

Propiedades magnéticas y nanoestructurales de sistemas granulares de FE-NI/alúmina preparados por Sputtering RF

Fernando Guevara B.

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias, Universidad Central Venezuela
Caracas, Venezuela*

Recibido: 09-12-97 Aceptado: 30-10-98

Resumen

Presentamos resultados de medidas magnéticas realizadas con magnetómetros SQUID, a temperaturas desde 6 K hasta temperatura ambiente, y VSM, a temperatura ambiente, sobre sistemas granulares de partículas nanométricas de Fe-Ni en alúmina. Las muestras, con estructura en multicapas, son producidas por "sputtering rf" sobre blancos de $\text{Py}(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})$ y alúmina. En estas estructuras, capas compuestas, de concentración de metal de 25%, contienen las partículas de Fe-Ni en una matriz de alúmina. Una caracterización de las muestras mediante técnicas de la microscopía electrónica en transmisión (TEM) en los aspectos de imaginería, morfología y nanoanálisis químico ha sido realizada. Las partículas, de volumen V , son monodominios con momentos magnéticos μ , $\mu \approx 10^3 \mu_B$, y presentan una barrera de energía de anisotropía de origen diverso. El relajamiento sigue una ley de tipo Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$, $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s. Para una técnica de medida de tiempo característico $\tau = \tau_m$, esta ley determina una temperatura de bloqueamiento T_B dependiente del campo magnético aplicado. Para $T < T_B$ el sistema está "congelado" mientras que para $T > T_B$ el sistema tiene un comportamiento denominado superparamagnético en el que los momentos magnéticos fluctúan rápidamente.

En nuestros sistemas, y para el magnetómetro SQUID, T_B es del orden de 15-25 K. Las medidas magnéticas comprenden medidas de la magnetización a saturación a temperatura ambiente y de la magnetización ZFC a temperaturas entre 6 K y 298 K. Las medidas en el régimen superparamagnético han conducido a la estimación del tamaño de las partículas, mientras que las medidas en el régimen congelado han permitido la determinación de la temperatura de bloqueamiento y de la energía de anisotropía de la barrera y de partícula individual. Diferencias de un orden de magnitud entre estas cantidades son atribuidas a las interacciones dipolares entre partículas que determinan el bloqueamiento del sistema.

Palabras clave: Nanoanálisis; pequeñas partículas; propiedades magnéticas; sistemas granulares; superparamagnetismo.

Magnetic and nanostructural properties of granular systems of FeNi/alumina prepared by rf-sputtering

Abstract

We present the results of magnetic measurements with SQUID magnetometers, at temperatures from 6K to room temperature, and VSM magnetometer at room temperature on granular systems of nanometric particles of Fe-Ni in alumina matrix. The samples, with multilayer structure, are produced by sputtering-rf over targets of Py(Fe₂₀Ni₈₀) and alumina. In this structure, composite layers, where metal concentration amounts to 25%, contain Fe-Ni particles in an alumina matrix. Characterization of samples is realized using Transmission Electron Microscopy(TEM) techniques in imagery, morphology and chemistry analysis.

Monodomain particles of volume V have a magnetic moment μ , $\mu \approx 10^3 \mu_B$, and present an anisotropy energy barrier of divers origin. Relaxation follows an Arrhenius type law: $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$, $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s. For a given measurement technique of characteristic time τ_m , this law determines a blocking temperature which depends on the applied magnetic field. For $T < T_B$ the system is 'frozen', while for $T > T_B$ the system has a superparamagnetic behavior with rapidly fluctuating magnetic moments. In our systems, and for SQUID magnetometer, T_B amounts to 15-25K.

Magnetic measurements comprehend ZFC magnetization measurements at temperatures between 6K and RT. The measurements in superparamagnetic regime led to the estimation of particles volumes, while the measurements in frozen regime permitted us the determination of blocking temperature and anisotropy energy of the barrier and of individual particle. Differences of an order of magnitude between these physical quantities are attributed to the dipolar interactions between particles which determine the blocking of the system.

Key words: Granular systems; magnetic properties; nanoanalysis; small particles; superparamagnetism.

