

Microestructura y Magnetotransporte en el sistema Cu-Co

Henry Núñez Coavas

Tesis Doctoral

Comisión asesora

Dr. Luis Fabietti

Dr. Luis Foa Torres (co-director)

Dra. Silvia Urreta (Directora)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA ARGENTINA

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Grupo de Ciencia de Materiales



Microestructura y magnetotransporte en el sistema Cu-Co

por Henry Núñez Coavas se distribuye bajo una

[Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

©FaMAF-UNC 28 de agosto de 2019

Resumen

Antes de 1992 parecía un hecho que el efecto de magnetorresistencia gigante (GMR) estaba estrictamente asociado a una configuración multicapas alternadas de dos metales, uno ferromagnético y otro no magnético, buen conductor eléctrico. Sin embargo, ese año Xiao et al. y Berkowitz et al., encontraron de manera casi simultánea e independiente, este efecto de GMR en sistemas granulares, constituidos por partículas metálicas ferromagnéticas de tamaño nanométrico, embebidas en una matriz metálica diamagnética, y Shufeng Zhang publica un modelo para dar cuenta de la GMR en sistemas granulares. Durante varios años se aceptó que la GMR observada en el sistema $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ se podía asociar a una distribución de precipitados de Co superparamagnéticos en la matriz de Cu, y que se originaba fundamentalmente en el scattering de los electrones de conducción en la interfaz entre estas partículas nanométricas (3 – 6 nm) y la matriz. Por el año 2006 investigadores del grupo del Profesor Baibich reportan que los valores mayores de magnetorresistencia (MR) se observan cuando, además de los precipitados coherentes, la matriz presenta una modulación de composición periódica, asociada a una descomposición espinodal. Uno de los objetivos de este trabajo fue determinar los valores de MR y caracterizar su comportamiento en sistemas puramente granulares, sin las bandas ricas en Co de la espinodal. Se estudia la influencia de la distribución de tamaños de los precipitados, su morfología y su distribución espacial sobre la MR. Se analizan microestructuras que se apartan de las hipótesis del modelo granular ideal.

Para obtener estas microestructuras diferentes, que además no presenten oscilaciones en la composición en la matriz de tipo espinodal, se desarrollaron con éxito tres técnicas especiales: *twin roller melt spinning*, colada por succión y electrodeposición. Se obtuvieron así muestras con morfología de cintas finas, cilindros de dimensiones milimétricas y láminas gruesas depositadas sobre un sustrato de latón, no usado antes para estos fines.

Se caracterizó el fenómeno de la MR en sistemas puramente granulares en estado *as cast* encontrándose valores por debajo de los reportados por otros autores indicando la necesidad de otra contribución a la MR además de la granular. Se aplicaron tratamientos termomecánicos para variar la subestructura de precipitación y se estudió la MR para cada condición. Se encuentra que esta crece cuando aparece una contribución ferromagnética al fenómeno, asociada a los precipitados más grandes de la distribución y/o a precipitados que se reubican en la matriz dando lugar a estructuras cuasi-periódicas, "laminares" de Co y Cu alternadas. Este incremento en la MR estaría asociado a estas configuraciones heterogéneas de tipo "multicapa" que no resultan de una descomposición espinodal.

Se estudia, para todas estas condiciones microestructurales el mínimo en la resistividad que ocurre a bajas temperaturas y se lo asocia al *scattering* dependiente del espín por cuenta de pequeños *clusters* de Co en la matriz conductora de Cu.

Las conclusiones del trabajo, se pueden sintetizar diciendo que la MR de origen granular, con precipitados superparamagnéticos "ideales" y "cuasi-ideales" y en ausencia de modulación de composición de origen espinodal, alcanza niveles más bajos que los informados en la literatura. Esto confirma que los valores más elevados reportados por otros autores se asocian a una contribución de las variaciones periódicas en la concentración de Co en la matriz de tipo espinodal. En el caso de muestras puramente granulares los valores mayores de MR se obtienen cuando además de la distribución de precipitados de Co superparamagnéticos aparece una componente ferromagnética originada en las partículas de mayor tamaño de la distribución o bien cuando los precipitados se ordenan formando configuraciones de tipo "multicapa" incipientes.

Se muestra además que es posible obtener la aleación en forma de cintas, cilindros y láminas bicapas o multicapas con valores de MR similares, siendo estas rutas de proceso de mayor o menor complejidad, con distinta dificultad para su implementación a escala industrial y también diferentes costos. La ruta de proceso se seleccionará considerando la aplicación específica.

Abstract

Before 1992 giant magnetoresistance (GMR) effects were exclusively linked with multilayer configurations in which two metals, one ferromagnetic and the other a non magnetic, good electrical conductor one, alternate. But nevertheless, in the same year Xiao et al. and Berkowitz et al. independently and simultaneously found a similar GMR effect in granular systems, consisting of small ferromagnetic metallic particles a few nanometers in size embedded in a metallic diamagnetic matrix. In addition, Shufeng Zhang publishes a theoretical model describing the GMR in these granular systems.

During many years it was accepted that the GMR observed in the $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ system originates in the superparamagnetic Co (3 – 6 nm) precipitate distribution in the Cu matrix, mainly arising from conduction electrons scattering at the precipitate/matrix interface. By year 2006 researchers from Professor Baibich's group report that the highest values of GMR are actually observed when in addition to the superparamagnetic Co precipitate distribution, a periodic composition modulation associated to the spinodal decomposition is observed in the Cu-rich matrix.

One of the aims of this work was to characterize the magnitude and the behavior of GMR in purely granular Cu-Co alloys, without any Co-rich region in the matrix resulting from the spinodal transformation. The influence of the precipitate size distribution, their morphology and spatial distribution on the observed magnetoresistance (MR) is determined. Microstructures only partially fulfilling the ideal granular model hypotheses are also analyzed.

To obtain different microstructures purely granular, without traces of spinodal segregation, three special techniques were adapted: twin roller melt spinning, suction casting and electrodeposition. Then samples in the form of ribbons, cylinders and thick films deposited onto brass (never used as substrate before) were obtained.

The MR behavior in pure granular systems is characterized in the as cast state. It is found that in all these cases MR is lower than the values reported by other authors, indicating that in these latter case there is another contribution to the measured value. The precipitation substructure was further varied by the application of thermo-mechanic treatments and the corresponding MR values determined for each condition. It is found that MR becomes larger when a ferromagnetic contribution appears, arising from the larger precipitates in the distribution (blocked) and/or when the particles arrange forming periodic, lamellar-like Co regions in the Cu matrix, different from those resulting from the spinodal decomposition.

The low temperature minimum associated to another spin dependent scattering mechanism involving small Co clusters is also studied for all the microstructure conditions achieved.

The main conclusions of this work are that granular MR, arising from ideal and cuasi-ideal superparamagnetic precipitate distributions, and in absence of spinodal composition modulations, is systematically lower than those found in the literature for amorphous melt spun samples, further isothermally treated. This confirms that these higher values reported by other authors are associated to a contribution arising from the periodic variations in the Co concentration in the matrix due to the spinodal decomposition. In the case of purely granular systems the largest values are obtained when in addition to a superparamagnetic distribution of Co precipitates, a new ferromagnetic component appears associated to those larger particles in the distribution (blocked) or when small precipitates rearrange forming incipient multilayer pattern.

It is also shown that it is possible to obtain the alloy with shapes like ribbons, cylinders and bi-layer or multilayer films with similar MR values by process routes with more or less complexity, difficulties to take then at industrial scale or different costs. The processing route must be selected considering the specific application.

Dedicatoria

A mis padres José y Luzmila.

A mis sobrinos Neider y Ana.

A mis familiares y amigos.

Agradecimientos

A mi directora, Dra. Silvia Urreta , por su invaluable apoyo académico y personal , siempre tuvo una voz de aliento en mis momentos de flaquezas lo que hizo mantenerme con ánimo para seguir adelante.

Al Dr. Luis Fabiatti, por instruirme en el manejo de equipos de laboratorio y por su participación en la elaboración de muestras por las técnicas twin roller melt spinning y de suction casting. Además, de la obtención de imágenes SEM.

A los doctores : Luis Foa y Clemar Schurrer, miembros de la comisión asesora, por sus aportes y colaboración a esta tesis.

A las doctoras: Gabriela Pozo y Adriana Condó, por su participaron en la obtención y análisis de imágenes por Microscopía Electrónicas de Transmisión (TEM) de las cintas y cilindros.

A la Dra. María del Carmen Aguirre, por su colaboración y preparación de láminas por el método de electrodeposición.

A la Dra. Julieta Riva, por su colaboración en la obtención de imágenes SEM.

A la Dra. Paola Dager, por su colaboración en el tratamiento térmico de cintas y cilindros y mediciones de Rayos-X.

A los profesores : Dr. Pedro W. Lamberti , Dr. Walter Saninetti , Dra. Paula Bercoff , por sus contribuciones a mi formación académica mediante sus cursos impartidos.

A los integrantes del grupo de Ciencia de Materiales por su amistad y colaboración incondicional : Noelia , Marcos , Ruben , Jorge, Sebastián, Analía, Soledad, Mercedes , Natalia, Paola , Viky, Ferdando, Lichy, ...

Al personal del taller de mecánica y electrónica - Daniel Vicente , Daniel Felix y demás colaboradores por la fabricación de piezas que fueron fundamentales en la preparación de muestras.

A Don Oscar Romano y familia, por abrirme las puertas de su casa y su hospitalidad brindada a lo largo de mi estadía en Córdoba.

A la colonia colombiana de la Universidad Nacional de Córdoba , por los encuentros que hicieron sentir mas cerca a nuestra tierra.

A los amigos argentinos por su amistad y momentos compartidos que hizo amena mi estadía en su país.

A la Secretaría de Ciencia y Tecnología (SECyT) y la Universidad Nacional de Córdoba por la beca otorgada para financiar este trabajo . A Córdoba y en general a la Argentina por su hospitalidad.

Índice general

1	Motivación	1
2	Fundamentos Teóricos	6
2.1	Magnetismo en materiales	6
2.2	Histéresis Magnética	12
2.3	Magnetorresistencia	14
2.3.1	Magnetorresistencia en multicapas magnéticas (MRm)	17
2.3.2	Magnetorresistencia en sistemas granulares (MRg)	21
2.3.3	Magnetorresistencia colosal (MRC)	25
2.4	Resistencia en función de la temperatura	27
2.5	Efecto Kondo	31
2.6	Fases aleación Cu-Co	33
2.7	Descomposición espinodal	35
3	Procedimientos Experimentales	39
3.1	Preparación de Muestras	39
3.2	Solidificación	40
3.2.1	<i>Twin roller melt spinning</i> (TRMS)	40
3.2.2	Horno de arco	42
3.2.3	Colada por succión (<i>Suction casting</i>)	42
3.3	Microestructuras	45
3.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	45
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
3.3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	46

3.4	Magnetometría	47
3.4.1	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	47
3.4.2	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	48
3.5	Resistividad y magnetorresistencia	49
4	Cintas	52
4.1	Introducción	52
4.2	Muestras	53
4.3	Microestructuras	55
4.4	Sumario microestructura	65
4.5	Propiedades magnéticas	66
4.5.1	Modelos de campo medio	67
4.6	Propiedades de transporte	71
4.6.1	Magnetorresistencia	71
4.6.2	Resistencia en función de la temperatura	72
4.7	Sumario propiedades	77
5	Cintas con tratamientos térmicos y termomecánicos	79
5.1	Tratamientos termomecánicos y magnetorresistencia en cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$	79
5.1.1	Cintas deformadas en compresión	85
5.1.2	Cintas tratadas 1 h a 723 K	92
5.1.3	Cintas deformadas en compresión y luego tratadas 1 h a 723 K	96
5.2	Resistividad	102
5.2.1	Resistencia en función de la temperatura	102
5.2.2	Efecto de un tratamiento térmico	103
5.2.3	Efecto de la deformación plástica	104
5.2.4	Efecto de un tratamiento térmico luego de una deformación plástica	105
5.2.5	Efectos de los distintos tratamientos aplicados a cintas coladas a diferentes velocidades.	106
5.3	El mínimo en la curva resistencia vs. temperatura	107
5.4	Propiedades magnéticas	110
5.5	Sumario	115

6	Cilindros	117
6.1	Introducción	117
6.2	Microestructura	118
6.2.1	Efecto de un tratamiento de 1 h a 723 K	125
6.2.2	Resumen de la microestructura de los cilindros	128
6.3	Propiedades magnéticas	129
6.3.1	Resumen de las propiedades magnéticas de los cilindros	137
6.4	Propiedades de transporte de carga/espín	138
6.4.1	Resistividad	138
6.4.2	Magnetorresistencia	142
6.4.3	Síntesis de los resultados de MR en cilindros	149
7	Láminas	151
7.1	Introducción	152
7.2	Preparación de las láminas	154
7.3	Modelos CNC	158
7.4	Mecanismos de nucleación y crecimiento	163
7.4.1	Electrocristalización Co/latón	163
7.5	Propiedades de las películas	180
7.5.1	Microestructura	180
7.5.2	Propiedades magnéticas	183
7.5.3	Propiedades de transporte de carga/espín	184
7.6	Electrodeposición DPP	187
7.6.1	Microestructura	188
7.6.2	Propiedades magnéticas	191
7.6.3	Propiedades de transporte de carga/espín	193
7.7	Algunas conclusiones	199
8	Conclusiones	204
A	Composición de la aleación CuCo	213

Índice de figuras

2.1	Esquema barrera de energía y temperatura de bloqueo en un material superparamagnético	8
2.2	Tiempo de bloqueo material superparamagnético	9
2.3	Tamaño crítico para partículas superparamagnéticas	10
2.4	Lazo de histéresis $M(H)$ típico de una muestra ferromagnética.	13
2.5	MR vs. el campo magnético externo (H) para grafeno (4-láminas Gr/SiO ₂) como función del voltaje a 400 K.	15
2.6	Resistividad de Ni _{0,9941} Co _{0,0058} a temperatura ambiente.	16
2.7	Magnetorresistencia longitudinal y transversal de una lámina delgada ferromagnética de Ni.	16
2.8	Esquema de bandas en un metal de transición a una temperatura mayor que la de Curie.	18
2.9	Circuito resistivo equivalente del modelo de dos corrientes independientes para describir la resistividad de un ferromagneto	19
2.10	Esquema de las sub-bandas de espín en <i>hcp</i> -Co y Cu	20
2.11	Resistencia de multicapas de capas magnéticas orientadas antiparalelamente ($H = 0$) y paralelamente a campos H aplicados mayores o iguales al de saturación. . .	20
2.12	Esquema del origen microscópico de las resistencias que experimentan los electrones en sub-bandas de espín.	22
2.13	MR en aleaciones Cu-Co con 19 % Co (sólo depositado, 100 K), 19 % Co (10 min a 484 °C, 100 K) y 28 % Co, sometidas a diferentes tratamientos.	22
2.14	Magneto-transporte en La _{0,75} Ca _{0,25} MnO ₃	26

2.15	Esquema de las estructuras de bandas correspondientes a diferentes tipos de metal y valores característicos de la resistividad en $\mu\Omega$ a 300 K.	27
2.16	Circuitos equivalentes para el modelo de dos corrientes en metales de transición puros y aleaciones diluidas	28
2.17	<i>Scattering</i> asociado al orden de los espines en función de la temperatura	30
2.18	Resistividad de un cristal de cobre , con diferentes porcentajes de impurezas	32
2.19	Contribución Kondo a la resistividad, ρ_K , en función de la temperatura en una lámina de Cu(Fe) en función de su espesor.	33
2.20	Diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Co.	34
2.21	Esquema de de diferentes tipos de interfaz	34
2.22	Diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Co	35
2.23	Variación de las espinodales química y coherente con la composición	36
2.24	Progresión en el tiempo del perfil senoidal de composición durante la descomposición espinodal.	37
3.1	Horno de arco con atmosfera controlada	40
3.2	Instalación para realizar el proceso de <i>Melt Spinning</i>	42
3.3	Rodillos del equipo para <i>twin roller melt spinning</i>	43
3.4	Colada de cintas con el sistema de doble rodillo.	43
3.5	Proceso de solidificación <i>twin roller melt spinning</i>	44
3.6	Representación esquemática del dispositivo de <i>suction casting</i>	45
3.7	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	47
3.8	Esquema que ilustra el principio de funcionamiento de un magnetómetro SQUID.	49
3.9	Sistema de medición de magnetorresistencia.	50
4.1	Micrografías SEM en superficie transversal de cintas V10 y V20.	54
4.2	(a) Patrones de difracción correspondientes a cintas procesadas a diferentes velocidades tangenciales de los rodillos; (b) detalles de la curva mostrada en (a) en el rango entre 35° y 60°	56
4.3	Imágenes TEM de campo claro (<i>bright field</i> , BF) tomadas en condición de dos ondas con $g = 200$	57
4.4	Precipitados coherentes ricos en Co, muestra V30	59

4.5	Imagen TEM de una muestra V20 mostrando precipitados coherentes con un contraste de anillo bajo la condición BFZA	60
4.6	Imágenes TEM de campo claro de muestras (a) V15 y (b) V10	61
4.7	Imagen TEM de campo claro de la muestra V15 mostrando los precipitados coherentes ricos en Co	62
4.8	Imagen TEM de campo claro de la muestra V10 mostrando los precipitados coherentes ricos en Co.	63
4.9	Patrón SAED de una fila sistemática 200 en la muestra V15.	65
4.10	Polarización magnética vs. campo magnético aplicado a temperatura ambiente.	68
4.11	Curvas Δ_R vs. m correspondientes a las muestras estudiadas. El máximo m_R^{max} indica la remanencia relativa de la contribución SPMI a los lazos de histéresis mostrados en la Figura 4.10.	70
4.12	Magnetoresistencia vs. el campo magnético aplicado a dos temperaturas, medida en muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento.	73
4.13	Magnetoresistencia normalizada vs. polarización anhisterética, a temperatura ambiente, correspondiente a muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento. La línea llena corresponde a un superparamagneto ideal.	74
4.14	Resistencia normalizada a su valor a 300 K vs. temperatura, correspondientes a las muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento.	76
5.1	MR en Cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V10	82
5.2	MR en Cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V15	83
5.3	MR en Cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V20	84
5.4	Efecto de compresión sobre MR en cinta V20	86
5.5	Efeto de la compresión sobre la MR en Cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V20	89
5.6	Aspecto de la compresión sobre la microestructura en Cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V15	90
5.7	Distribuciones de tamaños de precipitados en cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ – V15	91
5.8	Efecto de tratamiento isotérmico de 1 hora a 723 K sobre la MR	93
5.9	Micrografías TEM de cintas V15TT	94
5.10	Micrografías TEM de cintas V20TT	95
5.11	Efecto termomecánico sobre la magnetorresistencia de cintas Cu-Co	96

5.12 Efecto termomecánico sobre la MR de la cintas V10 a 10 K y 290 K	97
5.13 Efecto termomecánico sobre la MR de la cintas V15 a 10 K y 290 K	98
5.14 Efecto termomecánico sobre la MR de la cintas V20 a 10 K y 290 K	98
5.15 Micrografías TEM de láminas V15PTT	99
5.16 Micrografías TEM de láminas V20PTT	100
5.17 R vs. T, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ estado <i>as cast</i>	103
5.18 Resistencia normalizada a su valor a 300 K en función de la temperatura en cintas sometidas a un TT de 1 h a 723 K.	104
5.19 Resistencia normalizada a R(300 K) TCR, ambos en función de la temperatura en cintas sometidas a una presión de 1,8 GPa.	105
5.20 Resistencia normalizada a R(300 K) y TCR, ambos en función de la temperatura en cintas sometidas a una presión de 1,8 GPa y luego tratadas térmicamente. . .	106
5.21 Resistencia normalizada a R(300 K) de cintas V10, V15 y V20 en estados <i>as cast</i> , compresión de 1,8 GPa y tratamiento térmico.	107
5.22 curvas R vs. T normalizadas a R(60 K)	109
5.23 Lazos de histéresis, orientaciones PA y PE, de muestras V10 en estado <i>as cast</i> y sometidas a compresión de 1,8 GPa	111
5.24 Lazos de histéresis, orientaciones PA y PE, de muestras V15 en estado <i>as cast</i> y sometidas a compresión de 1,8 GPa	112
5.25 Lazos de histéresis, orientaciones PA y PE, de muestras V20 en estado <i>as cast</i> y sometidas a compresión de 1,8 GPa	113
5.26 Histogramas de distribuciones de tamaños de las cintas V20 <i>as cast</i> y V20P+TT	115
6.1 Cilindros $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ en su estado <i>as cast</i>	118
6.2 Aspectos superficiales de la macroestructura en los cilindros de 1 mm de diámetro	119
6.3 Clavo de 2 mm de diámetro cortadas por electro-erosión y con sierra de diamante	120
6.4 Difractogramas de cilindros de diámetros diferentes en estado <i>as cast</i>	121
6.5 Imágenes TEM de campo claro: cilindros C1 y C2	123
6.6 Imágenes de campo claro de cilindro de 3 mm de diámetro	125
6.7 Micrografía de campo claro y campo oscuro	126
6.8 Difractogramas de cilindros tratados térmicamente	127

6.9	Micrografías TEM tomadas en condición BFZA y los correspondientes histogramas de tamaños de los precipitados coherentes de Co, para cilindros tratados térmicamente	128
6.10	Curvas ZFC y FC correspondiente a cilindros C1	130
6.11	Lazos de histéresis a distintas temperaturas cilindro C1	131
6.12	Magnetización en función de la temperatura en condiciones de ZFC y FC correspondiente a cilindros C2 <i>as cast</i>	132
6.13	Lazos de histéresis correspondientes a cilindros C2 <i>as cast</i> a distintas temperaturas	133
6.14	Lazos de histéresis de cilindros C3 <i>as cast</i>	134
6.15	Lazos de histéresis de cilindros con tratamiento térmico de 1 h a 723 K.	135
6.16	Rama superior de los lazos de histéresis de los cilindros medidas a 290 K con tratamiento térmico	136
6.17	Resistencia relativa en función de la temperatura cilindros	139
6.18	Resistencia relativa en función de la temperatura cilindros con tratamiento térmico.	141
6.19	Resistencia relativa a R(60 K) cilindros	142
6.20	Magnetorresistencia a 10 y 290 K de cilindros <i>as cast</i>	143
6.21	MR a 10 K de cilindros en condición <i>as cast</i> y luego tratadas a 723 K. <i>as cast</i> .	144
6.22	MR a 2900 K de cilindros en condición <i>as cast</i> y luego tratadas a 723 K. <i>as cast</i>	146
6.23	MR a 10 K y a 290 K de cilindros en condición <i>as cast</i>	147
6.24	MR a 10 K y a 290 K de cilindros con tratamiento térmico TT 1h 723 K.	147
7.1	Curvas LP y Curvas anódicas LSV, en una solución 0.1 M H ₃ BO ₃ H ₂ SO ₄ de pH 3, sin Cu ²⁺ metálico.	156
7.2	ALSV de H ₃ BO ₃ /H ₂ SO ₄ pH 3 sobre latón y Curva LP correspondiente	157
7.3	Espectros EDS de sustratos de latón usados después de exfoliar los depósitos. . .	158
7.4	Voltagrama cíclico , deposición de Co a partir de una solución 0.1M Co ⁺² sobre un sustrato, de Cu ₇₀ Zn ₃₀	165
7.5	CTT para la deposición de Co y curvas J/J _m vs. t/t _m	166
7.6	CTT de relación molar Co:Cu (95:5), depositado sobre latón a -0,8 V, para diferentes tiempos.	170
7.7	CTT de Co ₆₃ Cu ₃₇ , depositada a -0.8 V por 15 min y curvas J/J _m vs. t/t _m . . .	171

7.8	CTT depositada a -0.8 V por 30 min, sobre latón y curvas J/J_m vs. t/t_m	173
7.9	CTT de Cu/Latón , depositadas a -0.8 V por 15 min y curvas J/J_m vs. t/t_m . . .	175
7.10	CTT para Cu (-0.8 V/15 min.), depositado sobre la primera capa de $Co_{63}Cu_{37}$ (-0,8 V/15 min.)	177
7.11	Esquema de un proceso de nucleación 3DP a partir de un proceso 2D.	178
7.12	Diagramas XRD de las láminas de Co, Cu, Co-Cu y $Cu_{70}Zn_{30}$	181
7.13	Imagen SEM y lazo de histéresis de un depósito de Co	182
7.14	Imagen SEM y lazo de histéresis de un depósito de $Co_{63}Cu_{37}$	182
7.15	Imagen SEM y lazo de histéresis de un depósito de Cu sobre $Co_{63}Cu_{37}$ /latón (12 min)	184
7.16	Resistividad relativa y MR a 300 K de láminas monocapas y bicapas.	187
7.17	Esquema de pulsos aplicados en la obtención de láminas multicapas.	188
7.18	Difractogramas de sustrato de latón y láminas multicapas Cu-Co obtenidas por doble pulso programado	190
7.19	Micrografías SEM de láminas multicapas obtenidas por electrodeposición con doble pulso programado (DPP) con diferentes condiciones	191
7.20	Lazos de histéresis correspondientes a la láminas DPP	192
7.21	Esquema de las orientaciones del campo y corriente aplicada en láminas.	193
7.22	Resistividad relativa, a 300 K, en función de la temperatura para la muestra MLG con diferentes orientaciones de corriente.	194
7.23	Magnetorresistencia, a 10 K y 293 K, en muestras MLG con campo magnético paralelo a la corriente.	195
7.24	Magnetorresistencia, a 10 K y 293 K, en muestras MLG con campo magnético perpendicular a la corriente.	196
7.25	Magnetorresistencia medida en muestras MLG con tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K.	197
7.26	Magnetorresistencia en muestras MLI a 10 K y 290 K con campo magnético paralelo a la corriente.	199
7.27	Magnetorresistencia en muestras MLF a 10 K y 290 K con campo magnético paralelo a la corriente.	199

Índice de tablas

4.1	Velocidades tangenciales de los rodillos empleadas en la colada de las diferentes muestras en estudio. Las muestras son cintas planas de ancho w y espesor t . . .	53
4.2	Parámetros de red, a temperatura ambiente, de las fases cúbicas detectadas en cintas enfriadas a diferentes velocidades.	55
4.3	Parámetros microestructurales y magnéticos de cintas Cu-Co	64
4.4	Parámetros de histéresis correspondientes a los lazos mayores de la Figura 4.10. Se indican los valores del campo interno coercitivo $\mu_0 JH_{iC}$, definido para $J = 0$, la polarización remanente total J_R y la polarización de saturación total J_S . . .	67
5.1	Contribuciones superparamagnética y ferromagnética en cintas, estado <i>as cast.</i> .	85
5.2	Cintas deformadas, efecto sobre la MR	87
5.3	Magnetorresistencia en cintas V10 sometidas a los diferentes tratamientos	101
5.4	Magnetorresistencia en cintas V15 sometidas a los diferentes tratamientos	101
5.5	Magnetorresistencia en cintas V20 sometidas a los diferentes tratamientos	102
5.6	Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V10.	109
5.7	Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V15.	110
5.8	Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V20.	111
5.9	Momentos magnéticos máxicos de saturación σ_S , de remanencia σ_R y del campo coercitivo $\mu_0 H_0$ a 290 K	114
6.1	Características estructurales muestras cilíndricas C1, C2 y C3.	122

6.2	Características estructurales cilindros tratados 1 h a 723 K.	127
6.3	Parámetros de histéresis a 300 K de cilindro, <i>as cast.</i>	134
6.4	Parámetros de histéresis a 300 K de cilindros con tratamiento térmico	137
6.5	Parametros asociados a efecto Kondo a bajas temperaturas , cilindros C1, C2 y C3.	140
6.6	Parametros Kondo , contribución ferromagnética , $MR_{FM}(H = 0)$ de la superparamagnética MR_{SPM} , valor medio del momento magnético de las unidades superparamagnéticas $\langle\mu_{SPM}\rangle$ y tamaño medio d_P de los precipitados coherentes de Co	148
7.1	Composición de sustratos de latón antes y después de diferentes deposiciones.	158
7.2	Parámetros del modelo Scharifker-Hills y AFT para Co/latón	167
7.3	Parámetros de los modelos S-H y AFT para $Co_{63}Cu_{37}$ /latón, 10 min.	172
7.4	Parámetros de los modelos S-H y AFT para $Co_{63}Cu_{37}$ /latón, 12 min.	172
7.5	Parámetros de los modelos S-H y AFT para $Co_{63}Cu_{37}$ /latón, 15 min.	173
7.6	Parámetros de los modelos S-H y AFT para $Co_{63}Cu_{37}$ /latón, 30 min.	174
7.7	Parámetros de los modelos BFT y AFT para láminas Cu/latón con procesos progresivos.	176
7.8	Parámetros de los modelos BFT y AFT para depósitos de Cu sobre $Co_{63}Cu_{37}$ /latón	179
7.9	Valores medios del coeficiente de temperatura de la resistencia, TRC, del coeficiente de dilatació térmica α ambos en el rango 10 K - 300 K.	186
7.10	Voltajes V, aplicados para depositar diferentes capas.	189
7.11	Parámetros de los lazos de histéresis correspondiente a láminas DPP	193
7.12	Valores de los parámetros de las curvas de MR para laminas Cu/Co gruesas (MLG), intermedias (MLI) y finas (MLF)	200
A.1	Valores de masa de Cu y Co para la obtención de la aleación $Cu_{90}Co_{10}$. Las muestras V10-V30 corresponden a las cintas y C1-C3 a los cilindros.	215

Capítulo 1

Motivación

En este primer capítulo se resumen los antecedentes relacionados con los procedimientos de síntesis y las microestructuras resultantes en el sistema binario Cu-Co, y la relación entre cada microestructura particular y las propiedades magnéticas y de transporte de carga/espín observadas por otros autores. En este marco se establecen los aspectos del conocimiento sobre los que se focaliza el presente trabajo de Tesis, se discuten y analizan los precedentes y finalmente se proponen los objetivos del trabajo y la motivación detrás de cada uno de ellos.

