

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Studio mediante magnetometro MOKE di  
film sottili di manganite per applicazioni in  
spintronica

Relatore:

Dott.ssa Lucia Del Bianco

Presentata da:

Silvio Fugattini

Correlatore:

Dott.ssa Ilaria Bergenti

Sessione III  
Anno Accademico 2013/2014



# Abstract

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'anisotropia magnetica di film sottili epitassiali di  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO), cresciuti con la tecnica *Channel Spark Ablation* su substrati monocristallini di  $\text{SrTiO}_3$  (001).

L'interesse nei confronti di questi materiali nasce dal fatto che, grazie alla loro proprietà di *half-metallicity*, sono usati come iniettori di spin in dispositivi per applicazioni in spintronica, l'elettronica che considera elemento attivo per l'informazione non solo la carica elettrica ma anche lo spin dei portatori. Un tipico esempio di dispositivo spintronico è la *valvola di spin* (un dispositivo costituito da due film ferromagnetici metallici separati da uno strato conduttore o isolante) il cui stato resistivo dipende dall'orientazione relativa dei vettori magnetizzazione (parallela o antiparallela) degli strati ferromagnetici. È quindi di fondamentale importanza conoscere i meccanismi di magnetizzazione dei film che fungono da iniettori di spin.

Questa indagine è stata effettuata misurando cicli di isteresi magnetica grazie ad un magnetometro MOKE (*magneto-optical Kerr effect*). Le misure di *campo coercitivo* e della *magnetizzazione di rimanenza* al variare dell'orientazione del campo rispetto al campione, permettono di identificare l'anisotropia, cioè gli assi di facile e difficile magnetizzazione.

I risultati delle misure indicano una diversa anisotropia in funzione dello spessore del film: anisotropia biassiale (cioè con due assi facili di magnetizzazione) per film spessi 40 nm e uniassiale (un asse facile) per film spessi 20 nm. L'anisotropia biassiale viene associata allo strain che il substrato cristallino induce nel piano del film, mentre l'origine dell'uniassialità trova la giustificazione più probabile nella morfologia del substrato, in particolare nella presenza di terrazzamenti che potrebbero indurre una *step-induced anisotropy*. Il contributo di questi fattori di anisotropia alla magnetizzazione è stato studiato anche in temperatura.



# Indice

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Manganiti</b>	<b>3</b>
1.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	4
1.1.1 Struttura cristallina ed elettronica . . . . .	5
1.1.2 Proprietà magnetiche e interazioni di scambio . . . . .	8
1.1.3 Metallicità e Magneto-resistenza nelle manganiti . . . . .	9
1.2 Film sottili epitassiali di LSMO . . . . .	12
1.2.1 CSA: Channel Spark Ablation . . . . .	12
1.2.2 Substrati per la crescita epitassiale di LSMO . . . . .	13
<b>2 Anisotropia magnetica</b>	<b>17</b>
2.1 Anisotropia magnetocristallina . . . . .	17
2.2 Anisotropia di forma . . . . .	19
2.3 Anisotropia di stress . . . . .	21
2.4 Il modello di Stoner-Wohlfarth . . . . .	23
2.4.1 Dipendenza di $H_c$ dalla temperatura . . . . .	28
<b>3 Il MOKE</b>	<b>33</b>
3.1 L'effetto Kerr . . . . .	33
3.2 Apparato sperimentale . . . . .	37
<b>4 Risultati sperimentali</b>	<b>41</b>
4.1 I campioni e la loro struttura . . . . .	41
4.2 Procedure sperimentali . . . . .	43
4.3 Risultati e discussione . . . . .	43

4.3.1	Misure a temperatura ambiente . . . . .	43
4.3.2	Andamento in temperatura dell'anisotropia . . . . .	50
<b>A</b>	<b>Calibrazione magneti</b>	<b>53</b>
	<b>Conclusioni</b>	<b>55</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>57</b>

# Introduzione

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'anisotropia magnetica di due film sottili epitassiali di  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO), cresciuti con la tecnica della *Channel Spark Ablation* su substrati monocristallini di  $\text{STO}_3$  (001), spessi 40 nm (L40) e 20 nm (L20). Le misure sono state effettuate in un intervallo di temperature comprese tra 100 K e la temperatura ambiente (296 K).

L'interesse nei confronti di questi materiali nasce dal fatto che, grazie alla loro proprietà di *half-metallicity*, sono usati come iniettori di spin in dispositivi per applicazioni in spintronica, l'elettronica che considera elemento attivo per l'informazione non solo la carica elettrica ma anche lo spin dei portatori.

Film sottili di LSMO sono stati utilizzati con successo in dispositivi tipo *valvole di spin*, sia organiche che inorganiche [1, 2], con temperatura di operazione vicino alla temperatura ambiente. Per valvola di spin si intende un dispositivo costituito da due film ferromagnetici metallici separati da uno strato conduttore o isolante. Lo stato resistivo di questo dispositivo dipende dall'orientazione relativa dei vettori magnetizzazione (parallela o antiparallela) negli strati ferromagnetici. È quindi di fondamentale importanza per comprendere il comportamento resistivo dei dispositivi, conoscere i meccanismi di magnetizzazione dei film con cui sono fatti gli elettrodi. Misure di cicli di isteresi, cioè della risposta magnetica del campione ad un campo esterno, sono state effettuate grazie ad un magnetometro MOKE (magneto-optical Kerr effect), il cui funzionamento si basa sulla proprietà posseduta da un materiale magnetizzato di ruotare la polarizzazione della luce riflessa da esso. Le misure di campo coercitivo (intensità di campo necessaria per la smagnetizzazione) e della magnetizzazione di rimanenza (valore di magnetizzazione a campo magnetico esterno nullo) al variare dell'orientazione del campo rispetto al campione, permettono di identificare l'anisotropia del campione stesso, cioè gli assi di facile e difficile magnetizzazione.

Nel primo dei quattro capitoli in cui è stato suddiviso il presente lavoro, sono illustrate le principali proprietà della classe di composti  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  focalizzandosi in particolare sulla composizione  $x = 0.3$ . Vengono inoltre introdotti cenni riguardo alla tecnica di deposizione utilizzata per ottenere i film sottili - oggetto di questa tesi - e le problematiche relative alla crescita epitassiale di film di ossidi complessi.

Nel secondo capitolo è introdotto il concetto di anisotropia magnetica di film sottili nei suoi diversi contributi energetici (anisotropia magnetocristallina, di forma e di stress), insieme all'esposizione del modello di Stoner-Wohlfarth come riferimento per lo studio dei cicli di isteresi.

Nel terzo capitolo è descritto l'apparato sperimentale usato e i principi base necessari per la comprensione dell'effetto Kerr.

Il quarto infine include i dati sperimentali, la loro analisi e discussione.

Nel corso del presente lavoro, oltre all'analisi scientifica sono state acquisite anche le conoscenze necessarie per operare a bassa temperatura (uso di liquidi criogenici e tecniche di medio vuoto) e per utilizzare un banco ottico e le sue principali componenti.

# Capitolo 1

## Manganiti

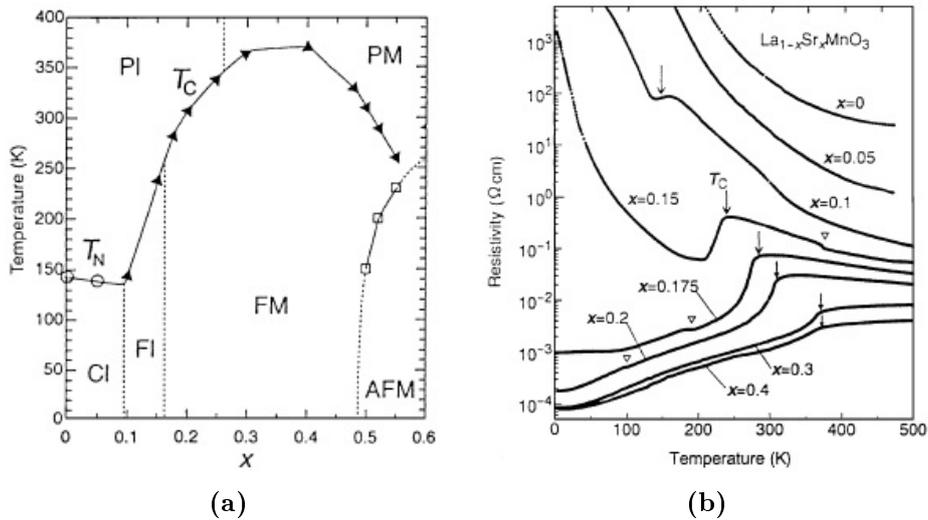
Col termine "manganite" si intende una classe di ossidi che cristallizzano nella struttura  $ABO_3$ , detta perovskite, con formula  $R_{1-x}M_xMnO_3$ , dove R è una terra rara trivalente (La, Pr...) e M un metallo alcalino terroso (Ca, Sr).

Lo studio sistematico di questi composti ha inizio negli anni '50 quando vennero osservati una varietà di comportamenti elettronici, incluso ferromagnetismo e transizioni metallo-isolante, al variare della composizione [3]. Più recentemente, negli anni '90, l'interesse da parte della comunità scientifica è aumentato sensibilmente quando per alcune specifiche composizioni è stato osservato l'effetto di *magneto-resistenza colossale* (CMR) [4], che consiste in una grande variazione della resistenza all'applicazione di un campo magnetico esterno in corrispondenza della transizione ferromagnetica-paramagnetica. L'interesse applicativo in questi composti nasce in larga parte dalla possibilità di ottenere dispositivi e memorie con performances superiori a quelle ottenute con materiali che presentano magnetoresistenza gigante (GMR) [5]. In questo contesto una delle proprietà di questi composti è quella di essere *half-metal*, cioè di avere un solo tipo di portatori-spin up o spin down- al livello di Fermi, rendendoli quindi materiali modello per applicazioni in *spintronica*, l'elettronica che considera elemento attivo per l'informazione non solo la carica elettrica ma anche lo spin dei portatori [6].

In questo capitolo verranno presentate le proprietà principali di questa classe di materiali focalizzando l'attenzione sulla composizione  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

## 1.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) si ottiene drogando  $\text{LaMnO}_3$  con Stronzio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) che sostituendosi al Lantanio trivalente ( $\text{La}^{3+}$ ) genera uno stato di ossidazione misto del manganese,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . In figura 1.1a è rappresentato il diagramma di fase dell'LSMO, da cui si evince come piccole variazioni nella percentuale di drogaggio inducano variazioni macroscopiche delle proprietà elettroniche, che corrispondono alle diverse fasi in cui il materiale si può presentare. Cambiare la percentuale di drogaggio da  $x = 0$  a  $x \simeq 0.175$  è sufficiente per passare da un materiale isolante e antiferromagnetico ( $\text{LaMnO}_3$ ) ad un ferromagnete conduttore, che raggiunge la temperatura di Curie massima ( $T_C \simeq 370$  K) a  $x \simeq 0.30$  [6]. A questa concentrazione, alla transizione ferro-paramagnetica corrisponde anche una transizione metallo-isolante, come si evince dal segno di  $d\rho/dT$  (vedi fig. 1.1b). Se  $x \simeq 0.40$



**Figura 1.1:** (a) Diagramma di fase dell'LSMO. Le diverse fasi sono indicate con PI (isolante paramagnetico), PM (metallo paramagnetico), CI (isolante spin-canted), FI (isolante ferromagnetico), FM (metallo ferromagnetico) e AFM (antiferromagnete). (b) Dipendenza dalla temperatura della resistenza per varie composizioni di LSMO. Le frecce indicano la temperatura di Curie [4].

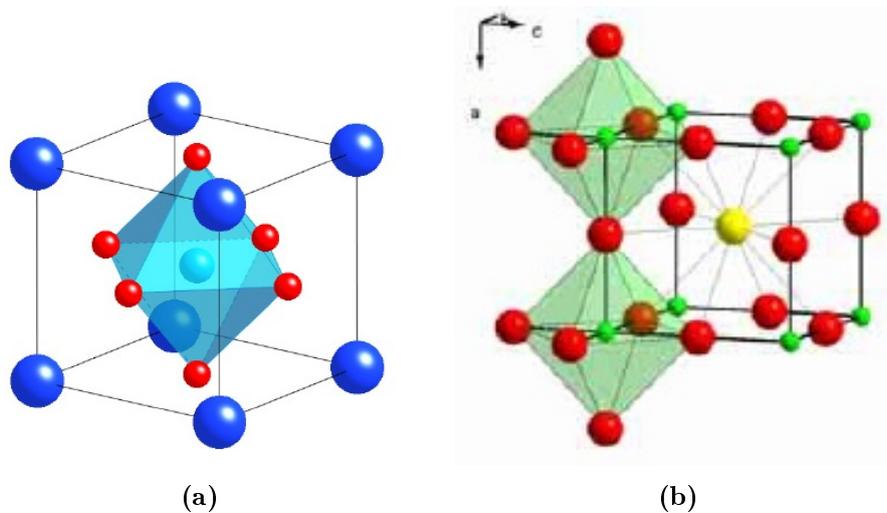
il comportamento diventa più "ordinario", in quanto anche sopra  $T_C$  il sistema è metallico ( $d\rho/dT > 0$ ). Infine per  $x > 0.50$  il sistema presenta una fase antiferromagnetica di tipo A, cioè una struttura a piani alterni di spin up e spin down: nel piano si ha ferromagnetismo mentre tra i piani si ha antiferromagnetismo. La concomitanza di questo tipo di transizioni indica che questa classe di composti

presenta una forte correlazione elettronica.

Per comprendere come il drogaggio possa influire così tanto sulle proprietà macroscopiche del materiale occorre indagare la struttura microscopica di questi composti.

### 1.1.1 Struttura cristallina ed elettronica

La struttura ideale dell'LSMO è quella del minerale  $\text{CaTiO}_3$ , detto *perovskite*, appartenente al gruppo spaziale  $\text{Pm-3m}$ . Questa struttura, la cui formula è  $\text{ABO}_3$  con A terra rara, B metallo di transizione e O l'ossigeno, può essere vista come una cella cubica formata da atomi A con all'interno un ottaedro di ossigeni che contengono l'atomo B. Oppure, in modo analogo, si può considerare il reticolo cubico con gli ottaedri nei vertici e al centro l'atomo A nel sito con numero di coordinazione dodici (fig. 1.2).



**Figura 1.2:** Due diverse rappresentazioni della struttura perovskitica  $\text{ABO}_3$ : (a) gli atomi A sono i vertici del cubo contenente l'atomo B all'interno dell'ottaedro di ossigeni [7] e (b) gli ottaedri sono ai vertici del cubo che contiene A [8].

Considerando la prima rappresentazione, gli atomi A occuperanno i siti  $(0,0,0)$ ,  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ ,  $(1,1,0)$ ,  $(1,0,1)$ ,  $(0,1,1)$ ,  $(1,1,1)$ , l'atomo B il sito al centro  $(1/2,1/2,1/2)$  e gli ossigeni si troveranno in  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,1/2,1)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(1/2,1,1/2)$ . La struttura ideale dell'LSMO è quindi cubica con La e Sr che occupano i siti A (secondo la proporzione data dalla percentuale

di drogaggio  $x$ ) mentre il manganese si trova al centro dell'ottaedro di ossigeni. In realtà la struttura presenta distorsioni rispetto a quella ideale, che si possono ricondurre a effetti legati alle dimensioni degli ioni costituenti la struttura, detto *size-effect*, e ad effetti legati alla simmetria della struttura cristallina (effetto *Jahn-Teller*).

Con *size-effect* si intende il fatto che il parametro reticolare della cella cubica ideale è legato ai raggi ionici degli elementi che lo compongono dalla seguente espressione:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O). \quad (1.1)$$

Supponendo che i legami siano tutti ionici (ipotesi non del tutto corretta ma che comunque fornisce dati realistici), possiamo definire il *fattore di tolleranza* che ci dà una stima del grado di distorsione della cella:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (1.2)$$

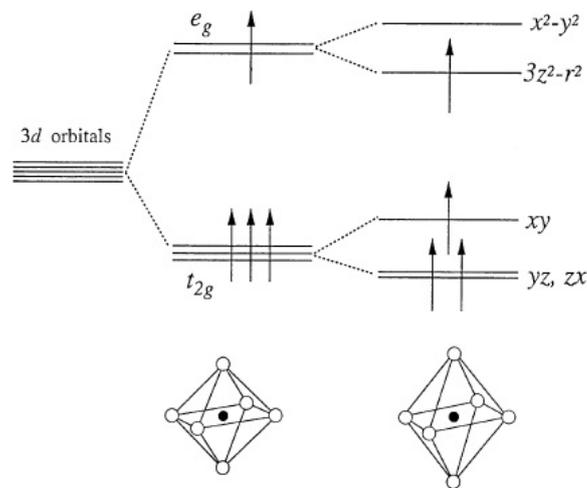
Poichè LSMO è una perovskite a valenza mista in cui ci sono due tipi di ioni nel sito A, il fattore di tolleranza può essere ridefinito come la media ponderata dei singoli fattori:

$$t = \frac{r_{La} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \cdot (1 - x) + \frac{r_{Sr} + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \cdot x. \quad (1.3)$$

La struttura pseudo-cubica della perovskite è stabile quando il fattore di tolleranza ha valori  $0.89 < t < 1.02$  [8]. Al di fuori di questo intervallo si hanno strutture distorte, romboedriche e ortorombiche. Un tipico esempio è il composto  $\text{LaMnO}_3$  che cristallizza nella struttura ortorombica avendo  $t \simeq 0.89$ . Per LSMO ( $x = 0.30$ ) sostituendo nell'eq.(1.3) i raggi ionici  $r_{La} = 130$  pm,  $r_{Sr} = 140$  pm,  $r_{Mn} = 72$  pm e  $r_O = 128$  pm si ottiene  $t = 0.92$ .

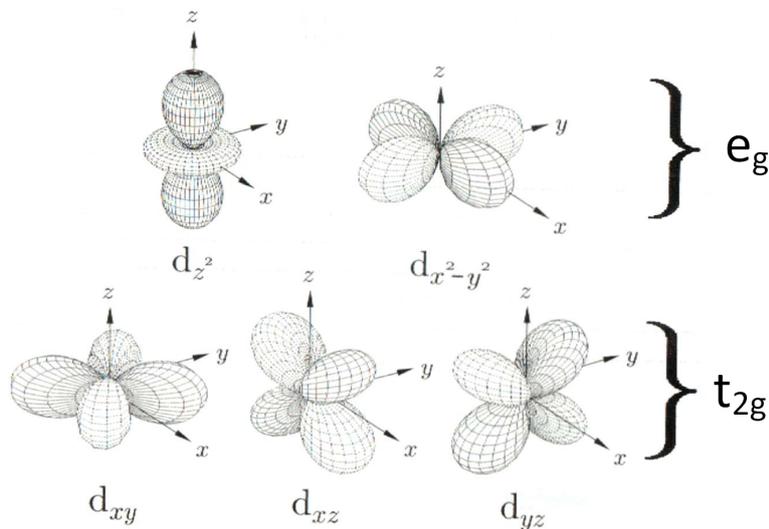
Oltre a fattori puramente geometrici come l'ingombro sterico degli ioni, la struttura risente di deformazioni che sono legate all'effetto *Jahn-Teller*, che consiste nell'allungamento dell'ottaedro di ossigeni per rimuovere una degenerazione nei livelli energetici degli elettroni. In dettaglio questo effetto si riconduce ad effetti di *campo cristallino*, cioè di come vengono modificati i livelli a causa della sovrapposizione degli orbitali tra atomi adiacenti all'interno della configurazione cristallina.