Introducción

El comportamiento magnético de los sistemas de partículas nanométricas monodominio puede describirse mediante una energía de anisotropía uniaxial efectiva, de densidad de energía K , que da lugar a una barrera de energía

$$E_B = KV \quad [1]$$

donde V es el volumen de la partícula. Esta energía de anisotropía tiene origen diverso: anisotropía de forma, magnetocristalina o de superficie u otros. La activación térmica induce los momentos magnéticos de las parti-

culas a franquear la barrera siguiendo una dinámica descrita por la ley de Arrhenius (2):

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/kT) \quad [2]$$

donde τ es el tiempo característico de las fluctuaciones del momento magnético y τ_0 un tiempo característico, del orden de $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s. Para una técnica de medida de tiempo característico τ_m , la Ecuación [2] con $\tau = \tau_m$, determina la temperatura de bloqueo T_B :

$$T_B = \frac{E_B / k}{\ln(\tau_m / \tau_0)} \quad [3]$$

Para medidas en el SQUID, por ejemplo, dicho tiempo es del orden de 100s. Así, mientras a $T < T_B$ los momentos magnéticos parecen "congelados" o estáticos a los efectos de la medida, a temperaturas mayores que la temperatura de bloqueamiento T_B el comportamiento magnético del sistema corresponde al de momentos magnéticos rápidamente fluctuantes. Este régimen es denominado superparamagnético (3) en razón de los grandes momentos magnéticos de las partículas, del orden de $10^3 \mu_B$. La aplicación de un campo magnético externo H reduce la altura de la barrera E_B . En efecto, suponiendo un campo magnético aplicado a lo largo del eje de anisotropía de la partícula, se obtiene

$$E_B(h) = KV(1-h)^2 \quad [4]$$

donde $h = H/H_a$ con $H_a = 2K/M_s$ el campo de anisotropía y siendo M_s la magnetización a saturación. Las relaciones [3] y [4] determinan una temperatura de bloqueamiento $T_B(H)$ que depende del campo aplicado. Para $H = 0$, la Ecuación [3] relaciona la temperatura de bloqueamiento a campo nulo $T_B(0)$, con la energía de anisotropía KV :

$$KV = k T_B(0) \ln(\tau_m/\tau_0) \quad [5]$$

Esta relación permite, estimando $T_B(0)$, evaluar la barrera de la energía de anisotropía, más allá de la validez de la Ecuación [4].

La susceptibilidad inicial ZFC, χ_{ZFC} , da, por su parte, acceso a la densidad de energía de anisotropía. χ_{ZFC} se relaciona con la densidad de energía de anisotropía de partícula individual K_a , sin interacciones entre partículas, mediante

$$\chi_{ZFC} (\text{por cm}^3) = \frac{M_s^2}{3K_a} \quad [6]$$

En el régimen superparamagnético la susceptibilidad sigue una ley de Curie-Weiss

$$\chi = C_{SP}/(T-\theta_{SP}) \quad [7]$$

siendo θ_{SP} la temperatura de Curie-Weiss, que mide las interacciones entre partículas y C_{SP} la constante de Curie,

$$C_{SP} = \frac{V(Py)M_s^2 \langle V^2 \rangle}{3k \langle V \rangle} \quad [8]$$

para un sistema con una distribución de volúmenes de partículas y siendo $V(Py)$ el volumen estimado de Py en el depósito.

Las muestras: Características de fabricación

Las muestras estudiadas han sido preparadas por el método de "sputtering rf" y presentan alternadamente capas compuestas de Py /alúmina y capas de alúmina pura. Las capas compuestas han sido depositadas haciendo pasar la muestra alternativamente sobre el cátodo-blanco de Py y de alúmina, en constante rotación. Es en estas capas compuestas donde crecen las partículas. Las medidas magnéticas han sido realizadas sobre muestras con estructura de multicapas depositadas sobre sustratos de mica. Otro conjunto de muestras, realizada como monocapas sobre sustratos de Si , fueron utilizadas para la caracterización mediante las técnicas de observación y análisis químico del TEM. Los dos conjuntos fueron realizados, sin embargo, bajo las mismas condiciones de deposición. Las Tablas 1 y 2 presentan las características de fabricación de las muestras estudiadas en este artículo.