Introducción

Desde 1936 se conoce que en los materiales ferromagnéticos hay una conexión directa entre las propiedades magnéticas y la conducción eléctrica [1]. Sin embargo recién 32 años después, en 1968, se propone un modelo para entender la relación entre estas dos propiedades. Dicho modelo, llamado modelo de dos corrientes, propone que en metales ferromagnéticos y a bajas temperaturas los electrones *spin up* y *spin down* transportan corrientes en paralelo con diferentes conductividades [2]. El modelo se aplica por primera vez a un sistema constituido principalmente por Ni con impurezas de Co, Mn, Cr y Ti. Sin embargo, el interés científico y tecnológico en efectos magnetorresistivos creció explosivamente a partir de 1988 con del descubrimiento de la magnetorresistencia gigante GMR en sistemas laminares de multicapas magnéticas de Fe-Cr, Cu-Co [3, 4]. Esto impulsó el estudio de éstos y otros sistemas. Las multicapas están configuradas de manera alternada de tal forma que las capas no magnéticas sirven de separadores de las magnéticas -tipo emparedado-. El efecto GMR consiste en un gran cambio de la resistencia

de un material cuando este es sometido a un campo magnético externo, y por lo general se representa como el cambio porcentual de la resistencia en función del campo externo aplicado. Los mayores valores de GMR inicialmente reportados se obtienen a la temperatura de 4,3 K en sistemas multicapas Fe/Cr con espesor de capa de Fe de 30 nm y espesor de capa de Cr de 9 nm para un ensamble de 60 capas obtenidas por la técnica *Molecular Beam Epitaxy* [3].

El efecto GMR se puede describir sobre la base del modelo de dos corrientes que considera la dispersión dependiente del espín de los electrones de conducción, principalmente en la interfaz entre el elemento magnético y el no magnético además de una contribución dentro de las capas magnéticas.

Al cabo de una década de su descubrimiento ya había dispositivos comerciales basados en este fenómeno, tales como lectores de discos rígidos, sensores de campo magnético y chips de memoria magnéticos. Estas tecnologías fueron posibles debido al entendimiento de la física de la GMR y el impacto de este descubrimiento fue tal que en 2007 fue objeto del premio Nobel de Física¹.

Antes de 1992 parecía un hecho que el efecto de GMR estaba estrictamente asociado a la configuración multicapas. Sin embargo Xiao et al. [5] y Berkowitz et al. [6], de manera casi simultánea e independiente, encontraron el efecto GMR en sistemas granulares constituidos por partículas de tamaño nanométrico de un metal magnético embebidas en una matriz metálica no magnética. Dado que el efecto GMR en sistemas magnéticos granulares es comparable al encontrado en sistemas magnéticos laminares; estimuló el estudio de las propiedades de transporte en medios magnéticamente heterogéneos y surgió interés por las aplicaciones potenciales de sistemas granulares magnéticos [7]. En particular para la obtención de estos sistemas granulares se han aplicado técnicas de solidificación ultra rápida mediante las cuales se obtienen muestras con estructuras bastante heterogéneas en particular, la convencional *melt spinning*. Son muchos los factores que pueden mermar un adecuado efecto de GMR en sistemas Cu-Co dado que una impureza magnética individual embebida en un material no magnético, como Co en Cu, puede perder su momento magnético debido a la hibridación entre la impureza y los estados de los electrones de conducción por lo tanto hay un tamaño crítico por debajo del cual los gránulos dejan de ser magnéticos [8]. Esto implica que se requieren condiciones adecuadas

¹T. N. Foundation, “NobelPrize.org,” [Online]. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2007/9681-communicue-de-presse-le-prix-nobel-de-physique-2007>

de preparación de muestras que permitan obtener aleaciones granulares magnéticas con tamaño de grano, densidad de precipitados y separación entre ellos que no contribuyan con el fenómeno de hibridación y maximicen el efecto de GMR .

El efecto GMR generalmente se obtiene mediante un proceso que consta de dos etapas : primero la aleación es rápidamente enfriada desde su punto de fusión, o por encima, y luego sometida a un calentamiento o tratamiento térmico adecuado hasta obtener una microestructura óptima que conduzca al efecto de GMR [9, 10, 11, 12, 13].

Sin embargo, también se han observado a bajas temperaturas valores relativamente grandes de GMR y un efecto tipo Kondo en muestras *as cast* procesadas por *melt spinning* con doble rodillo [14, 15]. Este efecto tipo Kondo al igual que la GMR se atribuye a un mecanismo de dispersión espín-dependiente, que involucra a pequeños precipitados magnéticos de Co finamente dispersos en la matriz rica en Cu. La técnica de doble rodillo permite obtener, en un solo paso, microestructuras que promueven la GMR directamente de la colada, y éste es un proceso más económico que el usado anteriormente, de solidificar la aleación amorfa y luego tratarla térmicamente.

El sistema Cu–Co presenta un calor de mezcla positivo y una región amplia de estados metaestables. Como los elementos de la aleación son inmiscibles en un rango amplio de composiciones es un sistema modelo para estudiar procesos de descomposición y precipitación.

Dependiendo de la composición de la aleación y de la ruta termo-mecánica de fabricación la solidificación rápida seguida de un tratamiento térmico puede producir distribuciones de precipitados coherentes , descomposición espinodal , y/or precipitación discontinua de una fase laminar.

En aleaciones con contenido de Co bajo (5–15 at. % Co), es posible lograr mediante tratamientos térmicos partículas de Co con comportamiento superparamagnético ideal que muestran propiedades de transporte dependiente del espín evidenciado por scattering tipo Kondo [15] y efecto de magnetorresistencia gigante [6].

Diferentes autores han observado GMR en cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ solidificadas a velocidades altas con *melt spinning* tratadas luego 1 h a 723 K [6] , o por calentamiento Joule durante distintos periodos de tiempo [7]. Se han propuesto modelos [16, 11] para describir la magnetorresistencia (MR) granular considerando a los precipitados de Co como unidades superparamagnéticas independientes, embebidas en una matriz diamagnética de Cu de alta conductividad. Sin embargo,

los lazos de histéresis correspondientes a las microestructuras que dan lugar a una MR óptima muestran una pequeña coercitividad que se ha atribuido a interacción dipolar entre los precipitados coherentes de Co (superparamagnetismo con interacciones) y/o a perfiles de composición de tipo espinodal, con regiones ‘laminares’ ricas en Co en la matriz de Cu [17, 18, 16]. Más recientemente se ha atribuido el fenómeno de GMR a la distribución, de precipitados coherentes de Co [13, 19], y a la presencia simultánea de grandes modulaciones de la composición, asociadas a la descomposición espinodal [20, 19].

En estos casos se propone que la mayor contribución a la GMR observada sería la asociada al *scattering* de los electrones de conducción por parte de estos perfiles de composición espinodales tipo multicapa y no la de naturaleza granular. En este escenario, las regiones ricas en Co contribuyen a la polarización total con una componente ferromagnética dando lugar a la histéresis observada.

El objetivo general de este trabajo de Tesis es caracterizar la magnetorresistencia puramente granular en el sistema Cu-Co, esto es sin contribuciones asociadas a la descomposición espinodal ni de fases laminares precipitadas discontinuamente.

Para ello se produce la aleación con bajo contenido de Co ($\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$) por diferentes métodos, no usados hasta el momento, tales como *melt spinning* con doble rodillo, colada por succión y electrodeposición, para producir escenarios puramente granulares. Se aplican también tratamientos termomecánicos a las aleaciones *as cast* para modificar la densidad, la distribución espacial y la distribución de tamaños de los precipitados coherentes y así evaluar la dependencia de la resistividad y la magnetorresistencia de estas variables de la estructura de precipitación en la aleación. Este manuscrito está organizado de la siguiente manera. En este primer capítulo se exponen el objetivo y la motivación del trabajo de Tesis. En el Capítulo 2 se resumen los conceptos básicos del magnetismo en materiales, las propiedades de transporte de carga/espín en función de las diferentes microestructuras de precipitación de la aleación enfriada ultrarápidamente. Se describen los aspectos fundamentales de la descomposición espinodal y de la precipitación de una segunda fase en el sistema Cu-Co.

En el Capítulo 3 se describen las técnicas experimentales usadas y los métodos de análisis de los datos. Se describen los tres tipos de proceso de la aleación: *melt spinning* con doble rodillo, suction casting y electrodeposición, y las variables importantes en cada caso. La microestructura

y las propiedades de las cintas obtenidas por *melt spinning* en el estado *as cast* se describen en el Capítulo 4. En el Capítulo 5 se muestran los resultados de los mismos estudios realizados anteriormente pero ahora en cintas procesadas en condiciones similares y sometidas a tratamientos termomecánicos que modifican las microestructuras de precipitación. En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos en el caso de cilindros masivos obtenidos por *suction casting* y en el Capítulo 7 los correspondientes a muestras fabricadas por electrodeposición en medio acuoso. Por último, en el Capítulo 8 se enuncian las conclusiones del trabajo en relación al objetivo general de la Tesis.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

En el presente capítulo se describen los principales fenómenos estudiados en este trabajo y su relación con las diferentes microestructuras resultantes de los procesos de fabricación implementados. Se abordan temas tales como el magnetismo en materiales, la precipitación de segundas fases a partir de una solución sólida en el sistema Cu-Co, la descomposición espinodal y los tipos y mecanismos de magnetorresistencia en sólidos magnéticos en general, y en el sistema Cu-Co granular en particular.

2.1. Magnetismo en materiales

El término magnetismo se deriva del nombre de la ciudad de Magnesia del Meandro, ubicada en las cercanías de Mileto en Asia Menor, hoy territorio de Turquía. Se cree que en esta región se observaron por primera vez los fenómenos de atracción natural producidos por ciertos minerales que contenían óxido ferroso férrico Fe_3O_4 , componente principal de la magnetita. Si bien el magnetismo se origina en procesos microscópicos, las propiedades magnéticas de los materiales se caracterizan por lo general mediante magnitudes meso- y/o macroscópicas. Así, se define el vector momento dipolar magnético por unidad de volumen, denominado vector magnetización \mathbf{J} [Am^{-1}], como la suma vectorial de los momentos magnéticos atómicos $\mu_0\mathbf{M} = \mathbf{J} = \sum_i \mu_0\mathbf{m}_i$ en unidades de [T], donde \mathbf{m}_i son los momentos magnéticos por unidad de volumen en la muestra, μ_0 la permitividad del vacío y \mathbf{J} [T] el vector polarización magnética. Muchas veces conviene definir el momento magnético por unidad de masa como $\mathbf{M}_{\text{masa}} = \sum_i \mathbf{M}/m_i$ con m la masa. Los vectores: \mathbf{B} y \mathbf{H} se definen como la densidad de flujo magnético y la intensidad de campo

magnético, respectivamente. Para un material magnético con tensor permeabilidad $\tilde{\mu}$:

$$\mathbf{B} = \tilde{\mu}\mathbf{H} \quad (2.1)$$

el tensor permeabilidad magnética $\tilde{\mu}$ para materiales isotrópicos se transforma en un escalar μ . La unidad de \mathbf{B} es la Tesla [T]. A su vez, la magnetización $\mathbf{M}[\text{Am}^{-1}]$ de un material sometido a un campo magnético $\mathbf{H}[\text{Am}^{-1}]$ está dada por:

$$\mathbf{M} = \tilde{\chi}\mathbf{H} \quad (2.2)$$

donde $\tilde{\chi}$ es el tensor susceptibilidad magnética que en materiales isotrópicos es un escalar. Se define la susceptibilidad diferencial como:

$$\chi_{ij}^d = \frac{\delta M_i}{\delta H_j} \quad (2.3)$$

De acuerdo a la respuesta del material cuando se lo somete a un campo magnético externo, este se denomina, según lo propuesto por Brailsford, en: diamagnético, paramagnético (superparamagnético) y ferromagnético (anti ferromagnético, ferrimagnético).

Diamagnéticos: La primera teoría del diamagnetismo fue propuesta por Paul Langevin en 1905 para describir la susceptibilidad negativa que muestran algunos materiales. Se observa que al aplicarles un campo magnético \mathbf{H} la respuesta es una magnetización \mathbf{M} de signo opuesto al del campo y esta respuesta tiene lugar aun cuando los momentos magnéticos netos de los átomos son nulos, como en los casos del Cu, Au y H₂O. El modelo se basa en el cambio del momento orbital inducido por el campo externo [21]. Este modelo clásico da para la susceptibilidad diamagnética la siguiente expresión [22]:

$$\chi = -\frac{N_0 \rho e^2 Z}{6Amc^2} \langle R^2 \rangle \quad (2.4)$$

con N_0 el número de Avogadro, ρ la densidad másica, e la carga del electrón y Z el número atómico de los átomos involucrados. A corresponde a la masa atómica, m a la masa del electrón, y $\langle R^2 \rangle$ es el valor medio del cuadrado del radio de la órbita y c la velocidad de la luz en el vacío. Esta susceptibilidad se caracteriza por ser prácticamente independiente de la temperatura y tener valores muy bajos comparados con la correspondiente a materiales para- y ferromagnéticos.

En el sistema internacional de unidades (SI) la susceptibilidad volumétrica χ_v es adimensional y alcanza valores entre $-9,5 \times 10^{-10}$ (Helio) y $-7,66 \times 10^{-4}$ (Bismuto).

Paramagnéticos: En ausencia de campo externo y por encima de una temperatura característica (T_C o T_N) que es una propiedad de cada material, los momentos magnéticos atómicos se orientan aleatoriamente por efecto de la agitación térmica. Esto hace que la magnetización neta del material sea nula. En presencia de un campo magnético estos momentos se ordenan paralelamente al campo externo, dando lugar a una magnetización con susceptibilidad positiva. Dentro de este grupo, entre otros materiales, se encuentran el cobre, el aluminio, el manganeso, el platino, el tungsteno y el cromo. La teoría clásica del paramagnetismo predice para la magnetización en función del campo externo y la temperatura de medición una ley del tipo:

$$\mu_0 M_{SP}(H, T) = J_{SP} \left\{ \coth \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H} \right\} = J_{SP} L(H, T),$$

$$\lim_{\frac{\mu H}{k_B T} < 0,5} L(H, T) = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{k_B T} - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)^3 - \frac{2}{945} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)^5 - \dots \quad (2.5)$$

con $L(H, T)$ la función de Langevin. Aquí J_{SP} es la polarización paramagnética de saturación, μ es el momento dipolar magnético de cada átomo, k_B la constante de Boltzmann, H el campo aplicado y T la temperatura absoluta. Para valores de $\frac{\mu H}{k_B T}$ menores a 0,5 se obtiene una recta de pendiente $\frac{1}{3}$. Cuando $\frac{\mu H}{k_B T}$ es grande, $L(H, T)$ tiende a 1.

Superparamagnéticos: Cuando los átomos con momento dipolar magnético forman *clusters* o pequeños precipitados ferromagnéticos en una matriz no magnética es posible que estos tengan un comportamiento de tipo paramagnético, pero con un momento μ_{SP} muy superior al momento atómico en la ecuación 2.5.

La Figura 2.1 ilustra el comportamiento superparamagnético. Los espines de los átomos que forman el *cluster* o la partícula están acoplados ferromagnéticamente dando lugar a un momento magnético resultante muy superior al atómico (por ejemplo una partícula de Fe de 5 nm de diámetro posee un momento total de $12000 \mu_B$ donde $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ es un magnetón de Bohr. La barrera de activación E_B entre las dos orientaciones posibles del espín de la partícula permite

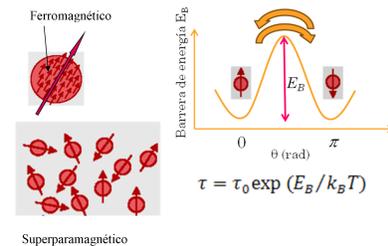


Figura 2.1: Esquema barrera de energía y temperatura de bloqueo en un material superparamagnético

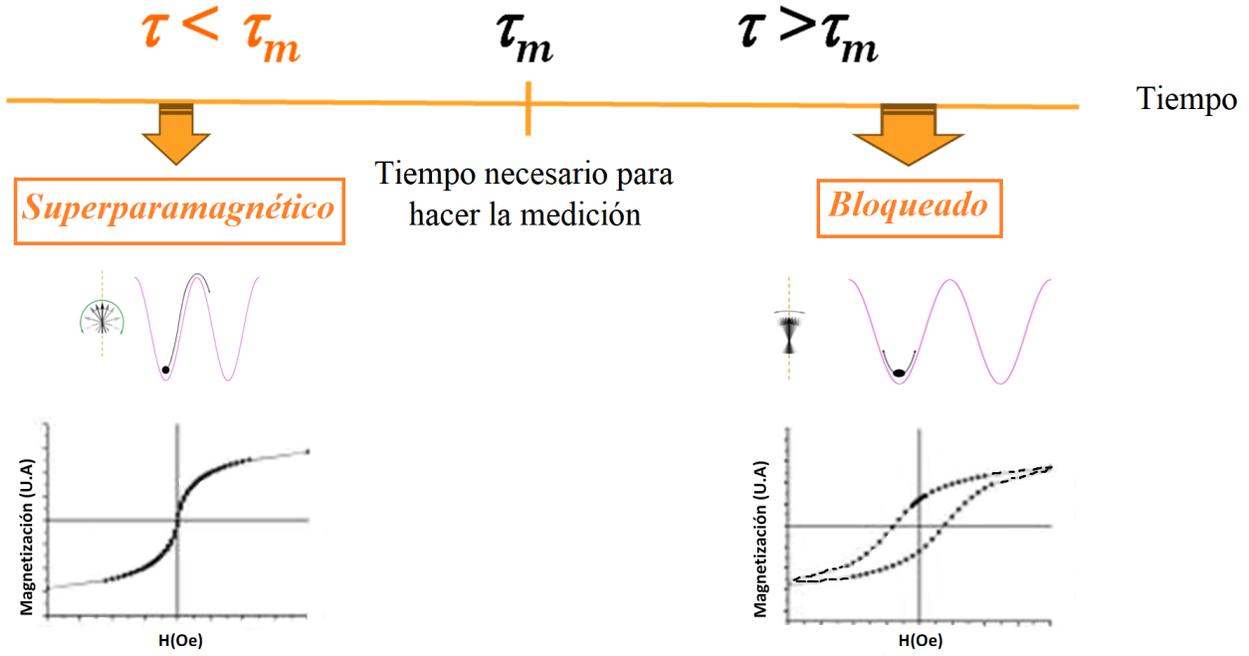


Figura 2.2: Tiempo de bloqueo material superparamagnético

estimar el tiempo medio entre saltos tal que:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Si el lapso de medición es τ_m se pueden identificar dos regímenes: cuando $\tau < \tau_m$ se observa un comportamiento superparamagnético mientras que para $\tau > \tau_m$ se observa un comportamiento de tipo ferromagnético dado que las partículas permanecen bloqueadas, esto es, no invierten su espín durante la medición. La Figura 2.2 esquematiza esta situación y permite definir la temperatura de bloqueo en función de la barrera de activación. Considerando que estas partículas invierten su polarización por un mecanismo de rotación coherente como el descrito por Stoner y Wohlfarth [23], la barrera depende del volumen de la partícula y de su anisotropía magnética efectiva K_{eff} .

Luego se puede definir conociendo el volumen de la partícula la temperatura de bloqueo T_B :

$$E_B = K_{eff} V \quad (2.7)$$

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{25 k_B} \quad (2.8)$$

$$V_{crit} = \frac{25 k_B T_B}{K_{eff}} \quad (2.9)$$

La Figura 2.3 ilustra la situación descrita para el caso de pequeños precipitados de Co de 9,7 nm de diámetro. A medida que se incrementa la temperatura τ decrece y el tamaño crítico por encima del cual la partícula es superparamagnética aumenta. Así, para precipitados de Co de este tamaño la temperatura de bloqueo es de 20 °C y con un τ de aproximadamente 100 s. Este fenómeno del superparamagnetismo se encuentra completamente analizado y discutido en [24].

Ferromagnéticos: Estos materiales pueden tener por debajo de su temperatura de Curie (T_C) magnetización neta distinta de cero aún sin la presencia de un campo magnético externo. Los átomos en este caso tienen momentos magnéticos permanentes, distintos de cero. Al aplicar un campo externo estos momentos tienden a alinearse paralelamente al mismo. El estado en el cual todos los momentos están paralelos al campo se define como de saturación y la polarización es máxima J_{SF} . Hay una única configuración de momentos en este estado y la misma NO depende de la historia del ferromagneto. Los elementos ferromagnéticos por excelencia a temperatura ambiente son el hierro, el níquel y el cobalto. Existen también aleaciones, óxidos y compuestos ferromagnéticos. Cuando estos ferromagnetos se someten a ciclos de campo externo $\pm H$ se observa que el área encerrada por el *loop* es distinta de cero, lo que evidencia una histéresis a veces muy significativa.

La contribución ferromagnética a un lazo $M(Hi)$ se puede describir mediante la función empírica [25]:

$$J_{FM} = \frac{2J_{SF}}{\pi} \arctan \left\{ \left(\frac{Hi \pm Hc}{Hc} \right) \tan \left(\frac{\pi J_R}{2J_S} \right) \right\} \quad (2.10)$$

donde J_S , $\mu_o Hc$ y J_R son la polarización de saturación ferromagnética, el campo para el cual la polarización se anula denominado el campo coercitivo, y la polarización remanente, que corresponde a $J(H = 0)$, respectivamente. $\mu_o Hi$ por su parte es el campo interno en el material que en principio es diferente al campo aplicado $\mu_o Ha$. En una aproximación de campo medio

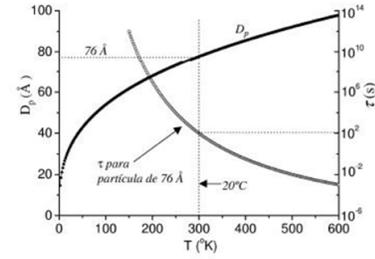


Figura 2.3: Tamaño crítico para partículas superparamagnéticas

para un ferromagneto isotrópico, estas magnitudes están vinculadas por la relación

$$\mu_0 H_i = \mu_0 H a - N_d J \quad (2.11)$$

donde N_d es el factor desmagnetizante geométrico descrito más adelante en la ecuación 2.13 y J la polarización magnética. En ciertos casos este factor desmagnetizante es despreciable y se tiene que $\mu_0 H_i \approx \mu_0 H a$. Los parámetros del lazo de histéresis más relevantes se ilustran en la Figura 2.4.

Entonces, un material es ferromagnético si $|\chi| \gg 1$. La magnetización espontánea de un ferromagneto frecuentemente no desaparece en ausencia del campo magnético externo. Esto significa que la susceptibilidad χ no es una constante, sino que depende de la historia magnética. Tal comportamiento se llama histéresis. Si $|\chi| > 0$ y la magnetización solamente es estable en presencia de un campo magnético externo, el material es paramagnético. En los materiales diamagnéticos donde $|\chi| < 0$, la magnetización inducida reduce el campo efectivo dentro del sólido. La inducción magnética B esta relacionada con H por la constante de permeabilidad,

$$B = \mu_0(H - M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H \quad (2.12)$$

La permeabilidad $\mu_r = (1 + \chi)$ es un parámetro del material y en el vacío es igual a uno. Dentro de un ferromagneto de tamaño finito existe un campo creado por las cargas magnéticas en la superficie del mismo y que se conoce como campo desmagnetizante H_{desmag} , que en cada punto del ferromagneto está alineado antiparalelo a la dirección de la magnetización local M_{loc} :

$$H_{desmag} = \widetilde{N}_d M \quad (2.13)$$

\widetilde{N}_d es el tensor desmagnetizante, que depende solamente de la geometría del ferromagneto; es un tensor diagonal y de traza igual a uno [26, 27] que sólo puede calcularse exactamente para un elipsoide mediante el uso de las ecuaciones de Maxwell. Un cálculo detallado del tensor desmagnetizante para un elipsoide puede encontrarse en [27].

Antiferromagnéticos: Un material antiferromagnético puede describirse como un conjunto de dos subredes magnéticas (A y B) cada una en su estado magnéticamente ordenado, es decir, los momentos atómicos en cada subred son paralelos entre sí (ferromagnéticamente acoplados). Dado que los momentos magnéticos de cada subred son de igual magnitud y direcciones opuestas, la

interacción de intercambio entre dos momentos magnéticos atómicos cualesquiera, pertenecientes a diferentes subredes conduce a la alineación antiparalela de los mismos. En consecuencia, el campo magnético se anula y el material parece comportarse de la misma manera que un paramagneto. Los materiales que alcanzan este estado antiferromagnético lo hacen por debajo de una temperatura característica conocida como la temperatura de Néel, (T_N) a la cual se produce la transición de un estado paramagnético al antiferromagnético. Algunos ejemplos de sustancias que presentan esta transición son el monóxido de manganeso (MnO), óxido de hierro (FeO) [28], óxido de níquel (NiO), y cloruro de hierro ($FeCl_2$).

Ferrimagnéticos: Al igual que en los materiales antiferromagnéticos, en los ferrimagnéticos se pueden considerar dos especies magnéticas distribuidas en dos subredes A y B, pero con momentos magnéticos diferentes, ocupando además distintos tipos de sitios en la red, con diferentes entornos cristalográficos. Cada una de las subredes está ocupada por una de las especies magnéticas, con alineación ferromagnética (paralela) entre los momentos que pertenecen a la misma subred. Sin embargo, existe una alineación antiferromagnética (antiparalela), entre los momentos de subredes distintas. Dado que tanto el número de átomos y momentos magnéticos de cada subred, por unidad de celda, es generalmente diferente, la magnetización espontánea de estos materiales por debajo de la temperatura de Curie T_c no es nula. En el grupo de materiales ferrimagnéticos se encuentra la familia de las ferritas con fórmula general $MO:Fe_2O_3$ donde M puede ser remplazado por un ion metálico divalente: hierro, níquel, manganeso, cobre y magnesio.

2.2. Histéresis Magnética

Los materiales ferromagnéticos no presentan una relación de proporcionalidad entre su magnetización y el campo aplicado, en general se verifica que $M = M(H, \dot{H}, t, T, microestructura)$. En la Figura 2.4 se muestra una curva de magnetización inicial AB ($H = 0$ a H_{mx}) medida en un ferromagneto virgen, nunca sometido a un campo magnético. El ciclo de histéresis $BCDEFGB$, medido a una velocidad de cambio del campo H baja o constante, se inicia en un campo máximo, pasa por campo cero, llega a un campo máximo de signo negativo, vuelve a campo cero y finaliza a campo máximo. En esta curva se identifican varios puntos importantes que son claves a la hora de caracterizar magnéticamente el material.

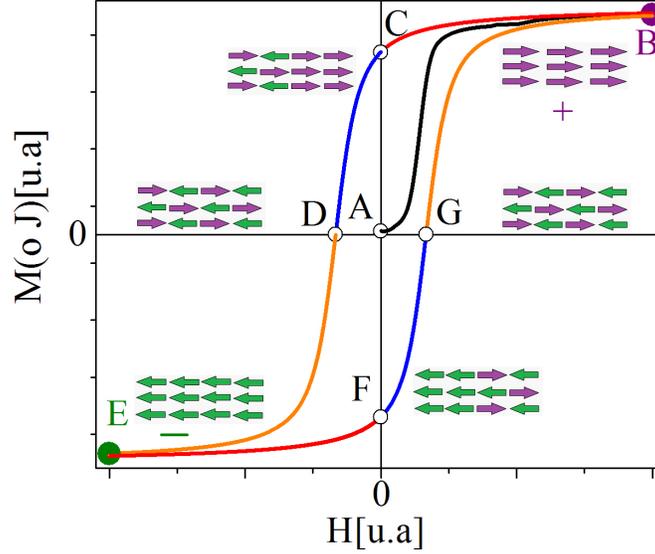


Figura 2.4: Lazo de histéresis $M(H)$ típico de una muestra ferromagnética donde se ilustran la saturación (B y E), la remanencia (C y F) y la coercitividad del material (D y G). El área encerrada por el lazo es una medida de la histéresis magnética.

La polarización de saturación J_S corresponde a la magnetización del material cuando los momentos magnéticos se alinean paralelamente al campo externo aplicado (puntos B y E); la magnetización remanente J_R es la que se observa a campo cero después de haber alcanzado la magnetización de saturación. El campo coercitivo $\mu_0 H_C$ es el campo inverso necesario para que el material vuelva a tener magnetización neta cero (puntos D y G).

Con excepción de la saturación los otros parámetros son muy dependientes de la microestructura atómica del ferromagneto y de la configuración de momentos magnéticos presentes. Estas correlaciones dan lugar a una fuerte dependencia de la polarización J de la historia térmica y de campo del ferromagneto, además de la dependencia de la microestructura del mismo (tipo de red, defectos, fases presentes, ...).

Si se aplica un campo H_a a un material ferromagnético isotrópico, este da lugar a una inducción magnética interna que se puede expresar como:

$$B_i = B_a - N_d \mu_0 M = \mu_0 H_a - N_d J = \mu_0 H_i \quad (2.14)$$

Si se asume que el factor desmagnetizante N_d es muy pequeño el campo interno es aproxima-

damente igual al campo aplicado, $\mu_0 H_i \approx \mu_0 H_a$. En el sistema de unidades SI N_d es adimensional y toma valores entre $0 < N_d < 1$. Para casos de ferromagnetos con morfología de cintas N_d se calcula resolviendo numéricamente resolviendo las ecuaciones para un prisma rectangular propuestas por [29]. En la URL [30] se puede acceder a un applet que realiza este cálculo sobre la base de las dimensiones de la muestra y la polarización de saturación del material magnético en ella.

2.3. Magnetorresistencia

La Magnetorresistencia **MR**, se define como el cambio de la resistencia eléctrica de un material por la presencia de un campo magnético externo. Para cuantificar esta magnitud se toma por lo general como referencia el valor de la resistividad (o la resistencia) a campo cero $\rho(H = 0)$, y se compara con los valores a campos no nulos $\rho(H \neq 0)$, siempre a una temperatura T constante

$$MR(H, T) = \frac{\rho(T, H) - \rho(T, 0)}{\rho(T, 0)} \quad (2.15)$$

donde ρ es la resistividad T la temperatura (constante) y H el campo externo aplicado. Para expresar MR en términos de porcentaje $MR(\%)$ se multiplica por 100 el lado derecho de las ecuaciones anteriores. Se dice que la MR es positiva o negativa según la resistividad aumente o disminuya al aplicarse el campo, respectivamente. La MR no existe en el modelo de Drude [31] para la conducción eléctrica en metales. Sin embargo se observa MR con características diferentes en distintos metales, dependiendo del campo aplicado y también de la orientación relativa del campo y la corriente. Las características de la MR a bajas temperaturas permiten separarla en cuatro tipos [32] magnetorresistencia ordinaria (MRO), magnetorresistencia anisotrópica (MRA), magnetorresistencia en multicapas magnéticas (MRm), magnetorresistencia en sólidos granulares (MRg) y la magnetorresistencia colosal (MRC).

Magnetorresistencia ordinaria (MRO). Se observa en metales no magnéticos como el Au y el Cu su nivel a campos bajos es muy pequeño. Los cambios de resistividad para las dos configuraciones, el campo paralelo a la corriente $\Delta\rho_{\parallel}$ y perpendicular/transversal a la corriente $\Delta\rho_{\perp}$ son ambos positivos, con $\rho_{\perp} > \rho_{\parallel}$ y crecen aproximadamente como H^2 a campos altos, sin saturación.

