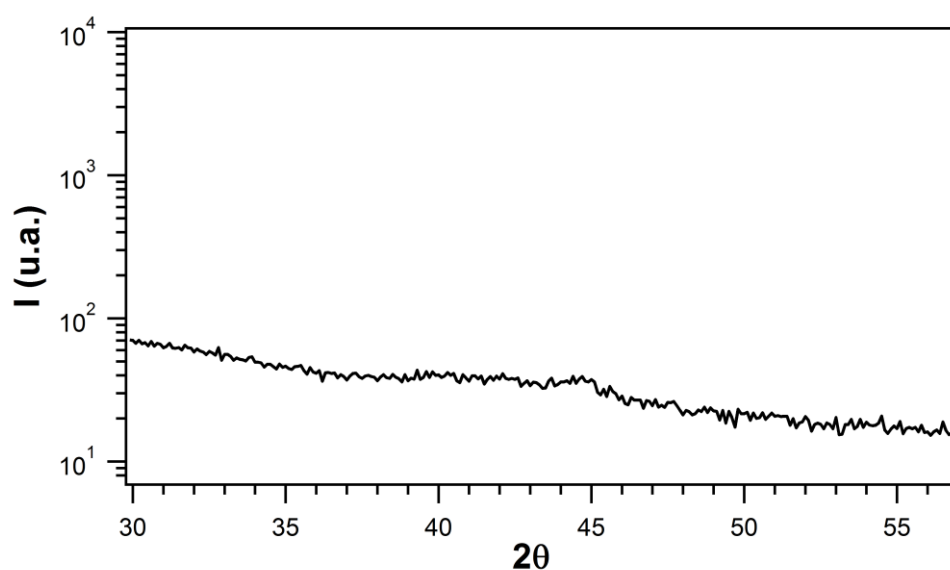


Figura 1.5. Espectro de XRD de la muestra A20. Se observa la giba amorfa del Nd-Co.

3.3. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las láminas fueron estudiadas entre ~ 10 K y 420 K por T-MOKE usando una lámpara halógena como fuente de luz. No obstante, la limitación de poder aplicar sólo 2 kOe de campo máximo no permitió en la mayoría de los casos saturar las muestras a baja temperatura. El campo magnético se aplicó siempre en el plano de la lámina (es la única configuración que permite el T-MOKE.)

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, el T-MOKE con luz visible es sensible únicamente a los electrones 3d del Co. No obstante, como la imanación neta de la subred del Nd apunta paralelamente a la del Co (recordar lo mencionado sobre las estructuras *asperomagéticas* en el apartado 3.1.2.), la señal del T-MOKE es una buena representación del ciclo de histéresis de la aleación global.

Hay que hacer notar que la penetración de la luz para medir el efecto Kerr en aleaciones metálicas amorfas no supera los 50 nm [27], mientras que las medidas magnetométricas realizadas en el VSM nos dan una información promediada a todo el volumen. La mayoría de las láminas delgadas estudiadas en este capítulo tienen un espesor adecuado para ser sensibles por T-MOKE a toda la profundidad de su espesor. No obstante, aún en el caso de las más gruesas (100 nm), la descripción del T-MOKE resulta adecuada por tratarse de láminas continuas. El problema en estas últimas, como veremos, es que con los campos que conseguimos alcanzar con las bobinas (2 kOe) no se logran saturar.

3.3.1. Caracterización a temperatura ambiente en función del espesor

Lo primero que comprobamos al observar los ciclos de histéresis de las láminas (figura 1.6) a temperatura ambiente es que a partir de un cierto espesor (al menos desde los 29 nm de la A29 en adelante) nos encontramos con *ciclos transcíticos* que son una marca de la PMA de las láminas. Las láminas más delgadas (A6, A11 y A20) tienen ciclos cuadrados característicos de procesos en los cuales toda la imanación reposa en el plano de la lámina. Se comprueba que para espesores a partir de unos 40 nm en adelante (A40, A50, A70 y A100) el campo de saturación supera los 2 kOe de nuestras bobinas (estos ciclos se muestran en la figura inferior).

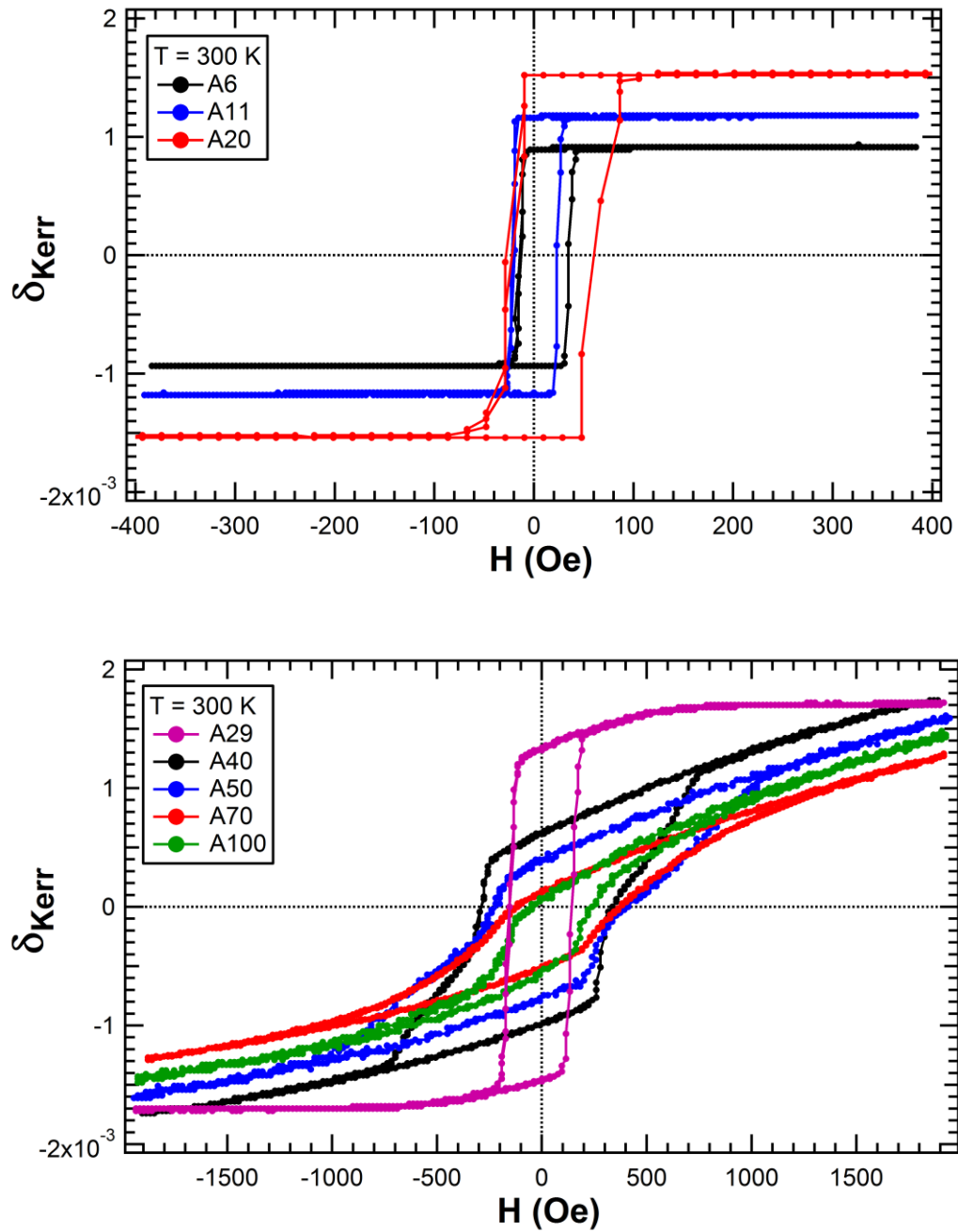


Figura 1.6. Ciclos de histéresis con H en el plano de la lámina para una serie de láminas amorfas de NdCo_5 de diferentes espesores (el número indica su espesor, en nm). Arriba: láminas con la imanación en el plano. Abajo: láminas cuyos espesores ya presentan ciclos transcíticos.

La δ_{Kerr} correspondiente a saturación, hasta donde tenemos información (figura 1.7), va en aumento con el espesor (típicamente llega un momento en que satura, en torno a los 50 nm, lo cual indica cuál es la longitud de penetración [27,28]).

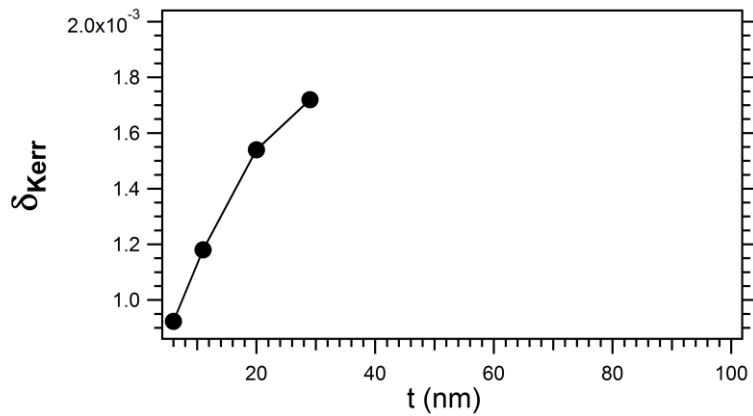


Figura 1.7. Variación de la δ_{Kerr} en función del espesor, como las muestras más gruesas no saturan no tenemos información de ese rango de espesores, pero es previsible que saturare a un valor no muy por encima del último medido.

Aun cuando no sepamos cuál es el valor exacto de la δ_{Kerr} en saturación de las muestras de espesores mayores a 30 nm, lo que sí resulta evidente es que la remanencia reducida ($m_r = M(H=0)/M_s$) va siendo cada vez más baja conforme el espesor crece (ya que $\delta_{Kerr}(H=0)$ disminuye con t en las muestras con ciclos transcíticos). Esto nos dice que, en remanencia, la componente perpendicular de la imanación en las bandas va siendo cada vez mayor (θ mayor según se define en la figura 1.3) dado que el peso de la energía magnetostática sobre la K_N se va reduciendo conforme t crece. Esto se comprueba en la figura 1.8, donde se muestran los dominios de banda observados mediante MFM en remanencia. Se comprueba cómo el contraste entre dominios consecutivos es menor en la lámina de 29 nm que en la de 100 nm.

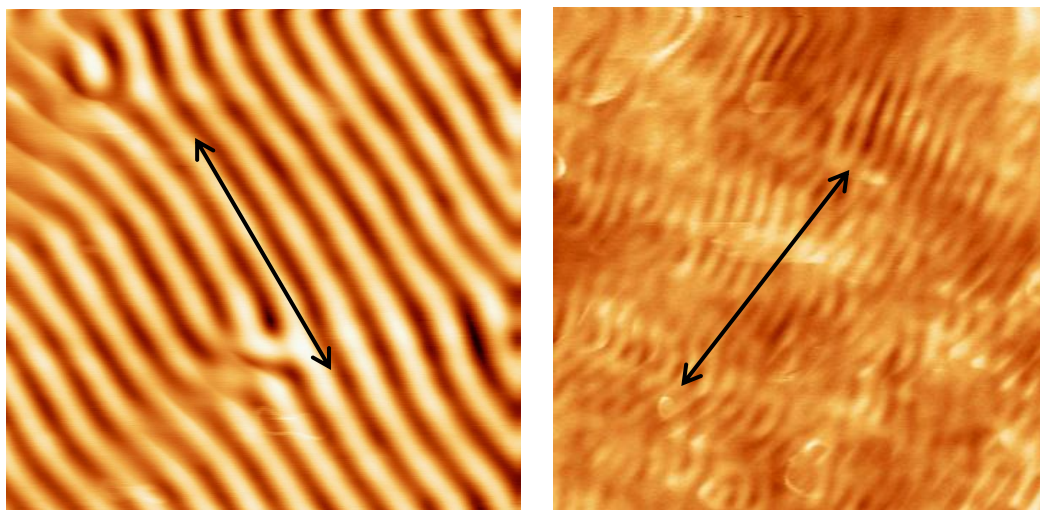


Figura 1.8. Imágenes de los dominios de banda mediante MFM en remanencia. Izquierda: lámina A100 ($t=100\text{nm}$). Derecha: lámina A29 ($t=29\text{nm}$). Resolución $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ en ambas. La flecha marca la dirección del EA.

Una característica que salta a la vista a la luz de las imágenes de MFM es que la longitud de modulación λ de los dominios de banda crece con el espesor. Se comprueba que esta relación es aproximadamente de 1 a 1. Este resultado se corresponde, además, con las predicciones de las simulaciones micromagnéticas.

Por otra parte se observa que los ciclos están deformados, como “estirados” hacia abajo. Estas deformaciones se aprecian tanto más cuanto menor es la remanencia (ver, por ejemplo, el ciclo de la lámina A100 en la figura 1.6 abajo). La razón es que nuestra señal no es exactamente proporcional a la imanación, pues la suposición de que la constante magneto-óptica del material depende estrictamente de M ($Q \propto M$) es una aproximación de primer orden. Sin embargo, pueden surgir, además de la dependencia impar con la imanación, términos pares que son los responsables de esta deformación. Efectos magneto-ópticos pares han sido observados en otras aleaciones ferromagnéticas, tanto amorfas como cristalinas [29]. Para eliminar esta distorsión de los ciclos supondremos que la señal Kerr depende analíticamente del campo aplicado de la siguiente forma:

$$\delta_{Kerr}(H) = f(H) + g(H) \quad (1.6)$$

con $f(H)$ una función impar en H y $g(H)$ una función par en H . De este modo

$$\delta_{Kerr}(H) + \delta_{Kerr}(-H) = 2g(H) \quad (1.7.a)$$

$$\delta_{Kerr}(H) - \delta_{Kerr}(-H) = 2f(H). \quad (1.7.b)$$

Para recuperar la función impar $f(H)$ proporcional a M , que es la que nos interesa, construimos una rama del ciclo a partir de la de subida y bajada como

$$\delta'_{Kerr}(H) = f(H) = \frac{\delta_{Kerr}(H) - \delta_{Kerr}(-H)}{2} \quad (1.8)$$

y la otra se saca por simetría. Es muy importante, para aplicar este procedimiento, tener los ciclos perfectamente centrados en campo. A partir de ahora, mostraremos los ciclos corregidos con lo que en 1.6 se denomina δ'_{Kerr} .

Por otra parte, las muestras presentan, además de PMA, una anisotropía uniaxial en el plano (K_u) debido al efecto sombra que provoca la incidencia a

oblicua del Nd. El eje fácil (EA) del plano es el que apunta en la dirección perpendicular al plano de depósito (ver figura 1.8) y el difícil (HA) queda dentro del plano, a 90° del EA. Esta anisotropía se comprueba comparando los ciclos de la figura 1.6 (medidos con H paralelo al EA) con los de la siguiente figura (con H paralelo al HA).

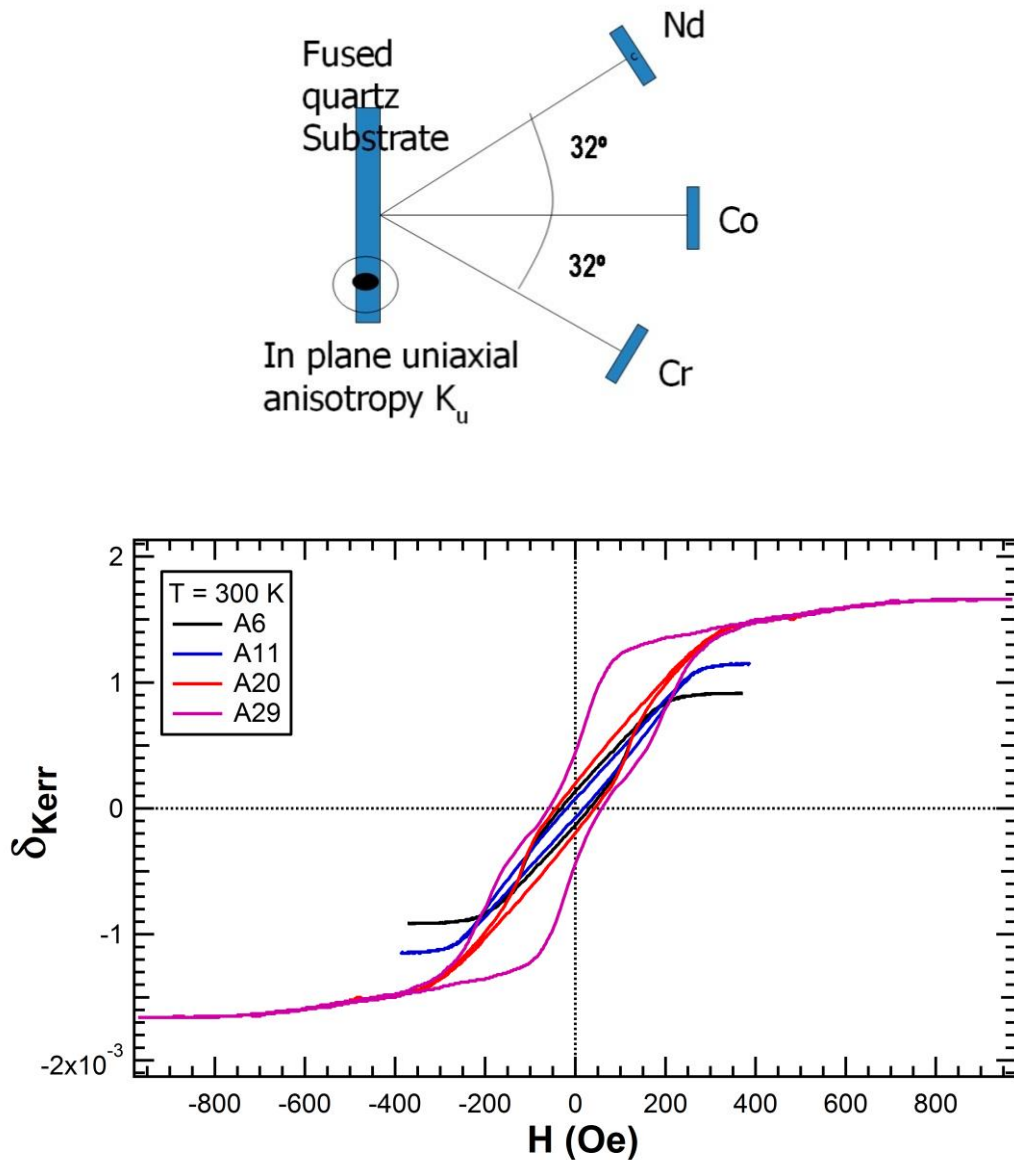


Figura 1.9. Arriba: dirección de la anisotropía en el plano de las láminas (K_u) por el efecto sombra. Abajo: ciclos en el HA del plano a causa de esta K_u , compáralos con los de la figura 1.6 (arriba) que fueron medidos en el EA del plano.

Definiremos esta anisotropía uniáxica del plano K_u de modo que $H_{Ku} = H_S(HA)$ en las muestras con ciclo cuadrado y M completamente en el plano. Para las láminas con ciclos transcíticos se puede aproximar como $H_{Ku} \cong H_S(HA) - H_S(EA)$.

En la siguiente figura se representa la evolución de los campos de saturación y coercitivos en el EA y el HA, así como el campo de anisotropía en el plano H_{Ku} en función del espesor.

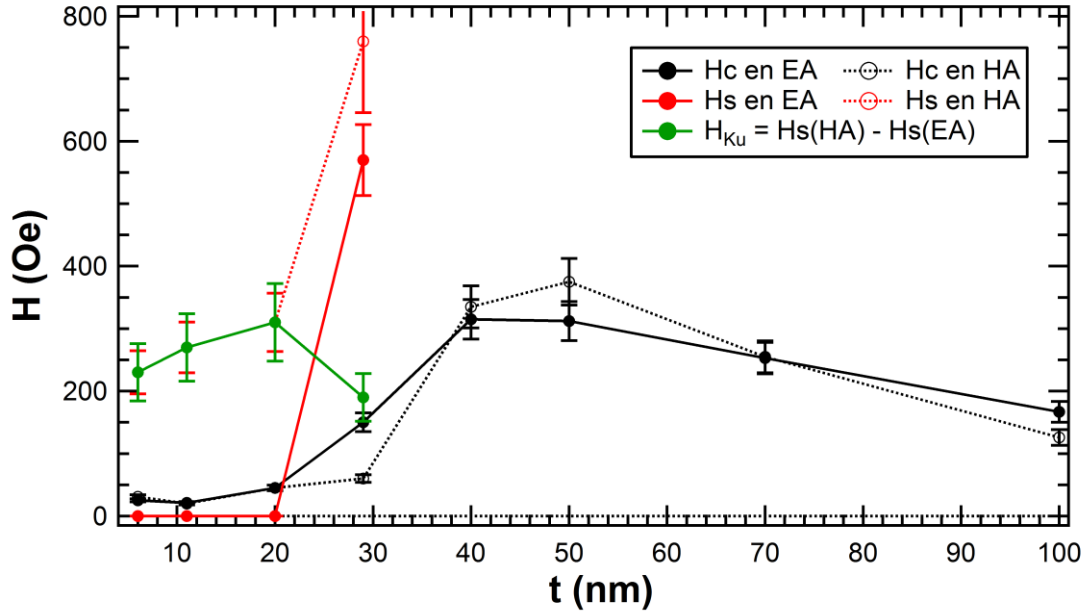


Figura 1.10. Evolución de los campos H_s , H_c en las dos direcciones del plano, así como H_{Ku} en función del espesor.

Se aprecia cómo H_s aumenta con el espesor por el predominio creciente de la K_N sobre la forma. No obstante, H_{Ku} parece más bien oscilar en torno a un valor constante, ya que esta anisotropía en principio no tiene relación con el espesor.

3.3.2. Caracterización magnética en temperatura

Para determinar la variación de los diferentes parámetros (H_c , H_s , H_{Ku} , m_r y δ_{Kerr}) con la temperatura a causa de la evolución térmica de las anisotropías K_N y K_u , así como los posibles efectos que pudiera tener sobre ellas un recocido a la máxima temperatura que alcanza el sistema de medida (unos

420 K), se hicieron una serie de medidas en temperatura del modo que se indica a continuación.

Se cortaron dos trozos en la muestra para medir independientemente ciclos en el EA y en el HA. Partiendo de 10 K (siempre que fuera posible saturarlas), se fue subiendo la temperatura hasta sobrepasar la temperatura de crecimiento (unos 300 K) y llegar hasta los 420 K. A esta tanda de medidas con temperatura creciente nos referiremos como *1ª tanda*. Posteriormente, se fue bajando la temperatura desde 420 K hasta la más baja posible a la cual la muestra se saturase. Esta tanda de medidas con temperatura decreciente es lo que llamaremos *2ª tanda*.

En primer lugar, podemos comprobar cómo, antes de hacer recocido alguno, el aumento de K_N al bajar la temperatura afecta al espesor crítico t_c . A temperatura ambiente (a juzgar por la figura 1.6) vimos que $29 \text{ nm} > t_c > 20 \text{ nm}$. En la figura 1.10 se comprueba cómo el espesor crítico t_c se reduce al bajar la temperatura, ya que ahora ya se observan ciclos transcíticos en la lámina de $t=20 \text{ nm}$ a $T = 200 \text{ K}$. A 13 K, en cambio, t_c sigue siendo superior a 6 nm, ya que seguimos teniendo la imanación en el plano en la muestra A6.

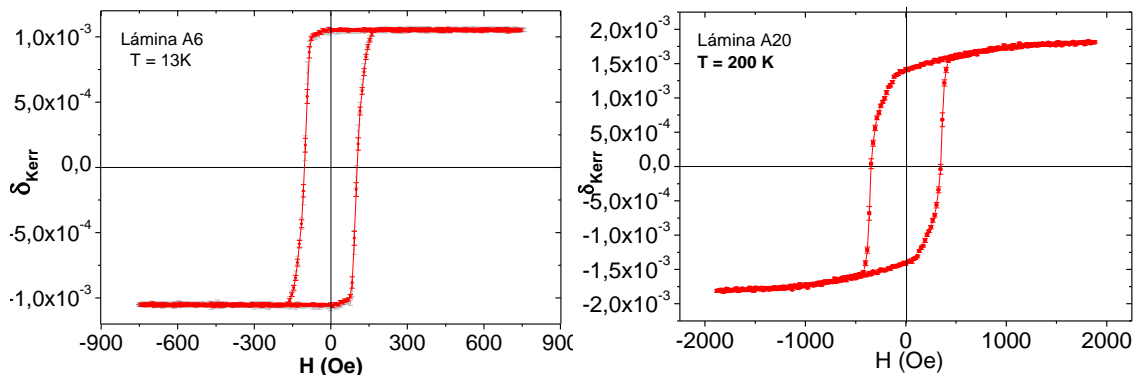


Figura 1.11. Ciclos de histéresis de la lámina A6 a 13 K y A20 a 200 K. A 200 K t_c ya es inferior a 20 nm (derecha), pero a 13 K sigue siendo superior a 6 nm (izquierda).

En la siguiente gráfica se muestra la evolución de $H_s=H_{KN}$, H_c , la remanencia reducida $m_R = \delta_{Kerr}(H = 0)/\delta_{Kerr}(saturación)$ y la δ_{Kerr} con la temperatura en la muestra A29, dado que al superar el espesor crítico ya a temperatura ambiente se logra una evolución de los parámetros más acusada y en un mayor rango de temperaturas. En el resto de muestras se obtienen dependencias similares. La primera tanda es la que parte de baja temperatura hasta 420 K. La segunda tanda, tras haber bajado a temperatura ambiente, es la que recorre el intervalo de temperatura en sentido inverso (desde 420 K a la temperatura más baja a la que se logra saturar la muestra).

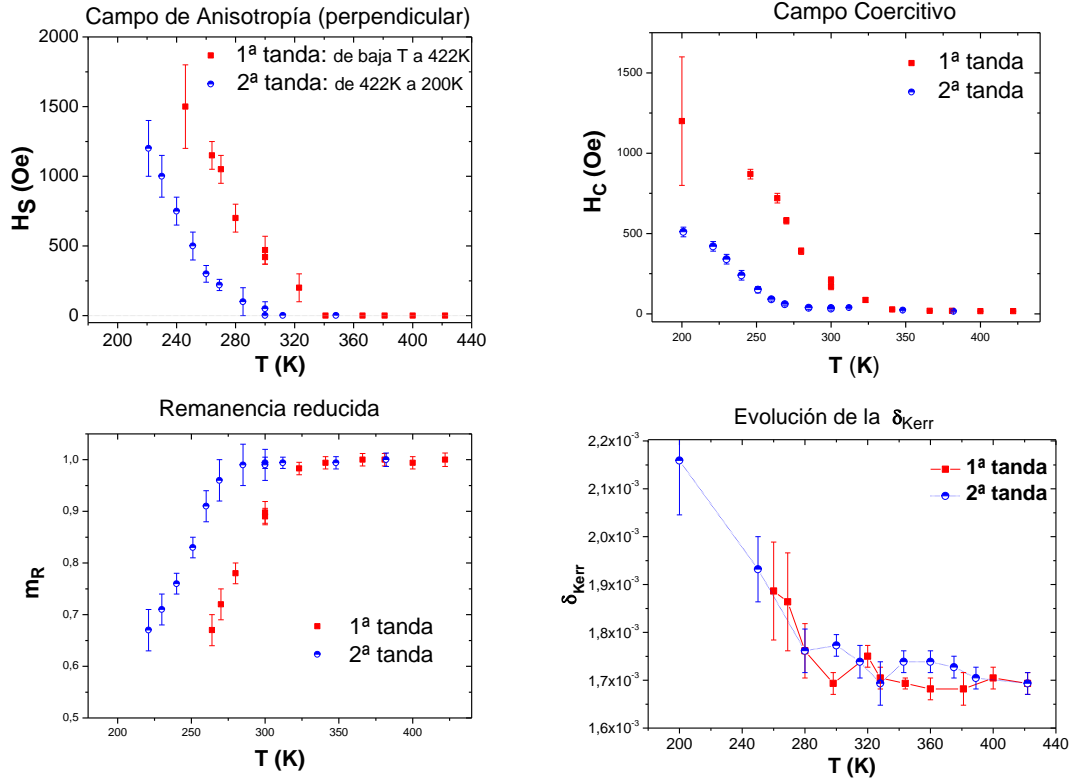


Figura 1.12. Evolución de H_s , H_c , m_R y δ_{Kerr} con la temperatura en la tanda de subida de 200 a 422 K y en la de bajada.

Tanto el decrecimiento que previamente comentamos de t_C al bajar la temperatura, como el que en la figura 1.11 se observa de m_R , así como el aumento de H_s , son signos del aumento de la anisotropía perpendicular K_N a bajas temperaturas. Es llamativa la diferencia que hay entre la curva de subida de la temperatura de 200 K a 422 K (1^a tanda, en rojo) y la curva de bajada (en azul). Esta diferencia se debe a una acusada disminución de la K_N con el recocido a tan sólo 422 K (notar cómo a 250 K el campo de saturación se ha reducido a casi la tercera parte, mientras que la m_R a 260 K ha aumentado en torno a un 45%), ya que no hay variación apreciable de la imanación del Co antes y después del recocido, según la δ_{Kerr} .

Podemos igualmente comparar las variaciones que sufre H_{Ku} con el recocido. Ya que este campo no depende apreciablemente del espesor, vamos a tomar las estimaciones hechas en la lámina A20, puesto que los errores que se cometen en ese caso son menores. Esto se debe a que hasta llegar a 200 K (donde en la figura 1.10 se comprueba que ya aparece un ciclo transcrito) la imanación está en el plano y los campos de saturación están mejor definidos (con una transición más angulosa, como se comprueba que sucede en la figura 1.7 al ir reduciendo el espesor). Los resultados en este caso se representan en la figura 1.12, donde también se comprueba cómo H_{Ku} sufre una importante

reducción tras el modesto recocido (a 200 K ha caído a menos de la mitad del valor que inicialmente tenía).

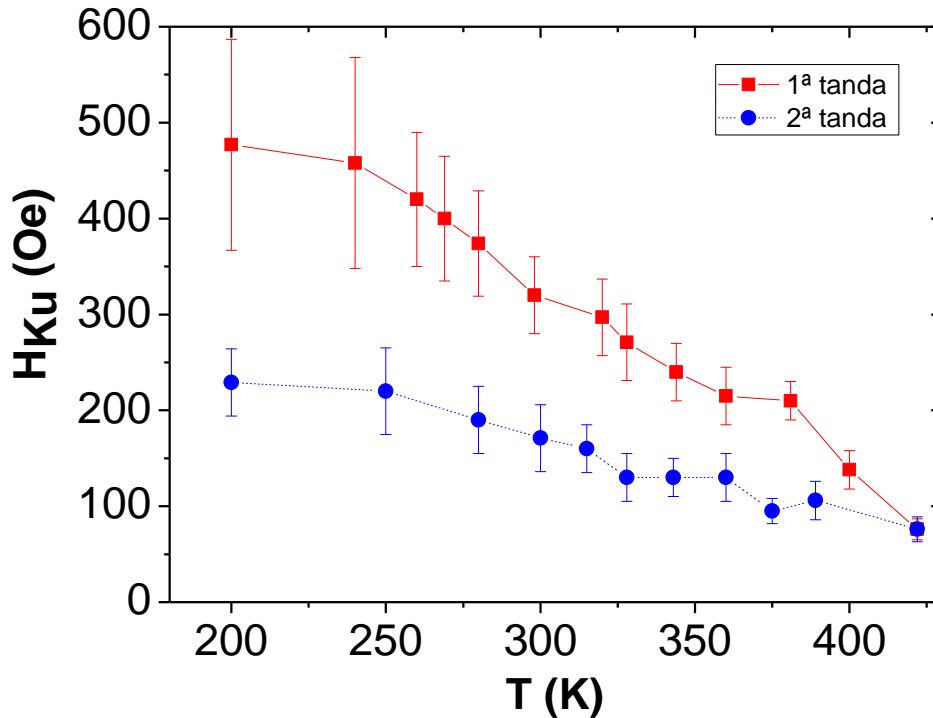


Figura 1.13. Evolución de H_{Ku} con la temperatura antes y después del recocido. Estimaciones hechas en la lámina A20.

Los valores de la energía de anisotropía en el plano K_u se pueden estimar en base a la expresión

$$K_u = \frac{1}{2} H_{Ku} M_S. \quad (1.9)$$

Tomando como M_S la del NdCo_5 cristalino¹, tenemos por ejemplo que antes del recocido $K_u(300 \text{ K}) = 1.7 \cdot 10^5 \text{ erg/cc}$.

El valor de K_N a una temperatura dada se puede determinar mediante el modelo micromagnético previamente mencionado, tratando de reproducir la forma de la curva experimental del ciclo de histéresis. La figura 1.22 compara el ciclo de histéresis de la lámina A29 a 300 K (ver figura 1.6 arriba) cerca de la región de saturación con el simulado mediante el modelo micromagnético usando K_N como parámetro de ajuste. El valor resultante del ajuste es $K_N = 1.8 \cdot$

¹ En el capítulo 5 se comprobará cómo esta hipótesis es bastante precisa.

10^6erg/cc , un orden de magnitud superior a K_u y en buen acuerdo con otros estudios publicados previamente [22]. Es interesante mencionar que este valor de anisotropía es del orden de magnitud del valor medido en NdCo_5 cristalino, que a temperatura ambiente es de $6.3 \cdot 10^6 \text{erg/cc}$.

Por otra parte, el espesor crítico predicho por el modelo micromagnético a temperatura ambiente utilizando el valor de K_N del ajuste era de unos 25 nm que, como se comprueba, encaja muy bien con las observaciones experimentales.

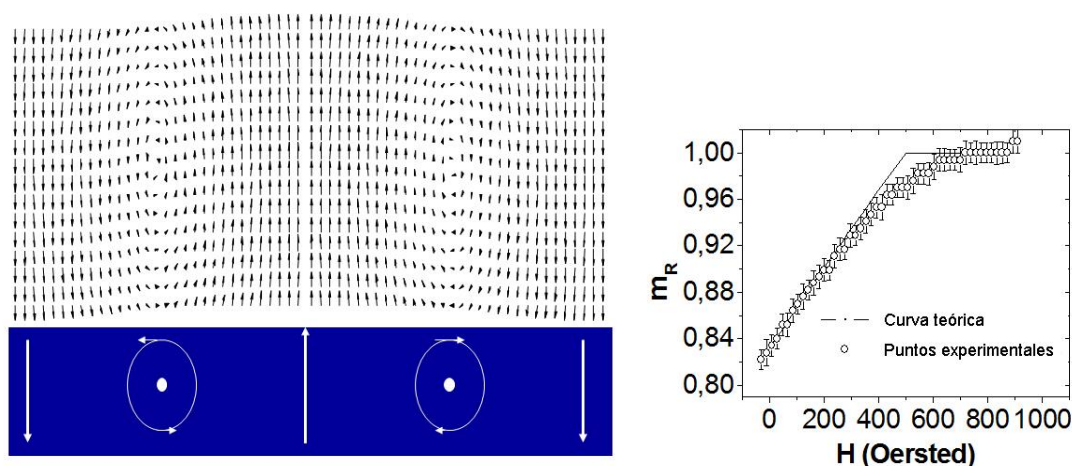


Figura 1.14. Izquierda: perfil de la imanación local en un corte transversal de los dominios de banda según la simulación micromagnética. Derecha: simulación de la región de saturación del ciclo de histéresis de la lámina A29 a 300 K ($K_N = 1.8 \cdot 10^6 \text{erg/cc}$).

Se estima que la reducción en K_N a 250 K después del recocido es de un 17%. La variación inicial de K_N entre 250 K y 300 K es de un 25%, pero tras el recocido dicha diferencia se reduce a tan sólo un 9%. Por comparación, la variación de la anisotropía en este rango de temperaturas en el cristal del NdCo_5 es de en torno al 100%. Estos datos no parecen, pues, indicar que la formación de unas estructuras pseudo-cristalinas estén en el origen de la PMA.

La disminución irreversible en K_N y K_u a una temperatura de recocido tan baja como los 422 K se relaciona con procesos de relajación que parecen relacionados con el origen de la PMA en estas aleaciones. Cambios similares en la PMA con temperaturas de recocido relativamente bajas se han observado en láminas de Tb-Fe depositadas por sputtering para concentraciones de TR similares [30]. Dicha reducción de K_N fue asociada con una reducción en la asimetría de los entornos locales de los átomos de Tb. En este caso se puede aplicar un argumento semejante a los amorfos de NdCo_5 . La energía térmica puesta en juego para la reducción de la anisotropía es excesivamente baja como para implicar muchos desplazamientos atómicos o una difusión suficiente como

para transformar los entornos del Co y el Nd en los correspondientes a sus homólogos cristalinos.

Por todo ello, el modelo que mejor parece ajustarse a este comportamiento y explicaría la PMA en estas aleaciones es el modelo de anisotropía magnética aleatoria [20] que predice las estructuras asperomagnéticas. La PMA que se observa estaría causada por anisotropías en los entornos atómicos del Co y el Nd inducidas durante el crecimiento.

3.4. Conclusiones

En el Capítulo 6 se hace un acopio de todas las conclusiones de la presente tesis, fragmentadas por capítulos. En particular, allí pueden encontrarse las conclusiones relativas al presente capítulo.

Referencias del capítulo 3

- [1] Y. Murayama, J.Phys. Soc. Jnp. 21, (1966) 2253.
- [2] J.M. Alameda, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, in: G.J. McCarthy, H.B. Silber, J.J. Rhyne (Eds.), *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, vol. B, Plenum Press, New York, 1983, p. 339; J.M. Alameda, J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, Q. Lu, J. Appl.Phys. 15–18 (1980) 1257.
- [3] M. Onkoshi, H. Kobayashi, T. Katama, M. Hirano, T. Tsushima, Physica B 86–88 (1977) 195.
- [4] D. Mergel, H. Heitmann, P. Hansen, Phys. Rev. B 47 (1993) 882.
- [5] T. Egami, P.J. Flanders y Jr.C.D. Graham, AIP Conf. Proc. 24 (1975) 697.
- [6] P. Chaudhari, J.J. Cuomo, R.J. Gambino, S. Kirkpatrick y L.J. Tao, AIP Conf. Proc. 24, (1975) 562.
- [7] M.H. Kryder, J. Appl. Phys. 57 (1985) 3913.
- [8] P. Hansen y H. Heitmann, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 4390.
- [9] S. Takayama, T. Shimizu, S. Owa y H.. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2690.
- [10] R.J. Gambino, R.R. Ruf y N. Bojarczuk, J. Appl. Phys. 75 (1994) 6871.
- [11] F. Magnus, R. Moubah,, A. H. Roos, A. Kruk, V. Kapaklis, T. Hase, B. Hjörvarsson and G. Andersson, Applied Physics Letters, 102 (2013) 162402.
- [12] B. Dai, T. Kao, S. Iwata and S. Tsunashima, IEEE trans. Mag., 49 (2013) 4359.
- [13] Y. Togami, Appl. Phys. Lett. 32, (1978) 673.
- [14] T. Yoshitake, Y. Kubo y H. Igarashi, J. Appl. Phys. 61, (1987) p. 4795.
- [15] T. Minemura, J.J. van den Broek y J.L.C. Daams, J. Appl. Phys. 63, (1988) 4426.
- [16] X.-H. Li, J.R.A. Carlsson, S.F. Gong y H.T.G. Hentzell, J. Appl. Phys. 76, (1994) . 5179.
- [17] Jr. K.A. Gschneidner y L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry*

of Rare Earths, volumen 7. North-Holland (1984).

- [18] R.W. Cochrane, R. Harris, M. Plischke, D. Zobin y M.J. Zuckermann, Phys. Rev. B 12, (1975) 1969.
- [19] R. Ferrer, R. Harris, S.H. Sung y M.J. Zuckermann, J. Physique 40, (1979) C5–221.
- [20] R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zuckermann. Phys. Rev. Lett., 31:160, 1973.
- [21] R.A. Dunlap y G. Stroink, J. Appl. Phys. 55, (1984) 1068.
- [22] P. Chaudhari, J.J. Cuomo, R.J. Gambino, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 337.
- [23] H. Fu, M. Mansuripurand and P. Meystre, PRL 66, 1086 (1991), and references therein.
- [24] E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, IEEE Trans. Magn. 27, (1991) 3475. (Reimpresión del original de 1948).
- [25] L.M. Alvarez-Prado, G.T. Pérez, R. Morales, F.H. Salas y J.M. Alameda, Phys. Rev. B 56, (1997) 3306.
- [26] L.M. Álvarez-Prado, J.M. Alameda, Physica B 343 (2004) 241.
- [27] F.H. Salas, C. Dehesa, G.T. Pérez y J.M. Alameda, J. Magn. Magn. Mater. 121, (1993) 548.
- [28] C. Dehesa-Martinez, L. Blanco-Gutierrez, M. Vélez, J. Díaz, L. M. Alvarez-Prado, and J. M. Alameda, Phys. Rev. B 64 (2001) 024417 .
- [29] C.N. Afonso, F.Briones y S. Giron, Solid State Communications Vol. 43 (1978) 105.
- [30] J. Huang, C. Prados, J.E. Evetts, A. Hernando, Phys. Rev. B 51 (1995) 297.

Chapter 4

Microscopic Nd and Co contributions to the PMA of $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ amorphous alloys and multilayers investigated by XMCD

The origin of the perpendicular magnetic anisotropy (PMA) in amorphous RE-TM alloys is still controversial and it has been attributed to many different causes, e. g., pair ordering, columnar microstructures, strain, exchange, bond-orientational anisotropy, single-ion anisotropy [1] ...

This PMA is strongly dependent on growing conditions. We have observed anisotropy energies at room temperature (RT) for NdCo_5 (remember previous chapter) as high as 2×10^6 erg/cm³ [2], not far from the crystalline value, increasing in an order of magnitude when temperature is lowered to 10 K.

When the RE has $L \neq 0$, the single-ion anisotropy model is the one with the best experimental confirmation from magnetization measurements [3, 4]. A way to increase the effect of the single-ion anisotropy in an amorphous alloy is to modulate it in composition. In this chapter, we compare the individual magnetism of RE and TM sublattices measured by XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*) in a set of amorphous alloys of different compositions grown by co-sputtering of Nd and Co (*CS samples*) and a compositionally modulated film grown by alternated-sputtering of both targets (*AS sample*), whose composition is very close to that of one of the CS samples. The film thickness was always around 300 Å that, in all the samples at room temperature, resulted to be below the *critical thickness* above which the stripe domains structure appears. However, at lower temperatures the *critical*

thickness was below 300 nm in some of them and the *transcritical hysteresis loops* appeared.

This chapter is dedicated to study the independent role of Nd and Co sublattices in the origin of the PMA, since their individual contributions can be explored by XMCD if we tune the X-ray beam energy into each absorption edge. In particular, we will measure the XMCD effect at the Co *L* edge and Nd *M* edge to analyze the 3d-Co and 4f-Nd magnetic moments, which are the main contributions to the magnetization.

The values of the magnetic moments of each atom can change with orientation in the presence of magnetocrystalline anisotropies and XMCD allows us to explore these anisotropies. TM's are particularly sensitive to changes in their environment due to the itinerant character of their 3d electrons. In TM's it has been proven theoretically as well as experimentally how the quenching of the orbital moment changes where the crystal electric field around it does so [5-14] and, in particular, from its easy to its hard magnetization axis. Under certain approximations, the widely quoted Bruno model [5] demonstrates that the magnetocrystalline anisotropy energy (MCA) is proportional to the anisotropy in the orbital moment. This effect has been confirmed in different TM thin films, multilayers, surfaces, interfaces and crystalline or textured samples [6-14].

Though, based on this model, it has become popular to equate the spin-orbit energy with the MCA, the anisotropy energy is in general different from the spin-orbit (SO) energy. For example, in the opposite case, the internal 4f shells in rare-earth magnets exhibit a rigid spin-orbit coupling and the anisotropy energy is essentially equal to the crystal-field (CF) energy. Magnetization rotations in a crystal change both the SO and CF energies, but only a part of the SO energy translates into MCA: about 50% for itinerant magnets and about 1% for RE magnets as calculated by Skomski et al. [15].

In the case of the 4f-RE orbitals. the crystal field acting on them is considered as a perturbation if compared to the stronger spin-orbit interaction. However, we analyze how the Nd SO coupling and magnetic moments are affected by the crystal field. In fact, in Nd-Co based crystals it has been reported a reduced Nd magnetic moment in comparison to that of the Nd³⁺ free ion (3.27 μ_B) even at 4.2 K due to crystal field effects [16-18]. In the case of NdCo₅, polarized neutrons have also measured different values of μ_{Nd} depending on if the sample is saturated in the basal plane or in the *c* axis at the reorientation temperature [18].

Furthermore, in amorphous RE-TM alloys, the strong local random crystal field acting on the RE's sites results in a reduced RE moment in the

magnetization direction since, as proposed by the random anisotropy model model [19], the RE moments are not collinear, but distributed randomly all over a cone whose axis is pointing in the applied field direction. In the particular case of Nd-Co alloys this distribution comes into an *asperomagnetic* structure in which the Co subnetwork is collinear, while the Nd moments are randomly distributed inside a cone of average angle $\theta < \pi/2$ whose axis is pointing in the m_{Co} direction. It can be demonstrated that if the random distribution of the local crystal field axis is anisotropic, the average cone angle θ is anisotropic as well. θ results smaller in the direction where there exists a higher density of local easy axis. The details of this calculation are presented in the Appendix A.

4.1. XMCD, concept and history

X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) is a magneto-optical effect and depends on the interaction between the angular momenta of incoming photons and that of electrons in a magnetic material. Essentially, XMCD is the difference between the absorption cross section of left and right circularly polarized X-rays and depends on the magnetic state of the sample.

In the regime of visible light, magneto-optical effects are known since Faraday [20] and Kerr [21] discovered that the polarization vector of light rotates when transmitted through or reflected by a magnetic material, respectively.

The magneto-optical Kerr effect (MOKE) is nowadays a conventional magnetometry using linearly polarized laser light, with photon energies of few eV. These low energy photons involve electron transitions into the valence band and the absorption cross section of photons into this exchange-split valence band depends on light polarization. Hence, an incident linear-polarized light beam becomes elliptically polarized after reflection on a magnetic sample and the Kerr ellipticity is a direct measure of its magnetization.

Several attempts were made to find similar magneto-optical effects in the X-ray range since the beginning of the last century, but it was necessary the development of the actual synchrotron radiation X-ray sources with tunable energy and polarization to really have an evidence of XMCD. Erskine and Stern predicted in 1975 that X-ray absorption with circularly polarized at the $M_{2,3}$ edges of ferromagnetic Ni should provide information about the initial state of the absorption process [22]. Thole et al. [23] showed in 1985 that when a

magnetic field is splitting the ground state of a rare earth ion, there is a dependence in the lineshape of the $M_{4,5}$ absorption edges on the relative orientation between the magnetization direction and the polarization vector of the x-rays.

Finally, the first experimental evidence of XMCD was carried out by Schütz et al [24] in an experiment at the K edge of a Fe foil. In 1990, Chen et al. [25] measured a strong XMCD effect (as large as 20% of the total absorption) in the $L_{2,3}$ edges of Ni, Co and Fe.

The advantage of XMCD against magneto-optic effects in the visible range comes from the fact that in the X-ray regime, the initial state is a highly localized core level and can be described by the quantum numbers of it. The transitions takes place into the valence band or the continuum, being available only that final states wich obey the transition selection rules.

In the last two decades, with the sum rules derived by Thole et al [26] and Carra et al [27] for the orbital and spin moments respectively, XMCD has become a standard technique to get shell-selective and atom-specific magnetic information.

4.2. Interaction of X-rays and matter

4.2.1. X-ray Absorption

When X-rays traverse matter the X-ray intensity decays exponentially. Then, the *X-ray absorption intensity* is attenuated upon transmission through a sample with linear absorption coefficient μ_x , according to $I(z) = I_0 e^{-\mu_x z}$.

The *X-ray absorption cross-section* σ_{abs} is defined as the number of photons absorbed per atom divided by the number of incident photons per unit area:

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\Gamma_{i \rightarrow f}}{I_{\text{ph}}} \quad (4.1)$$

and the transition probability from an initial state $|i\rangle$ to a final state $|f\rangle$ mediated by the time dependent EM field associated to an absorbed photon of energy $E = \hbar\omega$ is given by the Fermi Golden rule:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (4.2)$$

where $\rho(E_f)$ is the density of final states per unit energy. The interaction Hamiltonian consists on the operator which reflects the time-dependent perturbation of the Hamiltonian of the free atom. For x-ray absorption it can be deduced [9] that:

$$H_{int} = \frac{e}{m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}, \quad (4.3)$$

where \mathbf{p} is the electron momentum vector and \mathbf{A} the vector potential. Since in free space $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$, this means that the electronic transition is driven by the electric field \mathbf{E} of the EM wave.

4.2.2. Pictures of X-ray Absorption: One-Electron and Configuration Picture

The simplest picture of resonant X-ray absorption is the so-called *one-electron picture*, in which a photon transfers its energy to a core electron that is excited into an unoccupied electronic state. We just focus on the photoelectron, ignoring what happens to the rest of electrons (considered as non-interacting) during the excitation process [28]. This is a very simple and intuitive picture and therefore, commonly used in the literature, but it's not entirely correct.

The proper description of the X-ray absorption process is based on the *configuration picture*, where the whole atom is excited from an initial ground state to a final excited state configuration. When treating transitions between atomic configurations, all the closed subshell are omitted since they have zero angular momentum [28].

When, as in fig. 4.1, there's only one electron or hole in the atom, both pictures are entirely equivalent in describing the electronic transition, but in general that's not the case. When there's an open shell with two or more holes or electrons, *exchange* and *correlation effects* between them may be large and have to be considered. Such effects lead to *multiplet structures*.

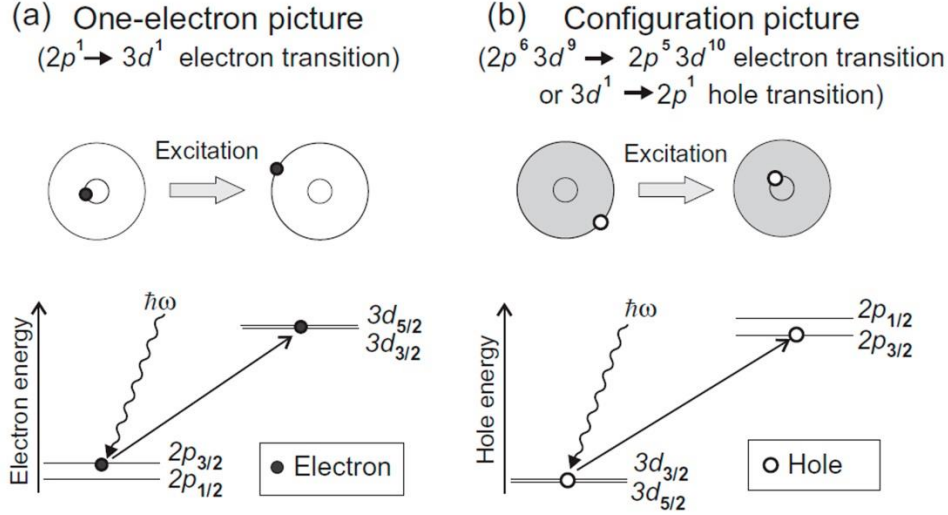


Figure 4.1. Description of resonant L-edge X-ray absorption in two pictures, (a) one electron picture and (b) d^9 configuration picture. Both are equivalent for the description of the electronic transition.

4.2.3. The Electric Dipole Approximation

When quantizing the electromagnetic field, the matrix elements in (4.2) can be separated into electronic and photon parts and once evaluated the photon part, the matrix elements will be in terms of transitions between two electronic states (or atomic multiplets) $|a\rangle$ and $|b\rangle$.

Since $\mathbf{A} = A_0 \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$, the relevant matrix element for the X-ray absorption takes the form

$$\mathcal{M} = \langle b | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | a \rangle, \quad (4.4)$$

Where $\boldsymbol{\epsilon}$ is the photon unit polarization vector and \mathbf{k} its wave vector. Considering excitations in the soft X-ray regime, where the absorbing atomic shell is small compared to the X-ray wavelength and the electric field driving the transition is therefore constant over the atomic volume, one can stay within the *electric dipole approximation*. Therefore, we can eliminate the \mathbf{k} -dependence of the matrix element and rewrite \mathbf{p} in terms of the *length operator* \mathbf{r} (using the commutation relation $\mathbf{p} = m_e/i\hbar[\mathbf{r}, H]$) as follows

$$\mathcal{M} = \langle b | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon} (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots) | a \rangle \simeq \langle b | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | a \rangle = im_e \omega \langle b | \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | a \rangle \quad (4.5)$$

In the dipole approximation, the expansion is truncated after the first term, which corresponds to the electric dipole transitions (E1). If we included further $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^n$ terms, would take into account the electric 2^{n+1} -pole ($En+1$) and magnetic 2^n -pole (Mn) transitions.

The absorption cross section in this approximation takes the form

$$\sigma_{abs} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega |\langle b|\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|a\rangle|^2 \rho(E_b)\delta(E_b - E_a - \hbar\omega). \quad (4.6)$$

The energy integral over the absorption cross section yields the polarization dependent *X-ray absorption resonant intensity*

$$I_{res} = 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega |\langle b|\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|a\rangle|^2 \quad (4.7)$$

Where $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}$ is the fine structure constant.

For *circularly polarized X-rays* with the wavevector \mathbf{k} parallel to z , the unit polarization vector is expressed a

$$\boldsymbol{\epsilon}_z^\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{\epsilon}_x \pm i\boldsymbol{\epsilon}_y) \quad (4.8)$$

The dipole operators $P_\alpha^q = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \boldsymbol{\epsilon}_\alpha^q \cdot \mathbf{r}$ can be rewritten as a function of the spherical harmonics $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ for different polarizations along the z axis as follows

$$P_z^\pm = \boldsymbol{\epsilon}_z^\pm \cdot \mathbf{r} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\pm 1} \quad \text{for right/left circular polarization} \quad (4.9)$$

$$P_z^0 = \boldsymbol{\epsilon}_z^0 \cdot \mathbf{r} = z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0} \quad \text{for linear polarization} \quad (4.10)$$

According to the Wignert-Eckart theorem, the matrix element $\langle b|\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\epsilon}|a\rangle = \langle b|P_\alpha^q|a\rangle$ is non-zero only if the orbital quantum number of the final state l differs by 1 from that of the initial state. So as $\Delta l = +1, -1$ and 0 for right, left and linear photon polarization respectively, but $\Delta s = 0$ always, the dipole selection rules for E1 transitions from an atomic-like core state of quantum numbers j, s, l and m can be summarized as follows

$$\Delta j = 0, \pm 1, \Delta s = 0, \Delta l = \pm 1, \Delta m = \begin{cases} +1 & \text{circular right} \\ 0 & \text{linear} \\ -1 & \text{circular left} \end{cases} \quad (4.11)$$

The dipole selection rules enable the following transitions for the $3d$ and $4f$ metals:

$$\begin{aligned} K \quad 1s &\rightarrow 4p_{1/2} \\ L_2 \quad 2p_{1/2} &\rightarrow 4s, 3d_{3/2} \\ L_3 \quad 2p_{3/2} &\rightarrow 4s, 3d_{3/2}, 3d_{5/2} \\ M_4 \quad 3d_{3/2} &\rightarrow 6p, 4f_{5/2} \\ M_5 \quad 3d_{5/2} &\rightarrow 6p_{3/2}, 4f_{5/2}, 4f_{7/2} \end{aligned}$$

4.3. Theoretical models for XMCD

4.3.1. The two-step model

In this model, the absorption takes place in two steps. In the first one, the absorption of left (right) circularly polarized photons leads to the emission of spin-up (spin-down) polarized photoelectrons from the spin-orbit split core level. In the second one, the valence band acts as a spin detector due to its exchange splitting, making possible only transitions to the sub-band whose spin coincides with that of the photoelectron. This is schematized in fig 4.2.

The transition intensity depends on the initial and the final states. In a one electron picture, the initial and final state consists of the core electron and valence electron wavefunction respectively. The simplest wave functions for the initial $|a\rangle$ and final $|b\rangle$ states are the atomic spin orbitals of the central field and only the initial state is treated relativistically (with spin-orbit coupling).

Therefore, the final state will be of the form:

$$|b\rangle = |R_{n',l'}(r); l', m'_l, s', m'_s\rangle = R_{n',l'}(r) Y_{l',m'_l}(\theta, \varphi) \chi_{s',m'_s} \quad (4.12)$$

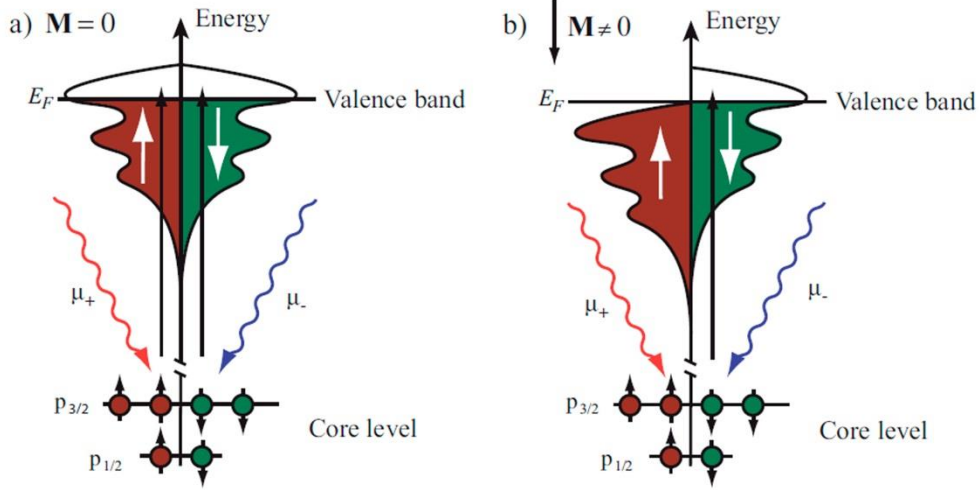


Figure 4.2. At the L_3 edge, the left circularly polarized light (μ^+) probes mainly the larger number of spin-up d holes in the direction of the magnetization \mathbf{M} . The absorption cross section for each helicity is different due to the imbalance of the spin-up and spin-down in the exchange split d band. At the L_2 edge, the effect is the opposite due to the inverted spin-orbit coupling in the core level ($j = l - s$ instead $l + s$ as in L_3). The asymmetry in the spin up and spin down states gives rise to a XMCD signal in the case of a magnetic metal (b).

where $R_{n',l'}(r)$ is the radial component, $Y_{l',m_{l'}}(\theta, \varphi)$ the angular part and $\chi_{s',m_{s'}}$ the spin part. n, l, m_l, s, m_s are the eigenvalues of the complete set of commuting observables $\{H, \mathbf{L}, L_z, \mathbf{S}, S_z\}$ that describe the system quantum state. However, the spin-orbit splitting of the core levels makes m_l and m_s no longer good quantum number for the initial state, being it necessary to use the angular momentum operators $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ and J_z with eigenvalues $j = l \pm s$ and m_j . The basis functions for the initial state are, therefore:

$$|a\rangle = |R_{n,l}(r); j, m_j, l, s\rangle = \sum_{m_l, m_s} |R_{n,l}(r); l, m_l, s, m_s\rangle \langle l, m_l, s, m_s | j, m_j \rangle \quad (4.12)$$

where $C_{l,m_l} = \langle l, m_l, s, m_s | j, m_j \rangle$ are the Clebsch-Gordan coefficients. Therefore:

$$\langle b | P_\alpha^q | a \rangle = \underbrace{\delta(m'_s, m_s)}_{\text{Spin part}} \underbrace{\langle R_{n',l'}(r) | r | R_{n,l}(r) \rangle}_{\text{radial part}} \underbrace{\sum_{m_l} C_{l,m_l} \langle l', m'_l | \epsilon_\alpha^q \cdot \frac{\mathbf{r}}{r} | l, m_l \rangle}_{\text{angular part}} \quad (4.13)$$

The radial part

$$\mathcal{R} = \langle R_{n',l'}(r) | r | R_{n,l}(r) \rangle = \int_0^\infty R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) r^3 dr \quad (4.14)$$

is strongly localized in the core region and this makes X-ray absorption spectroscopy element-specific and sensitive to the valence shell properties within the atomic volume.