Métodos

Caracterización mediante técnicas de TEM

Las muestras estudiadas fueron muestras con una única capa compuesta sobre Si que se presentan en la Tabla 2, así como muestras capa única depositadas sobre soportes de membrana de $SiCO$ para su examen por TEM. Ambos tipos de muestras son

Tabla 1
Características de las multicapas granulares (Py/Al₂O₃) de la serie 93

Nombre de la muestra	Depósito en rotación a 2 rev/min				Número N de periodos	Temperatura de deposición T _s (°C)
	Capa compuesta		Al ₂ O ₃ espaciador			
	Nº de pasajes	t(Å)	Nº de pasajes	t _s (Å)		
160993	16	65,6	depósito en estático t _{ef} = 25,4s	39,4	10	30
230993	8	32,8	14	45	20	220
220993	26	106,6	18	58	10	220
270993	10	41	14	45	20	290
300993	34	139,4	18	58	10	290
280993	12	49,2	14	45	20	370
011093	40	164	18	58	10	370

Base de Al₂O₃ : depósito en estático a TA. t_{base} = 184Å (±3%).

Tabla 2
Características de las capas únicas granulares (Py/Al₂O₃) de la serie 93

Nombre de la muestra	Depósito en rotación a 2 rev/min				Temperatura de deposición T _s (°C)	Nombre de multicapa correspond.
	Capa compuesta		Al ₂ O ₃ tope			
	Nº de pasajes	t(Å)	Nº de pasajes	t _s (Å)		
271093pm	8	32,8	14	45	220	230993
281093am	26	106,6	18	58	220	220993
291093am	10	41	14	45	290	270993
021193am	34	139,4	18	58	290	300993
291093pm	12	49,2	14	45	370	280993

Base de Al₂O₃ : rotación a 2rpm, depósito a TA. t_{base} = 231,8 Å.

réplicas, en cuanto a la preparación, de las multicapas sobre las cuales se hicieron medidas magnéticas. La caracterización que presentamos en este trabajo fue realizada mediante el TEM TOPCON 002B y el STEM VG HB HB501 del Laboratorio de Física de los Sólidos de la Universidad de Orsay. Las técnicas de análisis químico EDX, en el TEM TOPCON, y EELS, para el STEM, fueron utilizadas para obtener las concentraciones re-

lativas de los elementos químicos constitutivos de los depósitos.

Medidas Magnéticas

Las medidas de la magnetización realizadas comprenden: (a) medidas a campos en el rango [0,18]kOe a temperatura ambiente(TA), que permiten obtener la magnetización a saturación, estas medidas fueron realizadas mediante un magnetómetro de gradiente de campo alterno; (b) medidas en el

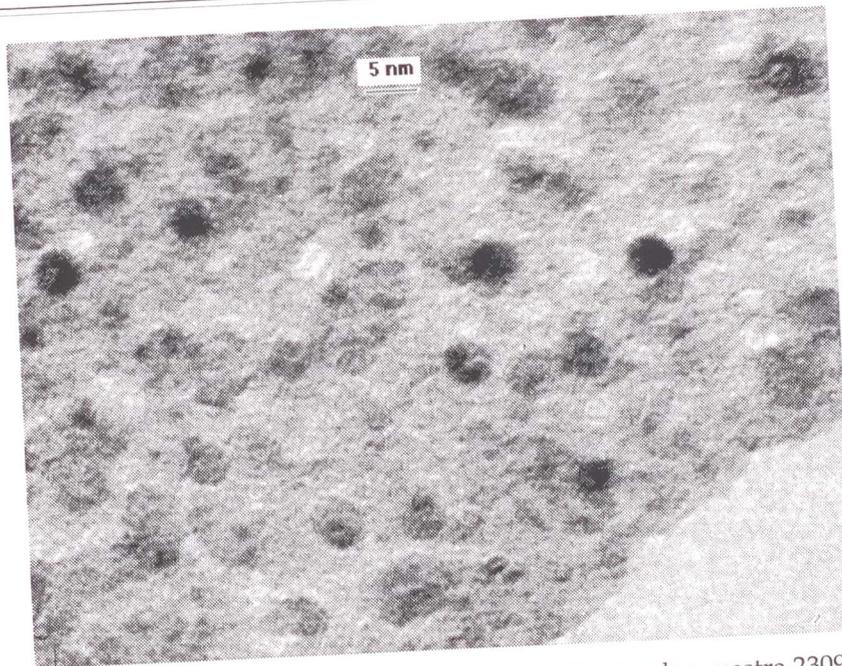


Figura 1. Foto digitaliza de la muestra 271093pm correspondiente a la muestra 230993.