Estos efectos de magnetorresistencia ordinarios pueden describirse considerando la fuerza de Lorentz clásica y las órbitas ciclotrónicas de los portadores de carga. **Magne-**

torresistencia Anisotrópica (MRA). Se observa en ferromagnetos y es la respuesta espontánea que depende de la orientación de la magnetización. Mientras el efecto galvano

magnético “ordinario” está asociado a la parte macroscópica de la densidad de flujo $\mu_0\mathbf{H}$, los efectos espontáneos o “extraordinarios” surgen de la parte microscópica de la densidad flujo $\mu_0\mathbf{M}$. El mecanismo por el cual el campo interno microscópico, asociado a \mathbf{M} se acopla a la densidad de corriente en ferromagnetos es la interacción espín-órbita entre la trayectoria del electrón (órbita) y la magnetización (espín). Así, mientras los efectos ordinarios son clásicos, los efectos espontáneos tienen un origen mecano-cuántico. MR en un ferromagneto puede expresarse entonces mediante una extensión de la regla de Kohler [34] como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto a \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 + b \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \quad (2.16)$$

donde el primer término describe la *MR* ordinaria y el segundo la *MR* espontánea o anisotrópica, *MRA*. En casi todos los casos $\Delta\rho_{\parallel}$ es positiva y $\Delta\rho_{\perp}$ es negativa y $\Delta\rho_{\parallel} > \Delta\rho_{\perp}$ siendo este último un comportamiento inverso al de *MRO*. Ambas componentes saturan a bajos campos magnéticos aplicados y dependen de la dirección de la polarización espontánea y del movimiento de dominios bajo la acción del campo aplicado, por lo que la resistividad cerca de $H = 0$ depende de la historia del material (exhibe histéresis). La Figura 2.6 muestra las curvas de resistividad de un ferromagneto de Ni-Co medida en función del campo aplicado [35] y la MR para bajos campos en un film delgado de Co [36] donde se observa histéresis en MR asociada a la histéresis en M. Este comportamiento confirma que MRA depende del estado de magnetización y no del campo aplicado.

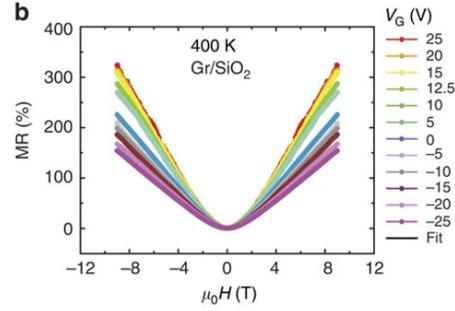


Figura 2.5: MR vs. el campo magnético externo (H) para grafeno (4-láminas Gr/SiO₂) como función del voltaje a 400 K. A bajos campos MRO es pequeño y crece como H^2 a grandes campos adaptado de Kalon et al. [33]

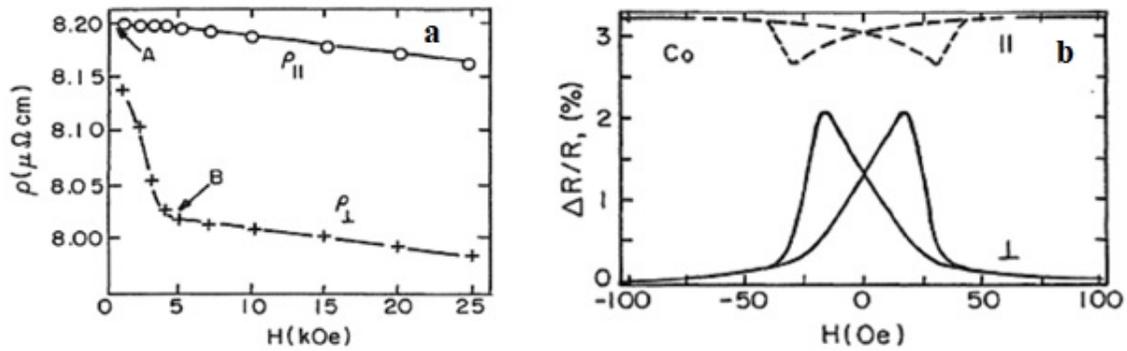


Figura 2.6: (a) Resistividad de $\text{Ni}_{0.9941}\text{Co}_{0.0058}$ medida a temperatura ambiente en función del campo aplicado [35]. (b) MR para campos bajos en una lámina delgada de Co mostrando histéresis [36].

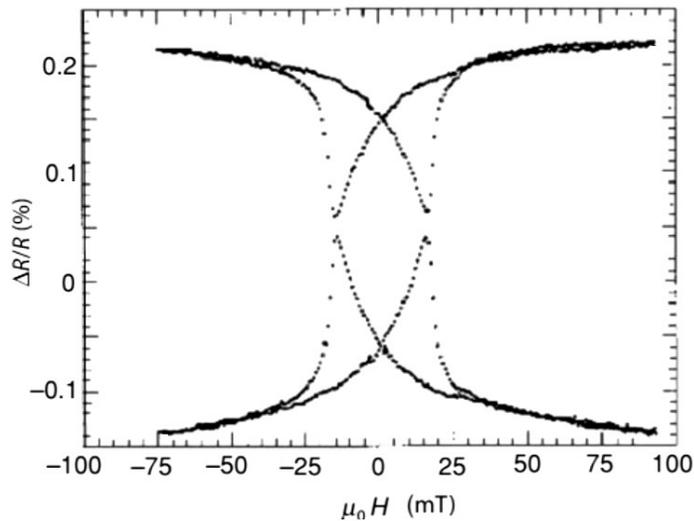


Figura 2.7: Magnetorresistencia longitudinal (ρ_{\parallel}) y transversal (ρ_{\perp}) para una lámina delgada ferromagnética de Ni. Los picos ocurren a $\pm \mu_0 H_C$ [37]

Para temperaturas mayores a la temperatura de Curie T_C , ρ_{para} es constante, mientras que para $T < T_C$, $\rho_{ferro} \approx \left[1 - \left[\frac{M_S(T)}{M_S(0)} \right]^2 \right]$. Considerando que la magnetoresistividad es una función de la orientación relativa de \mathbf{M} y \mathbf{J} y que la resistividad siempre se mide en la dirección de la corriente, ρ puede escribirse como:

$$\rho = \frac{EJ}{|J|^2} \quad (2.17)$$

lo que lleva a la ecuación

$$\rho(H) = \frac{1}{3} [\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp}] + [\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}] (\cos^2\theta - \frac{1}{3}) \quad (2.18)$$

donde θ es como anteriormente, el ángulo entre la corriente y la magnetización. Se puede encontrar una síntesis completa de los mecanismos microscópicos que dan origen a la MRA en el texto de O'Handley [26].

2.3.1. Magnetorresistencia en multicapas magnéticas (MRm)

Como se indicó en el Capítulo 1, el descubrimiento de la GMR se produce en sistemas multicapas [38, 4] en los cuales se alternan un material magnético con uno no magnético. El efecto tiene lugar debido a que en la configuración inicial, en ausencia de un campo magnético externo, las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas son antiparalelas, como se muestra en la Figura 2.8, produciendo un momento magnético neto nulo. En este estado la resistencia del sistema tiene su valor máximo; al aplicar un campo magnético externo los momentos magnéticos tienden alinearse en dirección del campo lo que implica una disminución en la resistencia del sistema hasta un valor mínimo cuando este alcanza la magnetización de saturación. Es decir, los momentos magnéticos están en la misma dirección del campo magnético externo. Considerando el modelo de conducción mediante dos corrientes polarizadas en espín [1, 2] los espesores de las capas magnéticas y no magnéticas, y las configuraciones de los espines en función del campo, estos autores explican los valores realmente elevados de MRm- m por ser multicapas -observados ($\sim 80\%$).

Modelo de Mott de dos corrientes [1]

- Se considera que los electrones de conducción de las dos semibandas de espines opuestos (Figura

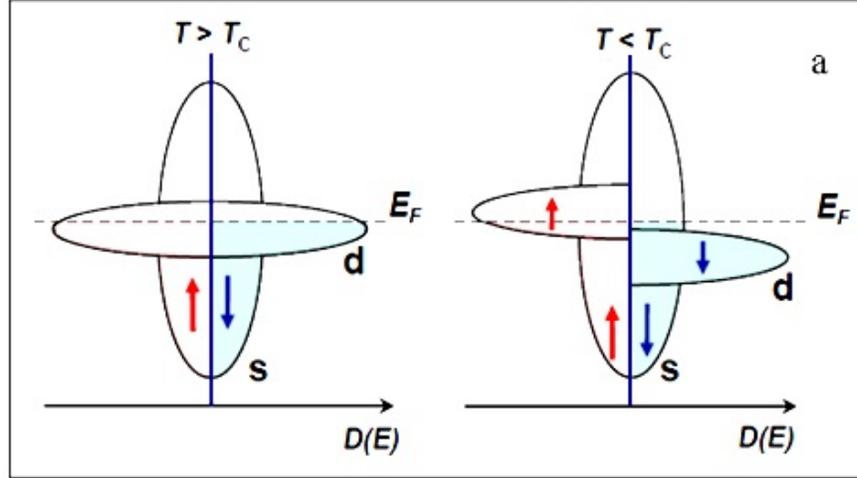


Figura 2.8: Esquema de bandas en un metal de transición a una temperatura mayor que la de Curie, donde existe en estado paramagnético (izquierda) y por debajo de esta temperatura crítica donde presenta un estado ferromagnético (derecha). En este segundo caso se produce una separación (*splitting*) de las sub-bandas d de modo que se pueden definir los espines mayoritarios (celeste, *down*) y los minoritarios (rosa, *up*) de modo tal que la densidad de estados en el nivel de Fermi es mayor para los espines minoritarios.

2.9) tienen distintos tiempos de relajación τ_{\uparrow} y τ_{\downarrow} . Se producen además colisiones electrón-electrón y otros eventos de *scattering* que se caracterizan por un tiempo de relajación $\tau_{\uparrow\downarrow}$, que acopla las ecuaciones de transporte de Boltzmann de los dos tipos de electrones de conducción.

- La conductividad total es la suma de las conductividades separadas de los electrones mayoritarios y minoritarios- ver Figura 2.9:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow}}{(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})} \quad (2.19)$$

donde las conductividades satisfacen:

$$\sigma^{\uparrow\downarrow} = \frac{n_S e^2 \tau_S^{\uparrow, \downarrow}}{m_S^*} \text{ y } \alpha = \frac{\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow}} > 1 \quad (2.20)$$

- La conducción se realiza principalmente mediante electrones *s*, que tienen menor masa efectiva m^* comparada con la de los electrones *d*.

La Figura 2.9 ilustra un circuito resistivo equivalente al que resulta de aplicar el modelo

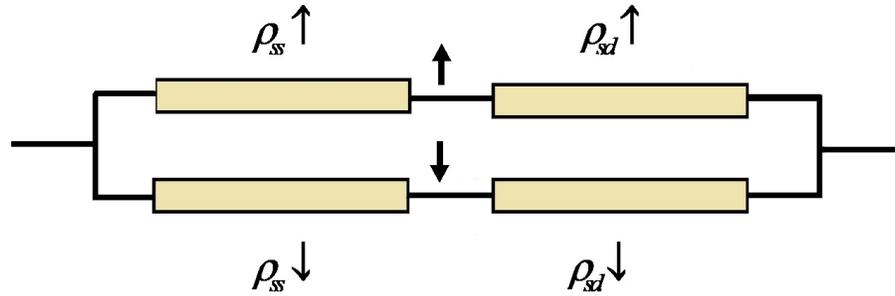


Figura 2.9: Circuito resistivo equivalente que resulta de aplicar el modelo de dos corrientes independientes para describir la resistividad de un ferromagneto. Se considera que se conserva el espín. El proceso de *spin-flip* tiene lugar por interacción con magnones, cuya densidad es baja por debajo de la temperatura de Curie, por lo que no se considera *spin-flip* por *scattering* con defectos. A $T < T_C$ el *scattering* está mayormente dominado por las impurezas y defectos atómicos y no por *scattering* por fonones y magnones.

de Mott. Las resistividades ρ_{ij} son las resistividades que resultan de los eventos de *scattering* entre electrones de las bandas i y j respectivamente. La densidad de estados de la banda d en *hcp-Co* y *Cu* se pueden calcular aproximadamente; la Figura 2.10 muestra estas densidades en función de la energía, tomando como origen la energía de Fermi. Esta descripción es semejante a la esquematizada en la Figura 2.8.

Volvamos a la descripción de la MR de una muestra formada por capas sucesivas de un metal magnético y uno no-magnético, como se ilustra en la Figura 2.11. Se estudia como varía la resistencia del sistema multicapa en función del campo magnético aplicado analizando la corriente en dos estados magnéticos diferentes: en la remanencia ($H = 0$) y en la saturación ($H > H_S, M = M_S$), Ingresan al sistema dos corrientes idénticas, compuesta cada una por electrones con un dado espín. Cuando las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas están orientadas paralelamente (saturación), se tiene la situación descrita a la izquierda. La corriente con espín paralelo al de las capas las atraviesa sin sufrir *scattering*, Por el contrario la corriente polarizada en espín antiparalela a la magnetización de las capas magnéticas sufrirá *scattering* en ambas porciones ferromagnéticas. Por otra parte, si las capas están orientadas antiparalelamente ($H = 0$) se tiene la situación de la derecha, donde se produce para cada corriente, *scattering* en sólo una región ferromagnética.

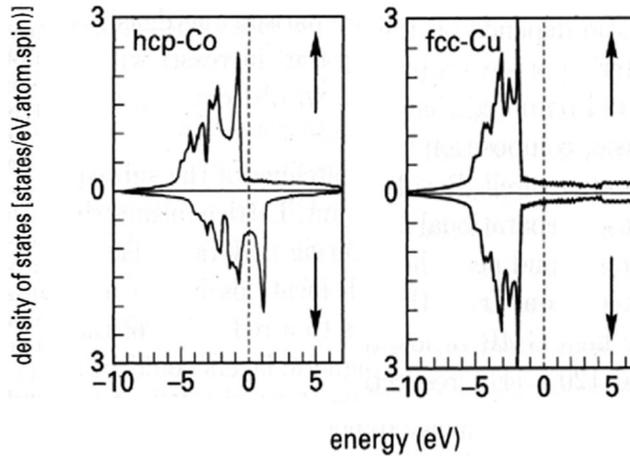


Figura 2.10: Esquema de las sub-bandas de espín en *hcp-Co* y *Cu* . En el caso del *Co* se observa el corrimiento de las sub-bandas 3d típico de los metales de transición ferromagnéticos. Notar que la densidad de estados en el nivel de Fermi es mayor para el caso de los espines minoritarios. Por el contrario, en el *Cu* no se produce corrimiento alguno y las densidades de estado para electrones *up* y *down* en el nivel de Fermi son iguales.

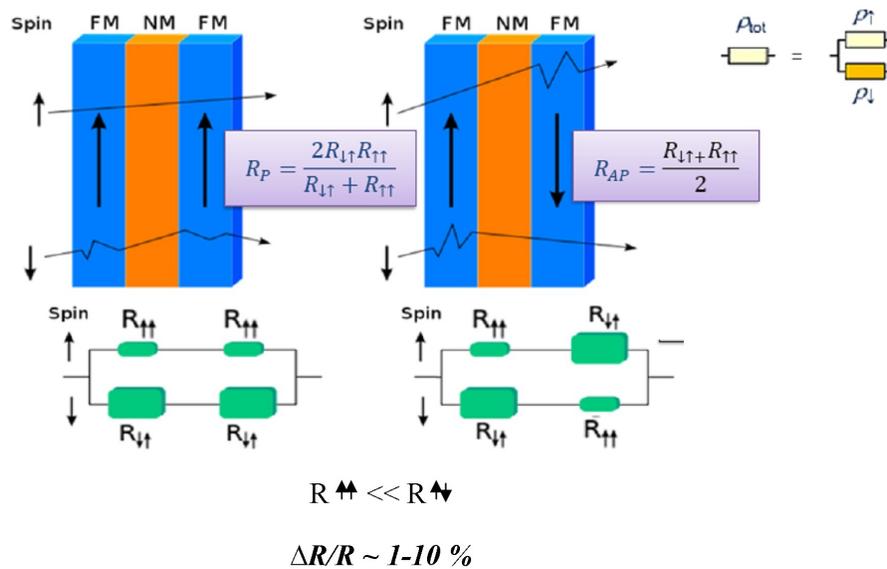


Figura 2.11: Resistencia ofrecida por la multicapa para los casos en que las magnetizaciones de las capas magnéticas se orientan antiparalelamente ($H = 0$) y paralelamente a campos H aplicados mayores o iguales al de saturación. Se muestran los circuitos resistivos asociados a cada configuración asumiendo válido el modelo de dos corrientes independientes polarizadas en espín

Analizando los respectivos análogos resistivos se concluye que la resistencia de la multicapa con magnetizaciones paralelas es menor que la resultante cuando las corrientes son antiparalelas:

$$R_P = \frac{2 R_{\uparrow\uparrow} R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow}} < \frac{R_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow}}{2} = R_{AP} \quad (2.21)$$

Para explicar este hecho son necesarias otras consideraciones además del modelo de dos corrientes polarizadas en espín:

- los responsables de la conducción son los electrones 4s (mayor superposición).
- Para la energía de Fermi E_F la densidad de estados (DOS) en la banda 3d es más grande para los electrones de espín minoritario que para los de espín mayoritario.
- A mayor DOS en la banda 3d \rightarrow el *scattering* es más intenso.
- La mayor parte del scattering ocurre en la interfaz entre la capa ferro magnética y el separador no-magnético.
- El camino medio libre del electrón ($\sim 10-100$ nm) debe ser mayor que la separación entre las capas magnéticas.
- Las corrientes perpendiculares al plano de la lámina multicapa (CPP) son más efectivas que las corrientes en el plano (CIP).
- Los separadores no magnéticos proveen mecanismos de acoplamiento entre capas magnéticas.
- El acoplamiento por intercambio en el separador decae oscilatoriamente. Se puede entonces encontrar un espesor óptimo tal que las capas magnéticas se acoplen antiparalelas.

La Figura 2.12 ilustra el origen de la diferencia entre los potenciales de *scattering* de los electrones mayoritarios y los minoritarios que da como resultado que $R_{\uparrow\uparrow}$ y $R_{\uparrow\downarrow}$ sean diferentes.

2.3.2. Magnetorresistencia en sistemas granulares (MRg)

A principios del año 1992 dos grupos [5, 6] reportan valores elevados de MR en sistemas granulares, esto es formados por partículas ferromagnéticas embebidas en una matriz diamagnética, dispersas al azar y con una distribución de tamaños relativamente angosta.

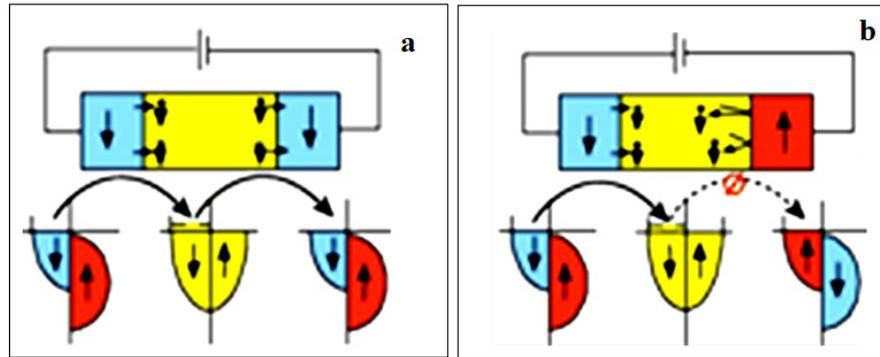


Figura 2.12: Esquema que ilustra el origen microscópico de las resistencias que experimentan los electrones en cada sub-banda de espín. (a) magnetización paralela y (b) antiparalela en las capas ferromagnéticas adyacentes.

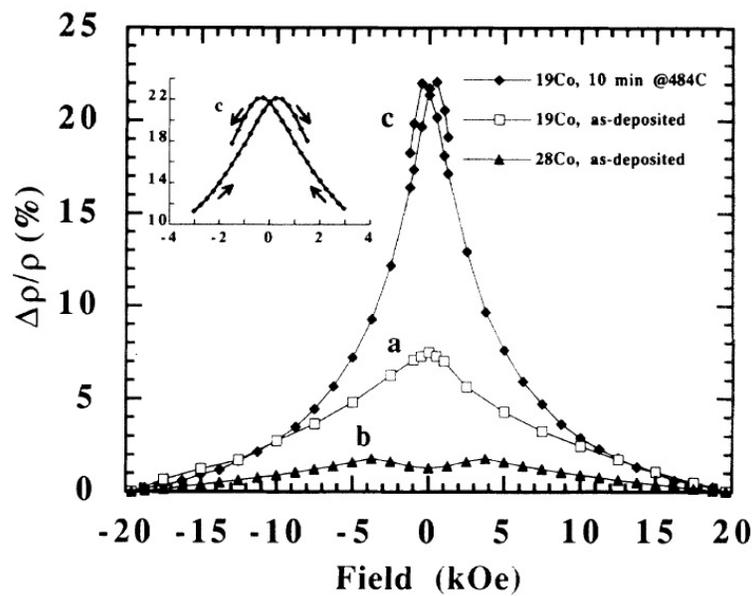


Figura 2.13: MR en aleaciones Cu-Co con 19% Co (sólo depositado, 100 K), 19% Co (10 min a 484 °C, 100 K) y 28% Co (sólo depositado, 10 K), sometidas a diferentes tratamientos [6].

El mismo año Shufeng Zhang [8] propone una descripción de la MR en estos sistemas a partir del *scattering* de los electrones dependiente de su espín preferentemente en la interfaz entre la matriz y la partícula y en una menos escala en el interior de las partículas ferromagnéticas, El mecanismo básico es similar al propuesto para multicapas en *scattering* la condición CPP (corriente perpendicular al plano de la multicapa). Los parámetros fenomenológicos que caracterizan el *scattering* dependiente del espín son el camino libre medio del electrón en el interior de las partículas magnéticas λ_m^σ y en la interfaz λ_s^σ dados por:

$$\lambda_m^\sigma = \frac{\lambda_m}{\left(1 + p_b \hat{\sigma} \cdot \widehat{M}_i\right)^2} \quad y \quad \lambda_s^\sigma = \frac{\lambda_s}{\left(1 + p_s \hat{\sigma} \cdot \widehat{M}_i\right)^2} \quad (2.22)$$

donde p_b y p_s representan los cocientes entre los potenciales de *scattering* dependiente e independiente del espín en el interior de las partículas y en las interfaces, $\hat{\sigma}$ es una matriz de espín de Pauli y \widehat{M}_i es un vector unitario en la dirección de la magnetización de la i -ésima partícula. Para representar el *scattering* en la matriz no-magnética se define λ_{nm}^σ . Estos autores encuentran una expresión para la resistividad asociada a los dos canales de espín:

$$\rho = \left(\sum_{\sigma} (\rho^\sigma)^{-1} \right)^{-1} = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2 \alpha^2}{\rho_1} \quad (2.23)$$

donde

$$\rho_1 = \frac{c k_F}{n e^2} \left(\frac{1 + p_b^2}{\lambda_m} + \frac{1 - c}{c \lambda_{nm}} + \frac{3 (1 + p_s^2)}{r_m \lambda_s} \right)$$

$$\rho_2 = \frac{c k_F}{n e^2} \left(\frac{2 p_b}{\lambda_m} + \frac{6 p_s}{r_m \lambda_s} \right)$$

Aquí c es la concentración de partículas por unidad de volumen, r_m es el valor medio del radio de las partículas y $\alpha(= M(H)/M_S)$ es la magnetización total de la muestra normalizada por la de saturación M_S . En el caso de partículas ferromagnéticas en una matriz no magnética la ecuación 2.23 lleva a una magnetorresistencia dada por:

$$MR(H) = \frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)} = \frac{\rho_2^2}{\rho_1^2 - \rho_2^2} \left[1 - \alpha^2(H) \right]. \quad (2.24)$$

El máximo ocurre a $\alpha = 0 (H = H_C)$. La relación cuadrática entre MR y la magnetización ha sido verificada por Berkowitz et al. y Xiao et al. en sus trabajos originales [5, 6] Los parámetros que entran en la ecuación 2.24 son los caminos libres medios en las partículas magnéticas, en la matriz no-magnética y en las interfaces, la concentración de estas partículas magnéticas y su tamaño medio. Al igual que en el caso de multicapas, se alcanzan valores elevados de MR cuando el camino libre medio en la matriz no-magnética λ_{nm} es grande y para una rugosidad superficial elevada (pequeño λ_s). A partir de la ecuación 2.24 se concluye también que es posible predecir la forma de la curva de MR a partir del lazo de histéresis, que ésta crece con la concentración de partículas y que alcanza la saturación cuando el término $(1 - c)/(c\lambda_{nm})$ es pequeño comparado con los otros.

En general este formalismo y posteriores contribuciones considerando distribuciones de tamaños e interacciones [11, 17, 18] permiten explicar los aspectos sobresalientes de los resultados experimentales que se pueden resumir como sigue:

- ★ MR crece cuando el camino libre medio del electrón en la matriz aumenta, esto es cuando se reducen las impurezas en solución en la matriz MR aumenta.
- ★ MR aumenta cuando la relación entre los potenciales dependiente e independiente del espín crece. Se espera que p_s y p_b se aproximen a los valores en una multicapa.
- ★ MR crece con el *scattering* dependiente de la rugosidad de la interfaz, esto es, cuando el camino libre medio en la interfaz λ_s decrece.
- ★ MR es mayor para gránulos más pequeños si el campo magnético aplicado es suficiente para saturar los momentos magnéticos de todos ellos y se cumple que $p_s \gg p_b$, como es el caso de gránulos de Co en una matriz de Cu . Sin embargo, para un campo magnético fijo y una dada temperatura, si el tamaño de los gránulos continua disminuyendo estos no pueden ser saturados y así MR decrece con la reducción del tamaño de los mismos.
- ★ MR crece con la concentración de partículas. Sin embargo, este aumento en la composición lleva a alteraciones en la función distribución de tamaños $f(VC)$ y genera también efectos de interacción dipolar entre los gránulos, Ambos efectos modifican la magnitud de MR y la forma de la curva en función del campo aplicado.
- ★ A diferencia de la MRA la MRg que se observa en sólidos granulares es isotrópica.

2.3.3. Magnetorresistencia colosal (MRC)

La magnetorresistencia colosal (CMR), descubierta en 1993 por Von Helmholt [39] es la propiedad de algunos materiales, principalmente óxidos con estructura de perovskita basados en manganeso, que les permite cambiar considerablemente su resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético. Estos compuestos denominados genéricamente manganitas, presentan una gran diversidad de propiedades magnéticas y de transporte eléctrico debido a la fuerte interrelación entre sus grados de libertad de carga, de espín y estructurales. En los últimos tiempos, ha sido de especial interés la magnetorresistencia colosal. Las perovskitas de manganeso con valencia mixta tienen por fórmula general $A_{1-x}B_xMnO_3$, donde A es una tierra rara del grupo de los lantánidos (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , etc.) y B es generalmente un alcalino-térreo (como el Ca^{2+} , Sr^{2+} , etc.). La desigualdad de estas valencias provoca la coexistencia de iones Mn^{3+}/Mn^{4+} con el objeto de mantener la neutralidad de la carga. La interacción entre estas especies, llamada interacción de doble intercambio explica el comportamiento eléctrico y magnético de estos óxidos, al menos cualitativamente. Según esta teoría, los electrones móviles de los orbitales e_g del Mn^{3+} pueden saltar (*hopping*) a los estados libres en el Mn^{4+} , pero conservando su espín debido al fuerte acoplamiento de Hund con los electrones $t2g$; de esta manera, el salto electrónico se ve favorecido cuando los espines de iones contiguos están alineados paralelamente. Por lo tanto, para ciertos grados de dopaje típicos ($0,2 < x < 0,5$) la conducción eléctrica se encuentra asociada al ferromagnetismo [40]. Este hecho provoca la simultaneidad de las transiciones ferromagnética-paramagnética y metal-aislante ($T_C \approx T_{M-A}$) Sin embargo, esta teoría no es suficiente para predecir los elevados valores de magnetorresistencia que se obtienen experimentalmente en un entorno de la transición de fase. En los últimos años se han desarrollado propuestas más complejas, que toman como base el doble intercambio, pero que añaden nuevos elementos, básicamente una fuerte interacción espín-red. Esta interacción podría estar asociada a la distorsión Jahn-Teller [41] que sufre el octaedro $Mn^{3+}O_6$, y que se propaga a lo largo de toda la red gracias a los electrones itinerantes. Este efecto da lugar a una distorsión estructural. En la Figura 2.14 [42] se muestran para el compuesto $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ [42] los comportamientos de las dos variables acopladas $M(T)$ y $\rho(T)$ en función de la temperatura en las vecindades de la transformación de orden ferromagnético y la transición metal-aislante donde tiene lugar *MRC*.

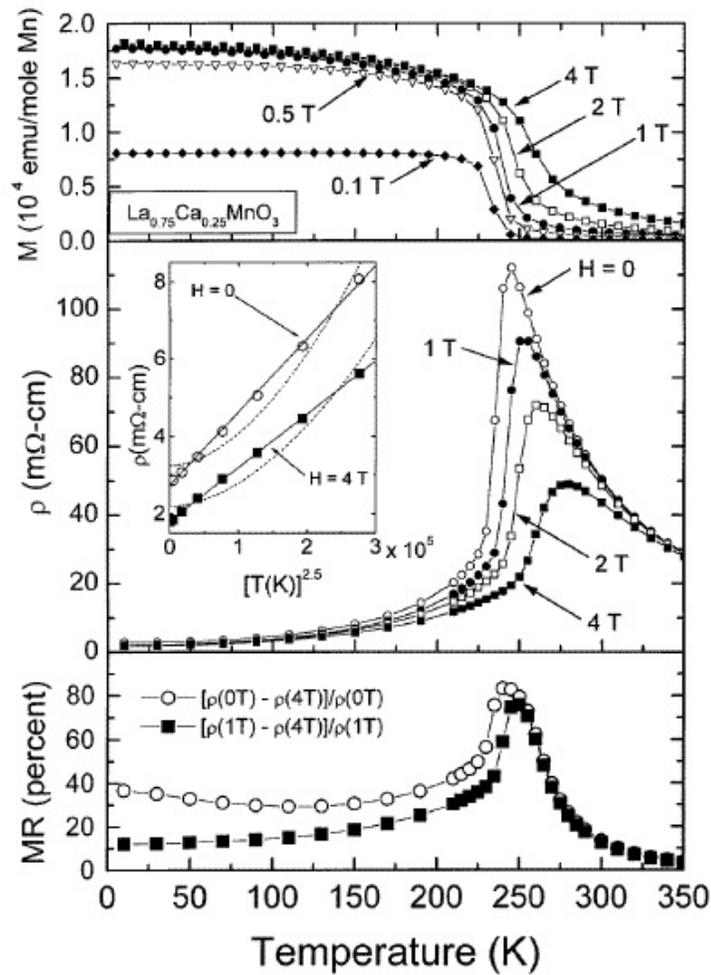


Figura 2.14: Magneto-transporte en $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. Panel superior: curvas $M(T)$ para diferentes valores de H aplicado constante. Se define para cada caso la temperatura de Curie. Panel central: resistividad en función de la temperatura para diferentes campos aplicados. Se define la temperatura de la transición metal-aislante. En el *inset* se muestra la zona de baja temperatura. Panel inferior: Magnetoresistencia para dos valores de campo (1 T y 4 T) como funciones de la temperatura [42].