According to the dipole selection rules the transitions occur from $|l, m_l\rangle$ states into $|l + 1, m_l \pm 1\rangle$ states. Using the Wigner $3 - j$ symbols for the angular momenta coupling, the angular part of eq. (4.13) can be written as

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_l} C_{l, m_l} \langle l' = l + 1, m'_l = m_l \pm 1 | Y_{1, \pm 1} | l, m_l \rangle = \\ & \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_l} C_{l, m_l} (-1)^{l-m_l} \sqrt{l+1} \begin{pmatrix} l+1 & 1 & l \\ -(m_l \pm 1) & \pm 1 & m_l \end{pmatrix} = \\ & \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{m_l} C_{l, m_l} \sqrt{\frac{(l \pm m_l + 2)(l \pm m_l + 1)}{2(2l+3)(2l+1)}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

One electron label	$ jm_j\rangle$ basis	$ l = 1, m_l, m_s\rangle$ basis
$P_{1/2}$	$\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (0 \uparrow\rangle - \sqrt{2} +1 \downarrow\rangle)$
	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} -1 \uparrow\rangle - 0 \downarrow\rangle)$
$P_{3/2}$	$\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}$	$ +1 \uparrow\rangle$
	$\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} 0 \uparrow\rangle + 1 \downarrow\rangle)$
	$\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (-1 \uparrow\rangle + \sqrt{2} 0 \downarrow\rangle)$
	$\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$	$ -1 \downarrow\rangle$

Table 5.1. The different $2p$ core levels $|jm_j\rangle$ decomposed into $|l=1, m_l, s=1/2, m_s\rangle$.

Therefore, the oscillator strengths at L_3 and L_2 edges for different photon polarizations result:

$$\begin{aligned} I_{L_3}^+ &= \sum_{a,b} \langle b | \mathbf{P}_z^+ | a \rangle|^2 = \frac{1}{3} \mathcal{R}^2, & I_{L_3}^- &= \frac{5}{9} \mathcal{R}^2, \\ I_{L_2}^+ &= \frac{1}{3} \mathcal{R}^2, & I_{L_2}^- &= \frac{1}{9} \mathcal{R}^2. \end{aligned} \quad (4.16)$$

It can be seen that at the L_3 edge, the atom preferentially emits (5/8 of the time) spin-up electrons, while at the L_2 it preferentially emits (3/4 of the time) spin-down electrons. But finally, the spin-polarization of the photoelectrons is revealed in case of an imbalance for the spin-up and spin-down electrons in the $3d$ band, acting as a sensitive “spin-detector” of the spin-polarized photoelectrons. The XMCD is defined as the difference in the absorption coefficients for right and left circular polarized light:

$$\Delta I(E) = I^+(E) - I^-(E) \quad (4.17)$$

Ignoring spin-orbit coupling for the final states, a ratio of 2:1 for the white line intensities of the L_3 edge and the L_2 edge is expected for unpolarized photons, just reflecting the number of sublevels of the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ split core-shell. For the XMCD, a ratio of $\Delta\mu_{L_3}:\Delta\mu_{L_2} = -1$ occurs in absence of spin-orbit coupling (SOC) of the final states, so they’d cancel each other and no total XMCD signal would be registered. However, the SOC of the valence band drives to an uncompensated XMCD across the two edges, so that this is proportional to the magnetic moment (the orbital moment more concretely, as it will be noted in the following section).

4.3.2. Magneto-optical sum rules and their applicability

Magneto-optical sum rules were derived by Thole et al. and Carra et al. in 1992-1993 in a localized ion model [26, 27] and later, they were rederived within an independent particle approximation [29, 30]. These sum rules relate the integrated XMCD and total absorption of a specific shell to the ground-state orbital and spin magnetic moments. Let’s consider that a photoelectron is excited from the core state $j^\pm = c \pm \frac{1}{2}$ into the valence shell $l = c \pm 1$ with n electrons, i.e. there’s a transition between the configurations $c^{4c+2}l^n$ and $c^{4c+1}l^{n+1}$.

The first X-ray sum rule to consider states that the integrated intensity over the absorption edge reflects the number of empty states with the appropriate symmetry for the transition [31]. It can be referred to as the *charge sum rule*:

$$\langle I \rangle = \frac{1}{3} \int_{j^+ + j^-} (I^0 + I^+ + I^-) dE = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \mathcal{R}^2(nc \rightarrow n'l) \frac{l(4l+2-n)}{3(2l+1)} \quad (4.18)$$

that can be rewritten as:

$$\langle I \rangle = CN_h, \quad (4.19)$$

where N_h is the number of holes in the valence shell and C a constant.

The *orbital sum rule* states that the XMCD difference intensity, i.e. integrated over both spin-orbit-split absorption cross sections j^\pm , is proportional to the averaged orbital magnetic moment $\mu_l = \langle L_z \rangle$ per absorbing atom projected along the photon direction:

$$\langle L_z \rangle = \frac{2l(l+1)(4l+2-n)}{l(l+1)+2-c(c+1)} \frac{\int_{j^+ + j^-} (I^+ - I^-) dE}{\int_{j^+ + j^-} (I^0 + I^+ + I^-) dE} \quad (4.20)$$

The normalization factor $\int_{j^+ + j^-} (I^0 + I^+ + I^-) dE$ ensures cancellation of the radial part of the matrix element.

On the other hand, the *spin sum rule* links the averaged projected spin moment $\mu_s = 2\langle S_z \rangle$ with the dichroism intensity in the following way:

$$\frac{l(l+1)-2-c(c+1)}{3c(4l+2-n)} \langle S_z \rangle + \frac{l(l+1)[l(l+1)+2c(c+1)+4]-3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)(4l+2-n)} \langle T_z \rangle = \frac{\int_{j^+} (I^+ - I^-) dE - \frac{c+1}{c} \int_{j^-} (I^+ - I^-) dE}{\int_{j^+ + j^-} (I^0 + I^+ + I^-) dE} \quad (4.21)$$

where $\langle T_z \rangle$ is the magnetic dipole operator that reflects the asphericity of the charge density of the l valence shell, defined as

$$\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{S}_i - 3 \frac{\mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{S}_i)}{r_i^2}. \quad (4.22)$$

For the $L_{3,2}$ edges of $3d$ transition metals (TM), using $c = 1$ ($2p$ core state) and $l = 2$ ($3d$ valence states) and taking into account that the number of $3d$ holes is $n_h = 4l + 2 - n$, the sum rules take the form:

$$\langle L_z \rangle = 2n_h \frac{\int_{L_3+L_2} (I^+ - I^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^0 + I^+ + I^-) dE} \quad (4.23)$$

$$\langle S_z \rangle + \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = \frac{3}{2} n_h \frac{\int_{L_3} (I^+ - I^-) dE - 2 \int_{L_2} (I^+ - I^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (I^0 + I^+ + I^-) dE}, \quad (4.24)$$

whereas for the $M_{5,4}$ edges of $4f$ rare earths (RE), with $c = 2$ and $l = 3$:

$$\langle L_z \rangle = 3n_h \frac{\int_{M_5+M_4} (I^+ - I^-) dE}{\int_{M_5+M_4} (I^0 + I^+ + I^-) dE} \quad (4.25)$$

$$\langle S_z \rangle + 3 \langle T_z \rangle = \frac{3}{4} n_h \frac{2 \int_{M_5} (I^+ - I^-) dE - 3 \int_{M_4} (I^+ - I^-) dE}{\int_{M_5+M_4} (I^0 + I^+ + I^-) dE}. \quad (4.26)$$

Nevertheless, it must be remarked that several assumptions have been made in deriving these orbital and spin sum rules. First of all, only the dominant $c \rightarrow l - 1$ transition has been considered ($2p \rightarrow 3d$ in TM's and $3d \rightarrow 4f$ in RE's), excluding the channel $c \rightarrow l + 1$ ($2p \rightarrow 4s$ and $3d \rightarrow 6p$ respectively). However, this contribution is completely overshadowed by the dominant one in the $L_{3,2}$ edge of TM's ($\frac{\| \langle 4s | r | 2p \rangle \|^2}{\| \langle 3d | r | 2p \rangle \|^2} \approx \frac{1}{50}$ [32]) as well as is the $M_{5,4}$ edge of RE's [33] and it allows for applying the sum rules to pure $c^{4c+2}l^n \rightarrow c^{4c+1}l^{n+1}$ in our case. Another point is the fact that only pure configurations have been taken into account, ignoring intershell interactions, i.e., l is considered a good quantum number. Moreover, though the sum rules were in principle based on a single-ion model, it has been demonstrated that they are also applicable to metallic systems, so that Guo [34] rederived them within the framework of first principles spin-polarized relativistic multiple-scattering theory which is appropriate for metallic magnets.

For metallic magnets, in particular, there is ambiguity in the choice of energy-integration range, for which there is no clear meaningful cutoff, and in the number of holes, which is not a defined quantity in solid state since the concept of a shell no longer exists. Therefore, the validity of the sum rules was analyzed mainly by Wu, Wang and Freeman [35, 36] by *ab initio* spin-polarized local density energy band calculations. Depending on the energy cutoff used and the definition of the number of holes, the MCD orbital sum rule was confirmed to within 10% error in several transition metal bulks and surfaces, the error being due to s - d hybridization. However, spin sum rule was found to result in a much larger error (of up to 50% for the Ni(001) surface) that in the case of Co could reach 25%. To reduce the errors associated to the orbital and spin sum

rules, Wu and coworkers proposed to use instead the ratio of the orbital and spin sum rules, with an error of 10% for Fe, Co and Ni.

Besides, it is assumed that normalizing the sum rules with the total intensity (I) ensures cancellation of the radial matrix element, so that it is considered as a constant. But in practice, the radial matrix element is energy- and spin- dependent. As demonstrated by Wu and Freeman [36], though its energy variation doesn't affect the orbital sum rule, this can bring out additional errors to the spin sum rule.

In addition, the sum rules assume that the two transition channels j^\pm don't interfere, having well separated core spin-orbit multiplets in the final state of X-ray absorption. This assumption is satisfied when the spin-orbit coupling in the core hole ξ_c is large compared to other interactions, as for the late $3d$ elements Fe, Co and Ni, where the magnitude of the error from the incomplete separation is estimated to be lower than 5% [27]. However, Teramura *et al.* [37] demonstrated that in the early $3d$ TM's, Coulomb interaction between electrons is big enough to mix significantly L_3 and L_2 edge with each other. This effect leads to important errors in the spin values obtained from the sum rules in the early $3d$ TM's, that in Mn ions can exceed 30%. The deviation from the spin sum rule due to the mixing of the two j^\pm channels is even higher in the RE's, where the $3d$ core spin-orbit splitting is not strong enough to overcome the $3d - 4f$ multipole interaction, which mixes the two core states M_5 and M_4 . This occurs because the final-state configuration contains two open shells and, on account of strong $3d - 4f$ overlap, gives rise to large Coulomb and exchange correlations energies and produces a wide spread over multiplet levels. In this cases, the separate angular momenta of the valence electrons and that of the core hole are not good quantum numbers, which happens when instead of having a system with spherical symmetry, there is an ion with valence electrons and a core hole and the core-valence interaction is not negligible. Teramura *et al.* [38] calculated huge deviations from the spin sum rule in the less than half-filled $4f$ trivalent ions, which increases with the number of $4f$ electrons, amounting to more than 200% for Sm and around 100% for Nd.

The energy separation between the spin-orbit split j^\pm peaks also introduces a small error in the XMCD analysis. This is because the sum rules assume the quantity $= 4\pi^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \hbar\omega$ in the dipole matrix element (eq. 4.7) to be constant, while it is energy dependent. Therefore, in the energy range of Co L and Nd M edges, this induces an error up to around 2% in the XMCD analysis.

It also should be taken into account that the dipolar approximation starts to fail when increasing energy, so that the photon wavelength becomes comparable to the atomic size. This implies that the magnetic dipolar and

electric quadrupolar transitions contribute more to the whiteness, but not the dichroic signal, since it is a difference and any extra contribution to the transition intensity would be automatically removed.

On the other hand, van der Laan [39] generalized the sum rules for x-ray absorption to higher-moment statistical analysis. Within the independent-particle model, it's given an expression which relates the spectral shape of the p -core-hole spectrum to the expectation values of ground-state operators in d -band metals. He also derived sum rules which relate the core-level spin-orbit split signals of polarized x-ray-absorption spectra to ground-state angular momenta in jj -coupled operators [40]. By including the cross terms between the $j = l \pm 1/2$ ground-state levels these sum rules are no longer restricted to jj coupling but equally valid in intermediate coupling. He demonstrated that the isotropic signals of the absorption edges are related to the number of $j = l \pm 1/2$ holes in the ground state, while polarized signals also depend on the matrix elements between the jm levels.

4.4. Experimental considerations

4.4.1. Detection methods

The three most important modes for measuring absorption coefficients are transmission, fluorescence and electron yield. Though transmission is the simplest measurement, it requires extremely thin samples [41] for soft x-rays. However, we measured x-ray absorption indirectly in the total electron yield (TEY) mode, where all electrons emerging from the sample as a decay product of the core-hole created upon x-ray absorption are detected. This is possible by measuring the current necessary to compensate for the lost charge.

The process occurs as follows: the absorbed photons create core holes that are filled by Auger electron emission. The primary Auger electrons cause a low energy cascade through inelastic scattering processes on the way to the surface. The total number of emitted electrons is directly proportional to the probability of the Auger electron creation, i. e. the absorption probability. TEY is particularly often used in the soft X-ray regime where it offers larger signals due to the dominance of the Auger over the fluorescence decay channel after X-ray excitation [28]. The disadvantage of this method is that the probing depth is

only around 20-50 nm in the soft x-ray regime due to the limited escape depth of the electrons.

Moreover, electron methods may suffer from artifacts if magnetic field is switched to measure the XMCD effect [42]. The trajectories of emitted photoelectrons will depend not only on their initial velocity, the applied voltage and the geometry of the collector, but also on the magnetic field. The apparent absorption cross section will vary if changing the field affects the fraction of photoelectrons that are accepted.

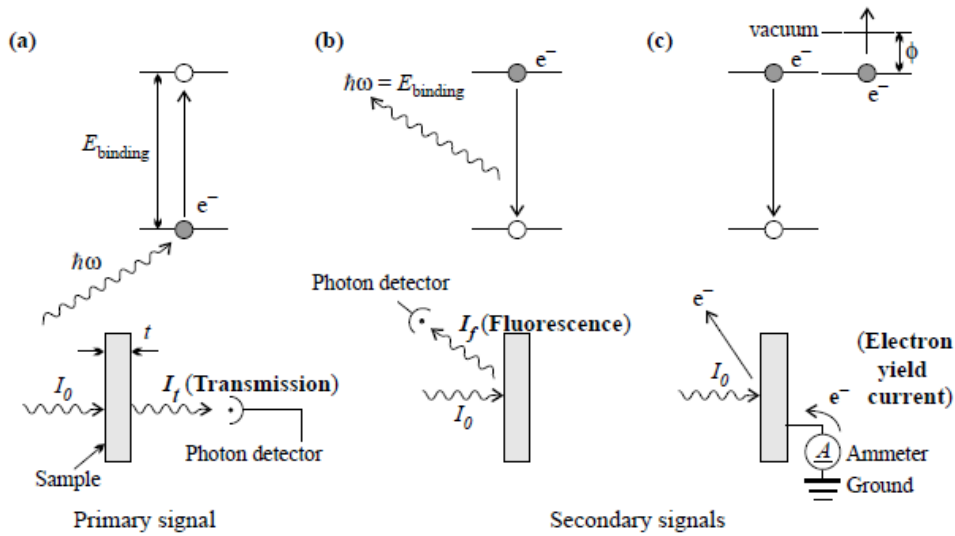


Figure 4.3. Scheme of the different detection methods employed for measuring the X-ray Absorption: (a) in transmission it is measured the decay of the incoming signal, in fluorescence (b) and electron yield (c) a de-excitation signal (proportional to the absorption) is measured.

On the other hand, fluorescence yield seems immune from magnetic field artifacts, but so that most detectors convert X-rays into electrons, the detector gain can be influenced by a strong magnetic field. But the main problem is the lack of proportionality between the fluorescence-detected excitation spectrum and the absorption spectrum [43-45], so that the fluorescence yield can vary for different excited states. Nevertheless, this inconvenience does not affect the magnetization curves, where the proportionality is only necessary at a single point of the spectrum. In this case, fluorescence yield is preferable than TEY due to the minimization of magnetic-field dependent artifacts and so we used it for measuring hysteresis loops.

4.4.2. Some experimental details: measurements at ID08 (ESRF)

The measurements were carried out at the ID08 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. A sketch of the experimental setup is shown in **fig.4.4**. The variable magnetic field is collinear with the x-ray beam and the sample has a rotational degree of freedom about the y -axis and therefore, the magnetic field \mathbf{H} and the x-ray beam form an angle θ with the surface normal. Thanks to the capabilities of the beamline station, various spectra were taken for each sample at different temperatures between 10 and 300 K and changing θ from 0° to 75° .

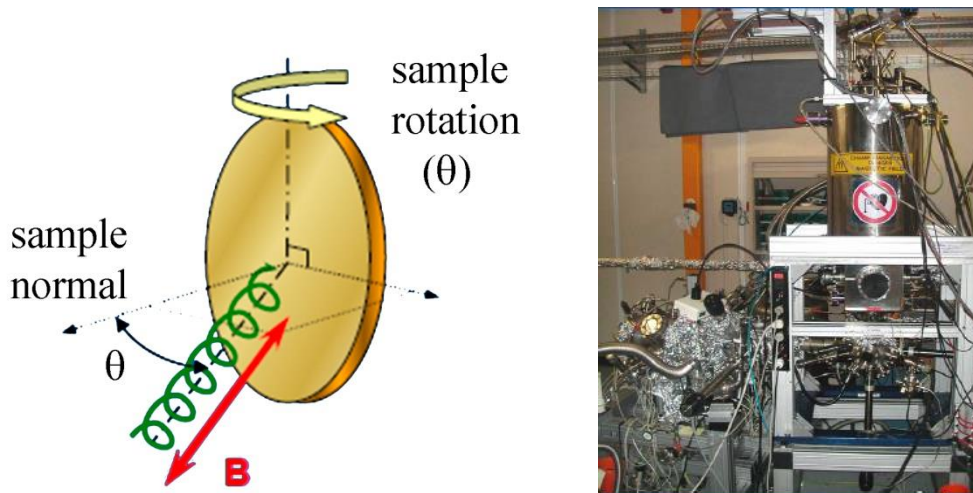


Figure 4.4. XMCD experimental setup at ID08.

The undulators provided almost 100% left/right polarized light. L -edge XAS for Co were taken in the range from 760 to 840 eV and M -edge XAS for Nd from 960 to 1030 eV. The beam size was around 0.2 mm in vertical and 1.7/1 mm in horizontal for perpendicular/grazing incidence respectively. The absorption signal was normalized to the incoming photon flux using the photocurrent of a gold grid. For the XMCD measurements, the samples were saturated with a magnetic field of 5 T by means of a superconducting magnet. Since the photon polarization as well as the magnetic field can be switched, eight XAS via TEY are taken for each XMCD measurement within the systematics: $H^+\sigma^+$, $H^+\sigma$, $H^-\sigma$, $H^-\sigma^+$, $H^+\sigma^+$, $H^-\sigma$, $H^-\sigma$, $H^+\sigma^+$. By averaging right and left spectra this way, we can avoid some possible systematic errors due to instrumental asymmetries as a misalignment between \mathbf{H} and \mathbf{P} and it's also possible to minimize drifts in the signal background. The field-dependent

magnetization curves were measured at a fixed energy where the XMCD signal is maximal (typically L_3 and M_4 edges for probing Co and Nd respectively).

4.5. Analysis of experimental data

The measured TEY signal directly gives a spectrum that is proportional to the X-ray absorption coefficient of the absorption cross-section because the yield is directly proportional to the probability of X-ray absorption. This is seen by writing down the number of absorbed photons under the assumption of a thin sample ($d \ll 1/\mu_x$): $I_0 - I_t = I_0(1 - e^{-\mu_x d}) \approx I_0 d \mu_x$. Fortunately, the approximation of thin film is valid in general since the EY signal originates only from a depth $\lambda_e \sim 2 - 5 \text{ nm} \ll \lambda_x$.

However, this signal can be contaminated by a background and in some geometries, loose the good proportionality with μ_x to some extent due to self-absorption effects as explained in the following. Background and self-absorption corrections can very tricky tasks whose details are not usually reported in XMCD publications, while they are absolutely essential to get a good XMCD signal. In this section we develop a personal method to overcome that problems with appropriate accuracy and explain how to extract the Nd and Co magnetic moments (which is the aim of the measurements) from the analysis of the spectra. The validity of the standard approximations made when applying the sum rules as well as in the correction of the signals are discussed and some improvements are proposed and applied to gain sensibility in our results. Otherwise, we could not be sensitive to the very small variations of the moments in the samples.

4.5.1. Background removal

As mentioned before, to reject artificial backgrounds and minimize the effects of field inhomogeneity in the spectra, eight measurements were carried out for each XMCD spectrum changing both the helicity and the field direction (four for each -left and right- polarization). Before averaging all four XAS⁺/XAS⁻, we subtract a linear background to each individual spectrum, preferably a constant that sets to zero the minimum value of it in the pre-edge region (as illustrated in **fig. 4.5.**). If any spectrum is specially noisy or has an evident different slope from the rest, this one is not used in the average. The

main purpose of this correction is to guarantee that the XMCD signal, i.e. the difference between the average XAS^+ and XAS^- , vanishes outside the edge-jump (in those regions called *pre-edge* and *post-edge*). This offset originates in the lack of perfect symmetry in the experimental setup and it should be pointed out that it can change with time because of beam drifts or even a slight sample degradation induced by radiation exposure.

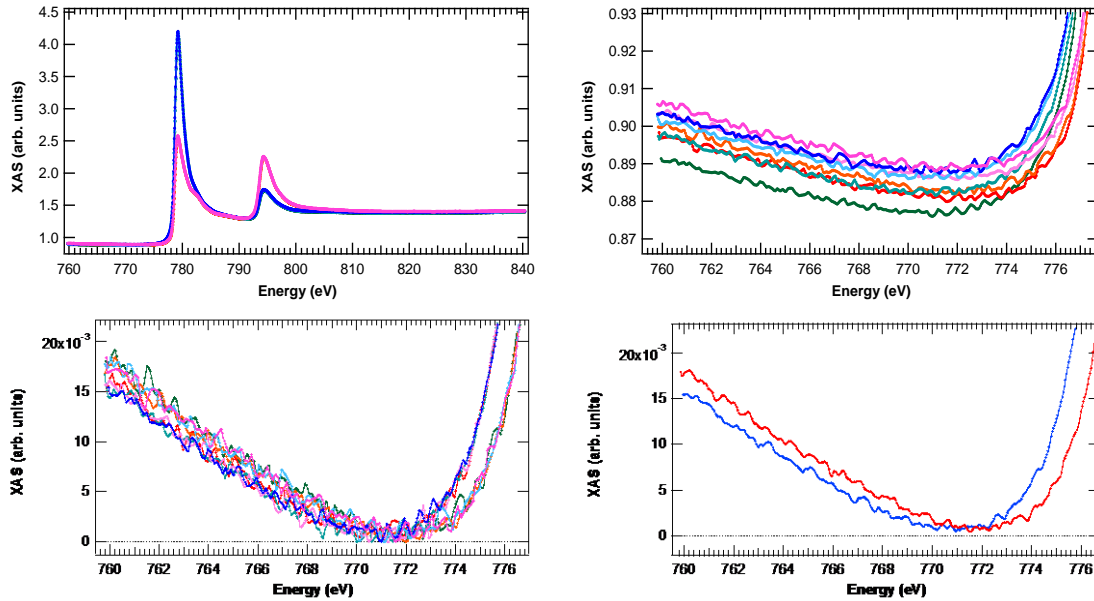


Figure 4.5. – Up graphs: an example of the set of eight measured Co raw spectra (left), each one in a different color, and a zoom in the pre-edge region (right). Down graphs: pre-edge zoom of the eight Co XAS^+ / XAS^- spectra after individual background correction (left) and the resulting averaged XAS^+ and XAS^- (right).

If the existence of a small slope in the pre-edge region produces a certain misalignment between XAS^+ and XAS^- as shown in Fig. 4.5. (down right graph), the lower one is shifted up to make them overlap. Finally, as shown in **fig. 4.6.** for Co, the averaged XAS^+ and XAS^- are normalized to one in the post-edge region. Therefore, they become independent of the edge-jump related to the film thickness and nominal composition and get comparable among samples in a per-atom basis. The XMCD spectrum resulting from the normalized XAS^+ and XAS^- ($XMCD = XAS^+ - XAS^-$) is displayed in **fig. 4.7.**

An analogous treatment is applied to the Nd spectra, whose raw spectra, normalized XAS^+ and XAS^- as well as XMCD spectrum appear in **fig. 4.8.** The difference in this case concerns to the normalization: while in Co XAS^+ and XAS^- are made equal to 1 in the last point of the post-edge individually, the Nd XAS^+ and XAS^- spectra are normalized to 1 both altogether as a block (maintaining their relative difference), as explained next. This is so because the

measured post-edge interval in the most cases seemed to be not long enough to ensure complete absence of XMCD signal as emerge from wider spectra.

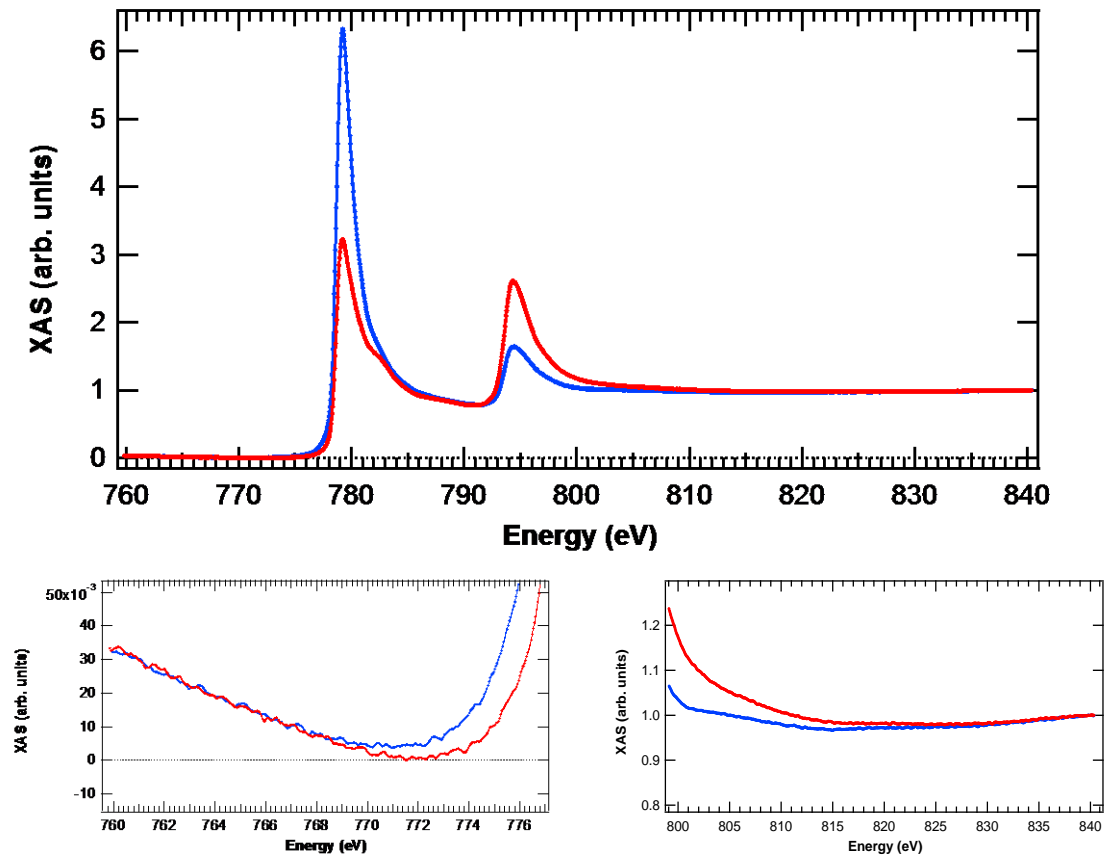


Figure 4.6. The $L_{2,3}$ Co XAS⁺ (red) and XAS⁻ (blue) after background correction and normalized in the continuum to a per-atom basis. The upper plot represents the overall spectra, while in the lower line it is shown a zoom of the pre-edge (left) and post-edge (right) regions.

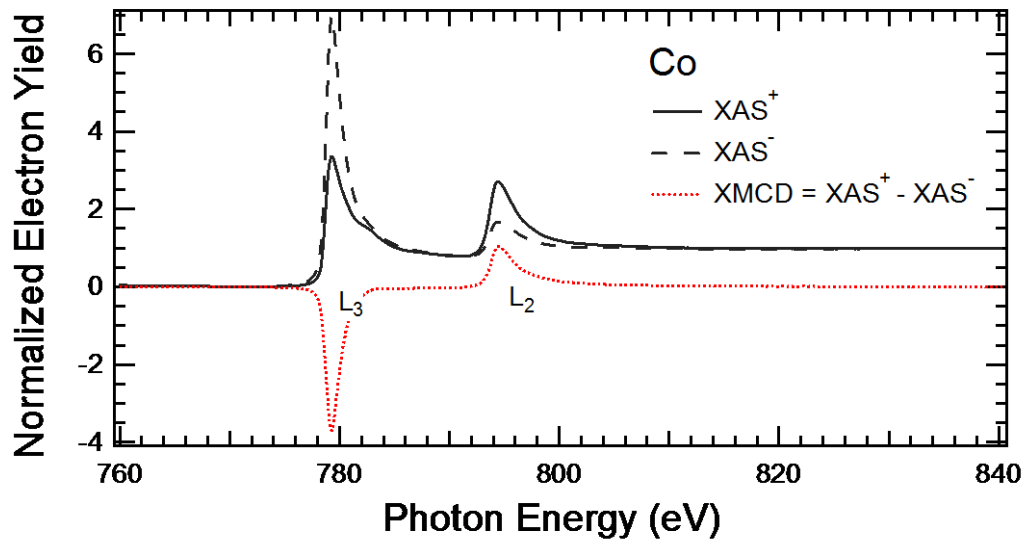


Figure 4.7.– XMCD spectrum at the Co L edge.

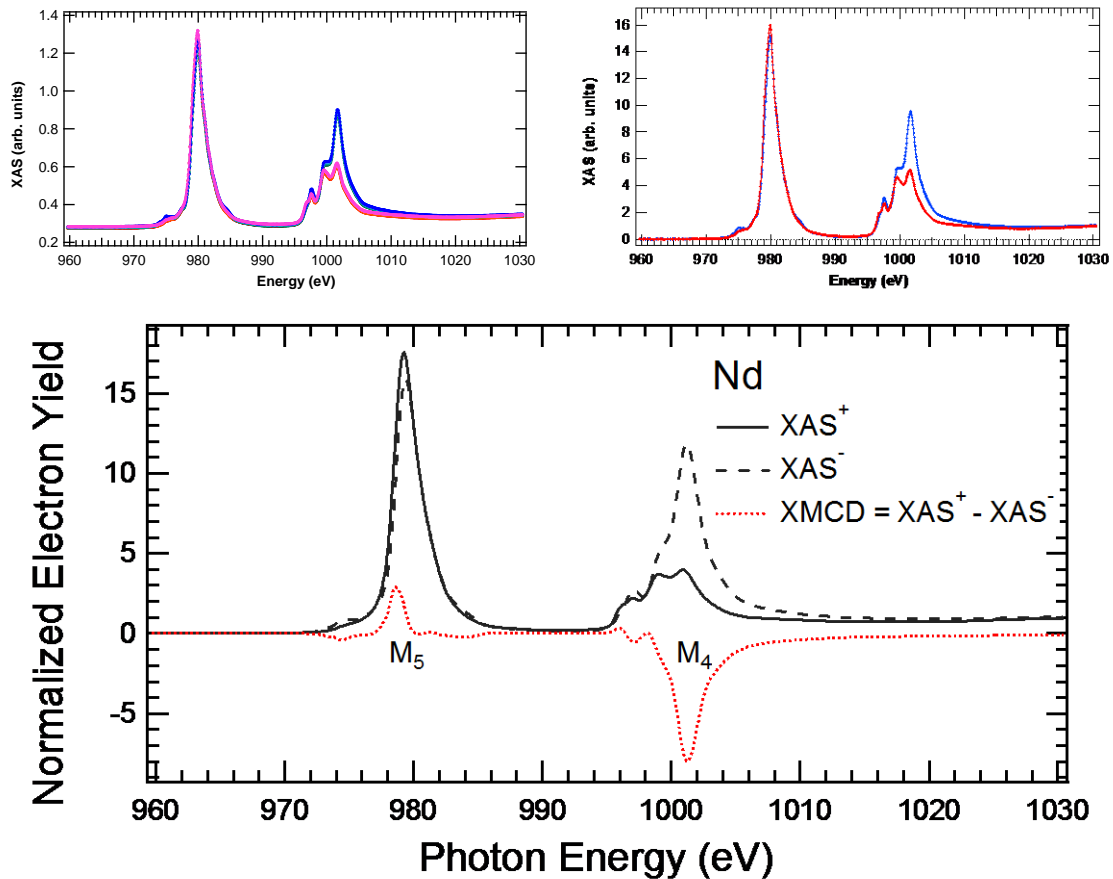


Figure 4.8.– Up graphs: the set of eight measured Nd $M_{5,4}$ raw spectra (left), each one in a different color, and the final XAS⁺ (red) and XAS⁻ (blue) after background correction and normalization (right). Down graph: XMCD spectrum

If we have a look on the Nd XAS post-edge region of a sample that was measured in a wider energy interval (up to 1050 eV), it is clear how there is still a small misalignment between XAS⁺ and XAS⁻ at 1030 eV (the usual last energy point of the Nd spectra) when the normalization is made at 1050 eV (see fig. 4.9).

Hence, it seems preferable not to force XAS⁺ and XAS⁻ to exactly overlap at 1030 eV and maintain their relative difference, normalizing to 1 their intermediary point. The difference between normalizing individually XAS⁺ and XAS⁻ at 1030 eV or with both of them as a block will not be very important and the individual normalization could be reasonable. However, we have to be extremely precise to be sensitive to the greatly small variations between orientations.

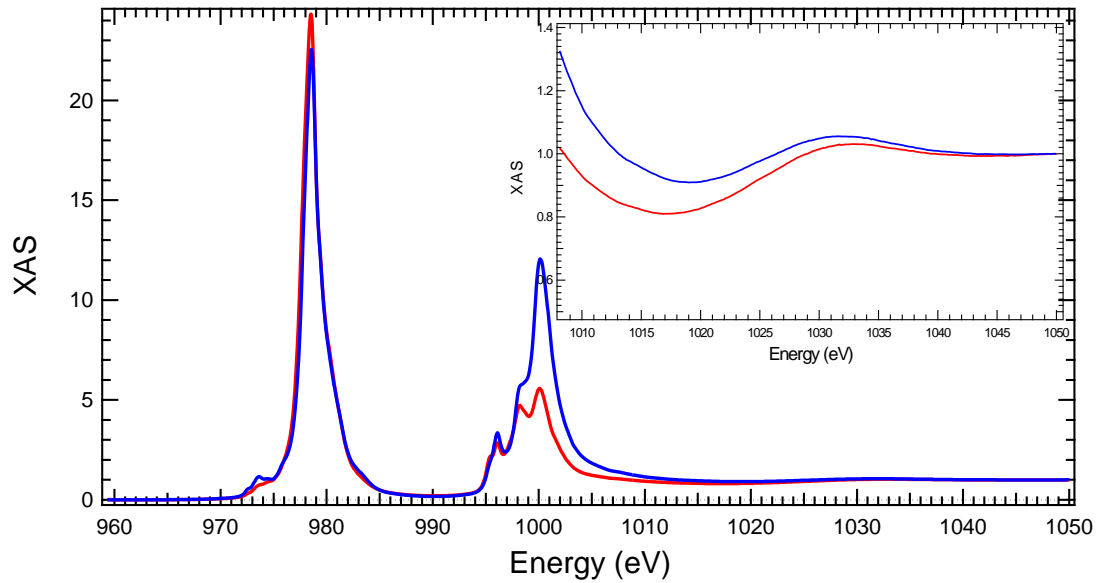


Figure 4.9. Normalized Nd M spectrum for right (red) and left (blue) polarized photons in a NdCo_5 sample measured in a wider range that reaches 1050 eV. In the zoomed graph it is shown how XAS^+ and XAS^- are not still overlapped at 1030 eV.

All the explained up to here is the most usual (and desirable) procedure. However, sometimes the spectra are overlaid on a noticeable slope and resting a constant value is not enough to correct the background. In figures 4.10 and 4.11 we can find two illustrative examples of this: one at the Co L edge and another at the Nd M edge.

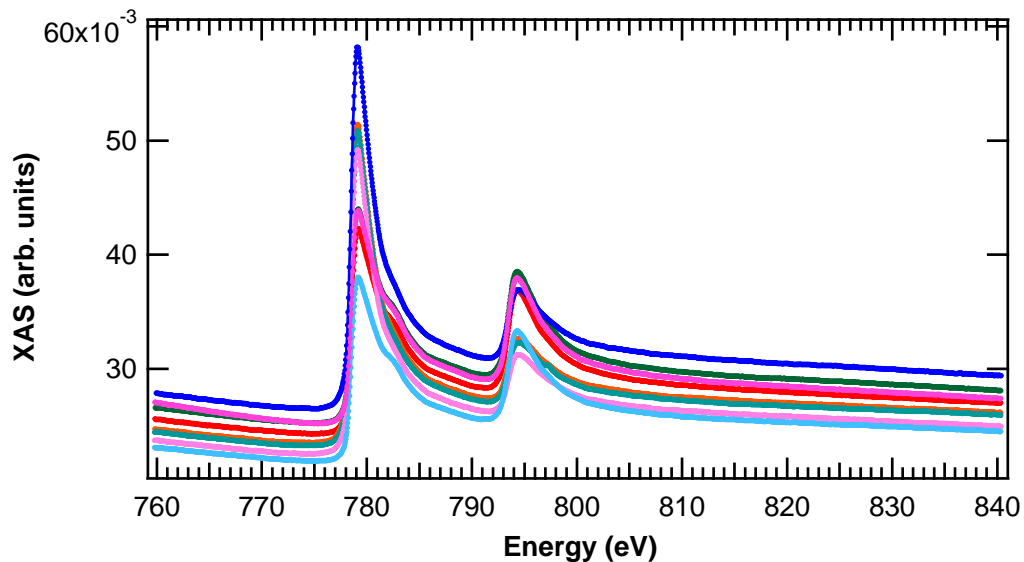


Figure 4.10.— The eight Co L edge raw spectra superimposed on a line with a notable slope which is clearly drifting from one measurement to another. In this case, the background correction requires the subtraction of a line instead of a constant.

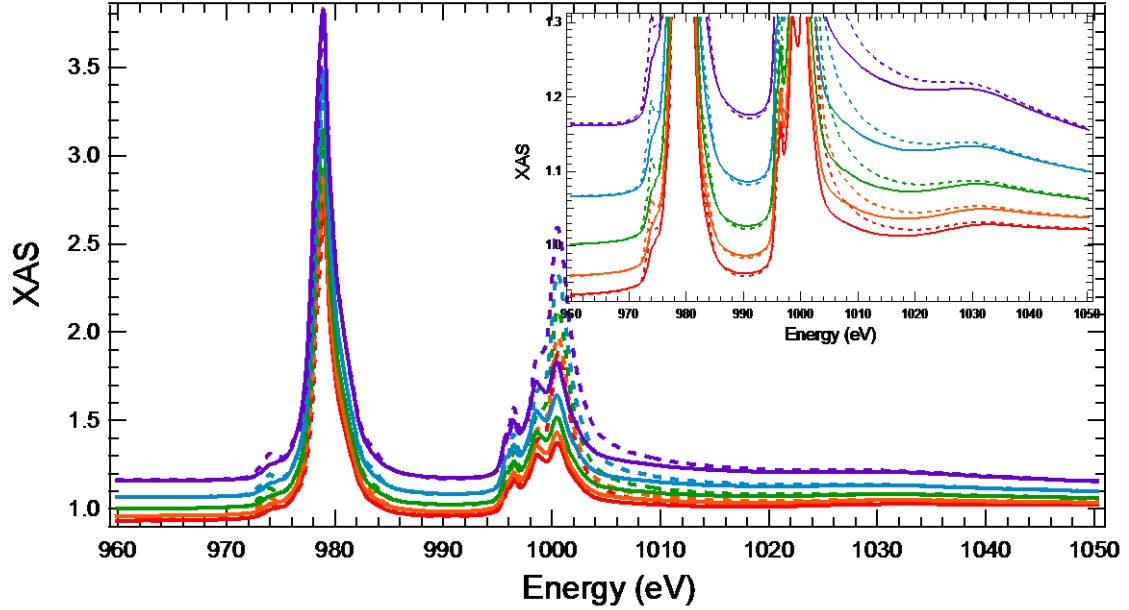


Figure 4.11.– A pair of Nd M edge raw spectra (one XAS⁺ -continuous line- and one XAS⁻ -dashed line-) for various incidence angles (different colours) in a case where the background shape greatly changes with orientation .

In the case of fig. 4.10, each individual raw spectrum is overimposed on a background of different height, but very similar slopes among all them. One can be tempted to make a fit in the pre-edge region of each spectrum and rest it this line to make them all be horizontal in this range. However, the noise-to-signal ratio of each individual spectrum in this range is so important that proceeding like this led usually to an important artificial misalignment among them in the post-edge region due to the noise contribution to the slopes. Then, before correcting the slopes, we can just average the four XAS⁺ and XAS⁻ (rejecting from the average the individual spectra whose slopes noticeably differ from the rest, if any) rest a constant to make 0 the minimum value in the pre-edge region and correct with a constant value their relative misalignment as previously explained. The background line is mutual to the right and the left absorption spectrum, since the effects of field inhomogeneity and any lack of symmetry have been cancelled with the averages. Then, the slope of this background line is estimated as the average of those of the pre-edge and post-edge regions of both XAS⁺ and XAS⁻. Once the spectra are free of background the normalization is carried out.

The case of fig. 4.11 is more complicated as the background, besides being very different from one orientation to another, does not seem to be linear. Since the individual backgrounds of each of the eight spectra measured for each case do coincide, they can be averaged to obtain the XAS⁺ and XAS⁻ and, as usual, correct with a constant their relative misalignment in the pre-edge region.

Now, we have to suppose a simple and reasonable shape for their common background. If there is no background, the fit of the pre-edge is expected to be around $y = 0$ and the end of the post-edge is also expected to be flat ($y = C$). Hence, we can suppose that the background curve $B(E)$ coincides with the pre-edge XAS fit at the beginning ($B(E_i) = a_0 + b_0 \cdot E_i$) and its slope is gradually changing (for simplicity, linearly: $\frac{dB(E)}{dE} = C + K \cdot E$) to be at the end of the spectrum equal to that of the far post-edge XAS region ($\frac{dB(E)}{dE} = b_1$ at E_f). Here E_i and E_f are the lower and upper energy limits of the spectrum and the lines $y = a_0 + b_0 \cdot E$ and $y = a_1 + b_1 \cdot E$ correspond to the linear fits of the spectrum in the beginning of the pre-edge and the far post-edge respectively. Under this assumption, the background at any E would be:

$$B(E) = a_0 + b_0 \cdot E_i + \int_{E_i}^E \frac{dB(E)}{dE} dE. \quad (4.27.)$$

Since $B(E_i) = a_0 + b_0 \cdot E_i$, then $\frac{dB(E)}{dE} = C + K \cdot E = b_0 + K' \cdot (E - E_i)$ and taking into account that $\left[\frac{dB(E)}{dE}\right]_{E=E_f} = b_1$, it results in $K' = \frac{b_1 - b_0}{E_f - E_i}$. Then, evaluating the integral in 4.27. we get

$$B(E) = a_0 + b_0 \cdot E_i + \frac{b_0 E_f - b_1 E_i}{E_f - E_i} (E - E_i) + \frac{b_1 - b_0}{2(E_f - E_i)} (E^2 - E_i^2) \quad (4.28.)$$

If we correct like this the background of the spectra in fig. 4.11., the clean new spectra have the look shown in fig. 4.12.

It can be seen how now all the spectra for different θ have similar behaviour in the non-resonant regions (except for the lack of normalization), as it usually happens in the rest of the samples and it is desirable. However, the only sample with this kind of behaviour will not be included in the following results of M_{orb} and M_{spin} vs θ due to the unknown errors that this artificial treatment of the background could induce. Nevertheless, we can trust on the values of M_{orb}/M_{spin} since they don't need valuating the whiteline, wich is the quantity whose calculation needs this background correction. Though we don't know the error induced by this treatment and so we will not focus on the value of the angular variation of the moments in this sample, the trends of the results perfectly compare with the rest of the samples and even the absolute values of the moments. Therefore, this background correction seems to be quite reasonable.

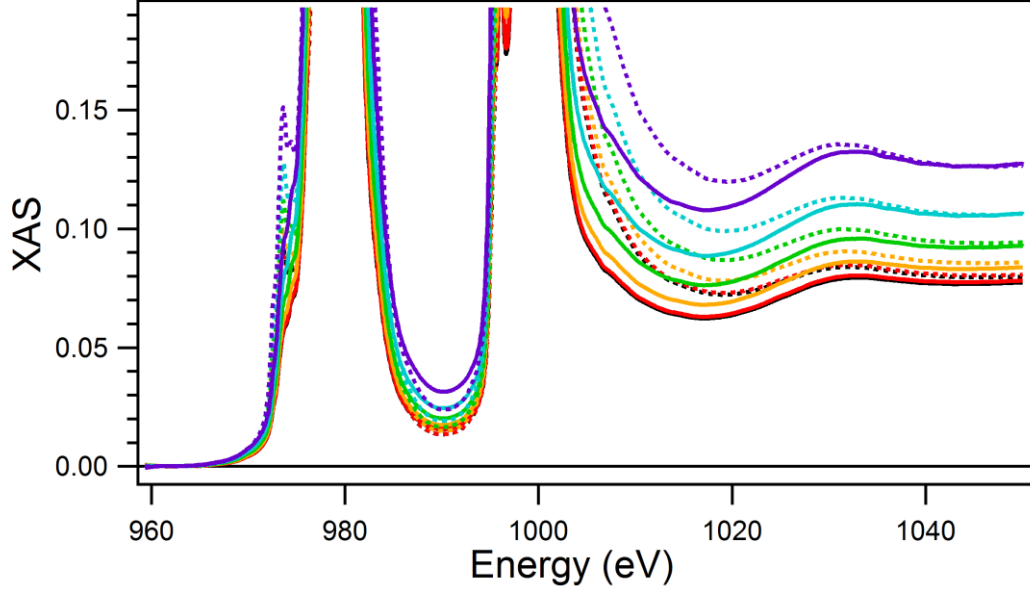


Figure 4.12. The same spectra as in previous figure, but once the non-linear background of each one has been corrected using the expression 4.28.

There is one kind of background that completely impede the obtaining of any result. This is the case in which the background is not linear and also polarization dependent. Then, if there is no simple operation (subtraction of a constant or a line) of making XAS^+ and XAS^- overlap out of the edge, the XMCD signal will be contaminated by the background and even the quotient M_{orb}/M_{spin} will be wrong.

4.5.2. Saturation effects correction

As pointed out at the beginning of section 4., the rigorous proportionality between TEY signal and the absorption cross section is realized if the condition $\lambda_e \ll \lambda_x = 1/\mu_x$ is satisfied. However, at glancing photon incidences, the effective depth reached by the photons in the sample is reduced by a factor $\cos\theta$ (being θ the angle between the photon direction and that of the normal to the sample) and $\lambda_e \sim \lambda_x \cos\theta$. This makes the absorption spectra suffer from self-absorption [33, 46-49] and lose its proportionality with the absorption coefficient, becoming increasingly proportional to the incoming intensity $I_0(E)$. The extreme case of saturation would occur when $\lambda_e \gg \lambda_x \cos\theta$, so that all incident photons would be absorbed and any Auger electrons would escape and the TEY would be proportional to $I_0(E)$ independently of the absorption coefficient. Hence, the raw TEY measurement is no longer a true

representation of the photoabsorption coefficient and need to be corrected for the saturation effects.

As demonstrated by Nakajima *et. al.* [49], the yield measured in a sample of thickness t is given by

$$Y_e(t) = \frac{C}{1 + \cos\theta/\mu\lambda_e} \{1 - e^{-t(1/\lambda_e + \mu/\cos\theta)}\} \quad (4.29)$$

that if expressed as $Y_e(t) = C \frac{\mu\lambda_e}{\cos\theta} \left(\frac{1}{\lambda_e/\lambda_x \cos\theta + 1}\right) \{1 - e^{-t(1/\lambda_e + \mu/\cos\theta)}\}$ evidences that the correction factor to be applied to the measured signal to recover the proportionality with the absorption coefficient μ is

$$f(\theta, \lambda_e, \lambda_x) = (\lambda_e/\lambda_x \cos\theta + 1) / \{1 - e^{-t(1/\lambda_e + 1/\lambda_x \cos\theta)}\}. \quad (4.30)$$

This reduces to

$$f(\theta, \lambda_e, \lambda_x) = (\lambda_e/\lambda_x \cos\theta + 1) \quad (4.31)$$

when the film thickness can be considered as infinite compared to λ_e , which is satisfied in all the studied samples.

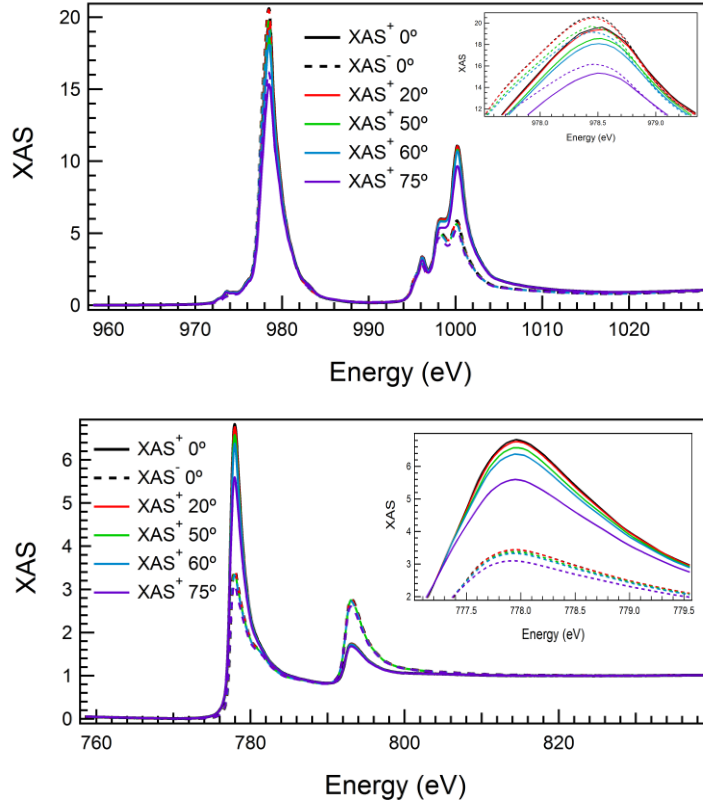


Figure 4.13. Co (up) and Nd (down) normalized XAS for different photon incidence angles θ (0° means normal to film incidence) for a 270 \AA thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample at 10 K. It can be seen how the peak height decreases as θ increases as a result of self-absorption in the sample (the TEY signal is saturated).

Most authors that correct the saturation effects do it simply by dividing the normalized TEY Y^{norm} (where the pre-edge was set to zero as detailed in previous subsection) by the factor given in 4.31. This is a good approximation if the absorption in the pre-edge is negligible (since μ_B is set to zero) compared to the absorption in the post-edge (μ_P , set to one) and the absorption at the resonance (see fig. 4.14). In that case, Y^{norm} would be approximately proportional to μ (except for the saturation) and the f factor could be applicable to Y^{norm} as well. In this circumstance, the quotient between the absorption at E_{edge} (μ_e) and μ_P is approximately equal to $Y^{norm}(E_{edge})/Y^{norm}(E_P)$.

Although it is the case for Y^+ at the L_3 edge of Co in a Co-rich sample, when μ_B becomes important compared to μ_P and especially to μ_e (as in the Nd edge jump for a Co-rich sample –see fig. 4.15– or even for Y^- at the Co L edge, mainly in a Nd-rich sample), the application of the f factor to Y^{norm} can lead to big errors. This is schematized in fig. 4.14. The variation of μ_B with Nd and Co content can be inferred by comparing fig. 4.14 that corresponds to a $\text{NdCo}_{3.85}$ sample, with fig. 4.15. (for a $\text{NdCo}_{10.3}$ sample). Besides, that errors are not systematic but more important for increasing θ ($Y^{norm}(E_{edge})$ especially saturated). Therefore, if one needs precision enough to be sensitive to small angular variations (as will be shown in the results of section 5) the correction of the saturation effects must be more delicate. For this reason, the self-absorption correction has been made using the procedure explained next.

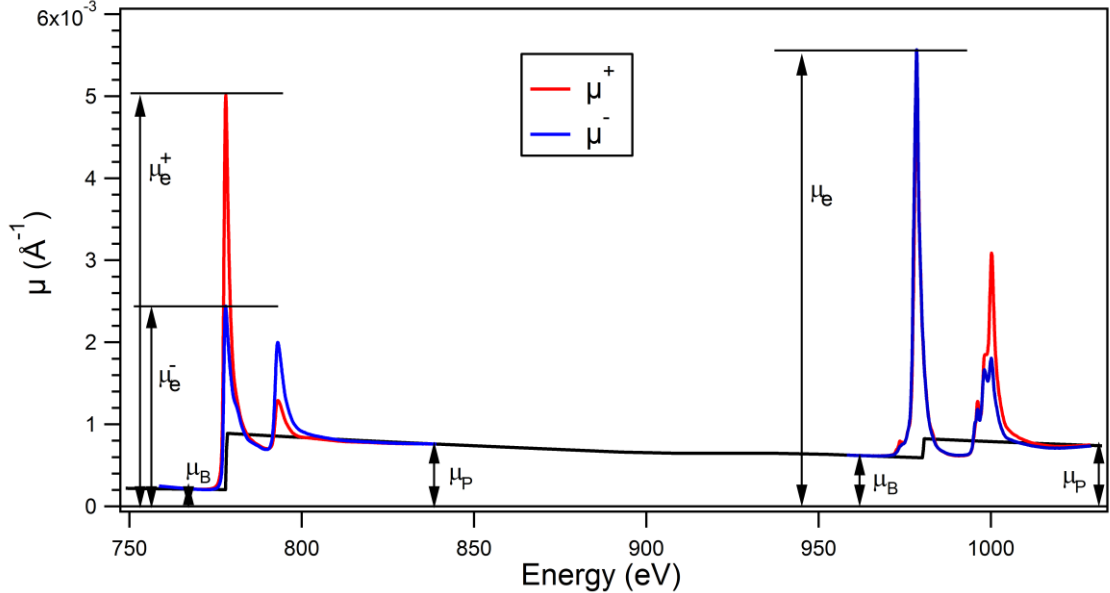


Figure 4.14. The weight of μ_B at the Co L_3 and Nd M_5 edges of a $\text{NdCo}_{3.85}$ sample. Note that its relative weight at the L_2 and M_4 edges is higher. In black the tabulated absolute atomic photoabsorption coefficient $\mu_L^T(E)$.

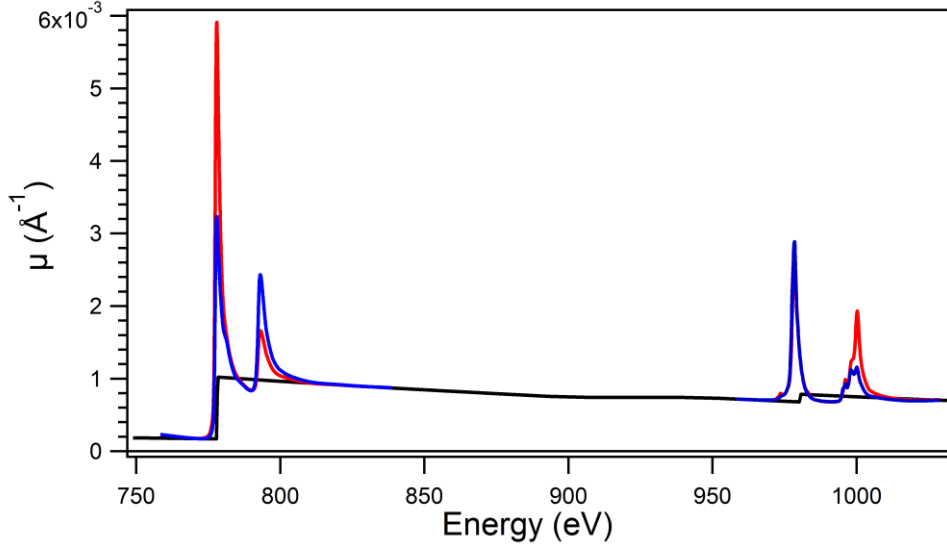


Figure 4.15. Absorption coefficients at the Co L edge and Nd M edge for a $\text{NdCo}_{10.3}$ sample. Note how μ_B gains/loses importance in the Nd/Co edge by comparison with the case of the $\text{NdCo}_{3.85}$ sample on fig. 4.11. The different colors have the same meaning as in fig 4.11.

Under the approximation of infinite film thickness (compared to λ_e) the yield reduces to

$$Y_e = C \frac{\mu \lambda_e}{\cos \theta} \left(\frac{1}{\frac{\lambda_e}{\lambda_x \cos \theta} + 1} \right). \quad (4.32)$$

The C factor depends on the geometry, the incoming X-ray flux, the electronic response... among other experimental factors. To avoid it, we can multiply the whole spectrum by any fixed quantity without distorting it. Therefore, instead of working with the actual yield we are going to work with what will be referred to as the “saturated absorption coefficient” (μ^*), which elude the multiplicative factors in the previous expression:

$$\mu^* = \frac{\mu}{\lambda_e / (\lambda_x \cos \theta) + 1} \quad (4.33)$$

This μ^* results from scaling the TEY to the calculated linear photoabsorption coefficient $\mu_L^*(E)$ that will correspond to measurement at a given θ . This is basically the theoretical absolute atomic photoabsorption coefficient $\mu_L^T(E)$ [50] which has suffered the saturation proper of measuring at an angle θ (from equation 4.33., $\mu_L^*(E) = \frac{\mu_L^T(E)}{\lambda_e / (\lambda_x \cos \theta) + 1}$). For more details in obtaining $\mu_L^T(E)$ and μ^* , go to section 4.2.1.(APPENDIX ...)