Nella struttura perovskitica il manganese, trovandosi al centro di un ottaedro di ossigeni, risente di una distribuzione di carica non uniforme che genera uno splitting degli orbitali  $d$  in due livelli:  $t_{2g}$  e  $e_g$  (fig. 1.3). Gli orbitali  $e_g$  sono quelli che



**Figura 1.3:** E' rappresentato un primo splitting dei livelli 3d in  $t_{2g}$  ed  $e_g$  causato dal campo cristallino e un secondo splitting dovuto all'effetto Jahn-Teller [4].

puntano lungo gli assi cartesiani ( $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) e hanno un'energia maggiore poiché vengono a sovrapporsi con gli orbitali dell'ossigeno, mentre gli orbitali  $t_{2g}$  che puntano nelle direzioni *tra* gli assi ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ ) sono energeticamente favoriti (fig. 1.4). Il Mn ha la shell 3d incompleta, perciò gli elettroni si disporranno negli orbitali seguendo le regole di Hund [9] e iniziando a riempire prima gli orbitali  $t_{2g}$ .



**Figura 1.4:** Distribuzione angolare degli orbitali  $t_{2g}$  e  $e_g$  [10].

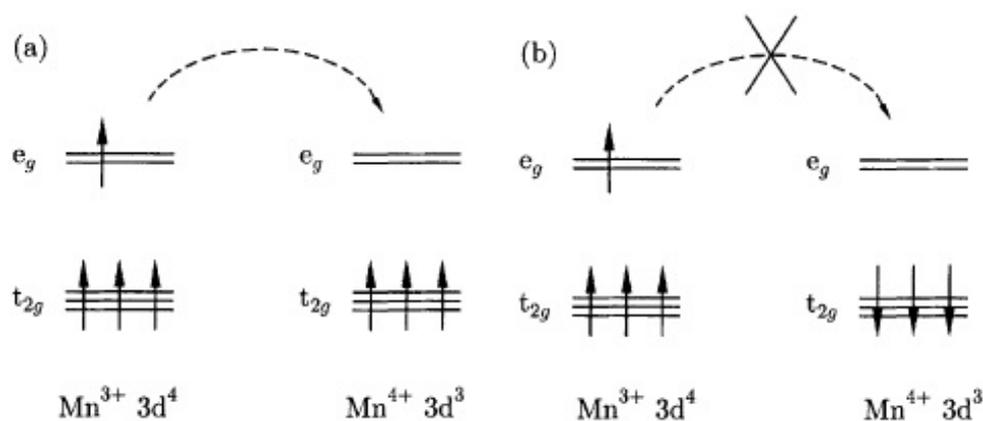
L'effetto *Jahn-Teller* produce un ulteriore splitting oltre a quello appena descritto causato dal campo cristallino. Il sistema ottiene un guadagno energetico distor-

cendo il reticolo ottaedrico lungo l'asse  $z$ , perché l'aumento di energia elastica è compensato da un abbassamento dell'energia di alcuni orbitali, in particolare dell'orbitale  $d_{z^2}$  (fig. 1.3). Questo effetto è osservato solo negli ottaedri che contengono  $\text{Mn}^{3+}$  (configurazione  $3d^4$ ) perché lo ione  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) non ha vantaggi energetici a distorcersi, avendo gli orbitali  $e_g$  vuoti [10].

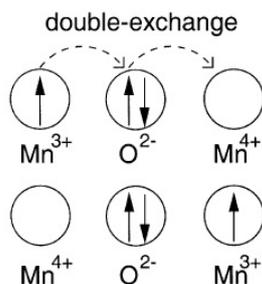
### 1.1.2 Proprietà magnetiche e interazioni di scambio

Le proprietà magnetiche delle manganiti sono governate dalle interazioni di *scambio* tra gli spin degli ioni Mn. Nei composti ionici come  $\text{LaMnO}_3$  e  $\text{SrMnO}_3$  (ottenuti rispettivamente per  $x=0$  e  $x=1$ ), gli ioni manganese sono troppo distanti e non c'è sovrapposizione diretta degli orbitali. L'unico modo che hanno gli spin per interagire, è grazie all'interazione di *superscambio* in cui l'ossigeno (non magnetico) fa da mediatore tra i due ioni non adiacenti. Lo spin del manganese distorce la shell completa dell'ossigeno allontanando da sé lo spin con la stessa orientazione, che a sua volta induce uno spin opposto nell'altro ione Mn. Quindi quello che si viene a creare è una disposizione antiferromagnetica degli spin.

Il *doppio scambio* invece, avviene nei composti in cui lo ione magnetico si presenta con valenza mista, come in LSMO in cui abbiamo  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . L'elettrone nell'orbitale  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  può "saltare" in un sito vicino solo se trova un orbitale vuoto e gli spin del  $t_{2g}$  orientati nello stesso verso, perché deve soddisfare la prima regola di Hund, la quale richiede che gli orbitali si riempiano inizialmente con spin tutti concordi per massimizzare lo spin totale. Quindi per permettere all'elettrone di



**Figura 1.5:** L'elettrone nell'orbitale  $e_g$  può saltare da  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  solo se i due atomi hanno gli elettroni degli orbitali  $t_{2g}$  concordi [10].

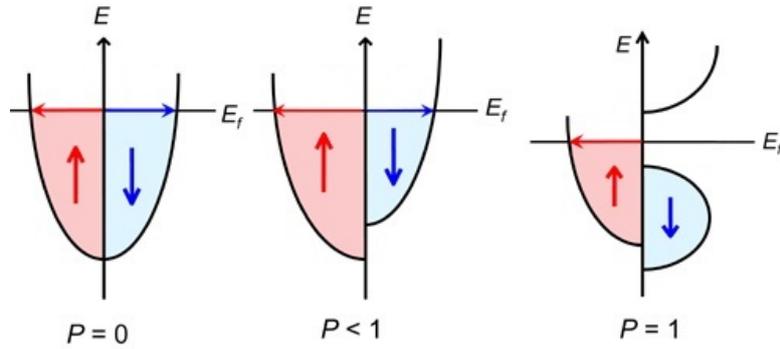


**Figura 1.6:** Rappresentazione del meccanismo di doppio-scambio [4].

essere delocalizzato, gli atomi di Mn adiacenti devono avere gli spin del  $t_{2g}$  allineati e concordi, perchè non è conveniente per un elettrone  $e_g$  saltare in un atomo che ha i  $t_{2g}$  antiparalleli (fig. 1.5). Questo genera un ordine ferromagnetico spontaneo a lungo raggio che risulta essere energeticamente vantaggioso, in quanto avere elettroni liberi di saltare diminuisce l'energia cinetica del sistema [10]. Di conseguenza cambia anche il comportamento elettrico del materiale, che, acquistando elettroni liberi di muoversi, diventa conduttore. Il termine "doppio scambio" nasce dal fatto che gli elettroni che saltano in realtà sono due, uno dall'ossigeno al Mn che passa da  $4+$  a  $3+$ , e l'altro dal  $\text{Mn}^{3+}$  all'ossigeno, che anche in questo caso funge da intermediario tra i due Mn (fig. 1.6) [4].

### 1.1.3 Metallicità e Magneto-resistenza nelle manganiti

Il trasferimento dell'elettrone  $e_g$  da  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  tramite l'interazione di doppio scambio è il meccanismo basilare della conduzione elettrica nelle manganiti. Al di sotto della temperatura di Curie l'allineamento spontaneo degli spin di Mn permette una delocalizzazione degli elettroni  $e_g$  dando origine al comportamento metallico. Diversamente da altri metalli ferromagnetici 3d (Ni,Fe), dove le bande di spin opposti sono entrambe occupate al livello di Fermi, nelle manganiti solo una delle due è occupata, e l'altra ha un gap di energia di almeno 1 eV che separa la banda inferiore da quella superiore, vuota (fig. 1.7). La banda di conduzione delle manganiti, perciò, idealmente contiene tutti spin polarizzati, rendendo quindi questi materiali un esempio di *half-metal* utilizzabili per applicazioni in spintronica. La grandezza fisica che descrive questa proprietà è la *polarizzazione di spin* definita come la differenza normalizzata della densità degli stati al livello di Fermi



**Figura 1.7:** Rappresentazione della densità di stati di spin per diversi valori di polarizzazione.

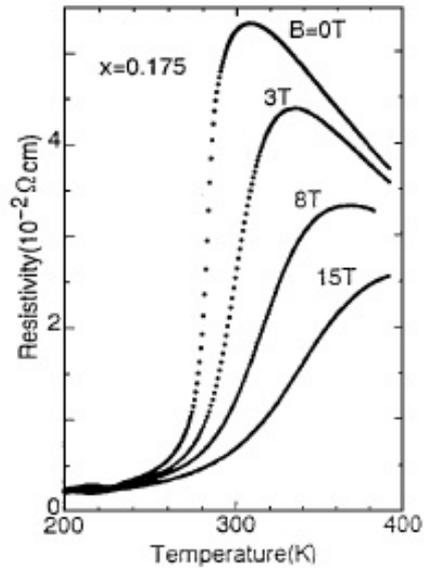
delle due direzioni di spin:

$$P_i = \frac{|N_{i\uparrow}(E_F) - N_{i\downarrow}(E_F)|}{N_{i\uparrow}(E_F) + N_{i\downarrow}(E_F)}. \quad (1.4)$$

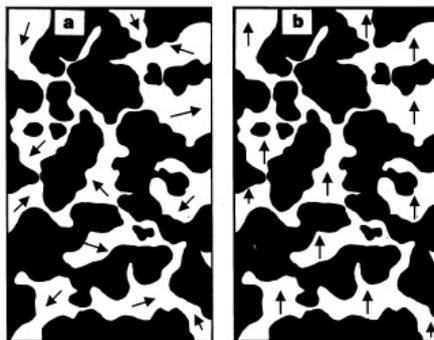
L'allineamento degli spin di Mn può essere indotto anche applicando un campo magnetico esterno che perciò aumenta la metallicità. Questo effetto può essere misurato attraverso la magneto-resistenza:

$$\text{MR} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)}, \quad (1.5)$$

così definita in modo da risultare positiva, dato che la resistenza a campo applicato è minore di quella in assenza di campo. Nelle manganiti è stato osservato un aumento del fattore MR fino al 99.92% [4] in corrispondenza della temperatura di Curie, almeno tre ordini di grandezza maggiore rispetto a quanto precedentemente osservato in altri ferromagneti, e perciò è stato ribattezzato *magneto-resistenza colossale* (CMR). Questo fenomeno è distinto dalla tipica magneto-resistenza di tutti i materiali ferromagnetici in quanto la sua origine è strettamente correlata con la natura della transizione di fase: infatti questo effetto si manifesta solo vicino alla temperatura di Curie. Recentemente è stato interpretato attraverso il modello di separazione di fase, in cui la transizione avviene attraverso la nucleazione di cluster isolanti e paramagnetici all'interno della fase ferromagnetica metallica (fig. 1.9). Questi cluster impediscono la delocalizzazione degli elettroni, aumentando la resistenza e disordinando i momenti magnetici della fase ferromagnetica. Applicando un campo esterno, i momenti si riallineano e la resistività diminuisce [4, 12]. Tuttavia numerosi sono ancora i punti oscuri, e si è ancora lontani da una completa comprensione del fenomeno.



**Figura 1.8:** Dipendenza della resistività di  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dal campo magnetico applicato per  $x=0.175$  [4].



**Figura 1.9:** Illustrazione schematica della coesistenza di domini ferromagnetici con orientazione random (in bianco) e isolanti (in nero) attorno alla transizione di fase (a). Applicando un campo i momenti magnetici dei cluster ferromagnetici si allineano (b) [11].

## 1.2 Film sottili epitassiali di LSMO

Le proprietà sin qui descritte delle manganiti, e in particolare dell'LSMO, sono tutte proprietà del materiale cosiddetto *bulk*, cioè riferite alla condizione in cui ogni atomo (o la maggior parte di essi) è circondato da atomi dello stesso materiale. Diminuendo le dimensioni del campione, quando almeno una delle tre direzioni spaziali diventa dell'ordine dei nanometri, si ha a che fare con materiali *nanostrutturati*, le cui proprietà in generale possono essere differenti rispetto a quelle del materiale bulk. In questa sezione discuteremo della crescita e della struttura di *film sottili*, cioè sistemi in cui solo una delle tre dimensioni è nanometrica.

### 1.2.1 CSA: Channel Spark Ablation

La crescita in forma di film sottile di composti come LSMO è piuttosto complessa, perché richiede il controllo della stechiometria di più elementi ed elevate temperature di sintesi. Una delle tecniche utilizzate per questi ossidi complessi è la *Channel Spark Ablation* (CSA), il cui schema è rappresentato in figura 1.10.

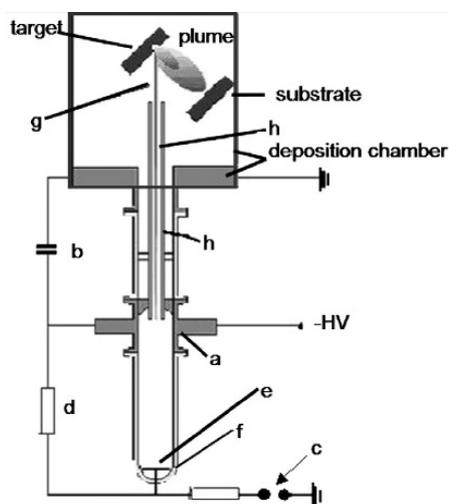


Figura 1.10: Schema della Channel Spark Ablation [13].

Il principio consiste nell'ablazione di materiale da un target di LSMO policristallino stechiometrico, per mezzo di un fascio di elettroni pulsato generato tramite la creazione del plasma. Una differenza di potenziale molto alta (tra i 5 e i 30 kV) è applicata ad un catodo cavo (a) connesso ad un condensatore (b). Quest'ultimo è collegato a terra attraverso un'alta resistenza (d) e una connessione interrotta

da un gap di aria. Tra la resistenza e l'elettrodo interrotto c'è l'anodo (e) inserito all'interno del bulbo (f). Quando viene raggiunto un certo voltaggio di soglia, scocca una scintilla nel gap di aria (c) che produce una rapida variazione del campo elettrico tra il catodo e l'anodo in grado di ionizzare le molecole del gas ( $O_2$ ) all'interno del bulbo e di creare un plasma all'interno di (a). A causa dell'alta resistenza (d) posta tra il condensatore e la terra, la scarica di (b) avviene attraverso il fascio di elettroni (g) che hanno una impedenza minore, i quali sono accelerati dal potenziale negativo attraverso il canale (h) che è in grado di amplificarne il fascio per emissione secondaria dalle pareti. Il nome di questa tecnica discende proprio dal ruolo attivo che ha il canale in questo processo. La corrente generata dal fascio di elettroni sarebbe continua se il voltaggio fosse sufficiente, ma, poiché è limitato in corrente, si estingue fino a quando non avviene una nuova scarica. Si crea, così, un fascio di elettroni pulsato. La corrente usata per caricare il condensatore definisce il tempo di carica e quindi la frequenza operativa. Il voltaggio e la capacità stabiliscono invece la carica accumulata e perciò l'energia totale. Infine la distribuzione in energia degli elettroni nel fascio e la lunghezza dell'impulso è determinata dal voltaggio di accelerazione e dalla pressione del gas [13].

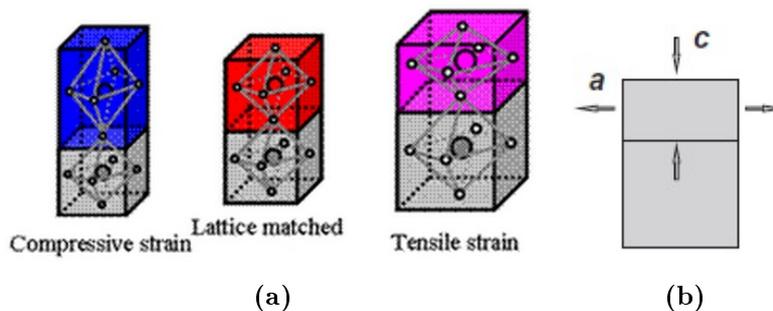
La crescita di film sottili di LSMO avviene portando il substrato ad alta temperatura, tipicamente tra  $700^\circ$  e  $950^\circ$  centigradi, con lo scopo di ottenere film sottili *epitassiali*. Con film epitassiali si intende la deposizione di sottili strati di materiale cristallino su un substrato massivo, anch'esso cristallino, che ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali. La temperatura elevata fa sì che la struttura cristallina del materiale depositato possa rilassarsi andando a disporsi nella configurazione più ordinata e a minore energia. Il film, quindi, inizierà a crescere adattando la propria cella a quella del substrato. Dopo la deposizione segue un tempo di *annealing* in cui il campione viene mantenuto ad una temperatura più bassa di quella di crescita ma più alta di quella ambiente, perché è stato visto che contribuisce ad aumentare la riproducibilità delle principali caratteristiche del film [13].

### 1.2.2 Substrati per la crescita epitassiale di LSMO

Nella crescita di film sottili epitassiali il substrato monocristallino gioca un ruolo fondamentale, perché la crescita e l'orientazione del film dipenderà dai suoi parametri reticolari e dalla sua struttura. Il parametro generalmente usato per

indicare quanto la cella del materiale depositato si adatta a quella del substrato è il *mismatch reticolare* definito da:

$$\delta = \frac{a_{substrato} - a_{film}}{a_{substrato}}. \quad (1.6)$$

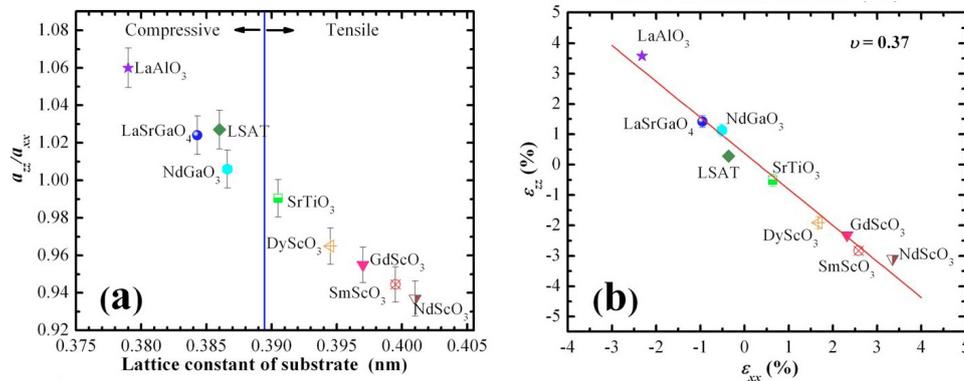


**Figura 1.11:** Distorsione della cella perovskitica causata da tensile e compressive strain (a) e schema che mostra come un tensile strain nel piano è compensato da un accorciamento del parametro perpendicolare  $c$  [14].