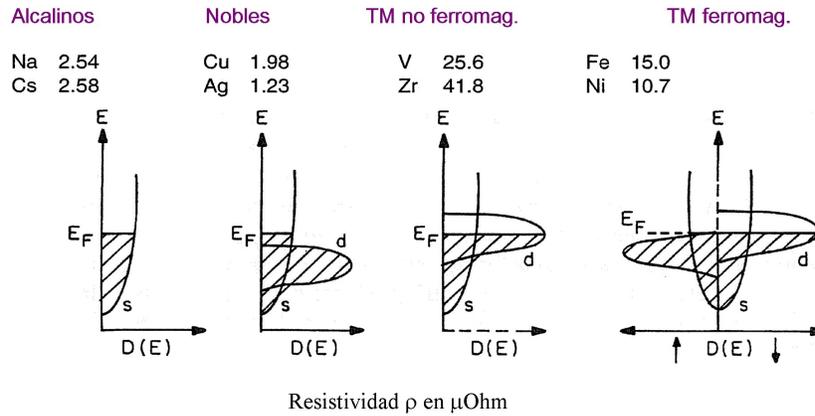


Figura 2.15: Esquema de las estructuras de bandas correspondientes a diferentes tipos de metal y valores característicos de la resistividad en $\mu\Omega$ a 300 K.

2.4. Resistencia en función de la temperatura

En la Figura 2.15 se esquematizan las estructuras de bandas correspondientes a diferentes tipos de metal, se dan ejemplos de los diferentes casos y se indican los valores característicos de la resistividad para cada uno de ellos a 300 K. En el modelo de Drude para electrones libres [31], la resistividad eléctrica se puede expresar como:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{n e^2 \tau}{m^*} \quad (2.25)$$

donde n es la concentración volumétrica de portadores de carga libres, τ es el tiempo de relajación, y m^* ($\propto \left(\frac{\delta^2 E(k)}{\partial k^2}\right)^{-1}$) es la masa efectiva de los portadores de carga, inversamente proporcional a la curvatura de la banda. La ecuación 2.25 sólo es aplicable a electrones s y no es válida cuando las bandas d interceptan la superficie de Fermi. No obstante esto, se puede utilizar para inferir el efecto de los estados d a la energía de Fermi, sobre la conductividad - Figura 2.15.

Estos efectos son:

1. La superposición de los estados s y d a la E_F da lugar a hibridizaciones por lo que el número de electrones libres (n) decrece y los electrones d se tornan ligeramente deslocalizados por lo que n crece. Luego, el efecto neto sobre la concentración de electrones libres es pequeño.
2. Cuando los estados s y d se hibridizan la densidad parabólica de estados s [$E_k \propto k^2$]

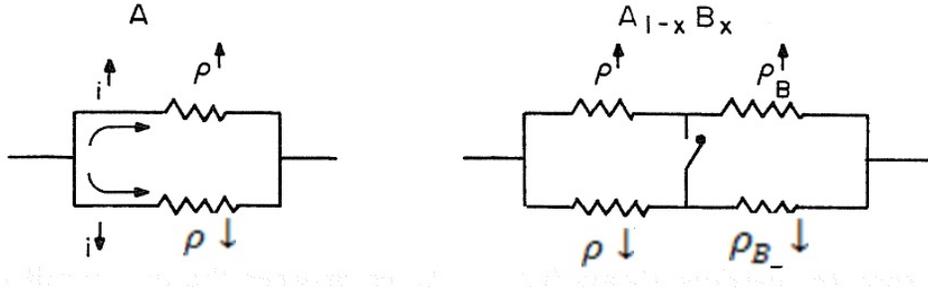


Figura 2.16: Circuitos equivalentes para el modelo de dos corrientes en metales de transición puros (izq.) y aleaciones diluidas de B en A. Ambas poblaciones de espín se dispersan independiente una de otra, esto es, son resistencias en paralelo. Cuando se adicionan los átomos B (impurezas o aleantes) los nuevos eventos de *scattering* en cada sub-banda contribuyen de manera independiente.

adquiere un aspecto más plano dando lugar a una masa efectiva m^* mayor. Esto reduce la movilidad $\mu = e \tau / m^*$ de los portadores en los metales de transición comparada con la de los electrones mas "libres".

- Lo más importante es, quizás, que la superposición de estados s y d cerca de EF permite que los electrones libres sean dispersados a estados d con la misma energía, siendo este *scattering* favorecido por la elevada densidad de estados d cerca del nivel de Fermi. Este *scattering* hacia estados más localizados decrece el tiempo de relajación reduciendo drásticamente la movilidad. Este *scattering* $s - d$ fue descrito por primera vez por Mott [1, 43, 44]; tanto este como otros efectos de dispersión se pueden expresar en términos de la magnitud del potencial de *scattering* que controla la relajación:

$$\tau^{-1} = |V_{scatt}| N(E_F),$$

donde $N(E_F)$ es la densidad de estados para la energía de Fermi. El incremento en el cociente τ / m^* cuando la banda d intercepta la superficie de Fermi resulta entonces en un gran aumento de la resistividad.

En otro orden de cosas, el grado de textura cristalina en un policristal y la densidad de impurezas pueden afectar en buena medida la resistividad.

Efecto de las impurezas o aleantes. Cuando una matriz de átomos A recibe impurezas o átomos aleantes B en una concentración x tal que resulta $A_{1-x} B_x$, los dos canales o corrientes

de espín opuesto permanecen independientes siempre que la probabilidad de *spin-flip* sea baja. El nuevo proceso de *scattering* asociado a los átomos $B(\rho_B)$ puede depender del espín y ocurrir en cada rama de espín independientemente, como se ilustra en la Figura 2.16. En este caso la resistividad tiene la forma:

$$\rho = \frac{\{(1-x)\rho^\uparrow + x\rho_B^\uparrow\} \{(1-x)\rho^\downarrow + x\rho_B^\downarrow\}}{(1-x)\rho^\uparrow + x\rho_B^\uparrow + (1-x)\rho^\downarrow + x\rho_B^\downarrow} \quad (2.26)$$

Si existe *spin-mixing* elevado ($T > T_C$ o bien *spin-flip* importante) el comportamiento se representa cerrando la llave en el circuito de la derecha en la Figura 2.16 y se tiene para la resistividad la expresión:

$$\rho = (1-x) \frac{\rho^\uparrow \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow} + x \frac{\rho_B^\downarrow \rho_B^\uparrow}{\rho_B^\downarrow + \rho_B^\uparrow} \quad (2.27)$$

En este caso los portadores siempre pueden elegir el canal de espín y tomar el camino de menor resistividad lo que la total toma un valor menor al correspondiente a dos corrientes independientes, sin *spin-mixing*. La resistividad de una aleación en estado ferromagnético en la que se aplica el modelo de dos corrientes es mayor que la correspondiente a la misma aleación en estado no-ferromagnético.

Dependencia de la temperatura.

Los metales ferromagnéticos presentan un comportamiento lineal de la resistividad por encima de la temperatura de Curie: $\rho(T) = \rho_0 + \alpha T$. En estos sistemas la resistividad puede presentar una anomalía en las vecindades de T_C , pasando de un marcado aumento cuando nos aproximamos a la temperatura crítica a un crecimiento lineal por encima de la temperatura de Curie. Cuando se extrapola esta recta a bajas temperaturas resulta un valor de resistividad residual $\rho(0)$ anómalamente alto indicando que esta no sigue ese comportamiento a baja temperatura. La resistividad elevada en el estado paramagnético se atribuye al *scattering* de electrones por el desorden en sistema de espines además de la dispersión por las vibraciones de la red (fonones). Este desorden de los espines crece cuando se reduce el orden magnético a largo

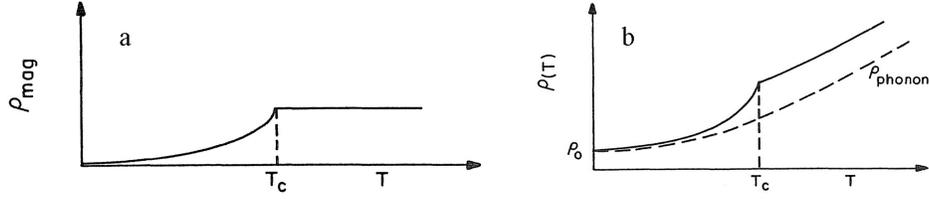


Figura 2.17: (a) *Scattering* asociado al orden de los espines en función de la temperatura. Esta magnitud varía como $[1 - m^2(T)]$. (b) Suma de la contribución residual, la de desorden de espín y la originada en *Scattering* con los fonones.

alcance, el que se pierde a temperaturas cercanas, inferiores y superiores, a T_C .

Fert y Campbell [45] encuentran que en el estado paramagnético, bien por encima de la temperatura de Curie, la resistividad resulta independiente de la temperatura, y está dada por:

$$\rho_{para} = \frac{k_F(m \mathcal{J}^2)}{4 \pi e^2 z \hbar^2} J (J + 1) \quad (2.28)$$

con k_F el vector de onda de Fermi, Z el numero atómico, e/m la relación *carga/masa* del portador y J la constante de intercambio apropiada. Por debajo de la temperatura de Curie se tiene que los momentos se alinean y la resistividad resulta:

$$\rho_{ferro} = \rho_{para} \frac{(J - |\langle J \rangle|) (J + 1 + |\langle J \rangle|)}{J (J + 1)} \approx \rho_{para} \left[1 - \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)^2 \right] \quad (2.29)$$

Considerando válida una extensión de la regla de Matthiessen [46] la resistividad total resulta de la suma directa de las distintas contribuciones:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{e-e} + \rho_{ph} + \rho_{mag} + \dots \quad (2.30)$$

las relaciones de Bloch-Grünisen [47]:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \text{constante} \\ \rho_{e-e} &= \alpha T^2 \\ \rho_{ph} &= a(T) \left(\frac{T}{\theta} \right)^5 \int_0^{T/\theta} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \end{aligned}$$

En estas expresiones ρ_0 es la resistividad residual ligada a los defectos atómicos de la muestra, ρ_{e-e} es la resistividad originadas interacciones electrón-electrón, ρ_{ph} el término asociado

a *scattering* por fonones y ρ_{mag} la contribución magnética, que puede tener diferentes formas dependiendo de T .

2.5. Efecto Kondo

La resistencia eléctrica de un material en función de la temperatura depende de la naturaleza del portador de carga que genera la corriente y de la estructura de bandas del mismo. Para los conductores iónicos y los semiconductores la resistencia disminuye cuando aumenta la temperatura y mientras que esta aumenta en los metales. Sin embargo, en algunas aleaciones metálicas diluidas de un material magnético en otro no magnético, se encuentra a bajas temperaturas un mínimo en la curva resistividad vs. temperatura. Es decir, la resistividad disminuye hasta un valor ρ_{mn} , a una temperatura T_{min} a partir de la cual empieza a aumentar nuevamente en la medida que la temperatura se acerca 0 K, como se muestra en la Figuras 2.18 y 2.19.

El efecto Kondo, descrito en 1964 por Jun Kondo [48] es un fenómeno de muchos cuerpos ampliamente conocido y estudiado en física de la materia condensada. Se desarrolla en materiales metálicos con impurezas magnéticas muy diluidas (de una a cientos de ppm) al disminuir la temperatura, lo que provoca una transición a un régimen de acoplamiento antiferromagnético fuerte entre las impurezas y el mar de electrones de conducción que las rodean. A pesar de la baja proporción de impurezas, esto tiene consecuencias sorprendentes en las propiedades de baja temperatura de la aleación, como por ejemplo una divergencia de la resistividad eléctrica al disminuir la temperatura por debajo de una temperatura crítica conocida como temperatura de Kondo T_K . No obstante ser uno de los fenómenos más estudiados a nivel teórico y experimental, existen todavía cuestiones fundamentales que explicar como la existencia y tamaño de la nube de Kondo (nube de polarización de espín de los electrones de conducción alrededor de una impureza magnética) o bien la posibilidad de controlar el acoplamiento magnético entre la impureza y los electrones de conducción. Para aleaciones con impurezas magnéticas diluidas la resistividad considerando el efecto Kondo [48] esta dada por:

$$\rho = \rho_0 + a T^2 + b T^{-5} + \rho_K \quad (2.31)$$

con a y b constantes, ρ_0 la resistividad residual, asociada a diversos procesos de *scattering* independientes de la temperatura; el segundo y tercer término corresponden a interacciones

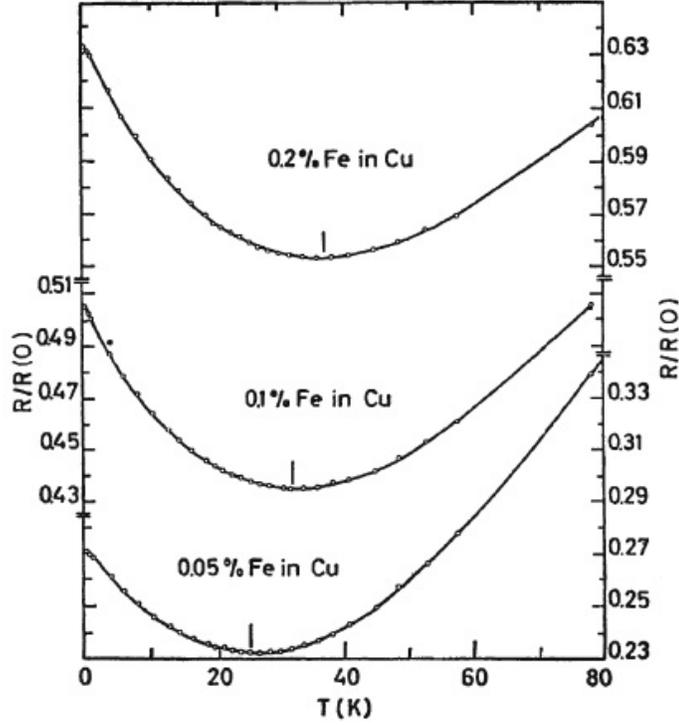


Figura 2.18: Resistividad de un cristal de cobre, con diferentes porcentajes de impurezas [51].

electrón-electrón y electrón-fonón, respectivamente y ρ_K es la resistencia Kondo en ausencia de campo magnético, dada por [48, 49];

$$\rho_K(T) = \rho_{K0} \left\{ 1 - \ln \left(\frac{T}{T_K} \right) \left[\ln^2 \left(\frac{T}{T_K} \right) + S_{eff} (S_{eff} + 1) \pi^2 \right] \right\} \quad (2.32)$$

Aquí ρ_{K0} es una constante que depende de la concentración atómica de impurezas magnéticas y S_{eff} es el momento magnético de espín efectivo de las unidades dispersoras [50].

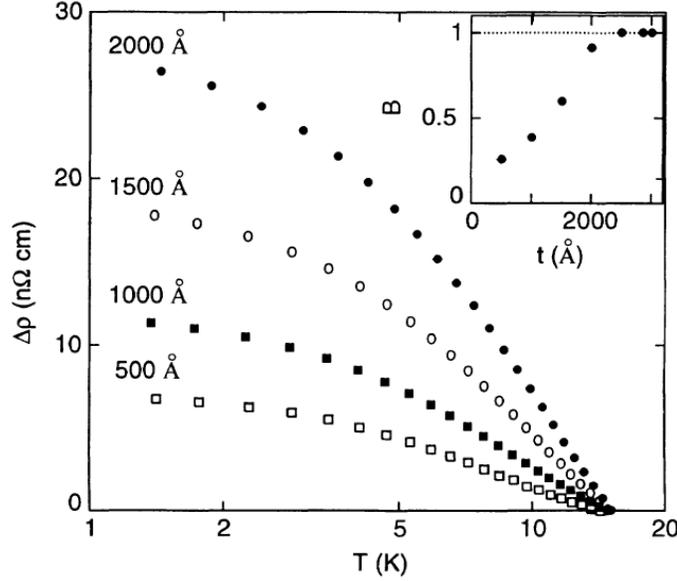


Figura 2.19: Contribución Kondo a la resistividad, ρ_K , en función de la temperatura en una lámina de Cu(Fe) en función de su espesor [53].

2.6. Precipitación de fases en aleaciones Cu-Co [54]

La Figura 2.20 muestra el diagrama de fases del sistema binario Cu-Co e ilustra la temperatura de transformación ferromagnética [55]. Si bien cuando se enfría ultra-rápidamente el líquido o se electrocristaliza esta aleación no se espera tener las fases, fracciones de volumen ni las composiciones indicadas en este diagrama de equilibrio, éste puede ser una guía.

Se puede observar que por debajo de 400 °C el Co es prácticamente insoluble en la matriz de Cu por lo que precipita por la nucleación y crecimiento de núcleos de Co controlado por la difusión de estos átomos en la matriz [52]. Durante las etapas iniciales de crecimiento de estas partículas la interfaz con la matriz es coherente, es decir existe continuidad de los planos cristalinos del Cu con los correspondientes al Co del precipitado. Esta interfaz coherente es de baja energía pero induce tensiones de acomodamiento (*misfit stress*). Cuando los precipitados incrementan su tamaño la interfaz se hace incoherente [57]. La Figura 2.21 muestra esquemáticamente estos tipos de interfaz.

En soluciones sólidas, las energías de las interfaces coherentes están en el rango entre 5 – 200 mJm^{-2} , las semicoherentes entre 200 – 800 mJm^{-2} y las incoherentes entre 800 – 2500 mJ m^{-2} . Para el caso de la aleación Cu-Co se tiene para la interfaz coherente entre el Cu y el Co, que

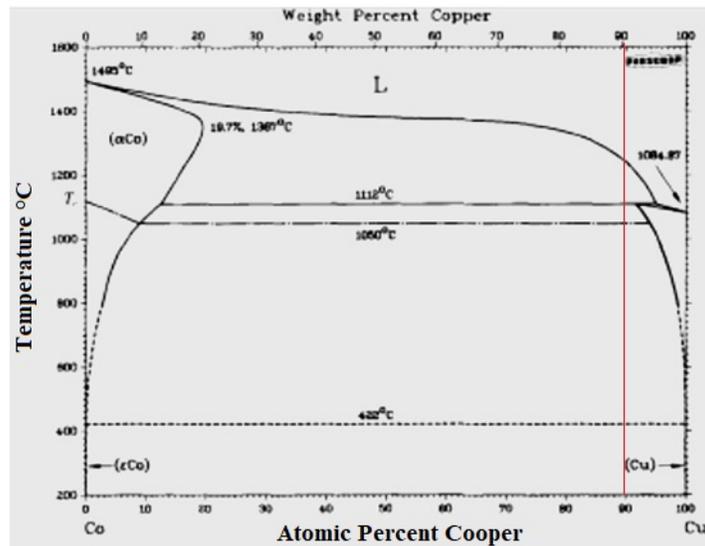


Figura 2.20: Diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Co. La línea vertical corresponde a la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ estudiada en este trabajo [56].

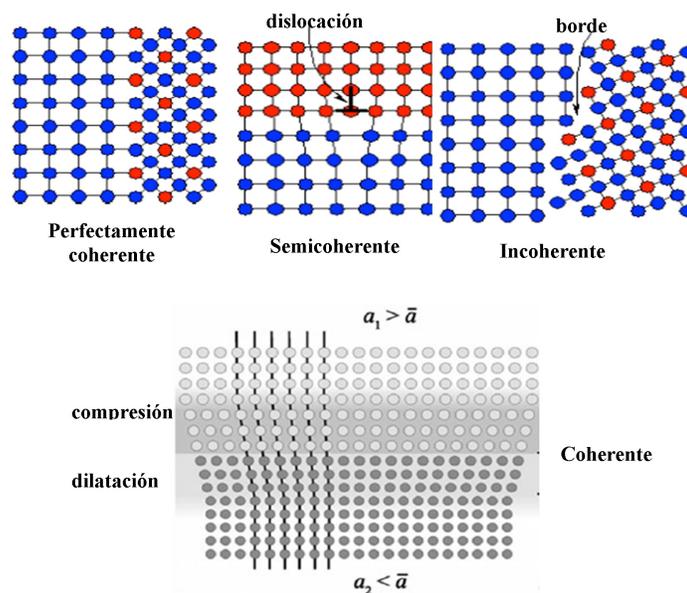


Figura 2.21: Diferentes tipos de interfaz. La interfaz coherente tiene asociados desplazamientos atómicos que originan un campo de tensiones en su vecindad

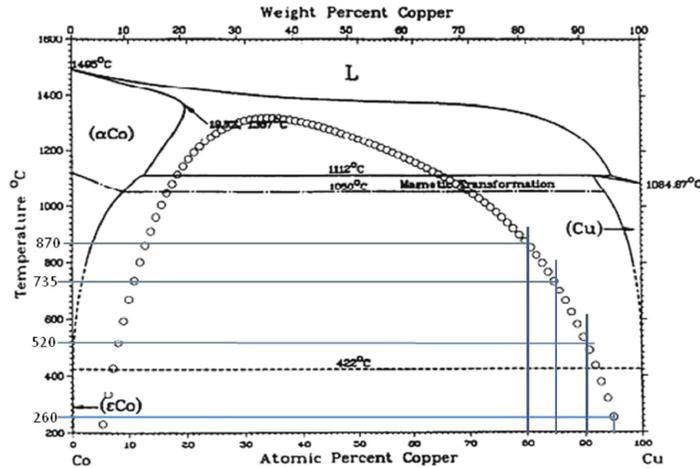


Figura 2.22: Diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Co donde se indica con círculos la línea correspondiente a la descomposición espinodal. Las líneas verticales a la derecha indican las composiciones más estudiadas en relación a la magnetorresistencia [61].

presentan un *misfit* del 1.8% , una energía de 200 mJm^{-2} [57].

2.7. La descomposición espinodal [58, 59, 60]

La descomposición espinodal es un proceso por el cual una aleación se descompone en fases de equilibrio. Ocurre cuando no existe una barrera termodinámica para la descomposición, por lo que procede sólo por difusión. Este proceso da lugar a una microestructura finamente dispersa con una longitud de onda característica. La evolución de la microestructura con descomposición espinodal induce cambios en propiedades de la aleación tales como la resistencia mecánica, dureza, magnetismo, tenacidad a la fractura y ductilidad. En la Figura 2.22 se ilustra el proceso de descomposición espinodal para el sistema.

La espinodal está definida en aquellos puntos donde la curvatura de la función energía libre de Gibbs es nula:

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_T = 0,$$

como se esquematiza en la Figura 2.23a. La condición para la estabilidad es que la curvatura de la función energía libre de Gibbs sea mayor o igual que cero; la región inestable está así definida por el *locus* de la espinodal (Figura 2.23b). Por encima de la región espinodal o cuando la curvatura de la energía libre es positiva la región bifásica se descompone por nucleación y crecimiento,

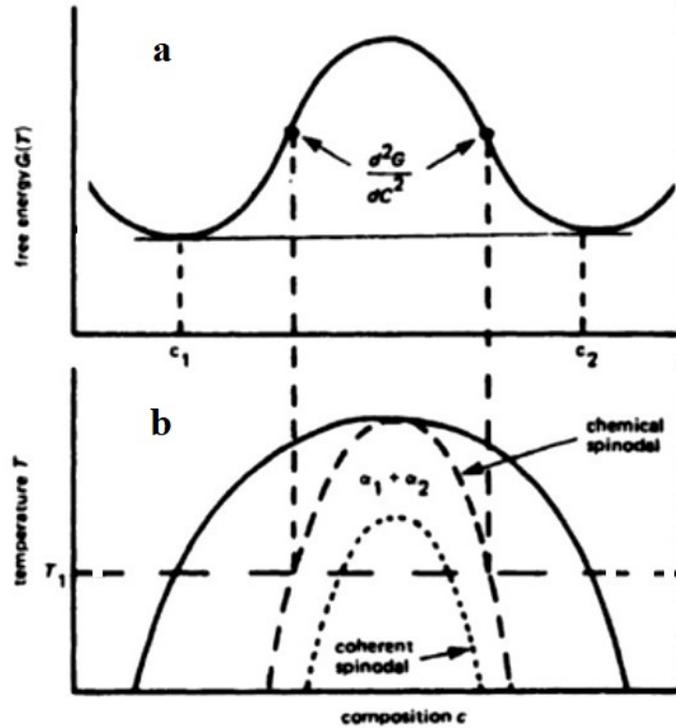


Figura 2.23: Variación de las espinodales química y coherente con la composición. La región dentro de la cual son estables dos fases se denomina *gap* de miscibilidad.

mientras que por debajo la región de dos fases se descompone por un proceso espinodal.

Durante la descomposición el gradiente de composición produce *uphill diffusion* (flujo en sentido del gradiente) si la composición está dentro espinodal, y *downhill diffusion* (flujo en sentido contrario al del gradiente) en los otros casos. En ambos procesos la fuerza impulsora para la difusión está dada por la diferencia de energía libre/potencial químico y no de la composición. El mecanismo de la descomposición espinodal fue primero propuesto por Hillert en su tesis de 1956 [62] para explicar el crecimiento espontáneo de una modulación en la composición en una aleación originalmente homogénea. El modelo predice la formación de varias longitudes de onda durante las primeras etapas de la descomposición.

Durante la descomposición espinodal, las dos fases se separan una de otra formando un perfil de composición senoidal. Esto tiene lugar en dos etapas: primero se forma una longitud de onda primaria y la composición diferente de las fases crece exponencialmente hasta alcanzar el límite impuesto por el *gap* de miscibilidad o bien se alcanza la zona donde las fases finales son estables. Si el envejecimiento isotérmico continúa la composición de las franjas permanece

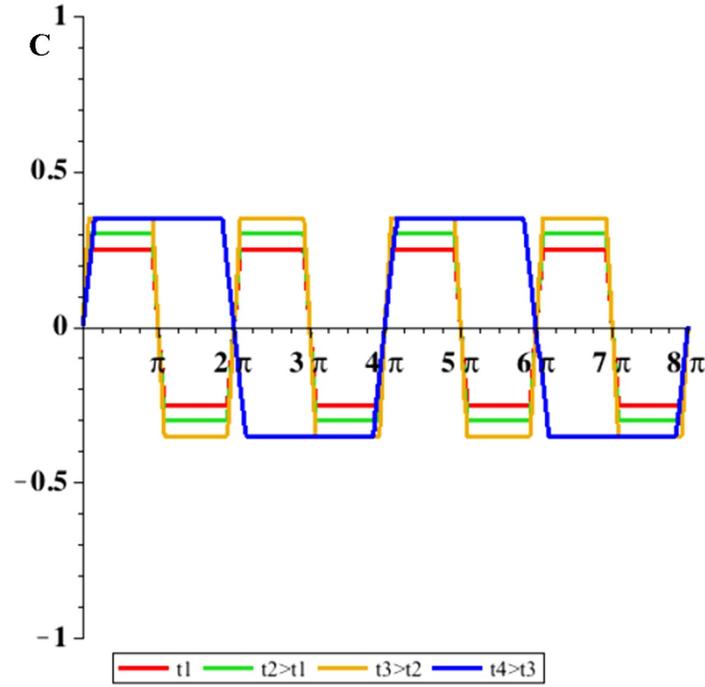


Figura 2.24: Progresión en el tiempo del perfil senoidal de composición durante la descomposición espinodal.

constante mientras que éstas aumentan su espesor resultando un perfil senoidal de composición con una longitud de onda de nanómetros o decenas de nanómetros. La Figura 2.24 ilustra este comportamiento. Cahn y Hilliard [58, 62] determinaron la ecuación que gobierna el proceso de separación de fases:

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 (c^3 - c - \gamma \nabla^2 c) \quad (2.33)$$

donde D es el coeficiente de difusión, c la concentración, y γ la energía superficial. La composición X para los estados iniciales se pueden describir con la expresión [63]:

$$X - X_S = A \cos(\beta X) \quad (2.34)$$

donde A es la amplitud de la onda fluctuante y $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el vector de ondas caracterizado por la longitud de onda λ . La longitud de onda crítica está dada por:

$$\lambda_C = \left(\frac{-8\pi^2 \kappa}{\frac{d^2G}{dX^2}} \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

κ una constante del material denominada coeficiente de gradiente de energía. Todas las longitudes de onda mayores a λ_C son inestables. Para un sistema unidimensional la solución a la ecuación 2.33 de Cahn-Hilliard, toma la forma:

$$c - \langle c \rangle = e^{R(\beta)t} \cos \beta x \quad (2.36)$$

con R un factor de amplificación [63].

Capítulo 3

Procedimientos Experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos seguidos para la producción de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y las distintas técnicas de solidificación empleadas como la de *twin roller melt spinning* y la de *suction casting*. Se enumeran las técnicas de caracterización de las microestructuras resultantes como la difracción de rayos X, las microscopías óptica, confocal, y electrónica en sus variantes de barrido (SEM) y en modo transmisión (TEM). Se describen los dispositivos instalados para la medición de la resistencia en función de la temperatura y el campo magnético aplicado, lo que permite calcular la magnetorresistencia en función del campo y la temperatura.

3.1. Preparación de muestras

La composición de la aleación precursora para la solidificación de cintas con *twin roller melt spinning* (Fusión con Doble Rodillo) y de cilindros con *suction casting* (colada por succión) se fija en porcentaje atómico: $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. Para preparar esta aleación se traduce esta composición atómica a valores relativos en peso $\text{Cu}_{0,90658} \text{Co}_{0,09342}$ y se estima la masa total de aleación a preparar. El proceso para medir las masas de las dos componentes de la aleación fue el siguiente: se cortaron pequeños trozos de Co (99.999) de un lingote principal y se midió la masa de varios fragmentos de tal forma que su valor estuviera alrededor de 0,5000 g. Conocida la masa del Co se calcula la masa requerida para el Cu. Estos procedimientos se detallan en el Apéndice A. Para el caso de la electrocristalización de la aleación la composición se controla con los parámetros del proceso y la composición de la solución, esto se detalla en el Capítulo 7.