Since the x-rays penetration depth relates inversely with the absorption coefficient ($\lambda_x(E) = 1/\mu(E)$) μ can be resolved as:

$$\mu = \mu^* / \left[1 - \frac{\mu^* \lambda_e}{\cos \theta} \right]. \quad (4.34)$$

However, the electron attenuation length λ_e in this formula is still unknown. Some meaningful values given in the literature are $\lambda_e = 25 \text{ \AA}$ for pure Co [49], $\lambda_e = 10 - 25 \text{ \AA}$ for TM and RE [50] and $\lambda_e = 15 - 115 \text{ \AA}$ for RE [33]. Despite we have not carried out a proper experiment in transmission to determine the exact probing depth λ_e , an approximate guess can be estimated from the TEY measurements as reported below and in more detail in section 4.7.

Retrieving the equation 4.33., the saturated absorption coefficient at the edge energy satisfies $\mu^*(E_{edge}, \theta)/\mu^*(E_{edge}, 0^\circ) = C_0 \cos\theta / (1 + k \cos\theta)$ [46, 50], with $C_0 = 1 + k$ and $k = \lambda_x/\lambda_e$. Therefore the values of the saturated absorption coefficient at the edge $\mu^*(E_{edge})$ normalized to 0° can be fitted to the function

$$F(\theta) = C_0 \cos\theta / (1 + k \cos\theta), \quad (4.35.)$$

The spectrum $\mu(E)$ obtained from 4.34 is the required quantity. It simply has to be converted into what we will call *definitive XAS* or *non-saturated XAS* by normalizing the signal to the edge jump (like this the signal is in a per-atom-basis). This normalization is detailed in the (APPENDIX..).

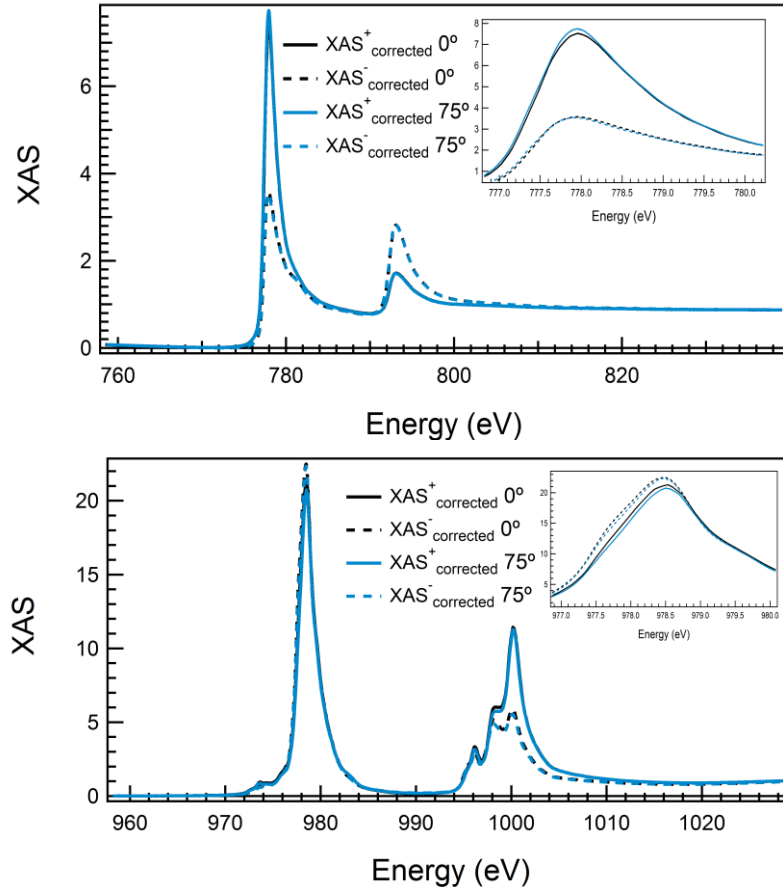


Figure 4.16. Co (up) and Nd (down) normalized XAS after saturation correction for a 270 \AA thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample at 10 K for normal and grazing incidences (0° means normal-to-film incidence).

It can be seen how the corrected spectra (fig. 4.16.) are very similar for different θ , against the peak height reduction with increasing θ proper of the as measured saturated spectra (remember fig. 4.13.). Notice also how the correction is higher for grazing (75°) than for normal-to-film (0°) incidence.

In addition to the self-absorption in the NdCo film, the incoming photon flux is also absorbed in the Al capping layer, being then attenuated into this layer, but also contributing to the TEY. For 20 Å Al thickness this correction does not change the results appreciably, but in samples with thicker Al capping layer this effect may not be negligible at all, It is expounded in section 4.5.2.2.

4.5.2.1. *Photoabsorption coefficients estimation*

The absolute atomic photoabsorption coefficient $\mu_L^T(E)$ is got from the Henke-Gullikson tabulation [51] as a weighted sum of the Co and Nd atomic photoabsorption cross sections to account for the atomic density of both elements. For example, in a sample of stoichiometry Nd_xCo_y it would be obtained as follows:

$$\mu_L^T(E) = \frac{\rho_{\text{Nd}_x\text{Co}_y} N_A}{(x A_{\text{Nd}} + y A_{\text{Co}})} (x \sigma_{\text{Nd}}(E) + y \sigma_{\text{Co}}(E)), \quad (4.36)$$

where the atomic absorption cross section is calculated as

$$\sigma = 2r_0 \lambda(E) f_2(E), \quad (4.37)$$

with $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 m_e c^2 = 2.8179 \cdot 10^{-15}$ m/electron the classical electron radius, $\lambda(E) = hc/E$ the wavelength and $f_2(E) = F''(E)$ the imaginary part of the complex atomic scattering factor, which is proportional to the X-ray absorption cross section.

$\mu_L^T(E)$ accounts for the real absorption coefficient out of the resonance. However, in a TEY experiment, the measured signal in that region will not still be exactly proportional to $\mu_L^T(E)$ but to

$$\mu_L^*(E) = \frac{\mu_L^T(E)}{\lambda_e/(\lambda_x \cos\theta) + 1} \quad (4.38)$$

to be precise, since it also suffer slight self-absorption effects.

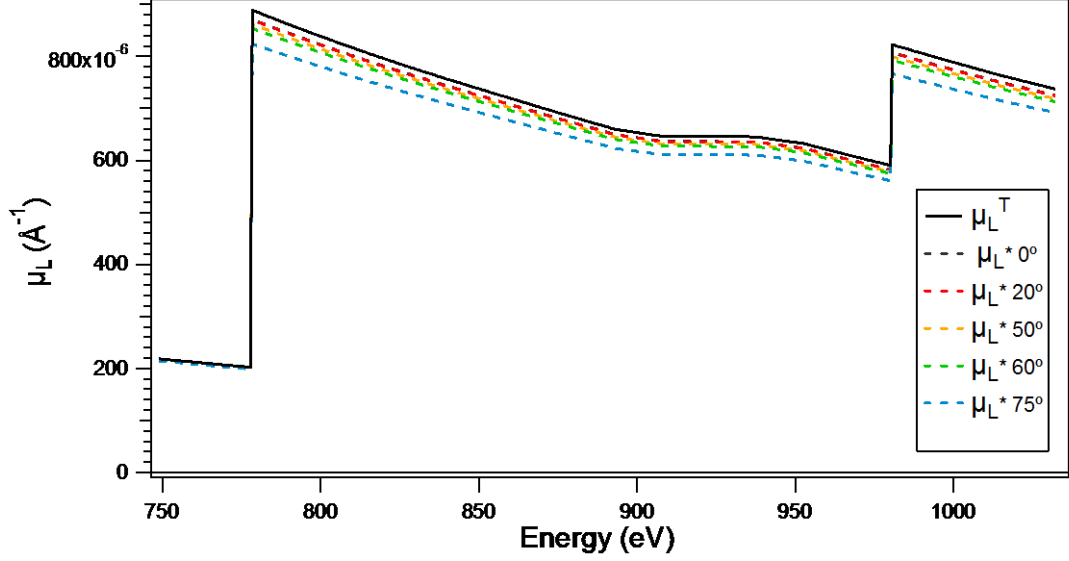


Figure 4.17. Absolute atomic photoabsorption coefficient $\mu_L^T(E)$ calculated for a 270 Å thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample (black continuous line) and saturated linear photoabsorption coefficients $\mu_L^*(E)$ for different angular incidences (dashed colored lines) with $\lambda_e = 23$ Å.

This theoretical saturated non-resonant absorption coefficient $\mu_L^*(E)$ is the step to which the measured $Y^{norm}(\theta)$ has to be rescaled to obtain the saturated resonant absorption coefficient $\mu^*(E)$. It is done by fitting experimental spectra to $\mu_L^*(E)$ outside the resonance (at the pre-edge and post-edge), where the cross section is smooth, against the features of the absorption edge, whose structure greatly depends on the atomic environment and bonding.

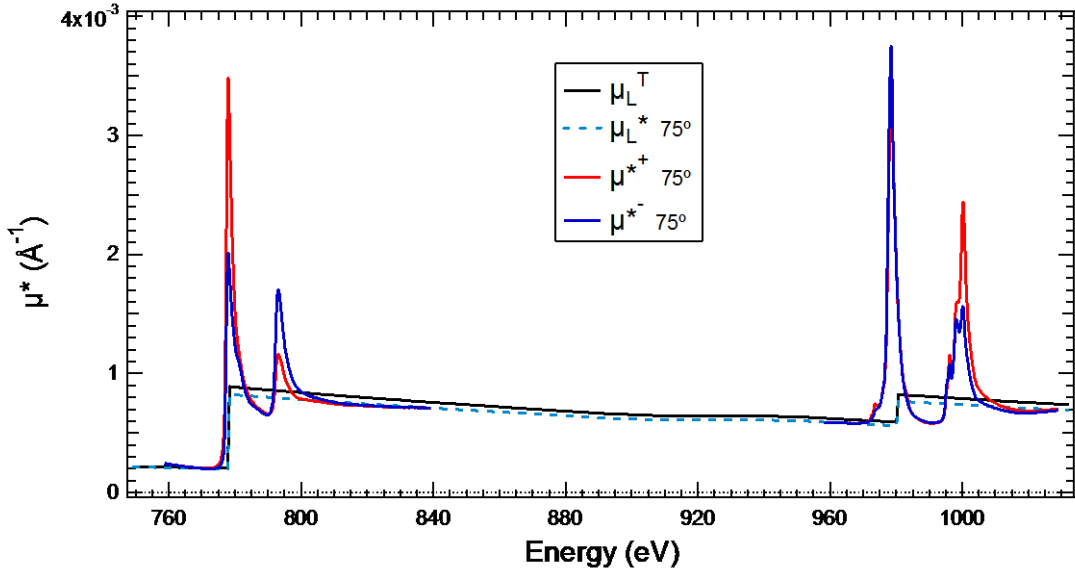


Figure 4.18. Saturated resonant absorption coefficient $\mu^*(E)$ for right (red) and left (blue) polarized photons at the Co L and Nd M edges in a 270 Å thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample at 10 K and grazing incidence ($\theta = 75^\circ$).

The real absorption coefficient $\mu(E)$ (without the self-absorption artifacts) can finally be obtained by applying the equation 4.34 to the scaled $\mu^*(E)$, as shown in figure 4.19. Notice how the peak heights are higher than in the previous graph.

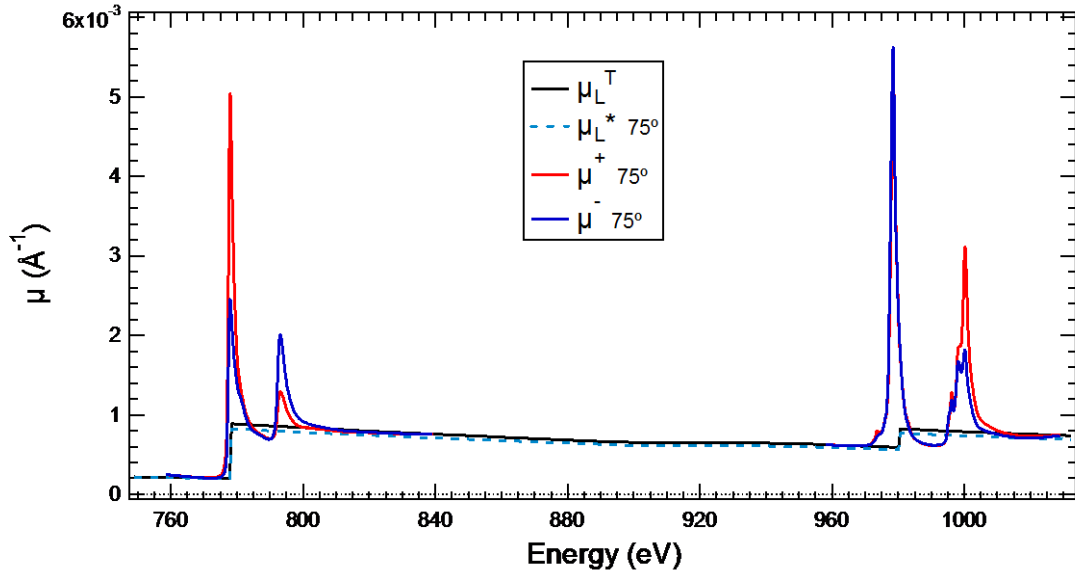


Figure 4.19. $\mu(E)$ for right (red) and left (blue) polarized photons at the Co L and Nd M edges in a 270 Å thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample at 10 K and grazing incidence ($\theta = 75^\circ$).

In contrast to μ^* , that was scaled to μ_L^* (cyan dashed line) it can be seen how the μ resulting from equation 4.34. is scaled to μ_L^T as expected.

On the other hand, it must be mentioned that the scaling of Y^{norm} to $\mu_L^*(E)$ is not so straight-forward. Let's explain how to proceed.

We start from the normalized yield (Y^{norm}) whose background has been subtracted and which has been normalized as explained in section 4.1. (see fig 4.20.). At this point is very important that the background had been corrected with a line so that the post-edge is horizontal in average to rest over the line $y = 1$. Of course, this is possible in the case of the almost-flat tail of Co L edge, but in the case of Nd M edge it is better just to rest a constant (since the pre-edge is usually quite horizontal too) due to the curvature of the tail (see fig. 4.20.). Then, Y^{norm} rests over a step formed by the lines $y = 0$ in the pre-edge and $y = 1$ in the post-edge and we want to scale it to make it rest over the lines $y_1 = a_1 + b_1 \cdot E$ and $y_2 = a_2 + b_2 \cdot E$ that define the step of μ_L^* (see fig. 4. 21.), where y_1 and y_2 are the linear fits to the pre-edge and post-edge regions respectively. Scaling a spectrum without distortion implies multiplying it by a constant and adding a line.

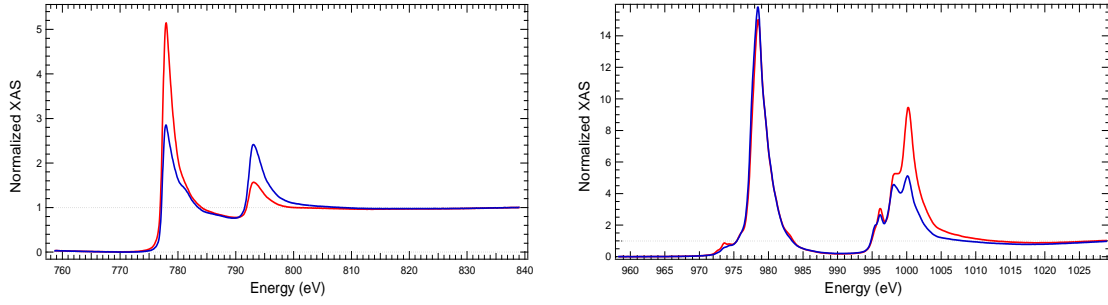


Figure 4.20. Y^{norm} at the Co L edge (a) and Nd M edge (b). The pre-edge region of the spectrum stands on top of the line $y = 0$ and the post-edge on $y = 1$.

If the measured yield were exactly proportional to μ_L^* out of the resonance, we should just multiply Y^{norm} by the step size S (see next figure) and add a constant $C = \mu_L^*(E_{Ymin})$ to get μ^* , where E_{Ymin} is the energy at which Y^{norm} reaches its minimum value (zero, since the background has been removed). This first way of scaling is displayed in fig. 4.21.

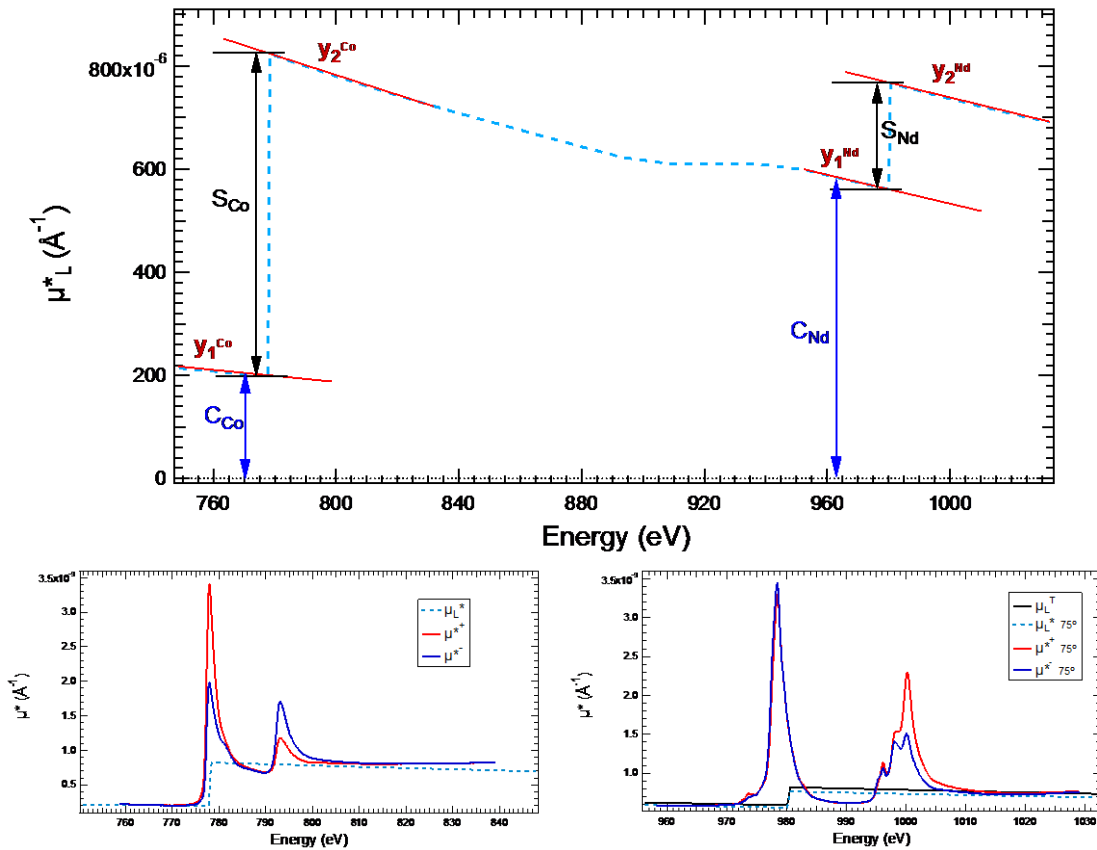


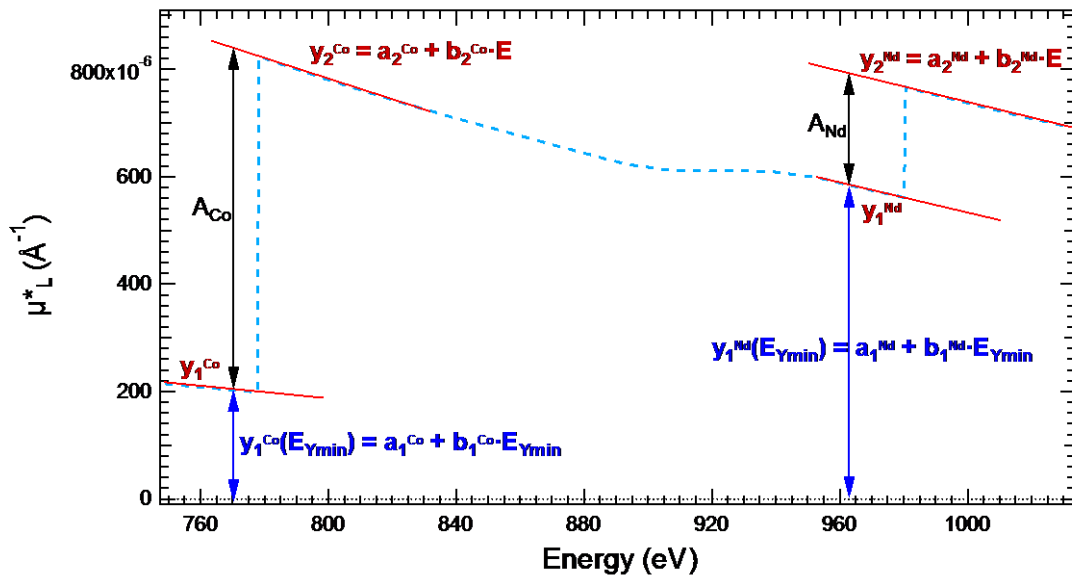
Figure 4.21. Up: factors for the Scaling A of Y^{norm} to μ_L^* . Down: the result from this scaling, i.e., μ^* at the Co L edge (left) and Nd M edge (right).

This scaling (called ‘‘A scaling’’ in the following) results in a μ^* that is levitating over y_2 at the end of the tail. This is so because our yield is not exactly proportional to μ_L^* but it contains a background that changes with energy as suggested by the lack of relationship between the non-resonant slopes (out of the edge) of the experimental yield and those of μ_L^* . We don’t know how this background is, but in principle we can assume the simplest energy dependence for it, it is, a straight line. Since $Y^{norm}(E_{Ymin}) = 0$, let’s select E_{Ymin} as the background correction origin: $Y^{no\ background}(E) = Y^{norm}(E) - p \cdot (E - E_{Ymin})$ and when scaled, let’s make μ^* touch μ_L^* at E_{Ymin} as well (see fig. 4.22). Even though p is unknown, $Y^{no\ background}(E_{Ymin}) = Y^{norm}(E_{Ymin})$ and if we knew the scaling factor A between μ^* and Y^{norm} at E_{Ymin} , then this is exactly the overall scaling factor between μ^* and $Y^{no\ background}$. Looking at fig. 4.22. it is evident that

$$A = Step_{\mu_L^*}(E_{Ymin})/Step_{Y^{norm}}(E_{Ymin}) = [y_2(E_{Ymin}) - y_1(E_{Ymin})]/1. \quad (4.39.)$$

We can then multiply A times Y^{norm} and correct the background afterwards (since the background contained in Y^{norm} has been multiplied by A , the slope to be corrected will be now pA). However, the advantage now is that pA is known, because if the post-edge slope of Y^{norm} was approximately 0, the slope to be rested now to make μ^* overlap with μ_L^* is simply b_2 . Then, the ‘‘B scaling’’ formula (which will be the one used) is:

$$\mu^*(E) = Y^{norm}(E) \cdot A + y_1(E_{Ymin}) - b_2 \cdot (E - E_{Ymin}). \quad (4.40.)$$



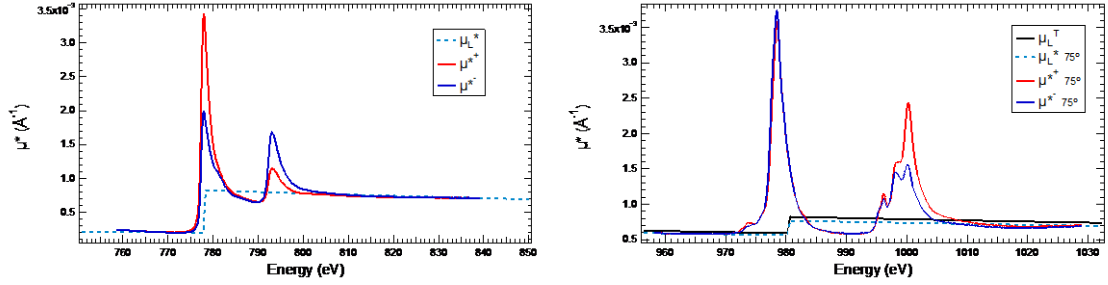


Figure 4.22. – Up: factors for the Scaling B of Y^{norm} to μ_L^* . Down: the result from this scaling (μ^*) at the Co L edge (left) and Nd M edge (right).

Once we have got the non-saturated absorption coefficient (μ) after applying eq. 4.34. to μ^* , it must be normalized to the edge-jump to get the *definitive XAS* (Y_μ). For that, μ is divided by the edge jump of μ_L^T , i.e., $S = y_2(E_{edge}) - y_1(E_{edge})$, where now y_1 and y_2 are the linear fits to μ_L^T in the pre-edge and post-edge regions. Finally, the corresponding pre-edge straight line y'_1 is rested (in a per-atom basis, i.e., $y'_1 = y_1/S$) to make $Y_\mu \cong 0$ in the pre-edge region. An example of this Y_μ was shown in fig. 4.16.

By default, the scaling made will be the B scaling, while the A scaling (among others sources of variation in the results) can be considered for the errors estimation.

4.5.2.2. *Correction of the photoabsorption in the Al capping layer*

In addition to the self-absorption in the NdCo film, the incoming photon flux is also absorbed in the Al capping layer, being then attenuated on one hand, but contributing also to the TEY on the other hand. Since the effective length traversed by the incoming photons inside the Al depends on the incidence angle as $t_{Al}/\cos\theta$, this absorption will be more important at grazing incidence. The Al absorption coefficient has not any resonance in the measured energy interval and consequently the spectrum will not be as distorted as when absorbed by the NdCo film itself. However, since $\mu_{Al}(E)$ is not a constant, but a decreasing function in the measured interval (see fig. 4.23.), the measured spectrum will not be attenuated by a constant factor but it could undergo a slight continuous distortion. Therefore, an improvement in the saturation effects correction would include the correction of the photoabsorption inside the Al capping layer as well.

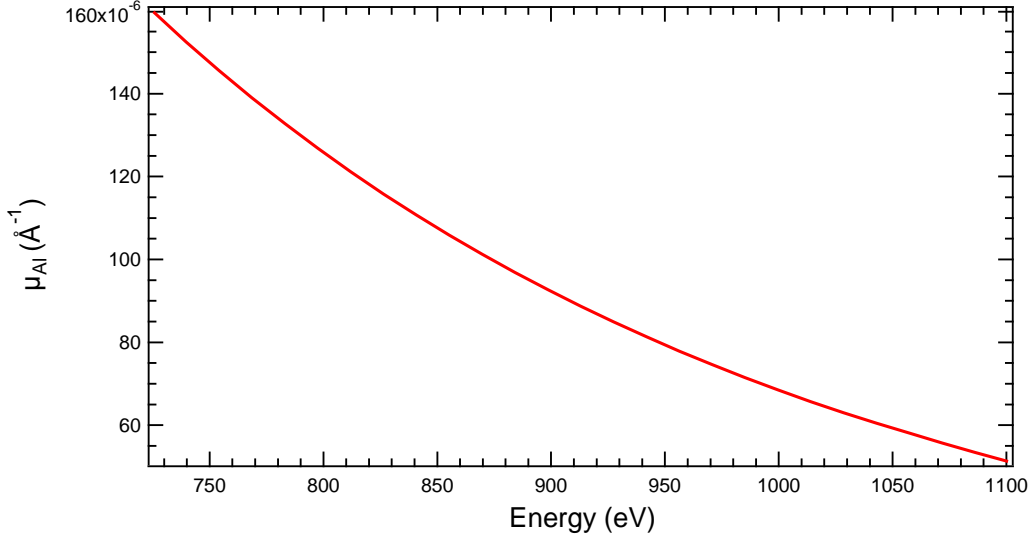


Figure 4.23. Linear absorption coefficient of the Al capping layer.

The number of photons entering the NdCo sample is not equal to the initial beam intensity I_0 of the incoming photon flux, since it is attenuated after going through the effective capping layer thickness by a factor $e^{-\mu_{Al}t_{Al}/\cos\theta}$. Then, the number of electrons reaching the interface between the NdCo sample and the Al capping layer (i.e. the upper part of the NdCo sample) will be, according to equation 4.32.,

$$Y_{NdCo}^{interface} = C e^{-\mu_{Al}t_{Al}/\cos\theta} \frac{\mu_{NdCo}\lambda_e}{\cos\theta} \left(\frac{1}{\frac{\lambda_e\mu_{NdCo}}{\cos\theta} + 1} \right). \quad (4.41.)$$

But some of them will be absorbed by the capping layer before reaching the film surface. Hence, the number of electrons produced by the NdCo sample that finally reach the surface will be reduced in a factor e^{-t_{Al}/λ_e} :

$$Y_{NdCo} = C e^{-\mu_{Al}t_{Al}/\cos\theta} \frac{\mu_{NdCo}\lambda_e}{\cos\theta} \left(\frac{1}{\frac{\lambda_e\mu_{NdCo}}{\cos\theta} + 1} \right) e^{-t_{Al}/\lambda_e} \quad (4.42)$$

where for simplicity it has been supposed that the electron attenuation length λ_e is equal in the Al capping layer than in the NdCo sample. However, Y_{NdCo} is not the total electron yield, since there is also a contribution from the deexcitation of the photoabsorption occurred inside the Al capping layer. In the case of the Al capping layer ($t_{Al} = 10 - 30 \text{ \AA}$) the approximation of infinite film is not valid and according to equation 4.29., the yield coming from this layer is

$$Y_{Al} = C \frac{\mu_{Al}\lambda_e}{\cos\theta} \left(\frac{1}{\lambda_e\mu_{Al}/\cos\theta + 1} \right) \{1 - e^{-t_{Al}(1/\lambda_e + \mu_{Al}/\cos\theta)}\}. \quad (4.43)$$

Summing both contributions, the measured TEY will be

$$Y_{tot} = \frac{C\lambda_e}{\cos\theta} \cdot \frac{\mu_{NdCo}}{\lambda_e\mu_{NdCo}/\cos\theta+1} \left\{ \frac{\mu_{Al}}{\mu_{NdCo}} \cdot \frac{\lambda_e\mu_{NdCo}/\cos\theta+1}{\lambda_e\mu_{Al}/\cos\theta+1} (1 - e^{-t_{Al}(1/\lambda_e+\mu_{Al}/\cos\theta)}) + e^{-t_{Al}(1/\lambda_e+\mu_{Al}/\cos\theta)} \right\} \quad (4.44)$$

Notice how the expression into brackets tends to 1 when t_{Al} tends to 0 and we recover the equation 4.32. Analogously to 4.33., now we have

$$\mu^* = \frac{\mu_{NdCo}}{F(\mu_{NdCo},\theta)} \left\{ \frac{\mu_{Al}}{\mu_{NdCo}} \cdot \frac{F(\mu_{NdCo},\theta)}{F(\mu_{Al},\theta)} (1 - G_{Al}(\theta)) + G_{Al}(\theta) \right\} \quad (4.45)$$

with $F(\mu, \theta) = \lambda_e\mu/\cos\theta + 1$ and $G_{Al}(\theta) = e^{-t_{Al}(1/\lambda_e+\mu_{Al}/\cos\theta)}$. As before, μ^* is obtained by scaling the measured Y_{norm} to the calculated $\mu_L^*(E)$ as already explained. $\mu_L^*(E)$ also satisfies the previous equation, i.e.,

$$\mu_L^* = \frac{\mu_L^T}{F(\mu_L^T, \theta)} \left\{ \frac{\mu_{Al}}{\mu_L^T} \cdot \frac{F(\mu_L^T, \theta)}{F(\mu_{Al}, \theta)} (1 - G_{Al}(\theta)) + G_{Al}(\theta) \right\} \quad (4.46)$$

where $\mu_L^T(E)$ is the theoretical absolute atomic photoabsorption coefficient calculated for the Nd_xCo_{1-x} sample as before.

Once we have μ^* , μ_{NdCo} is solved from 4.45. as

$$\mu_{NdCo} = \tilde{\mu}^* / \left[1 - \frac{\tilde{\mu}^* \lambda_e}{\cos\theta} \right], \quad (4.47)$$

being $\tilde{\mu}^* = \left[\mu^* - \frac{\mu_{Al}}{F(\mu_{Al}, \theta)} \cdot (1 - G_{Al}(\theta)) \right] / G_{Al}(\theta)$. Once more, we have an expression analogous to the previous one (4.34) and in the limit $t_{Al} \rightarrow 0$, $\tilde{\mu}^* = \mu^*$ and we recover it.

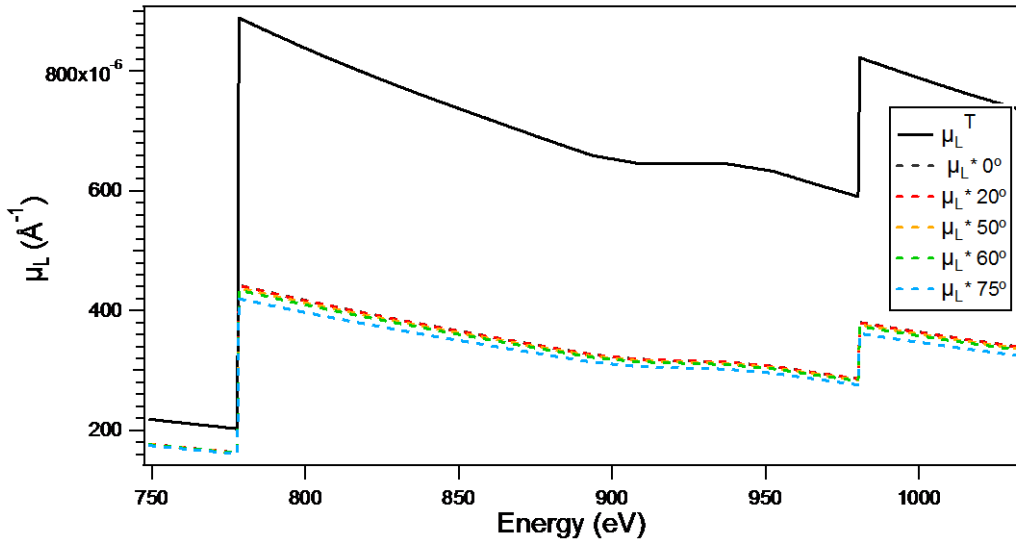


Figure 4.24. Absolute atomic photoabsorption coefficient $\mu_L^T(E)$ calculated for a 270 Å thick $NdCo_{3.85}$ sample (black continuous line) and saturated linear photoabsorption coefficients $\mu_L^*(E)$ for different angular incidences (dashed colored lines) with $\lambda_e = 23$ Å. In contrast to Fig. 4.17., the photoabsorption effects in the Al capping layer had been considered (i.e., equation 4.46. has been applied instead of equation 4.38).

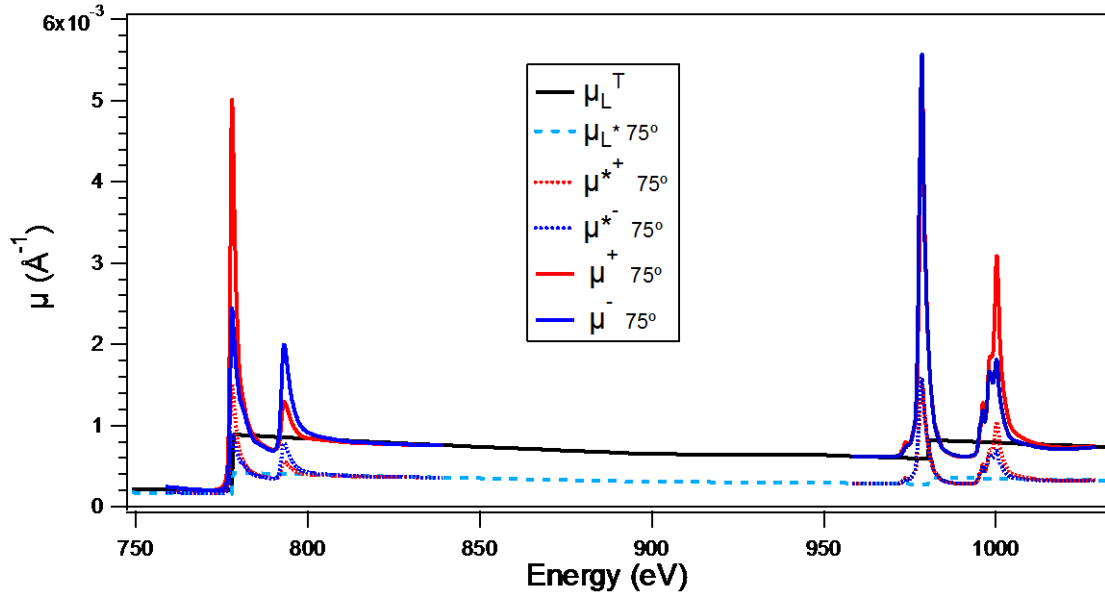


Figure 4.25. – Different absorption coefficients in a 270 Å thick $\text{NdCo}_{0.85}$ sample at 10 K and grazing incidence ($\theta = 75^\circ$). Saturation effects corrected with $\lambda_e = 23 \text{ \AA}$ and taking into account the photoabsorption in the Al capping layer.

4.5.3. Application of the sum rules

4.5.3.1. Orientation averaged “white line” intensity

When applying the sum rules, the relevant information is the integrated XMCD spectra ($I^+ - I^-$) and the whiteline intensity averaged over all photon polarization (or all orientations)

$$\langle I \rangle = \frac{1}{3} (I_\alpha^0 + I_\alpha^+ + I_\alpha^-) = \frac{1}{3} (I_x^q + I_y^q + I_z^q). \quad (4.48.)$$

Since it is experimentally difficult to determine the isotropic spectrum, for metals it is usually made the following approximation:

$$(I^+ + I^- + I^0) \cong \frac{3}{2} (I^+ + I^-). \quad (4.49.)$$

This is equivalent to saying that magnetic linear dichroism (proportional to $2I^0 - I^+ - I^-$) is negligible, which is a strong assumption for Nd. Then, it is a good approximation in the case of a non-asymmetric charge distribution, since it

averages the effect of the magnetization, but a measurement made on a single direction don't average the possible spatial asymmetries in the charge cloud.

The simplest case, in which this approximation is valid, is that of a TM polycrystal. In this case, the polarization of the incident X-rays does not matter since the electric field vector E that drives the electronic transition is oriented at random relative to the high symmetry crystallographic directions of the sample and so, to the charge distribution. An amorphous can be somehow considered as a limit case of a polycrystal and this approximation should be valid in principle. However, since the presence of PMA in the samples indicates the existence of possible small anisotropic charge distributions, an angle average for Co will be made as explained next.

The case of Nd is even more delicate. Rare earths have important linear dichroism [52] due to their strong spin-orbit interaction, then the approximation made in 4.49., though quite usual, can bring about a significant additional error of up to 10-15% [52-54]. In principle, one can be tempted to make an angle averaged as in the case of Co, but here there is an important difference. In TM's the orbit is more or less coupled to the lattice due to the weak spin-orbit interaction and the strong crystal field, while the spin freely rotates following the applied magnetic field. Then, an angle average of $(I^+ + I^-)$ made by moving the X-ray beam (parallel with H) in three orthogonal directions is an appropriate way of evaluate the non-polarized intensity. However, the situation in a RE is totally different: the strong $S-L$ coupling makes the orbit rotates following the applied H and, so, we would measure more or less the same in all directions (except for small crystal field perturbations).

Then, for a RE an "angle average" in a magnetized sample is not a good estimation of the non-polarized intensity. The best estimation of $\langle I \rangle$ would be a polarization-averaged measurement or (since we do not have measured directly I^0) a measurement made in a non-magnetized sample. All the spectra were obtained applying a magnetic field $H=5$ T, but, fortunately, one of the samples was paramagnetic due to the high content in Nd ($\text{Nd}_{0.57}\text{Co}_{0.43}$) and its net magnetization at 300 K was almost null. Then, its whiteness can be transferred to the rest of the samples. This is so because the 4f orbital is very internal and it can be assumed that it does not participate in the bond; then, the number of Nd 4f holes is 11 in all the samples, independently of the environment.

Let's derive the polarization or orientation averaged intensity for a set of measurements of I^+ and I^- vs θ (angle between the X-ray beam and the normal-to-the-film direction) when the spin-orbit coupling is small and the charge is coupled to the lattice, as it is the case of Co. Remembering equation 4.48. and calling $I_{\alpha}^{\pm} = I_{\alpha}^{+} + I_{\alpha}^{-}$ we can express the average intensity as

$$\langle I \rangle = \frac{1}{3}(I_x^0 + I_y^0 + I_z^0) = \frac{1}{6}(I_x^\pm + I_y^\pm + I_z^\pm). \quad (4.50)$$

If it were possible to measure at $\theta=90^\circ$ with circular polarization, then $\langle I \rangle$ could be directly averaged. But since the maximum reachable angle for a grazing incidence measurement was 75° , it will be decomposed into different contributions and the previous formula cannot be directly applied. On the one hand,

$$I_z^\pm = I_x^0 + I_y^0, \quad (4.51)$$

then we just need to estimate I_z^0 to make the average. Assuming planar isotropy we can write $I_x^0 = I_y^0 = I_{plane}^0$ and decompose the I^\pm intensity measured at an angle θ (\hat{u}_θ is a unitary vector in the X-ray beam direction) analogously to I_z^\pm in 4.51:

$$I_{\hat{u}_\theta}^\pm = I_{plane}^0 + I_{\hat{u}_n}^0 = I_{plane}^0(1 + \cos^2\theta) + I_z^0 \sin^2\theta. \quad (4.52)$$

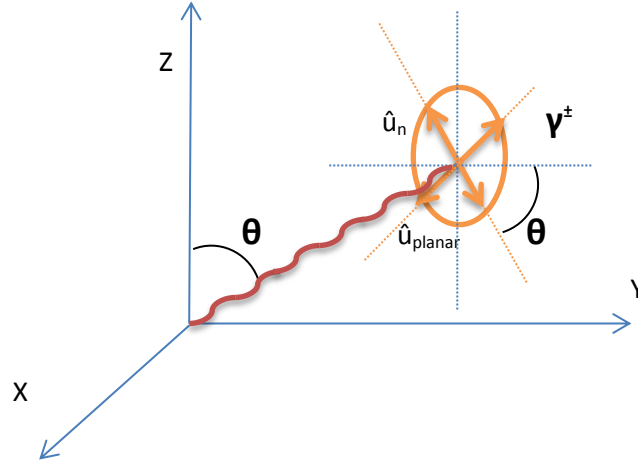


Figure 4.26. Scheme of the incident photon with circular left/right polarization with respect to the three axis. We assume planar isotropy in the xy plane.

\hat{u}_n denotes a unitary vector perpendicular to \hat{u}_θ and contained in the plane defined by \hat{u}_θ and \hat{z} . In the previous formula $I_{\hat{u}_n}^0$ has been decomposed as $I_{plane}^0 \cos^2\theta + I_z^0 \sin^2\theta$. Combining 4.51 with 4.52:

$$I_z^0 = \frac{I_{\hat{u}_\theta}^\pm - \frac{I_z^\pm}{2}(1 + \cos^2\theta)}{\sin^2\theta} \quad (4.53)$$

that substituted in equation 4.50 results in

$$\langle I \rangle = \frac{1}{3} \left[I_z^\pm \left(\frac{1}{2} - \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \right) + \frac{I_\theta^\pm}{\sin^2 \theta} \right]. \quad (4.54)$$

For the particular case of $\theta=75^\circ$ we have

$$\langle I \rangle = 0.14273 I_z^\pm + 0.35727 I_{75^\circ}^\pm. \quad (4.55)$$

The previous formula cannot be applied to Nd because it has been obtained assuming that I_α^0 and I_α^\pm are independent from the magnetization direction, i.e., the charge is coupled to the lattice. In the case of Nd, where J rotates with the applied H , we are going to deduce more carefully the expression of the polarization dependent absorption intensity as a function of the local magnetization or quantization axis.

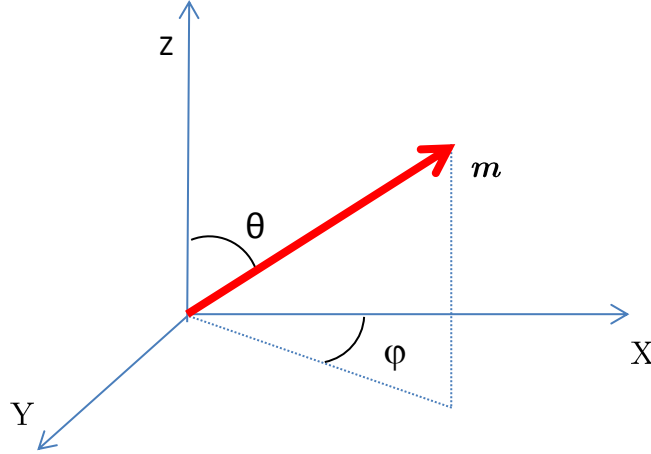


Figure 4.27. Scheme of the local magnetic moment (m) of a Nd individual atom, forming an angle θ with the X-ray beam and the applied H (in the direction of the z axis) due to the strong random crystal field.

If we call z to the direction of the k vector of the x-rays, the polarization vector of the circular right/left light can be written as

$$\epsilon_z^- = \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.56)$$

$$\epsilon_z^+ = \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.57)$$

and making a rotation of angles $-\varphi$ and $-\theta$ to obtain the components of the polarization vector in the quantization axis of the Nd atom ($x_m y_m z_m$), then we get

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{x_m} \\ \epsilon_{y_m} \\ \epsilon_{z_m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp i \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\epsilon e^{\pm i\varphi}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \mp i \\ \sin\theta \end{pmatrix}, \quad (4.58)$$

which can also be rewritten as

$$P = \frac{e^{\pm i\varphi}}{\sqrt{2}} (\cos\theta P_{x_m}^0 \mp i P_{y_m}^0 + \sin\theta P_{z_m}^0). \quad (4.59)$$

Taking into account that

$$P_{x_m}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_{z_m}^{-1} + P_{z_m}^1) \quad (4.60)$$

$$P_{y_m}^0 = \frac{i}{\sqrt{2}} (P_{z_m}^{-1} - P_{z_m}^1) \quad (4.61)$$

and substituting in 4.59

$$P = \frac{e^{\pm i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\cos\theta \pm 1) P_{z_m}^{-1} + \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos\theta \mp 1) P_{z_m}^1 + \sin\theta P_{z_m}^0 \right) = \sum_q e_{z_m}^q P_{z_m}^q. \quad (4.62)$$

The probability of the transition $\alpha JM \rightarrow \alpha' J' M'$ is proportional to

$$\sigma_{\alpha JM \rightarrow \alpha' J' M'} \propto \sum_q |e_z^q|^2 A_{JJ'}^q, \quad (4.62)$$

where $A_{JJ'}^q$ are the transition matrix elements for different polarizations. Then, the cross section of the transition when illuminating with right/left photons is

$$\sigma_{\alpha JM \rightarrow \alpha' J' M'} \propto \left(A_{JJ'}^{-1} \frac{(\cos\theta \pm 1)^2}{4} + A_{JJ'}^1 \frac{(\cos\theta \mp 1)^2}{4} + A_{JJ'}^0 \frac{\sin^2\theta}{2} \right) \quad (4.63)$$

and the sum of the left and right absorption intensities is equal to

$$\begin{aligned} (I^+ + I^-) &= C \sum_{\Delta J=0,\pm 1} \frac{\cos^2\theta + 1}{2} (A_{JJ'}^{-1} + A_{JJ'}^1) + A_{JJ'}^0 \sin^2\theta = \\ &= C \left[\frac{\cos^2\theta + 1}{2} (A^{-1} + A^1) + A^0 \sin^2\theta \right] = \left[\frac{\cos^2\theta + 1}{2} (I^{-1} + I^1) + I^0 \sin^2\theta \right] \end{aligned} \quad (4.64)$$

or

$$(I^+ + I^-) = I^\pm = (\cos^2\theta + 1)I^\perp + \sin^2\theta I^\parallel. \quad (4.65)$$

Taking into account that 4.65 refers to an individual Nd moment, while the Nd moments are distributed all over a cone, the total intensity could be written as a function of an average angle α (so that $\langle \cos^2\theta \rangle = \cos^2\alpha$, $\langle \sin^2\theta \rangle = \langle 1 - \cos^2\theta \rangle = 1 - \cos^2\alpha = \sin^2\alpha$)

$$I^\pm = (\cos^2\alpha + 1)I^\perp + \sin^2\alpha I^\parallel = (I^\perp + I^\parallel) + \cos^2\alpha(I^\perp - I^\parallel). \quad (4.66)$$

It is clear that if $I^\perp - I^\parallel \neq 0$, then the approximation 4.49 fails unless that α is equal to the magic angle (54.74°), i.e. the magnetic moments are isotropically distributed. This is the case of a non-magnetized sample. Since one of our samples is paramagnetic due to the high proportion of Nd, we can approximate

$$\frac{1}{2}I_{Paramagnetic}^\pm = \frac{2}{3}I^\perp + \frac{1}{3}I^\parallel = \langle I \rangle. \quad (4.67)$$

The average cone angle α can be different when the magnetic field is applied in different directions due to the perpendicular magnetocrystalline anisotropy see this result in Appendix A). Then, the difference in $(I^+ + I^-)$ for different x-rays incidence angles φ_i can in principle be attributed to the variation in α_i (α_i smaller in the easy direction). The difference between perpendicular and grazing incidences would be

$$\Delta I_{0^\circ-75^\circ}^\pm = I_{0^\circ}^\pm - I_{75^\circ}^\pm = (\cos^2\alpha_{0^\circ} - \cos^2\alpha_{75^\circ})(I^\perp - I^\parallel). \quad (4.68)$$

However, in the case that the 4f states were not rotationally invariant as we will see in the results, I^\perp and I^\parallel could be angle dependent ($I_{\varphi_i}^\perp, I_{\varphi_i}^\parallel$) and ΔI would not be only due to different α_i 's but also to small differences in $I_{\varphi_i}^\perp$ and $I_{\varphi_i}^\parallel$. Differences in $XMLD = (I^\parallel - I^\perp)$ of around 1% of XAS for different orientations has been measured at the Eu M edge in EuO(001) [55]. As we will see in the next section, this difference is the order of the difference in $\langle M_j \rangle$ in between directions and so, the difference in $\cos\alpha$. Therefore, both contributions will be mixed and none of them can be neglected as compared to the other. Calling \overline{XMLD} to the averaged $XMLD$ in all directions, we can approximate

$$\Delta I_{0^\circ-75^\circ}^\pm \cong \Delta \cos^2\alpha_{75^\circ-0^\circ} \overline{XMLD} + \Delta I_{AXMLD}, \quad (4.69)$$

where Δ_{AXMLD} is the contribution due to the anisotropic $XMLD$, for which α would be considered as constant for all directions. Retrieving 4.66 and calling $\overline{\cos^2\alpha}$ to the orientation averaged $\cos^2\alpha$, we can write

$$\Delta_{AXMLD} = \overline{\cos^2\alpha} [XMLD_{75} - XMLD_0] + (I_{75}^\perp - I_0^\perp), \quad (4.70)$$

where it has been taken into account that $I_\theta^\perp + I_\theta^\parallel = 3 \langle I \rangle - I_\theta^\perp$. On the other hand, the fact that $2I_\theta^\perp + I_\theta^\parallel = 3 \langle I \rangle \forall \theta$ allows us to write

$$I_\theta^\perp = \overline{I^\perp} + \delta_\theta \quad (4.71)$$

$$I_{\theta}^{\parallel} = \bar{I}^{\parallel} - 2\delta_{\theta} \quad (4.72)$$

and consequently $XMLD_{\theta} = \overline{XMLD} - 3\delta_{\theta} = \overline{XMLD} - 3(I_{\theta}^{\perp} - \bar{I}^{\perp})$, which substituted in 4.70 leads to

$$\Delta I_{AXMLD} = \left(\overline{\cos^2\alpha} - \frac{1}{3}\right) [XMLD_{75} - XMLD_0]. \quad (4.73)$$

Finally, the equation 4.69 turns into

$$\Delta I_{0^{\circ}-75^{\circ}}^{\pm} \cong \Delta \cos^2\alpha_{75^{\circ}-0^{\circ}} \overline{XMLD} + \left(\overline{\cos^2\alpha} - \frac{1}{3}\right) \Delta XMLD_{75^{\circ}-0^{\circ}}. \quad (4.74)$$

The factor $\left(\overline{\cos^2\alpha} - \frac{1}{3}\right)$ is expected to be positive, since $\overline{\cos^2\alpha} = \frac{1}{3}$ for the magic angle (i.e., a demagnetized sample).

4.5.3.2. Integrated XMCD and whiteline intensities

So as the XMCD spectra must be integrated over the two edges j^{\pm} independently, an integration range has to be defined for each one. The separation of both of them can be performed easily because the spin-orbit splitting of the core states in Co L edge as well as in Nd M edge is large enough. The energy point that separates both integration ranges is considered as that for which the XAS is minimal in between edges.

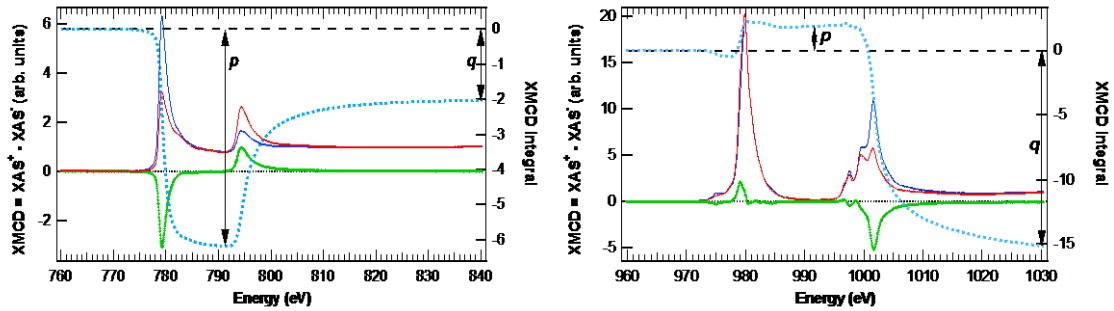


Figure 4.28. Left: Co XAS⁺ (red), XAS⁻ (blue) and their difference (XMCD, in green), as well as the overall XMCD integral (dotted cyan). Right: the same for Nd. In both cases $p = \int_{j^+}(I^+ - I^-)dE$, $q = \int_{j^-}(I^+ - I^-)dE$.

Moreover, for calculating the whiteline intensity it is necessary to remove the contribution of photoelectron excitations into the continuum states from the

absorption cross section. It is generally used a step function for this purpose. In the case of Co (see fig. 4.10.) it has been used the usual step function described by Chen et. al. [41] where the intermediate step has 2/3 the height of the last one, as the theoretical branching ratio according to the quantum degeneracy $2j+1$ of the L_3 (L_2) edge. In order to better reproduce the continuum background, the steps in this function are not just horizontal lines, but must follow the shape of the per-atom photoabsorption coefficient out of the resonance. Remember that after correcting the saturation effects, the normalized Y_μ (*definitive XAS*) is proportional to the absorption coefficient and then, the relative difference in the slopes of the *post-edge* and *pre-edge* corresponds to that of the tabulated absorption coefficient, being the difference in the absolute value due to the normalization in a per-atom basis. Therefore, the last stretch of the step function $s(E)$ (in the post-edge region) will be

$$s_3(E) = 2[y_2(E) - y_1(E)]/[y_2(E_{edge}) - y_1(E_{edge})] \quad (4.75)$$

where y_1 and y_2 are the linear fits to μ_L^T in the pre-edge and post-edge regions. The factor 2 is due to the fact that this step will be used to correct the non-resonant intensity of $(Y_\mu^+ + Y_\mu^-)$ instead of each normalized Y_μ individually. In between edges

$$s_2(E) = \frac{2}{3}s_3(E). \quad (4.76)$$

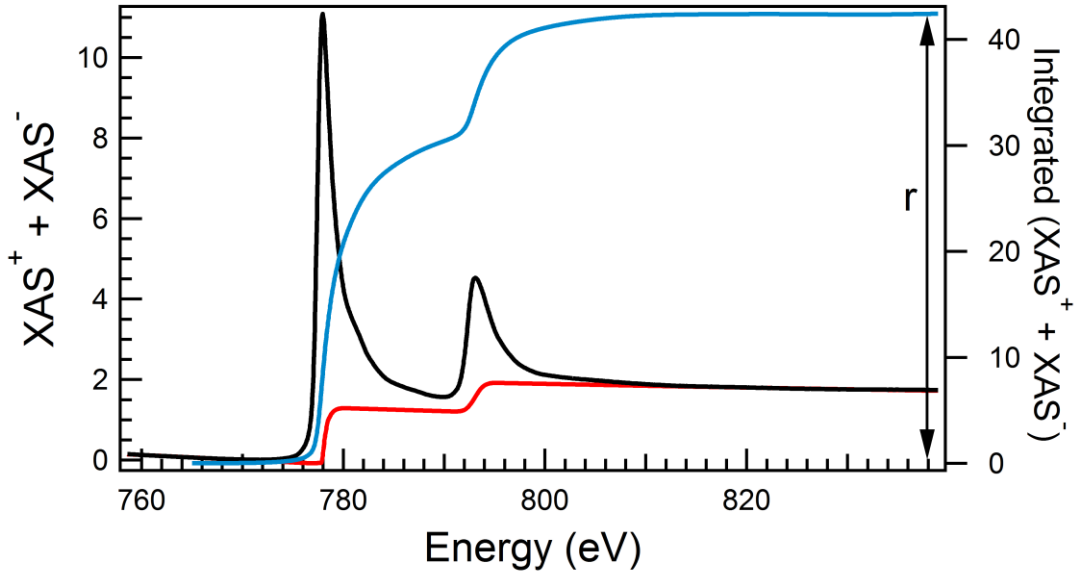


Figure 4.29. Total intensity $Y_\mu^+ + Y_\mu^-$ in the Co L edge (black line), step function $s(E)$ (red) and the integrated total intensity $\int (I^+(E) + I^-(E)) - s(E) dE$ (blue line, axis on the right). $r = \int_{j^+ + j^-} (I^+ + I^- - s) dE$.

However, in the case of Nd, the value of the steplike function in between edges is determined phenomenologically from the minimum value of the experimental spectrum in this region. Here the shape of the last stretch of the step function ($s_3(E)$) is made to coincide with the experimental ($Y_\mu^+ + Y_\mu^-$) from the point in which it crosses with the tabulated photoabsorption coefficient on. Otherwise, their difference would be negative, which has not sense. This has to be done because of the curvature of the spectrum in that region. A similar curvature below the tabulated photoabsorption coefficient in the Nd M edge between approximately 1010 and 1030 eV is usually measured in the Nd spectra of different compounds (see for example figure 4 in [38] in a NdGaO₃ sample). This also reinforces the justification for the normalization of Nd spectra precisely at 1030 eV.