rango $[0, 10]$ kOe a temperaturas entre cerca de 8K y TA, mediante un magnetómetro SQUID en la Universidad de París, en Orsay; (c) medidas de la magnetización ZFC, bajo campos de medida de 10, 30, 60 y 75 Oe y en el intervalo de temperaturas desde 7K hasta TA, realizadas mediante un magnetómetro SQUID en el SPEC en el CEA en L'Ormes de Merisiers-Francia. Las medidas fueron realizadas aplicando el campo de medida paralelo a la superficie del depósito.

Resultados

Caracterización mediante técnicas de TEM

Se muestra en la Figura 1, a título de ilustración, una foto digitalizada de la muestra 271093pm, ver Tabla 2, obtenida mediante el TEM. Pueden observarse partículas bien diferenciadas y embebidas en una matriz amorfa de alúmina. Las fotos TEM obtenidas para las otras muestras presentan características similares. Se realizaron intentos para determinar la cristalinidad de las partículas pero lo amorfo del me-

dio así como el tamaño relativamente grande de la sonda mínima TEM (5nm) no permitieron obtener resultados en este sentido. Hemos estudiado las distribuciones de diámetros observadas en varias fotos obteniéndose un valor medio $\langle D \rangle = 46 \text{ \AA}$ y una mediana de $D_m = 45 \text{ \AA}$. En el conjunto de muestras estudiado los diámetros de las partículas van de 44 \AA a 58 \AA y las distribuciones de diámetros siguen distribuciones gaussianas con medianas muy próximas a los valores medios.

El nanoanálisis químico EDX y EELS de las muestras indica que el cociente de concentraciones Ni/Fe se encuentra, de manera general, disminuido con relación al encontrado en las muestras de control del blanco de $\text{Py}(\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80})$ puro y de capas continuas de Py para las cuales se verifican cocientes Ni/Fe de 3,75-4,0. Concretamente, en las partículas, los cocientes Ni/Fe resultan inferiores a 1,5 correspondiente a $(\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{60})$. Esta disminución parece ligada al método de elaboración por copulverización o "sputtering" en modo rotación continua del sustrato.

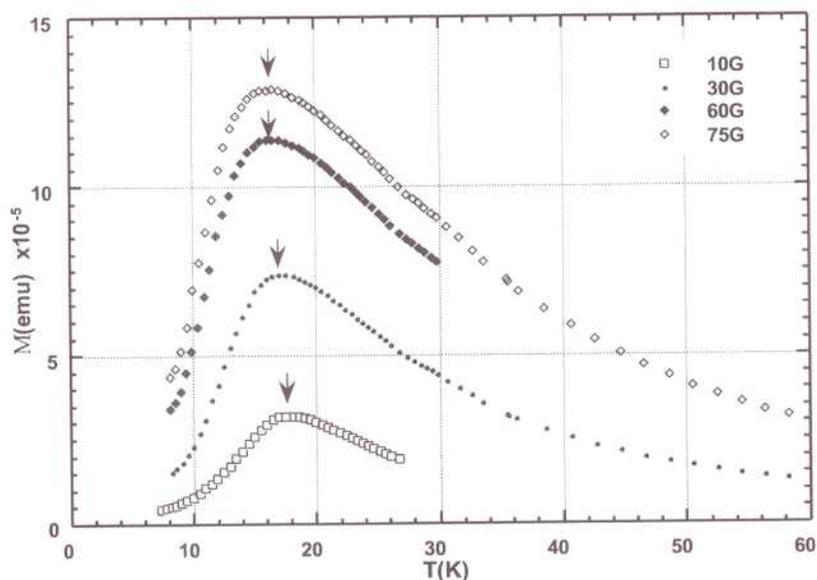


Figura 2. Curva de magnetización ZFC M vs T para la muestra 230993.