Una vez obtenidos los valores de las masas de Cu y Co se procede obtener la aleación

$\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ en forma de lingotes para luego transformarlos en cintas y cilindros. La aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ se produce en un horno de arco con atmósfera controlada de argón y para eliminar el oxígeno residual se usa un lingote de circonio (Zr) como material absorbente (*getter*), Figura 3.1. Para la obtención de una aleación más homogénea, la fusión por arco de los lingotes de Cu-Co se realiza al menos cuatro veces.



Figura 3.1: a) Horno de Arco con atmósfera controlada para la elaboración de las aleaciones básicas a partir de componentes puros. b) Esquema de proceso de fundición de la muestra, c) Lingotes de Cu y Co antes de la fundición, d) Lingote de la aleación

3.2. Solidificación ultra-rápida de la aleación

3.2.1. *Twin roller melt spinning* (TRMS)

La técnica *twin roller melt spinning* se usa para solidificar aleaciones ultra-rápidamente [64]. La muestra inicialmente se introduce en un crisol que es abierto en la parte superior y tiene un pequeño orificio en la parte inferior, que se ubica en el centro del serpentín de un horno de inducción. En estas condiciones se hace vacío al sistema, como al de la Figura 3.2 y se deja en atmósfera inerte (He). Los rodillos, que tienen igual diámetro y ancho, están a temperatura constante gracias a que fluye agua como líquido refrigerante por su interior (Figura 3.3). Bajo estas condiciones se hacen girar con velocidades angulares opuestas pero de igual magnitud, como se ilustra en la Figura 3.3.

La magnitud de velocidad angular de rodillo se mantiene constante y conociendo el radio R

del rodillo se determina la velocidad tangencial de los mismos, que es una de las variables fundamentales del proceso. El lingote de aleación se calienta en un horno de inducción hasta que alcance una temperatura unos grados por encima de su punto de fusión. En este momento se aplica una diferencia de presión que impulsa al líquido a través del agujero del crisol hacia los rodillos, los cuales están a temperatura ambiente, Figura 3.5. De esta forma las muestras solidifican simétricamente en forma de cintas, en un rango relativamente amplio de velocidades [5 – 40] m/s. La simetría de la extracción de calor durante la solidificación es propia de este método de enfriamiento, siendo la microestructura resultante muy diferente a la que se obtiene con la técnica *melt spinning* convencional con un solo rodillo, usado por todos los otros autores para el sistema Cu-Co con magnetorresistencia gigante (GMR) [65].

Se prepararon tres tipos de muestras: cintas por la técnica de *Twin Roller Melt Spinning*, cilindros por fusión de arco y láminas por electrodeposición. Para cintas y cilindros se prepararon muestras con porcentaje atómico $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, y su equivalente en masa se hace mediante la ecuación A.13 del Apéndice A .



Conocidos los porcentajes en masa se calcula mediante la ecuación A.14 (Apéndice A) la cantidad de muestra a preparar en función del *Cu* o *Co*

$$m_{c_u} = \frac{q_{c_u}}{1 - q_{c_u}} m_{c_o}$$

donde m_{c_u} y $q_{c_u} = 0,90658$ son la masa y el porcentaje en masa de Cu respectivamente. El proceso para medir las masas de las dos componentes de la aleación fue el siguiente: se cortaron pequeños trozos de Co de un lingote principal y se midió la masa de varios fragmentos de tal forma que su valor estuviera alrededor de 0,5000 g. Conocida la masa del Co se calculó la masa requerida de Cu (V_n valor nominal o teórico), mediante la ecuación A.13. dado que el valor medido o experimentalmente (V_m) no es posible obtenerlo con precisión del 100 %. Se comparan estos dos valores mediante la ecuación A.15 del Apéndice A para obtener el error porcentual de la medición del Cu y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$.

$$E(\%) = \frac{|V_m - V_n|}{V_n} 100\%$$

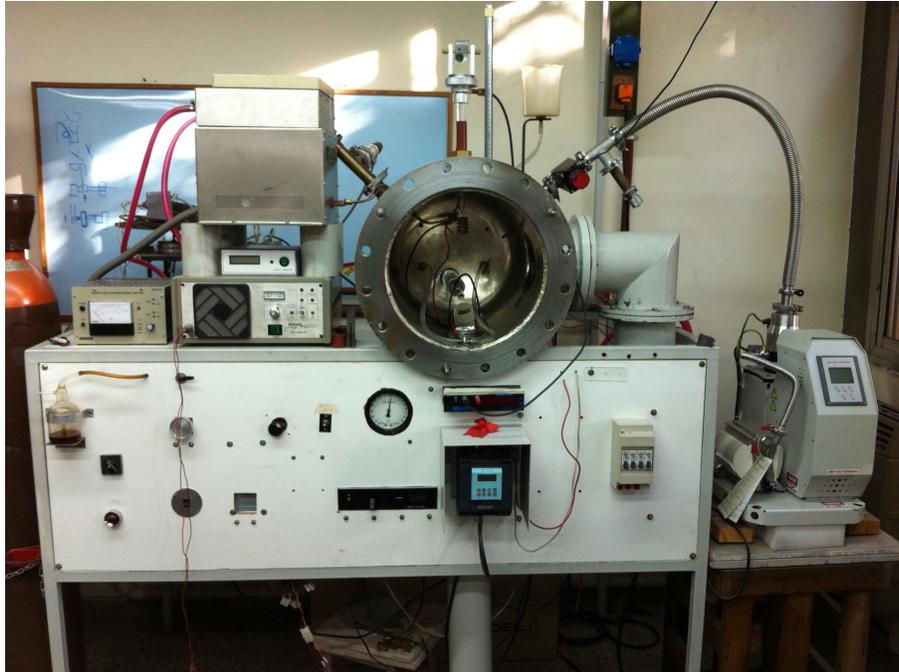


Figura 3.2: Instalación para realizar el proceso de *Melt Spinning*

3.2.2. Horno de arco con atmósfera controlada

Una vez obtenidos los valores en masa de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y Co se procede a obtener la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ en forma de lingotes para luego transformarlos en cintas y cilindros con la técnica twin roller melt spinning y horno de fusión de arco por succión respectivamente.

La aleación de las muestras $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ se lleva a cabo en un horno de arco con atmósfera controlada de argón y para eliminar el gas residual se usó circonio (Zr) como material absorbente ("getter"). Para la obtención de una aleación más homogénea, la fusión por arco sobre los lingotes de Cu y Co fue realizada cuatro veces.

3.2.3. Colada por succión (*Suction casting*)

Para obtener los cilindros se introduce el lingote de la aleación de partida en un sistema montable en el interior del horno de arco y se lo coloca sobre el extremo superior de un molde cilíndrico de cobre, Figura 3.6. El molde de cobre es refrigerado mediante el contacto directo con la base que lo sujeta, la cual posee en su interior un circuito de enfriamiento. El lingote se funde, en una atmósfera de argón para evitar oxidaciones, mediante el arco voltaico que se produce entre la punta de tungsteno y la base en la cual el molde se halla inserto. El material

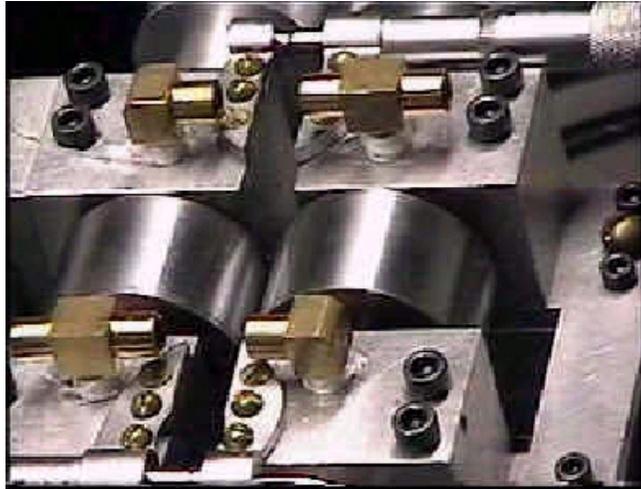


Figura 3.3: Rodillos del equipo para *twin roller melt spinning*

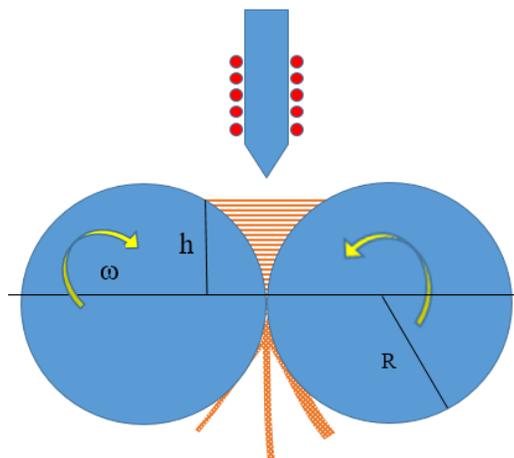


Figura 3.4: Colada de cintas con el sistema de doble rodillo.

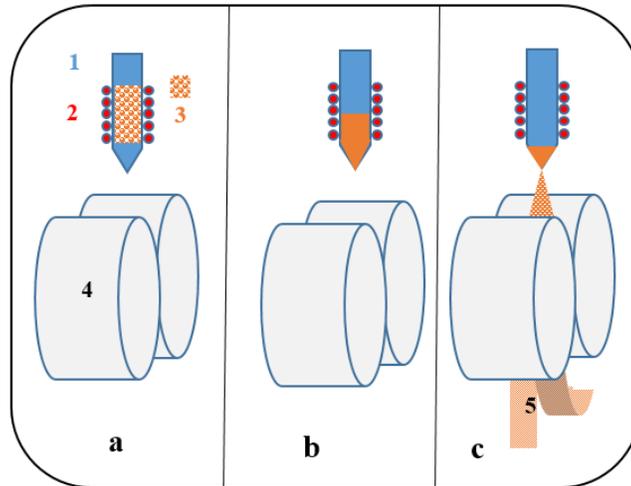


Figura 3.5: Proceso de solidificación *twin roller melt spinning*. a) Accesorios: 1 crisol; 2 serpentín-horno de inducción ; muestra en fase sólida 3; rodillos 4. b) muestra fase líquida, c) proceso de solidificación de cintas (5).

en estado líquido es luego succionado desde el extremo inferior del molde, que está conectado a un reservorio de vacío se activa mediante una electroválvula de control. El material succionado se enfría bruscamente al tomar contacto con las paredes interiores de la cavidad cilíndrica del molde de cobre. En este caso, la velocidad de enfriamiento está dada por el diámetro de la cavidad. Como resultado de este proceso el material fundido solidifica en forma de cilindros que son del orden de los mm de diámetro (determinado por el molde elegido) y de hasta 50 mm de longitud, valor que es similar para cada uno de los moldes. Se encuentra que los parámetros de mayor relevancia a controlar en el proceso de *suction casting* son: el diámetro del molde d_m , la diferencia de presión entre el interior del horno de arco ΔP y el reservorio de vacío y la temperatura del líquido refrigerante (agua) T_r de la base porta moldes. El diámetro del sustrato es el parámetro que tiene mayor incidencia en la tasa de enfriamiento y por ende en la microestructura de los cilindros procesados.

La metodología adoptada para obtener cilindros con distintas microestructuras consiste en variar el diámetro del molde mientras se mantienen los otros parámetros constantes. La temperatura de fusión de los lingotes tratados es la misma para todos, aun cuando el método para fundirlos no permite el control de la temperatura, por lo que en todos los casos el proceso de succión se lleva a cabo una vez lograda una gota homogénea de material en estado líquido. De esta manera podemos considerar que la temperatura de procesamiento también se mantiene semejante en

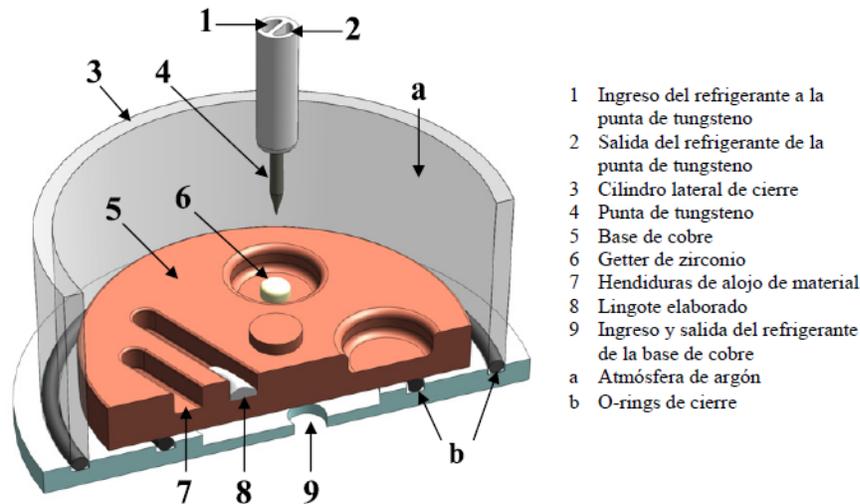


Figura 3.6: Representación esquemática del dispositivo de *suction casting* utilizado para la producción de cilindros. Esquema cedido gentilmente por el Lic. Jorge M. Levingston.

todas las coladas.

En todos los casos los valores de los parámetros fijos son: $\Delta P \approx 101312$ Pa y $T_r \approx 297$ K. Los diámetros del molde son 1 mm, 2 mm y 3 mm.

3.3. Caracterización de las microestructuras

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para la identificación de las fases presentes en las cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y en las láminas, los patrones se miden en un difractómetro Philips con Goniómetro PW3020 y Fuente PW3080 con radiación $\text{CuK}_\alpha = 1,5418$ Å perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales FAMAF-UNC. Los patrones de difracción de los cilindros fueron medidos en un difractómetro Panalytical modelo Empyrean también con radiación CuK_α y monocromador de grafito. Este equipo se encuentra en el Departamento de Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche (CAB).

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM: *Scanning Electron Microscope*) fueron obtenidas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática Astronomía y Física (FAMAF-UNC). Se agradece al Dr. Luis Fabietti y a la Dra. Julieta Riva por su colaboración en la obtención de las imágenes.

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM del inglés: *Transmission Electron Microscopy*) se basa en la detección de los electrones transmitidos que atraviesan una muestra muy delgada (≤ 200 nm) cuando ésta es bombardeada con un haz de electrones de alta energía, $\sim 80 - 200$ keV .

Esta técnica da información sobre la cristalografía de la muestra, sobre la organización de la materia en volumen permitiendo detectar por ejemplo la presencia de defectos de líneas (dislocaciones), precipitados, fallas de apilamiento hasta imágenes con resolución atómica. Un TEM es básicamente una fuente de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas que sirven para enfocarlos. Para la formación de imágenes, se utilizan los electrones que atraviesan la muestra. Si al formar la imagen se emplea el haz transmitido (que no ha sido difractado), las imágenes que se obtienen se denominan de campo claro (campo claro o *bright-field*, BF). Por otro lado, si se utilizan electrones difractados para construir la imagen, la fracción de muestra que se encuentra en condición de difracción aparecerá brillante sobre un fondo oscuro (campo oscuro o *dark-field*, DF). Es posible obtener el patrón de difracción de electrones en una zona de algunos pocos nm , y junto con la técnica de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM), extraer información de la estructura cristalina y los defectos en el material. Las micrografías TEM de las cintas y cilindros se obtuvieron con microscopio Philips CM 200 UT, operable a 200 kV y equipado con una facilidad de análisis químico EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) del Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche Argentina. Se les agradece a las Dras. Gabriela Pozo López y Adriana Condó por su participación en la obtención y análisis de imágenes.

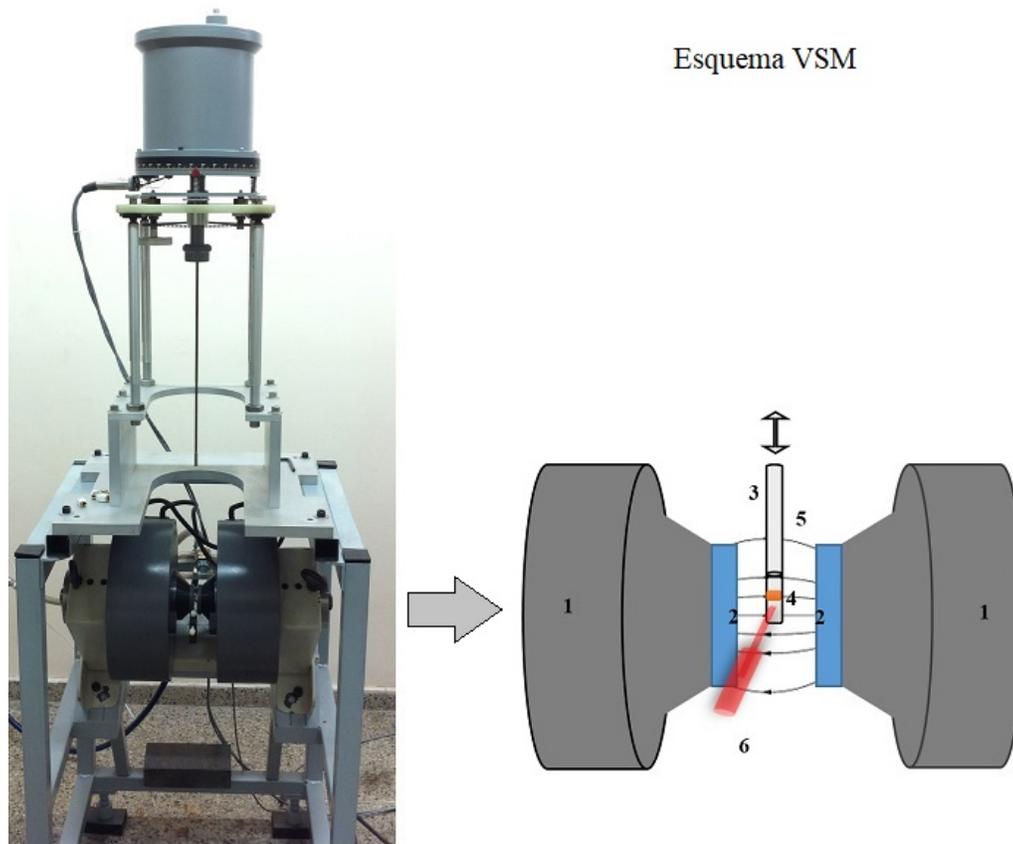


Figura 3.7: Magnetómetro de muestra vibrante (VSM):1 Bobinas polares; 2 Bobinas captoras; 3 Portamuestra; 4 Muestra ; 5 Líneas de campo y 6 Gaussímetro.

3.4. Magnetometría

3.4.1. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Un magnetómetro es un instrumento que se utiliza para medir el momento magnético de un cuerpo/sistema cuando se aplica sobre ellos un campo magnético externo. Un VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) está configurado de tal forma que puede medir la fuerza electromotriz (fem) inducida por la muestra, en dos bobinas detectoras, cuando esta es puesta a vibrar a una amplitud y frecuencia constante (f) en presencia de una inducción magnética estática y uniforme B_a , producida entre las piezas polares del magnetómetro; B_a es perpendicular a la dirección del movimiento sinusoidal de la muestra. La fem inducida, es proporcional a la variación temporal de flujo magnético a través de las bobinas captoras, $fem = -\frac{d\phi}{dt}$

Dado que hay una proporcionalidad entre la fem inducida en las bobinas captoras y la

componente del momento magnético de la muestra en la dirección del campo aplicado puede determinarse la magnetización de la muestra si se conoce su volumen o su masa. La inducción magnética aplicada por las piezas polares se mide directamente con un gaussímetro cuya punta sensora (punta Hall) se ubica cerca de la muestra. De esta forma se obtiene información de la magnetización de la muestra en función de un campo magnético externo aplicado. Un esquema del VSM se muestra en la Figura 3.7.

Las curvas de magnetización en función del campo magnético (M vs. H) a temperatura ambiente se obtuvieron mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), Lake Shore modelo 7300, con magnitud de campo máximo de 1,5 T, frecuencia de vibración $f = 80$ Hz y sensibilidad de 10×10^{-5} emu.

3.4.2. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

El magnetómetro SQUID, consiste de dos superconductores separados por finas capas aislantes, que forman dos uniones Josephson paralelas. El dispositivo se puede configurar como un magnetómetro para detectar campos magnéticos increíblemente pequeños. Un SQUID lleva supercorriente hasta cierto valor crítico, más allá del cual una resistencia finita aparece en la espiral. El valor de esta corriente crítica depende tanto del flujo externo como de la geometría. Se alimenta una espiral conteniendo dos uniones de Josephson con una corriente directa ligeramente mayor que la corriente crítica. Esto produce oscilaciones de alta frecuencia en la espiral debido al efecto ac-Josephson. Por lo tanto, la corriente excede periódicamente a la corriente crítica y aparece un voltaje que depende del flujo externo (momento magnético de la muestra). Ver esquema en la Figura 3.8.

Se realizan algunas mediciones en un magnetómetro SQUID, modelo MPMS XL5 de Quantum Design con campos magnéticos ± 5 Tesla (T), rango $\pm 5,0$ emu, tamaño máximo de muestra 9 nm y un rango de temperaturas 1,9 – 400 K. Dispone además de control continuo de temperatura, lo que permite una estabilidad térmica de $\pm 0,5\%$.

En ambos magnetómetros se miden muestras con forma de paralelepípedo por lo que el campo aplicado H se corrige por el campo desmagnetizante H_d producido por efectos magnetostáticos asociados a esta geometría, para obtener el campo interno H_i en la aproximación de campo medio:

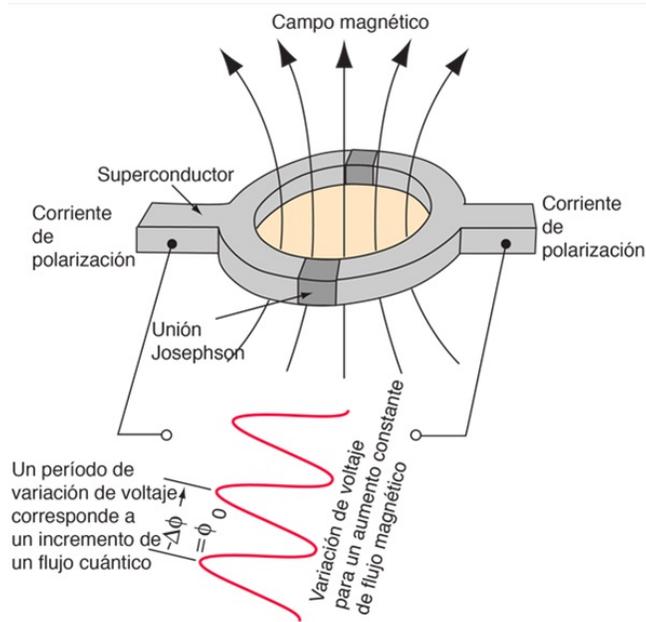


Figura 3.8: Esquema que ilustra el principio de funcionamiento de un magnetómetro SQUID.

$$\mu_0 H_i = \mu_0 H_a - N_d J \quad (3.1)$$

donde $0 < N_d < 1$ es el factor desmagnetizante y J es la polarización instantánea de la muestra (en unidades de T). El valor de N_d para un paralelepípedo $a \times b \times c$ (largo, ancho y espesor, respectivamente) se estima con el calculador on line ¹(magpar - Parallel Finite Element Micro-magnetics Package Copyright ©2002-2010 Werner Scholz) basado en el modelo de A. Aharoni [29].

3.5. Resistividad y magnetorresistencia

La configuración experimental para caracterizar las propiedades de transporte de las diferentes muestras tales como cintas, cilindros y láminas, fue el método de cuatro puntas con corriente continua aplicada. Para la obtención de los datos se utilizaron dos equipos:

1. Equipo MR de la UBA

En este equipo, las mediciones de resistencia eléctrica (R) y magnetorresistencia (MR) se llevaron a cabo en el rango de temperatura $[5, 300]K$, para MR se usó un campo máximo

¹<http://www.magpar.net/static/magpar/doc/html/demagcalc.html>



Figura 3.9: Sistema de medición de magnetorresistencia , equipo del grupo Ciencia de Materiales FAMAF-UNC

de 2 T. Con este equipo se hicieron las mediciones de las cintas en su estado *as cast* mostradas en el Capítulo 4.

2. Equipo de Magnetorresistencia del Grupo Ciencia de Materiales FAMAF-UNC

El Equipo de Medición de magnetorresistencia del grupo Ciencia de Materiales, que llamaremos MR-GCM, es un sistema acoplado que consta de las siguientes partes:

Criostato opera entre 9 K y 310 K.

Fuente de corriente.

Nanovoltímetro.

Bomba de Vacío.

VSM para generar el campo se usan las dos bobinas del Magnetómetro de muestra vibrante las cuales se separan 5 cm para alcanzar un campo máximo de 1 T en el punto equidistante de mismas, cuando se hace circular una corriente 57 A, suministrada por la fuente del magnetómetro.

En el equipo MR-GCM se aplica una corriente continua en dos pulsos consecutivos con direcciones opuestas, en la configuración de cuatro puntas, de modo que el resultado final de la medición es el promedio de dos señales que permite eliminar los potenciales de contacto o potenciales térmicos del campo electromagnético (EMFs) que se generan cuando se sueldan los cuatro hilos de cobre con pintura de plata a la muestra (contacto: Cu-Ag-Muestra). Los

potenciales de contacto varían con la temperatura, por lo tanto no es un error sistemático que una vez conocido pueda restarse terminada una medición. Para corregir esto se configura la fuente y el nanovoltímetro para aplicar dos corrientes (separadas menos de 1 centésima de segundo) de igual magnitud y de sentido contrario ($\pm I$).

Capítulo 4

Cintas

EN este capítulo se aborda la producción de aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ mediante la técnica de *twin roller melt spinning* (TRMS) descrita en la sección 3.2.1. Se caracterizan las microestructuras resultantes para diferentes velocidades angulares de los rodillos y se evidencia el carácter granular de la subestructura de precipitación, no hallándose indicios de descomposición espinodal ni la presencia de fases laminares precipitadas discontinuamente. Esta característica de la microestructura permite evaluar propiedades magnéticas y de transporte de carga/espín tales como la magnetoresistencia y la magnitud del efecto Kondo en sistemas puramente granulares, sin la presencia simultánea de formaciones ricas en Co con morfología laminar, del tipo multicapas.

4.1. Introducción

Como se mencionará en la sección 5.1, la solidificación rápida de esta aleación y un posterior tratamiento térmico pueden dar lugar a la formación de precipitados coherentes ricos en Co [66], propiciar un proceso de descomposición espinodal [59] y/o favorecer la precipitación discontinua de una fase laminar [67].

Dependiendo de la composición y del tratamiento térmico estas aleaciones solidificadas rápidamente muestran transporte de carga dependiente del espín electrónico, lo que se manifiesta en un efecto de scattering de tipo Kondo a bajas temperaturas [15] y magnetorresistencia gigante [6]. En este capítulo se describen las características microestructurales y las propiedades magnéticas y de transporte en muestras obtenidas en un único paso procesal: la solidificación

ultra-rápida por el método de *twin roller melt spinning* (TRMS) descrito en la sección 3.2.1.

4.2. Muestras

En todos los casos de estudio la composición de la aleación es $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y se realizan coladas a diferentes velocidades de rodillo entre 10 m/s y 30 m/s. La Tabla 4.1 resume las características morfológicas de las mismas.

Tabla 4.1: Velocidades tangenciales de los rodillos empleadas en la colada de las diferentes muestras en estudio. Las muestras son cintas planas de ancho w y espesor t .

Muestra	V10	V15	V20	V30
$V_{rodillo}[m/s]$	10	15	20	30
$w[mm]$	$1,45 \pm 0,05$	$1,75 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,07$	$1,65 \pm 0,05$
$t[\mu m]$	78 ± 4	65 ± 5	55 ± 9	40 ± 3

La macroestructura de las cintas resultantes depende principalmente de la tasa de enfriamiento, que aumenta cuando se solidifica a mayores velocidades tangenciales. En la Figura 4.1 se muestran las secciones transversales de dos cintas que revelan las estructuras de granos resultantes para diferentes velocidades aplicadas en el dispositivo de TRMS. Se puede observar que a bajas velocidades de enfriamiento (V10) predominan granos finos, columnares y se forman algunos granos equiaxiados en la zona central de la cinta o *flake*. Las cintas coladas a mayor velocidad, por el contrario, muestran una estructura de granos equiaxiados ($\sim 3 \mu m$) en todo el volumen, indicando que no hay gradientes térmicos importantes en el líquido. En las condiciones de solidificación ultra-rápida como la impuesta en los presentes casos, no se espera mucha segregación y las diferencias entre las posibles estructuras están ligadas a la difusión del Co. Al reducir la tasa de enfriamiento, los tiempos de difusión del Co en la matriz de Cu, en estado sólido, aumentan.