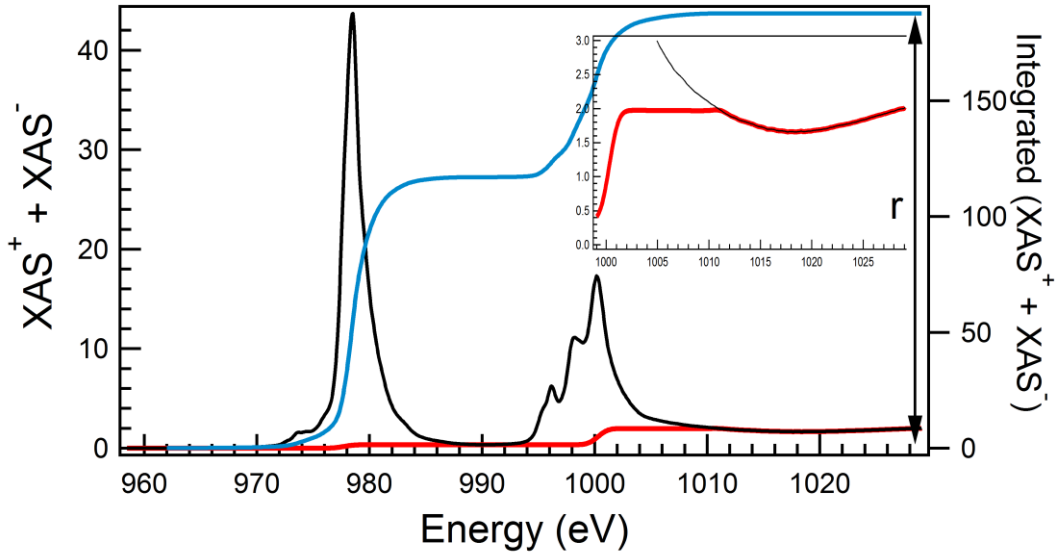


Figure 4.30. Total intensity $Y_\mu^+ + Y_\mu^-$ in the Nd M edge (black line), step function $s(E)$ (red) and the integrated total intensity (blue line, axis on the right). As for Co, $r = \int_{j^+ + j^-} (I^+ + I^- - s) dE$.

Once the spectra are treated and integrated as explained previously and the quantities p , q and r are obtained, the spin and orbital projected moments along the photon direction can be easily calculated through the application of the sum rules. The orbital sum rule, since refers to the overall XMCD integral, is applied without any difficulty. Nevertheless, as the spin sum rule separates the integral over j^+ and j^- edges, it is troublesome to be applied when both channels interfere. Though for Co the L_3 and L_2 edges are well differentiated and correspond to almost pure $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ respectively [37], in the case of Nd it does exist a strong jj mixing between M_5 and M_4 edges due to the $4f - 3d$ interactions. Therefore, the eq. 4.26 is not satisfied and a correction factor must

be included to account for the j^+/j^- mixing and the corresponding deviation from the sum rule. In principle, it is expected that Nd has an atomic-like character and, as it will be detailed in 4.6., this assumption agrees well enough with experimental results. We then assume the ratio of deviation of the sum rules calculated by Teramura *et. al.* [38] for Nd³⁺: $Q_X = X_I/X_E = 2.076$, where X_I and X_E are defined as

$$X_E = \frac{2}{3n_h} \langle S_z \rangle + \frac{2}{n_h} \langle T_z \rangle \quad (4.77)$$

$$X_I = X_I(M_5) - \frac{3}{2} X_I(M_4) \quad (4.78)$$

with $X_I(M_5 \text{ or } M_4) = \frac{\int_{M_5 \text{ or } M_4} (I^+ - I^-) dE}{\int_{M_5 + M_4} (I^0 + I^+ + I^-) dE}$ and $n_h = 14 - n_e$ the number of holes in the 4f shell of Nd. Note that when the spin sum rule is perfectly satisfied, $X_I = X_E$ and $Q_X = 1$.

Then, the sum rules for Co and Nd as a function of the integrated quantities p , q and r take the form:

$$\langle L_z \rangle_{Co} = \frac{4q}{3\langle r \rangle} \quad (4.79)$$

$$\langle S_z \rangle_{Co} = \frac{3p-2q}{\langle r \rangle} - \frac{7}{2} \langle T_z \rangle_{Co} \quad (4.80)$$

$$\langle L_z \rangle_{Nd} = \frac{2q}{r_{paramag}} \quad (4.81)$$

$$\langle S_z \rangle_{Nd} = \frac{5p-3q}{2Q_X r_{paramag}} - 3 \langle T_z \rangle_{Nd}. \quad (4.82)$$

For Co, the unpolarized r ($2\langle I \rangle$) satisfies $\langle r \rangle = 2(0.14273r_{0^e} + 0.35727r_{75^e})$ as demonstrated in equation (4.55).

4.5.3.3. The magnetic dipole operator

The $\langle T_z \rangle$ operator appearing in the spin rule, which is a measure of the anisotropy of the spin density (Eq. (4.22)), can be written as $T_\alpha = \sum_\beta Q_{\alpha\beta} S_\beta$, indicating the coupled charge (Q) and spin (S) components of T . As pointed out by Stöhr and König [57], in 3d transition metals, to a good approximation, the effect of spin-orbit coupling on $\langle T_z \rangle$ can be neglected, since the s.o. interaction ($\xi \approx 70 \text{ meV}$) is much smaller than the exchange interaction ($\Delta_{exch} \approx 1 \text{ eV}$) and the crystal potential (characteristic splitting $\Delta_{CF} \approx 1 \text{ eV}$).

Therefore, the spin and the charge can be decoupled and the magnetic dipole operator is rewritten as $\langle T_\alpha \rangle = \langle S_\alpha \rangle \cdot \langle Q_{\alpha\alpha} \rangle$ for cubic symmetry. Since $Q_{\alpha\alpha}$ is a tensor with vanishing trace ($Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$), the spin moment can be determined by averaging the results of the spin sum rule for three orthogonal directions or by measuring the XMCD spectrum at a magic angle [9, 57]. This is also true for a single XMCD measurement at an arbitrary direction in a polycrystal. We can easily assume that the same holds in general in an amorphous sample, since an amorphous material can be considered as a limit case of a randomly oriented polycrystal.

However, though $\langle T_z \rangle_{Co} \approx 0$ could be a satisfactory approximation, we will estimate the possible non-vanishing value of $\langle T_z \rangle_{Co}$ for major accuracy in order to be sensitive to very small variations of the moments that could be related to the magnetic anisotropy in the samples. For its calculation, the symmetry relation $\langle T_x \rangle + \langle T_y \rangle + \langle T_z \rangle = 0$ for 3d metals is taken into account [57], and in the absence of in-plane anisotropies we can write

$$m_T^\perp + 2m_T^\parallel = 0 \quad (4.83)$$

and separately determine m_T^θ and m_{spin} . m_T^θ is parametrized in the same way as done by D. Weller et al., [8]:

$$m_T^\theta = m_T^\perp \cos^2 \theta + m_T^\parallel \sin^2 \theta. \quad (4.84)$$

Then, the effective spin moment obtained directly through the application of the sum rule can be written as

$$m_{s\,eff}^\theta = m_s + m_T^\theta = (m_s + m_T^\perp) \cos^2 \theta + (m_s - \frac{m_T^\perp}{2}) \sin^2 \theta \quad (4.85)$$

and through the fit $m_{s\,eff}^\theta = S_0 \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta$ it will be deduced the ‘‘clean’’ value of the spin moment ($m_s = \frac{S_0 + 2B}{3}$) as well as the maximum variation of m_T ($\Delta m_T = m_T^\perp - m_T^\parallel = S_0 - B$).

The case of Nd is totally different. As stated by Carra et. al. [27], in the case of the $M_{4,5}$ edges of rare earths, the ratio $\langle S_z \rangle$ to $\langle T_z \rangle$ is approximately constant and the two contributions can therefore be separated. The reason is that these systems are characterized by an almost pure LSJ coupling Hund’s rule ground state, so that the crystal field is smaller than the electrostatic and spin-orbit interactions and, as stated by van der Laan and Thole [58], the ratio between moments with the same z remains constant in the presence of a perturbation which is small compared to the spin-orbit interaction (as the crystal field in lanthanides and actinides). Hence, we assume an atomic-like behavior of Nd and a constant value $C = \langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0.315$ taken from the

calculations of Teramura *et. al.* [38] for Nd³⁺. As it will be shown next, this assumption agrees with the conservation of the ratio $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ for all temperatures and samples under study once the sum rules are applied, and equal to the atomic ratio for the Nd $4f^3$ ground state $4I_{9/2}$ [38, 58]. The spin sum rule for Nd then, results

$$\langle S_z \rangle_{Nd} = \frac{5p-3q}{2rQ_X(1+3C)}. \quad (4.86)$$

The shape of the measured XAS and XMCD Nd spectra (see **fig. 4.8.**, for example) resemble those of Nd³⁺ [33, 52, 59], revealing a multiplet structure that is characteristic for the electric-dipole transition $4f^3 \rightarrow 3d^9 4f^4$, which reinforces the atomic-like behavior.

As mentioned before when calculating the isotropic whiteness intensity in Nd, small deviations from the atomic model will be shown and the related corrections will be discussed.

4.5.4. Element-specific magnetic hysteresis loops

The XAS were measured in TEY because the absorption signal, as explained before, has a good proportionality with the absorption coefficient. Nevertheless, the fluorescence yield doesn't exhibit this proportionality since the incoming photons penetration depth is similar to that of fluorescence photons and the signal is greatly saturated even at normal incidence. However, the fluorescence yield is preferable for measuring a magnetization curve because of the minimization of magnetic-field dependent artifacts, as explained in **section 4.4.1**. It also has the advantage of going deeper into the sample, instead of being as superficial as the electron yield signal. In this case, nevertheless, the lack of proportionality of the yield with the absorption coefficient is not an inconvenience because the proportionality is only necessary as a function of the applied field at a single energy for measuring a hysteresis loop.

The magnetization curve is measurable by XMCD since the MCD ($I^+ - I^-$) to XAS ($I^+ + I^-$) ratio of the white lines of each element is demonstrated to be proportional to its average magnetic moment. Therefore, one would expect to measure the shape of element-specific magnetic hysteresis curves by recording the peak height of a given elemental white line as a function of applied magnetic field, though it will not be possible to quantify the magnetic moment. As demonstrated by Chen *et. al.* [60], the *peak height* method gives the same results concerning the shape of the magnetization curves as the much more tedious and difficult *peak area* method.

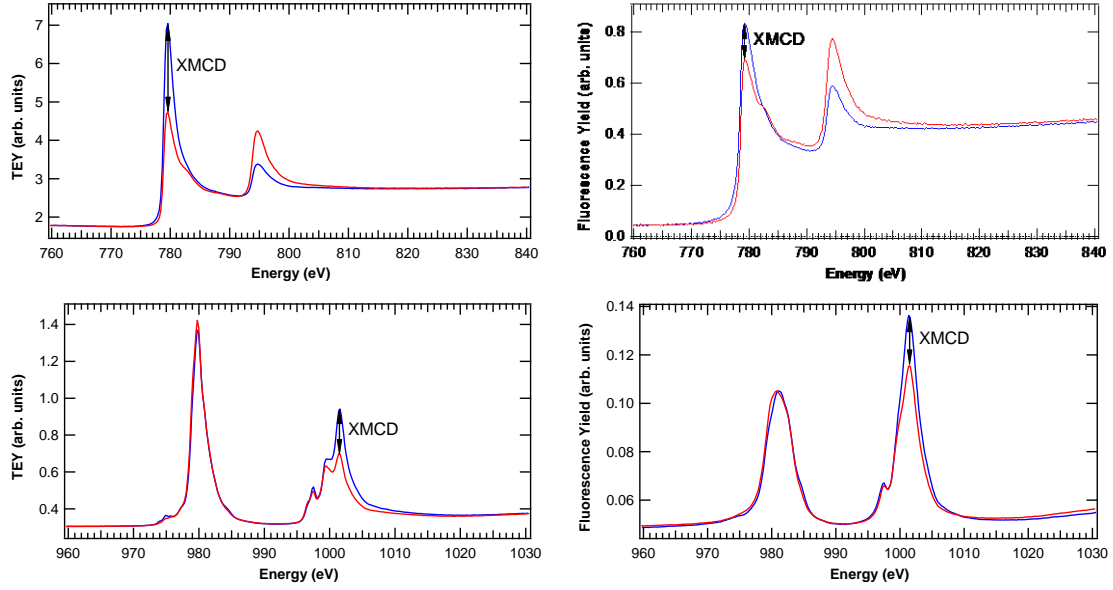


Figure 4.31.– Co $L_{2,3}$ (up) and Nd $M_{5,4}$ (down) XAS⁺ and XAS⁻ measured by TEY (left) and fluorescence yield (FY, right). FY signal exhibit a strong saturation, therefore the overall XMCD whiteline is not proportional to the magnetic moment, but the L_3 (M_4) peak height XMCD (really the XMCD/XAS ratio) as a function of the applied magnetic field follows the shape of the individual Co (Nd) magnetization curve.

For this purpose, the absorption of right and left circular polarized photons by the sample is measured (by total electron yield as well as by fluorescence) at the L_3 and M_4 maximum peak positions, since at these energies an appreciable XMCD effect is expected (see **fig. 4.31.**). The element specific magnetization curves are determined by the value of the quotient

$$m \propto (I^+ - I^-)/(I^+ + I^-) \quad (4.87)$$

at each appropriate peak energy as a function of the magnetic field. As it is shown in **fig. 4.32.**, fluorescence yield is preferable than TEY when measuring hysteresis loops as it is exempt from magnetic artifacts.

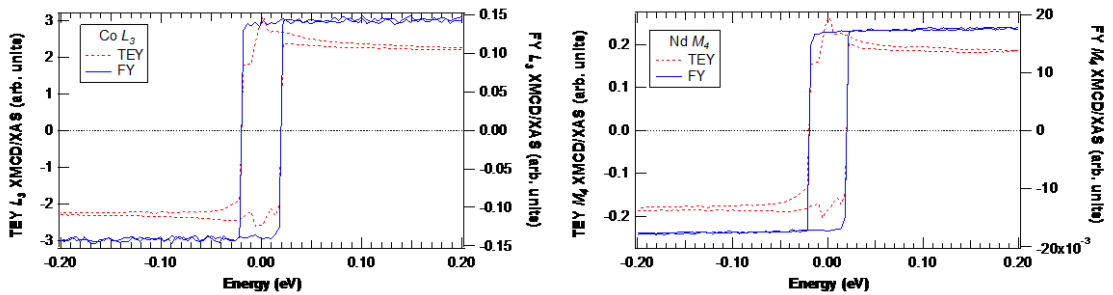


Figure 4.32. Element specific hysteresis loops measured at Co L_3 (left) and Nd M_4 edges (right) by TEY and FY in a 270 Å thick NdCo_{3.85} sample at 10 K and grazing incidence. It can be seen how magnetic-field dependent artifacts appear in magnetization curves measured by TEY.

4.6. Fabrication and structural characterization of the samples

All the samples were grown at RT by DC-magnetron co-sputtering (50 mm diameter Co and Nd targets) onto Si100? substrates placed at 18 cm away from the targets. Ar pressure in the chamber during evaporation was $P_{Ar} = 3 \times 10^{-3}$ mbar. The base pressure of the vacuum chamber was below 5×10^{-9} mbar. The angle of incidence of sputtered atoms with respect to the normal to the substrate was 0° for Co and 36° for Nd. Nd and Co individual growth rates (around 1-2 Å/s) were calibrated using a quartz monitor. Except one, all the samples were deposited by co-sputtering of Nd and Co targets (CS samples) in such a way that the total growth rate is the sum of the individual ones ($\tau_{TOT} = \tau_{Nd} + \tau_{Co}$). The different sample was grown by alternated sputtering (AS sample) of Nd and Co in very short periods to produce a modulation in concentration of less than one monoatomic layer of Nd and around 2 of Co. The purpose of such a thin modulation is to increase the interface Nd-Co weight, which is commonly related to the enhancement of the PMA [61, 62]. Finally, a 2 nm thick capping layer of Al was deposited on top of all of them to avoid oxidation.

Their thicknesses were expected to be around 30 nm. Nevertheless, their real value was measured by X-ray small angle reflectivity (figure 4.33). X-ray diffraction verified that both CS and AS films were amorphous (see an example in figure 4.33). Film composition was determined by electron microprobe. Table 5.2 summarizes the structural parameters of the different samples. On the contrary to the usual well agreement between the calibrated and real compositions and thicknesses, there was a significant difference between them in this series because the substrate was slightly behind the focus due to the temporal presence of a manipulator into the growing chamber.

Sample	Nominal Composition	Real Composition	Thickness (Å)	τ_{TOT} (Å/s)
CS1	NdCo	NdCo _{0.75} = Nd _{0.57} Co _{0.43}	320 ± 30	2.08
CS3	NdCo ₃	NdCo _{1.9} = Nd _{0.34} Co _{0.66}	310 ± 30	3.43
AS5	NdCo ₅	NdCo _{3.5} = Nd _{0.22} Co _{0.78}	310 ± 50	$\tau_{Nd} = 0.9$ $\tau_{Co} = 1.52$

CS5	NdCo_5	$\text{NdCo}_{3.85} = \text{Nd}_{0.21}\text{Co}_{0.79}$	265 ± 18	2.54
CS13	NdCo_{13}	$\text{NdCo}_{10.3} = \text{Nd}_{0.09}\text{Co}_{0.91}$	265 ± 20	3.58

Table 4.2. Compositions, thicknesses and deposit rates of the studied samples.

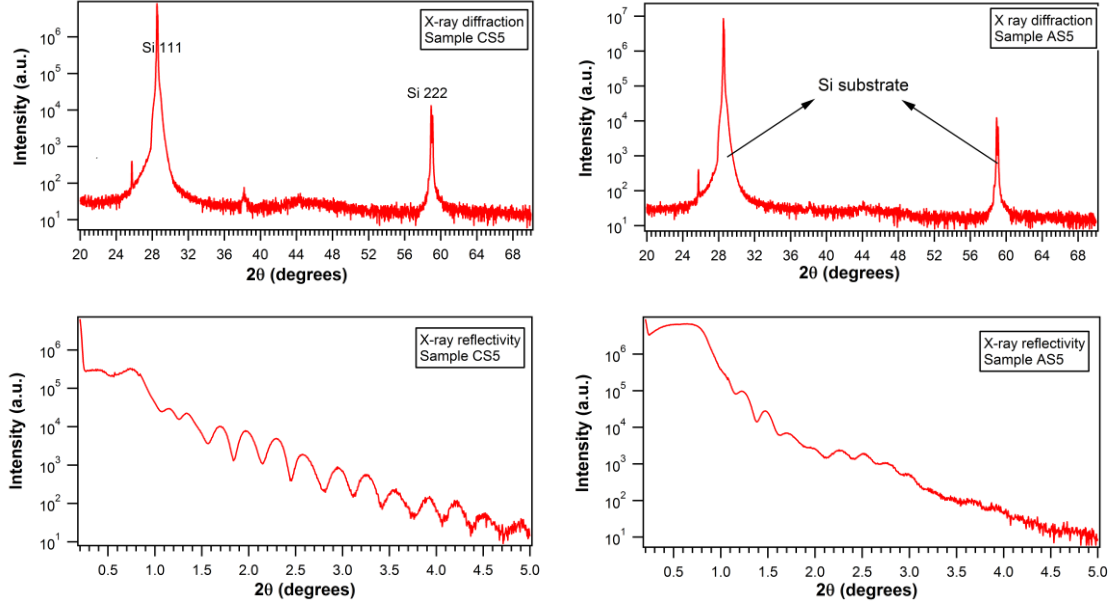


Figure 4.33. An example of the high angle (up graphs) and low-angle (down-graphs) X-ray diffraction spectra in a CS sample (left) and the AS sample (right). The CS sample shown has almost the same composition than the AS sample, for comparison.

As observed in figure 4.33, the diffraction spectra of the CS and AS samples evidence their amorphous state, since no peaks of Nd, Co or any of the crystalline Nd_xCo_y phases appear on it, the only peaks being those of the Si substrate. Moreover, an amorphous Co-hump is slightly perceived around 44° , specially in the CS sample. Regarding to the X-ray reflectivity spectra, they prove the much stronger roughness in the AS sample than in the CS, where the oscillations are very well defined.

4.7. X-ray penetration depth and electron attenuation length

Once $\mu^* = 1/\lambda_x^*$ is obtained as explained in Section 4.5.2, the quotient $k = \lambda_x/\lambda_e$ at each peak maximum can be estimated by fitting the value of the peak height normalized to 0° versus θ using the **equation 4.35**

$F(\theta) = C^* \cos\theta / (1 + k \cos\theta)$, with $C^* = k + 1$. However, the calculation of μ_L^* (equation 4.38) previous to obtain μ^* needs to use a value of λ_e . To overcome this limitation we can approximate $\mu_L^* = \mu_L^T$, since the difference between them is negligible if compared to the peak height (see figure 4.18, for example) and use for the fit the $\mu^*(\theta)$ spectra obtained by scaling the experimental TEY directly to the atomic photoabsorption coefficient μ_L^T .

A first approach to λ_x to resolve $\lambda_e = \lambda_x/k$ is $\lambda_x(E_{peak}) \approx 1/\mu^*(E_{edge}, 0^\circ) = \lambda_x^*(E_{peak}, 0^\circ)$. This relies on the fact that the TEY signal measured at 0° suffers very small saturation effects, so we can make the approximation $Y_e(0^\circ) \propto \mu$. However, both λ_x and λ_e can be resolved altogether more precisely rewriting equation 4.37. as $1/\lambda_x = (\frac{1}{\lambda_x^*}) / [1 - \frac{\lambda_e}{\lambda_x^* \cos\theta}]$ and substituting $\lambda_e = \lambda_x/k$, which leads to the following solution

$$\lambda_x = \lambda_x^*(0^\circ) \frac{k-1}{k} \quad (4.88)$$

$$\lambda_e = \lambda_x^*(0^\circ) \frac{k-1}{k^2}. \quad (4.89)$$

Once we get an initial value (or an initial range of values) of λ_e from the fits at the peaks L and M for each sample, different treatments are made varying λ_e around the initial guess. The selected λ_e is that of the treatment in which the whiteness intensity of Co and Nd on average (i.e., the shape and size of $(\mu^+ + \mu^-)$, undergoes the smallest variation versus θ). Notice that if there is any anisotropy in the charge distribution, this condition would not be fulfilled, since the usual approximation $\frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) \approx \mu^0$ would not be strictly valid. Nevertheless, since the samples are amorphous, in principle, we don't expect great angular variations of the whiteness. If any, in the case of Co we would expect variations in agreement with those reported in thin films and multilayers [8, 9, 12]. Moreover, as it will be detailed in chapter 5, EXAFS demonstrate a great disorder in the Nd environment and local Co-fcc texture around cobalts on average. These findings prove the previous hypothesis to be reasonable.

λ_e may depend on the energy of the primary excitation process (mainly on the energy of the ejected Auger electrons), so it could differ a bit from TM L edge to RE M edge energy, but it won't vary much along the energy range of the measured $L_{3,2}$ and $M_{5,4}$ spectra. However, the possible differences between L edge of Co and M edge of Nd are not expected to be significant and can be ignored. Then, a single λ_e value has been used in the saturation correction for the whole spectrum and for both edges in each sample.

Fig. 4.34 represents the maximum "unpolarized" intensity $(\mu^+ + \mu^-)$ normalized to the value at 0° at the L_3 , L_2 , M_5 and M_4 resonances for a 270 Å thick NdCo_{3.85} sample.

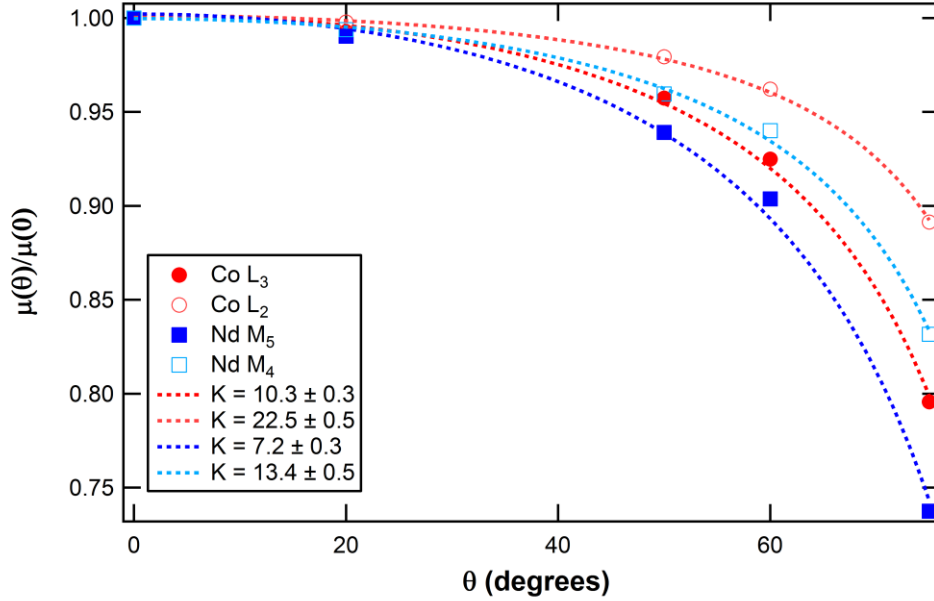


Figure 4.34. Normalized non-polarized peak height as a function of the incidence angle for a 270 Å thick $\text{NdCo}_{3.85}$ sample. Solid and open circles correspond respectively to the maxima of the Co L_3 and L_2 edges, whereas solid and open squares to the maxima of the Nd M_5 and M_4 edges.

Through this fits and equations 4.86 and 4.87, we can estimate the x-ray penetration depth (λ_x) and electron attenuation length (λ_e) at each peak energy. Figs. 4.35 and 4.36 show the so calculated λ_x and λ_e at each peak energy for different samples versus their Nd content. Error bars are related to the photon energy resolution (which can affect the height of the absorption peaks), fit errors and statistical errors in temperature averages.

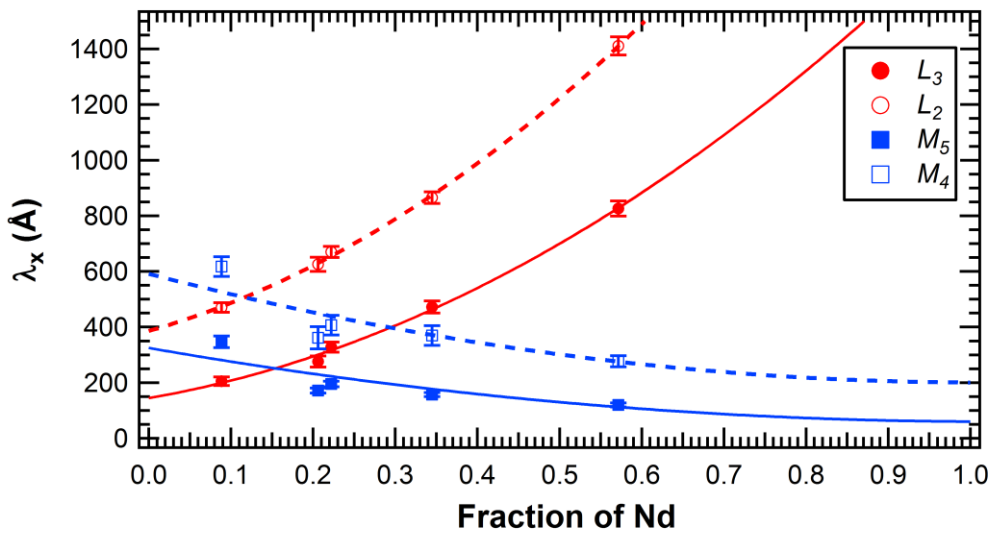


Figure 4.35.— Estimated x-ray penetration depth at Co L_3 , L_2 and Nd M_5 , M_4 peak energies for different $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ samples as a function of their Nd content (x). As expected, it is seen how $\lambda_x(L_{3,2})$ increases when increasing Nd content since there are less Co absorbing atoms, while $\lambda_x(M_{5,4})$ decreases (more Nd absorbing atoms). Lines are guides for the eye.

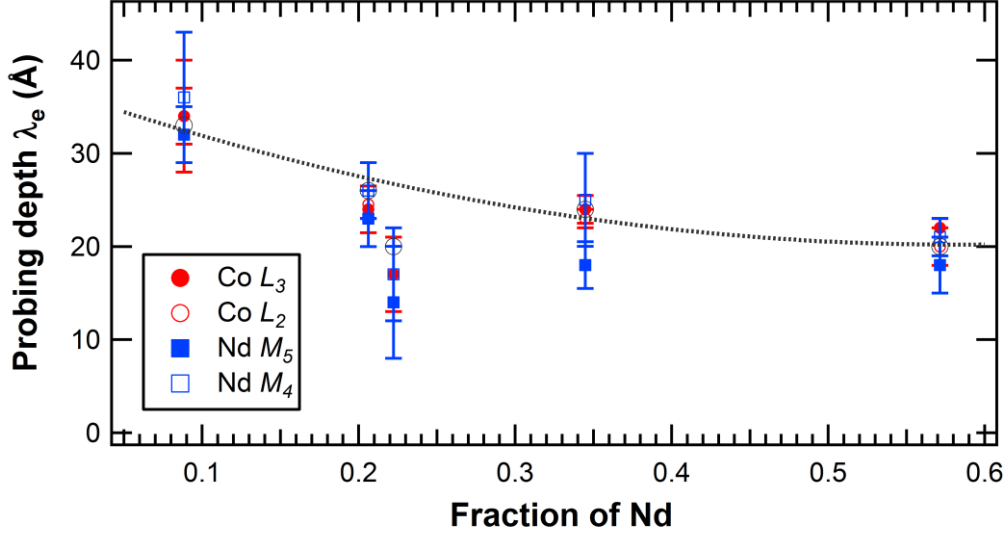


Figure 4.36. Estimated electron attenuation length at Co L_3 , L_2 and Nd M_5 , M_4 peak energies for different $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ samples as a function of x . The line is a guide for the eye.

As expected, the x-ray penetration depth at the Co L edge is higher in those samples with higher Nd content since there are less Co absorbing atoms per unit length, while the opposite occurs at the Nd M edges. By making an extrapolation to $x=0$ and $x=1$, it can be seen how these results compare very well with absorption lengths in pure transition metals and rare earths found in literature [50 and references therein]. These extrapolations show that expected absorption lengths in a pure Co sample ($x=0$) would be $\lambda_x(L_3) \approx 150 \text{ \AA}$ and $\lambda_x(L_2) \approx 390 \text{ \AA}$, which agree with those measured by Nakajima et al. [49] (around 150 and 370 \AA respectively). For pure Nd ($x=1$) the expected lengths are $\lambda_x(M_5) \approx 60 \text{ \AA}$ and $\lambda_x(M_4) \approx 200 \text{ \AA}$, close to that measured for Gd [63] ($\lambda_x(M_5) = 65 \text{ \AA}$) and in very good agreement with theoretical calculations for Nd [33] ($\lambda_x(M_5) = 57 \text{ \AA}$).

As can be seen in **fig. 4.36**, the estimated penetration depths in $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ samples compare well with the expected range of around 10 to 25 \AA for RE and TM [50]. In general, our values are a bit higher than those reported, which is understandable from the point of view of the density: amorphous materials are less dense than crystals or polycrystals due to their free volume [64]. Moreover, a small proportion of oxide in the surface of the samples (the Al capping layer is so thin –around 20 \AA – that could not prevent completely the oxide formation) would lead to a much higher penetration depth (for example, $\lambda_e = 45 \text{ \AA}$ in Fe_3O_4 [50], versus 17 \AA for pure Fe [49]). As it can be seen in ref. [56] for Nd or [55] for Eu, the almost atomic-like behavior of the RE is also preserved even under the presence of oxygen and its XAS spectral shape does not change appreciably. The interdiffusion of Al and Nd-Co in the interface can also change

the value of λ_e (remember that with TEY we are not measuring the total volume of the sample, but we are only sensitive to a few nm's of its surface). Moreover, a strong influence of non-magnetic covering layers in the increasing of the effective λ_e have also been recently reported [65].

The general decreasing of λ_e when the Nd content increases, supports the short value of around 11 Å obtained for Dy [66]. There is one sample that falls out of this monotonic trend in λ_e . This sample has an important structural difference with the rest: while the rest of the samples were deposited by co-sputtering of both Nd and Co targets (CS samples), this sample was deposited by alternate sputtering of Nd and Co (AS sample). AS samples seem to be denser packed than CS samples of similar composition for several reasons. First, as it will be seen in the next chapter, EXAFS measurements show that the distances between Co atoms are slightly smaller in AS samples. Second, the comparison of the saturation magnetization between the AS samples with Nd_xCo_y crystals (see also next chapter) suggest that the usual models to describe the density in CS amorphous fail to describe the AS samples, where a higher density is needed. Moreover, Nd-Co distances also seem to be smaller in the AS samples, since as we will see at the end of this chapter, XMCD results suggest a stronger hybridization of Nd and Co in the AS sample. This increased density may be one cause of its reduced λ_e . Also, the *LXRD* spectra (see fig. 4.33) have been fitted using a SUPREX program [88] whose results suggest a very well defined interface Al/Nd-Co in the CS5 sample, while an important Al/Nd-Co interdiffusion is occurring in the AS5 sample. This interdiffusion may produce a small change in the valence band and so, in λ_e . Variations of λ_e among samples could be related to modifications in the number of holes of the *d* band (which is proportional to the inelastic cross section of low-energy electrons as proposed in the model of Siegmann [67]). But, since λ_e has length units, it would be related to the density of holes instead of the holes per atom, i.e., it depends also on the density and structure of the sample and an exact proportionality between them is not expected.

4.8. Number of holes

The XMCD sum rules (see section 4.5.3) directly give the orbital and spin magnetic moments per hole in the tested shell. However, in practice, one of the big problems to overcome when estimating the magnetic moments per atom is the determination of the number of valence holes. Equation 4.19 expressed

the relationship between the whiteline integral and the number of holes of the tested shell, which are expected to be proportional. The orientational averaged whiteline intensity $\langle I \rangle$ is obtained for Co using equation 4.55. Assuming that the number of Co 3d holes in the Co-richer sample (CS13: NdCo_{10.3}) at 300 K is $n_h^{Co} = 2.49$ as in pure metallic Co, we can estimate the C factor that relates $\langle I \rangle$ with n_h^{Co} and transfer it to the rest of the samples. This C factor is proportional to the radial $p \rightarrow d$ transition matrix, whose transferability in the case of the 3d TM has been proven [28]. Then, the number of 3d Co holes varies among samples as displayed in figure 4.37 as a function of their Nd content.

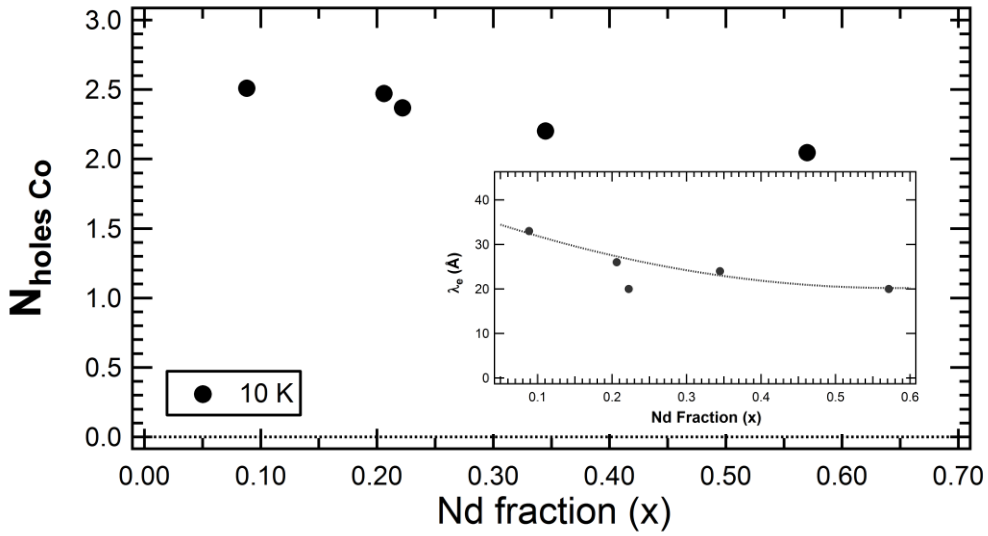


Figure 4.37. Number of Co 3d holes versus composition calculated for the studied samples. The inset shows the λ_e values used for the samples (inside the error range of the fits in fig.4.36, the same guide-line than in fig. 4.36 is also displayed).

We can see how n_h decreases when the Nd content of the sample increases, since Co is more electronegative than Nd. Notice also how n_h differs between the samples CS5 and AS5 in spite of their similar compositions due to their different structures. This variation supports the stronger hybridization detected between Co and Nd in the AS5 sample as compared to the CS5 (see the next subsection).

The variation of the whiteline ($(I^+ + I^-)$ integral) versus the photon incidence angle (0° means normal to the film surface) is depicted in figure 4.38. at 300 K as well as at 10 K.

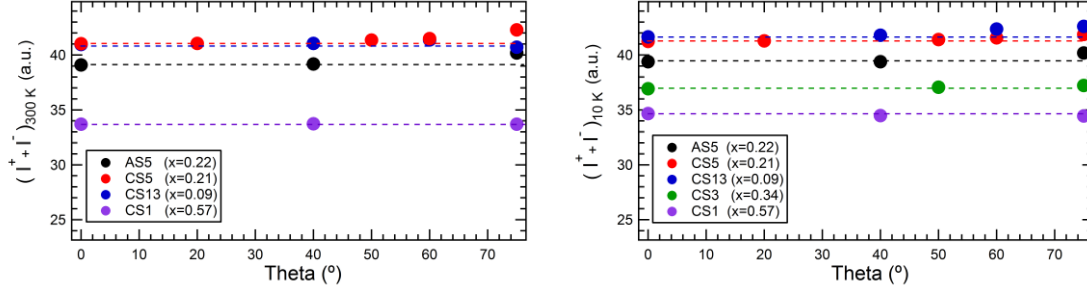


Figure 4.38. Co L edge whiteline values as a function of the photon incidence angle for the studied samples at RT (left) and 10 K (right). Horizontal colored lines depicts the value of the whiteline at normal incidence (0°) to emphasize how it changes with the angle.

At 300 K, the whiteline in the paramagnetic sample (CS1) as well as the almost pure-Co sample (CS13) is totally stable versus theta, as was imposed in the λ_e used in them for correcting the photoabsorption (λ_e used in each sample is displayed in the inset of fig. 4.37). In the CS5 and AS5 samples it slightly increases with theta, as well as in the CS13 at low temperature. These small variations (2.5% maximum) are similar or even smaller than those reported by Sthör in Co thin films sandwiched by Au [12]. Since they are unexpected in polycrystalline TM films, they must be related to 5d Nd – 3d Co hybridization. In Au/Co/Au, 5d-3d hybridization also occurs. Then, we can expect a similar correlation of the Co whiteline anisotropy with the Co orbital moment anisotropy in both systems. In Au/Co/Au (see fig 6. on reference [12]) the whiteline is generally higher in the orientation at which m_{orb} is higher too. As we will see in the following, this is exactly the correlation found in our samples (Co m_{orb} increases versus theta in the cases where here we see that the whiteline does so). This fact is an extra proof for demonstrating that the used λ_e values are very reasonable. It is important to be mentioned that though the whiteline is more sensitive to changes in λ_e , the orbital anisotropy remains over a very wide range of λ_e values, evidencing that it is not an artifact.

In the case of Nd, the number of 4f holes is considered to be always 11 as in an isolated ion. The possible variations of the whiteline with the angle or in among samples are not related to variations in the number of holes, since the charge cloud rotates with the applied field due to the strong spin-orbit coupling, but in the distortions of the 4f orbital played by the cristal electric field. As already explained in section 4.3.5.1., the non-polarized whiteline intensity $\langle I \rangle$ in Nd is estimated as the measurement done in the paramagnetic sample, it is, the one measured in the CS1 sample ($\text{Nd}_{0.57}\text{Co}_{0.43}$) at 300 K. In fig. 4.39. it is seen how its whiteline is also stable versus theta, as expected. In the rest of the samples there is no any general trend nor a systematic variation as a function of the concentration x. The values of the whiteline for the magnetized samples are all of them very close, the variations are probably due to cristal field effects.

Nevertheless, the estimation of the Nd M edge whiteline may have bigger errors than that of the Co L edge since the background in the M edge of Nd has simply been corrected as a constant because the oscillation of the post-edge and the short measured range after the edge does not allow us to make a more precise background correction. Errors in the background correction may affect to the normalization factor and, in the end, to the whiteline. In Co, on the contrary, we can correct the background with a straight line to make the post-edge region equally horizontal in all the spectra. Otherwise, the systematic and reasonable trend found in figure 4.37 would be lost.

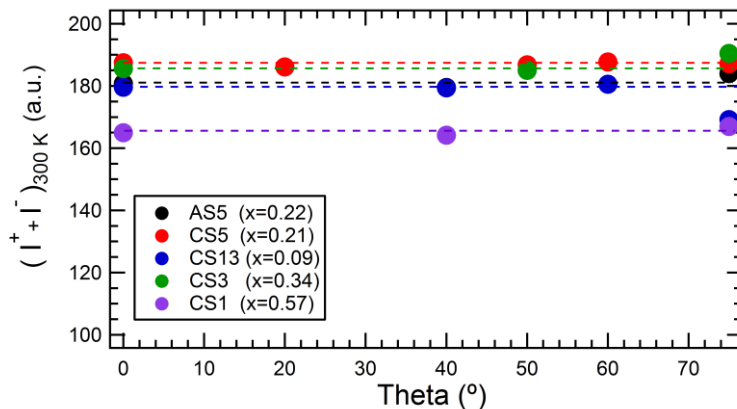


Figure 4.39. Nd M edge whiteline values as a function of the photon incidence angle for the studied samples at RT.

4.9. Orbital and spin angular moments

As explained in previous sections, the spin sum rule cannot be directly applied to the XMCD signal of Nd due to two problems. First, this rule relies on the difference in integrated intensity between the spin-orbit split $M_{4,5}$ edges, but the $4f-3d$ exchange and electrostatic interactions mix intensities between the two edges (jj -mixing). Second, the effective spin calculated with the sum rule has an important contribution of an unknown magnetic dipole operator $\langle T_z \rangle$. To overcome these problems we have assumed an atomic-like behavior of Nd and corrected the jj -mixing using the factors calculated by Teramura et al. for a Nd^{3+} ion [38]. On the other hand, since the ratio between moments with the same z remains constant in the presence of a perturbation which is small compared to the spin-orbit interaction (as the crystal field in lanthanides) [58], we can also use the constant value $C = \langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle = 0.315$ calculated for Nd^{3+} [38]. Using this approximation, the orbital to spin moment ratio is

approximately constant independently on the sample composition (i.e., to changes in the crystal field) and temperature as shown in figure 4.40, and equal to the atomic ratio for the Nd $4f^3$ ground state $4I_{9/2}$ [38,58] inside the error proper of the sum rules (around 10% for the value of the quotient $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$).

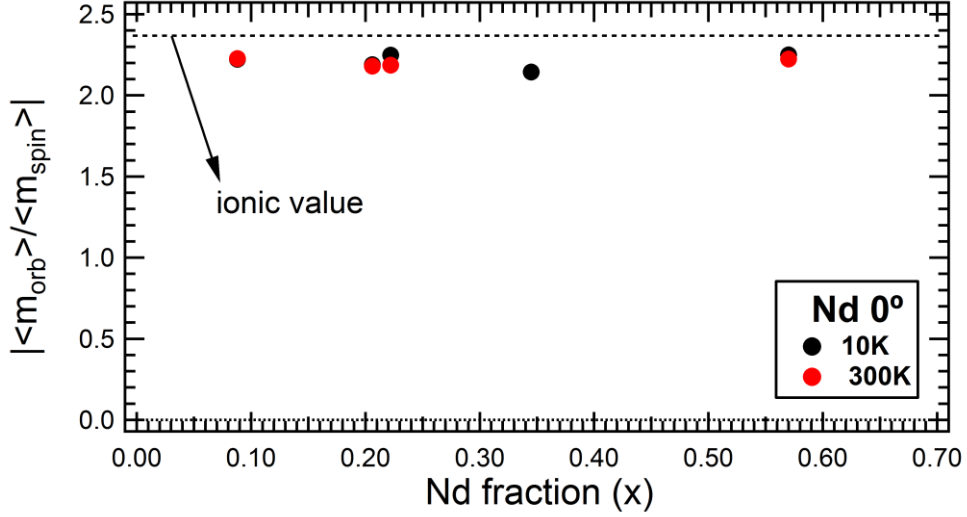


Figure 4.40. Nd-4f orbital to spin moment ratio as a function of the composition (x) for different $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ amorphous alloys measured at $\theta=0^\circ$. Since the Nd-4f shell is less than half-filled, L and S have opposite directions and then, the absolute value of their quotient is plotted.

The constant value of $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ ($\langle m_{orb_z} \rangle = \langle L_z \rangle$, $\langle m_{spin_z} \rangle = 2\langle S_z \rangle$) calculated assuming a Nd atomic-like behavior demonstrates that our initial hypothesis is appropriate.

The orbital to spin moment ratio in Co, however, suffer important modifications when the crystal field changes. In particular, figure 4.41. represents the variation of $\langle m_{orb_{Co}} \rangle / \langle m_{spin_{Co}} \rangle$ with composition. In pure Co, the high symmetry of the characteristic cubic structures leads to electronic wavefunctions that reproduces the symmetry of the crystal potential, where the $m_l = +l'$ and $-l'$ quantum numbers are almost compensated. This is called the *quenching of the orbital moment* and leads to m_{orb}/m_{spin} experimental values as small as 0.099-0.12 in hcp Co [41, 10] or 0.078-0.11 in fcc Co [7], for example. However, when the symmetry around Co is reduced (as for example in surfaces, multilayers or epitaxial and crystalline RE-Co structures) the orbital moment is less quenched and m_{orb}/m_{spin} increases substantially. Some examples are 0.14-0.19 for an isolated Co monolayer on top of a Cu(100) buffer [7], 0.26 in epitaxial $\text{Nd}_{0.19}\text{Co}_{0.81}$ with c axis in plane [10] or 0.23 and 0.13 for the Co_{2c} and Co_{3g} sites respectively in crystalline NdCo_5 [18]. Our results in figure 4.41. agree with the upper limit of the bulk-pure-Co quenching in the Co-rich samples

limit. As Nd content increases, the quotient m_{orb}/m_{spin} increases as well due to the reduction of the symmetry. It is important to mention that the last point on the right of the graph may have an important error since it corresponds to the paramagnetic sample (therefore, not saturated), but it follows the general trend.

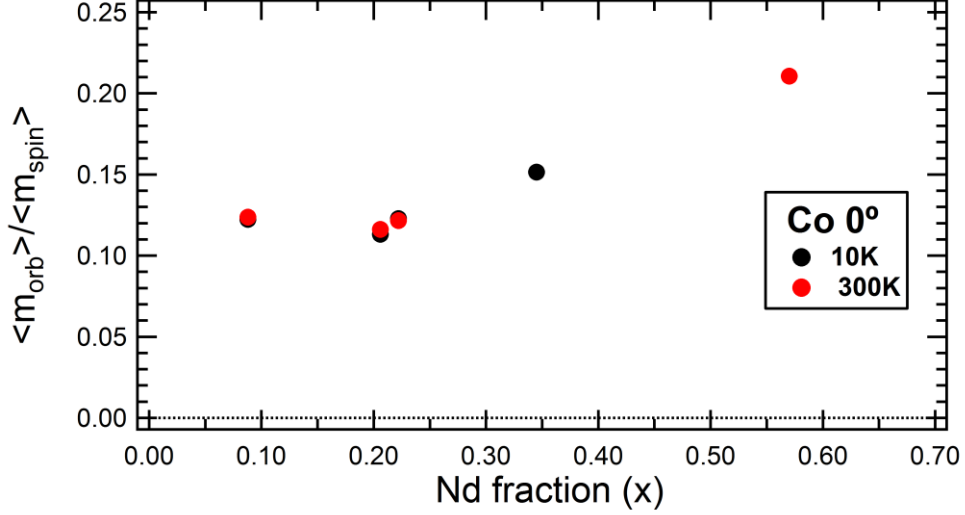


Figure 4.41. Co-3d orbital to spin moment ratio as a function of the composition (x) for different $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ amorphous alloys measured at $\theta=0^\circ$.

The quotients shown in figure 4.41 correspond to the real m_{orb}/m_{spin} quotients, not to m_{orb}/m_{spin}^{eff} (with $m_{spin}^{eff} = m_{spin} + m_T$). As derived in 4.85, the value m_{spin}^{eff} directly calculated by the spin sum rule can be parametrized as

$$m_{spin}^{eff}(\theta) = S_0 \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta. \quad (4.90)$$

The real value of the spin magnetic moment as well as the maximum variation of m_T would correspond to

$$m_s = \frac{S_0 + 2B}{3} \quad (4.91)$$

$$\Delta m_T = m_T^\perp - m_T^\parallel = S_0 - B. \quad (4.92)$$

As shown in figure 4.42., this correction is very small, resulting in a value $|\Delta m_T| \leq 0.06 m_s$ (i.e., the magnetic dipole operator $\langle T_z \rangle$ is smaller than 2% the size of $\langle S_z \rangle$) and satisfying $m_T^\perp \leq m_T^\parallel$ in all the samples.

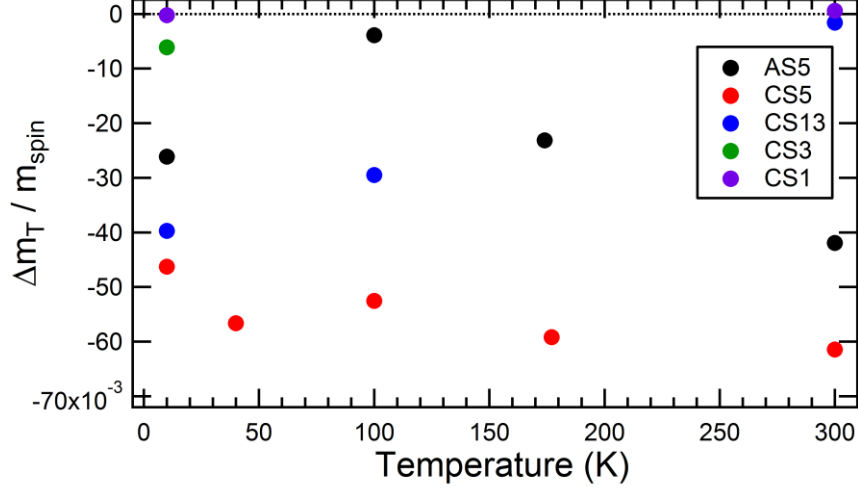


Figure 4.42. Values of the relative Co dipole moment anisotropy $(m_T^\perp - m_T^\parallel)/m_{spin}$ for the studied $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ thin films.

Regarding to m_{orb} , it was found to be anisotropic and always higher in the plane of the sample than perpendicular to it. The anisotropy of m_{orb} is practically imperceptible in the CS3 sample ($\text{Nd}_{0.34}\text{Co}_{0.66}$). This result is displayed in figure 4.43 at 10 K, though the size of m_{orb} as well as its anisotropy was similar for almost all temperatures. These changes are due to different crystal field effects when the Co sublattice is magnetized in different directions, since the orbital magnetic moment of Co is very sensitive to the symmetry of the local environment.

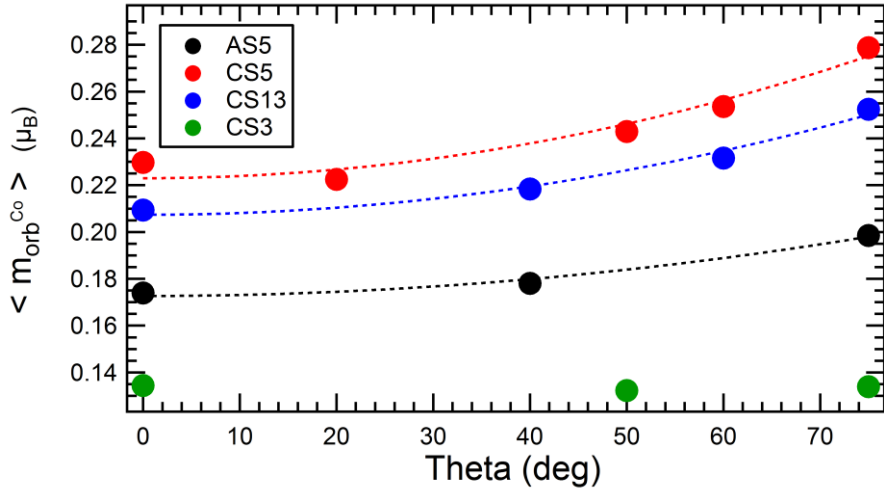


Figure 4.43. Co orbital moment versus orientation at 10 K in the different samples. These trends are similar at all temperatures.

In general it is assumed that the anisotropy of the orbital moment is proportional to the magnetocrystalline anisotropy (MCA) of the Co sublattice

(m_{orb} is higher when saturating in the easy axis). This assumption is based on the simple Bruno's Model [5], which demonstrate that in systems where the spin-orbit interaction can be considered as a perturbation compared the strong crystal field, if the majority spin band is completely filled (as it is the case of hard ferromagnets), then the MCA is proportional to the orbital magnetization. This condition is expected to be fulfilled for the Co-rich range of our alloys, in particular in the CS13 ($\text{Nd}_{0.09}\text{Co}_{0.91}$) and CS5 ($\text{Nd}_{0.21}\text{Co}_{0.79}$) samples, since $N_{\text{holes}}^{\text{Co}}$ in them is almost the same than in pure Co (see fig. 4.37), which indicates that there is little Nd5d-Co3d hybridization and the band is not very distorted if compared to that of pure Co. However, from the sample AS5 on, the reduction on $N_{\text{holes}}^{\text{Co}}$ indicates an increasing in the 3d-5d hybridization that can lead to a lack of proportionality between Δm_{orb} and the MCA of the Co lattice, to the point that $\Delta m_{orb}(\text{CS3}) \approx 0$ when probably the Co MCA is not null (as it will be shown next). This lack in the proportionality between m_{orb} and MCA has been proven to occur in Co/Au interfaces (to the point to be reverted) when 3d-5d hybridization increases due to spin-flip contributions to the MCA as a consequence of the strong spin-orbit coupling at the Au sites [68]. The strong spin-orbit coupling proper of the Nd 5d states may bring about a similar effect.

The enhancement in the Co3d-Nd5d hybridization is also evident by the changes in the shape of the Co XAS. Figure 4.44. shows how as the 3d-5d hybridization increases a broadening of the L_3 and L_2 peaks takes place as well as a shortening of their heights.

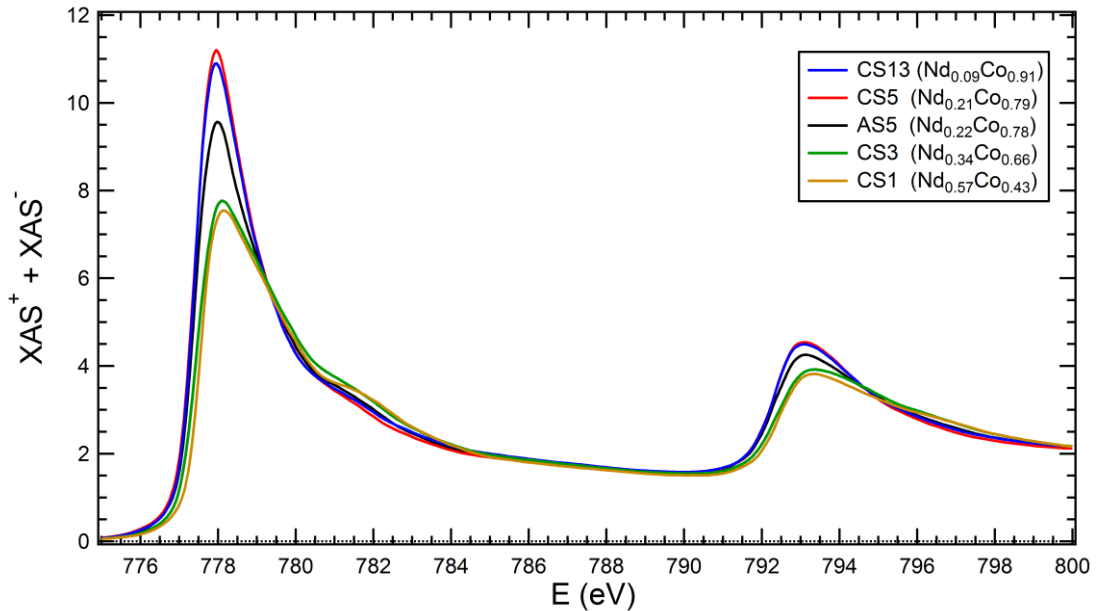


Figure 4.44. Comparison of Co XAS for the different samples at 10 K and 0 K. The effect of 5d-3d hybridization can be noticed by a broadening and shortening of the peaks.

On the other hand, the crystal field at the RE sites is a small perturbation as compared to the strong spin-orbit coupling and the LSJ level splitting preserve its linear combination and therefore the ratios $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle / \langle T_z \rangle$ as deduced from the constancy of $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ (remember fig. 4.40) when the crystal environment suffer probable important changes (when changing composition, for example). However, though not so sensitive to changes in the environment as in Co, the coupling of L and S in Nd 4f shell (i.e., the $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ ratio) is slightly affected by differences in the crystal field. Figure 4.45 shows a systematic reduction in Nd $|\langle m_{orb} \rangle / \langle m_{spin} \rangle|$ as the photon angle variates from 0° (normal to the film plane) to grazing incidence (with the exception of the paramagnetic CS1 sample).

In the case of a RE, we find the variations in the $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ ratio more significant to prove crystal field effects than the simple variation of the orbital moment for several reasons. First, since the ratio does not need the valuation of the unpolarized intensity, the errors committed are noticeably smaller than in the determination of the moments (and it is very important to reduce the errors because the differences are really small, between 4 and 10% as deduced from fig. 4.45., while for Co the variations can be of 25%). But also, because in the case of the RE there is no any simple relationship between the size of the orbital moment and the MCA (the premises of the Bruno model are not satisfied at all), while changes in $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ are a direct proof of how the crystal field perturbrates the spin-orbit coupling eigenstates, i.e., a measurement of the anisotropy of the spin-orbit (SO) energy.

It must be taken into account that in the case of a RE, the MCA is not equal to the SO anisotropy (calculations made in Gd show that only 1% of the SO energy contributes to the MCA [15]), but essentially equal to the crystal-field (CF) energy. However, though an exact proportionality between the SOA and MCA is not expected, we suspect a relationship between the SOA caused by the CFA and the CFA itself. An intuitive and qualitative idea of this effect is to think that the major the reduction on $|\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle|$ in a concrete direction, the more difficult it is for the charge cloud to freely rotate solidary with the spin moment to be oriented in that direction and therefore, the higher the crystal field energy in that configuration (which brings about a quenching of the orbital to spin ratio in an attempt to reduce the total energy). In other words, the important increase in the SO energy caused by reducing the rigid coupling of L and S of Nd in a concrete direction must be compensated by the reduction of another type of energy in this “*de-coupled*” configuration: the CF energy.