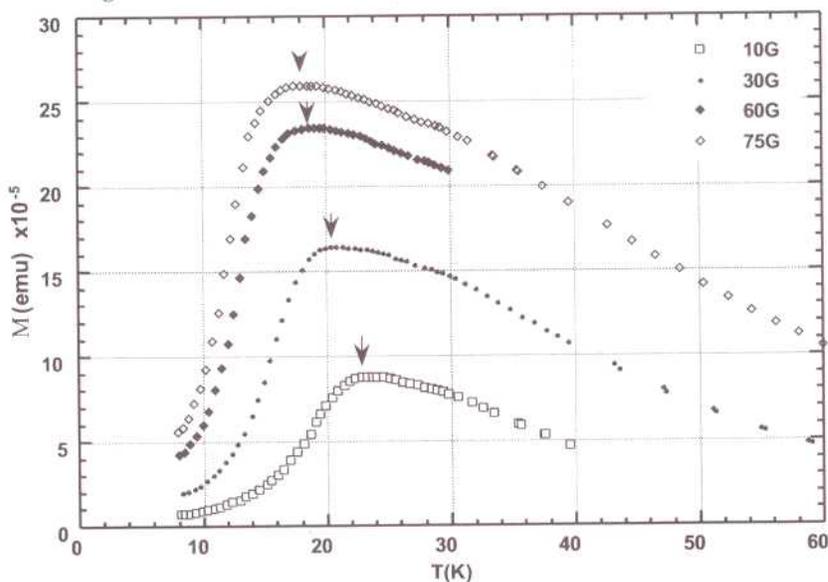


Figura 3. Curva de magnetización ZFC M vs T para la muestra 220993.

Medidas Magnéticas

Las Figuras 2 y 3 muestran las curvas de la magnetización ZFC obtenidas para las muestras 230993 y 220993. La magnetización aumenta, a partir de las más bajas temperaturas, debido al desbloqueo progresivo, al aumentar T , y consecuente polarización de las partículas debido al campo

aplicado. Los máximos de estas curvas se ubican a temperaturas T_{\max} que se relacionan estrechamente con las temperaturas de bloqueamiento, T_B , del sistema. El análisis del régimen superparamagnético, a temperaturas por encima de T_{\max} , ha permitido, por su parte, obtener información sobre la granulometría o distribución de volumen de

las partículas, sus momentos magnéticos y las temperaturas θ_{SP} . Para esta evaluación se ha realizado una corrección de temperatura para eliminar en la Ecuación [7] las variaciones de C_{SP} debidas a las correspondientes variaciones de M_s con la temperatura. Los resultados de esta corrección se muestran en las Figuras 4 y 5, las cuales presentan los valores observados y corregidos de $1/\chi(=H/M)$ vs T , para la muestra 220993 y para campos aplicados de 300e y 750e, respectivamente. El resultado del análisis se presenta en la Tabla 3, donde se consignan los valores de magnitudes tales como el volumen efectivo y los momentos magnéticos de las partículas. De las Figuras 2 y 3 puede verse que las temperaturas T_{max} decrecen con el aumento de H . Las Figuras 6 y 7 muestran los resultados de T_{max} vs H para las muestras 230993 y 220993, respectivamente. Ajustando a una forma cuadrática y extrapolando a campo nulo obtenemos, ecuación [5], la energía de la barrera KV. Hemos calculado dichas energías para las muestras 230993 y 220993. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4. Hemos determinado igualmente la suscepti-

bilidad ZFC(χ_{ZFC}) y calculado la densidad de energía de anisotropía de partícula individual. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4.

Discusión y Conclusiones

Mediante el análisis de las medidas magnéticas en el régimen superparamagnético hemos conseguido estimar los volúmenes efectivos de las partículas haciendo uso de un modelo de tipo Curie-Weiss. Los volúmenes de partículas obtenidos son de 20nm^3 para la muestra 230993 y de cerca de 10nm^3 para la 220993. Estos volúmenes resultan pequeños con respecto a aquellos deducibles de los diámetros obtenidos por medio de la microscopía electrónica que dan entre 45nm^3 y 100nm^3 . Este resultado indica que las partículas constan de un centro magnético que se rodea de una capa inerte desde el punto de vista magnético. Además las partículas parecen ser ricas en Fe, considerando que se obtienen pulverizando cátodos de Py, como se desprende del nanoanálisis EDX por TEM.