Alcuni dei substrati più comuni per la crescita di  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , che ha parametro reticolare  $a_{bulk} = 3.87 \text{ \AA}$ , sono  $\text{SrTiO}_3$  (STO) ( $a_{bulk} = 3.905 \text{ \AA}$ ) che ha struttura perovskitica e  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  (LSAT) ( $a_{bulk} = 3.868 \text{ \AA}$ ) che ha reticolo pseudocubico. Un altro substrato utilizzato nonostante la struttura ortorombica è  $\text{NdGaO}_3$  (NGO) ( $a = 5.43 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.50 \text{ \AA}$  e  $c = 7.72 \text{ \AA}$ ) perché utilizzandolo con la superficie orientata lungo il piano (110) la cella a contatto col film diventa quadrata di lato  $a' = 7.72 \text{ \AA}$  in grado di contenere quattro celle di LSMO, che in pratica è come se si dovesse adattare ad un substrato con parametro  $a'/2 = a_{bulk} = 3.861 \text{ \AA}$  [15].

A seconda che il mismatch  $\delta$  sia positivo o negativo, la cella del film nel piano subirà una deformazione in tensione (*tensile strain*) oppure in compressione (*compressive strain*), che causerà come conseguenza un accorciamento o allungamento del parametro reticolare perpendicolare  $c$ , per la conservazione del volume della cella (fig. 1.11). In figura 1.12 sono riportate le tipiche variazioni che subiscono i parametri  $a$  e  $c$  di film epitassiali di LSMO cresciuti su diversi substrati, misurati con la diffrazione a raggi X (XRD). Questi dati si riferiscono a film epitassiali spessi 22 nm cresciuti con la tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition), ma possono essere presi come modello per il comportamento che ha in generale LSMO nell'adattarsi

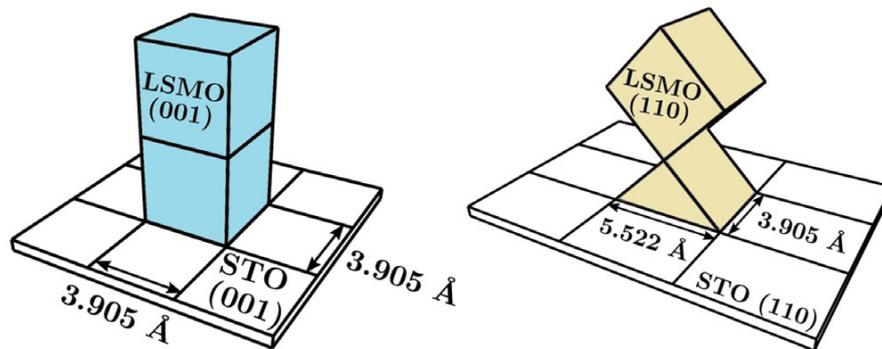
a celle con diversi mismatch [16]. Da questi dati si osserva sperimentalmente la



**Figura 1.12:** Rapporto tra la componente fuori dal piano (qui indicata con  $a_{zz}$ ) e quella nel piano ( $a_{xx}$ ), di film epitassiali di LSMO (22 nm) in funzione del parametro della cella pseudocubica del substrato (a) e strain reticolare fuori dal piano ( $\epsilon_{zz} = (a_{zz} - a_{bulk})/a_{bulk}$ ) in funzione di quello nel piano ( $\epsilon_{xx} = (a_{xx} - a_{bulk})/a_{bulk}$ ) della cella di LSMO [16].

correlazione che esiste tra le distorsioni della cella di LSMO e il mismatch tra i due reticoli.

Un altro fattore importante che influenza la crescita dei film epitassiali è l'orientazione cristallografica della superficie del substrato ((100), (110), (111)...), perché il materiale depositato crescerà mantenendo la stessa orientazione su cui si trova a doversi "adattare" (fig. 1.13). L'interesse nell'avere film cresciuti con orientazioni

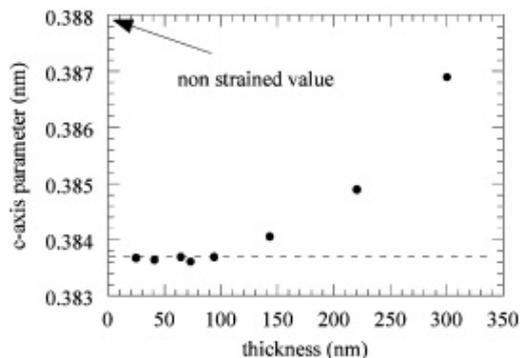


**Figura 1.13:** Illustrazione schematica dell'orientazione del reticolo di LSMO cresciuto su STO (001) e STO (110) [17].

differenti, risiede nel fatto che così si può studiare la dipendenza delle proprietà fisiche, come ad esempio l'anisotropia magnetica (cap. 2) nel nostro caso, dalle diverse direzioni cristallografiche che giacciono nel piano selezionato.

All'aumentare dello spessore del film, ad un certo punto si tornerà alla condizione

di materiale bulk, in cui la cella ritorna alle dimensioni naturali perché non risente più della distorsione causata dal substrato. Come riportato in figura 1.14 per film di LSMO ( $x = 0.30$ ) cresciuti su STO (001) con la tecnica PLD (Pulsed Laser Deposition), fino a 100 nm la cella risente fortemente della deformazione indotta dal substrato, poi all'aumentare dello spessore inizia a rilassarsi fino a tornare al valore bulk.



**Figura 1.14:** Variazione del parametro reticolare fuori dal piano  $c$  di un film di LSMO depositato su STO, in funzione dello spessore [18].

# Capitolo 2

## Anisotropia magnetica

Con *anisotropia magnetica* si intende la proprietà che hanno i cristalli ferromagnetici e ferrimagnetici di essere magnetizzati facilmente lungo certe direzioni e più difficilmente lungo altre, chiamate rispettivamente *direzioni* (o *assi*) *facili* e *direzioni* (o *assi*) *difficili* di magnetizzazione. L'origine di questa proprietà non è univoca, ma sono vari i termini che contribuiscono all'*energia magnetica di anisotropia* totale: i principali sono l'*anisotropia magnetocristallina*, l'*anisotropia di forma* e l'*anisotropia di stress*. Tra questi solo il primo tipo è intrinseco al materiale, gli altri possono essere indotti da fattori esterni come per es. pressione e crescite indotte da substrati (§ 1.2.2).

Lo studio e la comprensione dell'anisotropia è importante perché essa influisce sulla forma del *ciclo di isteresi*, la curva che descrive in che modo la magnetizzazione passa da zero al valore di saturazione  $M_s$  (che invece è una proprietà intrinseca del materiale). Conoscere da cosa dipende l'anisotropia, e quindi anche il ciclo di isteresi, permette di poter adattare il materiale alle proprie esigenze, inducendo opportunamente l'anisotropia desiderata.

Nelle sezioni seguenti verranno descritti i principali contributi energetici all'energia di anisotropia evidenziandone il ruolo nella determinazione dello stato magnetico di film sottili.

### 2.1 Anisotropia magnetocristallina

Questo tipo di anisotropia è intrinseco al materiale, in quanto è legato alla geometria del reticolo cristallino ed è indipendente dalla forma o dalla dimensione

del campione. Questo contributo è evidente misurando la magnetizzazione lungo i vari assi cristallografici, e notando che giace spontaneamente lungo certe direzioni e non lungo altre. Il caso più semplice di anisotropia magnetocristallina è l'anisotropia *uniassiale*, in cui cioè abbiamo un unico asse facile mentre quelli ad esso perpendicolari sono tutti ugualmente difficili. Per descriverla si fa lo sviluppo in serie dell'energia in potenze di  $\theta$ , l'angolo che forma la magnetizzazione con l'asse facile:

$$\frac{E}{V} = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots \quad (2.1)$$

Generalmente è sufficiente considerare i primi termini dello sviluppo, con  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  rispettivamente i termini del primo secondo e terzo termine [19]. L'esempio più comune di questo tipo di cristalli è il cobalto ( $K_1 = 5 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$  [10]), il cui asse facile coincide con la direzione  $c$  della cella esagonale. Invece per i cristalli cubici la formula dell'energia magnetocristallina si complica un pò e diventa [19]:

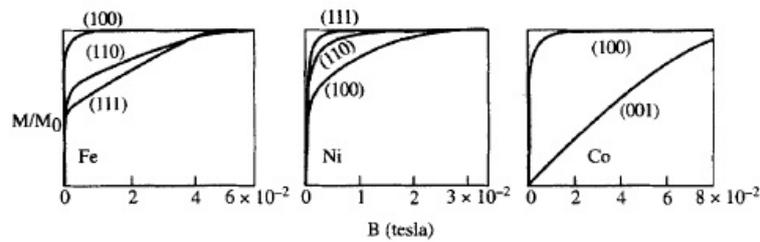
$$\frac{E}{V} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2)\dots \quad (2.2)$$

dove  $\alpha_i$  sono i coseni direttori della magnetizzazione rispetto agli assi della cella. Quando  $\vec{M}$  giace lungo direzioni cristallografiche particolari l'eq.(2.2) si riduce a

$$\begin{aligned} [100] \quad \frac{E}{V} &= K_0 \\ [110] \quad \frac{E}{V} &= K_0 + \frac{K_1}{4} \\ [111] \quad \frac{E}{V} &= K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

In questo caso per capire quali sono gli assi facili bisogna vedere il segno delle costanti  $K_1$  e  $K_2$ . Gli esempi più comuni di materiali ferromagnetici con cella cubica sono il ferro e il nichel, per i quali  $K_2$  è trascurabile, e quindi ciò che fa la differenza è solo il segno di  $K_1$ . Nel Fe (BCC) le direzioni facili sono le  $\langle 100 \rangle$  poiché  $K_1 = 4,8 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3} > 0$ , mentre nel Ni (FCC)  $K_1 = -5,7 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3} < 0$  e sono favorite le  $\langle 111 \rangle$  (fig. 2.1) [10].

In generale, quindi, crescendo film epitassiali lungo diverse direzioni, per esempio partendo da substrati con un orientazione specifica (§ 1.2.2), è possibile misurare le costanti di anisotropia lungo i vari assi cristallografici e in seguito scegliere l'orientazione del cristallo più congeniale alla funzione che deve svolgere nel dispositivo in cui è inserito.



**Figura 2.1:** Magnetizzazione del Fe, Co e Ni per campi applicati in direzioni diverse. La direzione facile è quella lungo la quale si raggiunge la magnetizzazione di saturazione a campi più bassi [10].

## 2.2 Anisotropia di forma

Se consideriamo un materiale policristallino in cui i grani abbiano un'orientazione perfettamente random, gli effetti dell'anisotropia magnetocristallina si mediano e perciò si annullano. Nonostante questo, in un campione che abbia una qualsiasi forma diversa dalla sfera, si nota comunque la presenza di un tipo di anisotropia che privilegia alcune direzioni rispetto ad altre. Più la forma è allungata, come nel caso di sferoidi, più questo effetto è accentuato, mentre se la forma del campione si avvicina a quella sferica l'effetto sparisce, perché il campione policristallino diventa perfettamente isotropo. Questo contributo è stato perciò definito *anisotropia di forma*, ed è strettamente collegato al concetto di *campo smagnetizzante* che ora introduciamo.

Quando la magnetizzazione  $\vec{M}$  all'interno di un materiale ferromagnetico incontra la superficie, subisce una brusca interruzione. Perciò dall'equazione di Maxwell  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ , ricordando che  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ , segue che:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M}. \quad (2.4)$$

Ciò significa che alle estremità del materiale si viene a creare una divergenza non nulla di magnetizzazione che genera un campo  $\vec{H}$  opposto a  $\vec{M}$ , detto *campo smagnetizzante* ( $\vec{H}_d$ ). E' come se ci fossero dei monopoli magnetici sulle estremità del campione che si comportano come sorgenti di questo campo  $\vec{H}_d$ , che è presente semplicemente come conseguenza del fatto che il materiale è magnetizzato. A seconda della forma del campione la divergenza di  $\vec{M}$  sarà più o meno intensa, il che favorirà maggiormente alcune direzioni piuttosto che altre. Consideriamo il caso di un film sottile, una forma molto diversa da quella sferica isotropa: se la magnetizzazione è nel piano le divergenze di  $\vec{M}$  sono alle estremità, che possiamo

supporre ad una distanza infinita o comunque molto grande, e perciò  $\vec{H}_d$  risulta trascurabile. Se invece  $\vec{M}$  è perpendicolare al piano (quindi lungo l'asse "corto" del campione) il campo smagnetizzante sarà molto intenso, e sarà necessario un campo esterno molto più grande per magnetizzarlo lungo questa direzione. In sostanza l'anisotropia di forma fa sì che la direzione facile sia quella in cui è minima l'energia magnetostatica ( $E_{ms}$ ), che è l'energia posseduta da un campione magnetizzato all'interno del campo da lui stesso generato, senza la presenza di campi esterni:

$$E_{ms} = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d \, d\tau. \quad (2.5)$$

Risolvere questo integrale in generale è molto difficile, perché il campo smagnetizzante è una funzione estremamente complicata per un ferromagnete di forma arbitraria. Se la forma è un ellissoide la formula si semplifica, poiché  $\vec{H}_d$  è uniforme all'interno del volume, e diventa:

$$\vec{H}_d = -\mathbf{N}_d \vec{M} \quad (2.6)$$

dove  $\mathbf{N}_d$  è il tensore di smagnetizzazione che, nel caso in cui  $\vec{M}$  sia lungo uno degli assi dell'ellissoide, si riduce a:

$$\mathbf{N}_d = \begin{pmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

con

$$N_a + N_b + N_c = 1. \quad (2.8)$$

Per un ellissoide magnetizzato lungo uno degli assi, tenendo conto della (2.6), l'eq.(2.5) si semplifica:

$$E_{ms} = \frac{\mu_0}{2} N_d M^2 V \quad (2.9)$$

e ci permette di calcolare quantitativamente l'energia magnetostatica, per esempio, per uno sferoide prolato ( $a=b<c$ ) con magnetizzazione ad un angolo  $\theta$  rispetto all'asse  $c$ :

$$\begin{aligned} E_{ms} &= \frac{\mu_0}{2} [(M \cos \theta)^2 N_c + (M \sin \theta)^2 N_a] \\ &= \frac{\mu_0}{2} [M^2 (1 - \sin^2 \theta) N_c + (M \sin \theta)^2 N_a] \\ &= \frac{\mu_0}{2} M^2 N_c + \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Il primo termine del secondo membro è costante e quindi di scarso interesse, mentre il secondo è del tipo  $K_s \sin^2 \theta$ , cioè ha la stessa dipendenza da  $\theta$  dell'anisotropia magnetocristallina dove

$$K_s = \frac{\mu_0}{2}(N_a - N_c)M^2. \quad (2.11)$$

$K_s$  è sicuramente positiva, poiché per quanto detto sopra  $N_a > N_c$  per uno sferoide prolato con  $a < c$ , in modo che il campo smagnetizzante risulti maggiore quando  $\vec{M}$  è applicato lungo l'asse corto  $a$ , rispetto a quando è lungo  $c$  (eq. (2.6)). L'asse facile risulta essere, quindi, l'asse maggiore del ferromagnete e se consideriamo una sfera  $N_a = N_c = 1/3$  e l'anisotropia di forma, come detto precedentemente, sparisce. E' molto importante tenere presente questo tipo di anisotropia, perché inevitabilmente compare in tutti i dispositivi, a parte il caso in cui si utilizzino ferromagneti sferici. Lavorando con film sottili, l'anisotropia di forma ci assicura che  $\vec{M}$  si trovi naturalmente nel piano del film e non in direzioni intermedie tra la superficie e la normale ad esso.

## 2.3 Anisotropia di stress

Un altro modo di influire sull'anisotropia di un materiale è sottoporlo ad uno stress esterno, inducendo quindi un'*anisotropia di stress*. L'origine di questo comportamento risiede in realtà nel fenomeno inverso, detto *magnetostrizione* che si manifesta in un allungamento del campione in seguito all'applicazione di un campo. Questo fenomeno, indicato con  $\lambda = \Delta l/l$ , è molto piccolo, tipicamente dell'ordine di  $10^{-5}$  ed è paragonabile agli effetti di dilatazione termica. Di conseguenza piccoli stress sono in grado di influire molto sulla magnetizzazione del campione. Il valore di  $\lambda$  quando  $\vec{M} = \vec{M}_s$  è detto *magnetostrizione di saturazione* ( $\lambda_s$ ).

La  $\lambda_s$  subita da un materiale cubico lungo una direzione generica definita dai coseni direttori  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  rispetto agli assi della cella, quando è magnetizzato lungo la direzione data da  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  è:

$$\begin{aligned} \lambda_{si} = & \frac{3}{2}\lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) \\ & + 3\lambda_{111} \left( \alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1 \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

dove  $\lambda_{100}$  e  $\lambda_{111}$  sono le magnetizzazioni di saturazione quando il cristallo è magnetizzato e lo strain è misurato lungo le direzioni  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  [19]. Questa

equazione è valida soltanto per i cristalli che hanno l'asse facile di anisotropia magnetocristallina lungo le direzioni  $\langle 100 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$ . Il pedice "si" di  $\lambda$  ci ricorda che il coefficiente così calcolato è la magnetostrizione di saturazione nel caso ideale, cioè quando si suppone che la situazione di arrivo sia ovviamente quella in cui tutti i momenti sono allineati e quella di partenza la situazione in cui i domini sono orientati in modo random e hanno tutti lo stesso volume, in sostanza la condizione più disordinata e omogenea possibile. Se questa ipotesi è vera allora il valore di  $\lambda_{si}$  può essere considerato una caratteristica intrinseca del materiale, altrimenti il valore misurato potrà essere maggiore o minore di quello predetto dall'eq.(2.12) e sarà valido solo per quel campione specifico. Di solito si vuole conoscere la magnetostrizione lungo la direzione di magnetizzazione, per cui l'eq.(2.12) si semplifica in:

$$\lambda_{si} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111}\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2\right) \quad (2.13)$$

Infine se il materiale è isotropo  $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_{si}$  e l'eq.(2.13) si riduce ulteriormente:

$$\lambda_\theta = \frac{3}{2}\lambda_{si}\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \quad (2.14)$$

dove  $\lambda_\theta$  è la magnetostrizione di saturazione misurata ad un angolo  $\theta$  dalla direzione di magnetizzazione. Dato che il materiale è isotropo, è scomparso qualsiasi tipo di riferimento agli assi della cella.