Then, as opposed to the Co sublattice, the MCA of the Nd one is so that its crystal field easy axis seems to be always perpendicular to the film plane, never mind the composition or the deposition method (CS or AS).

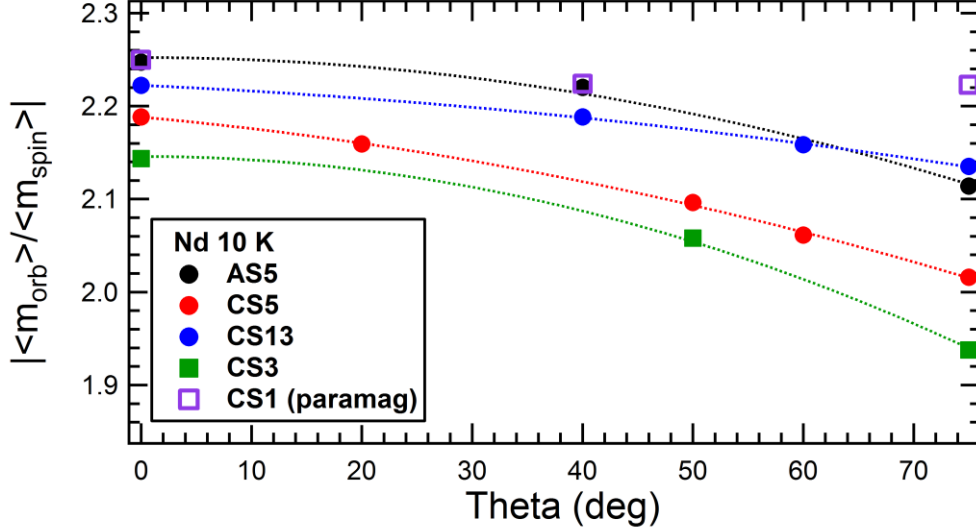


Figure 4.45. Nd orbital to spin moment ratios versus orientation at 10 K in the different samples. Similar trends are found at all temperatures.

Though in principle one can be tempted to think that these variations are due to an anisotropic $\langle T_z \rangle$ (and, in fact, if $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ changes, $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ may variate as well), the anisotropy of $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ in a RE 4f orbital is expected to be smaller than in a Co 3d orbital as a consequence of its strong spin-orbit coupling. Then, if we have found that $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle < 2\%$ in Co, we can guarantee that the orbital to spin moment reduction versus θ in Nd is real.

These results demonstrate that the 4f states are not so localized and rotationally invariant as assumed in the classical model of RE's. Similar findings were reported by G. van der Laan et.al. [55] in EuO, where a weak anisotropy in the XMLD at the Eu M edge was observed. Moreover, our results also evidence the existence of a significant 4f valence band anisotropy whose influence on the magnetic anisotropy is usually underestimated (it is often assumed that the spin-polarization of the conduction band is the only source of the magnetic moment anisotropy [69]).

However, the crystal field at the RE sites is not the only possible anisotropic interaction acting on Nd. Though the exchange interaction is usually described by the isotropic Heisenberg Hamiltonian (neglecting the perturbative anisotropic exchange terms), for ions with strong orbital contribution to their magnetic moments the anisotropic exchange can be important [70, 71]. The presence of anisotropic exchange terms predicts theoretically asymmetric charge clouds in the valence band [72]. This prediction has been experimentally confirmed in different RE-Co systems where anisotropic spin-polarization of the 5d electrons have been found [69, 73]. In that case, an indirect 3d-4f anisotropic exchange interactions could be also taking place.

Figure 4.46. suggest, in fact, this scenario. Though there is very little anisotropy in m_{spin} (between 3 and 8%), there exist always a systematic angular variation (higher in plane spin polarization) for all temperatures and samples.

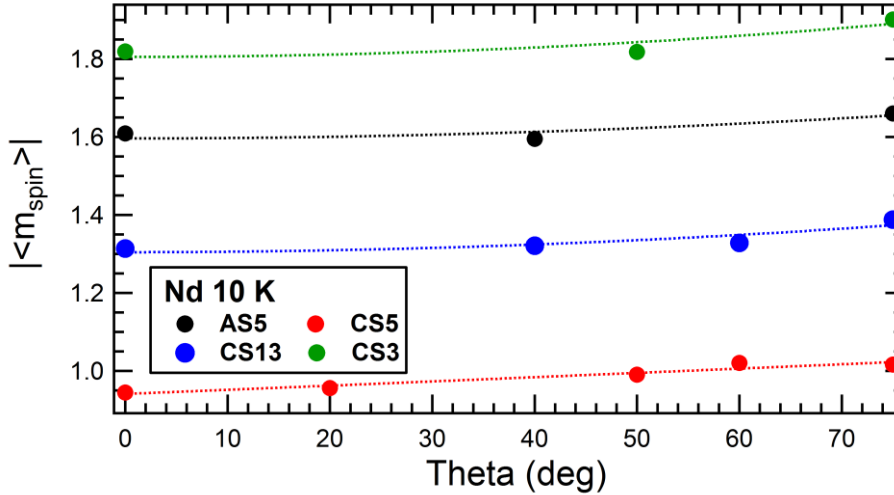


Figure 4.46. Nd spin magnetic moment as a function of the incidence angle for the studied samples at 10 K. Similar trends are found at all temperatures (though an important reduction in the absolute value occurs due to thermal excitations).

This anisotropic exchange, as well as the Co MCA, competes with the Nd 4f MCA. The perpendicular MCA of Nd has then, to overcome the Co in-plane MCA and the anisotropic exchange which also favours the in-plane magnetization (as well as the magnetostatic or *shape* anisotropy) to achieve an overall perpendicular easy axis of the magnetization in the sample. This complicated competition explains why even at 10 K not all the samples have the easy axis perpendicular to their surface in spite of its reduced $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ value in the plane (as well as the total magnetic moment, see fig. 4.48).

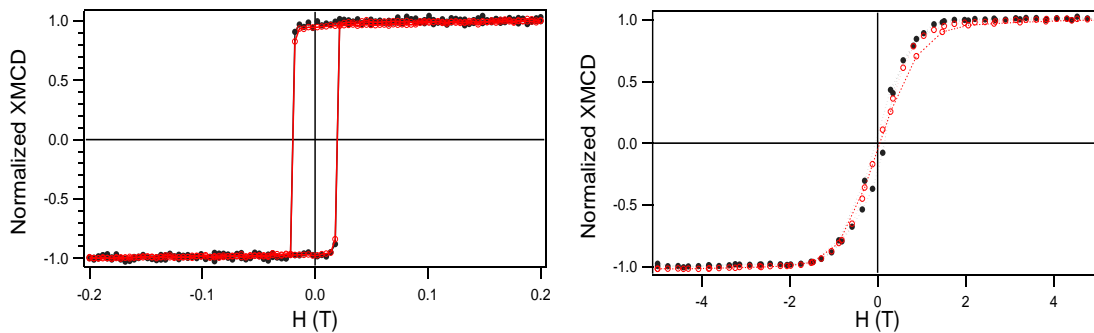


Figure 4.47. XMCD magnetization curves at 10 K and grazing incidence for samples CS5 (left) and AS5 (right). Co XMCD-black, Nd XMCD-red. CS5 presents a typical easy-axis hysteresis curve, while in AS5 the transcritical hysteresis curve evidences the existence of PMA.

The total angular variations of Nd 4f and Co 3d moments ($\langle m_{tot} \rangle = \langle m_{orb} \rangle + \langle m_{spin} \rangle$) are displayed in the next figure. Notice how $\langle m_{tot} \rangle_{Nd}$ diminishes versus θ whereas $\langle m_{tot} \rangle_{Co}$ slightly increases.

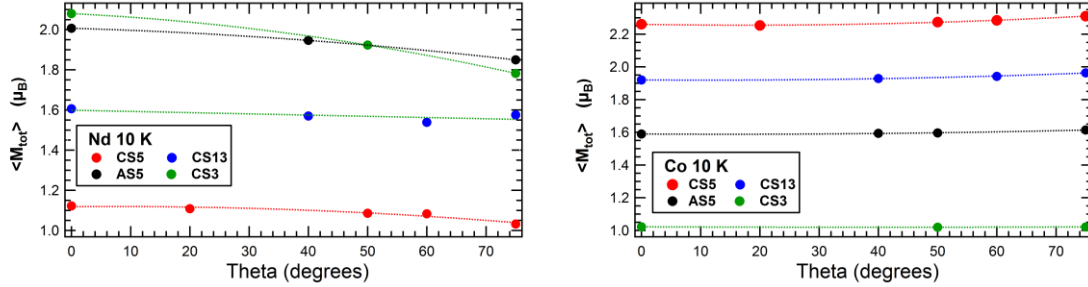


Figure 4.48. Nd (left) and Co (right) magnetic moment anisotropies at 10 K.

Though the anisotropic spin polarization of the conduction bandit has usually been considered as the main or even the only source of magnetic anisotropy at the RE sites (in a rotationally invariant model of the 4f orbitals), our results demonstrate that the Nd 4f magnetic moment is anisotropic, as shown in figure 4.48, with a preferred orientation normal to the film plane. In fact, in the present amorphous Nd_xCo_{1-x} thin films this anisotropy is the only one related to the PMA and not the 5d band polarization (which if related to the measured anisotropic exchange, it would compete with it). This is a key point and it is important to mention that XMCD studies in the Tb L edge of FeTb multilayers with PMA have even led to conclude that the Tb moment is not responsible for the PMA because its $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ evolution as a function of the Tb thickness in the 5d band is contrary to that of the PMA [74].

Regarding the size of the moments, the important variation of $\langle m \rangle_{Nd}$ among samples while $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ is practically constant and close to that of the free Nd^{3+} ion is consistent with the random anisotropy model of RE-TM amorphous alloys [19]. According to this model, the competition between the strong local random crystal field acting on the RE's sites (which tries to align the Nd moment at a particular orientation depending on the local Nd atomic environment) and the Nd-Co exchange interaction (which tries to align the Nd moment parallel to the Co moment and the applied field) causes a non-collinear distribution of the 4f Nd magnetic moment, being randomly distributed all over a cone whose axis is pointing in the applied field direction. In the particular case of Nd-Co alloys (with ferromagnetic exchange) an *asperomagnetic* structure is formed, in which the Co subnetwork is collinear, while the Nd moments are distributed inside a cone of average angle $\theta < \pi/2$ whose axis is pointing in the m_{Co} direction. It can be demonstrated that if the random distribution of the local crystal field axis is anisotropic, the average cone angle θ is anisotropic as

well, being smaller in the direction where there exists a higher density of local easy axis (the details of this calculation are presented on Appendix A). The smaller the projected $\langle \mathbf{m} \rangle_{Nd}$ value, the higher the cone angle. Then, the angular variation of $\langle \mathbf{m} \rangle_{Nd}$ given in fig. 4.48 would indicate that in principle the Nd easy axis is perpendicular to the film (at least, in the absence of anisotropic exchange or more complicated crystal field distortions).

For estimating these cones in our samples we can define the average cone angle as in reference [75] for amorphous TbFe films,

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{\langle M_J^2 \rangle}{\langle M_J^2 \rangle_{max}}} \quad (4.93)$$

and use the known relation between $\langle M_J^2 \rangle$ and $\langle M_J \rangle$ in a pure Zeeman splitting (assuming that the weak crystal field is a mere perturbation that does not change appreciably the LSJ level splitting)

$$\langle M_J^2 \rangle = J(J + 1) + \langle M_J \rangle \coth(1/2\vartheta), \quad (4.94)$$

with $\vartheta = k_B T / \mu_B g_J H$ the parameter which defines the Boltzmann occupation of each Zeeman level at a given T (g_J is the giromagnetic factor and H the applied field). $\langle M_J^2 \rangle_{max}$ is the calculated $\langle M_J^2 \rangle$ for $\langle M_J \rangle = \langle M_J \rangle_{max} = J$. Doing so for the CS5 and AS5 samples at 10 K (whose Nd proyeected moments are in the lowest and highest extremes of the range of $\langle \mathbf{m} \rangle_{Nd}$ measured values, see figure 4.48.) we find that $\theta^\perp = 49.6^\circ$ and $\theta^\parallel = 51^\circ$ for the CS5 sample while $\theta^\perp = 36^\circ$ and $\theta^\parallel = 38^\circ$ for the AS5. These values are comparable to those reported in amorphous Tb_xFe_{1-x} ($\theta = 35^\circ$ for $x=0.183$ and 50° for $x=0.476$). Take into account that in CS5 and AS5 samples $x=0.21$ and $x=0.22$ respectively, which demonstrate the great influence of the deposition method.

An improvement in this calculation can be made by considering the distortive effects of the crystal field through two factors. First, the crystal field has been proven to reduce the magnetic moment of Nd in cystals if compared to that of Nd^{3+} ion ($3.27 \mu_B$) even at 4.2 K¹. Our $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ experimental values, though very close to that of Nd ion, are a bit lower and orientation dependent, what produces a slight lack of collinearity between L and S and therefore a reduced $\langle M_J \rangle_{max}$ value. We can estimate this $\langle M_J \rangle_{max}$ reachable in each sample at each orientation in the following way

$$\langle M_J \rangle_{max} = \left(\frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_z \rangle} + 1 \right) S_{Zmax}, \quad (4.50)$$

¹ Values between 2.3 and 2.82 μ_B have been reported, for instance, in $NdCo_5$ [18,76-79]. One of the most important reductions takes place in the Laves phase $NdCo_2$, where theoretical calculations as well as experimental measurements report $\mu_{Nd} \approx 1.8-2.4 \mu_B$ [16, 17].

where $S_{Z_{max}} = 1.2$ is the spin moment of the free Nd^{3+} ion taken from reference [38], since we can approach the crystal field distortive effects as acting mainly on L .

Second, the distortion played by the crystal field makes that J is only *approximately* a good quantum number, but not *exactly* a good quantum number. This is shown by the lack of exact coincidence of $\langle \mu_j \rangle$ when estimated as $\langle \mu_j \rangle = \langle \mu_l \rangle + \langle \mu_s \rangle = \langle L_z \rangle + 2\langle S_z \rangle$ or $\langle \mu_j \rangle = g_J \langle J_z \rangle \cong g_J (\langle L_z \rangle + \langle S_z \rangle)$. This inequality can be solved by defining an *effective* gyromagnetic factor in this pseudo- J multiplet that slightly differs from the atomic $8/11=0.727$ to make both estimations of $\langle \mu_j \rangle$ coincide:

$$g_J^{eff} = \frac{\langle L_z \rangle + 2\langle S_z \rangle}{\langle L_z \rangle + \langle S_z \rangle}. \quad (4.51)$$

g_J^{eff} ranges from 0.71 to 0.69 in the AS5 sample and from 0.70 to 0.67 in the CS5 sample for different orientations. By including these modifications in 4.94 we get a slightly closer cones of angles around 46° and 32° in the AS5 and CS5 samples respectively.

Regarding to the relation between the magnetic moments of Nd and Co, we find an inverse correlation between the spin magnetic moment of Co and Nd at low temperature, as plotted in figure 4.49. This seems to suggest that the increase in the 5d-3d hybridization enhances the effective 3d-4f exchange interaction (and so, m_{spin}^{Nd}) whereas the 3d-3d exchange is also affected, being reduced.

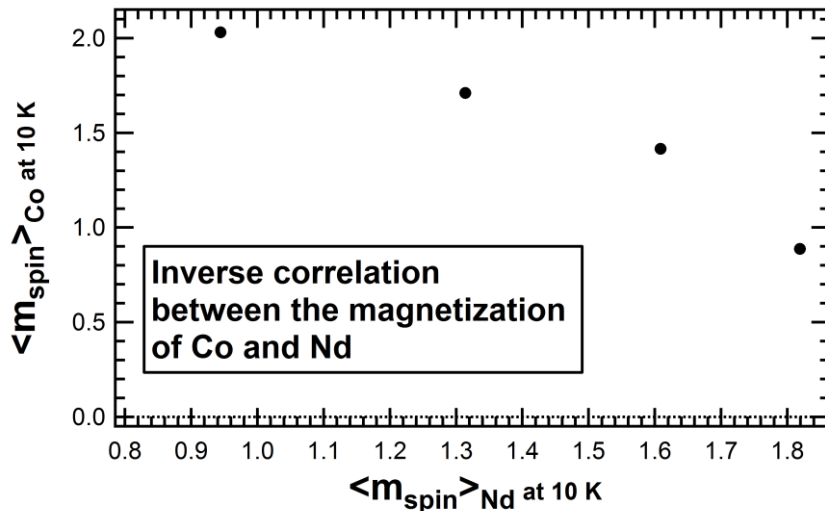


Figure 4.49. Inverse correlation between the spin magnetic moment of Co and Nd at 10 K.

On the other hand, the thermal evolution of the magnetic moments. $\langle m_{tot} \rangle_{Nd}$ as well as $\langle m_{tot} \rangle_{Co}$ versus T curves at 0° are represented in figure 4.50.

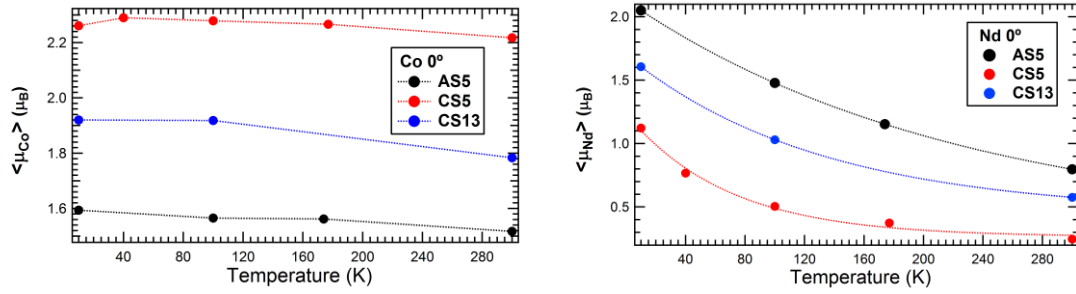


Figure 4.50. Thermal evolution of Co (left) and Nd (right) magnetic moments in the three samples studied at several temperatures. Lines are a guide for the eye.

The most relevant fact in these graphs is the small variation of m_{Co} with temperature, while m_{Nd} experiences a great reduction as a consequence of the thermal excitations, which compete with the 3d-4f exchange (typically an order of magnitude smaller than 3d-3d exchange) and mix different levels in the multiplet. Moreover, m_{Co} suffer an anomalous growth at intermediate temperatures (around 40 K). An important growth in the total magnetization (as well as in the individual magnetic moments of Nd and Co) around 40 K has been reported in the magnetostrictive Laves phase $NdCo_2$ [17]. In an amorphous structure all kinds of environments and coordinations are possible, but a possible hypothesis to explain this fact may be that in the CS5 sample, some environments with the typical coordination of $NdCo_2$ could be favoured.

The evolution of m_{Nd} with T can give us information about the magnitude of the 3d-4f exchange interaction. It can be estimated assuming that the 4f orbitals behaves as the angular momentum of an ion under the presence of an effective mean field. Under this approximation, $m_{fNd}(T)$ should be fit by a Brillouin function [80-82]. The effective field acting at each Nd site is the sum of the applied field, the Nd-Co and Nd-Nd exchange and the electrostatic crystal field. The exchange between Nd atoms is considered negligible compared with the other mentioned interactions [83]. The Nd-Co exchange forces the alignment of the 4f magnetic moment of Nd atoms parallel to the cobalt magnetic moment and the applied magnetic field and can be considered as approximately constant with temperature since there are no significant variations in the cobalt magnetic moment as figure 4.50 shows. On the other hand, the average effect of the random crystal field is to limit the projection of the angular momentum J_z to a value J_0 lower than the highest attainable if the ion were in a dilute gas ($J=4.5$). Therefore, the effect of this field on the Nd moment may be parametrized as a negative effective field and the effective magnetic mean field H_{eff} acting on Nd is the sum of the externally applied magnetic field H_{ext} , the averaged Nd-Co exchange interaction H_{Nd-Co} and the effective crystal field H_{CF}

$$H_{eff} = H_{ext} + H_{Nd-Co} - H_{CF}. \quad (4.52)$$

Under these assumptions, the variation of the magnetic moment of the ion with the temperature is the Brillouin function B_J multiplied by the highest attainable Nd magnetic moment ($M_{Nd}(0) = g_J \mu_B J_0$)

$$M_{Nd}(T) = g_J \mu_B J_0 \cdot B_J(g_J \mu_B J H_{eff} / k_B T) \quad (4.53)$$

On the other hand, the temperature evolution of the effective crystal field at the Nd sites can be parametrized as the typical single-ion magnetization squared dependence usually assumed for the RE ion anisotropy [19, 80, 83]

$$H_{CF} = C \left(\frac{M_{Nd}(T)}{M_{Nd}(0)} \right)^2. \quad (4.54)$$

The result of this fit for the three samples that were measured at different temperatures is displayed in the next figure.

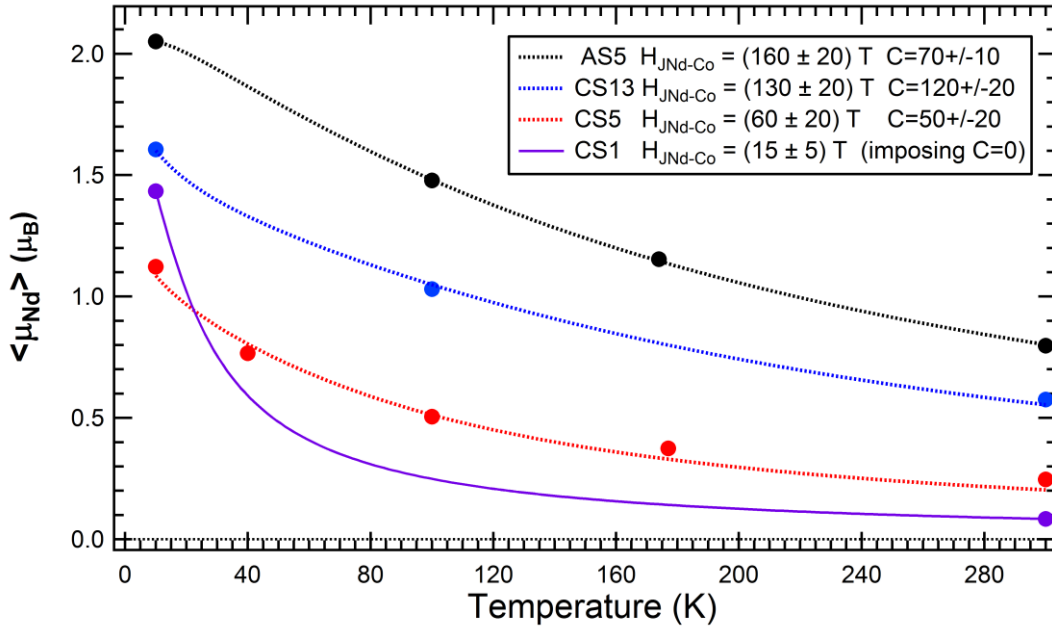


Figure 4.51. Brillouin fits for the Nd 4f magnetic moment measured at 0° as $M_{Nd}(T) = g_J \mu_B J_0 \cdot B_J \left(g_J \mu_B J (H_{ext} + H_{Nd-Co} - C \left(\frac{M_{Nd}(T)}{M_{Nd}(0)} \right)^2) / k_B T \right)$.

The values of H_{Nd-Co} in the AS5 and CS13 samples are of the order of magnitude of other 3d-4f exchange values reported in literature for NdCo

amorphous alloys (150 T in [84], for example), though few times smaller than in Nd-Co crystals (267-336 T [85-87]). Reported values of H_{exch} in NdCo₂ crystals are much more similar to our estimations (100 K \approx 150 T [16]). This can suggest that in our amorphous samples, an important segregation is taking place (this has been also evidenced by EXAFS, see next chapter) and Nd-Co coordination is reduced and more similar to that of NdCo₂. This may also be related with the increase in M_{Co} around 40 K detected in the CS5 sample, as already mentioned. Nd segregation seems to be limited by growing the samples by alternated sputtering and so, the AS5 sample has a much higher Nd-Co exchange than the CS5 of similar composition.

H_{Nd-Co} is specially reduced in the CS5 sample. Variations of this exchange energy seem to be related with the 5d-3d hybridization. As shown in figure 4.44, the Co XAS evidenced that the “amount” of 5d-3d hybridization per Co atom in the CS5 sample was the lowest (in spite of having more proportion of Nd than the CS13 sample). This is also the reason why N_{holes}^{Co} in the CS5 samples is essentially the same than in pure Co. Despite having neglected the Nd-Nd exchange interaction in H_{exch} (which is true in the Co rich regime), the paramagnetic sample CS1 (Nd_{0.57}Co_{0.43}) is essentially dominated by this 4f-4f exchange interaction and so, its H_{exch} is reduce in one order of magnitude if compared to the Co richer sample (CS13) or the AS5 sample (it seems that the alternated-sputtering deposition method increases substantially the 5d-3d hybridization and, therefore, the 3d-4f exchange). These exchange values are (as expected from the small difference between $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ and the ionic ratio) a perturbation compared to the Nd spin-orbit energy, typically of 100 meV, while the exchange fields are at least one order of magnitude smaller (they correspond to energies of $E_{exch}(AS5)=9.26\text{meV}$, $E_{exch}(CS13)=7.52\text{meV}$, $E_{exch}(CS5)=3.43\text{meV}$, $E_{exch}(AS5)=0.87\text{meV}$).

Concerning the crystal field, its strength is comparable to the 3d-4f exchange interactions with which it competes. Notice that its highest value (at 0 K) is between 40% and 90% the value of the Nd-Co exchange energy (the absolute values ranging from 2.89 meV –CS5– to 6.95 meV –CS13–). These values are almost one order of magnitude smaller than those reported in EuO ($V_{\theta^4} = 175$ meV [55]).

Though this is a very simple model and can involve errors in the precise determination of the parameters, the small but appreciable changes in m_{orb}/m_{spin} versus orientation in Nd shows that H_{cf} may in effect be stronger than what it is assumed (a perturbation if compared to the 3d-4f exchange).

The important reduction of the exchange interaction in the CS5 sample in conjunction with a strong relative value of the random crystal field (83% of

H_{exch}) results in a small projected Nd moment (higher randomness in the individual moments distribution) whose consequence is the reduction of the difference in the Nd magnetocrystalline anisotropy energy between perpendicular and in plane magnetization configurations. Notice as well that although H_{CF}^{max}/H_{exch} is higher in the CS5 sample than in the AS5, the absolute value of H_{CF}^{max} results smaller.² In this situation, the Nd PMA is reduced to the point to not to be able to overcome the Co in-plane and the anisotropic exchange energies. Then, even at 10 K the easy axis of the magnetization is in plane.

The previous fits were done at 0°. Figure 4.52. shows how the fits of M_{Nd} at 75° in the CS5 and AS5 samples are compatible with an anisotropic crystal field (H_{CF}^{max} is higher than in the previous fits) with favours the increase of the magnetization in the perpendicular direction and an anisotropic exchange as well that, inversely, favours the in-plane magnetization (H_{exch} is higher now). It has not sense to make a quantitative estimation of these anisotropy energies because there are very little experimental points in the curve and the fitted parameters may involve an error as important as their difference.

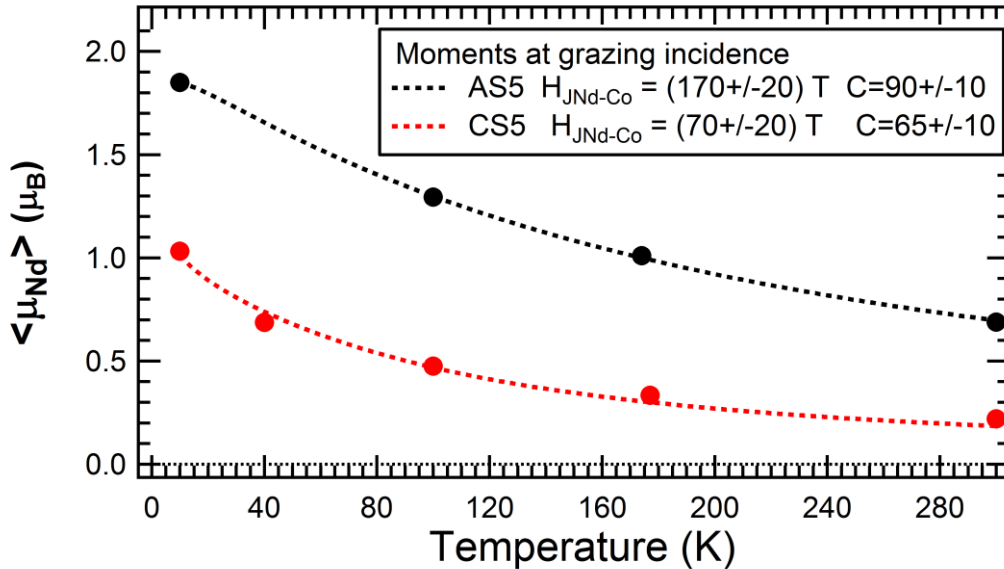


Figure 4.52. Brillouin fits for the Nd 4f magnetic moment measured at 75°. Notice how both H_{Nd-Co} and H_{CF} are higher than in the fits at 0° (fig. 4.51.).

² It should be mentioned that H_{CF} has been parametrized as $H_{CF} = C \left(\frac{M_{Nd}(T)}{M_{Nd}(0)} \right)^2$ to directly obtain its maximum value through the constant C , but the usual dependence is $H_{CF} = C' M_{Nd}^2$. Then, our $C = C' M_{Nd}(0)^2$ is absorbing the effect of the reduction in $M_{Nd}(0)$ due also to the exchange lowering, not only to the crystal field, while C' is purely related to the crystal field itself.

Therefore, the anisotropic crystal field at Nd sites cannot guarantee, by itself, that the sample has an overall PMA. A strong Nd-Co exchange interaction is also needed to coordinate Nd and Co moments parallel enough to produce strong crystal field anisotropy energies able to overcome the rest of anisotropic interactions that favour the in-plane magnetization.

4.10. Conclusions

The general conclusions of this work are presented in Chapter 6, where they are ordered by chapters. In particular, conclusions relative to the present chapter can be found there.

References of Chapter 4

- [1] H. Fu, M. Mansuripur and P. Meystre, PRL 66 (1991) 1086, and references therein.
- [2] R. Cid, G. Rodríguez-Rodríguez, , L.M. Álvarez-Prado, J. Díaz and J.M. Alameda, JMMM Vol. 316 (2007) e446-e449.
- [3] Z. S. Shan et al., Phys. Rev. Lett. 63, 449 (1989).
- [4] Z. S. Shan et al., Phys. Rev. B 42, 10446 (1990).
- [5] P. Bruno, Phys. Rev. B 39, (1989) 865.
- [6] D. Weller et al., PRB 49 (1994) 12888.
- [7] M. Tischer et al, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1602.
- [8] D. Weller et al, PRL 75, (1995) 3752.
- [9] J. Stöhr, J. Electron Spec. and Rel. Phen. 75, (1995) 253.
- [10] D.J. Keavney et al., Phys. Rev. B57 (1998) 5291.
- [11] R. Nakajima et al., PRL 81 (1998) 5229.
- [12] J. Stöhr, JMMM 200 (1999) 470.
- [13] L.M. García et al., PRL 85 (2000) 429.
- [14] G. Moulas et al., PRB 78 (2008) 214424.
- [15] R. Skomski, A. Kashyap and A. Enders, Journal of Applied Physics 109, 07E143 (2011).
- [16] U. Atzmony et al., PRB 14 (1976) 3713.
- [17] Y.G.Xiao et al., Journal of Alloys and Compounds 420 (2006) 29.
- [18] J.M. Alameda et al., Journal de Physique Colloques (C7), 43 (1982), C7-133.
- [19] R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zuckermann. Phys. Rev. Lett., 31:160, 1973.

- [20] M. Faraday, “*Experimental research in electricity: On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of force*”, Philosoph. Trans. Royal Soc. London 136 1 (1846).
- [21] J. Kerr, “*On the rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*”, London, Edinburgh and Dublin Philosoph. Magazine and Journal of Science 3, 321 (1877).
- [22] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B 12, 5016 (1975).
- [23] B. T. Thole, G. van der Laan and G.A.Sawatzky, PRL 19 (1985)
- [24] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Phys. Rev. Lett. 58, 737 (1987).
- [25] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, Phys. Rev. B 42, (1990) 7262.
- [26] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992).
- [27] P. Carra, T. T Thole, M Altarelli and X. Wang, Phys. Rev. Lett. 70, 694 (1993).
- [28] J. Stöhr and H.C. Siegmann, “*Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*”, Ed. Springer (2006).
- [29] M. Altarelli, Phys. Rev. B 47, 597 (1993).
- [30] A. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Rev. B 51, 1282 (1995).
- [31] A.F. Starace, Phys. Rev. B 5 (1972) 1773.
- [32] Andreas Scherz, “*Spin-dependent X-ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*”. Tesis Doctoral (2003).
- [33] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak and J.-M. Esteve, Phys. Rev. B 32 (1985) 5107.
- [34] G. Y. Guo, Phys. Rev. B 57, (1998) 10295.
- [35] R. Wu, D. Wang and A.J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 3581.
- [36] R. Wu and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1994.
- [37] Y. Teramura, A. Tanaka and T. Jo, “Effect of Coulomb Interaction on the X-ray...”, J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 1053.

- [38] Y. Teramura, A. Tanaka, T. T. Thole and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn* 65 (1996) 3056.
- [39] G. van der Laan, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8086.
- [40] G. van der Laan, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 112.
- [41] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* 75, (1995) 152.
- [42] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang, S. P. Cramer, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 3.
- [43] F.M.F. de Groot, M-A.Arrio, P. Sainctavit, C. Cartier, C.T. Chen, *Solid State Comm.* 92 (1994) 991.
- [44] F.M.F. de Groot, M-A.Arrio, P.C.C. Sainctavit, C. Cartier, C.T. Chen, *Physica B* 208-209 (1995) 84.
- [45] M. Pompa, A.M. Flank, P. Lagarde, J.C. Rife, I. Stekhin, M. Nakazawa, H. Ogasawara, A. Kotani, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2267.
- [46] J. Vogel and M. Sacchi, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 3230.
- [47] W. L. O'Brien and B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12672.
- [48] J. Hunter Dunn, D. Arvanitis, N. Mårtensson, M. Tischer, F. May, M. Russo and K. Baberschke, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 1111.
- [49] R. Nakajima, J. Stöhr and Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6421.
- [50] S. Gota, M. Gautier-Soyer and M. Sacchi, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 4187.
- [51] http://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [52] J. B. Goedkoop et al, *Phys. Rev. B* 37, 2086 (1988).
- [53] S. Qiao, A. Kimura, H. Adachi, K. Iori, K. Miyamoto, T. Xie, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Tanaka, T. Muro, S. Imada, and S. Suga, *Phys. Rev B* 70 (2004) 134418.
- [54] Kai Chen et al., *Phys. Rev. B* 91, 024409 (2015)
- [55] G. van der Laan et al., *PRL* 100, 067403 (2008).
- [56] A.J.Achkar et al, *SCIENTIFIC REPORTS* (2011) DOI:10.1038/srep00182
- [57] J. Stöhr and H. König, *Phys. Rev. Lett.* 75, (1995) 3748.

- [58] G. van der Laan and B. T. Thole, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 53.
- [59] Y. Imada, T. Muro, S. Suga, K. Kobayashi, H. Maruyama and H. Yamazaki, *J. Electron Spec. and Rel. Phen.* 78 (1996) 279.
- [60] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, G. Meigs, A. Chaiken, G. A. Prinz and G. H. Ho, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 642.
- [61] B. Scholz, R.A. Brand and W. Keune, *Phys. Rev. B* 50, (1994) 2037.
- [62] Y. Fujiwara, X. Y. Yu, S. Tsunashima. S. Iwata, M. Sakurai and K. Suzuki, *J. Appl. Phys.* 101, (2007) 09D117.
- [63] F. C. Vicentin, S. Turchini, F. Yubero, J. Vogel and M. Sacchi, *J. Electron Spec. and Rel. Phen.* 74 (1995) 187-194. *Electron Spec. and Rel. Phen.* 74 (1995) 187-194.
- [64] K.Fukamichi, T.Goto, Y.Satoh, T.Sakakibara, S.Todo, U.Mizutani and Y.Hoshino, *IEEE Trans. on Mag.* MAG-22 (1986) 555.
- [65] K. Zafar et al., *J. Electron Spec. and Rel. Phen.* 191 (2013) 1-6.
- [66] J. Vogel and M. Sacchi, *J. Electron Spec. and Rel. Phen.* 67 (1994) 181-188.
- [67] H. C. Siegmann, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 8395.
- [68] C. Andersson et al., *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 177207.
- [69] L. Benito, K. Dumesnil and R.C.C. Ward, *Phys. Rev. B* 90, 054407 (2014)
- [70] Peter M. Levy, *Physical Review* 177 (1969) 509.
- [71] Peter M. Levy, *Physical Review* 135 (1964) A155.
- [72] R. J. Elliott and M. F. Thorpe, *J. Appl. Phys.* 39, 802 (1968).
- [73] R. Ballou, J. Deportes and L. Lemaire, *JMMM* 70 (1987) 306-308.
- [74] Katsuyoshi Takano et al., *JMMM* 240 (2002) 565–567.
- [75] Jan Vogel et al., *JMMM* 150 (1995) 293-303.
- [76] H. Pang et al., *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 1345-1350.
- [77] R.L. Streever, *PRB* 16 (1977) 1796-1801.
- [78] M.I. Bartashevich et al., *Solid State Communications* 87 (1993) 1093-1095.
- [79] H. Bartholin et al., *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 1287.

- [80] R.Y. Fang., D.S. Dai, Z.X. Lui, H. Wan, Y. P. Ji, J. Magn. Magn. Mat., 58 (1986) 273–279.
- [81] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics. Edited by Saunders College, Philadelphia, 1976. Pages 655 and 715.
- [82] P. Hansen, S. Klahn, C. Clausen, G. Much, and K. Witter. J. Appl. Phys., 69 (1991) 3194.
- [83] R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey, and A. Gangulee. J. Appl. Phys., 49 (1978) 2885.
- [84] R.J. Radwanski. J. Magn. Magn. Mat., 62 (1986) 120–126.
- [85] K. Hummler and M. Fähnle, PRB 53 (1996), 3272.
- [86] G.I. Miletić and Ž. Blažina, JMMM 321 (2009) 3888 and references therein.
- [87] M.I. Bartashevich, T. Goto and M. Yamaguchi, JMMM 111 (1992) 83.
- [88] <http://ischuller.ucsd.edu/Suprex/FORTRANManual.pdf>

Capítulo 5

Aleaciones amorfas y multicapas de $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$: estudio magnético y estructural

Este capítulo se dedicará al estudio de las propiedades magnéticas, mediante magnetometría VSM, de una serie de láminas amorfas continuas (crecidas por co-sputtering, que serán denominadas en lo que sigue como CS) y láminas moduladas en composición o pseudo-multicapas (crecidas por sputtering alterno, a las que nos referiremos como AS). Todas ellas exhiben una importante anisotropía magnética perpendicular (PMA) a pesar de su estado amorfo, cuyo estudio y caracterización es el objetivo prioritario del capítulo.

Los valores de las constantes de anisotropía de las láminas se determinarán a partir de las curvas de imanación mediante ajustes micromagnéticos que tengan en cuenta la evolución de los dominios de banda característicos de este tipo de láminas con PMA. A partir de ello se propone una justificación de los resultados mediante un modelo de subredes (Co y Nd) magnéticamente acopladas pero con anisotropías competitivas. Este modelo puede ser extendido a otros tipos de láminas que presenten anisotropía perpendicular.

Tanto la evolución de las constantes de anisotropía como de la imanación de saturación de las muestras con la temperatura revela información importante acerca de parámetros intrínsecos de las mismas tales como la interacción de canje entre las subredes y es útil de cara a obtener pistas sobre el origen de la PMA.

Por otra parte, aunque las láminas estudiadas no presentan orden de largo alcance, se indaga en la búsqueda de un posible orden de corto alcance que pueda estar relacionado con su anisotropía magnética global. Para ello se realizó un estudio de EXAFS tanto en el borde de absorción K del Co como el L del Nd con el objeto de determinar el posible orden local de ambos especímenes en las láminas y su evolución con la temperatura.

La razón de estudiar tanto láminas CS como AS reside en el hecho de que se han realizado estudios sobre la anisotropía perpendicular en multicapas del tipo TR-MT que muestran que la intercara juega un papel fundamental en el aumento de la anisotropía [1, 2]. Por ello, en las láminas AS se ha tratado de maximizar el efecto de la intercara creando para ello una especie de multicapas donde el espesor de cada capa está en torno a un átomo.

5.1. Fabricación de láminas continuas (CS) y moduladas en composición (AS)

Las láminas fueron depositadas por pulverización catódica o *sputtering* sobre sustratos de cuarzo fundido con una presión de Ar en la cámara de 3 mTorr y una presión base de $1 \cdot 10^{-8}$ mTorr. El flujo de los magnetrones de Co y Nd se calibró in situ mediante una balanza de cuarzo, cuyas orientaciones respecto a la normal al sustrato eran de 0° y 30° respectivamente. La deposición se hizo usando dos métodos distintos: co-sputtering de Co y Nd (láminas CS) y sputtering alterno (láminas AS). En este último caso se depositó Co y Nd sucesivamente, esperando una modulación en la composición de la lámina tal y como la que se da en una multicapa de no existir efectos de interdifusión.

Estas láminas AS consisten en bicapas Nd/Co en las que el espesor pretendido de cada monocapa de Nd es siempre el mismo (2.88 Å, en torno a 0.9 capas atómicas) y el de la de Co se ajusta para conseguir la concentración nominal correspondiente en cada caso. Dichos espesores fueron de 3.2 Å (aproximadamente 1.3 capas atómicas) para NdCo_{3.6} (AS36 en lo sucesivo) y 4 Å (1.65 capas atómicas) para NdCo_{4.6} (AS46 en adelante). Las tasas de depósito de Co fueron 1.06 Å/s y 1.35 Å/s respectivamente, mientras que la del Nd fue de 0.96 Å/s en todas las muestras. El número total de bicapas se adecuó al requerido para completar un espesor total de 100 nm, es decir, en torno a unas 150 bicapas.

Las láminas CS fueron depositadas usando las mismas potencias en los blancos de Nd y Co que en sus homólogas AS, con el objeto de que tuvieran la misma composición que aquéllas. Sus tasas de crecimiento serían la suma de las del Co y el Nd empleadas en las AS, es decir, en torno a unos 2 Å/s. De igual manera, el espesor de las láminas CS se pretendió también que fuera de 100 nm.

En todos los casos se depositó por último una capa protectora de unos 3 nm de Al en la superficie de la lámina con el objeto de evitar su oxidación. Las concentraciones de Nd y Co se eligieron de modo que estuvieran dentro del rango en el que se espera una mayor PMA [3, 8]. La razón por la que se fabricaron láminas moduladas en composición es que existen indicios de que la PMA en aleaciones amorfas RE-TM se produce fundamentalmente en la intercara [1, 2, 4, 5], de modo que en éstas se ha intentado maximizar el efecto de la intercara.

En la siguiente tabla se detallan los parámetros de crecimiento de las láminas. Además de las dos láminas CS y sus análogas AS (series 36 y 46) se incluye una lámina CS extra que pertenece a otra serie de láminas que también fue objeto de un análisis magnético similar al resto, aunque más detallado (aumentando el número de temperaturas de medida) para completar el estudio. Ésta se midió posteriormente en otro magnetómetro para compararla con la AS46, que resultó ser más rica en Co de lo que se pretendía y así, la composición de la CS5 es más próxima a la composición real de la AS46 de lo que lo es la CS46 (ver tabla 5.2.).

Muestra	τ_{Co} (Å/s)	τ_{Nd} (Å/s)	Espesor monocapa de Co (Å)	Espesor monocapa de Nd (Å)	Espesor total de la lámina de NdCo (Å)	Espesor de Al (Å)
AS36 (Ndco _{3.6})	1.06	0.96	3.2	2.88	1000	30
CS36 (Ndco _{3.6})	1.06	0.96			1000	30
AS46 (Ndco _{4.6})	1.35	0.96	4	2.88	1000	30
CS46 (Ndco _{4.6})	1.35	0.96			1000	30
CS5 (Ndco ₅)	2.01	1.30			1000	40

Tabla 5.1. Parámetros de fabricación de las láminas de NdCo_x. Tanto las composiciones como los espesores son los nominales (según la calibración hecha en la balanza de cuarzo), que en algunos casos diferían de los reales, como veremos en el apartado de caracterización.

Finalmente, se cortó un pequeño trozo del centro de cada una de las láminas para garantizar la mayor homogeneidad en la concentración y éste fue el que utilizó para hacer las medidas magnéticas.

5.2. Caracterización de las láminas

La verdadera composición de las porciones utilizadas en las medidas magnéticas se determinó mediante análisis por microsonda electrónica. Se midieron varios puntos en cada muestra para obtener el valor medio. En algunos casos existe cierta discrepancia entre las verdaderas concentraciones y las calibradas con la balanza de cuarzo (son ligeramente más ricas en Co de lo esperado), como se puede observar en la tabla 5.2.

La determinación del espesor de las láminas se llevó a cabo mediante reflectividad de rayos-X. Como puede observarse en la figura 5.1., las curvas de reflectividad de las muestras AS no presentan evidencias de estructura multicapa. Por tanto, en ellas existe una cierta modulación de la composición, pero no una verdadera estructura de multicapa con una intercara bien definida.

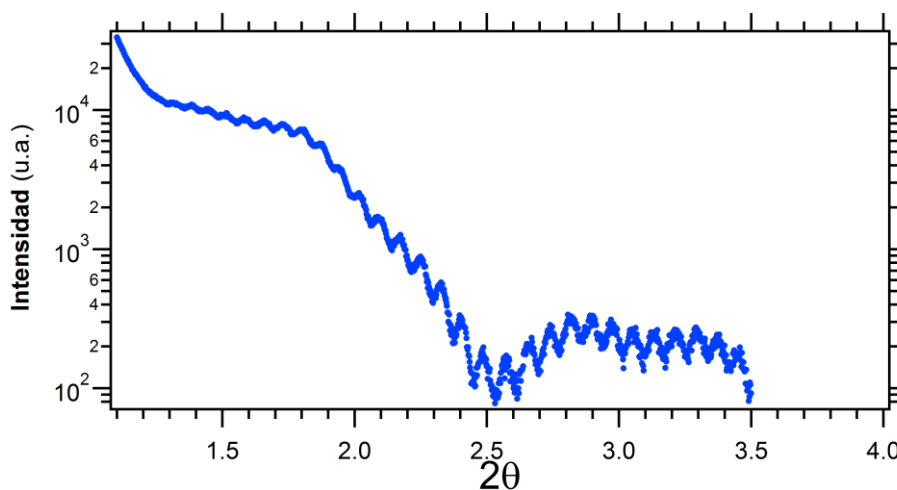


Figura 5.1. Ejemplo de curva de reflectividad de Rayos-X para una de las muestras.

Los espesores resultantes del mejor ajuste de $\text{sen}^2(\theta_i)$ vs n_i^2 en los mínimos se muestran en la tabla 5.3. Al resultado del ajuste se le ha restado en cada caso el espesor que se estima para la capa protectora de Al, que también

tendrá cierta interdifusión con la lámina de NdCo. Los errores se estimaron como la diferencia entre el espesor resultante del mejor ajuste y el de los más cercanos con n_i inmediatamente por encima y por debajo. Podemos comprobar que los espesores se ajustan bastante bien a los nominales, difiriendo como máximo un 10%.

Muestra	Composición nominal	Composición real	Espesor de NdCo (nm)	Superficie de la lámina (mm ²)
AS36	NdCo _{3,6}	NdCo _{3,64} = Nd _{0,22} Co _{0,78}	105 ± 3	16.7 ± 0.1
CS36	NdCo _{3,6}	NdCo _{4,02} = Nd _{0,20} Co _{0,80}	111 ± 4	9.2 ± 0.1
AS46	NdCo _{4,6}	NdCo _{5,08} = Nd _{0,165} Co _{0,835}	108 ± 3	13.3 ± 0.1
CS46	NdCo _{4,6}	NdCo _{4,63} = Nd _{0,18} Co _{0,82}	110 ± 3	11.7 ± 0.1
CS5	NdCo ₅	NdCo _{5,22} = Nd _{0,16} Co _{0,84}	100 ± 2	4.91 ± 0.04

Tabla 5.2. Composición y espesores de las láminas de Nd_xCo_{1-x}. Notar el intervalo tan estrecho en el que se varían las composiciones (x entre 0.16 y 0.22).

Por otra parte, al igual que en las otras series de láminas presentadas en capítulos previos, el estado amorfo de esta serie fue confirmado por difracción de rayos-X.

Con objeto de dar la imanación de las muestras por unidad de volumen, también es necesario determinar la superficie de éstas, además de su espesor. La superficie se midió mediante microscopía confocal con digitalización posterior de la imagen. Los valores resultantes de las superficies pueden encontrarse asimismo en la tabla 5.2.

5.3. Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas de las muestras se realizaron mediante magnetometría VSM en el intervalo de temperaturas comprendido entre 10 y 300 K aplicando campos magnéticos hasta 6 T. El magnetómetro nos permite realizar medidas de la imanación aplicando campos magnéticos tanto en el plano de la muestra como perpendiculares al mismo.

Un ejemplo de isotermas de imanación en ambos casos se presenta en la figura 5.2. para la muestra CS36. Las acusadas pendientes negativas a campos altos se deben a la contribución diamagnética del sustrato de cuarzo. Por ello, en la parte inferior de la figura (y también en lo que sigue) se presenta la señal limpia de la muestra a la que se le ha corregido dicha contribución. Para ello se ajustaron ambos tramos en pendiente a sendas rectas y se tomó como señal diamagnética la recta que pasa por el origen y tiene la pendiente promedio de ambas.

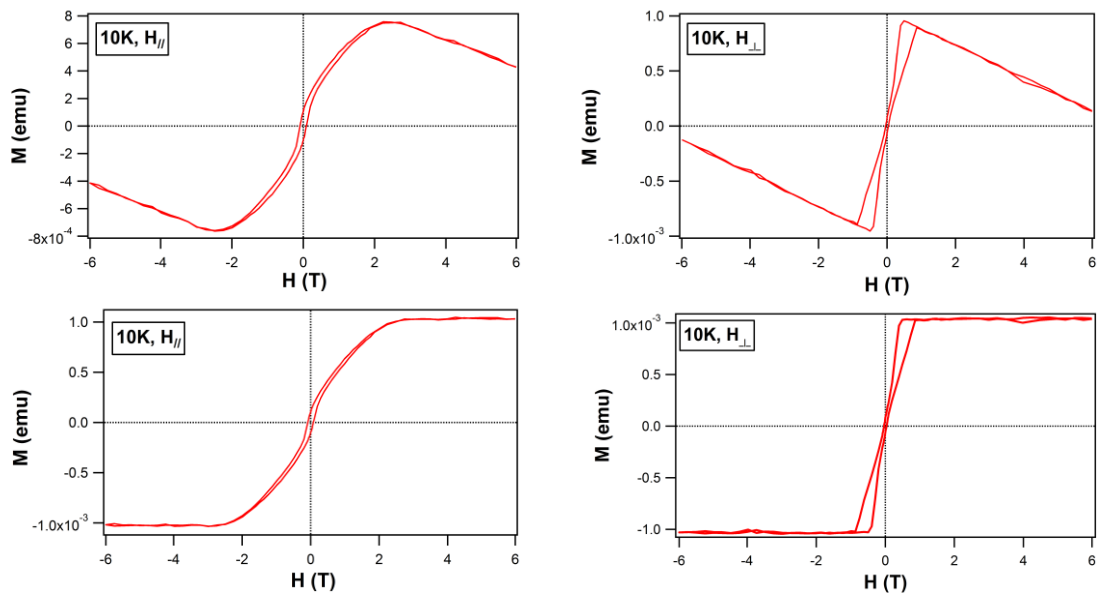


Figura 5.2. Ciclos de histéresis de la lámina CS36 a 10 K con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la lámina (izquierda) y perpendicular a éste (derecha). Arriba se muestran los ciclos medidos tal cual (que incluyen lámina más sustrato), abajo la componente aislada de la lámina.

5.3.1. Procesos de imanación con campo aplicado en el plano (H_{\parallel})

Como ya se comentó en el capítulo 3, en las láminas delgadas con anisotropía magnética perpendicular (PMA) la energía de anisotropía perpendicular compite con la energía magnetostática (que favorecería una imanación de la muestra a lo largo del plano) y hace que a partir de un determinado espesor aparezcan estructuras de dominios de banda o *stripe domains*. En ellos la imanación tiene una componente local perpendicular al plano que va apuntando alternativamente arriba y abajo. Dicha estructura disminuye de manera acusada el término magnetostático en el hamiltoniano y

permite que la imanación tenga una componente local perpendicular a la lámina acusada cuando el espesor de la lámina supera notablemente el espesor crítico. Dicha componente crece conforme aumenta el factor $Q = K_N/2\pi M_S^2$. Debido a este serpenteo de la imanación, los ciclos de histéresis cuando el campo aplicado está contenido en el plano de la lámina tienen una forma peculiar y se denominan *ciclos transcíticos*.

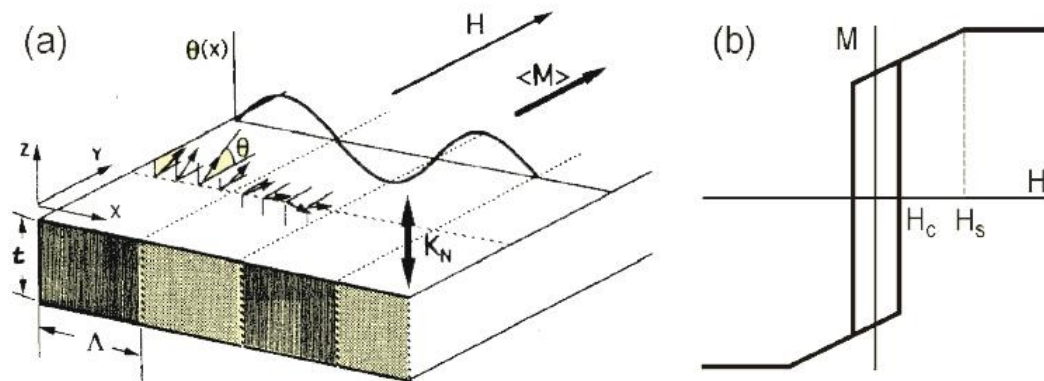


Figura 5.3. Ciclos transcíticos (b) correspondientes a la aplicación de campo magnético en el plano de una lámina con anisotropía magnética perpendicular (K_N). Hasta llegar a la saturación, la muestra se parte en una serie de *dominios de banda* como se esquematiza en (a), donde hay una componente local de M que sale del plano, apuntando alternativamente arriba y abajo.

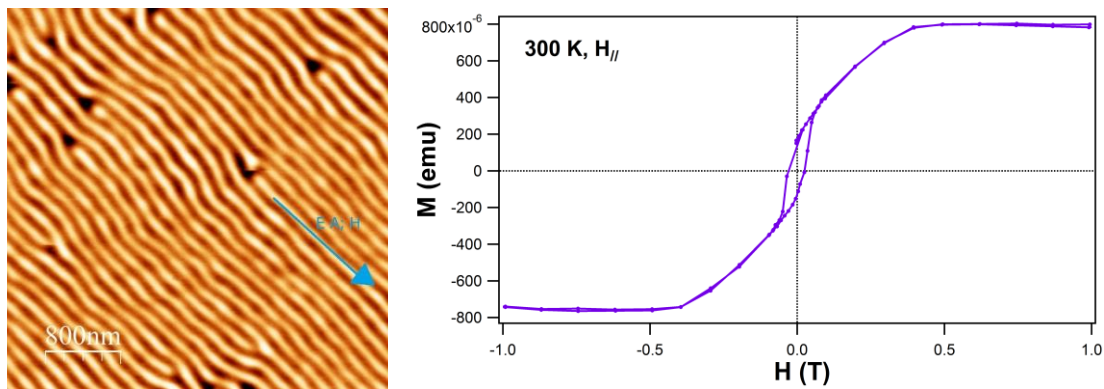


Figura 5.4. Izquierda: imagen de los dominios de banda mediante MFM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) en remanencia, el contraste claro-oscuro se debe al campo de fugas. En azul se muestra la dirección del campo magnético aplicado (que coincide con la del eje fácil del plano). Derecha: ciclo de histéresis con campo aplicado en el plano de la muestra (zoom hasta 1 T, en realidad se midieron hasta 6 T). Ambos corresponden a temperatura ambiente.

En figura 5.4. se puede observar cómo cuando el campo se aplica en el plano, los ciclos que se obtienen son los denominados *ciclos transcíticos*, que en toda la serie de muestras analizadas tienen una remanencia reducida $m_r =$

M_r/M_s muy baja y son característicos de la evolución de los dominios de banda o *stripes* con el campo aplicado. A diferencia del ciclo típico mostrado en la figura 5.3(b), estos ciclos muestran una apreciable curvatura (tanto mayor cuanto menor es la temperatura).

5.3.2. Influencia de la anisotropía en el plano de la lámina

Debido a la incidencia oblicua del haz de depósito, las láminas presentan una anisotropía uniáxica en el plano, cuyo eje de fácil imanación es perpendicular al plano de depósito como ya se mencionó en el capítulo 3. Esta anisotropía se manifiesta en espesores menores, como aquellos que se estudiaron en detalle en dicho capítulo. Sin embargo, en este rango de espesores (100nm) muy por encima del espesor crítico la anisotropía rotacional asociada a las bandas es considerablemente mayor, con lo que la muestra es prácticamente isotrópica en el plano. Esta isotropía queda patente en la figura 5.5., donde se observa cómo los ciclos con campo aplicado en el plano según la dirección del eje fácil planar y según la dirección del eje difícil planar prácticamente se superponen.

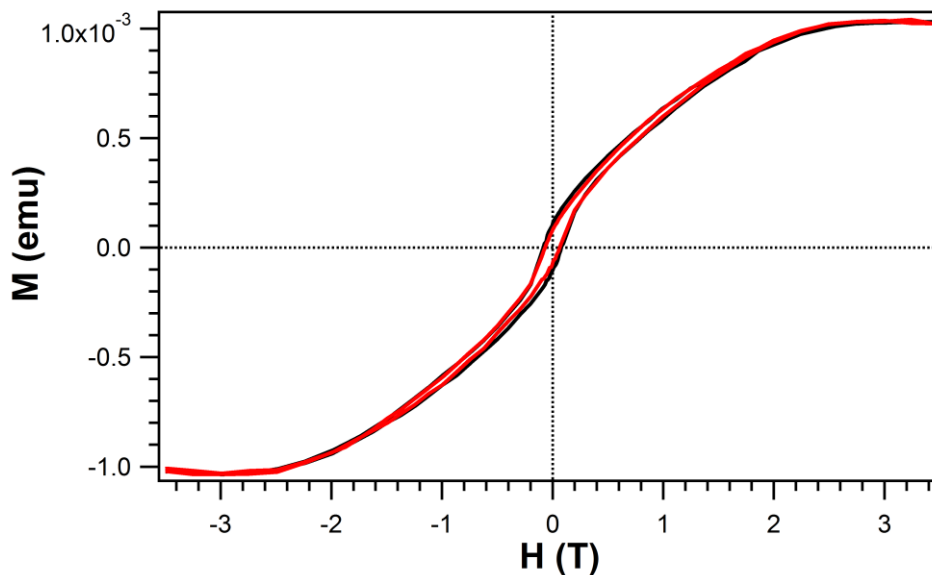


Figura 5.5. Ciclos de histéresis de la lámina CS36 a 10 K con el campo magnético aplicado a lo largo del plano según la dirección del eje fácil del plano (negro) y del eje difícil del plano (rojo). Notar que se trata de un zoom para aumentar la resolución en la región central, pero los ciclos se midieron hasta 6 T.