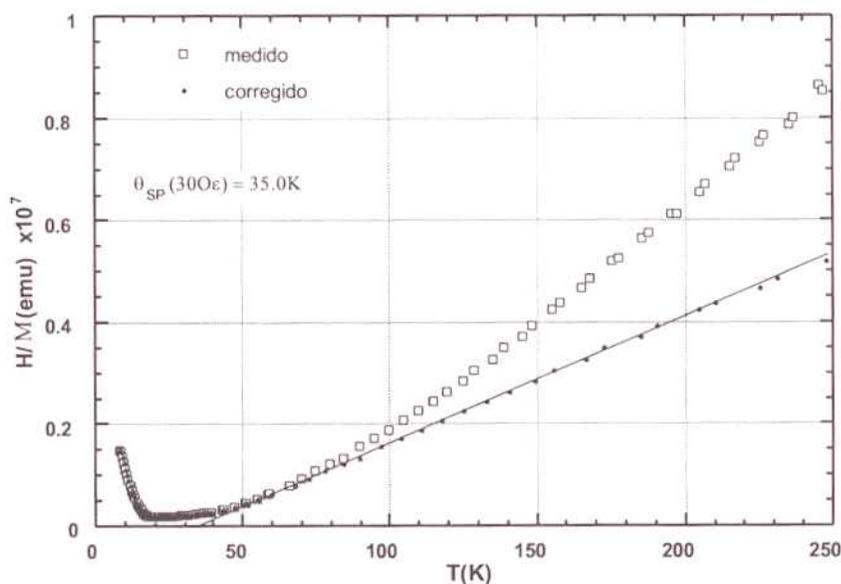


Figura 4. Curva de $1/\chi(=H/M)$ vs T para la muestra 220993. Se presentan los valores medidos y corregidos para un campo magnético aplicado de 300e.

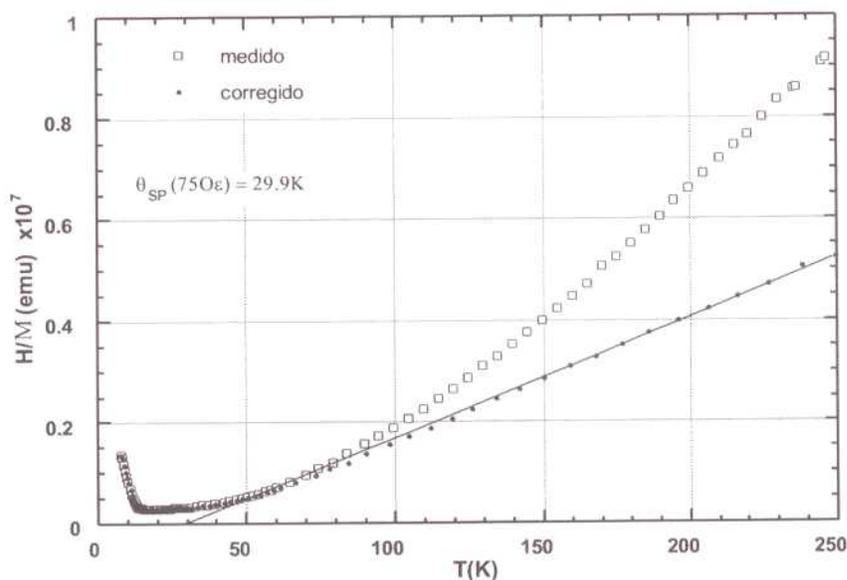


Figura 5. Curva de $1/\chi (=H/M)$ vs T para la muestra 220993. Se presentan los valores medidos y corregidos para un campo magnético aplicado de 750e.

Tabla 3

Magnitudes físicas derivadas del comportamiento superparamagnético de los sistemas

Muestra	T_s (°C)	t (Å)	M_s (emu/cm ³)	$C_{SP} \cdot 10^{-5}$ (emu/kOe)		θ_{SP} (K)		V (nm ³)		$\mu/\mu_B \cdot 10^3$	
				(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
230993	220	32,8	1682	1,80	1,80	21,1	19,7	4,8	4,6	0,9	0,8
220993	220	106,6	1422	3,95	4,18	35,0	29,9	9,6	10,2	1,5	1,6

(1) $1/\chi = H/M$ vs T bajo campo de 30e; (2) $1/\chi = H/M$ vs T bajo campo de 750e. En (1) y (2) se ha hecho la corrección de M_s con T mencionada en el texto.