Se  $\lambda_{si} > 0$  l'oggetto si allunga lungo la direzione di magnetizzazione, mentre se  $\lambda_{si} < 0$  si accorcia. Ma accade anche il contrario: un materiale con magnetostrizione positiva se sottoposto a trazione aumenta la sua magnetizzazione, mentre la diminuisce se viene compresso. Queste considerazioni sono valide sia in presenza che in assenza di un campo esterno, a patto però che il campione sia già magnetizzato in partenza, altrimenti lo stress non è sufficiente a creare  $\vec{M}$  dal nulla. Formalizzando questo concetto per un cristallo cubico si trova la seguente relazione [19]:

$$\frac{E}{V} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) - \frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1) \quad (2.15)$$

dove gli  $\alpha_i$  sono i coseni direttori della magnetizzazione e i  $\gamma_i$  quelli dello stress  $\sigma$ . La direzione di  $\vec{M}$  è quindi controllata dall'anisotropia magnetocristallina (primo termine del secondo membro cfr eq.(2.2)) e dall'anisotropia di stress (secondo e

terzo termine del secondo membro). A seconda dell'intensità dei coefficienti  $K_1$ ,  $\lambda_{100}$  e  $\lambda_{111}$  prevarrà il contributo di energia magnetocristallina o quello di *energia magnetoelastica* ( $E_{me}$ ). Quest'ultimo, se il materiale è isotropo, si semplifica e diventa:

$$\begin{aligned}
 E_{me} &= -\frac{3}{2}\lambda_{si}\sigma \cos^2 \theta \\
 &= -\frac{3}{2}\lambda_{si}\sigma(1 - \sin^2 \theta) \\
 &= -\frac{3}{2}\lambda_{si}\sigma + \frac{3}{2}\lambda_{si}\sigma \sin^2 \theta \\
 &= \text{cost.} + K_{me} \sin^2 \theta
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

ritrovando così la consueta dipendenza dell'energia dall'angolo questa volta formato dallo stress  $\sigma$  e da  $\vec{M}_s$  con  $K_{me} = 3/2\lambda_{si}\sigma$ .  $E_{me}$  dipende solo dal prodotto  $\lambda_{si}\sigma$  che se è positivo rende la direzione dello stress un asse facile di magnetizzazione, mentre se è negativo un asse difficile.

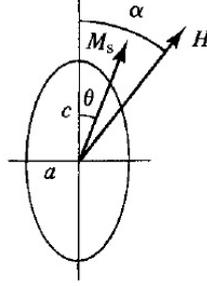
Nei film sottili epitassiali una possibile causa della presenza di anisotropia di stress è il substrato, che eserciterà uno stress più o meno grande a seconda di quanto grande è il mismatch tra i due reticoli (eq. (1.6)).

L'anisotropia, in tutti i suoi contributi fin qui descritti, gioca un ruolo molto importante nel processo di magnetizzazione del materiale, in particolare dando luogo al ciclo di isteresi. Infatti ruotando la direzione del campo applicato  $\vec{H}$ , la magnetizzazione  $\vec{M}$  non seguirà questa rotazione in maniera continua e reversibile, perché per riuscire ad allontanarsi dagli assi facili dovrà vincere l'energia di anisotropia. Per poter trattare questi fenomeni di isteresi, caratteristici di tutti i materiali ferromagnetici, studiamo il modello di Stoner-Wohlfarth che si riferisce ad un sistema molto semplice, ma che comunque coglie i tratti essenziali del processo.

## 2.4 Il modello di Stoner-Wohlfarth

Il modello di Stoner-Wohlfarth (SW) permette di calcolare analiticamente la curva di magnetizzazione per un sistema molto semplice, quello formato da una particella a singolo dominio di forma ellissoidale avente un'anisotropia uniassiale lungo l'asse principale dello sferoide prolato. Pur nella sua semplicità, questo

modello è interessante perché mostra come l'anisotropia possa portare ad avere un'isteresi nel processo di magnetizzazione del materiale. Si assume che la rotazione della magnetizzazione sia coerente, cioè che tutti i momenti magnetici ruotino simultaneamente mantenendo quindi la particella a singolo dominio.



**Figura 2.2:** Schema del modello di Stoner-Wohlfarth [19].

Supponiamo che la particella sia immersa in un campo esterno  $\vec{H}$  applicato ad un angolo  $\alpha$  rispetto all'asse facile di magnetizzazione. Il vettore  $\vec{M}$  giacerà in una posizione intermedia tra i due, ad un angolo  $\theta$  dall'asse maggiore dello sferoide. L'energia totale del sistema sarà data dalla somma dell'energia di anisotropia, che tende ad allineare  $\vec{M}$  lungo l'asse facile, e dell'energia potenziale magnetica che tende ad allineare la magnetizzazione lungo il campo:

$$E = K \sin^2 \theta - \mu_0 H M_s \cos(\alpha - \theta). \quad (2.17)$$

Minimizzando l'energia rispetto a  $\theta$  si trova la posizione di equilibrio di  $M_s$ :

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K \sin \theta \cos \theta - \mu_0 H M_s \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (2.18)$$

mentre la componente della magnetizzazione lungo la direzione del campo è data da:

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta). \quad (2.19)$$

Cerchiamo ora le soluzioni analitiche per il caso in cui il campo sia parallelo ( $\alpha = 0$ ) o perpendicolare ( $\alpha = \pi/2$ ) all'asse maggiore dello sferoide. Se  $\alpha = \pi/2$ , tenendo conto che  $\sin(\pi/2 - \theta) = \cos \theta$  e  $\cos(\pi/2 - \theta) = \sin \theta$  e usando l'eq.(2.19), l'eq.(2.18)

si riduce a :

$$\begin{aligned}
 2K \sin \theta \cos \theta &= \mu_0 H M_s \cos \theta \\
 2K \frac{M}{M_s} &= \mu_0 H M_s \\
 m &= \frac{H \mu_0 M_s}{2K}
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

dove  $m = M/M_s$  è detta *magnetizzazione ridotta*. Se chiamiamo  $H_k = 2K/\mu_0 M_s$  *campo di anisotropia*, l'eq.(2.20) diventa:

$$m = h = \frac{H}{H_k}, \tag{2.21}$$

dove  $h$  è il *campo ridotto*. Quindi la relazione tra la magnetizzazione e il campo è lineare, fino a quando  $H$  non raggiunge il valore di  $H_k$  e  $m$  si stabilizza a 1. Quando il campo è perpendicolare all'asse facile perciò non c'è isteresi e la curva è reversibile. Il campo di anisotropia è il valore che  $H$  deve raggiungere per riuscire ad allineare la magnetizzazione a se stesso, vincendo la resistenza che oppone l'anisotropia.

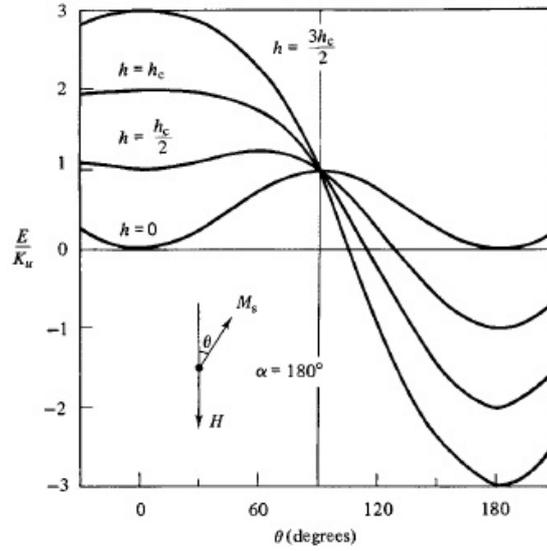
Se  $\alpha = 0$  il campo è allineato lungo l'asse facile e di conseguenza anche  $\vec{M}$  sarà parallela ad  $\vec{H}$ . Diminuendo il campo e aumentandolo nella direzione negativa si raggiunge la situazione in cui  $\alpha = \pi$ . Il campo non esercita nessun momento torcente sulla magnetizzazione, ma, quando raggiungerà un certo valore critico  $h_c$ , sarà in grado di far ruotare  $\vec{M}$  di  $180^\circ$ . Per calcolare il valore di questo campo critico non basta più solo l'eq.(2.18) ma bisogna considerare anche la derivata seconda

$$\frac{d^2 E}{d^2 \theta} = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta + h \cos(\alpha - \theta) \tag{2.22}$$

che finché è maggiore di zero rende  $\theta = 0$  un minimo di energia e quindi un punto di equilibrio stabile, ma appena diventa minore di zero lo fa diventare un massimo, e quindi un punto di equilibrio instabile. Risolvendo simultaneamente le equazioni (2.18) e (2.22) si ottengono le seguenti espressioni per calcolare il campo critico  $h_c$  necessario ad invertire la magnetizzazione che si trova inizialmente all'angolo critico  $\theta_c$ :

$$\begin{aligned}
 \tan^3 \theta_c &= -\tan \alpha \\
 h_c^2 &= 1 - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta_c.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Se  $\alpha = \pi$  (cioè sia la magnetizzazione che il campo giacciono sull'asse facile ma in direzioni opposte) l'angolo critico è  $\theta_c = 0$  e  $h_c = 1$ , cioè solo quando  $H$  raggiungerà



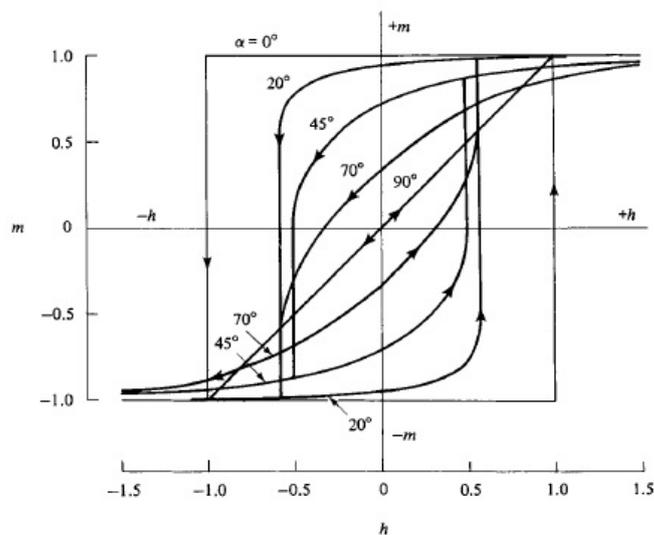
**Figura 2.3:** Rappresentazione dell'eq.(2.24) per  $\alpha = \pi$  e diversi valori di  $h$  [19].

il valore del campo di anisotropia la magnetizzazione si invertirà. Questa dinamica è mostrata chiaramente in figura 2.3, in cui è rappresentata l'equazione

$$\frac{E}{K_u} = \sin^2 \theta + 2h \cos \theta \quad (2.24)$$

per diversi valori di  $h$ , che è l'eq.(2.17) espressa in modo leggermente diverso con  $\alpha = \pi$ . Finché  $h = 0$  ci sono due minimi di energia equivalenti in  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ , mentre all'aumentare di  $h$  l'energia in  $\theta = 0$  cresce e quella in  $\theta = \pi$  cala fino a quando  $\theta = 0$  diventa un massimo ad  $h = h_c$  e il sistema ruoterà la magnetizzazione per andare nel minimo di energia in  $\theta = \pi$ . Il ciclo che si ottiene in questo caso è perfettamente quadrato e si ha il fenomeno dell'isteresi, perché l'anisotropia tiene "bloccata" la magnetizzazione fino a quando il campo non raggiunge il valore critico nella direzione negativa. Per valori di  $\alpha$  intermedi, si può calcolare il ciclo di isteresi per via numerica, come riportato in figura 2.4.

Il punto di intersezione del ciclo con l'asse x viene detto *campo coercitivo* ed è il campo negativo che è necessario applicare per azzerare la magnetizzazione del campione. L'intersezione con l'asse y, invece, viene chiamata *rimanenza* ( $M_r$ ), ed è la magnetizzazione che continua ad avere il materiale quando il campo applicato esterno viene spento. In alcuni casi non si riesce ad avere una misura quantitativa della magnetizzazione, perciò risulta più utile porre a uno la magnetizzazione di saturazione e chiamare l'intersezione con l'asse y *squareness* (S), che esprime la rimanenza come percentuale di  $M_s$ . I materiali caratterizzati da una grande  $M_r$  (o



**Figura 2.4:** Sovrapposizione di cicli di isteresi calcolati secondo il modello di Stoner-Wohlfarth per diversi valori di  $\alpha$  [19].

analogamente da  $S \simeq 1$ ) sono detti ferromagneti *hard*, mentre quelli con una piccola rimanenza sono detti ferromagneti *soft*. I materiali *hard* sono quelli tipicamente utilizzati per fare i magneti permanenti perché conservano una grande magnetizzazione anche in assenza di campo esterno, mentre uno dei possibili impieghi dei materiali *soft* è nei trasformatori di corrente in cui non serve magnetizzazione residua quando lo si spegne. Nella spintronica è molto importante la conoscenza di questi parametri perché, per consentire il corretto funzionamento del dispositivo, occorre che i due elettrodi abbiano campi coercitivi differenti.

Questo modello è interessante perché ci dice che la forma del ciclo di isteresi può dare informazioni sull'anisotropia magnetica del campione che stiamo analizzando: se misuriamo un ciclo quadrato significa che la direzione lungo cui stiamo applicando il campo è una direzione di facile magnetizzazione, mentre se il ciclo è stretto, o al limite una retta (quando il fenomeno di isteresi sparisce), ci troviamo lungo una direzione difficile. Se la particella non avesse anisotropia il ciclo di Stoner-Wohlfarth avrebbe campo coercitivo nullo e la curva si ridurrebbe alla funzione di Langevin [20].

I film sottili studiati in questo lavoro ovviamente non soddisfano le ipotesi a cui è soggetto il modello di SW, per questo i cicli di isteresi misurati non rispecchiano esattamente le previsioni del modello, in particolare non è stato trovato campo

coercitivo nullo lungo gli assi difficili. Ciò non si significa che questo modello sia da scartare completamente (per es. rimane valida l'idea di associare gli assi facili di magnetizzazione alle direzioni in cui si osserva un ciclo di isteresi con  $S \simeq 1$ ), ma se si vuole dare una spiegazione teorica precisa dei risultati che si ottengono dalle misure occorre ricondursi a modelli più generali e sofisticati, svincolati dal concetto di rotazione coerente, ma che tengano conto degli spostamenti delle pareti di dominio necessari per far ruotare  $\vec{M}$ .

Ora ampliamo quanto detto finora sul modello di SW introducendo la dipendenza dalla temperatura.

### 2.4.1 Dipendenza di $H_c$ dalla temperatura

Nel modello di Stoner-Wohlfarth non viene fatto alcun riferimento alla temperatura, né all'equilibrio termico: infatti la magnetizzazione viene sempre considerata fissa e si suppone che solo un opportuno campo  $H_k$  sia in grado di ruotarla. Questo è vero fino a quando non c'è alcuna perturbazione esterna che possa portare la magnetizzazione a superare la barriera di energia che separa due diversi stati di equilibrio stabile. L'agitazione termica può fornire l'energia necessaria a oltrepassare tale barriera, e perciò bisogna tenerne conto quando si lavora ad una temperatura  $T \neq 0$  K.

Per studiare la dipendenza di  $H_c$  dalla temperatura consideriamo un sistema costituito da particelle non interagenti, ellissoidali, a singolo dominio con anisotropia uniassiale immerse in una matrice non magnetica in cui non possono ruotare liberamente, così che non riescano ad allineare spontaneamente l'asse di anisotropia lungo il campo. Quando il sistema è all'equilibrio, l'energia termica è in grado, in assenza di un campo esterno applicato, di disordinare queste particelle a singolo dominio, col risultato che la magnetizzazione totale risulta nulla. Questo tipo di equilibrio termico, a causa delle somiglianze col paramagnetismo atomico, è stato chiamato *superparamagnetismo*, perché a differenza del paramagnetismo classico in questo caso ad essere disordinati non sono i singoli momenti atomici degli elettroni, ma i momenti totali delle varie particelle a singolo dominio. La trattazione che ora faremo si basa perciò sul modello di Stoner-Wohlfarth e sul modello di rilassamento di Neel, come riportato nella ref. [20].

Il modello di Neel ci aiuta a studiare la transizione tra lo stato ordinato a 0 K (in cui vale SW) e lo stato superparamagnetico di equilibrio termico. All'equilibrio

il sistema non presenta né campo coercitivo né rimanenza, perché se si spegne il campo l'energia termica è sufficiente a disordinare le particelle annullando la magnetizzazione.  $H_c$  e  $M_r$  sono quindi un indice di quanto il sistema di particelle sia lontano dallo stato superparamagnetico, e per capire la loro dipendenza dalla temperatura occorre comprendere in che modo il sistema si avvicina all'equilibrio. Il modello di Neel si applica ad un sistema che presenta due posizioni di equilibrio differenti, separate da una barriera di energia  $\Delta E$ . Statisticamente dopo un tempo  $\tau_N$  detto *tempo di rilassamento*

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.25)$$

il sistema sarà in grado di oltrepassare la barriera  $\Delta E$  per passare da una posizione di equilibrio all'altra. Tenendo conto che  $\tau_0$  è una costante che vale  $10^{-9}$  s, si vede che il tempo di rilassamento aumenterà al calare della temperatura e all'aumentare della barriera di energia. Ora per continuare la trattazione occorre tener conto anche di un altro parametro: il tempo di durata della misura di magnetizzazione,  $\tau_{mis}$ . Il motivo è che se  $\tau_{mis} < \tau_N$  le particelle saranno viste come "bloccate" perché in quell'arco di tempo non hanno avuto modo di ruotarsi, e la misura darà una  $M \neq 0$  (ambito di validità del modello di SW). Se invece  $\tau_{mis} \gg \tau_N$ , durante la misura la magnetizzazione ha avuto tempo di saltare più volte da uno stato di equilibrio all'altro, col risultato che alla fine i valori si mediano e  $M$  risulterà nulla. Avvicinandosi allo zero assoluto, il tempo di rilassamento cresce sempre più (e al limite per  $T \rightarrow 0$  diventa infinito), perciò il tempo di una qualsiasi misura di magnetizzazione sarà più breve di  $\tau_N$ . Dovrà esistere perciò una temperatura limite che separa lo stato superparamagnetico dalla situazione in cui le particelle sono "bloccate".

Se stimiamo il tempo tipico di una misura in 100 s, possiamo calcolare un'espressione per questa temperatura limite, detta *temperatura di blocking*. Sostituendo  $\tau_{mis} = \tau_N = 100$  s e  $\tau_0 = 10^{-9}$  s nella (2.25) si ottiene:

$$T_B = \frac{\Delta E}{25k_B}. \quad (2.26)$$

Al variare della barriera di energia ci sarà sempre una temperatura che soddisfa questa condizione e che fa da spartiacque tra i due casi limite.

Se il sistema è in campo esterno nullo, la barriera è semplicemente l'energia di anisotropia  $\Delta E = K_u V$ . Per volumi molto grandi, la magnetizzazione delle particelle

risulterà stabile anche ad alte temperature, perciò in materiali bulk il superparamagnetismo sarà difficile da osservare perché il tempo di rilassamento è molto grande.