5.3.3. Procesos de imanación con campo aplicado perpendicular al plano (H_{\perp})

Los ciclos con el campo aplicado perpendicularmente a la lámina corresponden a procesos de nucleación de dominios burbuja o *bubbles* y evolución a dominios de tipo stripes aislados y/o dominios tipo laberinto conforme el campo aplicado decrece desde la saturación hasta la remanencia. Tanto la presencia de *stripes* como la formación de *bubbles* son rasgos característicos de las láminas con anisotropía perpendicular. Más adelante se hablará sobre ello en más profundidad.

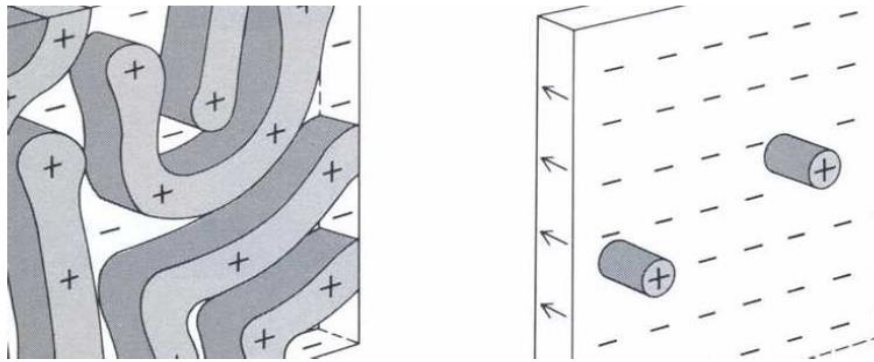


Figura 5.6. Izquierda: dominios tipo laberinto ($H = 0$), donde las bandas en que la imanación apunta arriba y abajo se curvan en todas las direcciones. Derecha: dominios tipo burbuja, donde bajo la aplicación de un fuerte campo perpendicular la imanación apunta en la dirección opuesta al campo dentro de una matriz saturada en la dirección del campo aplicado.

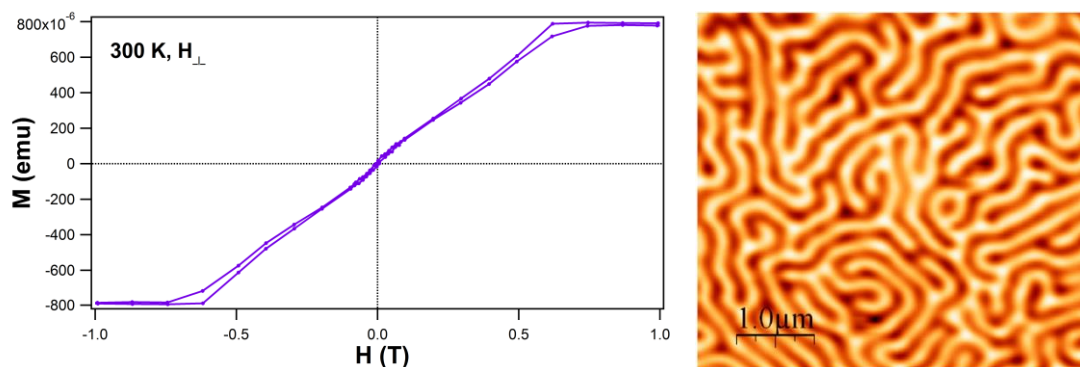


Figura 5.7. Izquierda: ciclo de histéresis con campo perpendicular a la lámina (recorte de la región hasta 1 T) de la lámina CS36 a temperatura ambiente. Derecha: dominios de tipo laberinto medidos por MFM en remanencia con una distribución de orientaciones al azar en el plano de la lámina.

En la siguiente figura se esquematizan los procesos que dan lugar a la peculiar forma de estos ciclos, dibujando la estructura de dominios presente en diferentes zonas del ciclo de histéresis.

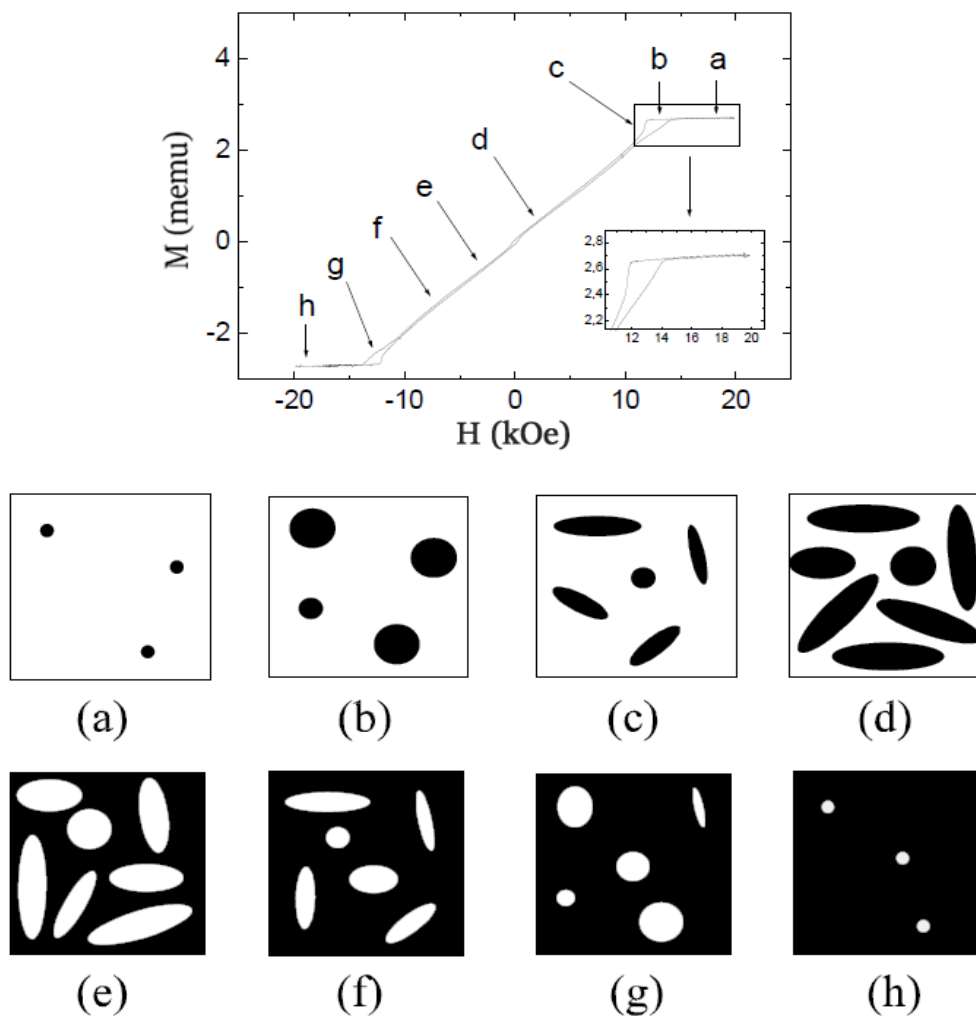


Figura 5.8. Ciclo de imanación típico de las láminas con PMA para espesores superiores al espesor crítico con el campo aplicado perpendicularmente a su superficie. Debajo se esquematiza el tipo de estructura de dominios para diferentes valores del campo aplicado. Tomado de la referencia [6].

5.3.4. Determinación de la imanación de saturación (M_s), campos de saturación (H_s) y campo de nucleación (H_n)

A partir de los ciclos de histéresis de las muestras se han obtenido los valores de los campos de saturación (H_s) y en el caso de las medidas

perpendiculares a la lámina también los campos de nucleación de *bubbles* (H_n), la imanación de saturación (M_s), remanencia reducida (m_r) y campo coercitivo (H_c).

Como se observa en la figura 5.9., la imanación de saturación se obtiene mediante la extrapolación hasta campo nulo de la curva de imanación a campos altos, en la región donde el ciclo ya tiene un comportamiento prácticamente horizontal. Los errores que asignemos a M_s vendrán del error asociado al promedio de las extrapolaciones en la parte positiva y negativa del ciclo.

Para un ciclo transcrítico típico, como el que se muestra en la figura 5.3.(b), el campo de saturación se determinaría por el corte de la recta que parte de la remanencia con la recta de la imanación de saturación. No obstante, aunque en teoría el tramo que va desde remanencia a saturación en un ciclo transcrítico se supone recto, comprobamos que los ciclos con campo en el plano de estas láminas de NdCo tienen una cierta curvatura. Dicha curvatura aumenta con la anisotropía perpendicular de las láminas, de modo que aunque a altas temperaturas no sea tan crítica (ver figura 5.9), a bajas temperaturas (mayor K_N) es muy acusada y en absoluto se puede aproximar dicho tramo a una recta (ver figura 5.10). Tomaremos, pues, H_s , en el punto anguloso en el cual la imanación abandona el tramo recto de la saturación.

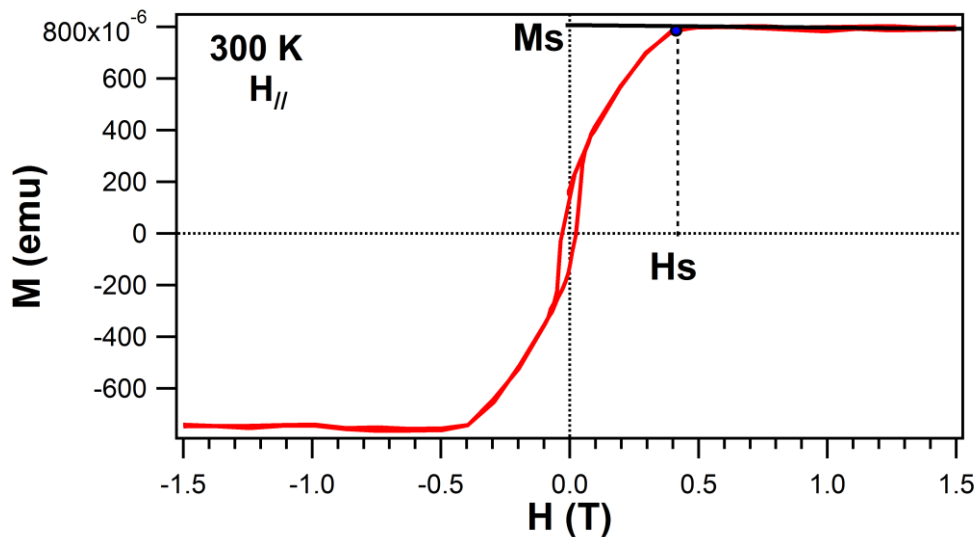


Figura 5.9. Ciclo de histéresis de la lámina CS36 a 300 K con el campo magnético aplicado a lo largo del plano. Se trata de un zoom en la región hasta 1.5 T (se midió el ciclo hasta 6 T). La rama que va desde remanencia a saturación no es recta sino que tiene una cierta curvatura, pero a esta temperatura no es muy acusada.

Como se aprecia en la figura 5.10., al bajar la temperatura la curvatura de la rama que hay entre remanencia y saturación se va haciendo más y más importante. Además, conforme decrece la temperatura la histéresis deja de afectar sólo al lóbulo central y comienza a haber también cierta histéresis en las ramas curvas que van hacia (vienen de) la saturación, hasta el punto de extenderse a bajas temperaturas hasta casi la propia saturación. En tales circunstancias no hay un punto anguloso tan claro como a bajas temperaturas, pero H_s debe estar comprendido en el pequeño intervalo que hay entre el punto en el que termina la histéresis y aquél que ya pertenece a la recta de extrapolación de M_s . Tomaremos H_s en el punto a partir del cual parece abandonarse la recta de la extrapolación de la imanación de saturación.

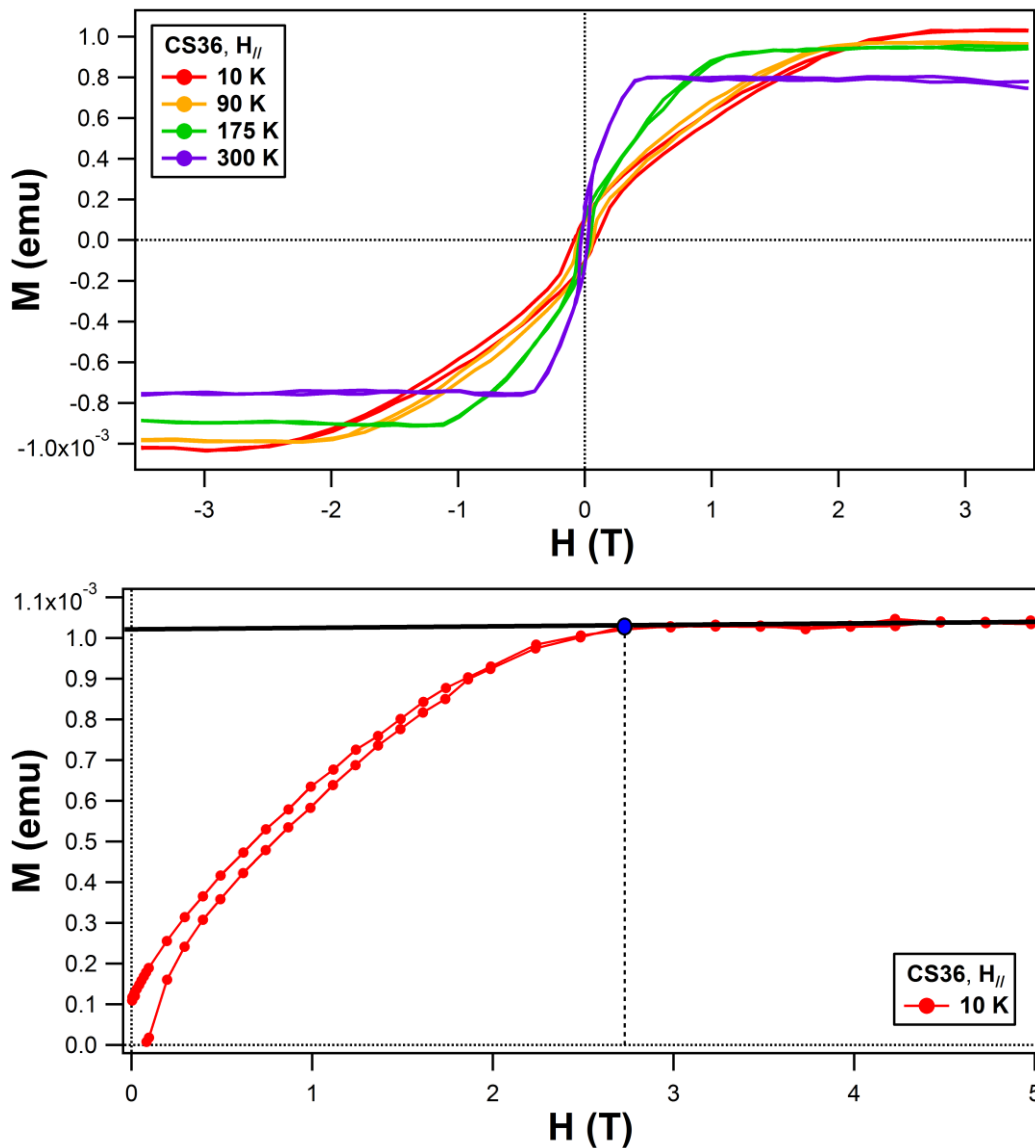


Figura 5.10. Arriba: ciclos de histéresis de la lámina CS36 a diferentes temperaturas con el campo magnético aplicado a lo largo del plano (zoom hasta 3.5 T de los ciclos medido hasta 6

T). Los ciclos presentan una acusada curvatura entre campo nulo y saturación que aumenta al bajar la temperatura. Abajo: zoom del primer cuadrante del ciclo a 10 K, donde la curvatura es mayor. El punto azul representan el H_s .

En cuanto a las medidas con campos perpendiculares al plano de la lámina, la determinación del campo de saturación H_s (así como del de nucleación H_n) se esquematiza en la figura 5.11. Estos ciclos no presentan la curvatura de los anteriores y las rectas cuyas intersecciones dan lugar a los campos H_s y H_n se ajustan muy bien al tramo en cuestión del ciclo experimental.

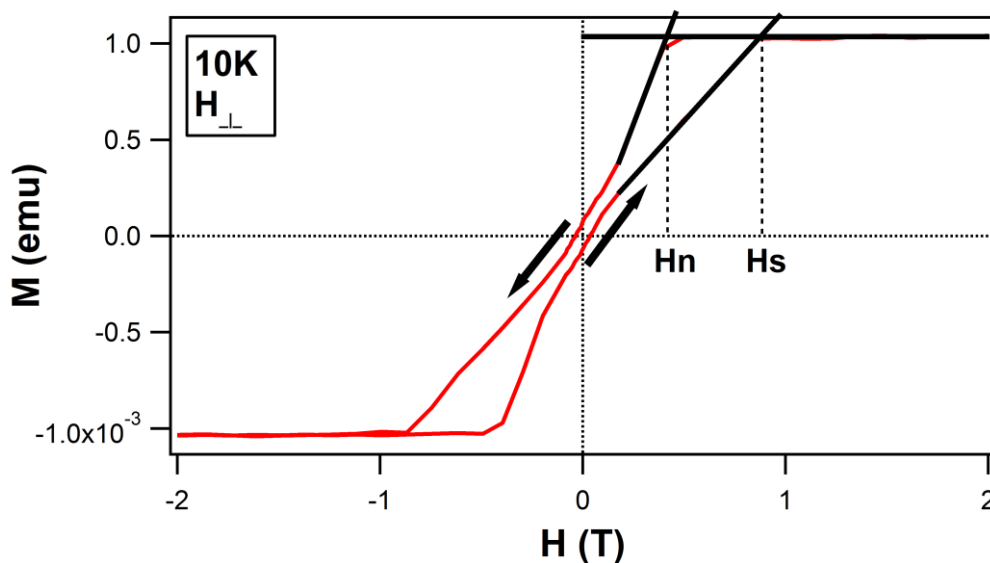


Figura 5.11. Ciclo de histéresis de la lámina CS36 a 10 K con el campo magnético aplicado perpendicularmente al plano de la muestra (zoom hasta 2 T del ciclo medido hasta 6 T). Existe una histéresis con forma de lazo que se cierra por el centro y se ensancha en los extremos, cuyos vértices se ubican en los campos de saturación (H_s) y nucleación de *bubbles* (H_n).

A medida que aumenta la temperatura, la histéresis de estos ciclos se va reduciendo y como consecuencia H_n se va aproximando a H_s . En la figura 5.12. se expone este comportamiento. Notar cómo los campos de saturación con campo perpendicular a la lámina son notablemente inferiores a los que se obtienen con el campo aplicado en el plano, como cabría esperar en láminas con anisotropía perpendicular. En la imagen inferior de la figura se observa el paso en H con el que se midieron los ciclos (más fino a campos bajos para conseguir una mejor definición de la región de remanencia y coercitividad). Estos incrementos de H justifican la determinación de H_s y H_n mediante los cortes de las rectas mencionadas anteriormente, ya que podemos comprobar cómo a ciertas temperaturas el error en H hace que se pierda el punto anguloso.

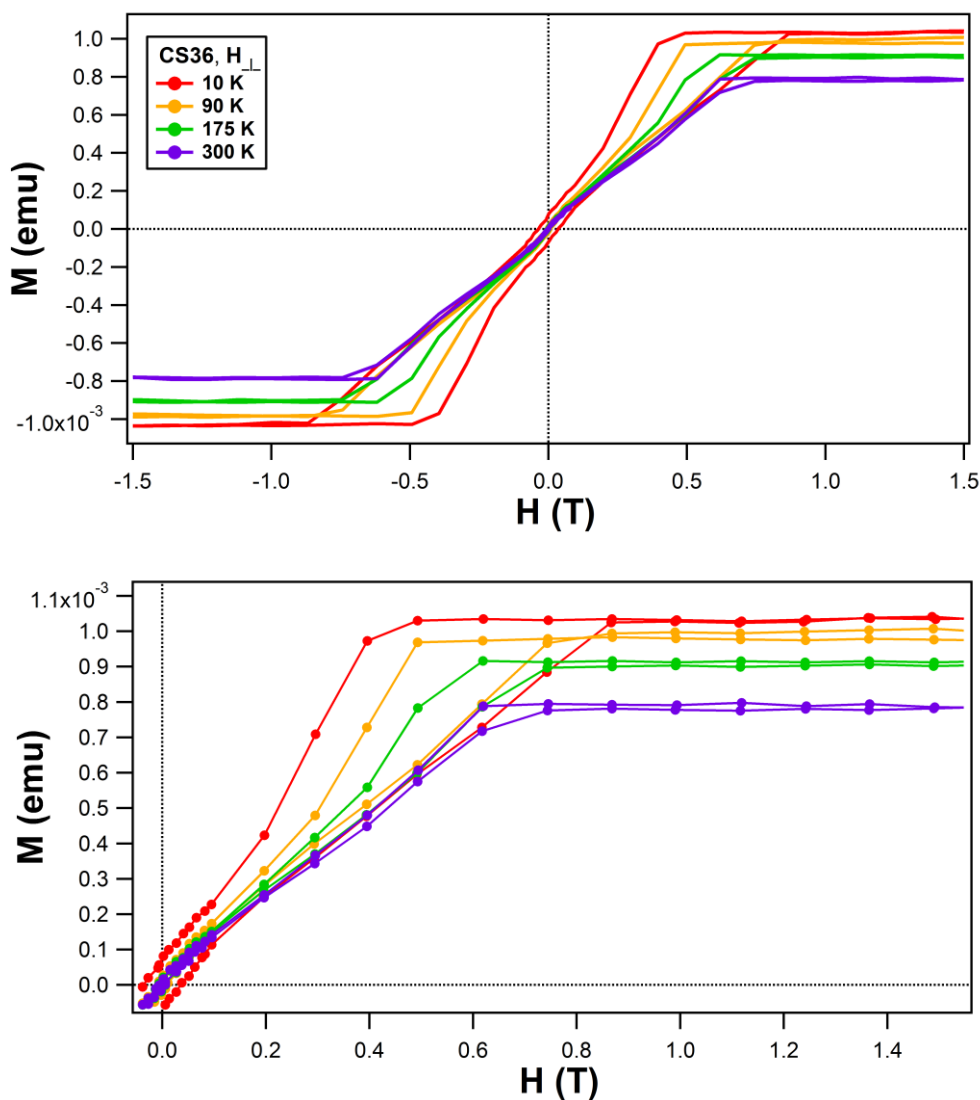


Figura 5.12. Arriba: ciclos de histéresis de la lámina CS36 a diferentes temperaturas con el campo magnético aplicado perpendicularmente al plano de la muestra. Abajo: zoom de la imagen superior donde se aprecian los pasos de H_c y H_n se van aproximando conforme aumenta la temperatura.

5.3.5. Evolución de M_s

Es un hecho conocido que las determinaciones de M_s mediante magnetometría VSM arrojan valores distintos de la imanación en distintas configuraciones de medida ($H_{//}$ y H_{\perp}) cuando el tamaño de la muestra es comparable al del secundario. En nuestro caso, esto se comprueba en la figura 5.13. En ella observamos cómo conforme el tamaño de la muestra crece la discrepancia aumenta (hasta llegar a un 7% como máximo), siendo casi inexistente en la muestra más pequeña de todas. Este efecto se debe a la

diferencia del campo de fuga cuando la muestra se imana en el plano y perpendicular a él y a cómo estas variaciones afectan al flujo detectado por el secundario. También pueden existir discrepancias debidas al centrado de la muestra, ya que variaciones en su centrado afectan también al campo de fugas y en casos como éste, en el que la señal del sustrato puede llegar a pesar tanto o más que la lámina, es difícil conseguir un centrado perfecto de la misma [7].

Hemos tomado como M_s la determinada a partir de los ciclos perpendiculares por varias razones. En primer lugar, los ciclos con campo perpendicular se saturan antes, con lo que la región donde la muestra ya está saturada es más amplia y cometeremos menos error al hacer la extrapolación. En segundo lugar, la contribución del campo de fugas al flujo medido por el secundario sea menor en el caso de la configuración con H perpendicular. Por último, se ha crecido una muestra patrón de Co de tamaño y forma comparable a las estudiadas y junto con las muestras de NdCo, ha sido medido por un método alternativo AGM (magnetómetro de gradiente alterno) a temperatura ambiente. El AGM no presenta el problema del campo de fuga ni un problema tan crítico del centrado como el VSM, aunque cuenta con la limitación de poder aplicar como máximo 1 T. Se ha comprobado que las medidas más correctas son, en efecto, las obtenidas a partir de la extrapolación con campo aplicado perpendicular.

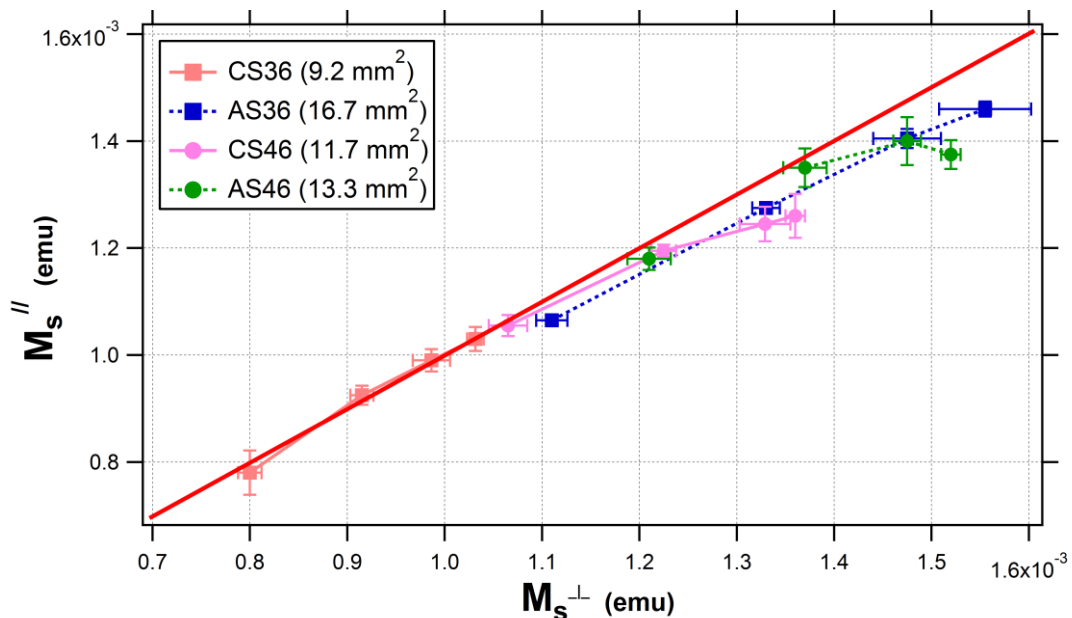


Figura 5.13. Imanación de saturación medida al imanar las muestras en el plano (M_s^{\parallel}) frente a la que se mide imanando perpendicular a él (M_s^{\perp}). La línea roja indica la recta $M_s^{\parallel} = M_s^{\perp}$, sobre la cual sólo se superponen dentro del margen de error los datos de la muestra de menor tamaño (la CS36). Para muestras mayores, el campo de fuga se extiende de tal modo que el

secundario no mide toda la imanación de la muestra, perdiéndose más líneas de campo en la configuración planar.

En la figura 5.14. se presenta la evolución de M_s para las distintas muestras en función de la temperatura.

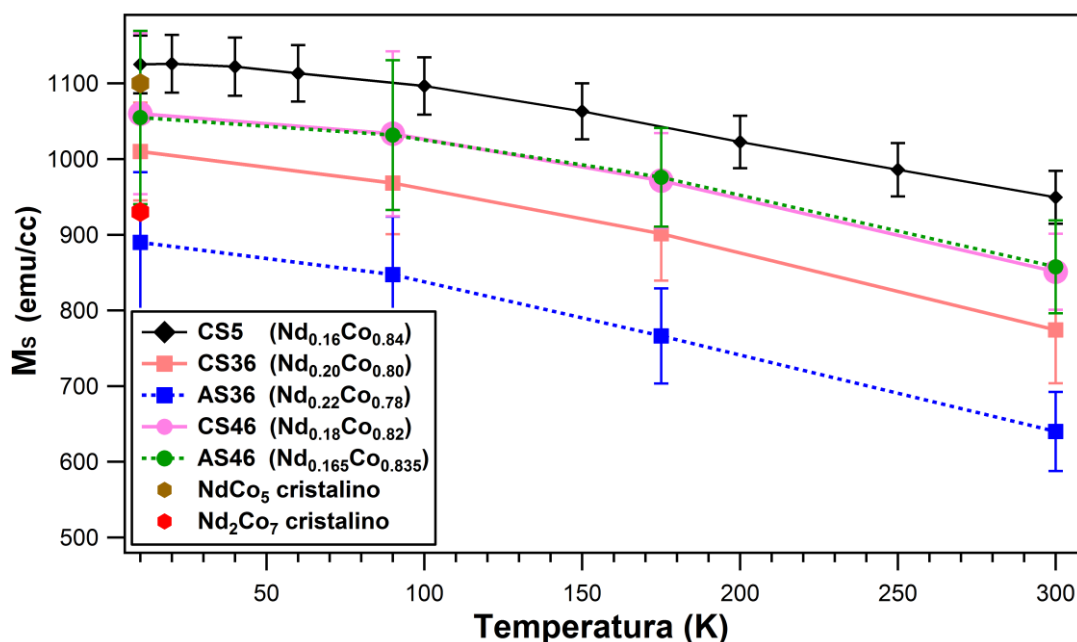


Figura 5.14. M_s vs T para las cinco muestras de NdCo incluidas en el estudio.

A la vista del gráfico se observa cómo la imanación de saturación disminuye, en general, conforme lo hace el contenido en Co de la muestra. Además, los valores de M_s a baja temperatura son muy próximos a los de los cristales de las composiciones próximas (ver también tabla 5.3).

Por otra parte, se aprecia una extraordinaria similitud en el comportamiento de M_s para las muestras AS46 y CS46, mientras que como veremos más adelante presentan una notable diferencia en cuanto a sus anisotropías y estructuras locales (determinadas por EXAFS). No obstante, a una composición dada existe una apreciable diferencia en M_s dependiendo de si es de tipo CS o AS. Por ejemplo, si comparamos la muestra AS46 con la que tiene una composición más próxima a ella (CS5) vemos cómo M_s se ve reducida en la lámina AS. Lo mismo parece ocurrir entre las láminas CS36 y AS36. Esto último se puede observar con más claridad en la figura 5.15.

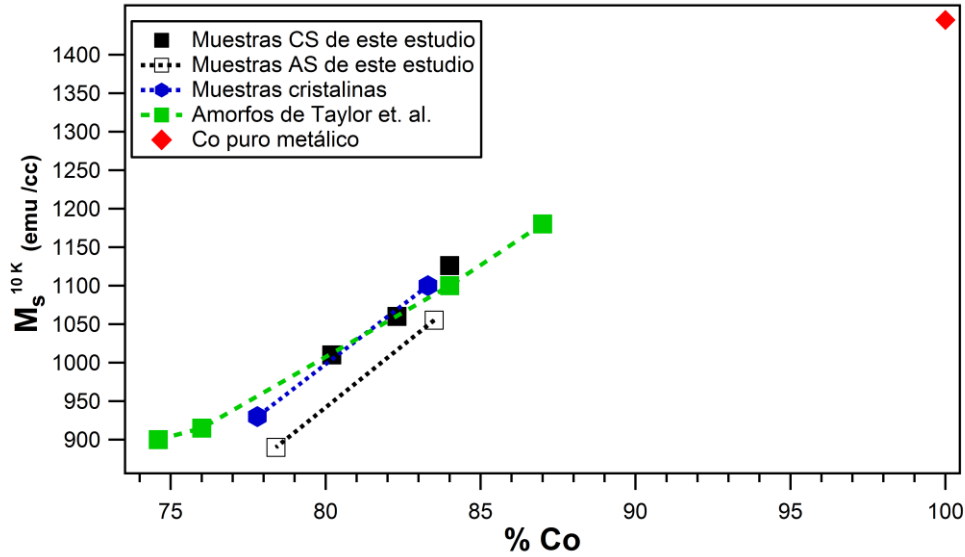


Figura 5.15. M_s en muestras de Nd_xCo_{1-x} a 10 K en función del contenido en Co para los amorfos CS (cuadrados negros rellenos) y AS (cuadrados negros vacíos) de nuestro estudio, los amorfos de la referencia [8] (cuadrados verdes) y cristales [9, 10] (hexágonos azules y rombo rojo para Co puro policristalino).

En esta figura se comparan los resultados obtenidos por Taylor et al. [8] en muestras amorfas de Nd_xCo_{1-x} crecidas en unas condiciones muy similares a las de este estudio y caracterizadas con el mismo procedimiento en lo que respecta al cálculo de volúmenes. Es de destacar el excelente acuerdo entre el comportamiento de las láminas de tipo CS con el reportado en [8], que a su vez se hallan muy próximas al valor de las fases cristalinas, mientras que las láminas de tipo AS se alejan de este régimen.

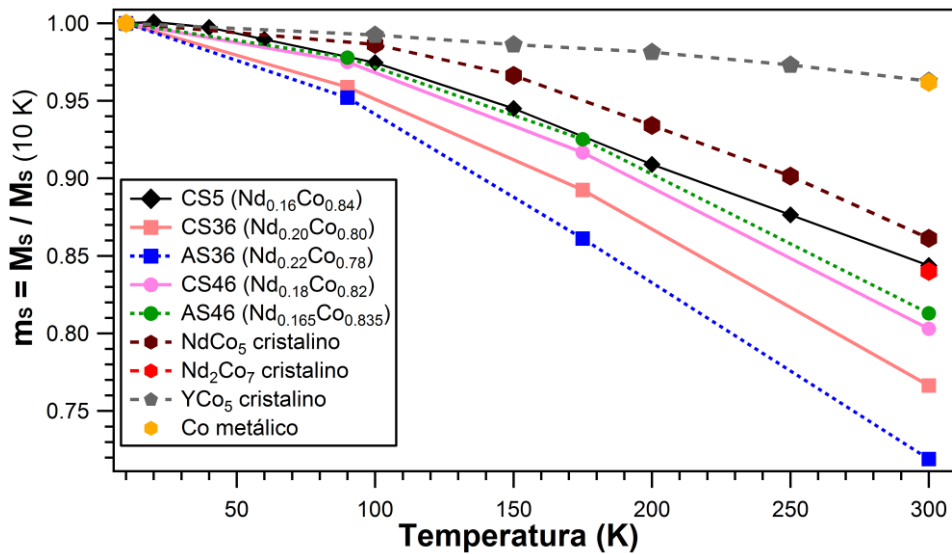


Figura 5.16. $M_s(T)/M_s(0)$ vs T para las cinco muestras de NdCo y una serie de muestras cristalinas con concentraciones de Co similares, así como una de Co pura.

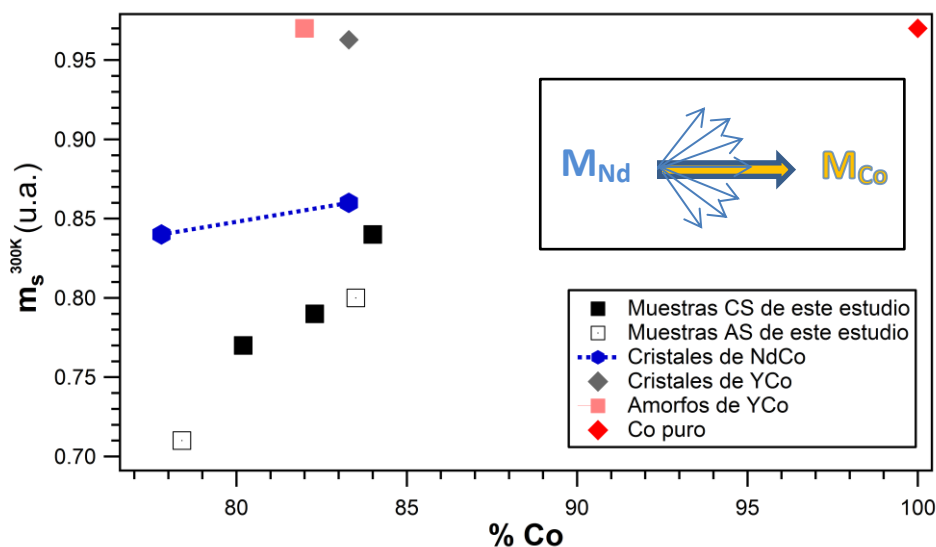


Figura 5.17. m_s a 300 K en muestras de Nd_xCo_{1-x} en función del contenido en Co para los amorfos CS (cuadrados negros rellenos) y AS (cuadrados negros vacíos) de nuestro estudio y cristales de las referencias [9, 10] (hexágonos azules), así como para cristales y amorfos de YCo_5 [9, 11] (rombo gris y cuadrado rosa respectivamente) y Co puro (rombo rojo). La figura inserta representa la *estructura asperomagnética* de la imanación de los amorfos de NdCo (ver siguiente subapartado).

En la figura 5.16. se comparan los valores de la imanación de saturación reducida ($m_s = M_s / M_s(10 K)$) en las láminas estudiadas con los correspondientes a compuestos cristalinos de NdCo masivos en el mismo rango de concentraciones (Nd_2Co_7 y $NdCo_5$, cuyas composiciones son muy próximas a las de las muestras AS36 y AS46 respectivamente), así como YCo_5 cristalino (con la estructura del $NdCo_5$ pero con la diferencia de que en él es posible aislar el magnetismo de la subred de Co, ya que se ha sustituido el Nd por un elemento de similar tamaño pero no magnético) y Co puro metálico.

Como se puede comprobar al comparar los compuestos de Co puro con cristales y amorfos de YCo_5 , la evolución de la imanación reducida con la temperatura no se ve afectada por la alteración de la estructura en ellos, puesto que los valores de m_s de todos se superponen. Esto es debido a que dicha evolución térmica está controlada por el canje 3d-3d. En cambio, si se sustituye el Y por Nd, la contribución del canje 3d-4f hace que la reducción de m_s al aumentar la temperatura sea más rápida. Como se vio en el capítulo anterior, el decaimiento de la imanación de la subred del Nd con la temperatura es mucho más acusada que la del Co. Esta reducción de m_s con T es aún más rápida en los amorfos que en las fases cristalinas y tanto mayor cuanto más contenido de Nd tiene la muestra, ya sean de tipo CS o AS ($m_s^{300K}(AS36) < m_s^{300K}(CS36) < m_s^{300K}(CS46) < m_s^{300K}(AS46) < m_s^{300K}(CS5)$, ver también tabla 5.3.).

Muestra	% Co	M_s a 10 K (emu/cc)	m_s (300 K) = $M_s(300K)/M_s(10K)$
AS36	78.4	890	0.72
CS36	80.2	1010	0.77
AS46	83.5	1055	0.81
CS46	82.3	1060	0.80
CS5	84	1126	0.84
Nd₂Co₇ cristalino	77.8	930	0.84
NdCo₅ cristalino	83.3	1100	0.86
YCo₅ cristalino	83.3	910	0.96
Y_{0.18}Co_{0.82} amorfo	82	930	0.97
Co policristalino	100	1430	0.96

Tabla 5.3. Imanación por volumen a 10 K e imanación reducida a 300 K de las muestras amorfas del presente estudio y otros intermetálicos TR-Co [9, 10, 11].

Respecto al valor de M_s en los amorfos, como ya se mencionó, se aprecia una diferencia relacionada con el método de preparación que potencia la reducción de M_s en las láminas crecidas por *sputtering alterno* (AS) frente a las crecidas por *co-sputtering* (CS) (ver figura 5.14). Como se mencionará más adelante, de los análisis de EXAFS realizados en estas muestras se deducen ciertas diferencias estructurales entre las muestras CS y las AS. Entre estas diferencias encontradas por EXAFS se aprecia una mayor sensibilidad química del Nd a la proporción de Co, así como una mayor variación en la coordinación Co-Co con la concentración en las muestras de tipo CS que en las AS. Esto se relaciona con la mayor interdifusión Nd-Co en las muestras de tipo CS, que puede conducir a un aumento de la imanación de la subred del Co con respecto al Co puro (tener en cuenta, por ejemplo, que $\bar{\mu}_{Co} = 1.9 \mu_B$ en NdCo₅ [Alameda], mientras que en Co metálico ronda los $1.5 - 1.7 \mu_B$ ([12-14])). Por XMCD también se encontró un aumento de μ_{Co} en las muestras CS ricas en Co frente a la muestra AS (ver capítulo anterior). Así, en las muestras AS se podría dar más segregación de Co que en las CS, con su consecuente reducción de M_s frente al que se obtiene con una buena interdifusión Nd-Co (como en las CS).

5.3.5.1. Estructuras asperomagnéticas en amorfos de NdCo

Hay que destacar que las láminas AS36 y AS46 tienen una composición muy próxima a las fases cristalinas Nd₂Co₇ y NdCo₅ respectivamente y cabe mencionar que por su método de preparación guardan cierta semejanza formal con el apilamiento alterno de capas de Co y capas de TR-Co característico de los compuestos cristalinos intermetálicos de TRCo₅. Tanto por la semejanza en las composiciones entre las muestras AS y las fases cristalinas como por la posible similitud en la anisotropía en la distribución de entornos (debido a dicha analogía con el apilamiento de las fases cristalinas) podemos centrarnos en un análisis más detallado para estas muestras.

Como se observae en la figura 5.14, existe una ligera reducción de M_s para las láminas AS en torno a un 4% respecto a los compuestos cristalinos a 10 K. A priori se podría achacar esta pequeña diferencia del 4% en M_s a una previsible diferencia en las densidades entre compuestos cristalinos y sus análogos amorfos aunque, en el caso de aleaciones TRCo y en este rango de composiciones muy ricas en Co, no son muy significativas (1.5-2%) [15]. Por ejemplo, si comparamos la imanación de la subred del Co para aleaciones amorfas y cristalinas de YCo de similar composición (Y_{0.18}Co_{0.82} y YCo₅, ver tabla 5.4.) se observan valores similares (8.3 y 8.26 μ_B respectivamente), luego cabe achacar dicha reducción al Nd.

Una hipótesis que justificaría esta reducción se basa en suponer que el magnetismo de los materiales amorfos del tipo TR-MT se puede explicar en base al modelo HPZ de anisotropía aleatoria [16], que en el caso del NdCo amorfo daría lugar a un sistema *asperomagnético* donde la subred del Co tiene los momentos fuertemente acoplados por la interacción de canje 3d-3d, mientras que los efectos del entorno cristalino local aleatorio sobre el Nd y de la menor interacción de canje 3d-4f produce una distribución angular de los momentos magnéticos del Nd formando un cono promedio alrededor de la dirección de los momentos acoplados del Co (ver esquema inserto en el gráfico de la figura 5.17.). Esto daría lugar a un valor de M_s inferior al caso de que las dos subredes magnéticas fuesen totalmente colineales, como es el caso de los compuestos cristalinos a estas temperaturas (10 K). A partir de la comparación de los valores de M_s a baja temperatura entre los compuestos cristalinos y sus amorfos AS equivalentes, se deduce para los amorfos un ángulo φ_0 de *cono de ángulo mitad* dentro del cual los momentos de los átomos de Nd estarían uniformemente distribuidos

$$\left(\frac{\langle \mu_{Nd}^z \rangle}{\mu_{at Nd}}\right) = \frac{1 + \cos \varphi_0}{2}. \quad (5.2.)$$

Suponiendo que la contribución magnética de la subred del Co es la misma tanto para el amorfo como para el cristal (como se manifiesta en los compuestos de YCo) se llega a la expresión (para una estequiometría NdCo_x):

$$Q_{Mtot}(\text{NdCo}_x) = \frac{x+Q_{MNd} \cdot Q_{NdCo}}{x+Q_{NdCo}}, \quad (5.3.)$$

donde $Q_{Mtot}(\text{NdCo}_x) = \frac{M_s^{AS}(emu/cc)\rho_{Crist}}{M_s^{Crist}(emu/cc)\rho_{AS}}$ sería el cociente de la imanación por fórmula unidad entre el amorfo de tipo AS y el cristal de composición análoga (para lo cual, si partimos de la imanación por volumen, se necesitan las densidades en ambos ρ_{Crist} y ρ_{AS}). $Q_{MNd} = \frac{\langle \mu_{Nd}^z \rangle}{\mu_{at Nd}} = \frac{1+cos\varphi_0}{2}$ sería el cociente entre la imanación promedio de la subred del Nd y la de un ión Nd dentro del campo cristalino correspondiente en su eje de cuantización. $Q_{NdCo} = \frac{\mu_{at Nd}}{\mu_{at Co}}$, por su parte, es el cociente entre el momento magnético del Nd y el del Co. De aquí despejamos:

$$\frac{1+cos\varphi_0}{2} = \frac{M_s^{AS}(emu/cc)\rho_{Crist}}{M_s^{Crist}(emu/cc)\rho_{AS}} \left(1 + \frac{x}{Q_{NdCo}} \right) - \frac{x}{Q_{NdCo}}. \quad (5.4.)$$

Determinar los ángulos de los conos no es una tarea fácil porque necesitamos conocer tanto las densidades reales de las muestras AS como los valores de los momentos del Co y el Nd. Supondremos que la magnitud del momento magnético del Nd es constante e independiente de su orientación respecto al campo cristalino local (lo cual no es estrictamente cierto).

En el estudio de aleaciones amorfas de Nd_xCo_{1-x} [8] con que comparamos nuestros resultados en la figura 5.14 utilizan un modelo de campo medio para estimar el momento efectivo del Nd y estiman la apertura de los conos asumiendo que el momento del Nd tiene el valor del ión libre Nd³⁺ (3.27 μ_B)¹. Asimismo, asumen que el momento magnético del Co decrece de manera monótona al aumentar el contenido de Nd por la transferencia de carga o

¹ Sin embargo, hay que hacer notar que tanto las simulaciones teóricas como los experimentos llevados a cabo en compuestos NdCo₅ [17-21] arrojan un valor más reducido del momento magnético para el ión Nd, incluso a 4.2 K. Por ejemplo, a partir del análisis de difracción de neutrones polarizados en compuestos de NdCo₅ se deduce un momento reducido 4f para el ión Nd de 2.82 μ_B cuando está orientado según su eje fácil (eje a) a 4.2 K. En el proceso de reorientación de espín, a 260 K, los valores deducidos son 2.14 y 1.77 μ_B cuando se imana paralelo al eje a y c respectivamente [17]. Una de las reducciones más importantes ocurre en la fase de Laves NdCo₂, donde tanto los cálculos teóricos como las medidas experimentales reportan un valor de entre 1.8-2.4 μ_B [22, 23]). En consecuencia, es claro que el campo cristalino afecta al valor del momento magnético del Nd y su valor no es constante e igual al atómico, ni independiente del entorno y/o la orientación.

hibridación 3d-5d/6s siguiendo la ley $\mu_{Co} = 1.72 - 1.86\left(\frac{x_{Nd}}{x_{Co}}\right)^{1.5}$, que ha sido obtenida experimentalmente en muestras de GdCo [24]². En la estimación de la densidad utilizan la regla de las mezclas [25] que tiene una buena predicción para soluciones sólidas sustitucionales, a pesar de que ha sido verificada principalmente en compuestos de metaloides (tipo GeSi), pero no es evidente que pueda ser útil en aleaciones metálicas. En particular, la estimación de la densidad por esta regla da una buena predicción cuando se cumple la condición $A_1/\rho_1 = A_2/\rho_2$, siendo A_i y ρ_i las masas atómicas y densidades de cada una de las dos especies atómicas [RMezclas], pero esta condición está lejos de cumplirse en el sistema NdCo.

Según la regla de las mezclas, la densidad de una aleación de Nd_xCo_{1-x} se calcularía en función de las fracciones de volumen correspondientes mediante la expresión

$$\rho = f_{Nd}\rho_{Nd} + f_{Co}\rho_{Co} = \frac{m_{Nd} + m_{Co}}{V_{Nd} + V_{Co}}, \quad (5.5.)$$

donde f_i , ρ_i , m_i y V_i son la fracción en volumen, densidad, masa y volumen de cada espécimen respectivamente. Esta expresión se puede transformar en

$$\rho(Nd_xCo_{1-x}) = \rho_{Co} \frac{[1 - (1 - A_{Nd}/A_{Co})x]}{[1 - (1 - A_{Nd}\rho_{Co}/A_{Co}\rho_{Nd})x]}, \quad (5.6.)$$

con A_i la masa atómica de cada elemento. De este modo obtienen conos de $\varphi_0 \sim 60^\circ$, superiores a los que, como veremos, se estiman en nuestras aleaciones.

Si utilizamos esta popular regla para el cálculo de las densidades obtenemos los valores de densidad e imanación por fórmula unidad que se presentan en la tabla 5.3. En los amorfos consideramos la celda unidad compuesta por un Nd y el número de Co correspondientes a su estequiometría (aunque sea un número semientero).

Muestra	% Co	M_s a 10 K (emu/cc)	ρ (g/cc)	M_s a 10 K (μ_B /f.u.)
AS36	78.4	890	8.02 8.49*	7.09 6.69*

²Asimismo, no es evidente que el momento magnético del Co varíe de igual modo que en los amorfos de GdCo, ya que la esfericidad del Gd introducirá menos alteraciones en la estructura de las que previsiblemente ocasione el Nd, pudiendo alterar de manera diferente las bandas y reduciendo notablemente el bloqueo orbital del Co (recordemos que por XMCD llegamos a medir $\mu_{Co} > 1.72 \mu_B$ y lo mismo se ha observado en cristales de NdCo₅ [17]).

Nd_2Co_7	77.8	930	8.59	13.6**
crystalino				(6.8 para $\text{NdCo}_{3.5}$)
AS46	83.5	1055	8.18	10.2
			8.39*	9.94*
NdCo_5	83.3	1100	8.39	10.4***
crystalino				
YCo_5	83.3	910	7.56	8.26
crystalino				
$\text{Y}_{0.18}\text{Co}_{0.82}$	82	930	7.43*	8.3
amorfo				

Tabla 5.4. Imanación por volumen y por celda unidad de una serie de intermetálicos TR-Co si se estima la densidad en los amorfos de NdCo en según la regla de las mezclas [25]. *En base a la densidad resultante de un empaquetamiento compacto que tenga en cuenta las fracciones atómicas (ver texto). **Estimado a partir de [10, 45, 46]. ***[9, 30, 43]

Como se puede comprobar, hay un buen acuerdo en el momento magnético por fórmula unidad entre el amorfo y el cristal de YCo_5 . Pero lo mismo se observa entre las fases cristalinas de NdCo y las muestras AS de composiciones próximas habiendo estimado la densidad con la regla de las mezclas, lo cual, teniendo en cuenta el hecho conocido de que en amorfos el Nd y el Co forman estructuras asperomagnéticas (hecho que hemos contrastado por XMCD en aleaciones CS y AS similares como se mostró en el capítulo 4), nos lleva a concluir que la estimación de la densidad por esta regla no es muy correcta en las estructuras amorfas de tipo AS. Particularmente en la lámina AS36, donde el momento por fórmula unidad llega absurdamente a ser superior al del cristal. Experimentalmente se verifica que en aleaciones amorfas TR-Co en torno al 83% de Co la diferencia de densidades entre el amorfo y el cristal es muy pequeña (en torno al 1%) mientras que esta diferencia crece ligeramente al disminuir la proporción de Co (en particular, en torno al 78% de Co la diferencia es de un 6%) [15].

Hemos mencionado que la estructura de las láminas AS muestra una menor interdifusión Nd-Co que las láminas CS, como se desprende de los resultados de EXAFS (ver apartado 5.5.) y esta mayor segregación de los especímenes nos puede hacer pensar que una mejor estimación de la densidad pudiera hacerse en el caso de las láminas AS en base a las fracciones atómicas, que resulta en un empaquetamiento más compacto³:

³ La reducción del momento magnético del Co en la lámina de tipo AS frente a las CS ricas en Co, según los resultados de XMCD del capítulo anterior, es también compatible con dicho mayor empaquetamiento.

$$\rho(Nd_xCo_{1-x}) = x\rho_{Nd} + (1-x)\rho_{Co}. \quad (5.7.)$$

En este caso, para el 83% de Co (lámina AS46) la densidad llega a ser como la del cristal NdCo5 (ver tabla 5.4.), mientras que en torno al 78% de Co (AS36) difiere algo más de la densidad del cristal, pero está más próxima a la del cristal que la estimada por la regla de las mezclas (la diferencia es sólo del 1.2%). Esto va en la dirección de lo que experimentalmente se ha comprobado al comparar las densidades reales de compuestos amorfos y cristalinos de YCo en este rango de concentraciones de Co [15]. Con estas densidades obtenidas con la expresión 5.7. (se muestran en la tabla 5.4. con un asterisco) podemos tratar de estimar el cono de ángulo mitad φ_0 en las láminas AS.

Dado que para poder hacer una estimación razonable del cono, la estequiometría de la lámina debería ser igual a la del cristal (es lo que se asume en la expresión 5.3.), sólo es procedente el cálculo en la lámina AS46 (NdCo_{5.1}), de composición muy próxima al cristal de NdCo₅. Además, es en esta fase cristalina en la que disponemos de una completa información acerca de los valores de los momentos.

Incluiremos en el momento del cobalto todo el momento itinerante (englobando la polarización negativa de los 5d, que no está sometida a la anisotropía aleatoria que forma el cono 4f) y de este modo, le asignaremos un momento $\mu_{Co} = 1.50 \mu_B$, como se comprueba tanto en medidas experimentales como en cálculos teóricos [17, 18, 21, 26]. Por otra parte, para el momento del Nd se tomará el valor reducido que se mide en el entorno cristalino de los cristales de NdCo₅, que según diversos autores está comprendido entre 2.3 y 2.8 μ_B [17-21]. Según nos movamos entre estos valores extremos de $\mu_{Nd} = 2.3 - 2.8 \mu_B$ obtendríamos un ángulo φ_0 entre 49° y 45° respectivamente. Recordemos que los conos estimados en el estudio de Taylor et al. en amorfos [8] arrojaban unos valores superiores del cono en torno a $\varphi_0 \sim 60^\circ$.

Por tanto, la reducción de la imanación de las láminas AS respecto a sus correspondientes fases cristalinas podría justificarse por un modelo de asperomagnetismo, si bien con un valor de φ_0 inferior al reportado hasta el momento en láminas amorfas homogéneas [8].

5.3.5.2. Análisis cualitativo de la evolución térmica de M_s por ondas de espín

Debido al resultado obtenido en nuestras muestras y al conocido hecho experimental de que la región de validez del modelo de ondas de espín se extiende en amorfos hasta temperaturas del orden de $T_c/3$ y que la T_c para las aleaciones amorfas de NdCo ricas en Co es superior a 800 K [8], podemos analizar la posible validez de dicho modelo a la hora de explicar la variación térmica de M_s en este intervalo de composiciones muy ricas en Co.

En el comportamiento de ondas de espín en sistemas que presentan dos subredes magnéticamente acopladas deben influir las diferentes magnitudes de la interacción de canje. En particular, en nuestro sistema aparecen los términos de canje 3d-3d, 3d-4f y 4f-4f, cuyas magnitudes vienen a reducirse en casi un orden de magnitud de uno a al siguiente, siendo la mayor la interacción de canje 3d-3d entre átomos de Co. En la figura 5.17 se representa la m_s a 300 K para una muestra amorfa de $Y_{0.12}Co_{0.82}$, donde se observa cómo la reducción de la imanación desde baja temperatura hasta 300 K en ella es prácticamente despreciable frente a la que experimentan nuestras láminas amorfas de NdCo. Es más, su m_s (300 K) coincide con la del Co puro, por lo que podemos decir que la reducción de la imanación entre 10 y 300 K en nuestras láminas se debe esencialmente al decrecimiento de la imanación del Nd, sometido a la interacción de canje 3d-4f.

En la figura 5.18 se representa $M(T)/M(0)$ vs. $T^{3/2}$ para las distintas láminas amorfas de nuestro estudio. Se comprueba que el ajuste es bastante razonable con la expresión de magnones de gran longitud de onda:

$$M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}, \quad (5.8.)$$

siendo $B = \frac{\xi(3/2)g\mu_B}{M(0)} \left(\frac{K_B}{4\pi D}\right)^{3/2}$, con $\xi\left(\frac{3}{2}\right) = 2.613$, g el factor giromagnético, μ_B el magnetón de Bohr, K_B la constante de Boltzman, $M(0)$ la imanación a baja temperatura y D la constante de rigidez de la onda de espín. Cabe esperar que la principal contribución al valor de B provenga de la interacción de canje 3d-4f, dado que entre ella y la 3d-3d hay un orden de magnitud de diferencia, así como entre ella y la 4f-4f, de modo que tendrán relaciones de dispersión bien diferenciadas. El desacoplo de las oscilaciones correspondientes a los momentos del MT y de la TR ha sido teóricamente demostrado en ferromagnéticos con ejes de anisotropía aleatorios, como es nuestro caso [27].

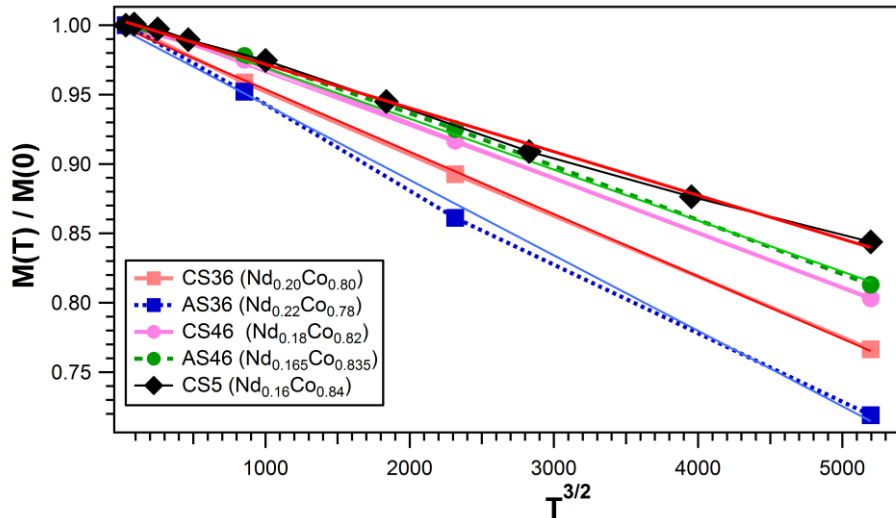


Figura 5.18. Ajuste de la variación térmica de M_s a la ley de magnones de larga longitud de onda $M(T)/M(0) = 1 - BT^{3/2}$ en las cinco muestras amorfas del presente estudio.