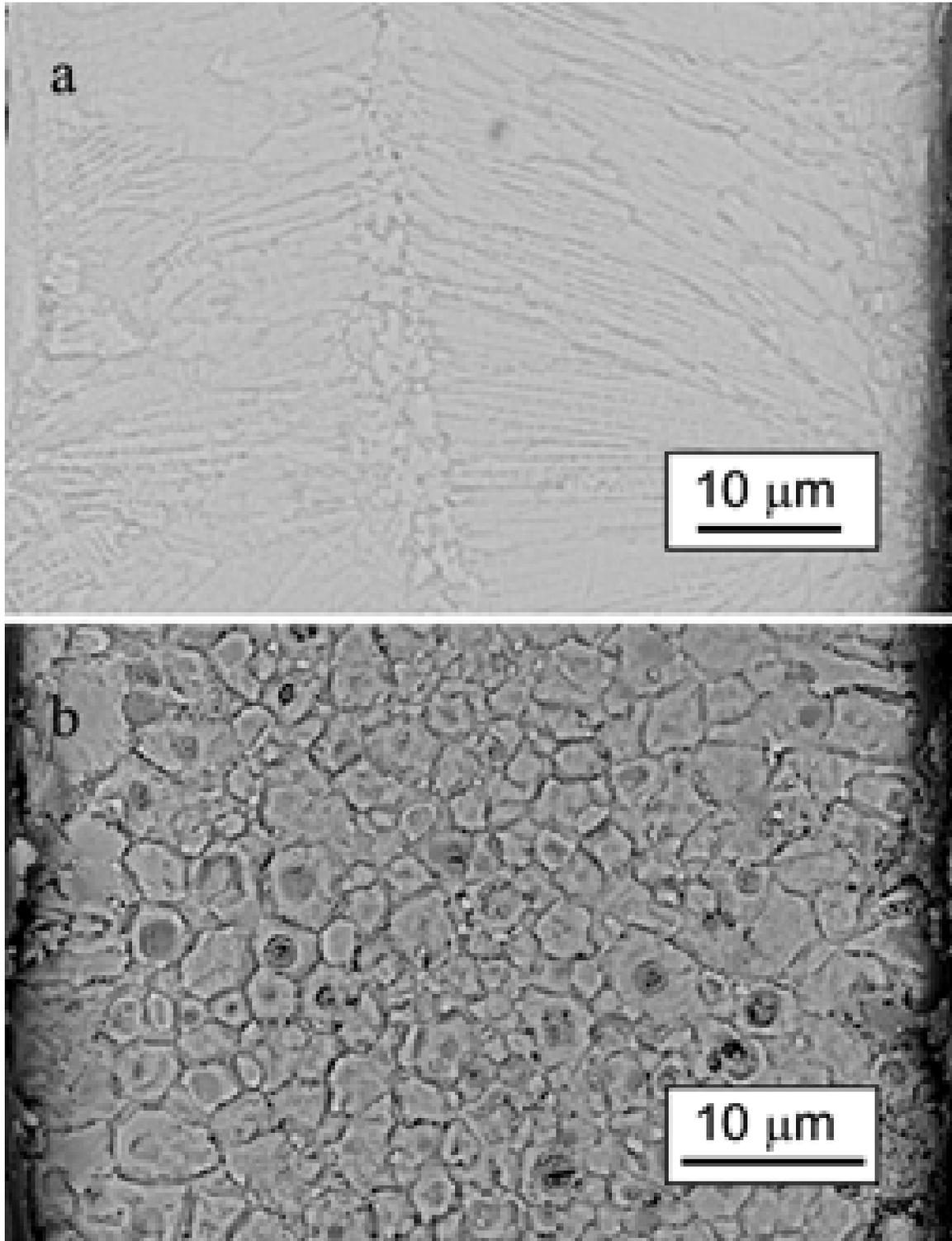


Figura 4.1: Micrografías SEM de una superficie transversal de (a) una cinta V10 ($t = 77 \mu\text{m}$) y (b) una cinta V20 ($t = 52 \mu\text{m}$) mostrando los efectos de las diferentes tasas de extracción de calor en el dispositivo TRMS.

4.3. Microestructuras

Las fases presentes en las cintas, sus tamaños medios y las respectivas texturas cristalográficas se estudian mediante difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas correspondientes a las muestras V10 a V30 se muestran en el rango completo en la Figura 4.2a, mientras que en la Figura 4.2b se muestran detalles de la curva en el rango de 2θ entre $35^\circ - 60^\circ$. Los diagramas indican que hay una fase mayoritaria de fcc Cu (*PDF#00 - 004 - 0836*; $a = 3,6150 \text{ \AA}$), una fase secundaria rica en Co (fase P) y una tercera fase minoritaria identificada como fcc CoO (*PDF#00 - 048 - 1719*; $a = 4,2612 \text{ \AA}$) indicada mediante flechas sobre la curva. Los picos marcados con “?” no han sido identificados. No se advierte la presencia de una fase de

Tabla 4.2: Parámetros de red, a temperatura ambiente, de las fases cúbicas detectadas en cintas enfriadas a diferentes velocidades, que se muestran en la Figura 4.2a. : Cu(Co) fase *fcc*, a_P : fase rica en Co, a_{CoO} : fase CoO *fcc*.

Muestra	V10	V15	V20	V30
$a[\text{\AA}]$	$3,6107 \pm 0,0005$	$3,6112 \pm 0,0005$	$3,6128 \pm 0,0005$	$3,6110 \pm 0,0005$
$a_P[\text{\AA}]$	$3,505 \pm 0,005$	$3,564 \pm 0,005$	$3,503 \pm 0,005$	$3,496 \pm 0,005$
$a_{CoO}[\text{\AA}]$	$4,265 \pm 0,005$	$4,261 \pm 0,005$	$4,267 \pm 0,005$	$4,264 \pm 0,005$

tipo espinodal. Los valores de los parámetros de red se listan en la Tabla 4.2. Estos valores son consistentes con un valor medio de la densidad de las cintas de $(8,83 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$, que es solo un 1,2% menor que la dada por la regla de las mezclas. Los detalles de la microestructura de las cintas, en particular los precipitados ricos en Co, su distribución de tamaños y la dispersión en la matriz, se investigaron con técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de *nano-probe* EDS. La fase solución sólida fcc Cu(Co) presenta granos de $(1 - 5) \mu\text{m}$, como se ilustra en la Figura 4.3a. Las microestructuras correspondientes a cada velocidad de enfriamiento son reproducibles en sus aspectos principales.

De acuerdo con los resultados de rayos x se observan, además de dislocaciones, regiones con una alta densidad de precipitados fcc ricos en Co y una densidad mucho menor de partículas de CoO de mayor tamaño en el interior de los granos (4.3b). Un examen más detenido de los

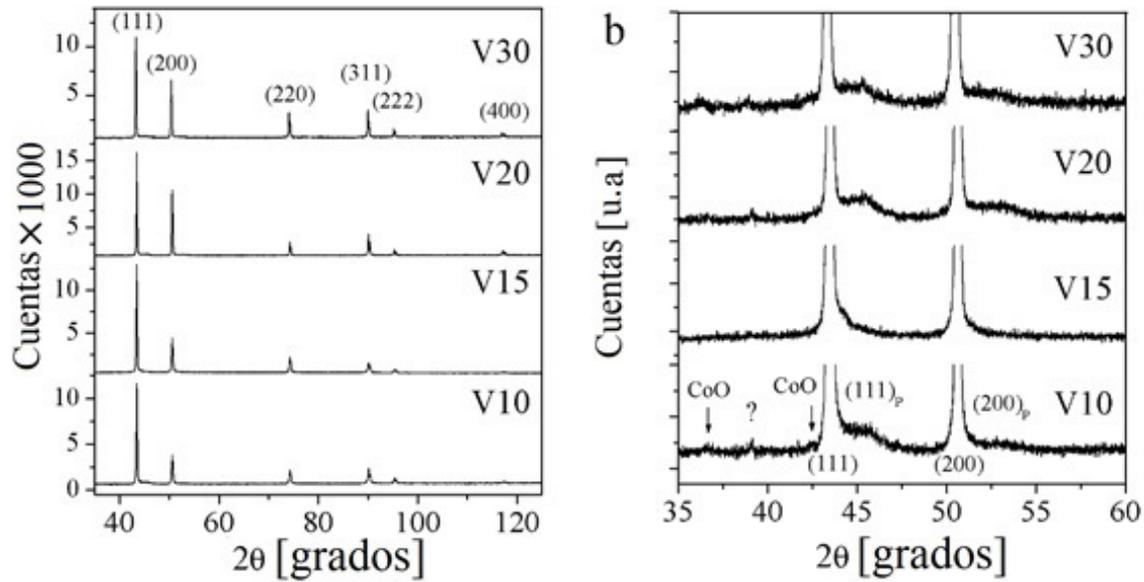


Figura 4.2: (a) Patrones de difracción correspondientes a cintas procesadas a diferentes velocidades tangenciales de los rodillos; (b) detalles de la curva mostrada en (a) en el rango entre 35° y 60° .

precipitados ricos en Co confirma que son coherentes con la matriz de Cu(Co), dado que presentan el típico contraste de difracción 'mariposa' [68] cuando se observan en la condición de dos ondas, debido a las tensiones generadas por el desajuste (*misfit*) entre la red de la matriz y la del precipitado.

En la Figura 4.4a se muestra la subestructura de precipitación correspondiente a las aleaciones V30. La presencia de pequeños precipitados coherentes se evidencia por los contrastes en forma de anillo que aparecen en condición de campo claro cuando el haz es paralelo a un eje de zona del cristal (BFZA) [69]. La distribución de tamaños de estos precipitados, obtenidos a partir del diámetro de los anillos en la imagen de campo claro, se muestra en la Figura 4.4b.

Las aleaciones enfriadas a menor velocidad presentan una nueva característica; en ellas la distribución espacial de los precipitados en mayor o menor medida es no-uniforme. La Figura 4.5 ilustra los resultados obtenidos para la aleación V20; en las micrografías Figura 4.5a y Figura 4.5b se observan regiones con una alta densidad de precipitados, de mayor tamaño que en V30, y también zonas libres de precipitados como la indicada en la Figura 4.5c. Estos elementos estructurales se muestran más evidentes en la Figura 4.6 para las muestras V15 y V10; algunos bordes de grano se encuentran visiblemente atacados por el agente de pulido, debido muy

probablemente a la fina capa de Co puro que se forma con frecuencia en el borde debido a la entalpía de mezcla positiva [59, 70]. Se observan en el interior de los granos zonas con una alta densidad de precipitados, formando colonias de precipitados coherentes ricos en Co. Estas zonas tienden a formarse en regiones donde los átomos de Co se segregan durante los primeros estados del proceso de enfriamiento. Se ha demostrado con técnicas de SANS [59] que en las aleaciones diluidas Cu-Co se producen importantes fluctuaciones espaciales de composición con anterioridad a la formación de los precipitados fcc coherentes ricos en Co. Las colonias que se observen en la Figura 4.6 están estrechamente ligadas a estas fluctuaciones composicionales.

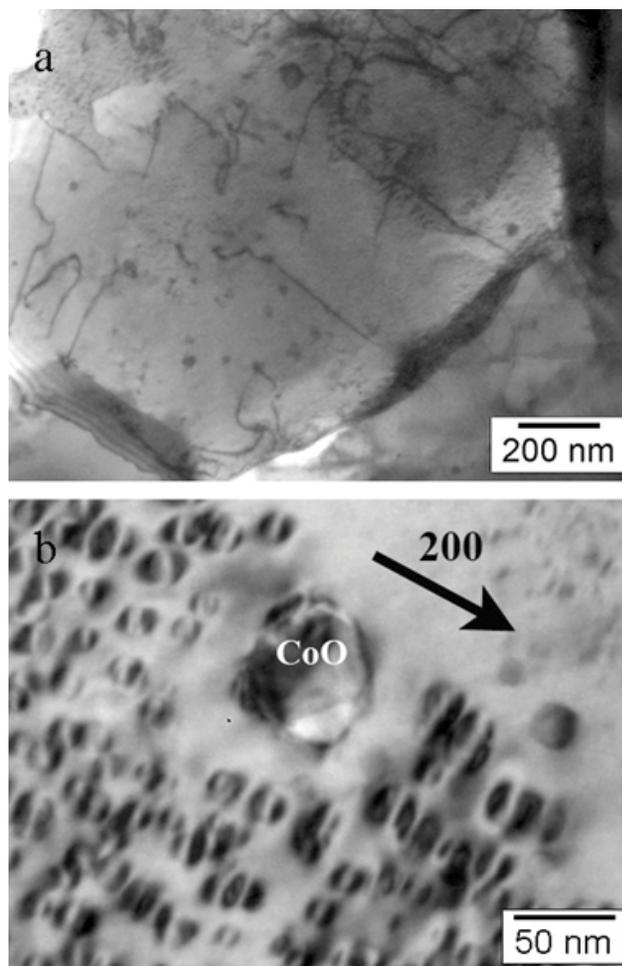


Figura 4.3: Imágenes TEM de campo claro (*bright field*, BF) tomadas en condición de dos ondas con $g = 200$, que muestran (a) dislocaciones en los granos *fcc* Cu(Co) de la matriz y (b) precipitados coherentes con contraste de difracción tipo mariposa, rodeando a un precipitado más grande de CoO . Estas imágenes corresponden a la muestra V15 pero ilustran aspectos generales de la microestructura de todas las muestras.

Entre las colonias se detectan también precipitados más pequeños, dando lugar a distribuciones de tamaños anchas e incluso bimodales, como lo ilustran la imagen y el histograma de la Figura 4.7. También los precipitados incoherentes de CoO se desarrollan en estas zonas entre las colonias. En la Figura 4.8a se muestra la subestructura de precipitación típica de una colonia de la aleación V10 y en la Figura 4.8b la distribución de tamaños correspondiente y la función log-normal que mejor la describe. A. Hutten and G. Thomas [71] reportan para los precipitados coherentes en una aleación $\text{Cu}_{65}\text{Co}_{35}$ una composición de 98 ± 2 at. % Co y 2 ± 2 at. % Cu, lo que justifica asumir en nuestro caso una polarización de saturación para estos precipitados de $J_{SCo} = 1,82 T$, igual a la correspondiente al Co puro de tamaño macroscópico. Los tamaños medios de estos precipitados d_P en cada aleación estudiada se listan en la Tabla 4.3. Considerando un valor de la constante de anisotropía magnética correspondiente al *fcc* Co a 300 K ($K_1 = 6,2 \times 10^4$)J/m³ [72] el tamaño limite superparamagnético resulta $d_{SPM} = (25K_B T)/(K_1)^{1/3} \cong 12$ nm. Este tamaño crítico está indicado por una línea de puntos vertical en los histogramas correspondientes a las diferentes muestras. A partir de este valor, se puede concluir que los precipitados en las muestras V30 y V20 son superparamagnéticos a 300 K, mientras que en las muestras V15 y V10 una gran proporción de ellos están bloqueados a temperatura ambiente y se comportan ferromagnéticamente. La densidad volumétrica de estos precipitados se estima seleccionando regiones de espesor constante (contraste de espesor uniforme) en todas las muestras y considerando un espesor cercano a 75 nm. Los valores resultantes para cada aleación son: 5×10^{16} cm⁻³ (colonias V10), 8×10^{16} cm⁻³ (colonias V15), 18×10^{16} cm⁻³ (V20) y 22×10^{16} cm⁻³ (V30).

Es evidente que los precipitados tienen una distribución bimodal en V15 (Figura 4.7) y una bastante ancha en V10 (Figura 4.8), mientras que las aleaciones enfriadas a mayor velocidad presentan distribuciones de tamaños más finas. Además, la fracción de volumen libre o con baja densidad de precipitados disminuye con la velocidad tangencial de los rodillos. Estas zonas son prácticamente indetectables en V30 pero alcanzan una fracción cercana a 0,7 en las muestras V10, indicando un mayor empaquetamiento de precipitados de Co de mayor tamaño. Finalmente, cabe destacar que los resultados de difracción de electrones son consistente con los de difracción de rayos x para los precipitados coherentes ricos en Co y los incoherentes de CoO. En la Figura 4.9a se muestran reflexiones de mayor orden obtenidas para encontrar reflexiones adicionales de los precipitados coherentes. Imágenes de las reflexiones 600 y 800, tomadas con una exposición

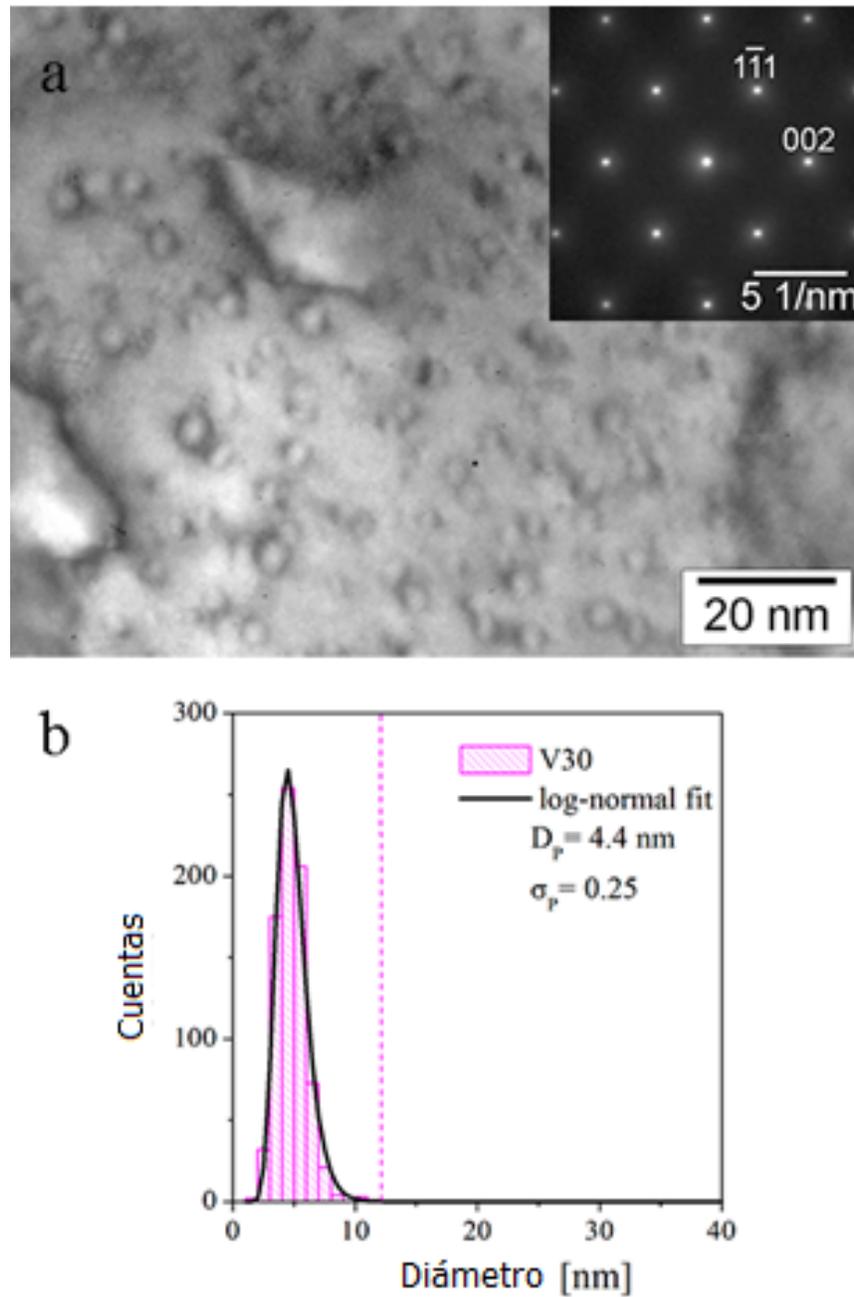


Figura 4.4: (a) Precipitados coherentes ricos en Co observables por el contraste tipo anillo obtenido en la imagen de campo claro en el eje de zona $[110]$ en la muestra V30. (b) Histograma de la distribución de tamaños; la línea continua corresponde al mejor ajuste de una distribución log-normal. La línea de puntos vertical indica el tamaño límite por debajo del cual los precipitados se comportan como un superparamagneto a temperatura ambiente

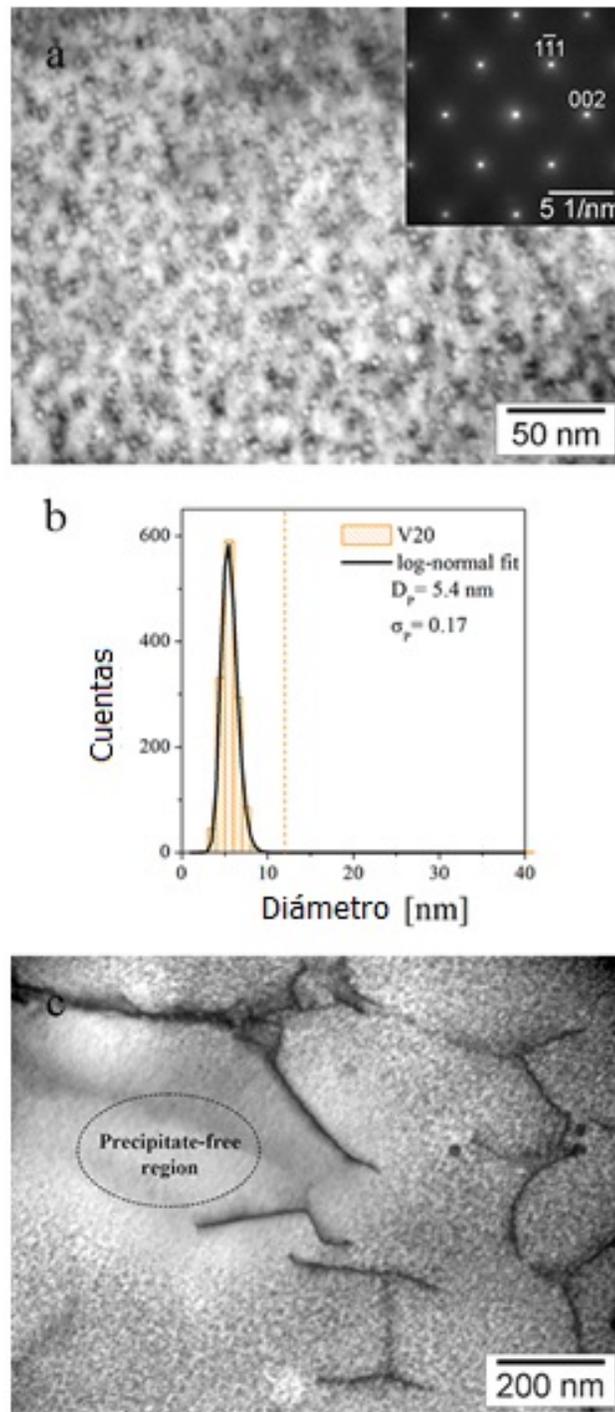


Figura 4.5: (a) Imagen TEM de una muestra V20 mostrando precipitados coherentes con un contraste de anillo bajo la condición BFZA (difracción en el inserto) (b) Histograma de tamaños de los precipitados ricos en Co ajustado por una función log-normal. (c) Zona libre de precipitados en la aleación V20.

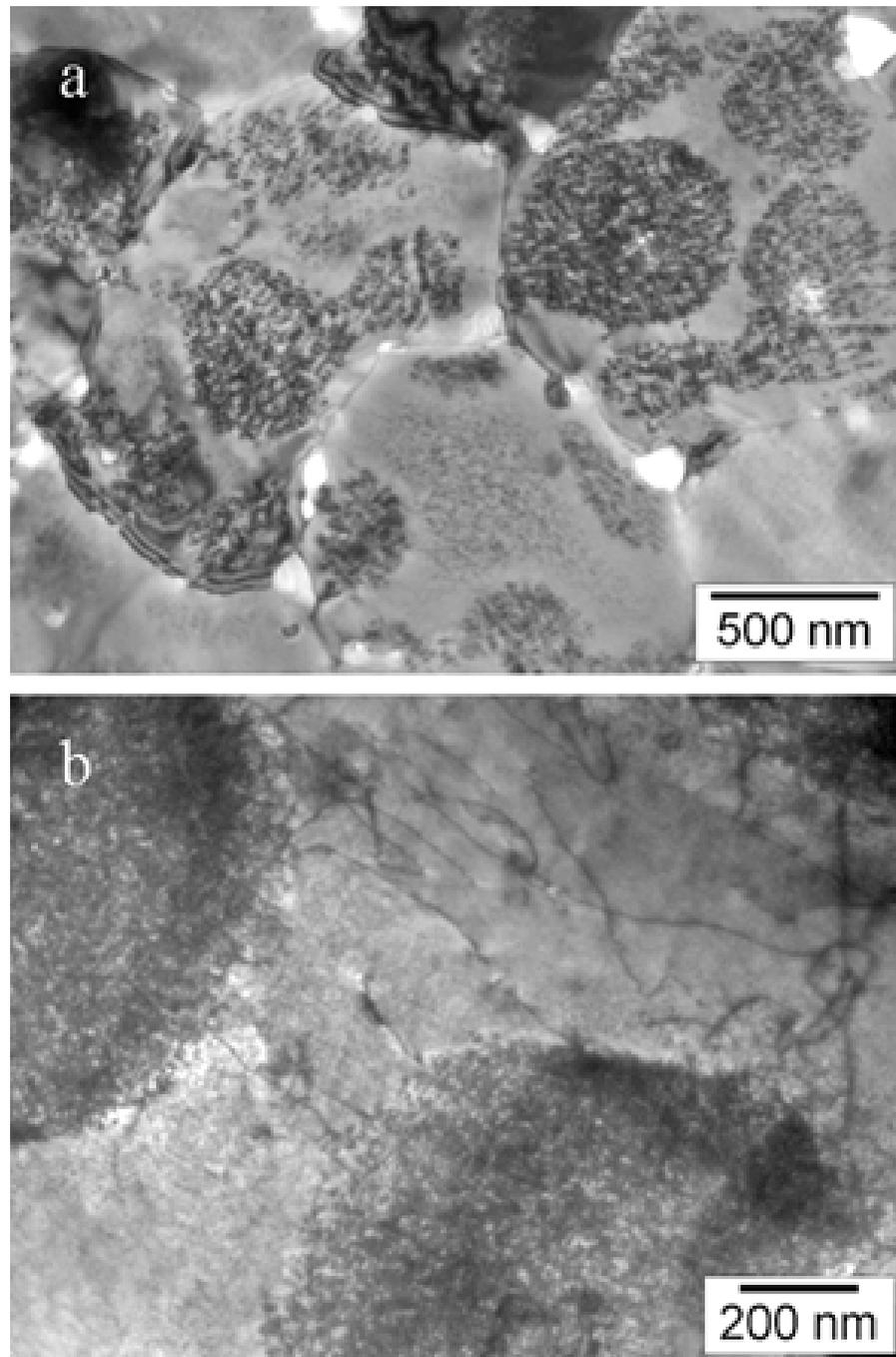


Figura 4.6: Imágenes TEM de campo claro de muestras (a) V15 y (b) V10 . Se observan zonas de alta densidad de precipitados coherentes formando colonias.

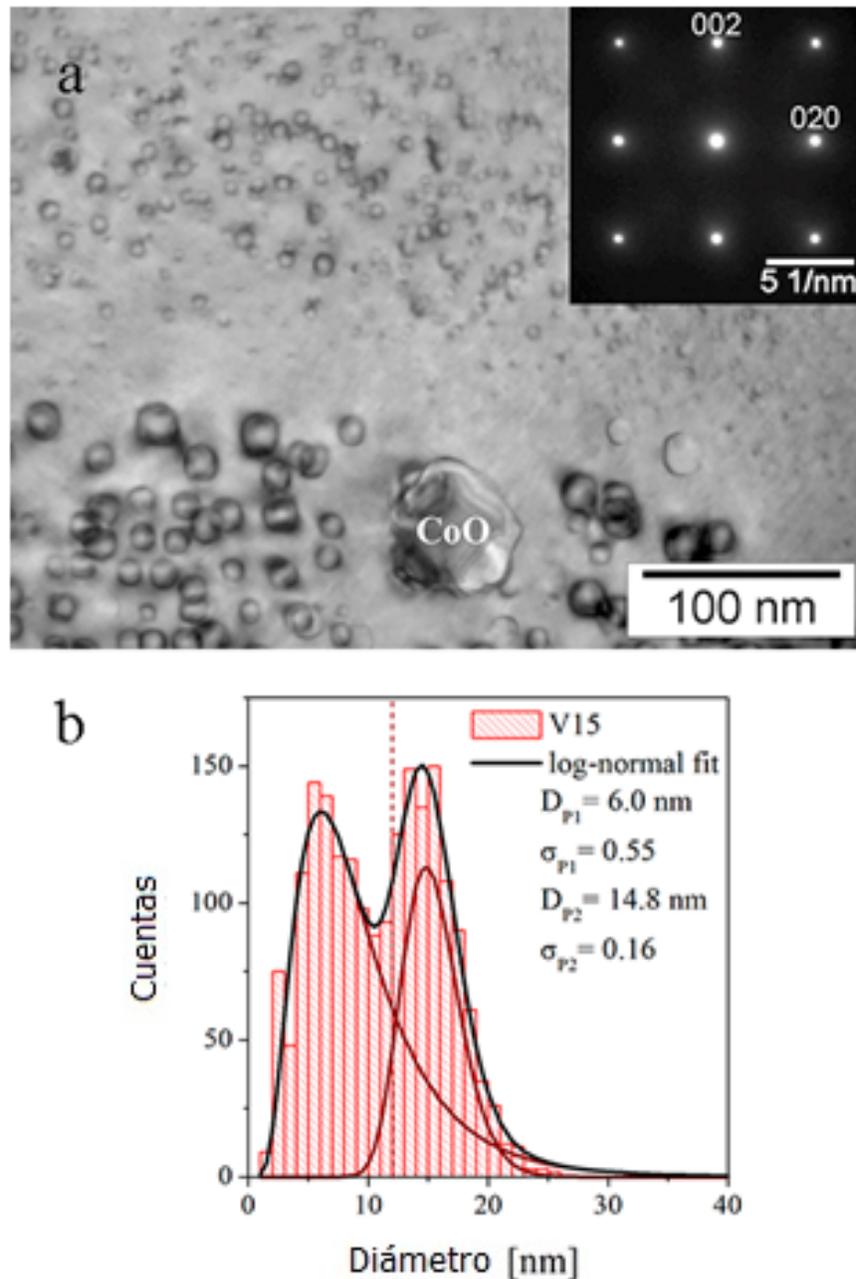


Figura 4.7: (a) Imagen TEM de campo claro de la muestra V15 mostrando los precipitados coherentes ricos en Co, con un contraste de anillo correspondiente a un eje de zona [100] (difracción en el inserto) y un precipitado CoO de mayor tamaño 60 nm. Se advierte una distribución no homogénea de precipitados. (b) Histograma bimodal de tamaños de los precipitados, ajustado por dos funciones log-normales.