Se invece applichiamo un campo  $\vec{H}$  la barriera di energia  $\Delta E = E_{max} - E_{min}$  si modifica. Per calcolarla consideriamo il semplice caso in cui le particelle sono tutte allineate e il campo giace lungo l'asse facile, in direzione opposta alla magnetizzazione, come descritto dall'eq.(2.24). Facciamo la derivata dell'eq.(2.24) per trovare l'energia minima e massima, ricordando che  $h = \mu_0 M_s H / 2K_u$ :

$$\frac{dE}{d\theta} = V \sin \theta (2K_u \cos \theta - \mu_0 H M_s) = 0. \quad (2.27)$$

Si annulla in due punti:

$$\cos \theta = \frac{\mu_0 H M_s}{2K_u}, \quad \sin \theta = 0 \quad (2.28)$$

che corrispondono rispettivamente al massimo e al minimo. Sostituendo questi risultati nella (2.24) si ottiene:

$$\begin{aligned} E_{max} &= V(K_u(1 - \cos^2 \theta) + \mu_0 H M_s \cos \theta) = \\ &= V\left(K_u\left(1 - \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_u^2}\right) + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{2K_u}\right) = \\ &= K_u V\left(1 - \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_u^2} + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{2K_u^2}\right) = \\ &= K_u V\left(1 + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_u^2}\right) \\ E_{min} &= V(K_u \sin^2(0) + \mu_0 H M_s \cos(0)) = \mu_0 V H M_s \end{aligned} \quad (2.29)$$

da cui

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{max} - E_{min} = \\ &= K_u V\left(1 + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_u^2}\right) - \frac{\mu_0 V H M_s K_u}{K_u} \\ &= K_u V\left(1 + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_u^2} - \frac{2\mu_0 H M_s}{2K_u}\right) \\ &= K_u V\left(1 - \frac{\mu_0 H M_s}{2K_u}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Uguagliando la barriera di energia all'energia termica data dall'eq.(2.26):

$$K_u V\left(1 - \frac{H}{H_k}\right)^2 = 25k_b T \quad (2.31)$$

si ottiene la dipendenza del campo coercitivo dalla temperatura:

$$H_c(T) = H_k(T) = H_k(0) \left( 1 - 5 \left( \frac{k_B T}{K_u V} \right)^{1/2} \right) \quad (2.32)$$

ricordandosi che quando il campo è allineato lungo l'asse facile il campo di anisotropia coincide col campo coercitivo. Quindi il risultato a cui siamo giunti è che  $H_c$  diminuisce, nel caso particelle a singolo dominio allineate e non interagenti, con la  $\sqrt{T}$ .

Nella ref. [20] il modello viene esteso ad un insieme di particelle sempre non interagenti ma disposte in modo random. Non si riescono ad ottenere formule analitiche ma occorre procedere con un approccio numerico che porta ad una dipendenza da  $T^{3/4}$  anziché  $\sqrt{T}$ .

Come già detto in commento al modello di SW (§ 2.4), anche questa trattazione si applica a un sistema molto semplice e idealizzato, lontano dai campioni "reali" che sono stati misurati. Perciò difficilmente si adatterà ai risultati ottenuti, anche se può essere un utile punto di partenza per modellizzazioni più sofisticate.



# Capitolo 3

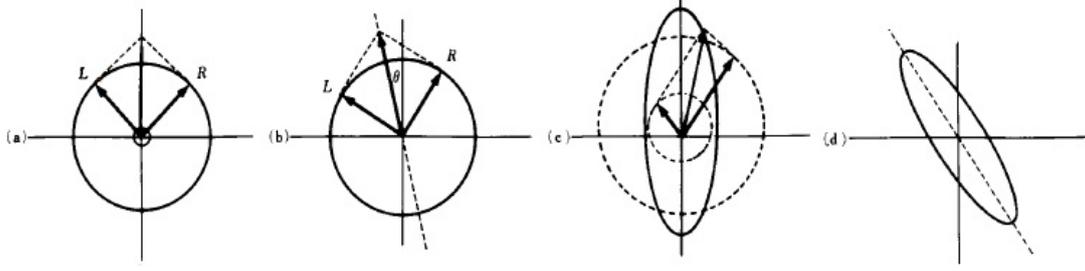
## II MOKE

Il magnetometro basato sull'effetto MOKE (Magneto-Optic Kerr Effect) è uno strumento per la caratterizzazione di film magnetici, usato nella ricerca in quanto è sensibile e preciso nonostante sia un apparato semplice. L'effetto Kerr, fenomeno su cui si basa questo metodo di indagine, è stato scoperto dall'omonimo fisico nel 1877 [21] ma solo a partire dalla seconda metà del '900 ha avuto notevole diffusione nel campo della ricerca e della registrazione magnetica, grazie anche all'invenzione del laser [22]. Il MOKE permette di misurare il campo coercitivo e di conoscere l'andamento qualitativo del ciclo di isteresi dei campioni analizzati.

### 3.1 L'effetto Kerr

L'effetto Kerr consiste nella rotazione della polarizzazione della luce in seguito alla riflessione dell'onda su un campione magnetizzato. Questo effetto magneto-ottico di interazione radiazione-materia può essere descritto dal punto di vista microscopico, attraverso una trattazione quantistica, o dal punto di vista macroscopico nell'ambito della teoria dielettrica dei materiali. L'origine microscopica del fenomeno si riconduce all'interazione spin-orbita tra lo spin e il moto dell'elettrone indotto dal campo elettrico dell'onda. Una corretta trattazione quantistica è piuttosto complessa [23, 24], perciò in questo lavoro di tesi ci si limita alla descrizione della trattazione macroscopica.

Per descrivere macroscopicamente questa rotazione della polarizzazione, ricordiamo innanzitutto che un'onda polarizzata linearmente può essere sempre descritta come la sovrapposizione di due onde polarizzate circolarmente aventi la stessa am-



**Figura 3.1:** (a) Una luce polarizzata linearmente può essere decomposta nella somma di una circolare sinistrorsa (LCP) e una destrorsa (RCP). (b) Uno sfasamento tra le componenti implica una rotazione della polarizzazione. (c) Una differenza nelle ampiezze rende la polarizzazione ellittica. (d) In generale si ha una luce polarizzata ellitticamente con l'asse principale ruotato.

piezza (fig. 3.1). Se in seguito alla riflessione su una superficie magnetizzata le due componenti si sfasano, l'asse della polarizzazione ruota, mentre se variano in ampiezza, la polarizzazione diventa ellittica. La composizione di questi due effetti fa sì che l'onda riflessa sia in generale polarizzata ellitticamente con l'asse principale ruotato rispetto alla direzione originale. Per quantificare la dipendenza della rotazione e dell'ellitticità dalla magnetizzazione consideriamo il tensore dielettrico. È una matrice  $3 \times 3$  composta da una parte simmetrica che può essere messa in forma diagonale attraverso un'opportuna rotazione degli assi, e una parte antisimmetrica formata da termini che contengono le componenti del vettore di Voigt  $\vec{Q}$  [23], un vettore allineato col campo magnetico la cui intensità dipende dal materiale [10]:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & iQ_z & -iQ_y \\ -iQ_z & 0 & iQ_x \\ iQ_y & -iQ_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Dato che la componente simmetrica del tensore non influisce sull'effetto Kerr, abbiamo assunto per semplicità che il materiale sia isotropo con costante dielettrica  $\epsilon$ . Consideriamo ora il campo elettrico dell'onda incidente che, essendo sempre perpendicolare alla direzione di propagazione, può essere scomposto in due componenti, una parallela ( $E_p$ ) e una perpendicolare ( $E_s$ ) al piano di incidenza (definito come il piano su cui giacciono il raggio incidente e il raggio riflesso). Le componenti dell'onda incidente ( $E^i$ ) e riflessa ( $E^r$ ) sono collegate tra loro dalla seguente relazione [22, 25]:

$$\begin{pmatrix} E_s^r \\ E_p^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{ss} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_s^i \\ E_p^i \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

dove  $r_{ss}$  e  $r_{pp}$  sono i coefficienti di riflessione di Fresnel, mentre  $r_{ps}$  e  $r_{sp}$  sono i coefficienti di riflessione Kerr:

$$\begin{aligned} r_{ss} &= \frac{E_s^r}{E_s^i}, & r_{sp} &= \frac{E_s^r}{E_p^i} \\ r_{ps} &= \frac{E_p^r}{E_s^i}, & r_{pp} &= \frac{E_p^r}{E_p^i} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dalla (3.2) si nota che se un fascio p-polarizzato incide su un campione magnetizzato, dopo la riflessione avrà anche una piccola componente lungo  $s$  oltre a quella dominante  $p$ , dando luogo ad una rotazione della polarizzazione. I coefficienti di riflessione  $r_{ij}$ , nel caso di un campione formato da un multistrato di film ultrasottili con spessore ottico totale molto minore della lunghezza d'onda ( $\sum_m n_m d_m \ll \lambda$ ), assumono la forma:

$$\begin{aligned} r_{ss} &= \frac{n_i \cos \theta_i - n_f \cos \theta_f}{n_i \cos \theta_i + n_f \cos \theta_f} \\ r_{pp} &= \frac{n_f \cos \theta_i - n_i \cos \theta_f}{n_f \cos \theta_i + n_i \cos \theta_f} \\ r_{ps} &= -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n_i \cos \theta_i}{(n_i \cos \theta_i + n_f \cos \theta_f)(n_f \cos \theta_i + n_i \cos \theta_f)} \\ &\quad \times \left( \cos \theta_f \sum_m d_m n_m^2 Q_z^{(m)} - n_f n_i \sin \theta_i \sum_m d_m Q_y^{(m)} \right) \\ r_{sp} &= -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{n_i \cos \theta_i}{(n_i \cos \theta_i + n_f \cos \theta_f)(n_f \cos \theta_i + n_i \cos \theta_f)} \\ &\quad \times \left( \cos \theta_f \sum_m d_m n_m^2 Q_z^{(m)} + n_f n_i \sin \theta_i \sum_m d_m Q_y^{(m)} \right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

con  $n_i, n_f$  e  $\theta_i, \theta_f$  indici di rifrazione e angoli di incidenza del mezzo iniziale e finale. Queste espressioni sono ottenute secondo il procedimento riportato nella ref. [23] che consiste principalmente nel trovare due matrici  $4 \times 4$ : la matrice  $A$  (*medium boundary matrix*) che lega le componenti tangenti dei campi  $\vec{E}$  ed  $\vec{H}$  alle componenti  $s$  e  $p$  del campo elettrico, e la matrice  $D$  (*medium propagation matrix*) che mette in relazione le componenti  $s$  e  $p$  del campo elettrico tra le due superfici di uno strato di spessore  $d$ . Queste matrici sono ottenute risolvendo le equazioni di Maxwell per ogni interfaccia del multistrato, applicando le condizioni di continuità della componente tangenziale dei campi  $\vec{E}$  ed  $\vec{H}$ . I vettori  $P_i = (E_s^i, E_p^i, E_s^r, E_p^r)_i$  e  $P_f = (E_s^i, E_p^i, 0, 0)_f$  che rappresentano i campi elettrici nel mezzo iniziale e finale

del multistrato sono messi in relazione nella forma  $P_i = TP_f$  con

$$T = A_i^{-1} \prod_{m=1}^N (A_m D_m A_m^{-1}) A_f = \begin{pmatrix} G & H \\ I & J \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

I coefficienti di riflessione sono infine ottenuti dalla matrice  $2 \times 2$

$$IG^{-1} = \begin{pmatrix} r_{ss} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{pp} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

La rotazione Kerr  $\phi'$  e l'ellitticità  $\phi''$  per la luce  $s$ - e  $p$ - polarizzata sono date da:

$$\phi_s = \phi'_s + i\phi''_s = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} \quad \text{e} \quad \phi_p = \phi'_p + i\phi''_p = \frac{r_{sp}}{r_{pp}}. \quad (3.7)$$

La dipendenza della rotazione dalla magnetizzazione è quindi contenuta nella costante magneto-ottica  $Q$  che compare nei coefficienti  $r_{ps}$  e  $r_{sp}$ . Se il materiale è non magnetico  $Q=0$ , e di conseguenza si annullano anche  $\phi_p$  e  $\phi_s$ .

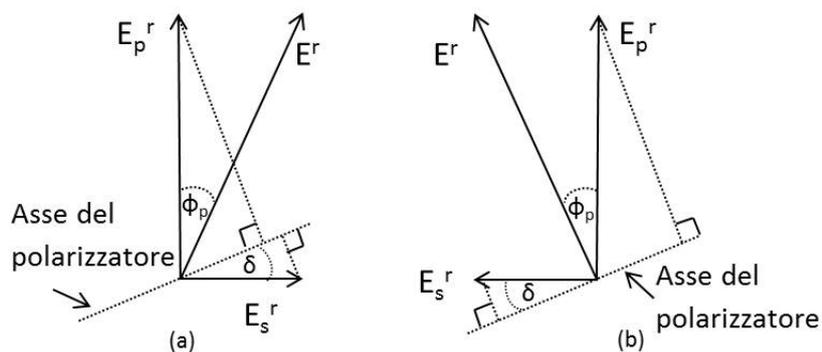
Considerando le equazioni (3.7) e (3.3), se abbiamo un'onda  $p$ -polarizzata si ottiene:

$$\phi_p = \frac{r_{sp}}{r_{pp}} = \frac{E_s^r}{E_p^r}. \quad (3.8)$$

Quindi lo scopo dell'esperimento consiste in pratica nel misurare la componente riflessa  $s$ , per esempio mettendo davanti al sensore un polarizzatore che elimini la componente  $p$ . Ma misurare tale grandezza non è affatto facile perché la componente non ruotata è di tre o quattro ordini di grandezza maggiore rispetto a quella ruotata, ed è troppo piccola per essere misurata con precisione. Inoltre il sensore è sensibile solo all'intensità della radiazione (che varia col quadrato dell'ampiezza), e ciò impedisce di apprezzare il valore assoluto della rotazione, che diventa di segno opposto quando si inverte la magnetizzazione. Queste difficoltà sono aggirate mischiando la componente  $s$  con una piccola frazione della componente non ruotata, ponendo il polarizzatore ad un piccolo angolo  $\delta$  rispetto alla direzione  $s$  (fig. 3.2). Così quando la magnetizzazione si inverte, la componente  $s$  cambia segno, mentre quella  $p$  no, creando un'asimmetria che rende lo strumento sensibile al segno della rotazione Kerr [26]. L'intensità misurata dal sensore risulta essere:

$$I = |E_p \sin \delta \pm E_s \cos \delta|^2 \approx |E_p \delta \pm E_s|^2 \quad (3.9)$$

dove col  $\pm$  si distinguono i due casi a seconda dell'orientazione della magnetizzazione. Ricordando l'eq.(3.7), se proseguiamo i calcoli solo per l'eq.(3.9) col segno



**Figura 3.2:** Il polarizzatore è posto ad un angolo  $\delta$  rispetto alla direzione  $E_s^r$ . A seconda del verso di rotazione di  $E^r$ , che a parità di angolo  $\phi_p$  è causato da un campo di pari intensità ma direzione opposta, le componenti di  $E_p^r$  ed  $E_s^r$  lungo l'asse del polarizzatore sono (a) concordi o (b) discordi, permettendo così di distinguere il verso del campo applicato.

”+” segue che :

$$I = |E_p|^2 |\delta^2 + \phi' + i\phi''|^2 \approx |E_p|^2 (\delta^2 + 2\delta\phi') = I_0 \left( 1 + \frac{2\phi''}{\delta} \right) \quad (3.10)$$

con

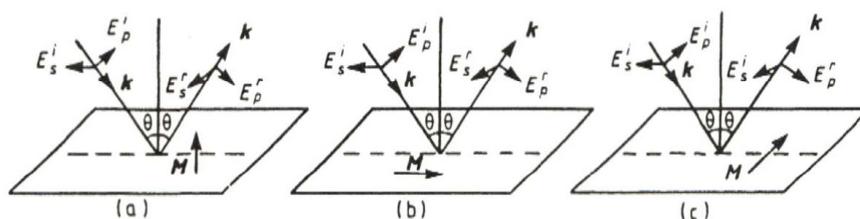
$$I_0 = |E_p|^2 \delta^2 \quad (3.11)$$

che rappresenta l'intensità quando la rotazione Kerr è nulla [23].

## 3.2 Apparato sperimentale

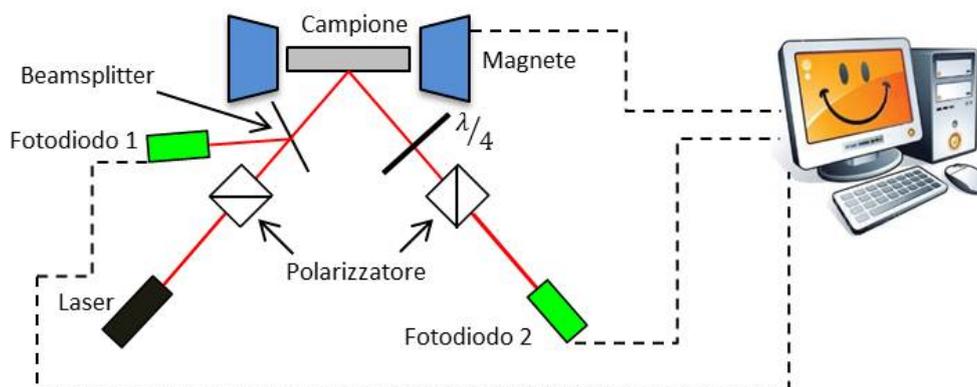
Come abbiamo visto nel paragrafo (§ 3.1), la rotazione della polarizzazione è proporzionale alla magnetizzazione, quindi applicando al campione un campo magnetico variabile è possibile ottenere una curva proporzionale al ciclo di isteresi. Ci possono essere tre diverse configurazioni dello strumento a seconda della reciproca orientazione della direzione del campo magnetico rispetto al piano di incidenza e alla superficie del campione: polare, trasversale e longitudinale (fig. 3.3). Nella configurazione *polare* il campo magnetico è perpendicolare alla superficie del campione, in quella *trasversale* è perpendicolare al piano di incidenza, mentre nella *longitudinale* giace sia nel piano del campione che in quello di incidenza. Quest'ultima è la modalità in cui sono state svolte le misure descritte in questo lavoro di tesi.