Usando la Ecuación [7] hemos determinado las temperaturas θ_{SP} , ver Tabla 3. Vemos que las temperaturas T_{max} de bloqueo son, para la muestra 230993, del orden de 18K, mientras que para la muestra 220993 tenemos T_{max} de cerca de 24K. Las temperaturas θ_{SP} para las muestras en cuestión son de cerca de 20K para la muestra 230993 y de entre 35K y 50K para la muestra 220993. La proximidad de estos valores, especialmente en el caso de la muestra 230993, hace pensar en la influencia de las interacciones entre partículas a

las temperaturas en que se da el bloqueo. En este sentido cabe señalar que Dormann (4) ha llamado la atención en cuanto a la dudosa interpretación de θ_{SP} como medida de las interacciones entre partículas dado que ésta depende de la geometría de la experiencia y la forma de la muestra, en las muestras relativamente concentradas.

No obstante lo anterior, la idea de la fuerte influencia de las interacciones entre partículas es respaldada por los resultados obtenidos en el régimen congelado por deba-

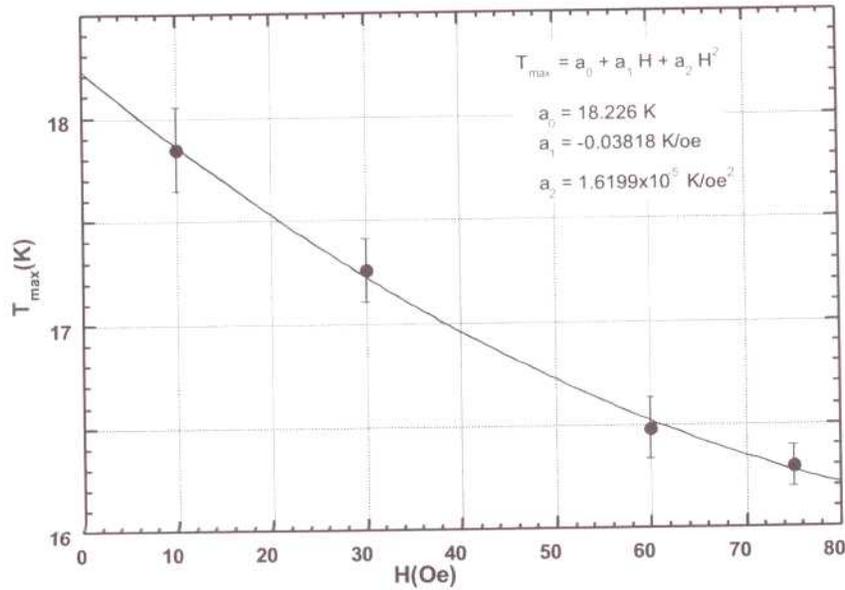


Figura 6. Resultados para T_{\max} vs H para la muestra 230993. Se han ajustado los datos a una forma cuadrática y extrapolado la curva a campo nulo.

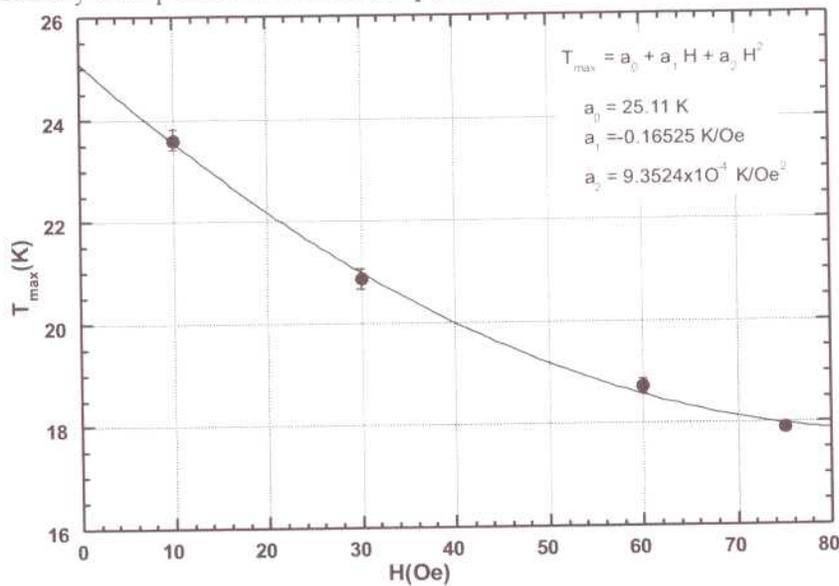


Figura 7. Resultados para T_{\max} vs H para la muestra 220993. Se han ajustado los datos a una forma cuadrática y extrapolado la curva a campo nulo.