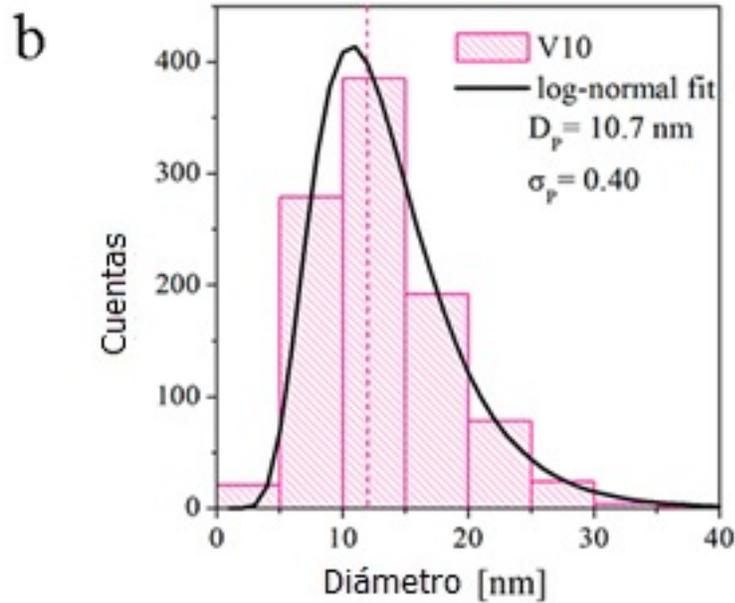
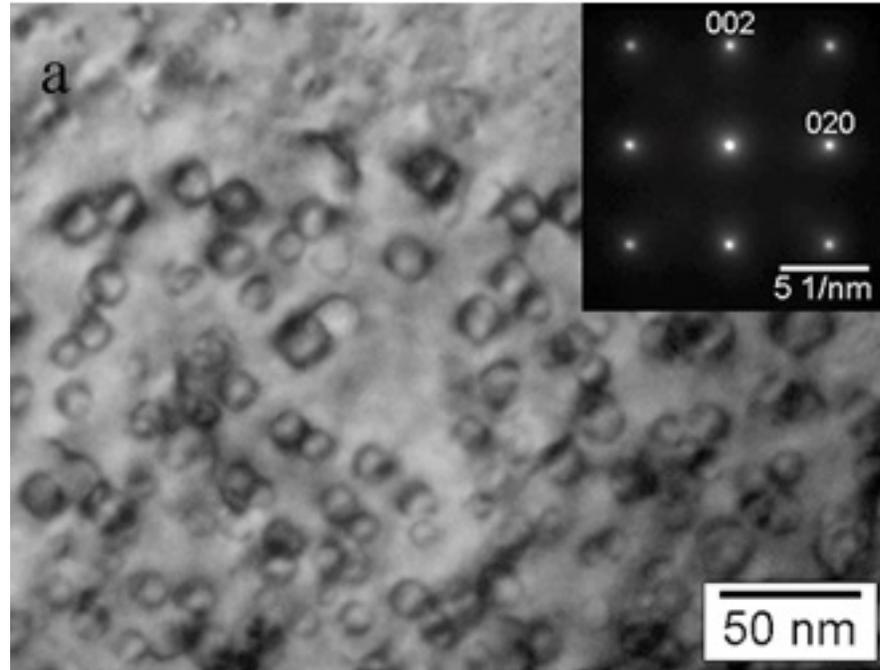


Figura 4.8: (a) Imagen TEM de campo claro de la muestra V10 mostrando los precipitados coherentes ricos en Co, con un contraste de anillo correspondiente a un eje de zona [100] (difracción en el inserto). (b) Histograma de tamaños de los precipitados en (a) ajustado por una función log-normal.

Tabla 4.3: Parámetros microestructurales y magnéticos correspondientes a las muestras investigadas. Se detallan valores del diámetro medio de los precipitados ricos en Co obtenido con TEM, d_{TEM} y a partir del lazo de histéresis d_{loop} , la polarización de saturación SPM $J_{S,SPM}$, el campo medio de interacciones $\mu_0 H^*$, la remanencia observada $J_{R,SPM}$ y el momento magnético efectivo μ , correspondiente a la contribución SPM a los lazos de histéresis mostrados en la Figura 4.10. Se incluyen también los valores de la remanencia reducida máxima m_R^{max} asociada a esta contribución SPM y el parámetro del campo de interacción $\mu_0 \widehat{H}_0$ definido en la ecuación 4.1 [17].

Muestras	V10	V15	V20	V30
$d_{TEM}[nm]$	12 ± 5	7 ± 3 y 15 ± 2	5 ± 1	4 ± 1
$d_{loop}[nm]$	20 ± 3	7 ± 1	6 ± 1	4 ± 1
$\mu_0 H^*[mT]$	11 ± 1	16 ± 2	34 ± 2	2 ± 1
$J_{S,SPM}[mT]$	85 ± 5	15 ± 2	70 ± 1	30 ± 1
$\mu[10^{-20} J/T]$	10 ± 1	28 ± 3	15 ± 1	6 ± 1
$J_{R,SPM}[mT]$	10 ± 1	4 ± 1	32 ± 1	$0,2 \pm 1$
m_R^{max}	0,89	0,249	0,453	0,007
$\mu_0 \widehat{H}_0[mT]$	13 ± 1	8 ± 1	38 ± 1	2 ± 1

larga, permiten detectar un spot extra asociado a estos precipitados coherentes. A partir de este patrón de difracción se calculan las relaciones entre las distancias inter-planares del precipitado y de la matriz obteniéndose los valores $a_p/a_{matriz} \sim 0,98$ (TEM) y $a_p/a_{matriz} \sim 0,97$ (XRD). La misma coincidencia se encuentra cuando se estiman estos cocientes para los precipitados de CoO y la matriz de Cu(Co) : $a_{CoO}/a_{matriz} \sim 1,17$ (TEM) y $a_{CoO}/a_{matriz} \sim 1,18$ (XRD). Estos últimos cocientes son indistinguibles del valor $a_{CoO}/a_{Cu} = 1,179$, que se obtiene usando los parámetros de red tabulados para las fases CoO y el Cu (PDF #00 – 048 – 1719 y 00 – 004 – 0836, respectivamente).

Todas las muestras fueron cuidadosamente estudiadas; no se encontró evidencia alguna, ni con TEM ni por XRD, de segregación tipo laminar, como la reportada por otros autores en muestras templadas y luego recocidas [67, 13], ni fases laminares crecidas discontinuamente.

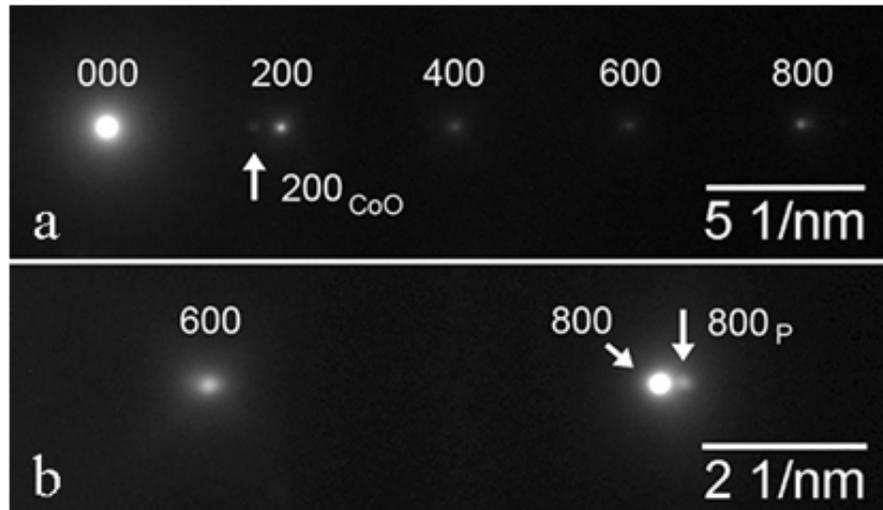


Figura 4.9: Patrón SAED de una fila sistemática 200 en la muestra V15. (a) Imagen tomada con exposición larga que muestra la reflexión extra 200 del CoO. (b) Imagen de los spots tenues de (a) tomada con exposición larga, mostrando el *spot* 800 correspondiente a los precipitados coherentes.

Luego, se puede concluir que en estas cintas obtenidas por *twin-roller melt spinning*, sólo los precipitados Co están presentes en el estado *as cast*, con tamaños y distribuciones espaciales similares a los observados en aleaciones con buenas propiedades de MR [6, 7].

4.4. Sumario microestructura

Los efectos de la tasa de enfriamiento sobre los principales aspectos de la microestructura observada en cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ producidas por TRMS son:

- Los precipitados coherentes ricos en Co son más grandes en cintas enfriadas a menor velocidad (~ 4 nm en V30 y ~ 13 nm en V10).
- Las distribuciones de tamaños de precipitados ricos en Co en cintas enfriadas a 20 m/s y 30 m/s son angostas mientras que en las enfriadas más lentamente resultan distribuciones anchas (10 m/s) y aun bimodales (15 m/s) de modo que una fracción significativa de partículas están bloqueadas y se comportan como unidades ferromagnéticas.
- A medida que la velocidad de enfriamiento decrece la distribución de precipitados se

hace más inhomogénea; cambia de una distribución densa y uniforme en V30 ($2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) a precipitados de mayor tamaño, condensados en colonias, con menor densidad ($0,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) en muestras V10 y V15. En el espacio entre colonias se encuentran precipitados más pequeños y también zonas libres de precipitados.

- Las aleaciones V20 (5 nm) tienen un tamaño de precipitados mayor que V30 (4 nm), mientras que las densidades volumétricas son muy parecidas. La distribución espacial de estos precipitados es menos uniforme en V20 que en V30. Estas dos características dan lugar a una interacción más fuerte entre las partículas en V20.
- Se detecta una pequeña fracción de volumen de CoO en las muestras según los difractogramas XRD y mediante observaciones en TEM. El óxido de Co es antiferromagnético, con una temperatura de Néel $T_N \sim 290 \text{ K}$; sin embargo no se observa caída alguna en la curva FC cerca de esta temperatura y tampoco se detecta un efecto de *exchange bias* en el lazo de histéresis, por lo que se confirma que la fracción de volumen del óxido es muy pequeña. Estas microestructuras son sistemas ideales para validar modelos existentes, que describen la polarización magnética en función del campo aplicado en ensambles de partículas superparamagnéticas interactuantes (*interacting superparamagnetic particles*) ISPM [17, 18, 73]. También son sistemas apropiados para estudiar el efecto de la distribución de tamaños sobre las propiedades de histéresis [11], observadas en estas aleaciones.

4.5. Propiedades magnéticas

Los lazos de histéresis medidos a temperatura ambiente en muestras enfriadas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.10. La muestra V30 exhibe un comportamiento prácticamente superparamagnético, mientras que las otras cintas presentan remanencia y una pequeña coercitividad que puede atribuirse a un superparamagneto con interacciones o bien a regiones ricas en Co en la solución Cu(Co) desarrolladas por la descomposición espinodal de la solución o bien por la precipitación discontinua de fases laminares. Se ha concluido anteriormente (sección 4.4) que estas estructuras laminares pueden ser excluidas de las cintas que se estudian en este trabajo por lo que sólo es posible explicar la desviación de la curva $J(H)$ de la curva de Langevin considerando interacciones y/o partículas más grandes bloqueadas a 300 K. Los

Tabla 4.4: Parámetros de histéresis correspondientes a los lazos mayores de la Figura 4.10. Se indican los valores del campo interno coercitivo $\mu_0 JH_{iC}$, definido para $J = 0$, la polarización remanente total J_R y la polarización de saturación total J_S

Muestra	V10	V15	V20	V30
$\mu_0 JH_{iC} [mT]$	34 ± 4	20 ± 4	31 ± 4	7 ± 4
$J_R [mT]$	54 ± 2	32 ± 4	23 ± 2	1 ± 2
$J_S [mT]$	109 ± 3	100 ± 3	72 ± 3	3 ± 3

valores de campo coercitivo definido como el campo para el cual la polarización magnética total se anula $\mu_0 H_i (J = 0)$, la polarizaciones remanente y de saturación totales, correspondientes a los lazos de la Figura 4.10 se listan en la Tabla 4.4. Los ciclos de las muestras V30 y V20 se pueden describir bien con una función de Langevin con un argumento modificado $\frac{\mu_0 H_{eff}}{k_B T}$, donde $\mu_0 H_{eff} = \mu_0 H_{app} \pm \mu_0 H^*$ es un campo efectivo dado por la superposición del campo aplicado y un campo medio, constante, $\mu_0 H^*$, que da cuenta de la interacción dipolar entre partículas no-monodispersas. Los lazos V15 y V10 por su parte, se describen considerando dos contribuciones: una de tipo superparamagnético, (como la ajustada a V20 y V30) y una componente ferromagnética, asociada a las partículas bloqueadas de la distribución (≥ 12 nm). Los valores de los parámetros correspondientes a la contribución tipo superparamagnética al lazo mayor se listan en Tabla 4.3.

4.5.1. Modelos de campo medio

En términos rigurosos, el ferromagnetismo involucra partículas no bloqueadas, no interactuantes con un único valor de momento magnético. Como en nuestro caso los precipitados coherentes son prácticamente de cobalto puro, la condición de momento uniforme se traduce en una de tamaño uniforme. En las muestras analizadas tanto la hipótesis de partículas monodispersas como la de ausencia de interacciones no se cumplen completamente. Las muestras V30 son las que más se aproximan a estas condiciones. En el caso de V20, aun cuando la distribución de tamaños es bastante fina, se observan precipitados de mayor tamaño y regiones con una mayor densidad por lo que se espera que la interacción dipolar sea más intensa, como lo prueban la

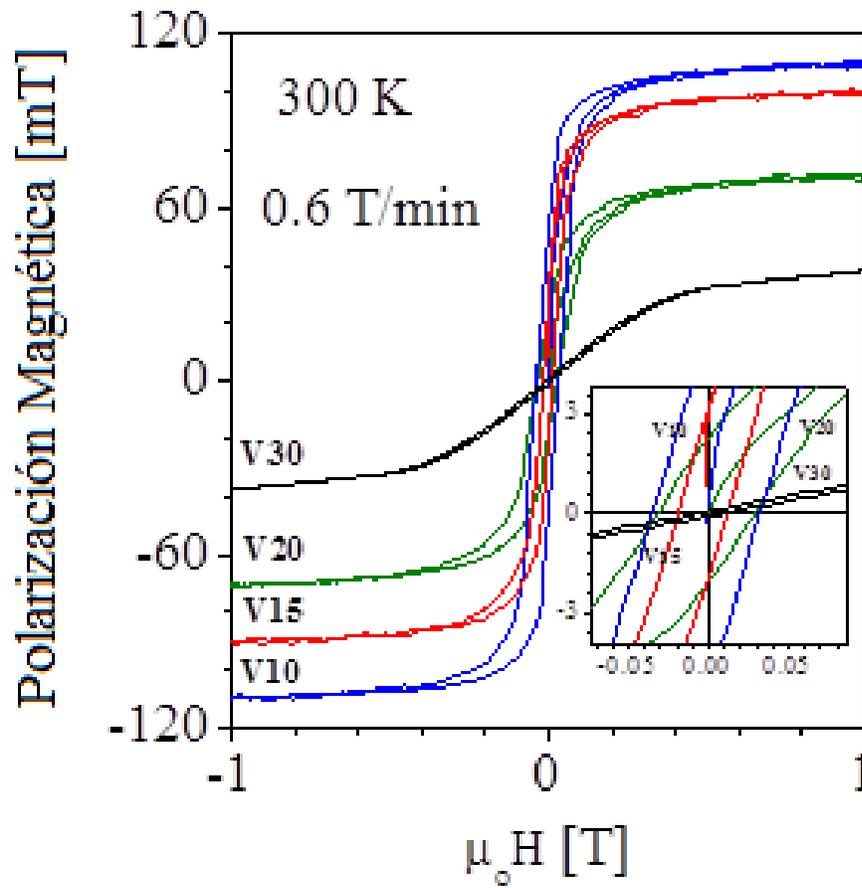


Figura 4.10: Polarización magnética vs. campo magnético aplicado a temperatura ambiente, correspondiente a muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

remanencia y la coercitividad observadas. Las distribuciones de tamaños en las muestras V15 y V10 son bastante anchas por lo que se espera que haya contribuciones superparamagnética con interacciones y una componente ferromagnética al lazo de histéresis. Allia et al. [17] explican la histéresis magnética en este tipo de sistema granular en términos de la interacción dipolar entre partículas metálicas magnéticas (los precipitados coherentes en nuestro caso) que de algún modo modifica la respuesta del sistema al campo aplicado. Estos autores describen el efecto de estas interacciones en un esquema de campo medio, introduciendo un término de “memoria” al argumento de la función de Langevin, que describe el comportamiento *anhisterético* de un conjunto de partículas superparamagnéticas no interactuantes y mono-dispersas. El valor *rms* del campo que resulta del efecto acumulado de las interacciones dipolares ($\mu_0 \widehat{H}_0$) está ligado en esta teoría a una magnitud medible: la remanencia reducida de un lazo mayor simétrico. Siguiendo lo propuesto en [17], este campo satisface la relación:

$$\frac{J_{R,SPM}}{J_{S,SPM}} = m_R^{max} = L\left(\frac{\mu \widehat{H}_0}{k_B T}\right) \cong \frac{1}{3} \frac{\mu \widehat{H}_0}{k_B T}, \quad (4.1)$$

donde $J_{R,SPM}$ y $J_{S,SPM}$ son, respectivamente, las polarizaciones de remanencia y saturación de la contribución superparamagnética modificada al lazo mayor, μ el valor medio del momento magnético de las unidades superparamagnéticas, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La magnitud de m_R^{max} el máximo de la función $\Delta_R(m)$ con

$$\Delta_R(H) = \frac{1}{2} \frac{J^+(H) - J^-(H)}{J_{S,SPM}} \quad (4.2)$$

y

$$m(H) = \frac{1}{2} \frac{J^+(H) + J^-(H)}{J_{S,SPM}} \quad (4.3)$$

con J^\pm la rama superior/inferior del lazo SPMI y $J_{S,SPM}$, la polarización de saturación superparamagnética. Se ha demostrado [17] que la semisuma relativa ($m(H)$), coincide exactamente con la curva de magnetización anhisterética relativa. Esta curva anhisterética provee información precisa sobre la polarización de un sistema de partículas en el que se ha suprimido la interacción entre partículas. Las curvas $\Delta_R(m)$ vs. m correspondientes a los sistemas estudiados se muestran en la Figura 4.11; como se espera para interacciones dipolares, la remanencia relativa aumenta con el tamaño medio de las partículas no bloqueadas. Los valores medidos de m_R^{max} de la Figura 4.11 se listan en la Tabla 4.3, junto a los valores resultantes para el campo de interacción máximo $\mu_0 \widehat{H}_0$ estimado usando la ecuación 4.1. Además de las interacciones entre

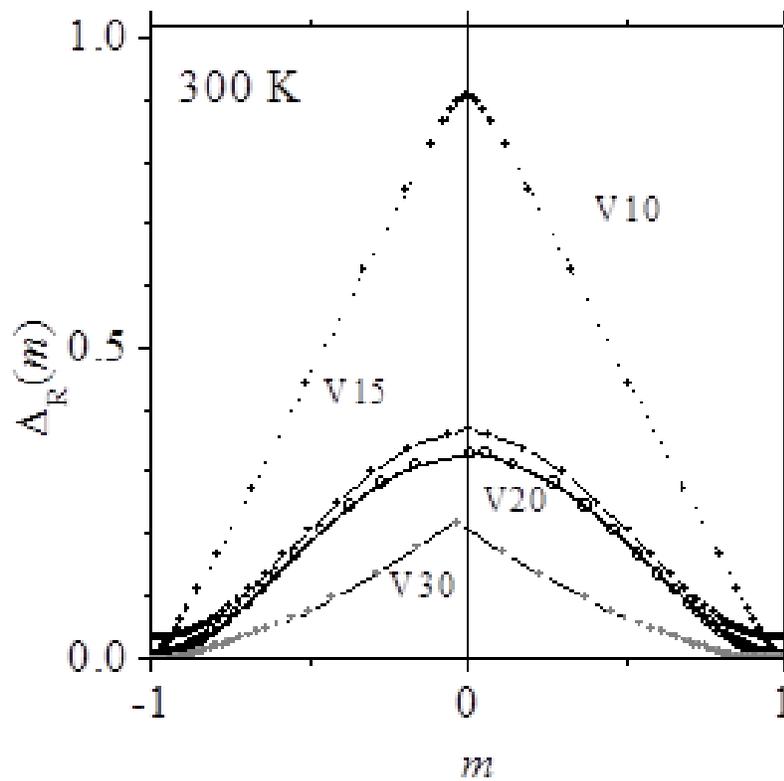


Figura 4.11: Curvas Δ_R vs. m correspondientes a las muestras estudiadas. El máximo m_R^{max} indica la remanencia relativa de la contribución SPMI a los lazos de histéresis mostrados en la Figura 4.10.

las partículas se encuentra que el comportamiento SPM ideal se ve afectado por una distribución espacial no homogénea de precipitados. Sánchez et al. [73] han descrito recientemente el efecto de estas distribuciones no uniformes sobre la curva anhisterética asumiendo un campo desmagnetizante medio $\mu_0 H_{mean} = -N_{eff} J$, con un factor desmagnetizante efectivo N_{eff} dependiente del factor desmatizante de la muestra. la forma de los *clusters* (colonias) y la distancia media entre partículas primeras vecinas y entre las colonias. Este factor efectivo esta dado por:

$$N_{eff} = \frac{\gamma_C^3 - 1}{\varphi_C} N_C + N_Z \quad (4.4)$$

donde $\gamma_C = \frac{\lambda_C}{d_C}$; con d_C y λ_C el diámetro medio de estas colonias y la distancia media entre ellas, y $\varphi_C = n_C \gamma_C^3 d_C^3$ con n_C el número de colonias por unidad de volumen. $N_C \cong \frac{1}{3}$ y N_Z son los factores desmagnetizantes de una colonia esférica (ver Figura 4.6) y de una cinta, respectivamente. Si se consideran valores de $\varphi_C \approx 1,6$ y $\varphi \approx 0,7$, la contribución del primer término a la ecuación 4.4 a N_{eff} es $0,72 \gg 0,017$ indicando que en nuestras muestras los efectos magnetostáticos originados en la forma de las muestras (cintas) son despreciables en comparación con los relacionados a la forma de las colonias y/o a la densidad de precipitados en su interior. Este modelo describe el comportamiento anhisterético de las muestras, aunque no las pequeñas coercitvidades observadas en las curvas SPML.

4.6. Propiedades de transporte de carga/espín

4.6.1. Magnetorresistencia

Como se comentara anteriormente en el Capítulo 2 Shufeng Zhang y Peter M. Levy [8] han descrito la conductividad en sistemas granulares basándose en consideraciones similares a las aplicadas en estructuras multicapas con corriente aplicada con geometría CPP. Estos autores consideran que la magnetorresistencia se origina principalmente en la dispersión (*scattering*) de los electrones, dependiente de su espín, por parte de las interfaces entre los gránulos (precipitados) y la matriz y en mucha menor medida del *scattering* dependiente del espín en el interior de los precipitados. Uno de los factores principales para explicar la MR medida experimentalmente es la distribución de tamaños de estos precipitados [11], porque cumple una función análoga al espesor de las láminas en las estructuras multicapa. Los restantes cinco parámetros del modelo

Zhang-Levi son el camino libre medio de los electrones en la matriz, λ_m , dentro de los precipitados λ_P y en la interfaz λ_S y los cocientes entre los potenciales dependientes e independientes para los gránulos (p_b) y para sus interfaces (p_s).

La Figura 4.12 ilustra en líneas generales la MR observada en las cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ procesadas por TRMS (*twin roller melt spinning*) confirmando que el valor absoluto de MR aumenta a medida que el tamaño medio de los precipitados decrece. Ferrari et al. [11] han demostrado que en sistemas de precipitados monodispersos, en los cuales las interacciones pueden ser ignoradas tanto ΔR como $\Delta R/R$ son proporcionales al cuadrado de la magnetización superparamagnética relativa $(J_{SPM}/J_{S,SPM})^2 = m(H)^2$. Además, encuentran que cuando $p_s > p_b$, como ocurre en Cu-Co, ambas magnitudes aumentan cuando el tamaño de los precipitados decrece. Para estos paramagnetos ideales, el gráfico de la magnetoresistencia normalizada $MR_n (= MR/MR_{sat})$ como función de la polarización anhisterética relativa $m(H)$ dada por la ecuación 4.3 es una parábola (Figura 4.13); se muestran también en esta figura los gráficos correspondientes a las curvas de la Figura 4.12. La gran desviación del comportamiento cuadrático observada no puede explicarse sólo por la existencia de una distribución de momentos magnéticos, por lo que deben considerarse también interacciones. De hecho, diferentes técnicas experimentales [16] han permitido observar marcadas correlaciones entre los momentos magnéticos de los precipitados y aun confirmar la presencia de interacciones fuertes entre ellos. La magnitud de las interacciones no sólo depende de la distribución espacial de los precipitados (distancias íter-precipitados más cortas incrementan la magnitud de las interacciones magnéticas) sino también de la fracción de volumen de partículas bloqueadas, como lo demuestran los resultados de N. Wiser [74]. Luego la pequeña coercitividad que muestran a menudo las curvas de polarización de sistemas granulares pueden atribuirse a la distribución de momentos de los precipitados, a la fracción de ellos que se encuentran bloqueados y/o a fuertes interacciones entre dichos momentos.

4.6.2. Resistencia en función de la temperatura

La resistencia de las cintas de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ muestra un comportamiento metálico. Además de un efecto de magnetorresistencia importante, estas aleaciones producidas por enfriamiento ultra rápido pueden presentar un mínimo en la resistividad a bajas temperaturas (alrededor de 30 K)[14, 15, 75]. Se encuentra que este mínimo tiende a desaparecer cuando se aplica un campo

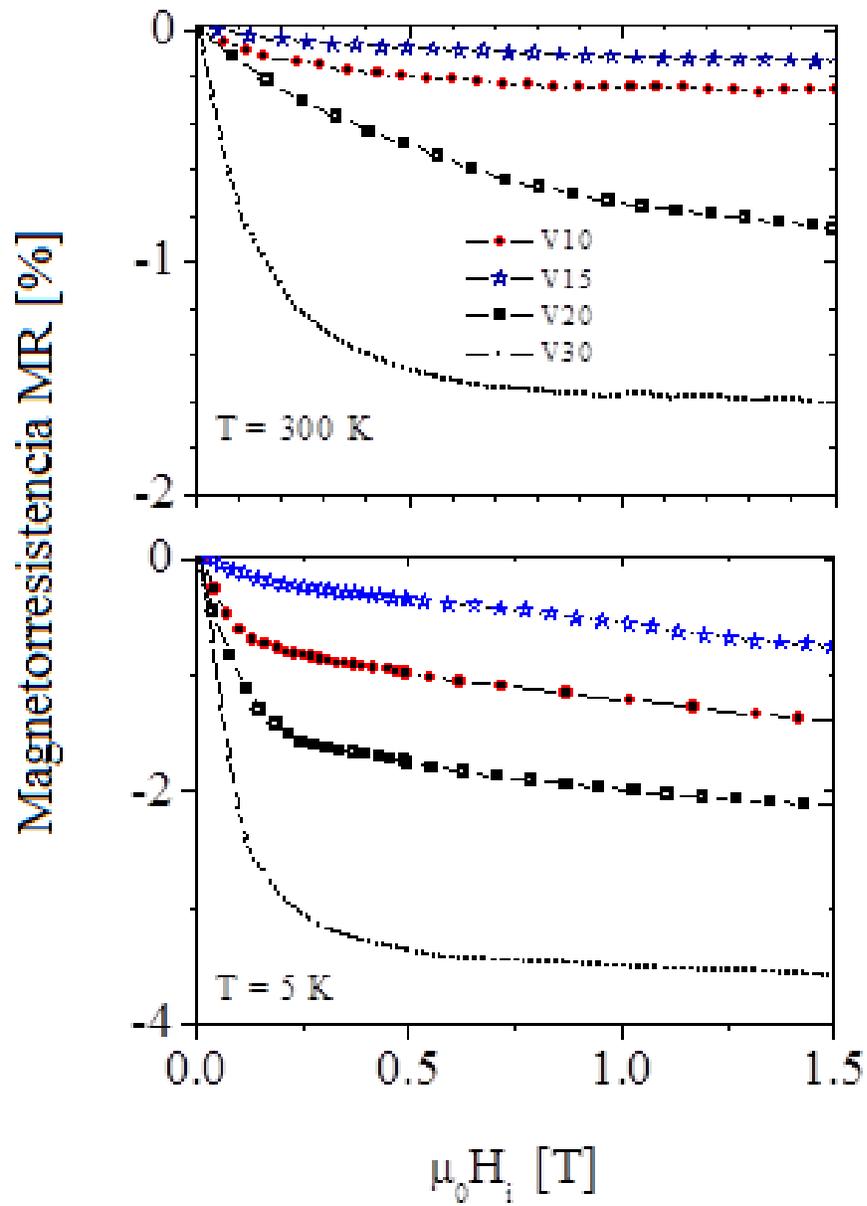


Figura 4.12: Magnetoresistencia vs. el campo magnético aplicado a dos temperaturas, medida en muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

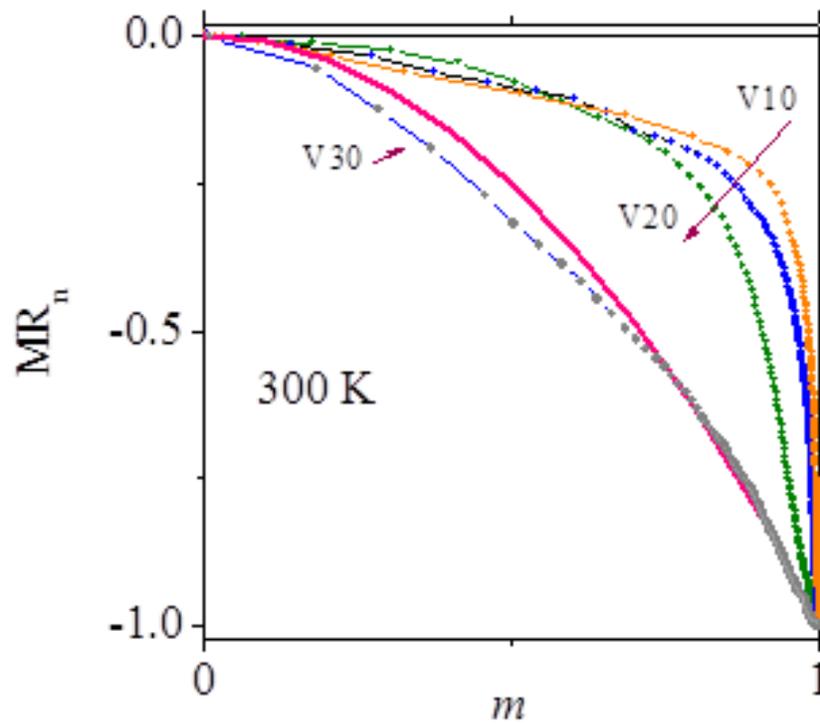


Figura 4.13: Magnetoresistencia normalizada vs. polarización anhisterética, a temperatura ambiente, correspondiente a muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento. La línea llena corresponde a un superparamagneto ideal.

magnético y lo hace completamente luego de 1 h a 923 K. Estas características, sumadas a una variación logarítmica de la resistencia con la temperatura por debajo de 30 K, hacen que se lo asocie a un mecanismo de *scattering* dependiente del espín de tipo efecto Kondo [48]. En la Figura 4.14 se muestran las curvas de la resistencia normalizada a su valor a 300 K vs. la temperatura, para las muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento. En el inserto se grafica el valor de la derivada de esta resistencia normalizada en función de la temperatura para cada muestra, confirmando la presencia de un mínimo suave en las curvas de resistencia a bajas temperaturas. Se confirma la tendencia reportada anteriormente [15] en el sentido que el mínimo tiende a ser más profundo a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye en oposición a la magnetorresistencia, que en general aumenta para tasas de enfriamiento mayores (ver Figura 4.12).