La polare e la longitudinale hanno in comune il fatto che una proiezione del vettore d'onda  $\vec{k}$  giace lungo la direzione della magnetizzazione. In queste due modalità



**Figura 3.3:** Le tre possibili configurazioni del MOKE: (a) polare, (b) longitudinale, (c) trasversale [22].

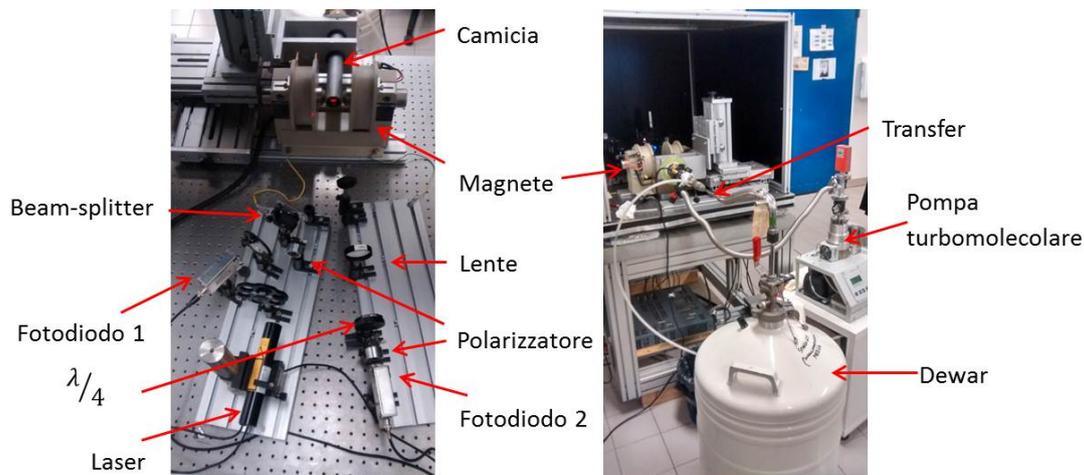
gli effetti che si osservano sono la rotazione della polarizzazione e la comparsa dell'ellitticità quando l'onda incidente è polarizzata linearmente. Invece in configurazione trasversale, in cui  $\vec{k}$  non presenta alcuna componente lungo  $\vec{M}$ , si nota solo una variazione della fase e dell'intensità della luce polarizzata linearmente [22]. Lo strumento è in sostanza un banco ottico (fig. 3.4) in cui il laser (He-Ne,  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ), riflesso dal campione posto tra le espansioni polari del magnete, viene rivelato da un sensore a fotodiode. Sul percorso ottico del fascio incidente



**Figura 3.4:** Schema del magnetometro MOKE in configurazione longitudinale.

è inserito un primo polarizzatore posizionato in modo da massimizzare l'intensità del laser che lo attraversa e un *beam splitter* costituito da una lastra di vetro amorfo, per non variare lo stato di polarizzazione del fascio trasmesso. La parte del fascio da qui riflessa è focalizzata su un primo fotodiode, che sostanzialmente misurerà l'intensità del fascio incidente. Una volta riflesso dal campione, il laser, prima di arrivare su un secondo fotodiode, viene rifocalizzato mediante un sistema di lenti e attraversa un secondo polarizzatore configurato in modo tale da soddisfare le condizioni rappresentate in figura 3.2 (viene ruotato di un piccolo angolo  $\delta$  rispetto alla posizione incrociata). È importante che l'orientazione del secondo

polarizzatore venga definita a magnete spento, per posizionarsi ad un piccolo angolo rispetto alla polarizzazione iniziale, e non a quella già ruotata per effetto Kerr. Tra le lenti e il secondo polarizzatore è inserita anche una lamina a quarto d'onda ( $\lambda/4$ ) per generare uno shift di  $\pi/2$  tra le componenti  $s$  e  $p$  così che la rotazione e l'ellitticità nell'eq.(3.7) siano scambiate:  $i(\phi' + i\phi'') = -\phi'' + i\phi'$ . In questo modo il segnale misurato dal sensore, che è la parte reale di  $\phi$ , diventa l'ellitticità che sperimentalmente si è visto essere più intensa rispetto alla rotazione Kerr  $\phi'$ .



**Figura 3.5:** Foto dello strumento e delle sue componenti.

Il fotodiodo usato è al silicio e in sostanza è un trasduttore da un segnale ottico ad uno elettrico, perciò invia al pc una differenza di potenziale generata dall'input ottico che riceve. Il software di controllo del sistema, creato appositamente per questo setup con Labview, normalizza l'intensità misurata dal secondo fotodiodo con quella del primo, perché, nonostante il laser sia una sorgente luminosa estremamente stabile, il segnale Kerr generato dalla manganite è talmente debole che può essere disturbato da piccole oscillazioni in intensità del fascio. Il magnete è controllato sempre tramite il programma che permette di impostare la corrente che scorre nelle bobine, convertita poi in campo magnetico tramite il coefficiente di calibrazione determinato sperimentalmente (cfr. appendice A).

Per poter fare le misure a bassa temperatura è stato cambiato il supporto del portacampione tra le espansioni del magnete, sostituito con un criostato raffreddato ad azoto liquido, posto parallelamente al piano di incidenza per permettere

la rotazione del campione attorno alla normale alla sua superficie. Il criostato è inserito all'interno di una camicia provvista di finestra in vetro amorfo per rendere possibili le misure in riflessione. Per poter scendere a basse temperature (fino a 77 K, la temperatura di liquefazione dell'azoto) tramite una pompa turbo-molecolare è stato creato un vuoto fino a  $10^{-5}$  mbar all'interno della camicia, per isolare termicamente il criostato dall'ambiente esterno ed evitare che si formi della condensa sul campione. L'azoto liquido, contenuto all'interno di un dewar, viene fatto fluire attraverso il criostato tramite un transfer collegato ad una pompa a membrana che permette di estrarre il liquido criogenico dal contenitore, regolandone il flusso tramite un flussimetro posto in serie tra la pompa e il criostato. Il controller di temperatura Mercury è usato per gestire il sensore di temperatura e il riscaldatore che permettono di fare misure a temperature intermedie tra quella di liquefazione dell'azoto (77 K) e quella ambiente (296 K circa). Una volta impostata la temperatura a cui si vuole operare, il sistema di retroazione PID (Proportional-Integrator-Derivative) reagisce alle variazioni di T aumentando o diminuendo la corrente che scorre nel riscaldatore, mantenendo la temperatura costante con un errore di qualche decimo di grado K.

# Capitolo 4

## Risultati sperimentali

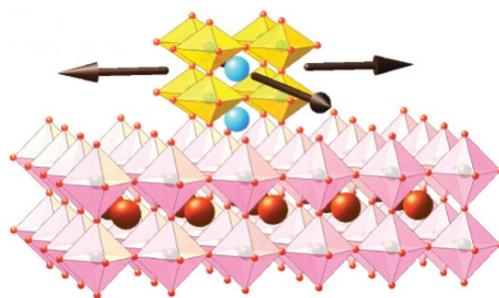
In questo capitolo saranno esposti e discussi i risultati ottenuti dalle misure, il cui scopo principale è stato quello di studiare l'anisotropia magnetica di film sottili epitassiali di  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (d'ora in avanti con LSMO si intenderà questa particolare composizione). Lo studio è stato compiuto a diverse temperature comprese tra 100 K e temperatura ambiente mediante l'uso di un setup MOKE.

### 4.1 I campioni e la loro struttura

I campioni analizzati in questa tesi sono due film sottili epitassiali di LSMO con spessore nominale 40 nm (L40) e 20 nm (L20) cresciuti su un substrato monocristallino di titanato di stronzio  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (001), di dimensione  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . La tecnica impiegata per la crescita è la *Channel Spark Ablation* (CSA), tipicamente usata nel campo della sintesi di film sottili di ossidi complessi quali manganiti e superconduttori ad alta Temperatura critica (§ 1.2.1) [13], partendo da un target policristallino di LSMO stechiometrico. La crescita di entrambi i campioni è stata ottenuta portando il substrato ad una temperatura di  $890^\circ\text{C}$ , lavorando ad una frequenza di 6 Hz, rispettivamente per 8 minuti (L40) e 6 minuti (L20), in atmosfera di ossigeno alla pressione di 0.025 mbar e a 8.5 kV di tensione. Il rate di crescita risulta essere di  $0.14 \text{ \AA}/\text{colpo}$  per il campione più spesso e  $0.10 \text{ \AA}/\text{colpo}$  per quello più sottile, seguito da un annealing a  $400^\circ\text{C}$  per un tempo 1,5 volte il tempo di deposizione. La composizione considerata in questo studio ( $x = 0.30$ ) corrisponde alla zona del diagramma di fase (fig. 1.1a) in cui il materiale è ferromagnetico con  $T_c$  nominale di 370 K. Inoltre, per questa composizione, il diagramma presenta un

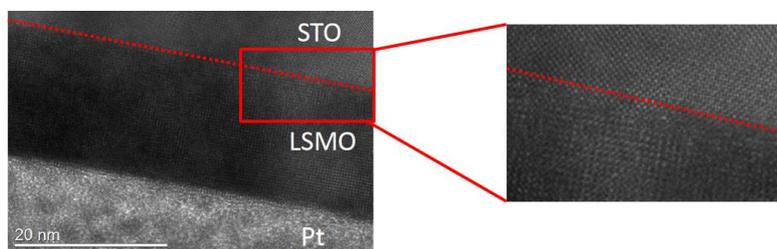
piccolo *plateau* (fig. 1.1a) che evita grandi cambiamenti delle proprietà elettroniche del sistema anche in caso di piccole variazioni stechiometriche dovute ad incertezze sperimentali nella fabbricazione dei campioni.

Il substrato STO è stato scelto in quanto cristallizza nella struttura perovskitica (§ 1.1.1) come LSMO ( $a_{bulk} = 3.87 \text{ \AA}$  [15]) con parametro reticolare  $a_{bulk} = 3.905 \text{ \AA}$ , che significa un mismatch reticolare  $\delta = 0.9\%$ . Osservando la figura 4.1 si capisce come questo comporti uno *strain* della cella dell'LSMO nelle due direzioni in piano, e di conseguenza una contrazione del parametro reticolare  $c$  perpendicolare all'interfaccia.



**Figura 4.1:** Il mismatch reticolare tra LSMO e STO provoca uno strain in tensione nel piano e di conseguenza una compressione della cella fuori dal piano [27].

La crescita dei film è epitassiale, cioè il reticolo che si viene a formare è con buona approssimazione monocristallino grazie al fatto che la deposizione avviene ad alta temperatura e il reticolo ha modo di rilassarsi e disporsi nella configurazione di minima energia. A supporto di questa affermazione in fig. 4.2 è riportata l'immagine al TEM (microscopio elettronico a trasmissione) del campione L20, da cui è possibile apprezzare la struttura cristallina ordinata e l'interfaccia molto nitida tra LSMO e il substrato.



**Figura 4.2:** Immagine del campione L20 al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) da cui si vede la natura epitassiale del film (in rosso è evidenziata l'interfaccia tra LSMO e STO).

## 4.2 Procedure sperimentali

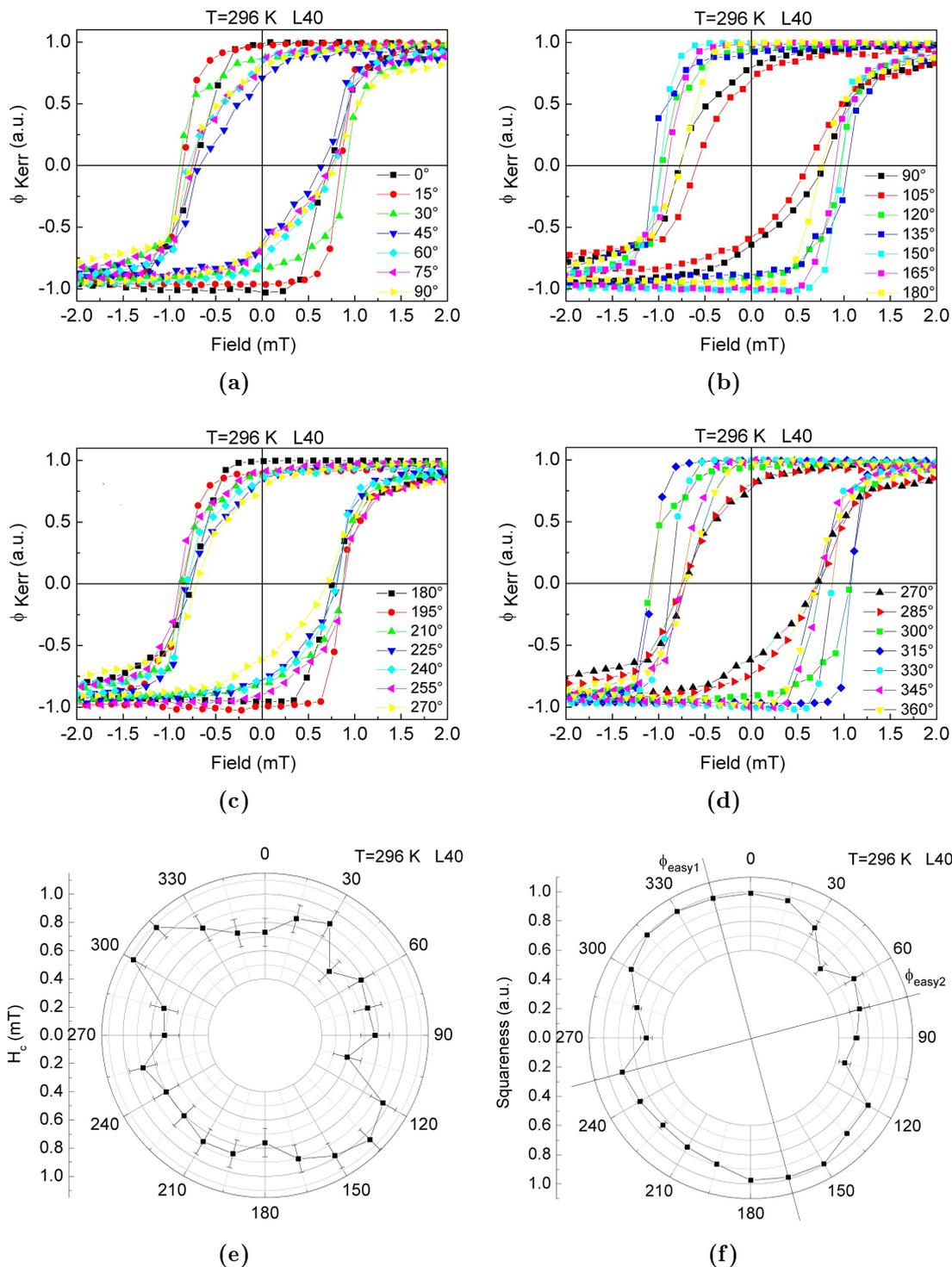
Per studiare l'anisotropia magnetica dei campioni, utilizzando il setup MOKE in configurazione longitudinale (fig. 3.4), è stata acquisita la risposta magneto-ottica del campione al variare del campo magnetico, che, come descritto nel paragrafo 3.1, risulta essere proporzionale al ciclo di isteresi. La misura è stata ripetuta ruotando il campione attorno ad un asse perpendicolare alla sua superficie a partire da un angolo zero scelto arbitrariamente. Queste misure sono state eseguite non solo a temperatura ambiente (296 K) ma anche a basse temperature (100, 150, 200 e 250 K) per osservare l'andamento dell'anisotropia in funzione di T, impostando la temperatura desiderata nel controller di temperatura e regolando opportunamente il flusso di azoto liquido (§ 3.2). Ogni misura è il risultato di una media di numerose acquisizioni, da 30 a 400 cicli a seconda dei casi, per eliminare il più possibile gli errori statistici dovuti al rumore di fondo.

Il MOKE fornisce un segnale proporzionale alla magnetizzazione, perciò ogni ciclo è stato normalizzato rispetto all'intensità massima del segnale che corrisponde alla  $M_s$  e in seguito sono stati estrapolati due punti: la *squareness* ( $S$ ) e il *campo coercitivo* ( $H_c$ ) (§ 2.4). Per ogni temperatura analizzata, i dati raccolti relativi a  $S$  e  $H_c$  sono stati rappresentati in un grafico polare che ha permesso di seguire l'andamento angolare dell'anisotropia dei campioni. In particolare, agli angoli corrispondenti ai massimi valori di  $S$  sono associate le direzioni di facile magnetizzazione, ed, analogamente, ai minimi gli assi difficili (§ 2.4).

## 4.3 Risultati e discussione

### 4.3.1 Misure a temperatura ambiente

In figura 4.3 sono riportati i cicli di isteresi del campione L40 misurati a temperatura ambiente (296 K). Come si evince dai grafici, il campione L40 presenta un'anisotropia in quanto per alcuni angoli il ciclo di isteresi è significativamente più stretto. Per evidenziare l'anisotropia del film e gli assi di facile e difficile magnetizzazione, in fig. 4.3e e 4.3f sono mostrati i grafici polari dell'evoluzione angolare di  $S$  e  $H_c$ . La squareness mostra l'andamento tipico di sistemi con anisotropia biasiale, cioè con due direzioni di facile magnetizzazione che però in questo caso non sono equivalenti tra loro. Infatti il valore di  $S$  nei massimi relativi raggiunge valori



**Figura 4.3:** Cicli di isteresi del campione L40 misurati a temperatura ambiente (296 K), raggruppati ogni 90 gradi nelle figure (a-d). Nelle figure (e) e (f) sono rappresentati i grafici polari dell'andamento del campo coercitivo e della squareness.

differenti ( $S(\phi_{easy1}) \simeq 1$  e  $S(\phi_{easy2}) \simeq 0.85$ ). Dal modello di SW, un sistema con anisotropia biassiale presenta due assi facili equivalenti tra loro [19], perciò la sola biassialità non è sufficiente a descrivere i dati sperimentali per il campione L40. Nello specifico, occorre considerare anche la presenza di una componente uniassiale collineare all'asse facile  $\phi_{easy1}$ . Per stabilire con maggiore precisione gli angoli che corrispondono agli assi facili, applichiamo ai dati sperimentali l'equazione generale dell'anisotropia magnetica che contiene sia un termine uniassiale che biassiale [28]:

$$\frac{E}{V} = K_u \sin^2(\phi - \phi_1) + \frac{K_1}{4} \sin^2(2(\phi - \phi_2)) \quad (4.1)$$

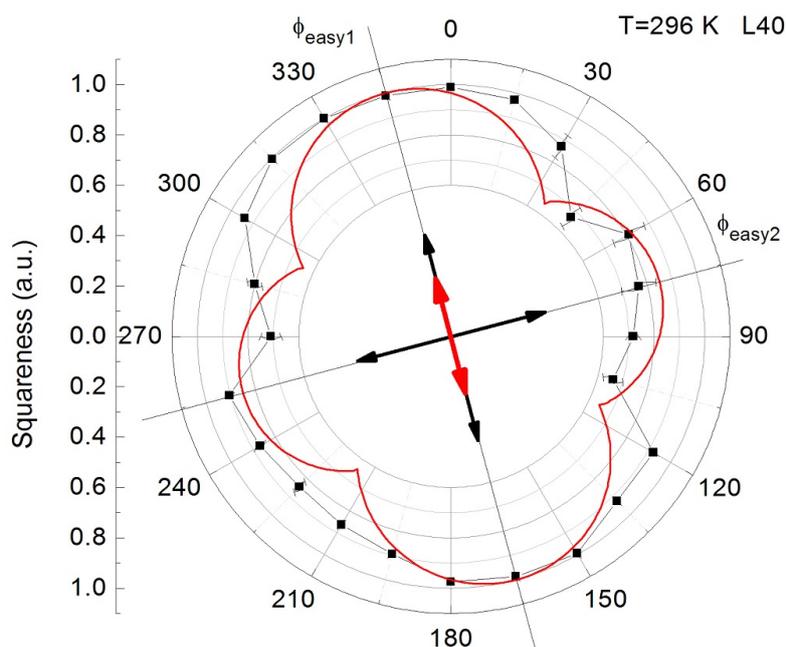
dove  $K_u$ ,  $K_1$  sono rispettivamente le costanti di anisotropia uniassiale e biassiale e  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  gli angoli degli assi facili corrispondenti ai due diversi contributi di anisotropia. Nel caso specifico considerato,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  coincidono (fig. 4.4) e i due termini si distinguono dalla diversa periodicità, una doppia dell'altra, tipica dell'anisotropia uniassiale e biassiale. La squareness, poiché non è altro che la misura della percentuale di  $M_s$  (che a  $H = 0$  giace lungo l'asse facile) che si trova lungo la direzione della misura, avrà il seguente andamento:

$$S = S_{max} \cos(\theta - \phi_{easy}) \quad (4.2)$$

dove  $S_{max}$  è la squareness lungo l'asse facile e  $\phi_{easy}$  è l'angolo corrispondente all'asse facile più vicino. Adattando questo modello alle misure ottenute si ottiene  $\phi_{easy1} = -15^\circ$  e  $\phi_{easy2} = 75^\circ$ , come mostrato in figura 4.4.