Los valores correspondientes de la constante de rigidez de la onda D de cada una de las láminas deducida a partir de los coeficientes B de las rectas de ajuste se muestran en el gráfico de la figura 5.18. Para el factor giromagnético se tomó en principio el del Co fcc $g \cong 2,145$ [28], ya que las muestras están compuestas mayoritariamente por Co (y, como se verá más adelante, los EXAFS determinaron una estructura local de tipo Co fcc). Podría tomarse un valor ponderado entre éste y el del ión Nd ($g = 8/11$) en función de la composición porcentual de cada especie, lo cual conduciría a un factor corrector de entre 0.9 y 0.93 según la muestra en el valor de D , lo cual no es muy importante. Ambas estimaciones de D se representan en el gráfico de la figura 5.13., donde D es el correspondiente al factor giromagnético del Co puro y D' al ponderado. De su evolución con la composición se deduce que el valor de la interacción de canje 3d-4f aumenta con el contenido en Co, como se esperaba, ya que al aumentar la proporción de Co también lo hará la hibridación 3d-5d y como consecuencia, el canje indirecto 3d-4f. Por otra parte, estos valores de D son casi un orden de magnitud inferior al determinado en metales 3d (510 para Co cristalino [29], entre 680 y 770 en $Y_{100-x}Co_x$, con x entre 78 y 83 [15], ver tabla 5.5.), lo cual está de acuerdo con el escalamiento entre las interacciones.

Muestra	D/D' (meV · Å)
AS36	74 / 67
CS36	76 / 69
AS46	86 / 80

CS46	83 / 76
CS5	88 / 81
$Y_{100-x}Co_x$ ($78 < x < 83$)	$680 < D < 770$
Co puro	510

Tabla 5.5. Constantes de rigidez de las ondas de espín en las láminas amorfas del estudio (D y D') y comparaciones con los valores que se obtienen en amorfos de YCo [15] y en Co puro [29].

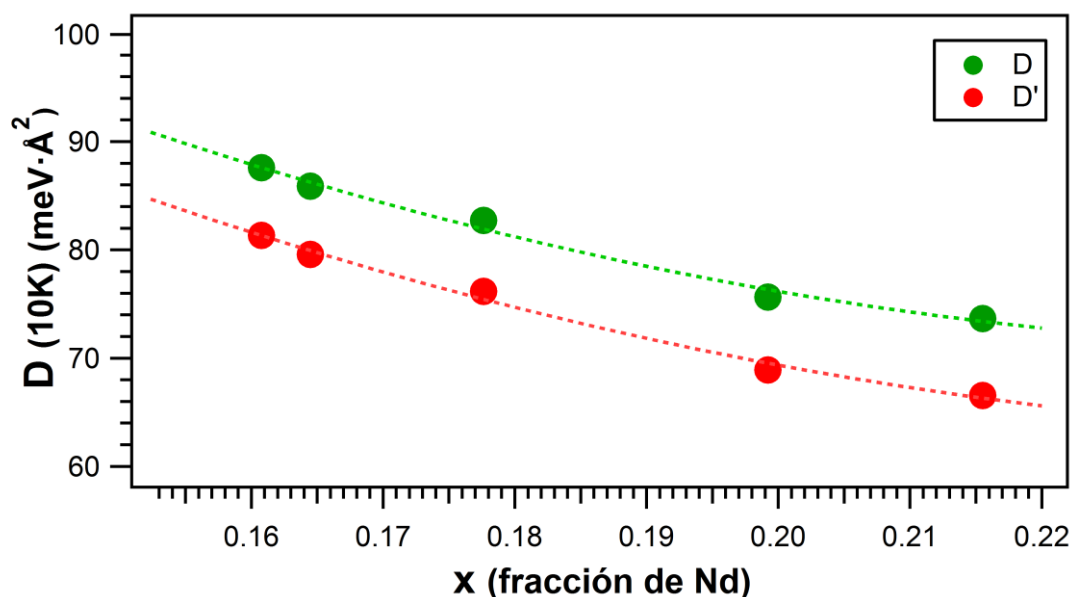


Figura 5.19. Constantes de rigidez de las ondas de espín en función de la composición en las aleaciones amorfas de Nd_xCo_{1-x} . Los valores denominados como D se estimaron usando el factor giromagnético puro del Co y D' con un valor ponderado entre el del Co y el del Nd según la fracción de cada uno de ellos en cada muestra.

Hay que hacer notar que este ajuste a ondas de espín necesitaría de un mayor número de datos experimentales en las muestras de las series 36 y 46, aunque se puede tener confianza en estos ajustes por el hecho de que la muestra CS5, donde hay más temperaturas medidas, también siga este comportamiento.

Hemos de remarcar que se trata de un análisis que sólo nos sirve para verificar cualitativamente la influencia de la interacción de canje 3d-4f en la evolución de M_s frente a la temperatura.

5.3.6. Determinación de las constantes de anisotropía

Como primera aproximación, se puede hacer una estimación de la K_N a partir de los parámetros obtenidos en los ciclos de histéresis. Para ello asumimos que sólo existe una anisotropía uniáxica en la dirección del eje normal a las láminas que se puede describir con el primer término del desarrollo ($K_N \approx K_I$). Así, según el modelo de rotación coherente de Stoner-Wolfarth podemos calcular la constante de anisotropía a partir de los ciclos en el eje difícil (el plano de la muestra) como:

$$K_N = \frac{1}{2} H_K M_S = \frac{1}{2} (H_S + H_D) M_S \quad (5.9.)$$

Habitualmente, el campo desimanador para una lámina delgada es

$$H_D = 4\pi M_S, \quad (5.10.)$$

pero tal valor se deduce de considerar la lámina como un monodominio donde toda la imanación apunta en la misma dirección. En la realidad, la PMA hace que las láminas se partan en multitud de dominios de banda que reducen considerablemente la cantidad de polos magnéticos de la muestra y como consecuencia, H_D se verá enormemente reducido como veremos más adelante. La hipótesis más razonable en este escenario será la de despreciar H_D y estimar la anisotropía simplemente como

$$K_N \approx \frac{1}{2} H_S M_S \quad (5.11.)$$

El gráfico de la figura 5.20. muestra las K_N estimadas en base a esta primera aproximación para las cinco láminas del estudio.

En primer lugar, se observa que la anisotropía de estas muestras es, a pesar de su estado amorfo, casi del orden de las anisotropías magnetocristalinas típicas de los imanes permanentes de compuestos cristalinos RE-Co (10^7 - 10^8 erg/cc [30, 31]) y que se reduce en casi un orden de magnitud entre 10 y 300 K.

Lo más llamativo de estos resultados es que las K_N apenas varían con la composición entre las muestras CS (CS36, CS46 y CS5), pues todas caen en un pañuelo; mientras que entre las muestras de tipo AS hay una diferencia considerable, viéndose notablemente incrementada en la de composición próxima

al NdCo₅ (AS46) frente a la de composición próxima al Nd₂Co₇ (AS36). En particular, en la lámina de tipo AS46, cuya composición está dentro del rango de composiciones de las CS (dentro del cual K_N no varía) el valor de K_N experimenta un incremento del 20% frente al de las láminas CS. No disponemos de una muestra de composición análoga a la AS36 para comprobar si entre ellas también se produce un salto similar en la anisotropía.

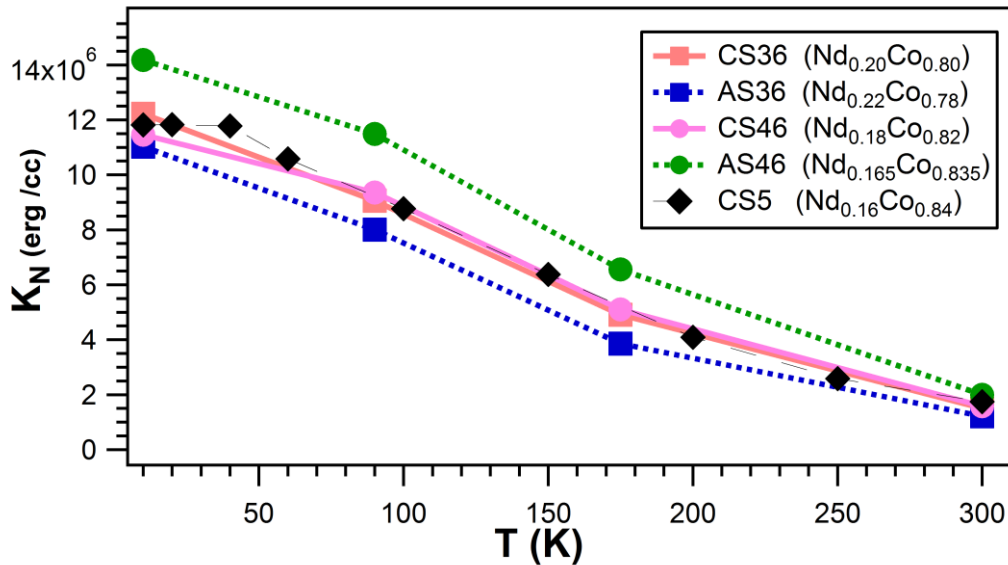


Figura 5.20. Energías de anisotropía para las diferentes muestras estimadas a partir de los ciclos en el plano en base al modelo de Stoner-Wolfarth asumiendo $H_D=0$.

Puede hacerse una estimación más precisa de la anisotropía mediante un cálculo numérico de la energía del sistema a través de cálculos micromagnéticos. Para calcular la energía de la configuración de dominios de las láminas se utilizan las medidas de imanación con campo aplicado en el plano de la lámina. Recordemos que la competencia entre la energía de anisotropía perpendicular y la energía desimanadora da lugar a la partición de la lámina en una serie de *dominios de banda* con una componente de la imanación a lo largo del campo aplicado en el plano (m_y) y otra que sale perpendicularmente del plano (m_z) formando un ángulo θ que apunta alternativamente arriba y abajo en dominios consecutivos. La energía desimanadora también es responsable de la componente de la imanación en el plano en superficie, conformando los denominados *dominios de cierre*, con objeto de disminuir los polos magnéticos en superficie. En la figura 5.21. se esquematiza la configuración de la imanación en esta estructura de dominios.

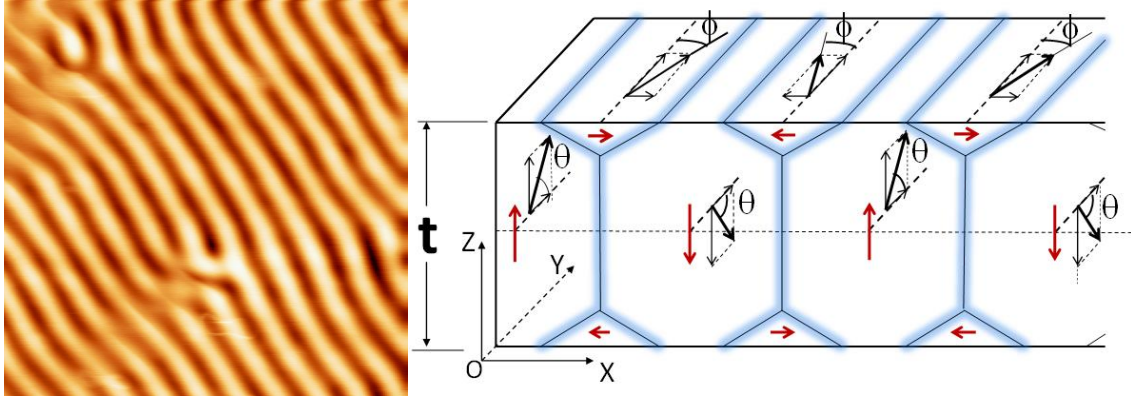


Figura 5.21. Izquierda: imagen de los dominios de banda mediante MFM ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) de la lámina CS5 en remanencia, el contraste claro-oscuro se debe al campo de fugas. Derecha: dibujo esquemático de la distribución espacial de la imanación para la estructura periódica de dominios de banda para una lámina de espesor t con anisotropía perpendicular. En rojo las componentes locales de la imanación.

La anchura de las paredes de dominio estará controlada por una competición entre el canje (que tiende a ensancharlas) y la energía de anisotropía (que las tiende a estrechar). Del balance de ambas energías se llega a una anchura de pared

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (5.12.)$$

(A constante de rigidez de canje y K constante de anisotropía) que para los metales de transición ferromagnéticos viene a ser típicamente del orden de unas decenas de nanómetros. En cuanto al tamaño de los dominios (definido por la longitud de modulación λ), éste resultará de un balance entre la energía de la pared y la energía magnetostática.

El micromagnetismo es un método de búsqueda de las configuraciones magnéticas que minimizan la energía total del sistema. Para ello se parte el volumen de la muestra en celdas (con una partición bidimensional debido a la simetría del sistema) y se asigna un valor del vector imanación a cada celda. La ecuación 5.13. muestra la expresión utilizada para la energía total para las láminas amorfas a analizar de espesor t

$$E_{tot} = \int_0^\lambda \int_0^t \left\{ A [\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{m})]^2 - \vec{H}_{ext} \cdot \vec{M} - \frac{1}{2} \vec{H}_D \cdot \vec{M} + E_K \right\} dx dz. \quad (5.13.)$$

El primer término corresponde a la interacción de canje, donde A es la constante de rigidez de canje. El segundo es el término Zeeman, con H_{ext} el

campo externo aplicado y M la imanación neta de la lámina. El tercero se refiere a la energía magnetostática (siendo H_D el campo desimanador) que como ya se mencionó, está en el origen de los dominios de banda y se calcula mediante transformada rápida de Fourier FFT teniendo en cuenta la periodicidad intrínseca del sistema. El último término se refiere a la energía de anisotropía, cuya parametrización se detallará más adelante. Dada la periodicidad de los dominios magnéticos a analizar sólo es necesario conocer la distribución de la imanación en una celda unidad y las correspondientes condiciones de contorno. El código [32] usa un método de dinámico para el cual partiendo de una solución de equilibrio inicial se busca un nuevo equilibrio después de que el campo aplicado se haya disminuido una cantidad integrando las ecuaciones de movimiento LLG. Se utiliza una discretización de 64^2 celdas rectangulares. Para el cálculo micromagnético, el valor de la imanación se ha obtenido a partir de las medidas experimentales de VSM y se toma para la constante de rigidez de canje (A) un valor único de $0.7 \cdot 10^{-12}$ J/m [11] e independiente de la temperatura. Esta aproximación se ha comprobado que no afecta apreciablemente a los resultados obtenidos en el intervalo de temperaturas estudiado. La anisotropía uniáxica en el plano se ha despreciado en el cálculo, ya que como se mostró previamente, se trata de un efecto menor.

En sistemas con anisotropía uniáxica es usual caracterizar la anisotropía perpendicular con un solo término:

$$E_K = K_1 \cos^2 \theta, \quad (5.14.)$$

donde se ha definido θ como el ángulo que la imanación local forma con el plano de la muestra. De este modo, el primer paso en la simulación micromagnética consiste en considerar solamente el término de primer orden en la anisotropía y modelizarla como $E_K = K_1 \cos^2 \theta$ para reproducir el valor experimental del campo de saturación en el plano. En el cálculo del estado de mínima energía se deja libre el parámetro λ . En principio cabía atribuir la curvatura observada experimentalmente en $M(H)$ a la existencia de *stripes*, ya que este tipo de dominios da lugar a la existencia de una imanación remanente (como experimentalmente se observa) y produce una ligera curvatura en comparación con el comportamiento lineal que sería de esperar en un modelo de rotación coherente de la imanación. Si bien este modelo podría ser válido para explicar las curvas $M(H)$ a 300 K, es evidente que la ligera curvatura introducida por la presencia de *stripes* en esta primera aproximación no es suficiente para reproducir el comportamiento experimental a 10 K. En la figura 5.21. se muestran los resultados de esta simulación para la muestra AS46 a 10 K.

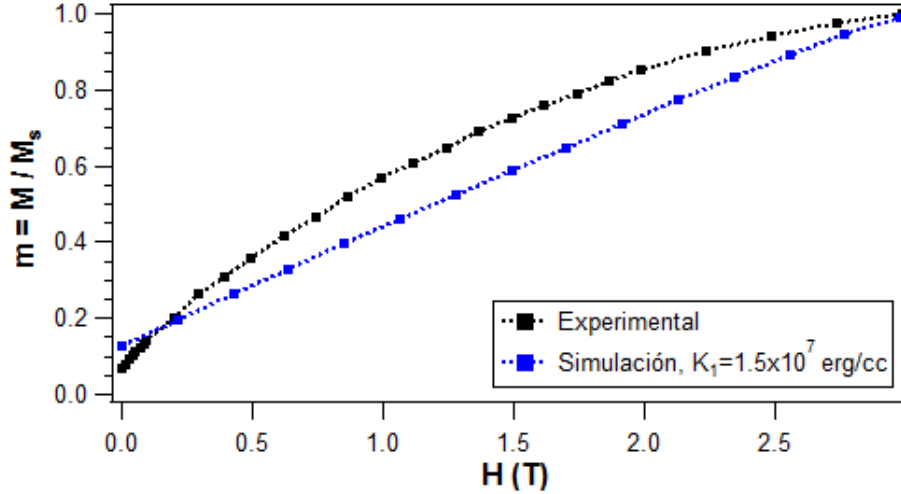


Figura 5.22. Comparación de la curva experimental con la simulación micromagnética para la lámina AS46 a 10 K considerando únicamente el término de orden más bajo en la energía de anisotropía $E_K = K_1 \cos^2 \theta$.

Por tanto, para reproducir la curvatura experimental de los ciclos es necesario introducir en el cálculo micromagnético los términos de orden superior en la energía de anisotropía que habitualmente no se consideran.

Es interesante mencionar al respecto que medidas de magnetometría de par realizadas con campos saturantes en láminas con anisotropía perpendicular han mostrado la aparición de términos uniáxicos $K_1 \cos^2 \theta$ y $K_2 \cos^4 \theta$ [33, 34], que a su vez son equivalentes a términos uniáxicos de segundo orden y biáxicos que actúan sobre la imanación media de las láminas. La ventaja de este método consiste en la determinación de las constantes de una manera muy sencilla mediante simples medidas de imanación donde es más fácil controlar las temperaturas de las muestras.

Por otro lado, en compuestos cristalinos TR-MT se observan mecanismos de reorientación de espín debido a la competición de las anisotropías de cada subred magnéticamente acoplada [35]. Asimismo, se han estudiado sistemas en los que existen dos subredes acopladas con anisotropías uniáxicas competitivas [36]. Tanto en un caso como en otro la anisotropía efectiva que actúa sobre la imanación media se puede modelizar a partir de una expresión en la que aparecen términos de K superiores al segundo orden [35, 37].

Todo esto nos induce a pensar que en un sistema de dos subredes acopladas como es el Nd-Co amorfo, donde por XMCD se ha encontrado que ambas subredes cuentan con anisotropías competitivas, la correcta descripción de la energía de anisotropía precisa del siguiente término del desarrollo. Así, tomando

$$E_K = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta \quad (5.15.)$$

se obtiene la curva de la figura 5.23., que ahora sí consigue reproducir muy bien la curvatura experimental (en el ejemplo de la figura $K_1=8.7 \times 10^6$ erg/cc y $K_2=3.4 \times 10^6$ erg/cc). Puesto que λ se toma como parámetro libre, su evolución $\lambda(H)$ se dibuja en la figura incrustada. Se comprueba que $\lambda \approx 200$ nm en torno a la remanencia, lo cual está en muy buen acuerdo con lo que se observa experimentalmente ($\lambda_{\text{exp}} = 180$ nm a 300 K, ver imagen de MFM en la figura 5.21.).

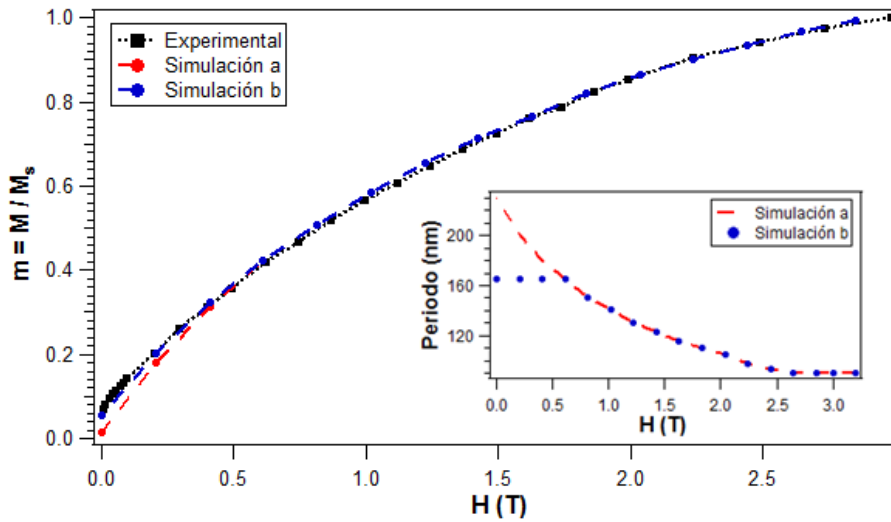


Figura 5.23. Simulación micromagnética para la lámina AS46 a 10 K con dos términos en la energía de anisotropía ($K_1=8.7 \times 10^6$ erg/cc y $K_2=3.4 \times 10^6$ erg/cc). En rojo los resultados de la simulación en que λ se deja como parámetro libre (a), en azul λ se bloquea por debajo de un cierto campo aplicado (b).

Como se aprecia en la figura, se puede conseguir un mejor ajuste a la curva en la región de la remanencia si se impone un bloqueo de la periodicidad de las bandas λ por debajo de un cierto valor del campo aplicado. De este modo se llega a un valor de $\lambda = 170$ nm a campo nulo, lo cual sigue teniendo un acuerdo excepcional con el valor experimental. Este bloqueo ya se ha observado experimentalmente en alguna ocasión mediante medidas de MFM en función del campo aplicado. No obstante, la imagen de MFM de la figura 5.24. también sugiere otras posibilidades distintas para explicar esta discrepancia entorno de $H=0$: el modelo micromagnético usado aquí asume bandas rectas, mientras que para alto θ esto no es lo que ocurre de cara a minimizar la energía magnetostática. De igual manera, pueden aparecer defectos topológicos en la estructura de dominios. En la imagen de MFM se pueden observar ambas cosas.

En cualquier caso, salvo en las proximidades de la remanencia, el modelo micromagnético produce un ajuste excelente de las curvas experimentales.

Con respecto a la estructura de dominios en las muestras es muy significativo el valor del parámetro $Q = K_N/2\pi M_S^2$. Generalmente se admite que si $Q > 1$, pueden existir *bubbles* o *stripes* aislados, mientras que si $Q < 1$ la configuración resultante es lo que se denominan *weak stripes* (como la que se muestra en la figura 5.21, caracterizada por bandas paralelas con una fuerte componente de M en la dirección de H aplicado en el plano). En la siguiente tabla se muestran los valores de Q para las muestras a 10 y 300 K. Notar que $Q(300\text{ K}) < 1$, mientras que $Q(10\text{ K}) > 1$.

Muestra	Q (10 K)	Q (300 K)
AS36	2.54	0.70
AS46	2.22	0.72
CS36	1.96	0.48
CS46	1.98	0.46

Tabla 5.6. Valores del parámetro $Q = K_N/2\pi M_S^2$ en las muestras a temperatura ambiente y a baja temperatura. Se comprueba cómo Q es mayor en las láminas de tipo AS que en las CS, llegando en todas ellas a ser muy superior a 1 a baja temperatura.

La consecuencia de esta variación de Q con la temperatura se observa en las imágenes de la figura 5.24. En la primera se muestran los dominios en remanencia después de aplicar el campo en la dirección del plano a 300 K en la muestra AS46 ($Q=0.72$). Notar cómo al tener un factor Q ya próximo a 1 la situación no es como la ideal de *weak stripes* de la figura 5.21, sino que las bandas se parten y comienzan a hacer un serpenteo en torno a una dirección preferente (la del H aplicado). La segunda corresponde a la muestra CS36 a 300 K ($Q=0.48$), que en su estado natural de remanencia tras aplicar H en el plano a temperatura ambiente sí muestra inicialmente una configuración de *weak stripes* como la de la figura 5.21. Con la muestra en este estado se le ha provocado un enfriamiento a campo nulo hasta 10 K y posteriormente se ha subido la temperatura de nuevo hasta 300 K. El proceso de enfriamiento no es reversible, dado que después del enfriar hasta 10 K (donde $Q > 1$), se generaron *bubbles* y *stripes* aislados que han quedado “congelados” y resisten al proceso de calentamiento.

Este comportamiento explica los errores cometidos por el modelo micromagnético en el ajuste de la región de remanencia.

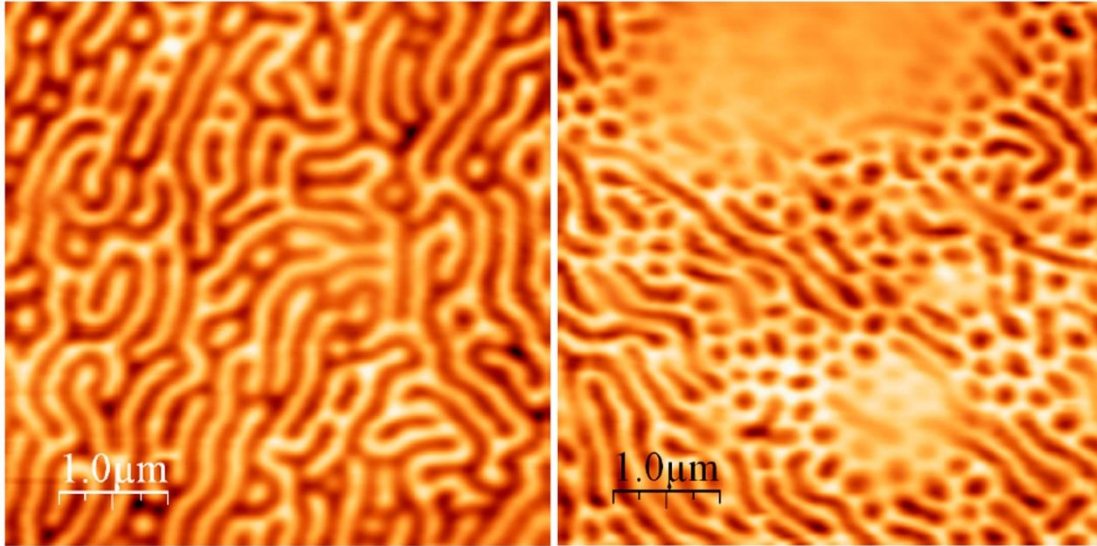


Figura 5.24. Imágenes de MFM en remanencia a 300 K tras aplicar campo en el plano. Izquierda: muestra AS46 ($Q=0.72$). Derecha: muestra CS36 ($Q=0.48$) tras haber enfriado a 10 K ($Q=1.96$) y vuelto a calentar, quedando bubbles y stripes aislados congelados.

Por otro lado, la aparición de la estructura de bandas tiene por efecto disminuir muy acusadamente la energía desimanadora del sistema. Como ejemplo, la modelización micromagnética produce una configuración tal que en remanencia, el valor promediado de θ en toda la estructura de stripes sea prácticamente de $\pi/2$ mientras que el valor calculado de la energía desimanadora asociada sea prácticamente un orden de magnitud inferior a $2\pi M_s^2$. En relación con esto último, en la figura 5.25. se muestran las componentes de la imanación local en la sección de la muestra en la condición de remanencia a 10K. Como se observa, la componente m_x , que correspondería a la región de dominios de cierre superficiales, tienen un peso mucho más pequeño que la componente m_z , que corresponde a regiones con la imanación perpendicular a la superficie de la lámina.

Para visualizar la evolución de dichas componentes con el campo aplicado, debajo se representa el valor del ángulo experimental $\langle\theta_{\text{exper}}\rangle$ vs. H , correspondiente a la proyección de $\langle M \rangle$ experimental sobre la dirección del campo aplicado, junto con los valores de $\langle\theta\rangle$ y $\langle\phi\rangle$ vs. H , que se derivan de la integración de las componentes z e y de la imanación deducidas del cálculo micromagnético sobre toda la muestra. Asimismo se representan los valores $\langle\theta_{t/2}\rangle$ y $\langle\phi_0\rangle$, que resultan de la integración de los valores de $\theta(t/2)$ y $\phi(0)$ en los planos interiores ($z=t/2$) y superficiales ($z=0$) dibujados en la figura.

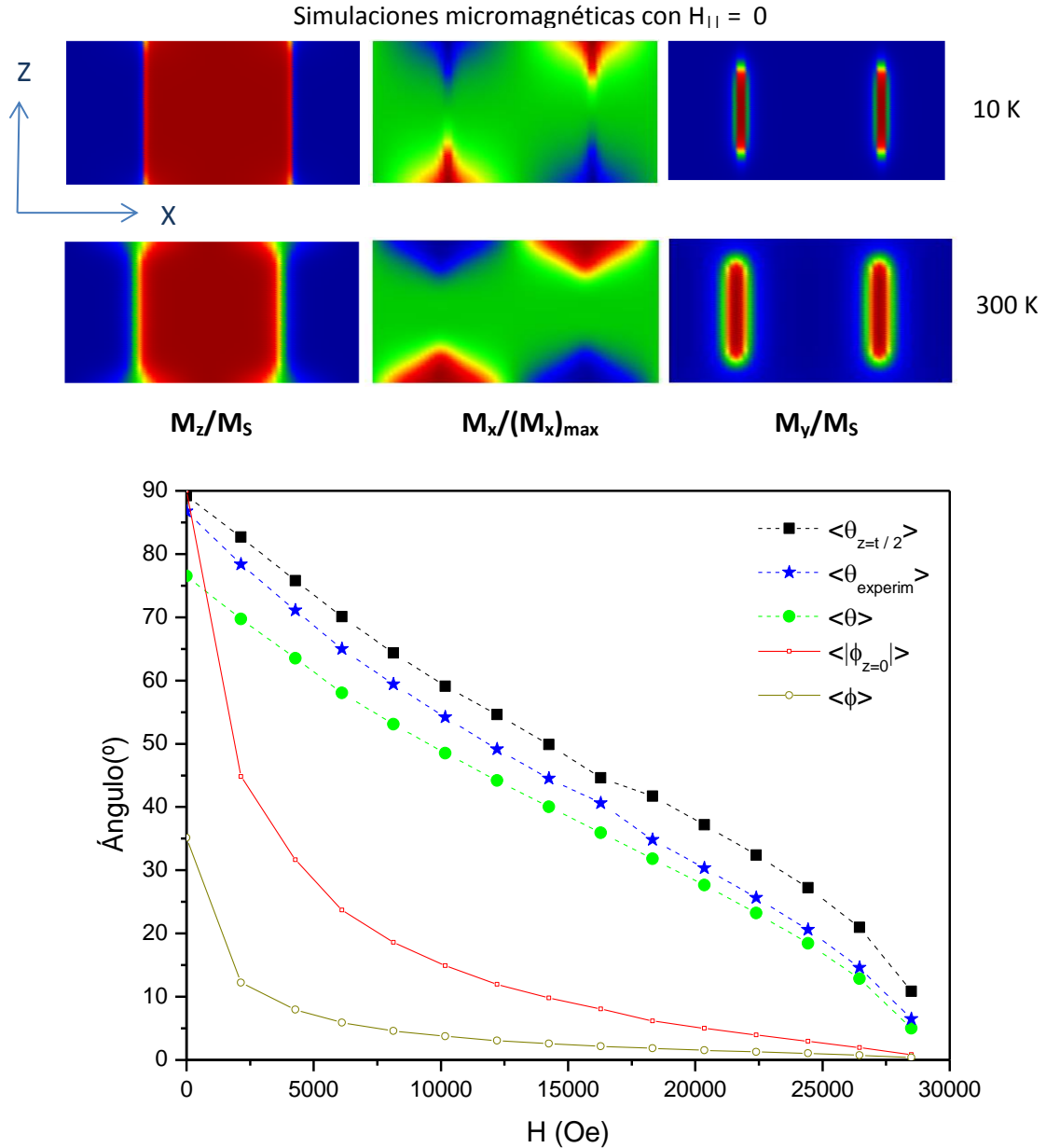


Figura 5.25. Arriba: Componentes locales M_z , M_x y M_y de \mathbf{M} en la sección de uno de los dominios de banda periódicos. La escala de colores va desde el -1 (azul) al +1 (rojo). Abajo: ángulos θ y ϕ (tal y como se definieron en la figura 5.20.) de la imanación local de la muestra AS46 a 10 K en función del campo aplicado. Se representan tanto sus valores promedio en todo el dominio como en los planos interiores ($z=t/2$) y superficiales ($z=0$), que es donde θ y ϕ son máximos respectivamente.

De todo ello se deduce que la variación de $\langle \theta_{\text{exper}} \rangle$ está controlada fundamentalmente por la evolución de $\theta(t/2)$, debido en nuestro caso a la escasa aportación de los pseudo-dominios de cierre. Esto nos indica que K_1 y K_2 corresponden fundamentalmente al comportamiento de los procesos de rotación de las regiones en las que \mathbf{M} está contenida en el plano YZ , que constituyen la gran parte del volumen de la lámina. En estas regiones las energías que

principalmente entran en juego son las de anisotropía, canje y Zeeman. Analizando la evolución de las energías correspondientes en función del campo, utilizando los resultados del modelo micromagnético, se deduce que el término de canje E_{exch} de la estructura de *stripes* (localizado en las paredes de Bloch que existen entre dos dominios con componentes θ de signo opuesto), incluso en remanencia ($\theta=\pi/2$), es del orden del 7% de la energía de anisotropía E_K .

Por todo ello podemos considerar que en nuestro caso la evolución de M vs. H está controlada fundamentalmente por el campo y las anisotropías, lo cual implica que los valores de K_1 y K_2 deducidos de la modelización micromagnética pueden ser considerados como *intrínsecos* (propios) del material sin necesidad de considerar ningún término extra.

En la siguiente figura se muestra la evolución térmica de las constantes de anisotropía K_1 y K_2 obtenidas mediante la simulación micromagnética para las diferentes muestras medidas por VSM.

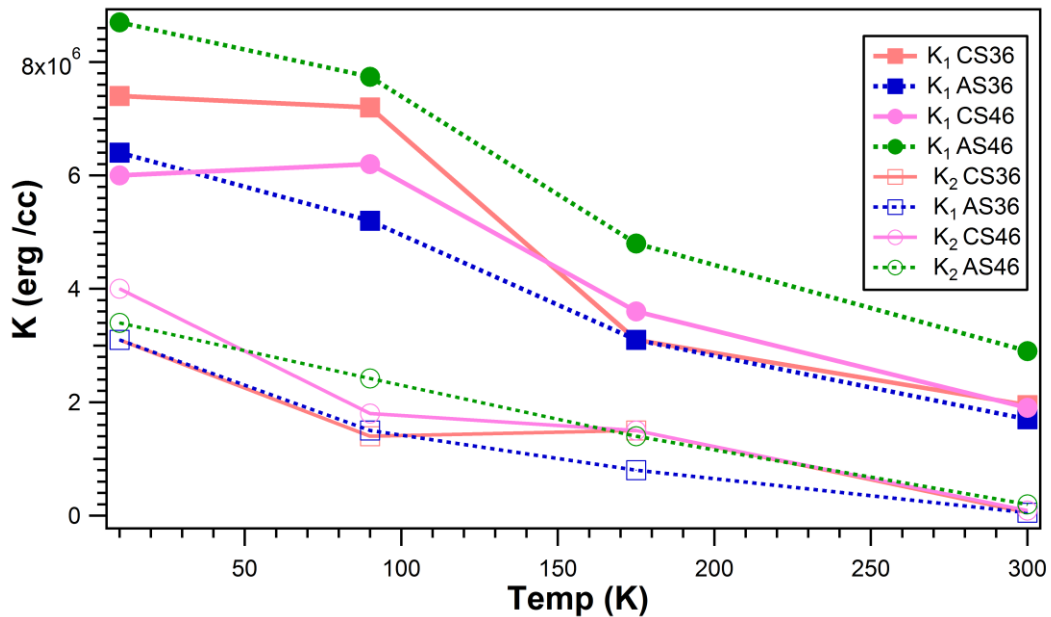


Figura 5.26. Constantes de anisotropía K_1 y K_2 obtenidas mediante simulación micromagnética para las muestras de las series 36 y 46.

Hay que hacer notar que el valor de K_2 es apreciablemente inferior a K_1 , y además su ritmo de variación con la temperatura es más rápido. Se comprueba que $K_1(300K)/K_1(10K)$ está en torno a 0.3 (varía entre 0.26 y 0.33, según la muestra), mientras que $K_2(300K)/K_2(10K)$ es en todas las láminas inferior a 0.06. Además, K_2/K_1 está en torno a 0.5 a 10 K y es inferior a 0.1 a 300 K.

En la figura 5.27. se puede ver la evolución del valor total de la constante uniáxica efectiva $K_N = K_1 + 2K_2$ con la temperatura. Cabe destacar que K_N guarda un muy buen acuerdo con el valor experimental del campo de saturación en el plano: $H_s = 2K_N/M_s$, como se puede observar si se comparan estas constantes con las de la figura 5.20., si bien los valores son ligeramente superiores, como cabe esperar, ya que ahora sí se está evaluando el campo desimanador (a diferencia de la aproximación $H_D = 0$ hecha previamente).

Esta coincidencia nos permite confiar en los valores anteriormente obtenidos para la muestra CS5, aunque no resulten de las simulaciones micromagnéticas.

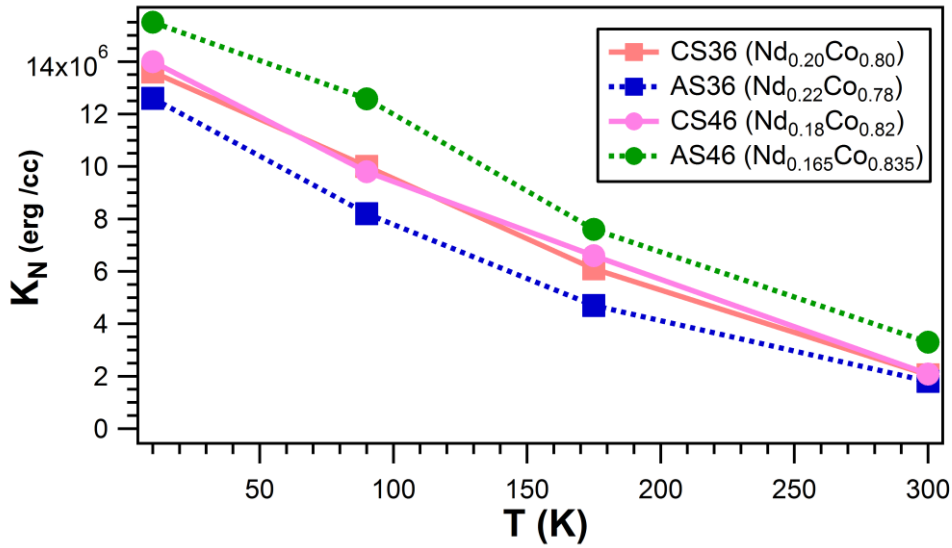


Figura 5.27. Constantes uniáxicas efectivas de anisotropía perpendicular $K_N = K_1 + 2K_2$ resultantes de la simulación micromagnética para las cuatro muestras.

La teoría clásica de Callen y Callen [38, 39] expresa la dependencia térmica de la anisotropía magnetocristalina con la ley

$$K(T) = K(0) \left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^m, \quad (5.16.)$$

donde para la n -ésima potencia de la anisotropía, $m = n(n+1)/2$. En particular, para K_1 y K_2 , los exponentes serían $m = 3$ y $m = 10$ respectivamente. En nuestro caso no se encuentra ninguna de estas dependencias en los coeficientes de anisotropía ni en K_N , así como ningún tipo de dependencia sencilla del modo expresando en la ecuación 5.9. No obstante, esto no es ninguna sorpresa, dado que dicha dependencia parece ser más una excepción que una regla en el caso de

los intermetálicos RE-TM [31, 40] por el hecho de que en estos sistemas se viola la hipótesis de partida de Callen y Callen de que la imanación espontánea y la anisotropía tienen el mismo origen. Por otra parte, la forma de la curva $K(T)$, con un cambio de curvatura que pasa de convexa a cóncava (esto se ve con más claridad en la figura 5.19. para la muestra CS5 que fue medida a más temperaturas) es imposible de reproducir con un modelo clásico de este tipo, siendo característica de la evolución de las magnitudes en función de la variación en la población de los estados cuánticos de un sistema con la temperatura.

Asumiendo que la K_N se debe fundamentalmente a la subred del Nd, como ya se demostró en base a los resultados de XMCD, convendría buscar más bien una descripción de la anisotropía de acuerdo a los modelos *single ion*. En este sentido, para describir la evolución de la anisotropía de un ión de TR en el seno de un campo molecular es habitual relacionar la evolución de la anisotropía con el cuadrado de la imanación de la subred de TR [8, 16, 31, 41]. Aunque las medidas de VSM no nos suministran esa información, entre las muestras medidas por XMCD hay una muy semejante a la AS36 (denominada allí AS5). Esta otra muestra fue también crecida por *sputtering alterno* y tiene una composición muy similar a ella (la primera tenía una composición nominal de NdCo3.5, mientras que la de la segunda era 3.64). Como se muestra en la figura 5.27., con una ley cuadrática de M_{Nd} se reproduce la dependencia térmica de K_N , lo cual parece confirmar el origen de esta anisotropía.

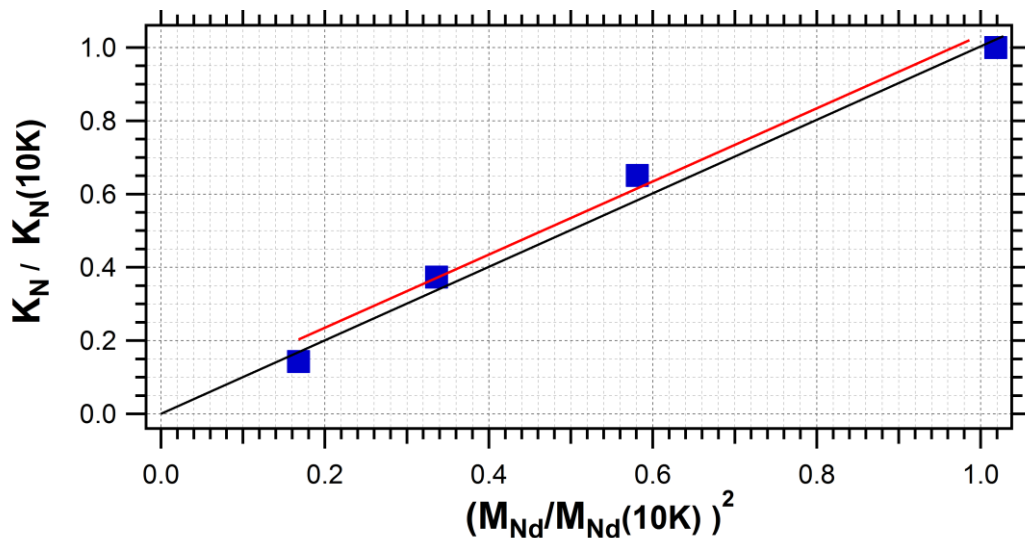


Figura 5.28. Variación térmica de K_N de la muestra AS36 vs. Variación térmica de M_{Nd}^2 de una muestra similar medida por XMCD. En negro se marca la línea $y = x$ y en rojo el ajuste lineal de los puntos del gráfico.

Por otra parte, el papel protagonista del Nd en esta anisotropía perpendicular se demuestra al comprobar que la evolución térmica de K_I se corresponde con la predicción de la teoría cuántica para la anisotropía de un ión de tierra rara dentro de un sistema dominado por el canje 3d-4f [42]. Según este desarrollo teórico, la anisotropía magnetocristalina se calcula en una aproximación lineal en el campo cristalino, que se trata como una perturbación frente a la interacción de canje 3d-4f. De este modo, para realizar la rotación o cambio de sistema de referencia entre los autoestados del canje y los del campo cristalino se definen unas nuevas *funciones generalizadas de Brillouin* B_J^n que en el límite clásico $J \rightarrow \infty$ coinciden con las conocidas funciones hiperbólicas de Bessel. Así, las expresiones de las constantes de anisotropía adoptan una expresión sencilla en función de estas funciones generalizadas de Brillouin.

La constante de anisotropía K_I para diferentes estructuras cristalinas típicas de compuestos TR-MT con anisotropías uniáxicas se puede aproximar, si nos quedamos sólo con el término de orden más bajo de las funciones generalizadas de Brillouin, como

$$K_1 \cong -\frac{3}{2}\theta_2 J^2 A_{20} B_J^2(x) \quad (5.17.)$$

con θ_2 el coeficiente de Stevens de segundo orden y $x = 2J|g_J - 1|\mu_B B_{exch}/kT$, donde para el Nd $J = 9/2$ y $g_J = 8/11$. Si suponemos que los coeficientes A_{20} del campo cristalino no varían con la temperatura (lo cual no tiene por qué ser estrictamente cierto) podríamos ajustar la dependencia de $K_I(T)$ del siguiente modo:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} \cong \frac{B_J^2(x(T))}{B_J^2(x(0))}. \quad (5.18.)$$

En la figura siguiente se muestran los resultados del ajuste para las cuatro muestras analizadas.

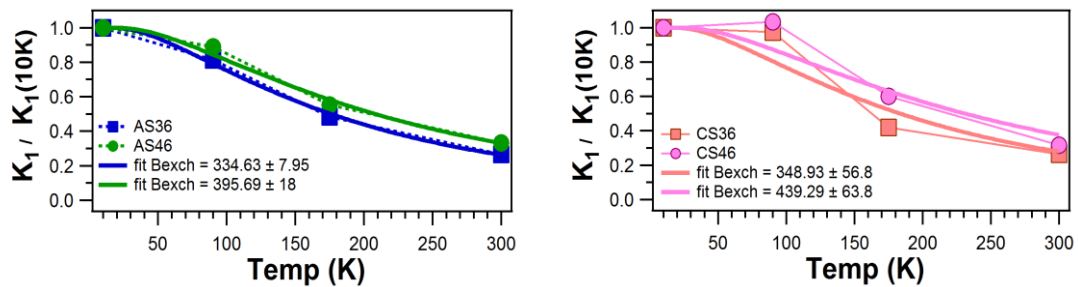


Figura 5.29. Ajuste de la dependencia de $K_I/K_I(10)$ con T para las láminas de tipo AS (izquierda) y CS (derecha).

Como se observa en la figura, los resultados del ajuste son adecuados para las láminas de tipo AS, no tanto para las CS. Además, la dependencia de K_1 y K_2 con T en las láminas CS (recordar figura 5.26.) resulta un tanto errática en comparación con el decrecimiento monótono que experimentan en las AS. Aunque los incrementos “anómalos” en K_1 se compensan con decrecimientos en K_2 de tal modo que la anisotropía uniáxica efectiva K_N experimenta en todos los casos un comportamiento monótono similar en todos los casos. Estas variaciones no parecen tener mucho sentido físico y, en cualquier caso, están relacionadas con los errores que se pueden cometer al tratar de ajustar simultáneamente dos parámetros mediante este laborioso método artesanal en el que no se automatiza un barrido del espacio bidimensional (K_1, K_2) completo en la búsqueda del mejor ajuste, sino que se van variando los parámetros a mano hasta conseguir la mejor reproducción posible de la curva experimental.

Por otra parte, hemos de incidir en que el desarrollo de Kuz'min [42] se refiere al cálculo de la anisotropía magnetocristalina en estructuras con una simetría cristalina de modo que el hamiltoniano del campo cristalino adopte una forma sencilla por razones de simetría (entre los cuales se encuentra, por ejemplo, el NdCo₅) lo que induce a pensar que el apilamiento típico de estas estructuras se pueda favorecer de algún modo al fabricar las láminas amorfas, en particular las muestras de tipo AS.

Es interesante notar que los valores del canje 3d-4f obtenidos por el ajuste son del orden de lo esperado ($B_{exch} = 230-340$ T en sistemas TR-Co₅ [9, 26, 30, 43, 44 y sus respectivas referencias]) y que al igual que en el caso de la constante de rigidez de las ondas de espín estimadas previamente a partir de la evolución de M_s , B_{exch} aumenta ligeramente en estas muestras con el contenido en Co dentro del error de los ajustes. De hecho, hay una gran coincidencia entre los cocientes de estos valores entre muestras: $\frac{D(AS36)}{D(AS46)} = 0.84$, mientras que $\frac{B_{exch}(AS36)}{B_{exch}(AS46)} = 0.85$.

Dadas las aproximaciones hechas y el escaso número de puntos de cada curva, estos valores pueden no ser muy precisos. El haber despreciado las funciones generalizadas de Brillouin de orden superior al segundo podría conducir a cierta sobreestimación de B_{exch} , de modo que estos valores son útiles para darnos una idea del orden de magnitud y la tendencia con la concentración de Co. Asimismo, es importante ver que la forma de la curva de la dependencia de las constantes de anisotropía con T se describe bien por este modelo, lo cual evidencia el papel fundamental del Nd a la hora de producir la anisotropía perpendicular. Ya que de las muestras de las series 36 y 46 se dispone de medidas en sólo cuatro temperaturas, podemos comprobar si efectivamente se

logra una buena reproducción de la forma de $K(T)$ en la curva correspondiente a la muestra CS5 que tiene más detalle en su trazado. En este caso utilizamos la estimación de $K_N(T)$ obtenida a partir de los valores del campo de saturación en los ciclos de histéresis, que como ya se demostró resulta una buena estimación. Según el desarrollo teórico de Kuz'min en diversas estructuras típicas de compuestos TR-MT con anisotropías uniáxicas (y teniendo en cuenta que los términos A_{60} no existen en simetría cilíndrica, como es nuestro caso)

$$K_1 = -\frac{3}{2}\theta_2 J^2 A_{20} B_J^2(x) - 5\theta_4 J^4 A_{40} B_J^4(x) \quad (5.19.)$$

$$K_2 = \frac{35}{8}\theta_4 J^4 A_{40} B_J^4(x), \quad (5.20.)$$

de modo que se llega a la siguiente expresión para $K_N = K_1 + 2K_2$:

$$K_N = -\frac{3}{2}\theta_2 J^2 A_{20} B_J^2(x) - \frac{15}{4}\theta_4 J^4 A_{40} B_J^4(x). \quad (5.21.)$$

Si nos quedamos con el orden más bajo de las funciones generalizadas de Brillouin volvemos a recuperar la misma dependencia de la ecuación 5.14. No obstante, hay que destacar que el coeficiente del términos B_J^4 que se está despreciando es mayor en K_I que en K_N . Por este motivo nos inclinamos a confiar más en los resultados de B_{exch} procedentes del ajuste de $K_N(T)$. En la figura 5.30. se observa cómo el ajuste (curva roja) reproduce, en efecto, la característica forma de estas curvas de anisotropía, aun cuando no se logre una superposición total con los datos experimentales. Esta discrepancia se puede deber posiblemente a la aproximación que hemos hecho de despreciar las funciones generalizadas de Brillouin de cuarto orden, aunque también estamos en este caso despreciando el campo desimanador en la determinación de la anisotropía.

No obstante, hay otro hecho importante a tener en cuenta: en el desarrollo de la referencia [42] se toma el campo cristalino como una perturbación frente al canje 3d-4f, de modo que éste no altera el valor del momento magnético del Nd (que se ha tomado, pues, como $J=9/2$). Como ya se ha comentado con anterioridad, hay evidencias de que el campo cristalino es lo suficientemente intenso como para reducir apreciablemente el momento magnético del Nd. Podemos, por tanto, hacer una modificación al modelo tal que la forma de las funciones generalizadas de Brillouin (relacionadas con la rotación entre los autoestados del campo cristalino y los del canje) se mantienen e incluir el efecto del campo cristalino en el argumento de dichas funciones de modo que

$$x = 2J_{z'}|g_J - 1|\mu_B B_{exch}/kT. \quad (5.22)$$

Es decir, en lugar de considerar que en el eje de cuantización del campo cristalino el momento magnético del Nd coincide con el del ión libre ($J_{z'} = J = 9/2$), éste puede tomar un valor reducido $J_{z'}$. En particular, en el caso de la muestra CS5 (de composición casi idéntica al cristal de NdCo₅) si consideramos que este valor reducido es de $g_J J_{z'} = 2.82$ [17], como se ha medido experimentalmente en cristales de NdCo₅ por difracción de neutrones, vemos que la reproducción de la curva es casi perfecta (línea azul).

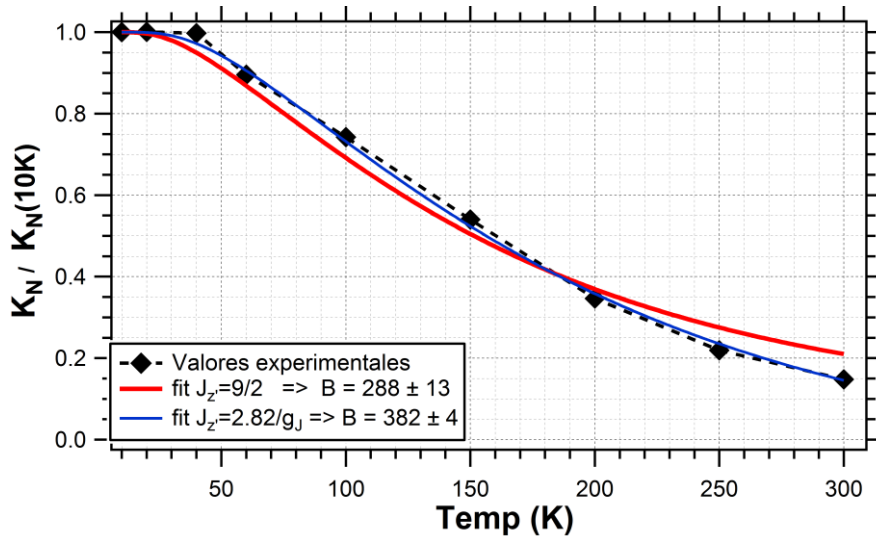


Figura 5.30. Ajuste de la variación de $K_N(T)$ en la muestra CS5 según la expresión 5.18.

No podemos en general hacer esto con todas las muestras porque no a todas las composiciones existe un cristal análogo del que tomar el valor reducido $J_{z'}$, de modo que para comparar unas con otras nos quedaremos en todos los casos con los resultados de B_{exch} para $J_{z'} = J = 9/2$. En el caso de la CS5 se obtiene un valor de $B_{exch} = 288$ T. Si se hace, pues, un ajuste similar de la dependencia de K_N en el resto de muestras se obtiene la dependencia del canje con la concentración dada en la figura 5.31. En ella no se incluye la muestra CS5 porque al haber usado las estimaciones de K_N en base a los campos de saturación y no de los cálculos micromagnéticos (más exactos), se pierde un poco de precisión en comparación con las demás muestras y esto hace que el canje resultante de la muestra CS5 quede ligeramente por debajo de la tendencia que marcan las demás. No obstante, tomando un valor de $J_{z'}$ reducido hemos comprobado (figura 5.30.) que el valor exacto del canje puede variar en unos 100 T, de modo que nos interesa simplemente la tendencia más que los valores exactos, en cuya determinación podemos cometer mucho error.

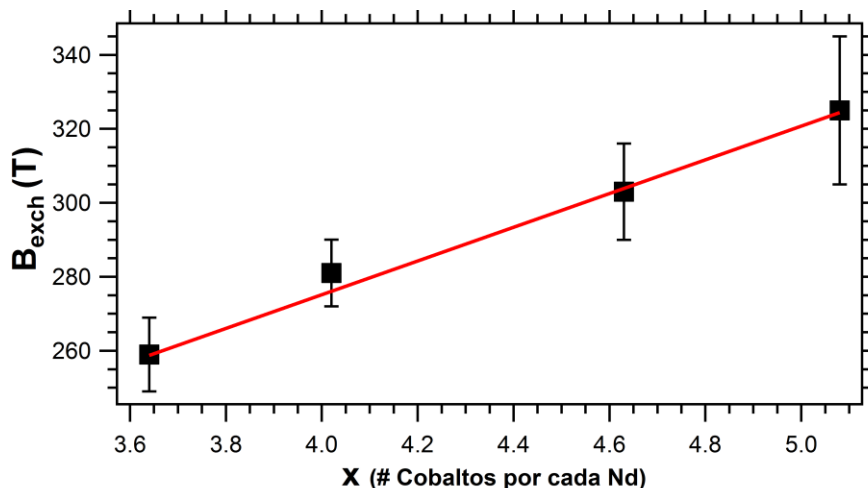


Figura 5.31. Variación del canje 3d-4f con la composición según el ajuste de K_N (T).

En resumen, mediante simulaciones micromagnéticas se han calculado las constante de anisotropía K_1 y K_2 ($K_N = K_1 + 2K_2$) con las cuales se consigue reproducir la curvatura característica de los ciclos $M(H)$ con campo aplicado en el plano. Se demuestra que la formación de los dominios de banda reduce notablemente la energía magnetostática, de modo que la estimación de K_N a partir del H_s de los ciclos de histéresis con campo aplicado en el plano despreciando por completo el campo desimanador conduce a un valor que como mucho difiere del calculado por micromagnetismo en un 10%. La evolución de las anisotropías con la temperatura no se puede reproducir mediante un modelo clásico, ajustándose en cambio a la dependencia de la anisotropía magnetocristalina del ión del Nd dentro de un sistema dominado por el canje 3d-4f. Los valores del canje 3d-4f resultantes del ajuste a este tipo de dependencia cuántica son del orden de los que se obtienen en cristales de NdCo.

5.3.7. Procesos de imanación

Como ya se mencionó previamente, los ciclos de histéresis medidos con campo aplicado en el plano de la lámina (ver figura 5.32.) a estos espesores $t > t_c$ se denominan *ciclos transcíticos* y corresponden a la formación y evolución de los dominios de banda. A partir del campo de saturación H_s conforme se va reduciendo el campo aplicado desde saturación, comienzan a formarse este tipo de dominios como consecuencia del equilibrio entre la energía de anisotropía perpendicular (que favorece el que la imanación apunte en la dirección perpendicular al plano de la lámina) y la magnetostática (que favorece el que la muestra se rompa en muchos dominios consecutivos). En estos dominios, aunque

la componente principal de M aún esté dirigida principalmente a lo largo del plano según la dirección de H (M_y), comienzan a formarse una componente perpendicular (M_z) que alternativamente va apuntando hacia arriba y hacia abajo. Conforme el campo aplicado se reduce, M_z va aumentando a expensas de M_y y el tamaño de los dominios se ensancha (crece su longitud de modulación λ) para reducir la energía de las paredes, que de otro modo se dispararía al crecer M_z . De este modo, a campo nulo se llega a una situación donde M_z y λ son máximos y se alcanza un valor de remanencia muy reducido (recordar fig. 5.23. con los resultados de los cálculos micromagnéticos).