jo o cerca de la temperatura de bloqueo. En efecto, la observación de la Tabla 4 muestra diferencias de un orden de magnitud entre las energías de anisotropía de la barrera, KV, obtenidas considerando T_{\max} vs H y aquellas obtenidas a partir de la suscep-

tibilidad inicial ZFC, χ_{ZFC} . Esto puede comprenderse si, siguiendo el modelo de Dormann *et al.* (5), se considera la energía de la barrera $U = KV$ expresada como

$$U = KV = K_a V + E_{int}(T) \tag{9}$$

Tabla 4
Energías de anisotropía de barrera KV y de partícula individual K_aV

Muestra	KV (erg) ($\cdot 10^{-14}$) (1)	K (erg/cm ³) ($\cdot 10^6$)	K_aV (erg) ($\cdot 10^{-14}$)	K_a (erg/cm ³) ($\cdot 10^6$) (2)
230993	7,0	14,8	0,29	0,62
220993	9,6	9,7	0,53	0,54

(1) Calculados a partir de la extrapolación a campo nulo de T_{\max} (H). (2) Calculados a partir de la susceptibilidad ZFC. En ambos casos se emplean los volúmenes de la Tabla 3.

donde E_{int} depende de la temperatura en tanto que K_a es independiente de T. Es decir, la energía de barrera consta de la energía de anisotropía de partícula individual y de la energía de interacción. En particular E_{int} corresponde a un modelo para las interacciones dipolares entre los momentos magnéticos de las partículas. Vincent *et al.* (6) han realizado medidas de la susceptibilidad ac sobre nuestra muestra 300993. La temperatura T_b del pico de la susceptibilidad en función del tiempo de intento ("attempt"), $\tau=1/\omega$, es obtenida de esta manera. El ajuste de los datos con una ley de Arrhenius

$$U = k T_b \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad [10]$$

suponiendo una barrera U independiente de la temperatura (correspondiente a una energía de anisotropía de partícula individual) da lugar a un $\tau_0 \approx 10^{-19}$ s para la extrapolación lineal a $1/T_b = 0$, valor físicamente inaceptable para τ_0 . La barrera U debe crecer con la disminución de T_b . Esto indica que una anisotropía de partícula individual, únicamente, no describe el fenómeno de manera adecuada y debe incluirse el término en E_{int} . El mejor ajuste de los datos es logrado para K_a del orden de

$$K_a \approx 1,5 - 5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 \quad [11]$$

los cuales son próximos de aquellos que hemos obtenidos a partir de la susceptibilidad ZFC. Estos resultados parecen entonces corroborar que el bloqueamiento de estos sistemas es debido, fundamentalmente, a las interacciones entre las partículas y tiene carácter colectivo.

Referencias Bibliográficas

1. GUEVARA F. "Etude de Films Granulaires Magnétiques Correspondants au Système Magnétiques Correspondants au Système (Permalloy / Alumine) Préparés par Pulvérisation Cathodique: Caractérisation de la Microstructure et Propriétés Magnétiques" (Tesis Doctoral) Universidad de París-Sud, Paris (Francia), 1996.
2. DORMANN J.L. *Revue Phys Appl* 16: 275-301, 1981.
3. BEAN C.P. *J Appl Phys* 26: 664, 1955.
4. DORMANN J.L., BESSAIS L., FIORIANI D. *J Phys C: Solid State Phys* 21: 2015, 1988.
5. Dormann J.L., Fioriani D., *J.M.M.M.* 140-144: 415, 1995.
6. VINCENT E., YUAN Y., HAMMANN J., HURDEQUINT H., GUEVARA F. *J.M.M.M.* 161: 209-219, 1996.