L'origine di questi due contributi (biassiale e uniassiale) all'anisotropia di film di LSMO è già stata affrontata e discussa in letteratura.

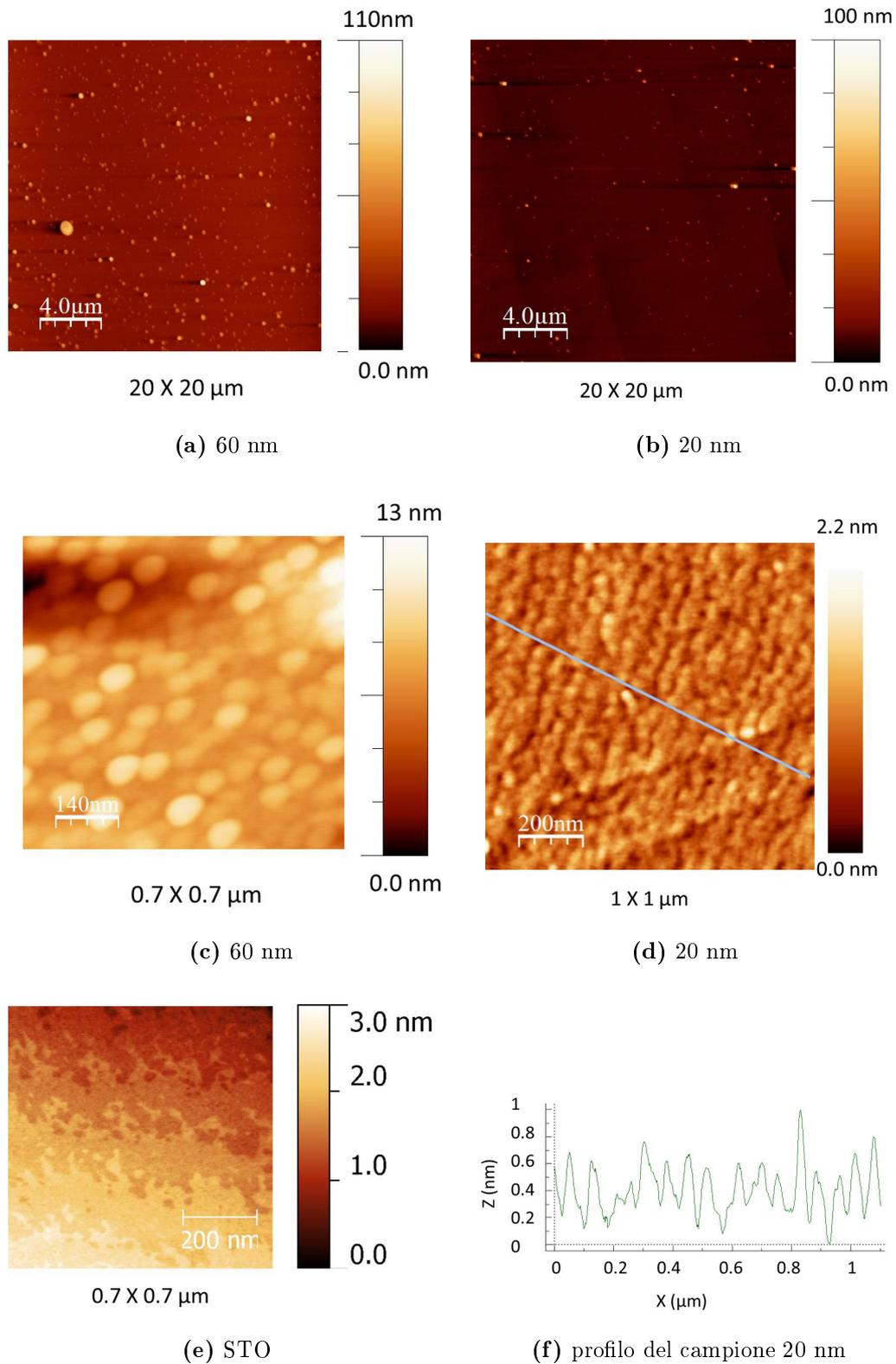
Tipicamente film di LSMO cresciuti su STO (001) presentano anisotropia biassiale, riconducibile allo strain che il substrato induce sulla cella della manganite (fig. 4.1). Vari autori che hanno osservato la biassialità in LSMO/STO(001), individuano in particolare l'asse facile lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$  e la difficile in  $\langle 100 \rangle$  [29, 15, 30]. L'origine del contributo uniassiale è invece più dibattuto. In letteratura l'anisotropia uniassiale in LSMO cresciuta su STO (001) è stata associata principalmente a due meccanismi. Il primo è legato ad una direzione preferenziale di crescita indotta dai terrazzamenti del substrato (tipicamente detta *step-edge induced anisotropy*); il secondo è causato da una rotazione degli ottaedri di ossigeno, che danno origine a diversi angoli Mn-O-Mn a seconda della direzione cristallina considerata, andando ad influire sull'anisotropia magnetocristallina di LSMO [31]. Una verifica di



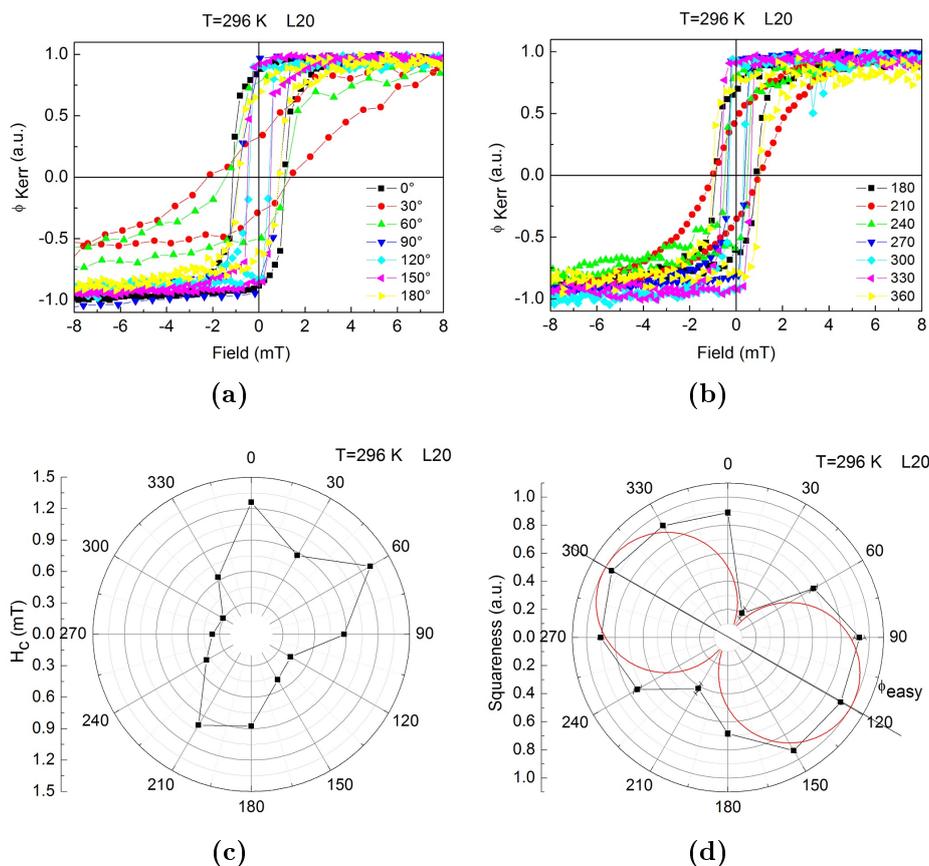
**Figura 4.4:** Facendo il fit dell'andamento angolare della squareness le direzioni facili risultano essere  $\phi_{easy1} = -15^\circ$  e  $\phi_{easy2} = 75^\circ$ . Il contributo di anisotropia uniassiale (freccia rossa) giace lungo uno dei due assi della biassiale (freccie nere).

questa seconda ipotesi esula dalle possibilità dei nostri strumenti di indagine. Per verificare quindi l'eventuale correlazione dell'uniassialità con la morfologia indotta dal substrato, abbiamo confrontato le immagini AFM di campioni di diverso spessore con quelle del substrato. In fig. 4.5 sono mostrate le immagini AFM di film di LSMO/STO (001) spessi 60 e 20 nm. Il film più spesso non evidenzia morfologie o strutture relative al terrazzamento indotto dal substrato, mentre per il film più sottile si osserva una tessitura particolare che potrebbe influire sull'anisotropia del film (fig. 4.5d), il cui profilo è evidenziato in figura 4.5f. Per confronto, in figura 4.5e è mostrato il tipico terrazzamento del substrato STO (001). Secondo questa ipotesi, il contributo legato alla step-edge anisotropy dovrebbe rendersi maggiormente evidente nei film più sottili, in quanto scala col rapporto tra il volume degli strati superficiali a contatto con le terrazze (in pratica i monolayer all'interfaccia) e il volume del campione [31]. In letteratura l'uniassialità di LSMO/STO (001) è stata osservata a temperatura ambiente in film di 7 e 25 nm [32], di 15 nm [33] e 12.6 nm [34], e anche le nostre misure sembrano confermare questa ipotesi, dato che il campione L20 presenta una marcata anisotropia uniassiale (fig. 4.6).

Questo effetto è evidente in fig. 4.6d, dove viene rappresentato in un grafico polare



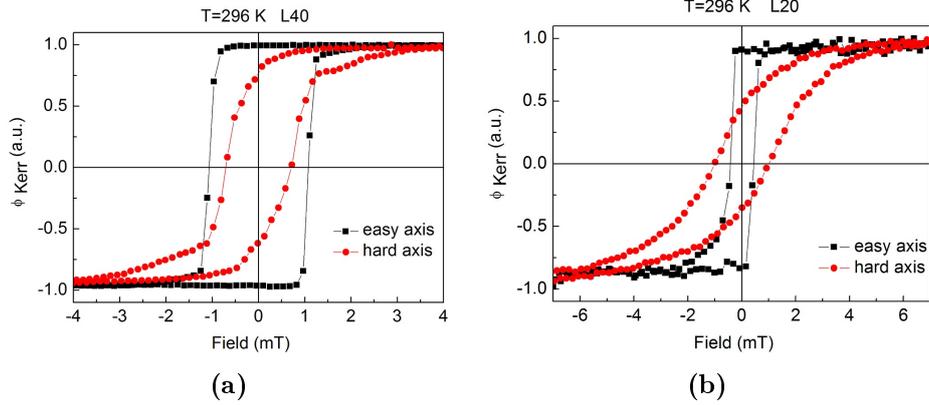
**Figura 4.5:** (a-d) immagini AFM su scale diverse di film di LSMO/STO(001) spessi 60 nm e 20 nm . (e) immagine AFM del substrato STO in cui si riconosce la presenza di terrazze e (f) profilo del campione spesso 20 nm lungo la direzione segnata in figura (d).



**Figura 4.6:** Cicli di isteresi del campione L20 misurati a temperatura ambiente (296 K) ((a) e (b)). Nelle figure (c) e (d) sono rappresentati i grafici polari dell'andamento del campo coercitivo e della squareness, a cui è sovrapposto il fit ottenuto dall'eq.(4.2).

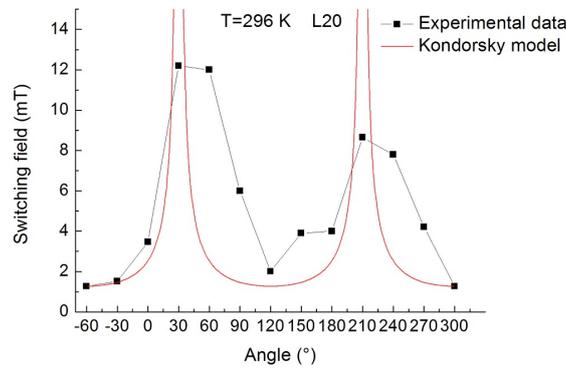
la  $S$  dedotta dai cicli di isteresi per il campione L20. Applicando il modello della squareness secondo l'eq.(4.2), la direzione di facile magnetizzazione risulta essere a  $-60^\circ$  mentre l'asse difficile è ortogonale, a  $30^\circ$ . Gli autori delle ref. [32, 33, 34] hanno inoltre osservato che la direzione dell'uniassialità corrisponde alla direzione di crescita delle terrazze presenti nel substrato, che potrebbero indurre un'anisotropia di forma in grado di inibire il contributo biassiale dell'anisotropia magnetocristallina. Nel nostro caso pur osservando una particolare direzione nella morfologia della superficie, non siamo in grado di dire se è la stessa direzione dell'asse facile di anisotropia.

A differenza del campione L40, i cicli di isteresi lungo l'asse difficile per L20 presentano un campo coercitivo maggiore rispetto a quello che si ottiene lungo l'asse facile, indicando che la rotazione della magnetizzazione avviene attraverso



**Figura 4.7:** Confronto tra i cicli di isteresi lungo gli assi facili e difficili del campione L40(a) e L20(b).

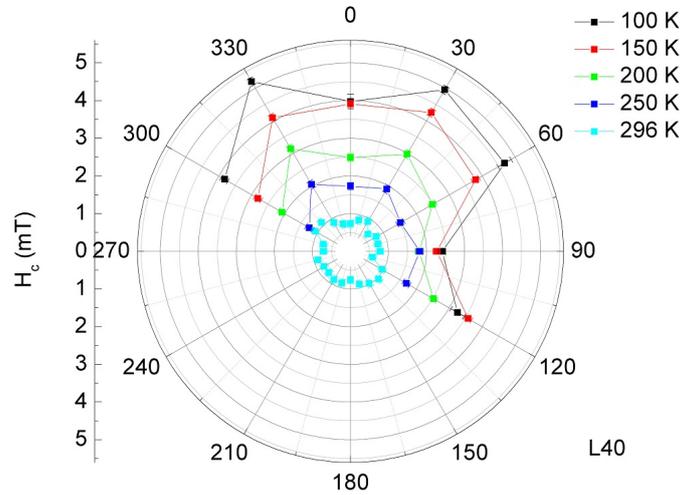
un processo non coerente e non segue il modello di Stoner-Wohlfarth (fig. 4.7). Un aumento del campo coercitivo lungo la direzione difficile è previsto da altri modelli, quale per esempio quello di Kondorsky. In questo caso il campo coercitivo e il *campo di switching* (definito come il campo necessario ad invertire la magnetizzazione) hanno una dipendenza dall'angolo  $\theta$  tra  $\vec{H}$  e l'asse facile del tipo  $H_{sw}(\theta) = H_{sw}(0) / \cos(\theta - \theta_{easy})$ , presentando una divergenza in corrispondenza dell'asse difficile. Secondo questo modello la magnetizzazione rimane allineata lungo l'asse facile indipendentemente dall'angolo  $\theta$  a cui si trova il campo, che induce semplicemente uno spostamento delle pareti di dominio [35, 36, 37]. In figura 4.8 è riportato l'andamento del campo di switching per il campione L20, che effettivamente sembra avere la dipendenza da  $1/\cos\theta$  prevista dal modello di Kondorsky.



**Figura 4.8:** Dipendenza angolare del campo di switching del campione L20, che sembra seguire il modello di Kondorsky (linea rossa).

### 4.3.2 Andamento in temperatura dell'anisotropia

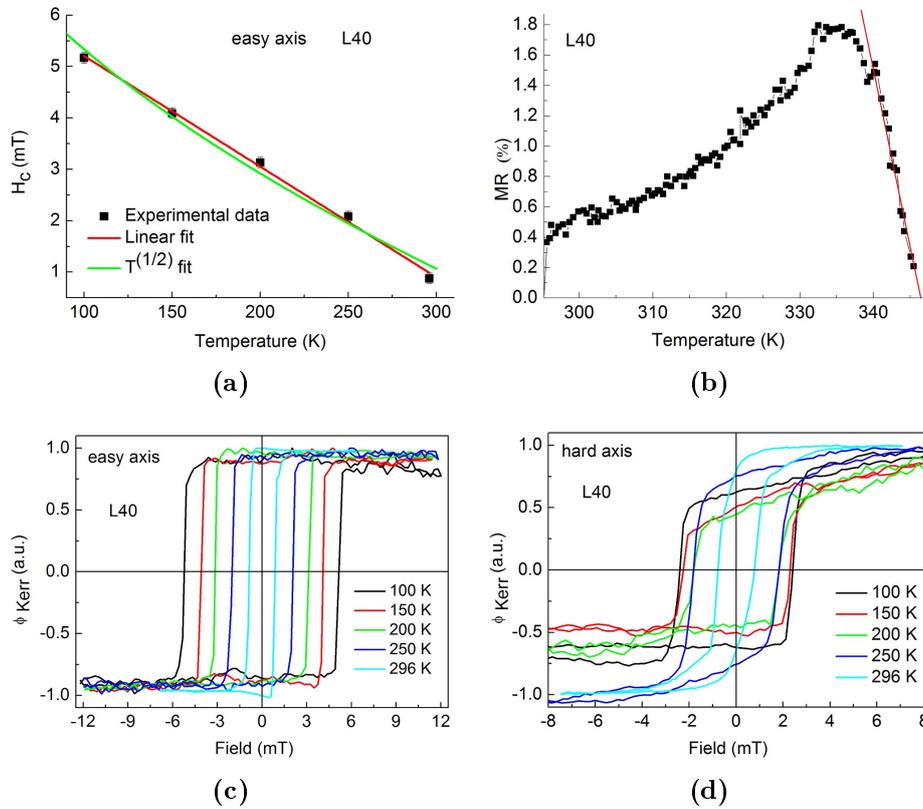
In seguito sono state ripetute le stesse misure a temperature diverse (100, 150, 200 e 250 K) per studiare l'andamento in temperatura dell'anisotropia. L'analisi polare di L40 è stata fatta solo su  $180^\circ$  perché è sufficiente per esaminare tutte le possibili direzioni nel piano. Nell'analisi angolare, effetti strumentali di distorsione del ciclo non hanno permesso una corretta valutazione della  $S$ , quindi abbiamo proceduto allo studio del solo campo coercitivo, confrontando la simmetria delle curve ottenute alle diverse  $T$ , con quella effettuata a temperatura ambiente. In fig. 4.9, si nota come l'andamento della curva polare venga mantenuto anche a bassa temperatura, indicando quindi che l'anisotropia rimane invariata.



**Figura 4.9:** Sovrapposizione degli andamenti angolari di  $H_c$  a diverse temperature per il campione L40. L'anisotropia magnetica rimane sempre biassiale, mantenendo gli stessi assi facili.