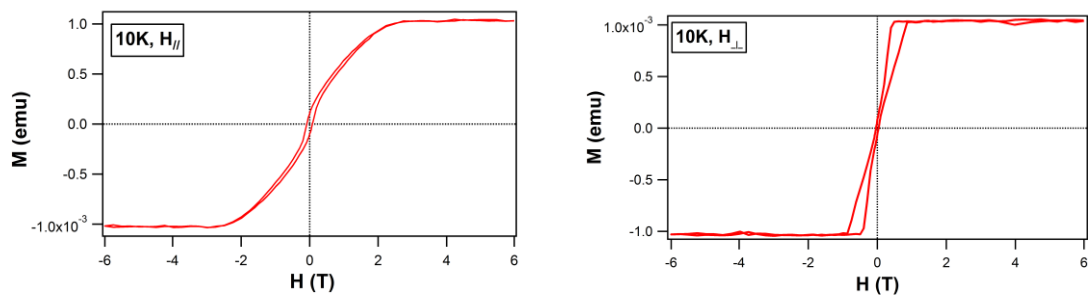


Figura 5.32. Ciclos de histéresis de la lámina CS36 a 10 K con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la lámina (izquierda) y perpendicular a éste (derecha).

La forma de los ciclos con campo aplicado perpendicular ya mencionamos que correspondía, en cambio, a la formación de dominios burbuja y su evolución a dominios tipo laberinto al reducir el campo aplicado desde saturación hasta remanencia. Hemos visto que una lámina con PMA presenta a campo nulo dominios de banda que, si no se tiene una historia previa de imanación en el plano, no estarán alineados siguiendo ninguna dirección particular sino que harán un serpenteo formando laberintos. Este tipo particular de dominios de banda es lo que se conoce como *dominios laberinto* (ver figura 5.7.). Si se aplica un campo perpendicular se comienza a favorecer una de las dos orientaciones de la imanación perpendicular en los *stripes* (la paralela al campo aplicado), que crece a expensas de la otra hasta llegar a una situación en la que casi toda la muestra está imanada perpendicularmente según el sentido del campo y se han aislado unas pequeñas regiones (*bubbles*) donde la imanación aún apunta en el sentido opuesto.

A continuación se presenta la dependencia de los parámetros de interés extraídos del análisis de los ciclos de histéresis en las distintas muestras tanto en el plano como perpendicular a él. A la evolución de la imanación de saturación ya se le dedicó un apartado independiente.

Estos parámetros estarán relacionados con la formación y evolución de los dominios en las muestras. Ya se mencionó cómo la formación de los *stripe domains* se debía a la competencia entre la energía de anisotropía y la magnetostática. Asimismo, en la evolución de éstos es clave reparar en la energía de las paredes de dominio, que como ya se dijo estará controlada por la competición entre el canje (que tiende a ensancharlas) y la energía de anisotropía (que las tiende a estrechar). Por otra parte, el tamaño de los dominios resulta de un balance entre la energía de la pared y la energía magnetostática. Estas nociones nos serán útiles para explicar la evolución de las diversas magnitudes.

En la figura 5.33. se presenta la evolución de los campos de saturación H_s (con campo en el plano y perpendicular) para las cinco muestras del estudio en función de la temperatura, así como la variación térmica del campo de nucleación de bubbles H_n .

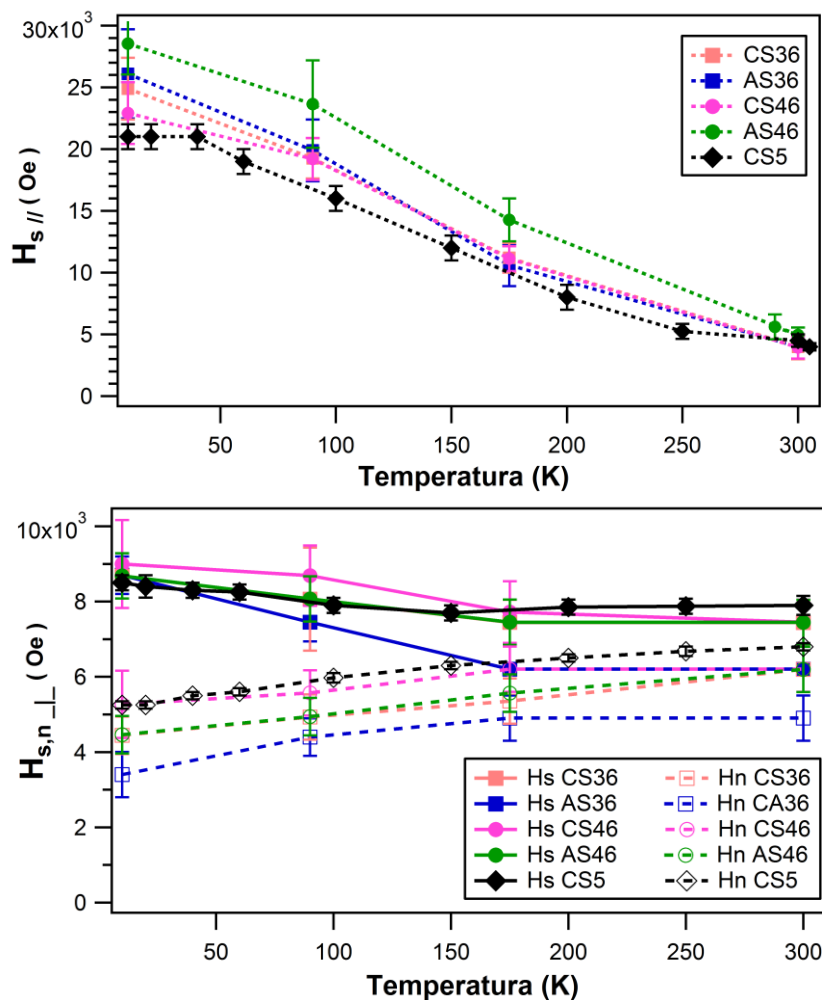


Figura 5.33. Evolución térmica de los campos de saturación (figuras rellenas) tanto con el campo aplicado en el plano (arriba) como perpendicular al mismo (abajo) y campos de nucleación de bubbles (figuras vacías, abajo) para las cinco muestras del estudio.

Se puede comprobar que el campo de saturación en el plano disminuye rápidamente con la temperatura, llegando a alcanzar a temperatura ambiente un 17-19% de su valor a 10 K. Esto se debe a la disminución de la anisotropía perpendicular K_N con la temperatura, con lo que al ir aumentando la temperatura, cada vez resulta más fácil (se consigue a campos más bajos) deshacer la estructura de dominios de banda y plegar toda la imanación sobre el plano de la lámina. Las curvas $H_s(T)$ de las muestras CS de mayor contenido de Nd (CS36 y CS46) se encuentran prácticamente superpuestas (subiendo ligeramente a 10 K la de CS36, la más rica de ambas) mientras que la CS5, la que menos Nd tiene de todas, es la que muestra los valores de H_s más bajos. Para un contenido similar de Nd al de la CS5, sin embargo, la muestra AS46 es la que cuenta con los valores más altos de H_s de todas, por encima incluso de los de la otra muestra AS (AS36, de más contenido de Nd), que aunque a altas temperaturas también solapa con las CS36 y CS46, a baja temperatura tiene un H_s mayor. Dado que la anisotropía magnética es a primer orden proporcional al campo de saturación (entre otras cosas), estos valores pueden sugerir que en las aleaciones amorfas de tipo CS, la anisotropía perpendicular está ligada al Nd, aumentando con el contenido en este elemento. Además, parece que la anisotropía se aumenta en las láminas de tipo AS frente a las CS. No obstante, dicho aumento no es de igual magnitud para cualquier composición, sino que es particularmente importante en torno a la composición NdCo_5 , que coincide con una fase cristalina. Esto podría estar relacionado con la posible inducción de cierto orden de corto alcance en las muestras fabricadas por *sputtering alterno* (AS).

El campo de saturación en la dirección perpendicular, en cambio, varía muy poco entre 10 y 300 K, reduciéndose en dicho intervalo al 71% del valor a baja temperatura en el mejor de los casos (en la muestra más rica en Nd, la AS36), al 86% en la CS36, al 83% en las CS46 y AS46 y prácticamente se mantiene constante en la muestra más rica en Co (la CS5). Parece encontrarse una correlación entre esta disminución y la proporción de Nd en la muestra. Este leve aumento a baja temperatura puede estar relacionado con el aumento del campo desmanador por el ensanchamiento de las bandas.

Por otra parte, el campo de nucleación experimenta un aumento con la temperatura de entre un 18 y un 44%, de modo que conforme crece la temperatura H_n se va aproximando a H_s en la dirección perpendicular (notar en la figura 5.33. cómo esta región se estrecha). Al irse reduciendo K_N con la temperatura llegará un momento en el que ya no se consigan formar bubbles ni bandas. Igualmente, a la vez que el ciclo se va cerrando, $H_s^{\prime\prime}$ se va aproximando a H_s^{\prime} dado que (salvo por la forma de la lámina, que se traduce en una ligera

diferencia entre ambos debido a un pequeño campo desimanador) la muestra se va volviendo isotrópica al reducirse K_N .

La variación de los valores de la remanencia reducida m_r con la temperatura también está relacionada con la disminución de K_N con T. Estas variaciones para ambas orientaciones se presentan en la figura 5.34., en la parte inferior de la cual se muestra, asimismo, la evolución del campo coercitivo H_c para las dos configuraciones.

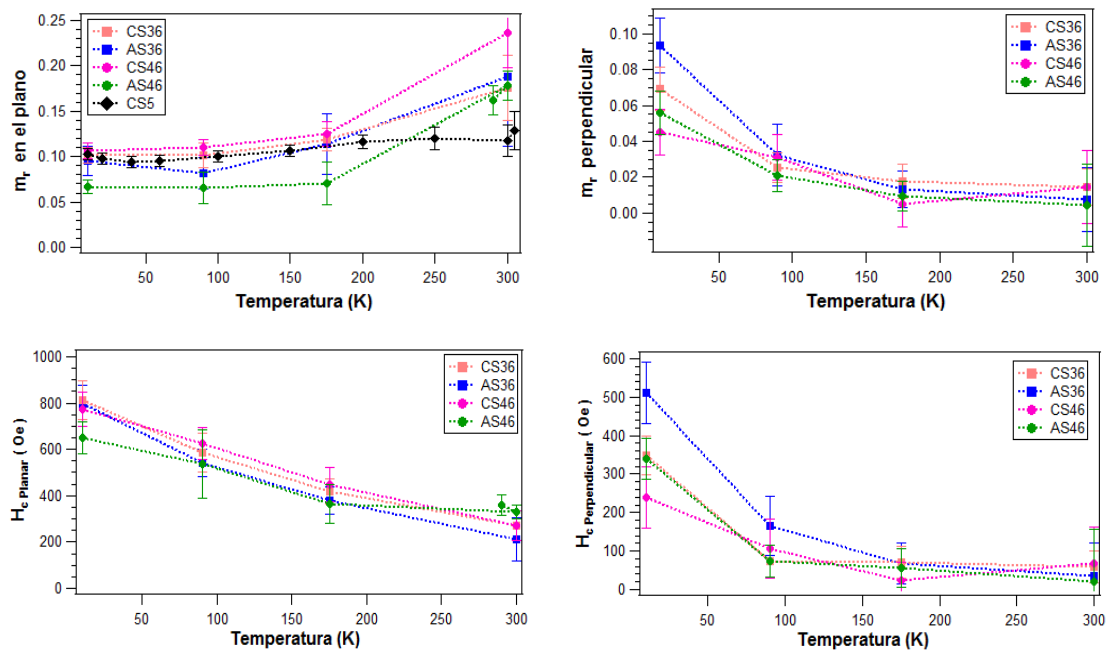


Figura 5.34. Dependencia de m_r (arriba) y H_c (abajo) con la temperatura cuando se iman las láminas en el plano (izquierda) y perpendicularmente a él (derecha) para las distintas muestras del presente estudio.

La estructura de dominios de banda da lugar a unos valores muy bajos de la remanencia tanto en el plano como fuera de él, que cuando más, no llega ni al 25% de M_s en el plano y al 10% de M_s en la dirección perpendicular. Conforme disminuye la temperatura y con ello aumenta K_N , m_r en el plano se hace aún más pequeña, ya que sólo en las paredes de dominio de la estructura de stripes podrá existir imanación en el plano de la lámina y éstas se van estrechando conforme K_N aumenta. Por esta misma razón, al aumentar la componente de m_r en el plano con el ensanchamiento de la pared, la componente perpendicular irá decreciendo (como sucede al subir la temperatura). Por eso m_r^{planar} y $m_r^{perpendicular}$ tienen evoluciones opuestas. No obstante, aún a las temperaturas más bajas (donde como se mostrará más adelante, K_N es un orden de magnitud superior al valor de temperatura ambiente) m_r^{planar} no llega a

hacerse cero, sino que tiene un valor de resistencia (entre 0.06 y 0.10, según la muestra). Esto puede deberse al anclaje de las paredes de dominio en los defectos de la muestra. Este problema no existe para la $m_r^{perpendicular}$, ya que puede disminuir sin problema hasta anularse, puesto que conforme aumenta T, la estructura de dominios se va atenuando hasta que a una cierta temperatura desaparece por completo.

H_c , por su parte, disminuye en ambos casos con T y tiene valores del mismo orden (aún cuando en el plano sean algo mayores y la caída más rápida). En los ciclos perpendiculares se comprueba cómo se va aproximando a 0 al aumentar T, como correspondería a un ciclo ideal de eje difícil una vez que se K_N se apague. En los ciclos medidos con campo en el plano aumenta al bajar la temperatura, a pesar de que éstos se van volviendo cada vez más difíciles, pero vemos cómo este aumento es bastante más lento que la caída de $H_c^{perpendicular}$. Una vez más, se puede relacionar con el anclaje de las paredes de dominio en los defectos, cuya movilidad, además, se irá reduciendo conforme baja la temperatura.

5.4. Caracterización microestructural mediante EXAFS

La técnica de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) nos da información sobre el entorno local promedio alrededor del átomo absorbente (cuyo borde de absorción estamos provocando). Se trata de extraer esta información viendo cómo cambia el coeficiente de absorción del átomo a considerar en presencia de sus vecinos ($\mu(E)$) cerca y por encima de la energía del borde con respecto al del átomo aislado ($\mu_0(E)$). Concretamente, EXAFS es la modulación de la absorción de un átomo debido a su estado químico y físico y el espectro de EXAFS, por tanto, es sensible a la coordinación química, distancias interatómicas, números de coordinación y especies atómicas que rodean localmente al elemento en cuestión.

Para los EXAFS estamos interesados en las oscilaciones que ocurren por encima del borde de absorción, definiendo la función de estructura fina $\chi(E)$ como

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}, \quad (5.23.)$$

donde $\Delta\mu_0(E_0)$ es el salto medido en la absorción $\mu(E)$ a la energía del borde E_0 (ver figura 5.35.). Dado que los EXAFS se entienden mejor en función del vector de onda del fotoelectrón creado en el proceso de absorción (k , que tiene dimensiones de 1/distancia) es común hacer la conversión de energía a vector de onda

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(E-E_0)}}{\hbar}, \quad (5.24.)$$

con m_e la masa del electrón. La función $\chi(k)$ es la característica de los EXAFS.

Las diferentes frecuencias que aparecen en la función oscilatoria $\chi(k)$ corresponderían a la dispersión de la onda del fotoelectrón por distintas capas de vecinos próximos, que se incluyen en la ecuación de EXAFS [47] a través de un sumatorio

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i f_i(k) e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)}}{k R_i^2} \sin[2kR_i + \phi_i(k)]. \quad (5.25.)$$

f_i y ϕ_i son la amplitud de retrodispersión y el desfase total en la dispersión del electrón característicos de los N_i átomos de la capa i que rodean al átomo absorbente a una distancia R_i . σ_i^2 es el desorden en la distancia a los átomos vecinos y λ el recorrido libre medio del electrón. En esta función pueden además incluirse otros factores que tengan en cuenta una cierta asimetría en la distribución radial de los átomos, así como pérdidas de energía en la propagación de la onda del electrón (ver artículo [48] para más detalles).

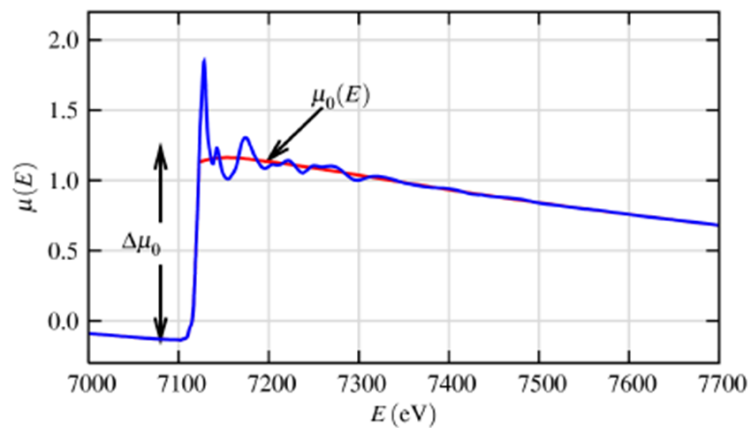


Figura 5.35. Espectro de EXAFS $\mu(E)$ para una muestra de FeO (línea azul) tomado de la referencia [49], junto con una línea suave que representa la absorción del átomo aislado $\mu_0(E)$ (línea roja) y el salto $\Delta\mu_0(E_0)$ a la energía del borde.

A pesar de la ausencia de orden de largo alcance en las láminas, los entornos locales de los átomos de Nd y Co, así como sus posibles distribuciones anisótropas, fueron explorados en las muestras de las series 36 y 46 mediante EXAFS en el borde L_{β} del Nd y K del Co. Uno de los sistemas amorfos TR-MT con anisotropía perpendicular más estudiado a nivel atómico es el sistema $Tb_{1-x}Fe_x$ ($0.7 < x < 0.8$) [56-58], en el que se han detectado anisotropías estructurales en la distribución de los átomos de ambas especies, de modo que se encuentra una preferencia de los pares Fe-Fe en el plano y Fe-Tb fuera del plano. Esta anisotropía en la distribución de los átomos se induce artificialmente al fabricar las muestras por *sputtering alterno* (AS). Así, se pretende evaluar si existe en estas láminas una anisotropía estructural en los entornos del Nd y el Co similar a la que se ha encontrado en las láminas de TbFe usando espectroscopía de EXAFS y si ésta tiene relación con la PMA. Los experimentos fueron llevados a cabo tanto a 300 K como a 10 K para evaluar posibles diferencias, ya que tanto la PMA como la imanación de la subred del Nd se incrementan significativamente al bajar la temperatura.

Los espectros de EXAFS con polarización lineal fueron medidos en la línea BM25 del ESRF en fluorescencia con un detector de 12 canales. Se midieron con la polarización de los rayos-X tanto casi paralela al plano de la muestra (incidiendo con una desviación de 5° de la normal al plano) como casi perpendicular (a 5° de la incidencia rasante), manteniendo el detector de fluorescencia siempre perpendicular al haz de rayos-X. Hay que remarcar que en esta configuración, los espectros de EXAFS con haz incidente normal a la muestra son más sensibles a los enlaces atómicos en el plano, mientras que aquéllos medidos a incidencia rasante lo son a los enlaces perpendiculares al plano. Además, los efectos de autoabsorción en los espectros de EXAFS fueron corregidos de un modo similar al ya detallado en los espectros de XMCD en el capítulo anterior. La salvedad en este caso es que no se trata de absorción de electrones, sino de fotones y no de los totales producidos sino de los salientes únicamente en una dirección θ concreta. Las particularidades de esta corrección se detallan en el artículo [48], donde se publican los resultados de este experimento de EXAFS. Los efectos de autoabsorción reducen la amplitud de las oscilaciones del espectro de EXAFS sin alterar su forma, de modo que afectarán únicamente a la coordinación sin afectar al valor de las distancias de enlace.

Respecto a los resultados principales del estudio, cabe destacar la ausencia de oscilaciones de EXAFS en los espectros del Nd para todas las muestras, orientaciones y temperaturas (como se observa en la figura 5.36), aun cuando se encontraron ligeras diferencias sistemáticas en la forma del espectro

en el propio borde en función del contenido en Co en las de tipo CS y entre las CS y las AS (ver artículo [48] para más detalles) que se relacionan con una mayor interdifusión del Nd y el Co en las CS. Esto indica que la falta de oscilaciones de EXAFS no se debe a que los Nd hayan quedado aislados, pues sus orbitales 5d son en efecto sensibles a las diferencias químicas en sus entornos. También se comprobó (recordar capítulo anterior) cómo el momento magnético y el acoplamiento espín-órbita del Nd se veían afectados por el campo electrostático local. Cabe, entonces, pensar que el desorden es tal que la longitud de coherencia de los fotoelectrones emitidos resulta inferior a la distancia a primeros vecinos, en contra de la creencia habitual de que la señal de EXAFS proveniente de los primeros vecinos siempre debería ser visible.

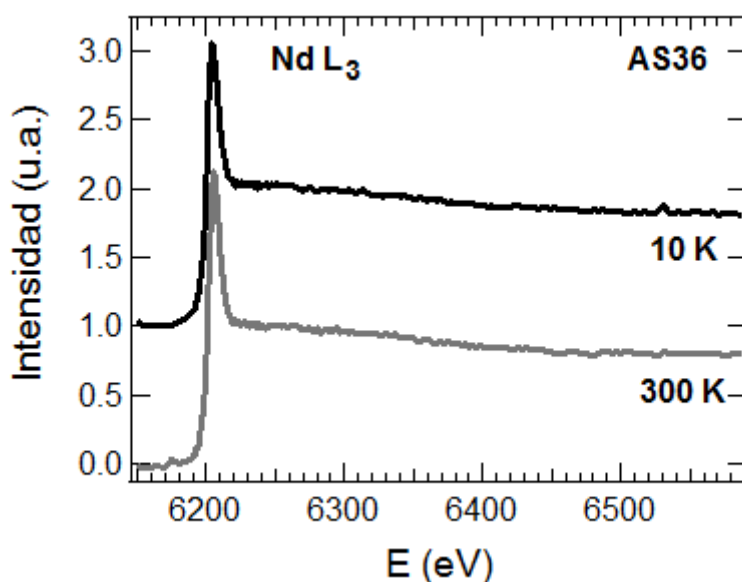


Figura 5.36. Espectro de absorción en el borde L_3 del Nd para la lámina AS36. Las oscilaciones de EXAFS deberían aparecer a partir de los 6250 eV aproximadamente, pero estas regiones son planas.

Los espectros tomados en el borde K del Co sí presentan, en cambio, oscilaciones EXAFS (ver figura 5.37.a). Si estas oscilaciones se representan en el espacio de las R se obtiene la figura 5.37.b, donde se compara con una muestra de Co policristalino. Para obtener este espectro, la función $\chi(k)$ resultante se multiplica por k para resaltar las oscilaciones a valores de k mayores y se le hace una transformada de Fourier. Así, cada uno de los picos de esta última función $\chi(R)$ corresponde a una capa de vecinos en torno al Co (aunque hay un ligero desplazamiento hacia R 's inferiores debido a cambios de fase en la dispersión).

Se comprueba que la forma del espectro en las láminas es muy similar a la del Co policristalino de referencia (mezcla de texturas fcc y hcp), aunque estrechado y desplazado hacia la izquierda (con menor parámetro de red). De hecho, se ajusta muy bien usando sólo pares Co-Co en una estructura fcc con parámetro de red de unos 3.4 Å.

Tampoco en el ajuste del espectro de EXAFS del Co se detecta el efecto de la dispersión por los Nd. La amplitud de este espectro en las láminas amorfas es, además, unas 3 veces menor que en el Co policristalino debido tanto al desorden como a la proporción de Co más reducida.

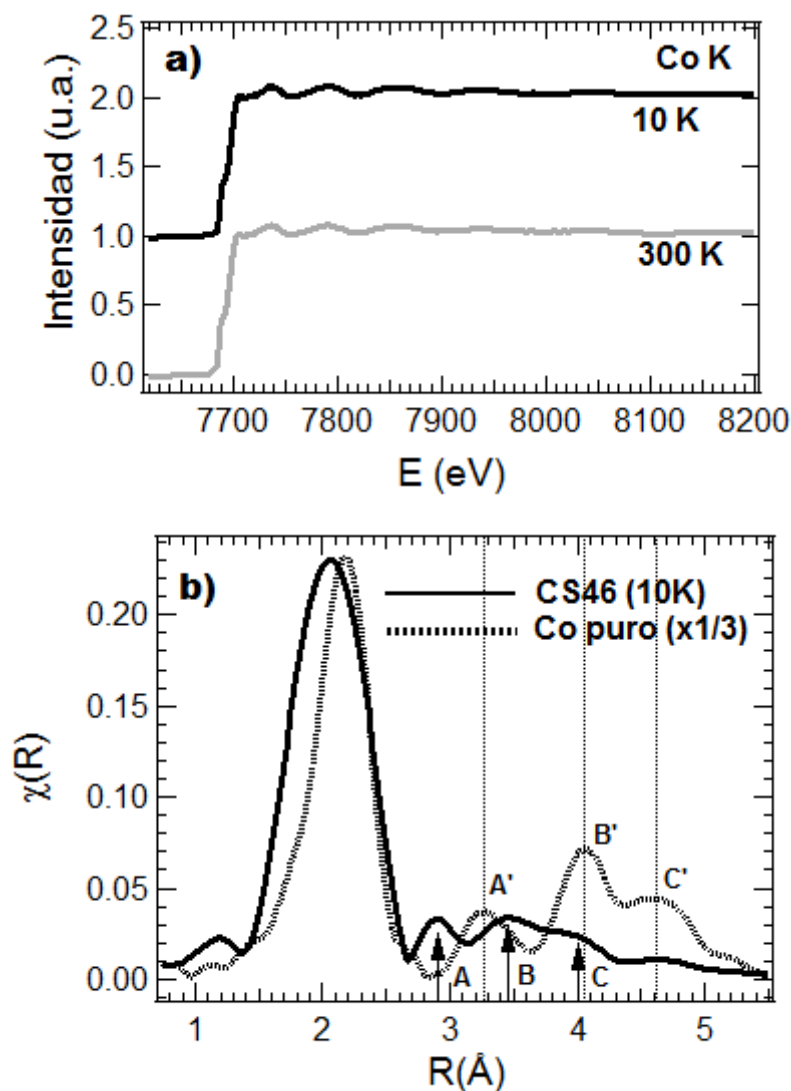


Figura 5.37. a) Espectro de absorción en el borde *K* del Co. Las oscilaciones de EXAFS se distinguen a partir de los 7700 eV aproximadamente. b) Espectro de EXAFS del Co en una de las láminas en el espacio de las *R* (línea continua) comparado con el de una muestra de Co policristalino dividido por tres (línea punteada).

Por otra parte, los EXAFS del Co muestran contribución de segundos vecinos y esta distancia debe ser superior a la distancia a primeros vecinos del Nd (algunas referencias pueden ser 3.02 en NdCo_2 [23] ó 2.9 en NdCo_5 [43]). Esto es indicativo de que el desorden en torno a los Nd es mucho mayor que el que existe en torno a los Co, lo cual contradice los modelos que proponen una cierta tendencia en torno a la TR a la existencia de un orden cristalino local similar al que existe en los cristales TR-MT como causa de la PMA.

El análisis de los espectros se limitó a la primera capa para reducir el error en los parámetros de ajuste, ya que existe una mayor incertidumbre y mayor correlación para los parámetros de las capas más distantes. Para ello se aplicó un filtro en la transformada de Fourier del espectro original entre $R_{min} = 1 \text{ \AA}$ y $R_{max} = 2.7 \text{ \AA}$. En el artículo [48] se pueden consultar más detalles acerca del procedimiento. Los resultados del ajuste para los números de coordinación y distancias de enlace se muestran en las siguientes figuras.

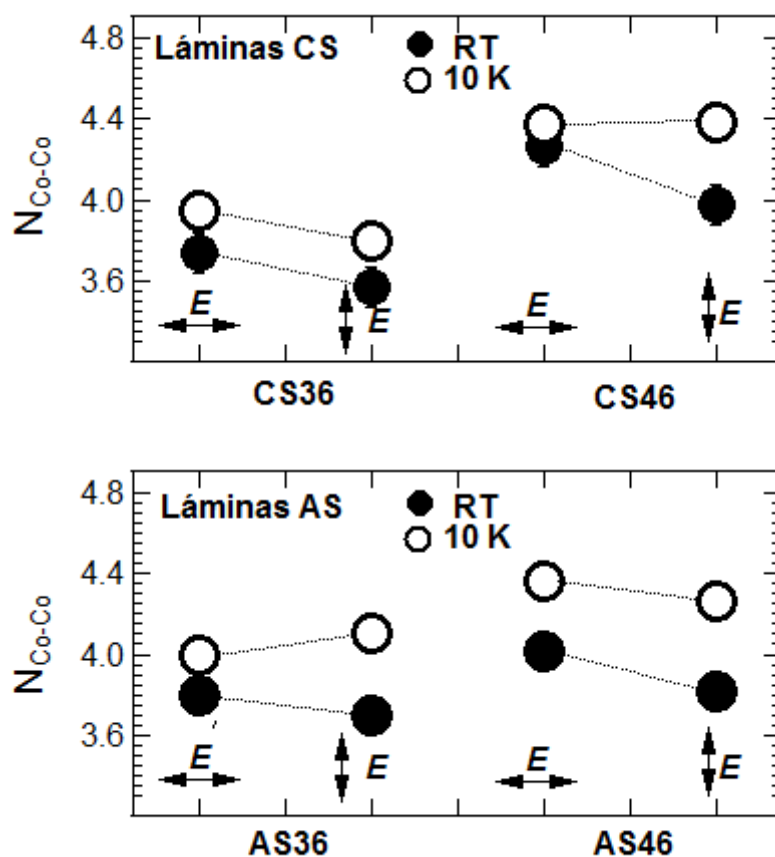


Figura 5.38. Coordinación Co-Co en las muestras de tipo CS (arriba) y AS (abajo) a 10 (puntos vacíos) y 300 K (puntos rellenos). Las flechas indican la dirección preferente de la polarización de los fotones en cada medida.

Hay varios aspectos a destacar en cuanto a la coordinación entre cobaltos. En primer lugar, N_{Co} aumenta con la concentración de Co, como cabe esperar; pero dicho aumento es mayor en las láminas CS que en las AS. Esto también prueba la mayor interdifusión de Nd y Co en las láminas CS, de modo que en las láminas AS se favorece cierta segregación del Co que hace que se alcance antes la saturación en N_{Co} . En segundo lugar, N_{Co} es anisótropo y mayor en el plano (en torno a un 7%), lo cual era esperable en las láminas AS por su forma de depósito, pero indica que también en las láminas CS puede estarse generando de algún modo una estructura similar con planos de Co orientados preferentemente en la dirección horizontal. Este resultado es similar al medido en Tb-Fe (con una anisotropía en la coordinación de los pares Fe-Fe en la misma dirección y del orden del 10% [50]). Algo sorprendente es el aumento de N_{Co} a baja temperatura, principalmente en la dirección perpendicular y más en las láminas AS que en las CS. Alteraciones en la coordinación no se producirían a menos que cambie la estructura del material y efectivamente, como se puede ver en la figura 5.39., las distancias de enlace entre cobaltos R_{Co} sufren cambios significativos cuando la temperatura baja hasta 10 K.

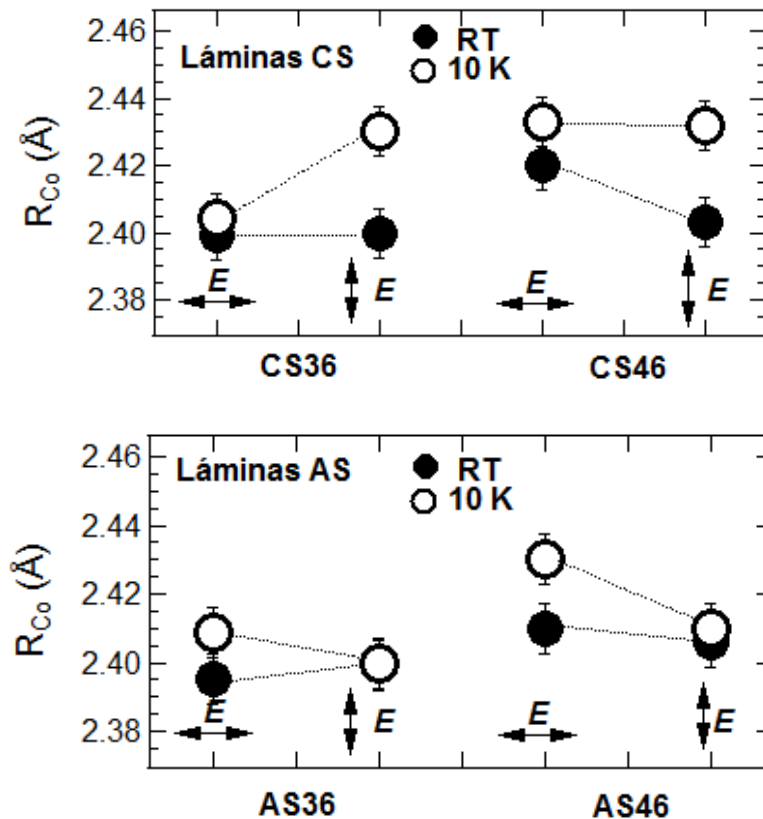


Figura 5.39. Distancias Co-Co en las muestras de tipo CS (arriba) y AS (abajo) a 10 (puntos vacíos) y 300 K (puntos rellenos). Las flechas indican la dirección preferente de la polarización de los fotones en cada medida.

Las distancias Co-Co están en torno a 2.40-2.42 Å, ligeramente inferiores a las que se obtienen en NdCo₅ (2.46 Å) [43]. Contracciones similares en comparación con sus fases cristalinas homólogas se han observado en otras aleaciones amorfas tales como TbFe₃ [51]. Por otra parte, reducciones sustanciales son comunes en clusters metálicos o en situaciones de baja coordinación como es el caso de las superficies [52].

Lo más destacado es la expansión de R_{Co} a 10 K con respecto a temperatura ambiente de manera anisótropa y diferente en cada tipo de muestra: mientras en las de tipo CS la expansión tiene lugar preferentemente en la dirección perpendicular, en las AS sucede en la dirección del plano. Estos incrementos de R_{Co} son del orden del 1%. Si definimos el volumen de la subred del Co como $R_{Co}^3 = R_{Co\perp} \cdot R_{Co\parallel}^2$, se comprueba que la expansión resulta ser de un 3% en las láminas CS y de un 1% en las AS. Las variaciones en R_{Co} y N_{Co} suponen una importante modificación de la estructura con la temperatura que no parece tener una clara correlación con la anisotropía de las muestras, sino con el modo de depósito.

Hay que mencionar que las modificaciones encontradas en la estructura de las láminas con la temperatura son posiblemente causadas por el Nd, debido a la importante reducción de la esfericidad de su carga 4f al bajar la temperatura (recordar la acusada reducción de μ_{Nd} con T, capítulo 4). Modificaciones en la subred del MT inducidas por la TR también se han observado en amorfos de TbFe [51] y en muchas aleaciones TR-Co que usualmente presentan efectos de magnetovolumen dependientes de la temperatura [53, 54]. El aumento del campo cristalino local de la TR al bajar la temperatura es responsable de una serie de efectos tales como la magnetostricción, cambio de fase cristalina o reorientación de espín [55].

5.5. Conclusiones

En el Capítulo 6 se hace un acopio de todas las conclusiones de la presente tesis, fragmentadas por capítulos. En particular, allí pueden encontrarse las conclusiones relativas al presente capítulo.

Referencias del Capítulo 5

- [1] B. Scholz, R.A. Brand and W. Keune, Phys. Rev. B 50, (1994) 2037.
- [2] Y. Fujiwara, X. Y. Yu, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Sakurai and K. Suzuki, J. Appl. Phys. 101, (2007) 09D117.
- [3] K. H. J. Buschow. Rep. Prog. Phys., 40 (1977) 1179–1256.
- [4] A. E. Freitaga and A. R. Chowdhury. J. Appl. Phys., 85 (1999) 4696.
- [5] Y. Fujiwara, X. Y. Yu, S. Tsunashima, S. Iwata, M. Sakurai, and K. Suzuki. J. Appl. Phys. (1996) 79:6270.
- [6] Michel Hehn, *Elaboration, etude des proprietes structurales et magnetiques de couches et reseaux de plots submicroniques a base de cobalt* (tesis doctoral). Université Louis Pasteur, Strasbourg (1997)
- [7] L.F. Kiss et al., JMMM 368 (2014), 202-206.
- [8] R.C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey and A. Gangulee, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2885.
- [9] Q. Lu, “*Contribution experimentale a l’etude de l’echange et de l’anisotropie dans les composees RCo₅*” (tesis doctoral), Grenoble (1981).
- [10] Y.Q. Yang et al., Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) 766-771.
- [11] J.-M. B. Ndjaka, “*Proprietes magnetiques et magneto-optiques de couches minces et multicouches d’alliages amorphes Terre Rare-Cobalt*” (tesis doctoral), Grenoble (1984).
- [12] O. Eriksson et al., PRB 42 (1990), 2707-2710.
- [13] Chen et al., PRL75 (1995), 152-155.
- [14] D. Bagayoko et al., PRB 27 (1983) 7046-2049.
- [15] K.Fukamichi, T.Goto, Y.Satoh, T.Sakakibara, S.Todo, U.Mizutani and Y.Hoshino, IEEE Trans.on Magnetism MAG-22 (1986) 555.
- [16] R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zuckermann. Phys. Rev. Lett., 31 (1973) 160.

- [17] J.M. Alameda et al., Journal de Physique Colloques (C7), 43 (1982), C7-133.
- [18] H. Pang et al., Phys. Status Solidi B 246 (2009) 1345-1350.
- [19] R.L. Streever, PRB 16 (1977) 1796-1801.
- [20] M.I. Bartashevich et al., Solid State Communications 87 (1993) 1093-1095.
- [21] H. Bartholin et al., J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1287.
- [22] U. Atzmony, M.P. Dariel and G. Dublon, PRB14 (1976) 3713.
- [23] Y.G. Xiao et al., Journal of Alloys and Compounds 420 (2006), 29-33.
- [24] R.C. Taylor and A. Gangulee, J. Appl. Phys. 47, 4666(1976).
- [25] Y.A. Chen et al., JMSL 13 (1994) 1051-1053.
- [26] K. Hummler and M. Fähnle, PRB 53 (1996), 3272-3289.
- [27] I. Ya Korenblit y E. F. Shender, J. Phys. F: Metal Phys. Vol. 9 (1979) 2245.
- [28] J. Pelzl, R. Meckenstock, D. Spoddig, F. Schreiber, J. Pflaum y Z. Frait, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S451-S463.
- [29] K. Fukamichi, T. Goto, U. Mizutani, IEEE Trans. On Mag. 23 (1987) 3590.
- [30] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and M. F. H. Schuurmans, PRB 53 (1996) , 14415 y sus referencias.
- [31] S. Skomski and D. J. Sellmyer, Journal of Rare Earths 27 (2009) 675.
- [32] Alvarez-Prado L.M., Pérez G.T., Morales R., Salas F.H. y Alameda J.M, Phys. Rev. B 56, (1997) 3306.
- [33] J.P. Jakubovics, Philos. Mag. 14 (1966) 881.
- [34] E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fuji y C. Inoue, Journal de Physique Colloques 32 (C1), (1971) C1-550.
- [35] G. Asti y S. Rinaldi, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3600.
- [36] S.M. Valvidares, J.I. Martín , L.M. Alvarez-Prado, D. Pain, O. Acher, G. Suran, J.M. Alameda, JMMM 242-245 (2002) 169.
- [37] S. M. Valvidares, L.M. Alvarez-Prado, J.I. Martín y J.M. Alameda, Phys. Rev. B 64 (2001) 134423.

- [38] E.R. Callen, J. Appl. Phys. 33 (1962) 832.
- [39] E.R. Callen y H. R. Callen, Phys. Rev. 129 (1963) 578.
- [40] R. Skomski, O.N. Mryasov, S.Zhou y D.J. Sellmyer, J. Appl, Phys. 99 (2006) 08E916.
- [41] R.Y. Fang., D.S. Dai, Z.X. Lui, H. Wan, Y. P. Ji, J. Magn. Magn. Mat., 58 (1986) 273–279.
- [42] M. D. Kuz'min, PRB 46 (1992) 8219.
- [43] G.I. Miletic and Ž. Blažina, JMMM 321 (2009) 3888
- [44] M.D. Kuz'min et al., PRB 70 (2004) 172412.
- [45] M.I. Bartashevich, T. Goto y M. Yamaguchi, JMMM 111 (1992) 83.
- [46] K. Fujiwara , H. Nagai and A. Tsujimura, JMMM 104-107 (1992) 1231.
- [47] D. C. Koningsberger y R. Prins, “*X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”, Wiley-Interscience (1988).
- [48] J. Díaz, R. Cid, A. Hierro, L. M. Álvarez-Prado, C. Quirós and J. M. Alameda, , J. Phys. Condens. Matter 25, (2013) 426002.
- [49] *Fundamentals of XAFS*, Matthew Newville, Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago, Chicago, IL (2004).
- [50] V. G. Harris, K. D. Aylesworth, B. N. Das, W. T. Elam, and N. C. Koon. Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1939.
- [51] S. Pascarelli, M. P. Ruffoni, A. Trapananti, O. Mathon, C. Detlefs, M. Pasquale, A. Magni, C. P. Sasso, F. Celegato, E. Olivetti, Y. Joly, , and D. Givord. Phys. Rev. B, 81 (2010) 020406R.
- [52] O. Mironets, H. L. Meyerheim, C. Tusche, V. S. Stepanyuk, E. Soyka, H. Hong, P. Zschack, N. Jeutter, R. Felici, and J. Kirschner. Phys. Rev. B., 79 (2009) 035406.
- [53] F. Pourarian and N. Tajabor. Physica Status Solidi., 61 (1980) 537.
- [54] P. A. Algarabel, A. del Moral, M. R. Ibarra, J. B. Sousa, J.M.Moreira, y J. F.Montenegro, J. Magn. Magn. Mat., 68 (1987)177.
- [55] J. E. Greedan y V. U. S. Rao. J. Solid State Chem., 6 (1973) 387.

- [56] D. W. Forester, C. Vittoria, J. Schelleng y P. Lubitz. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978)1966.
- [57] H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama y T. Fujii. *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 1642.
- [58] F. Hellman, R. B. van Dover, S. Nakahara y E. M. Gyorgy. *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 10591.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

6.1. Conclusiones del Capítulo 3: “*PMA en láminas delgadas amorfas de NdCo₅: caracterización mediante T-MOKE*”

- Las láminas delgadas amorfas de NdCo₅ crecidas por pulverización catódica presentan anisotropía magnética perpendicular (PMA) a pesar de su falta de estructura cristalina.
- Mediante difracción de RX se confirmó que, efectivamente, las láminas eran amorfas y no policristalinas.
- La presencia de PMA favorece la aparición de *dominios de banda* cuando el espesor de las láminas supera el espesor crítico *t_c*.
- La existencia de estos dominios de banda da lugar a *ciclos de histéresis* transcíticos con campo aplicado en el plano de la lámina.
- Además, estos dominios de banda fueron observados directamente mediante microscopía MFM, que detecta el campo de fugas que este tipo de dominios produce en superficie.

- El espesor crítico tc a temperatura ambiente resultó estar comprendido, según las observaciones experimentales, entre 20 y 29 nm., lo cual confirma los resultados de las simulaciones micromagnéticas, que predicen $tc \approx 25$ nm a temperatura ambiente.
- tc disminuye con la temperatura debido al aumento de la energía de anisotropía perpendicular K_N , de modo que a 200 K resulta inferior a 20 nm, aunque a 10 K no llega a ser aún inferior a 6 nm.
- La simulación micromagnética que reproduce las curvas de imanación experimentales da un resultado de la energía de anisotropía a temperatura ambiente de $K_N=1.8 \cdot 10^6$ erg/cc, próxima al valor de la anisotropía en el cristal del NdCo_5 a esta temperatura ($K_N=6.3 \cdot 10^6$ erg/cc).
- Además de la PMA, las muestras presentan una anisotropía uniáxica en el plano debida a la incidencia oblicua del Nd durante el proceso de depósito que a temperatura ambiente es un orden de magnitud inferior a K_N .
- Las anisotropías aumentan al bajar la temperatura. La variación que se produce en K_N entre 250 K y 300 K, por ejemplo, es del 25%.
- Los efectos de relajación magnética que tienen lugar al aplicar un tratamiento térmico que supere la temperatura de crecimiento de las láminas en sólo 120 K dan lugar a un proceso no reversible. Este recocido produce una reducción importante de ambas anisotropías. Después del recocido, la variación en K_N entre 250 K y 300 K baja al 9%, resultando el nuevo valor de K_N a 250 K disminuido en un 17% con respecto a su valor inicial.
- Esto apoya la hipótesis de que el origen de la PMA se correlacione con una distribución anisótropa en los entornos del Co y el Nd inducida por el proceso de crecimiento y no con la existencia de entidades pseudo-cristalinas.

6.2. Conclusiones del Capítulo 4:

“Microscopic Nd and Co contributions to the PMA of Nd_xCo_{1-x} amorphous alloys and multilayers investigated by XMCD”

- Los espectros de XAS presentan efectos de autoabsorción que les hace perder la proporcionalidad con el coeficiente de absorción, particularmente a altos ángulos de incidencia. Estos efectos han sido cuidadosamente corregidos empleando un laborioso método propio.
- Cuando las muestras tienen una capa protectora, dicha capa también puede contribuir a la autoabsorción. Además, no se trata de un efecto constante sino que el efecto extra del *capping* también depende del ángulo de incidencia. Teniendo en cuenta que el recorrido libre medio de los electrones λ_e es de muy pocos nanómetros, este efecto puede ser importante. Se generaliza por ello el procedimiento de corrección de la autoabsorción al caso de láminas recubiertas con un capping de espesor variable.
- Se estiman valores de λ_e en las láminas entre 20 y 33 Å, que en general varían monótonamente con la concentración de las láminas (λ_e disminuye al aumentar el contenido en Nd).
- Una precisa estimación de la intensidad no polarizada (al igual que unos espectros libres de fondo y de efectos de autoabsorción) es crucial para ser sensibles a variaciones de los momentos magnéticos que pueden ser muy pequeñas. Se lleva a cabo un desarrollo propio para proponer una manera más exacta de estimar la $\langle I \rangle$ tanto para el Co como para el Nd (que precisan de tratamientos distintos) más allá de la convencional aproximación $(I^+ + I^- + I^0) \cong \frac{3}{2}(I^+ + I^-)$.
- El número de huecos del Co varía de manera prácticamente monótona con la proporción de Nd, desde $N_h^{Co} \sim 2.5$ en las muestras más ricas en Co

(como en el Co puro) hasta 2.05 en la muestra con un 57% de Nd, lo cual muestra el efecto creciente de la hibridación 3d-5d.

- La forma de los espectros del Co manifiesta el efecto de la creciente hibridación 3d-5d, generalmente al aumentar el contenido en Nd. Dicha hibridación produce un ensanchamiento de los picos de XAS del Co y una reducción de su altura. El XAS del Nd, en cambio, tiene siempre un aspecto atómico, mostrando que el orbital 4f no participa en el enlace.
- El operador momento dipolar magnético intra-atómico T_z que aparece ligado al espín en las reglas de la suma se corrige tanto en el Co como en el Nd. En el caso del Co se calcula utilizando la aproximación de que la carga y el espín están desacoplados y resulta en una pequeña contribución de no más del 2% del valor del espín. En el caso del Nd se asume que, dada la supremacía de la interacción espín-órbita sobre el canje y el campo cristalino, el cociente $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ se preserva igual al atómico. Los resultados muestran que se trata de una hipótesis razonable.
- El Nd muestra un comportamiento iónico en buena aproximación, hecho que se manifiesta tanto en la forma de sus espectros como en el valor del cociente $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$, que se mantiene constante independientemente de la muestra o de la temperatura e igual al atómico.
- Las variaciones del campo cristalino, en cambio, tienen un notable efecto sobre el valor de $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ (concretamente en $\langle L_z \rangle$) en el Co. Así, la reducción de la simetría del entorno (al aumentar la concentración de Nd) se traduce en una progresiva reducción del bloqueo de la componente orbital del Co.
- A pesar del valor constante de $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle$ del Nd en todas las muestras en primera aproximación, existen sutiles variaciones angulares sistemáticas de dicho cociente de hasta un 10%. Para todas las muestras y temperaturas decrece (en valor absoluto) al aumentar el ángulo con la dirección normal a la muestra. Esta variación se asocia a una anisotropía magnetocristalina uniáxica del Nd en la dirección perpendicular.

- Este resultado indica también que los orbitales 4f no son rotacionalmente invariantes como habitualmente se asume, sino que los efectos del campo cristalino pueden ser algo más que una mera perturbación y afectar al valor del momento magnético 4f del Nd, que también puede ser anisótropo.
- Al igual que sucede en cristales de NdCo, el Co también tiene una anisotropía magnetocristalina que compite con la del Nd. En este caso, el momento orbital aumenta con el ángulo, pudiendo ser en la dirección rasante hasta un 25% mayor que en la dirección perpendicular. Si se considera aplicable el popular modelo de Bruno (situación esperable en las muestras más ricas en Co), este resultado indica que el eje fácil del Co está en el plano y que la MCA de la subred del Co puede ser, por tanto, hasta un 25% mayor en la dirección perpendicular.
- El espín del Nd no es isótropo, ni su anisotropía es tal que sigue proporcionalmente al momento orbital (según la distribución de carga sea afectada por el campo cristalino), sino que es ligeramente mayor en la dirección del plano que perpendicular a él (con variaciones de hasta el 8%). Esto sugiere la presencia de canje anisótropo que favorece en todos los casos la imanación en el plano.
- A pesar de que el Nd tiene un carácter bastante atómico, su momento magnético promedio sobre la dirección de medida está muy reducido. Esto es una prueba de la presencia de *estructuras asperomagnéticas* en las que la imanación de la subred del Nd no es colinear, sino que forma un cono de posibles orientaciones de ángulo promedio θ por los efectos de campo cristalino aleatorio.
- Se estiman valores de θ de entre 32° y 46°, dependiendo de la muestra. Asimismo, se encuentra que debido a la anisotropía magnetocristalina de la subred del Nd, $\theta^\perp < \theta^\parallel$.
- Existe una correlación inversa entre el momento de espín del Co y el del Nd que parece indicar cuál es el efecto de la hibridación progresiva 3d-5d sobre el canje: mientras aumenta el canje 3d-4f (con el consiguiente aumento de S_{Nd}), reduce el canje 3d-3d (y con ello S_{Co}).

- La imanación del Co decae muy lentamente con la temperatura, mientras que la del Nd lo hace de una manera rapidísima ($M_{Nd}(300\text{ K})$) y puede llegar a reducirse a la cuarta parte de $M_{Nd}(10\text{ K})$. Esto es una muestra de la debilidad del canje 3d-4f en comparación con el 3d-3d, tal que las excitaciones térmicas pueden llegar a ser comparables a él.
- La parametrización de $M_{Nd}(T)$ con una función de Brillouin en la que se considera el efecto del campo cristalino como un campo negativo que depende de M_{Nd} según las anisotropías uniáxicas de tipo *single ion* nos lleva a determinar: que el valor máximo del campo cristalino es comparable al canje 3d-4f; que el canje 3d-4f tiene un valor de entre 60 y 170 T; que tanto el canje 3d-4f como el campo cristalino son ligeramente superiores en la dirección del plano que en la perpendicular (de acuerdo con la anisotropía magnetocristalina perpendicular y la anisotropía del canje preferente en el plano).
- La PMA parece estar originada, por tanto, por la distribución anisótropa de entornos en los lugares del Nd que dan lugar a un campo cristalino anisótropo más fuerte en el plano que en la dirección perpendicular. No obstante, esta anisotropía en la distribución del material afecta también al Co, que en su caso produce una anisotropía magnetocristalina (MCA) competitiva con la del Nd y que favorece la imanación en el plano. De igual modo, la asimetría estructural origina un canje también anisótropo que favorece igualmente la imanación en el plano. El resultado de esta compleja combinación, cualitativamente, es tal que para que venza la PMA del Nd y la muestra manifieste una PMA global, debe existir una hibridación 3d-5d suficiente como para producir un valor del canje lo bastante intenso para que genere importantes momentos promedios del Nd capaces de dar lugar a una anisotropía en la energía magnetocristalina que supere a las otras. Los valores exactos de $MCA(\text{Co})$, B_{3d-4f} (así como ΔB_{3d-4f}) y ΔE_{CF} (Nd) dependerán de cómo sea la estructura de bandas en el Co y, en definitiva, de los entornos locales de cada muestra. Hacer estimaciones cuantitativas y predicciones generales en amorfos, por consiguiente, no es una tarea sencilla, dado que todos estos parámetros dependen de una manera muy acusada de las condiciones de depósito.

6.3. Conclusiones del Capítulo 5:

“Aleaciones amorfas y multicapas de Nd_xCo_{1-x} : estudio magnético y estructural”

- Se depositan una serie de láminas continuas crecidas por *co-sputtering* (CS) y pseudo-multicapas crecidas por *sputtering alterno* (AS) dentro del rango de composiciones del 16% y el 22% de Nd, de 100 nm de espesor. Todas ellas superan el espesor crítico t_c y muestran ciclos típicos de la evolución de dominios magnéticos con componentes perpendiculares al plano de la lámina.
- Los ciclos con campo aplicado en el plano se corresponden con los denominados *ciclos transcríticos* típicos de la formación y evolución de los dominios de banda con el campo aplicado. Estos dominios de banda, son asimismo observados mediante MFM en remanencia.
- Los ciclos con campo aplicado perpendicularmente a la lámina presentan una forma peculiar característica de los procesos de formación de dominios burbuja y evolución a *stripes* aislados y/o dominios tipo laberinto. Este tipo de dominios se observa igualmente mediante MFM.
- Los *ciclos transcríticos* con $H_{//}$ presentan una acusada curvatura. La reproducción de esta curvatura mediante simulaciones micromagnéticas precisa de la descripción fenomenológica de la anisotropía uniáxica mediante términos de primer y segundo orden ($E_K = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta$). Esta descripción es compatible con un modelo de dos subredes magnéticamente acopladas con anisotropías competitivas, como es el caso del Co y el Nd en base a los resultados de XMCD.
- La imanación de saturación por unidad de volumen M_s se reduce al disminuir la proporción de Co en las muestras, como también sucede en los cristales de Nd_xCo_y .

- M_s es inferior en las láminas de tipo AS que en las CS de composiciones similares.
- La reducción de M_s con la temperatura es tanto mayor cuanto más proporción de Nd tiene la muestra (de acuerdo con la rápida variación del momento del Nd con la temperatura observada por XMCD) y mayor en los amorfos del estudio que en los cristales de composiciones similares.
- La reducción de M_s por fórmula unidad en el amorfo (de tipo AS) que tiene prácticamente la misma composición que el cristal de NdCo_5 respecto a la M_s por fórmula unidad en dicho cristal es compatible con la presencia de *estructuras asperomagnéticas*. Se estima un cono de ángulo mitad φ_0 de entre 45° y 49° .
- La evolución de $M_s(T)$ se ajusta bastante bien a la expresiones de magnones de gran longitud de onda, con unos valores de la constante de rigidez de la onda de espín D entre unos 70 y 90 meV · Å². Estos valores son un orden de magnitud inferiores a los estimados en Co puro e YCo amorfo con concentraciones de Co similares a las de nuestras muestras, lo cual está de acuerdo con el escalamiento entre el canje 3d-4f y el 3d-3d
- Los valores de la energía de anisotropía perpendicular K_N en las muestras crecidas por co-sputtering (CS) son todos muy próximos independientemente de su composición, mientras que hay notables diferencias entre las láminas crecidas por sputtering-alterno (AS). A la composición del NdCo_5 , la muestra AS es apreciablemente más anisótropa que la CS.
- El factor de calidad $Q = K_N/2\pi M_s^2$ es mayor en las muestras AS que en las CS y varía desde valores $\gtrsim 2$ a 10 K hasta valores <1 a 300 K. Esta variación se corresponde con la evolución de la estructura de dominios de banda en remanencia tras aplicar H en el plano de modo que cuando Q es sensiblemente inferior a 1 la situación es de *weak stripes* (esencialmente paralelas a la dirección del H aplicado), pasando por bandas que se parten y cuyas direcciones empiezan a variar en torno a la del H aplicado cuando Q es próximo a 1 e incluso la existencia de *bubbles* y *stripes* aislados cuando $Q >1$.

- La evolución de K_N respalda el que su origen sea fundamentalmente de tipo *single ion* debido a la anisotropía local en los entornos del Nd. Por una parte, se encuentra una proporcionalidad entre K_N de la muestra AS36 y M_{Nd}^2 de la muestra tipo AS medida por XMCD de su misma composición. Por otra parte, la dependencia de $K(T)$ no se puede explicar en base a un modelo clásico, consiguiendo en cambio reproducir la forma de la curva $K(T)$ según la dependencia de la anisotropía magnetocristalina del ión Nd en ciertas simetrías típicas de los cristales de TR-Co .
- Se demuestra que la formación de dominios de banda reduce significativamente la energía magnetostática, que se reduce en un orden de magnitud frente a los $2\pi M_S^2$ típicos de la anisotropía de forma.
- La evolución de los campos de saturación en el plano y perpendicular, campos de nucleación de bubbles y remanencia reducida con la temperatura se ajustan a la influencia que la variación de $K_N(T)$ tiene en los procesos de imanación.
- No se detectan oscilaciones de EXAFS en el borde L del Nd, lo cual demuestra el gran desorden reinante en los entornos locales del Nd, hasta el punto de no ser sensibles ni a las distancias a primeros vecinos (en contra de la creencia habitual de que la señal de los primeros vecinos debería ser siempre visible).
- Tampoco se detectan las distancias Co-Nd en el espectro de EXAFS del Co, que se ajusta usando sólo pares Co-Co en una estructura fcc.
- El número de coordinación Co-Co (N_{Co}) aumenta con la concentración de Co, siendo mayor el aumento en las láminas crecidas por co-sputtering (CS) que por sputtering alterno (AS). Esto se relaciona con la mayor interdifusión de los Co en las láminas CS.
- N_{Co} es anisótropo y mayor en el plano que perpendicular a él, lo cual es esperable en las láminas de tipo AS, pero puede indicar que en las CS también se genera una estructura hasta cierto punto similar.

- N_{Co} experimenta un sorprendente aumento a baja temperatura, principalmente en la dirección perpendicular al plano y más en las de tipo AS.
- Del mismo modo, la estructura local de los Co sufre cambios a baja temperatura, aumentando significativamente las distancias entre cobaltos R_{Co} a baja temperatura.
- Esta expansión a 10 K es anisótropa y diferente en las muestras de tipo CS que en las AS: en las primeras la expansión tiene lugar preferentemente en la dirección perpendicular, mientras que en las AS sucede en la dirección del plano.
- La subred de los Co, si se define como $R_{Co}^3 = R_{Co\perp} \cdot R_{Co\parallel}^2$, experimentaría una expansión térmica anómala de en torno al 3% en las láminas CS y al 1% en las AS.
- Es previsible que esta expansión sea mediada por los Nd, debido al importante aumento en su energía magnetocristalina al bajar la temperatura a causa de la considerable reducción de la esfericidad de su carga, pues son muchos los efectos ligados al notable aumento del campo cristalino de la TR al bajar la temperatura (como por ejemplo la magnetostricción, cambios de fase cristalina o reorientación de espín).