In corrispondenza della direzione misurata più vicina all'asse facile ( $-30^\circ$ ), l'andamento del campo coercitivo in temperatura non si discosta significativamente dal lineare (fig. 4.10a). Il modello riportato nel § 2.4.1 riferito ad una rotazione della magnetizzazione tipo SW, prevede però una dipendenza lineare in  $T^{1/2}$  e non in  $T$ , quindi evidentemente il campione non soddisfa le ipotesi molto restrittive che vengono fatte in tale modello. Per fare ipotesi sulla reale dipendenza di  $H_c$  da  $T$  sarebbe necessario ampliare lo spettro di temperature indagato, avvicinandosi maggiormente alla  $T_c$  e scendendo a temperature molto inferiori a 100 K [30]. Ciononostante facendo un fit lineare ed estrapolando la temperatura di Curie, definita come l'intersezione del fit con l'asse  $x$ , si ottiene  $T_c = (342 \pm 12)$  K che risulta essere un valore compatibile con quello ricavato dalle misure di magneto-resistenza

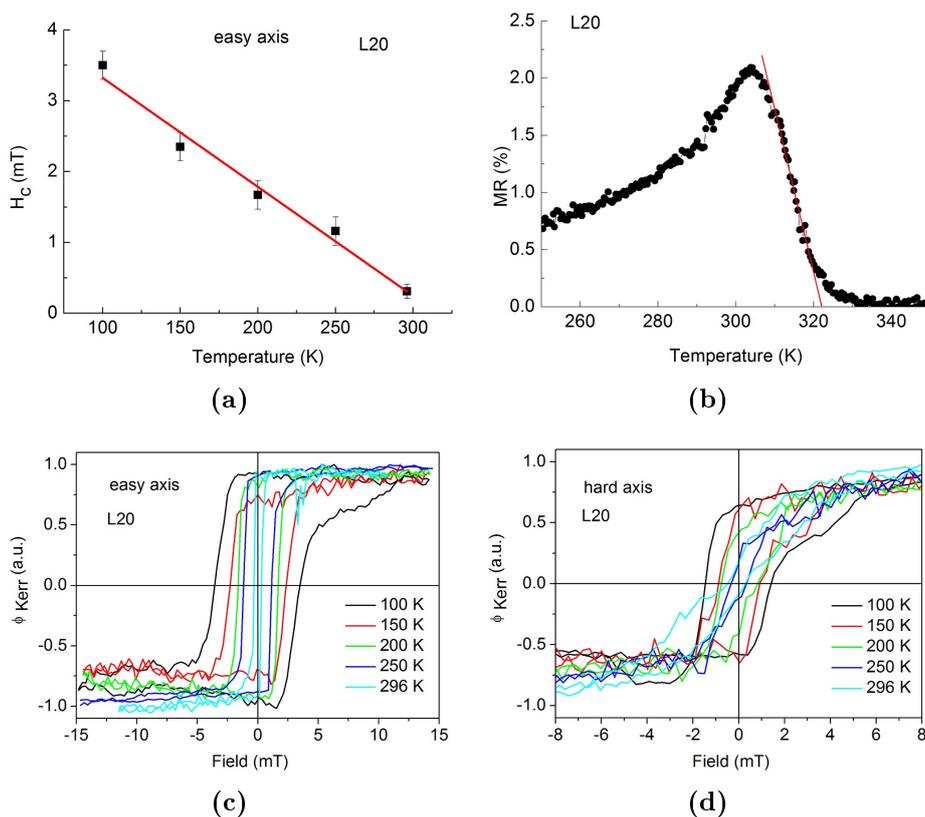
(MR) di  $T_c = (346 \pm 2)$  K (fig. 4.10b). La misura di MR è stata eseguita facendo misure a due contatti e applicando il campo parallelamente alla corrente, mentre per l'estrapolazione della  $T_c$  si fa riferimento al modello sviluppato in ref. [13] e che si ottiene dall'intersezione tra il fit lineare che interpola la discesa del picco e l'asse delle  $x$ . Ricavare  $T_c$  dalle misure di MR è giustificato da quanto riportato nel § 1.1.3, in cui si è visto che il picco della curva è associato alla transizione di fase che avviene in corrispondenza della temperatura di Curie (fenomeno di CMR). I campi magnetici applicati in queste misure sono relativamente bassi (0.3 T), perciò l'intensità della MR è sensibilmente inferiore a quella associata al fenomeno della CMR che si verifica a campi più grandi di un ordine di grandezza (fig. 1.8).



**Figura 4.10:** Andamento di  $H_c$  in funzione della temperatura per il campione L40 sovrapposto al fit lineare e a quello ottenuto supponendo una dipendenza da  $T^{1/2}$  (a), misura di magnetoresistenza  $MR = \frac{R(0)-R(H)}{R(0)}$  dello stesso campione ottenuta col campo parallelamente alla corrente (b) e sovrapposizione dei cicli di isteresi ottenuti alle diverse temperature lungo la direzione facile (c) e difficile (d) di L40.

In figura 4.11 sono riportati i cicli di isteresi per l'asse facile e difficile di L20, e analogamente a quanto fatto per il campione L40, l'andamento del campo coer-

citivo in funzione di  $T$ . Ripetendo le stesse considerazioni fatte per il campione precedente, si ricava  $T_c = (321 \pm 2)$  K dalle misure di magneto-resistenza a quattro contatti col campo parallelo alla corrente e  $T_c = (316 \pm 25)$  K da  $H_c$  vs  $T$ , che presenta un grande errore per via di una maggiore dispersione dei punti sperimentali (fig. 4.11b). L'analisi in  $T$  del campione L20 non è definitiva in quanto le misure non sono state completate; ciononostante gli andamenti dei cicli di isteresi lungo l'asse facile (fig. 4.11c) e difficile (fig. 4.11d) non mostrano variazioni significative rispetto alle misure all'ambiente. Non possiamo però escludere la presenza dell'anisotropia biassiale a bassa temperatura come riportato in ref. [32], in cui l'autore osserva direzioni facili e difficili rispettivamente lungo  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , le stesse direzioni associate agli assi facili e difficili anche per i campioni più spessi [29, 15, 30].

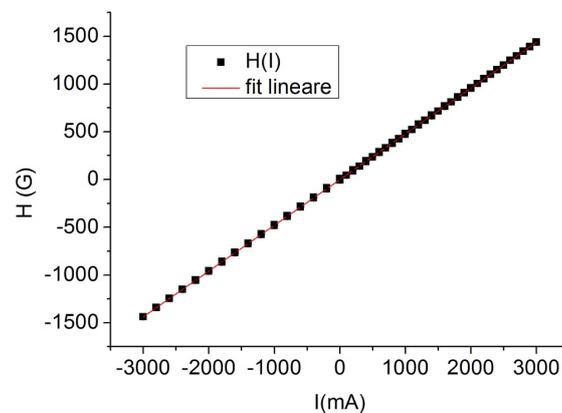


**Figura 4.11:** Andamento di  $H_c$  in funzione della temperatura per il campione L20 (a), misura di magneto-resistenza  $MR = \frac{R(0)-R(H)}{R(0)}$  dello stesso campione ottenuta col campo parallelo alla corrente (b) e sovrapposizione dei cicli di isteresi ottenuti alle diverse temperature lungo la direzione facile (c) e difficile (d) di L20.

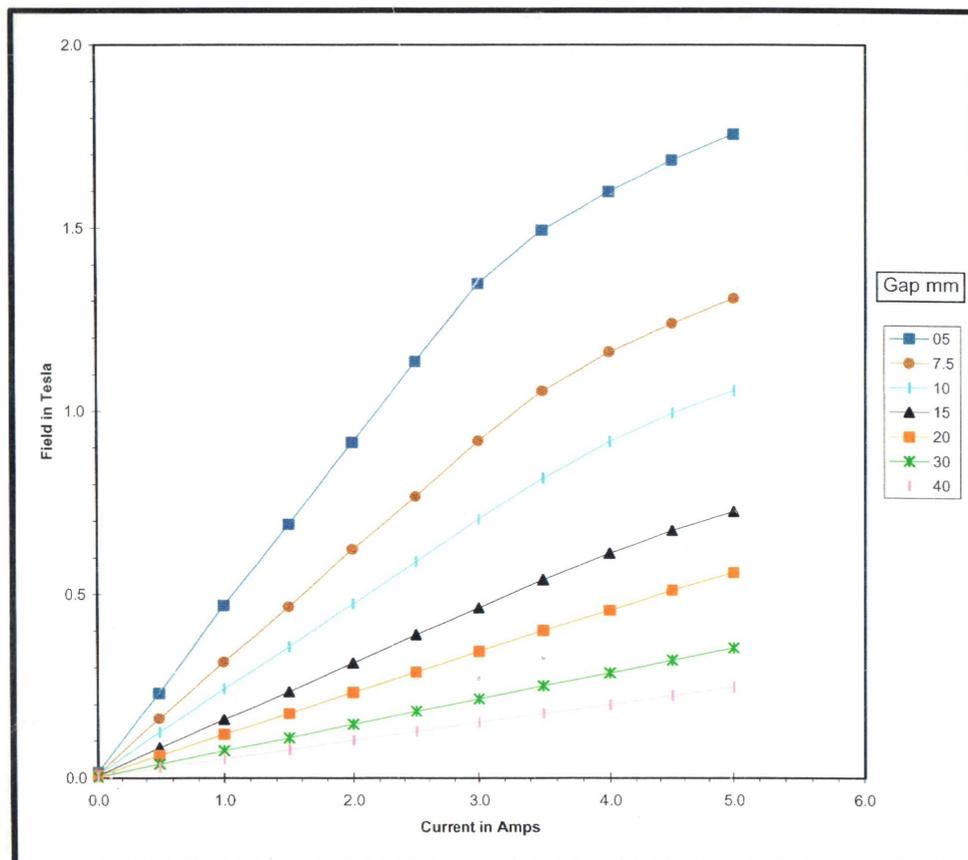
# Appendice A

## Calibrazione magnete

Prima di iniziare le misure è stata effettuata la calibrazione del magnete poichè è stato necessario allargare le espansioni polari fino a 40 mm per poter inserire il criostato con la finestra ottica. Lo scopo della calibrazione è trovare il fattore di conversione tra il campo magnetico generato e la corrente fornita alle bobine, poichè il software controlla il magnete impostando  $I$ . Ciò ha implicato una serie di misure in due step: fornire una corrente costante al magnete e poi misurare il campo corrispondente tramite una *sonda Hall* posta tra i due poli. Il range di corrente indagato attraverso misure discrete,  $[-3,3]$  Ampere, è un intervallo in cui la dipendenza del campo dalla corrente è lineare, come riportato nelle curve di taratura nel manuale del magnete stesso (fig. A.2). Su questi dati è stato fatto un fit lineare per ricavare il fattore di conversione che risulta essere  $1 \text{ G} = (0.478 \pm 0.005) \text{ mA}$  oppure  $1 \text{ mT} = (0.0478 \pm 0.0005) \text{ mA}$ .



**Figura A.1:** La pendenza del fit lineare che interpola i dati è il coefficiente di calibrazione.



**Figura A.2:** Campo magnetico generato dal magnete in funzione della corrente che scorre nelle bobine per diversi valori della distanza tra i poli. Quando il gap è di 40 mm la dipendenza del campo dalla corrente è lineare fino a 3 A.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata presentata la caratterizzazione magnetica tramite magnetometro MOKE di film sottili epitassiali di manganiti di diverso spessore (L40 (40 nm) e L20 (20 nm)) utilizzati in applicazioni per la spintronica. I risultati delle misure a temperatura ambiente mostrano un'anisotropia biassiale (cioè con due assi facili di magnetizzazione) per il campione L40 e uniassiale (un asse facile) per L20. L'anisotropia biassiale di L40 viene associata allo strain che il substrato cristallino SrTiO<sub>3</sub> induce nel piano del film, in quanto entrambi cristallizzano nella struttura perovskitica ma hanno parametri reticolari diversi, con un mismatch di  $\delta = 0.9\%$ . L'origine dell'uniassialità, invece, trova la giustificazione più probabile nella morfologia del substrato, in particolare nella presenza di terrazzamenti che potrebbero indurre una *step-induced anisotropy*. A sostegno di questa tesi sono presentate alcune caratterizzazioni dei campioni tramite microscopia a forza atomica (AFM) in cui si evidenzia per spessori sottili la struttura a terrazze, presente anche nel substrato.

L'analisi in temperatura indica che il campione L40 non mostra variazioni nell'andamento angolare della magnetizzazione di rimanenza, mantenendo quindi l'anisotropia biassiale anche a basse temperature. Per il campione L20 lungo l'asse facile e difficile di magnetizzazione non sono state riscontrate significative variazioni, ma per avere un quadro più completo occorrerebbe effettuare un'analisi più esaustiva. Nel presente lavoro quindi, è stata fatta l'analisi dell'anisotropia nel piano di film sottili di manganite al variare della temperatura e confrontando spessori di film differenti. Conoscere la dipendenza delle proprietà magnetiche delle manganiti da questi parametri è di fondamentale importanza nello sviluppo e nell'ottimizzazione dei dispositivi spintronici.



# Bibliografia

- [1] V. Alek Dediu, Luis E. Hueso, Ilaria Bergenti, and Carlo Taliani. Spin routes in organic semiconductors (vol 8, pg 707, 2009). *NATURE MATERIALS*, 8(10):850, OCT 2009.
- [2] JM De Teresa, A Barthelemy, A Fert, JP Contour, F Montaigne, and P Se-neor. Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. *SCIENCE*, 286(5439):507–509, OCT 15 1999.
- [3] John B. Goodenough. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La,  $M(\text{II})$ ]MnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 100:564–573, Oct 1955.
- [4] Elbio Dagotto, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, 344(1-3):1–153, apr 2001.
- [5] A P Ramirez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171, 1997.
- [6] Manuel Bibes and A. Barthelemy. Oxide Spintronics. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 54(5):1003–1023, May 2007.
- [7] M. De Graef and M.E. McHenry. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. Cambridge University Press, 2012.
- [8] Mats Johansson and Peter Lemmens. Perovskites and thin films-crystallography and chemistry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(26):264001, 2008.
- [9] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.

- [10] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. Oxford University Press, 2001.
- [11] M Uehara, S Mori, CH Chen, and SW Cheong. Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *NATURE*, 399(6736):560–563, JUN 10 1999.
- [12] Elbio Dagotto. Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates. *New Journal of Physics*, 7(1):67, 2005.
- [13] P. Graziosi, M. Prezioso, A. Gambardella, C. Kitts, R.K. Rakshit, A. Riminucci, I. Bergenti, F. Borgatti, C. Pernechele, M. Solzi, D. Pullini, D. Busquets-Mataix, and V.A. Dediu. Conditions for the growth of smooth  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films by pulsed electron ablation. *Thin Solid Films*, 534(0):83 – 89, 2013.
- [14] JL Maurice, F Pailloux, A Barthelemy, O Durand, D Imhoff, R Lyonnet, A Rocher, and JP Contour. Strain relaxation in the epitaxy of  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  grown by pulsed-laser deposition on  $\text{SrTiO}_3(001)$ . *PHILOSOPHICAL MAGAZINE*, 83(28):3201–3224, OCT 1 2003.
- [15] F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath, and C. B. Eom. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 76(17):2421–2423, 2000.
- [16] C. Adamo, X. Ke, H. Q. Wang, H. L. Xin, T. Heeg, M. E. Hawley, W. Zander, J. Schubert, P. Schiffer, D. A. Muller, L. Maritato, and D. G. Schlom. Effect of biaxial strain on the electrical and magnetic properties of (001)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 95(11), SEP 14 2009.
- [17] Sayani Majumdar and Sebastiaan van Dijken. Pulsed laser deposition of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : thin-film properties and spintronic applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(3):034010, 2014.
- [18] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, and E. Favre-Nicolin. Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. *Applied Surface Science*, 188(1-2):170 – 175, 2002.

- 
- [19] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2 edition, 2008.
- [20] J. García-Otero, A. J. García-Bastida, and J. Rivas. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189:377–383, nov 1998.
- [21] E.P. Lewis. *The Effects of a Magnetic Field on Radiation -Memoirs by Faraday Kerr and Zeeman*. Read Books, 2008.
- [22] A.K. Zvezdin and V.A. Kotov. *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials Materials*. Studies in condensed matter physics. Institute of Physics Pub., 1997.
- [23] Z. Q. Qiu and S. D. Bader. Surface magneto-optic Kerr effect. *Review of Scientific Instruments*, 71(3):1243–1255, 2000.
- [24] H. R. Hulme. The Faraday Effect in Ferromagnetics. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 135(826):237–257, 1932.
- [25] Robert P Hunt. Magneto-Optic Scattering from Thin Solid Films. *Journal of Applied Physics*, 38(4):1652–1671, 1967.
- [26] P. R. Cantwell, U. J. Gibson, D. A. Allwood, and H. A. M. Macleod. Optical coatings for improved contrast in longitudinal magneto-optic Kerr effect measurements. *Journal of Applied Physics*, 100(9):–, 2006.
- [27] June Hyuk Lee et al. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. *NATURE*, 466(7309):954–U72, AUG 19 2010.
- [28] S. Chikazumi and C.D. Graham. *Physics of Ferromagnetism*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press, 1997.
- [29] K. Steenbeck and R. Hiergeist. Magnetic anisotropy of ferromagnetic  $\text{La}_{0.7}(\text{Sr,Ca})_{0.3}\text{MnO}_3$  epitaxial films. *Applied Physics Letters*, 75(12):1778–1780, 1999.
- [30] P. Lecoeur, P. L. Trouilloud, Gang Xiao, A. Gupta, G. Q. Gong, and X. W. Li. Magnetic domain structures of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films with different morphologies. *Journal of Applied Physics*, 82(8):3934–3939, 1997.

- [31] Hans Boschker, Mercy Mathews, Peter Brinks, Evert Houwman, Arturas Vailionis, Gertjan Koster, Dave H.A. Blank, and Guus Rijnders. Uniaxial contribution to the magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films induced by orthorhombic crystal structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(21):2632 – 2638, 2011.
- [32] Mercy Mathews, Ferry M. Postma, J. Cock Lodder, R. Jansen, Guus Rijnders, and Dave H. A. Blank. Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, 87(24):-, 2005.
- [33] Paolo Perna et al. Uniaxial magnetic anisotropy induced by vicinal surfaces in half metallic  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films. In J. Shen A. Gupta M.-T. Lin, C. Felser, editor, *MRS Fall Meeting*, volume 1198E, pages 1198–E01–04, Boston, United States, Nov 2010. Advanced Materials for Half-Metallic and Organic Spintronics.
- [34] Zhi-Hong Wang, G. Cristiani, and H.-U. Habermeier. Uniaxial magnetic anisotropy and magnetic switching in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films grown on vicinal  $\text{SrTiO}_3(100)$ . *Applied Physics Letters*, 82(21):3731–3733, 2003.
- [35] KR Coffey, T Thomson, and JU Thiele. Angular dependence of the switching field of thin-film longitudinal and perpendicular magnetic recording media. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 92(8):4553–4559, OCT 15 2002.
- [36] M. Mathews, E. P. Houwman, H. Boschker, G. Rijnders, and D. H. A. Blank. Magnetization reversal mechanism in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films on  $\text{NdGaO}_3$  substrates. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 107(1), JAN 1 2010.
- [37] F Schumacher. On the modification of the Kondorsky function. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 70(6):3184–3187, SEP 15 1991.