En el Capítulo 5 se estudiarán en más detalle estos fenómenos en conexión con la microestructura de las aleaciones obtenidas por TRMS.

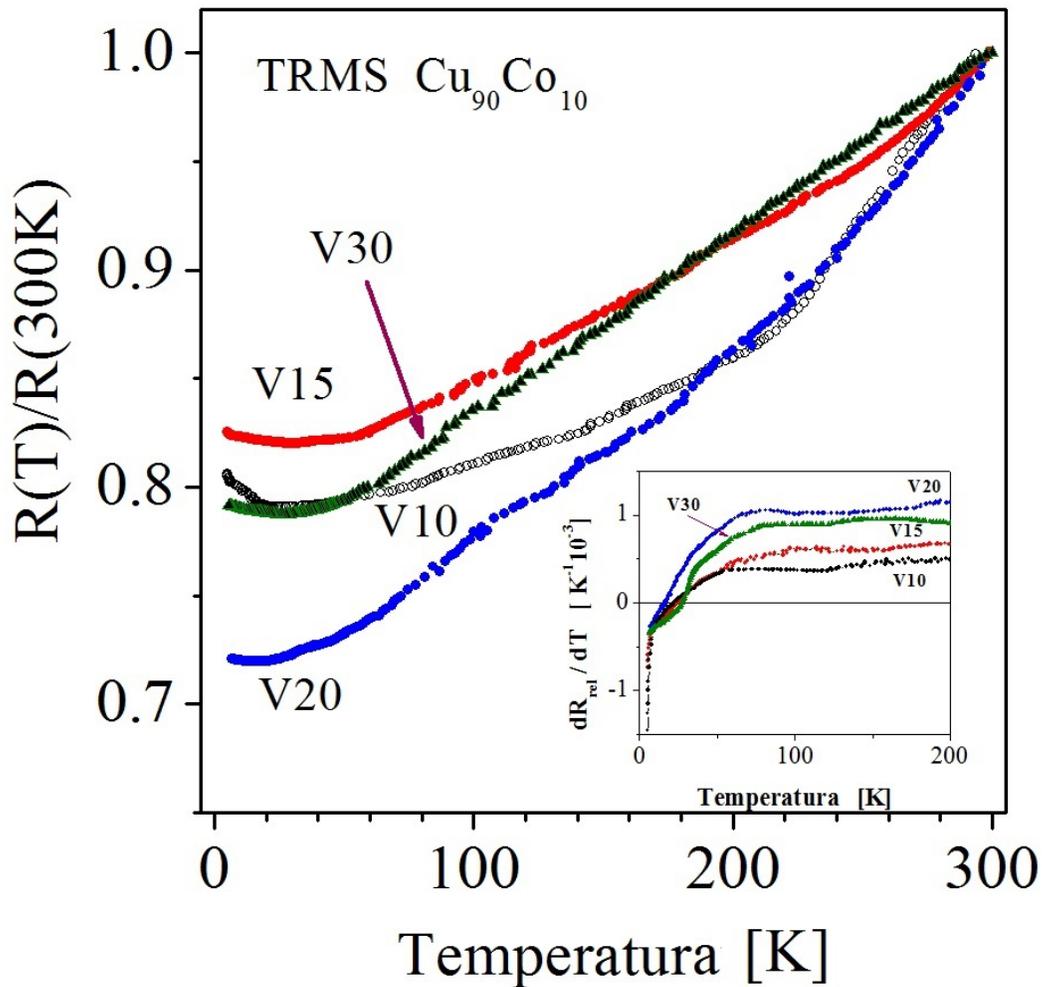


Figura 4.14: Resistencia normalizada a su valor a 300 K vs. temperatura, correspondientes a las muestras solidificadas a diferentes velocidades de enfriamiento. En el inserto se gráfica el valor de la derivada de la resistencia normalizada en función de la temperatura; estas curvas confirman la presencia de un mínimo suave en las curvas de resistencia a bajas temperaturas.

4.7. Sumario propiedades

Las muestras enfriadas a mayor velocidad (V30), con precipitados pequeños distribuidos uniformemente en la matriz, exhiben comportamiento superparamagnético cuasi-ideal a 300 K, con poca evidencia de interacción entre partículas.

Las muestras V20 constituyen un ejemplo de un sistema con elementos superparamagnéticos con interacciones dipolares más fuertes. Esto es, las interacciones entre precipitados relativamente pequeños y en un empaquetamiento compacto, proveen la mayor contribución a las propiedades de histéresis en estas muestras, como lo evidencia el valor elevado del campo medio de interacciones ((38 ± 1) mT) en V20 .

A 300 K, las cintas enfriadas a menor velocidad, V15 y V10, presentan precipitados superparamagnéticos y también ferromagnéticos (bloqueados); a 5 K todas las partículas son ferromagnéticas dando lugar a la saturación de la magnetorresistencia. Además de las interacciones entre las partículas SPM existen las interacciones entre estas y las de mayor tamaño en la distribución, que se comportan como ferromagnetos.

En las muestras V15 la mayoría de los precipitados que forman las colonias están bloqueados a 300 K mientras que los más pequeños, localizados en los espacios inter-colonias, tienen tamaños SPM. Los valores efectivos de los campos de interacción entre partículas bloqueadas y no bloqueadas resultan bajos e indican que estas interacciones modifican en pequeña medida la respuesta superparamagnética ideal de estos precipitados más pequeños.

Tal como lo propuesto por otros autores, se obtiene en general que la MR aumenta cuando el tamaño de los precipitados decrece. Sin embargo las muestras V20 y V30 no exhiben la magnetorresistencia más elevada del lote, en el rango de campo estudiado. Por el contrario las muestras V15, con una distribución netamente bimodal de tamaños de partícula alcanzan los valores mayores antes de mostrar la saturación.

Las microestructuras en su estado *as cast* exhiben un mínimo alrededor de 30 K que se hace más nítido en las aleaciones con precipitados más engrosados. Finalmente, los valores de MR a temperatura ambiente asociados a un mecanismo de *scattering* granular están lejos del 5%–6% medidos cuando se detectan también, coexistiendo con los precipitados, perfiles laminares generados por la descomposición espinodal.

Esto sugiere que los valores elevados de MR (GMR) observados por otros autores en muestras

tratadas térmicamente luego de la solidificación ultra rápida, pueden atribuirse a la presencia de una matriz con segregación espinodal sumada a los precipitados coherentes de Co . Esta aseveración es ratificada en el Capítulo 5.

Capítulo 5

Cintas ; tratamiento térmicos (TT) y termomecánicos (TTM)

En este capítulo se examinan con mayor profundidad las propiedades de transporte de carga/espín en las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ con microestructuras granulares, que presentan un comportamiento magnético con una marcada contribución SPMI (V20) y otras que presentan además, contribuciones de tipo ferromagnético originadas en las particular o gránulos de mayor tamaño en la distribución, esto es, V10 y V15 . Se estudian la magnetorresistencia en función de la temperatura, de un tratamiento térmico posterior a la colada y de una deformación plástica en compresión, y la magnitud del efecto Kondo.

5.1. Tratamientos termomecánicos y magnetorresistencia en cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (TTM)

Se mide la magnetorresistencia MR ($= [R(H) - R(H = 0)] / R(H = 0)$) en las cintas obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento en primer término, en el estado *as cast* y posteriormente luego de someterlas a tratamientos térmicos (TT) y termomecánicos (TTM). En todos los casos se releva la curva MR vs. H en configuración $H \parallel I$ (campo magnético paralelo a la corriente), a dos temperaturas cercanas a los extremos del intervalo 4 K - 300 K. La presencia simultánea de precipitados superpara- y ferro-magnéticos en la matriz de Cu puede dar lugar a tres contribuciones a la MR de diferentes magnitudes [74, 76]:

- (I) $MR_{SPM-SPM}$ (aleación magnética granular ideal) correspondiente a eventos de scattering dependientes del espín para caminos electrónicos “región 1 SPM => región no magnética NM => región 2 SPM ”.
- (II) MR_{FM-FM} (multicapa ideal FM/NM) correspondiente a eventos de *scattering* dependientes del espín para caminos electrónicos “región 1 FM => región no magnética NM => región 2 FM ”.
- (III)) $MR_{FM-SPM} = MR_{SPM-FM}$ (presente en nanoestructuras mixtas) correspondiente a eventos de *scattering* dependientes del espín para caminos electrónicos “región FM => región NM => región SPM ” o “región SPM => región NM => región FM”.

Hickey et al. Encuentran que en muestras Cu(Co) granulares, enfriadas a mayores velocidades y en el estado *as cast*, es suficiente tener en cuenta sólo los términos MR_{SPM-FM} y $MR_{SPM-SPM}$ para describir la dependencia de la magnetorresistencia MR del campo magnético y la temperatura, Sin embargo, para campos bajos, para los cuales aun no se han ordenado las entidades ferromagnéticas, se hace necesaria otra contribución. La relación entre las contribuciones MR_{FM-SPM} y $MR_{SPM-SPM}$ varia en general con la temperatura; a alta temperatura la mayoría de las regiones/partículas están en estado *SPM*, siendo dominante el término $MR_{SPM-SPM}$ mientras que a baja temperatura las partículas magnéticas más grandes están bloqueadas y por lo tanto en un estado *FM*, por lo que pasa a ser dominante la contribución MR_{FM-SPM} . Los resultados se analizan entonces, sobre la base de la superposición de tres contribuciones a MR [77, 78].

$$\begin{aligned}
 MR(H) &= MR_{FM}^* + MR_{FM-SPM} + MR_{SPM-SPM} \\
 &= MR_{FM}^* + MR_{FM-SPM} L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) + MR_{SPM-SPM} L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 + \dots \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$ es la función de Langevin y μ es el momento magnético medio de las partículas SPM .

Como se discutiera en el Capítulo 4 la MR en un superparamagneto ideal es cuadrática en la magnetización. Sin embargo cuando hay una distribución de tamaños en la muestra o interacciones importantes se pueden obtener resultados muy diferentes de los correspondientes a la ecuación 5.1 . Se ha calculado $MR(H)$ para estos casos y resulta lineal con $M(H)$. Esta predicción está en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos por B. J. Hickey et al. en

muestras CuCo granulares, coladas por *melt spinning* [76]. Luego, siguiendo a estos autores se adopta la siguiente expresión para MR :

$$MR(H) = MR_{FM} + MR_{SPML} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (5.2)$$

con la contribución ferromagnética dada por:

$$MR_{FM} = AMR + MR_{FM-FM}$$

que tiende a una constante para $H > H_S$, con H_S el campo por encima del cual la magnetización del sistema satura en términos prácticos. Los términos AMR y MR_{FM-FM} corresponden a la magnetorresistencia anisotrópica observada en metales ferromagnéticos homogéneos, y a la de origen ferromagnético en sistemas no homogéneos (granulares, multicapas).

La Figura 5.1 a 5.3 muestra las curvas completas de MR vs. H y las regiones de bajo campo medidas en las cintas V10 (Figura 5.1), V15 (Figura 5.2e) y V20 (Figura 5.3), a 10 K y 290 K. Se observara que las cintas V15 presentan la mayor MR a las dos temperaturas, seguidas por V20 y V10 respectivamente.

En las muestras enfriadas a menor velocidad, V10 y V15, las curvas muestran una tendencia a la saturación para el campo máximo aplicado, lo que es consistente con la presencia de una contribución ferromagnética dominante, que se origina en los precipitados magnéticos de mayor tamaño de la distribución. Así, los valores de MR mayores observados en V15, tanto a 10 K como a 290 K, son atribuibles a la distribución bimodal del tamaño de los precipitados, que garantiza la coexistencia de partículas ferro en las colonias y partículas que permanecen superparamagnéticas hasta temperaturas bajas en las regiones entre colonias. En el caso de las cintas V20 se advierte que esta tendencia a saturar es menor y sólo se observa a baja temperatura, cuando la mayoría de las partículas ricas en Co se bloquean. A temperaturas vecinas a la ambiente, cuando la gran mayoría de ellas son superparamagnéticas, la curva MR no satura a los campos máximos aplicados Figura 5.3a.

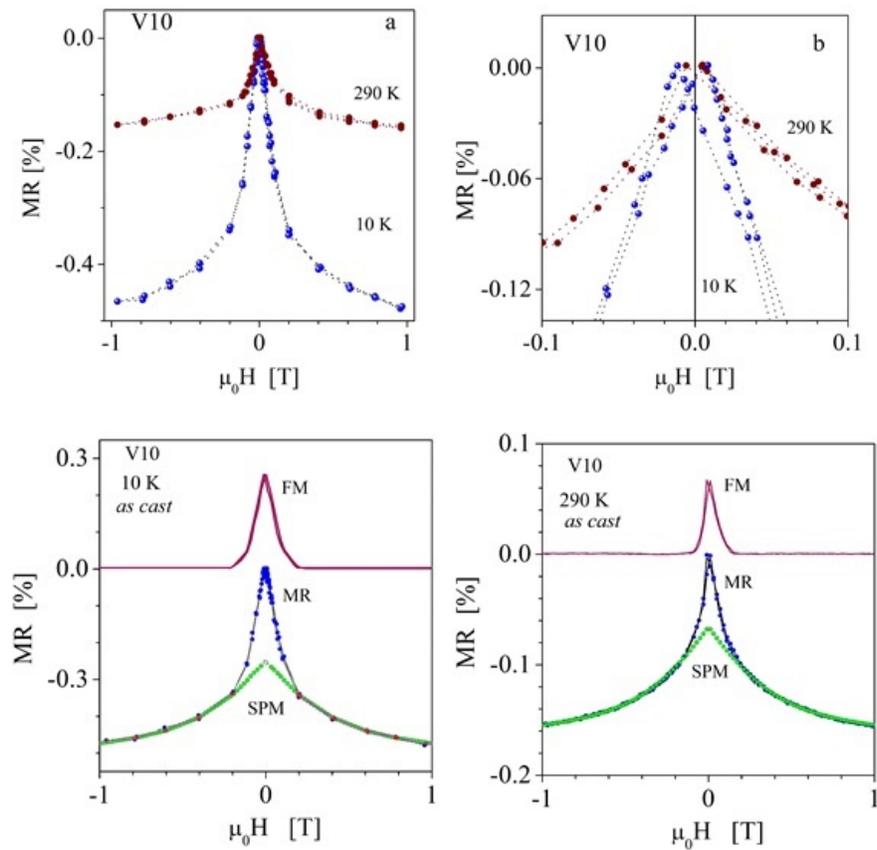


Figura 5.1: Magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado, a dos temperaturas diferentes, 10 K y 300 K, medidas en cintas V10. En los paneles inferiores se ilustran las contribuciones SPM y FM a la magnetorresistencia total MR .

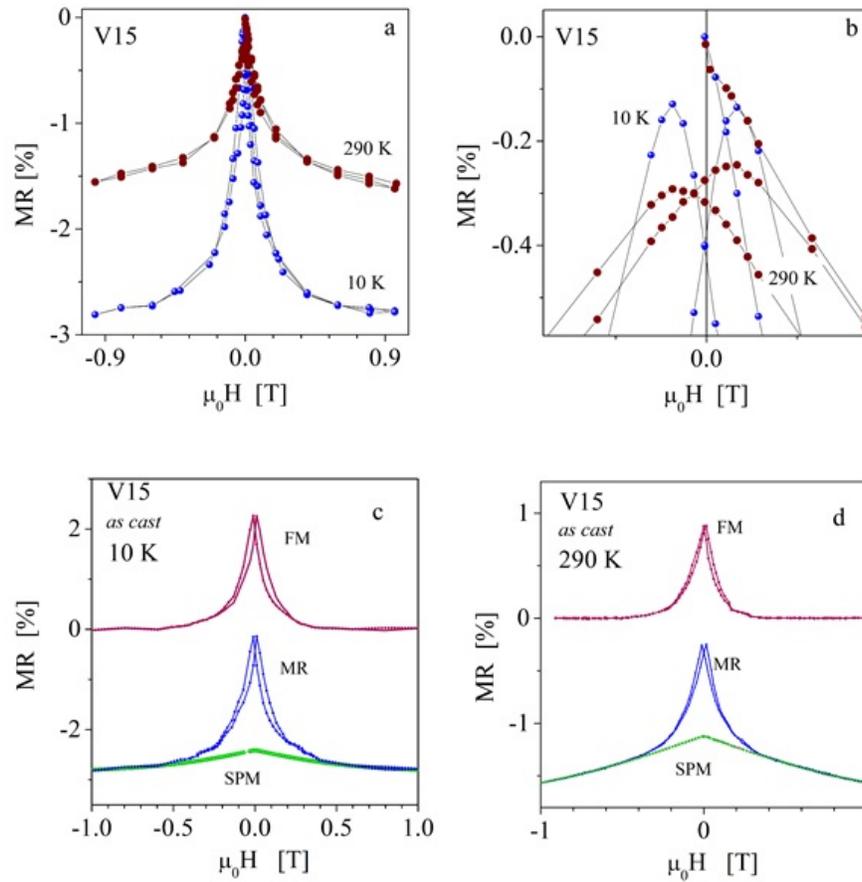


Figura 5.2: Magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado, a dos temperaturas diferentes, 10 K y 300 K, medidas en cintas V15. En los paneles inferiores se ilustran las contribuciones SPM y FM a la magnetorresistencia total MR .

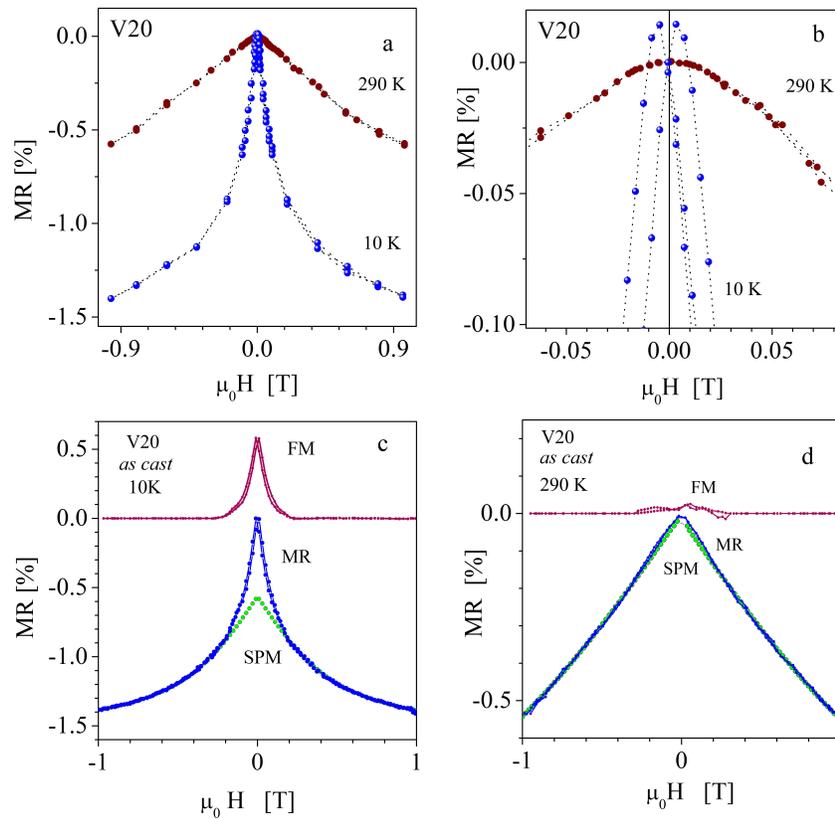


Figura 5.3: Magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado, a dos temperaturas diferentes, 10 K y 300 K, medidas en cintas V20 . En los paneles inferiores se ilustran las contribuciones *SPM* y *FM* a la magnetorresistencia total *MR*.

Tabla 5.1: Valor de las contribuciones superparamagnética MR_{SPM} y ferromagnética MR_{FM} , en porcentajes de la MR total, a las curvas de magnetorresistencia de las cintas *as cast* a 10 K y 290 K. Se incluye el tamaño medio de los precipitados d_p y el valor medio del momento magnético de las unidades superparamagnéticas en cada muestra para cada temperatura.

10 K	$MR_{SPM}[\%]$	$\langle \mu_{SPM} \rangle [\mu_B]$	$d_p[nm]$	$MR_{FM}(H = 0)[\%]$
V10	57(1)	74(7)	12(5)	43(1)
V15	18(1)	58(7)	7(3) 15(2)	82(1)
V20	65(1)	73(4)	5(2)	35(2)
290 K				
V10	62(2)	2321(140)	12(5)	38(2)
V15	40(2)	796(40)	7(3) 15(2)	60(2)
V20	$\sim 100(3)$	616(40)	5(2)	$\sim 0(3)$

La presencia de precipitados ferromagnéticos (de mayor tamaño) en las cintas V10 (Figura 5.3a) y V15 (Figura 5.2a) se manifiesta en la histéresis que se observa a bajo campo aún a 290 K. En el caso de las cintas V20, en cambio, se tiene que sólo a baja temperatura las partículas bloqueadas dan lugar a histéresis mientras que a temperatura ambiente prácticamente no hay histéresis alrededor del campo aplicado nulo.

5.1.1. Cintas deformadas en compresión

Una de las formas de introducir modificaciones en la microestructura de las cintas es aplicar una deformación plástica importante. Este proceso genera deslizamiento en las zonas más blandas y entre otras modificaciones estructurales, una alta densidad de defectos atómicos, en particular dislocaciones, que interactúan fuertemente con la subestructura de precipitados. Es entonces importante determinar, en primer término, las microestructuras resultantes de los tratamientos térmicos y termomecánicos aplicados a las estructuras *as cast* (descritas en el Capítulo 4), para luego explicar posibles cambios en la magnetorresistencia.

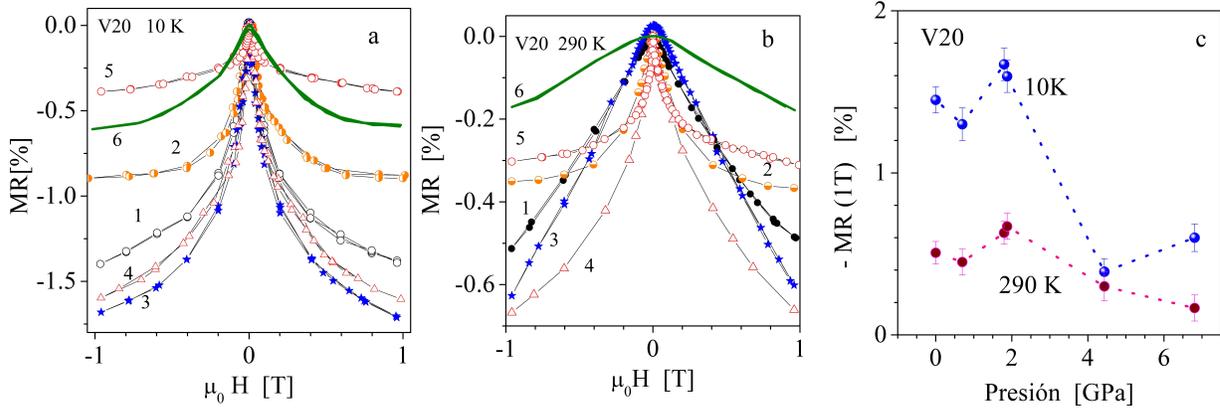


Figura 5.4: Efecto de una compresión normal al plano de la cinta, sobre la magnetorresistencia de cintas V20 . (a) a 10 K y (b) a 290 K, para valores de presión máxima de (1) 0,0 GPa; (2) 0,7 GPa; (3) 1,8 GPa; (4)1,9 GPa ; (5)4,4 GPa y (6) 6,8 GPa. (c) MR en función de la presión máxima.

En esta sección se estudia el efecto de la deformación plástica sobre la magnetorresistencia en las cintas V20 a diferentes temperaturas. Se aplican diferentes compresiones y se determina el valor óptimo para lograr la mayor variación en MR respecto a la observada en el estado *as cast.*

En la Figura 5.4 se muestra la MR a 10 K (5.4a) y a 290 K (5.4b) en cintas V20 sometidas a diferentes esfuerzos compresivos y el valor de MR máximo para cada una de las presiones aplicadas (5.4c). A temperatura ambiente la fluencia plástica en compresión para el Cu policristalino *bulk* con tamaño de grano de unas decenas de micrones ocurre por encima de los 0,2 GPa [79] mientras que en láminas con tamaño de grano cercano a 3 micrones el valor asciende a 0,8 GPa [80] La presión aplicada correspondiente al máximo valor de MR (1,8 GPa) es muy superior a estos valores, por lo que la deformación plástica introducida es elevada, consistente con la reducción de aproximadamente el 22% en el espesor de las cintas luego de la aplicación de la presión.

Se resumen en la Tabla 5.2 los porcentajes de las diferentes contribuciones, SPM y FM , a la curva total MR correspondientes a las muestras en la Figura 5.4, a 10 K y 290 K.

Estos resultados muestran que la deformación reduce el tamaño medio de los precipitados, esto es, disminuye el número de magnetones de Bohr de las unidades superparamagnéticas. La Figura 5.5 ilustra el efecto de una presión de 1,8 GP a normal al plano de la cinta, sobre

Tabla 5.2: Valor de las contribuciones superparamagnética MR_{SPM} y ferromagnética MR_{FM} , en porcentajes de la MR_{TOT} total, a las curvas de magnetorresistencia de las cintas deformadas aplicando distintas compresiones a 10 K y 290 K. Se incluye el valor medio del momento magnético de las unidades superparamagnéticas en cada muestra, para las dos temperaturas.

		$V20\ 10\ K$	MR_{SPM}	μ	$MR_{FM}(H = 0)$	MR_{TOT}
			[%] _T	[μ_B]	[%] _T	[%]
Presión(GPa)		0	66(1)	78(3)	34(2)	1,45
		0,7	67(2)	47(10)	33(3)	1,30
		1,8	69(1)	71(3)	31(1)	1,70
		1,9	69(2)	69(3)	31(2)	1,60
		4,4	59(1)	40(2)	41(1)	0,35
		6,8	98(2)	85(3)	2(1)	0,60
<hr/> $V20\ 290\ K$ <hr/>						
Presión(GPa)		0	$\sim 100(6)$	616(37)	0(6)	0,50
		0,7	95(2)	389(38)	5(2)	0,45
		1,8	98(7)	364(43)	2(1)	0,62
		1,9	97(2)	368(10)	3(1)	0,67
		4,4	93(3)	415(78)	3(1)	0,30
		6,8	$\sim 100(3)$	445(55)	$\sim 0(3)$	0,18

la magneto-resistencia de las cintas, a dos temperaturas, 10 K y 290 K. Se observa que la deformación incrementa el valor de MR en las tres sin variar los niveles relativos, esto es, la mayor MR aun se observa en V15 y en orden decreciente en V20 y V10. Este aumento es aproximadamente de un factor 2.

A 290 K, V10 y V20 presentan una deriva en el tiempo que no permite definir el comportamiento de MR alrededor de $H = 0$ con precisión; sólo V15 tiende a saturar cerca del campo máximo aplicado (componente MR_{FM} dominante) mientras que tanto V20 como V10 muestran un aumento (negativo) casi lineal con el campo indicando que la mayor contribución proviene del mecanismo MR_{SPM} - en presencia de interacciones. A baja temperatura, 10 K, las contribuciones ferromagnéticas dan lugar a histéresis a bajo campo, asociada a una componente

ferromagnética importante. Esto indica que los valores mayores de MR (1T) obtenidos están ligados a una mayor componente MR_{FM} ; sin embargo, estos mayores valores se obtienen a costa de una histéresis a bajo campo también creciente. Para explorar el efecto de la deformación plástica impuesta a las cintas *as cast* sobre la microestructura de las mismas se estudia en detalle la muestra V15 con TEM.

La Figura 5.6 presenta aspectos de la microestructura de las cintas V15 deformadas. La microestructura de las cintas V15 luego de una compresión de 1,8 GPa (normal al plano de la misma) presenta zonas con altas densidades de precipitados, aunque no se encuentran colonias esféricas marcadas como en el estado *as cast*. Se observan también, como en casos anteriores, precipitados más grandes de CoO (5.6a) y trazas de CoO superficial.

No se observa la distribución bimodal de tamaños de precipitados, característica de la muestra *as cast*, asociada a precipitados más grandes en la colonia y más pequeños en la zona inter-colonia. Esto sugiere que la deformación provocó la disolución de los precipitados pequeños en la zona inter-colonia. Lo novedoso de esta microestructura de deformación es que aparecen dos morfologías de precipitados ricos en Co, ambos localizados en zonas de alta densidad de partículas. Unos precipitados son coherentes con la matriz, con contraste de anillos en BFZA, y los otros, con un contraste de coherencia semejante, tienen forma alargada, como formados por una hilera de los primeros muy próximos entre sí o bien por la coalescencia de los mismos. Esto por su parte indica que se ha producido deslizamiento (aunque en menor medida) en el interior de las colonias.

Las distribuciones de tamaños de ambas morfologías de precipitados se muestran en la Figura 5.7. El valor del cociente $d_{220pp}/d_{220matriz} = 0,986 \pm 0,001$, medido para precipitados con ambas morfologías, son indistinguibles del obtenido para las muestras *as cast*. El tamaño medio de los precipitados con contraste de anillo es $d_P = (6,0 \pm 0,9)$ nm, mientras que aquellos alargados tipo bastones tienen un diámetro cercano a este valor pero una longitud media de $d_{P,L} = (11 \pm 3)$ nm y extremos entre 5 nm y 30 nm. Estos tamaños deben compararse con los valores medios obtenidos para cada una de las componentes de la distribución bimodal observada en las muestras *as cast*, donde sólo precipitados con contraste de anillo se observan, esto es, (7 ± 3) nm y (15 ± 2) nm, respectivamente.

Estos resultados indican que la deformación plástica tiende a reducir ligeramente el diámetro medio de los precipitados (tanto en las colonias como en la región intermedia) y a ordenarlos en

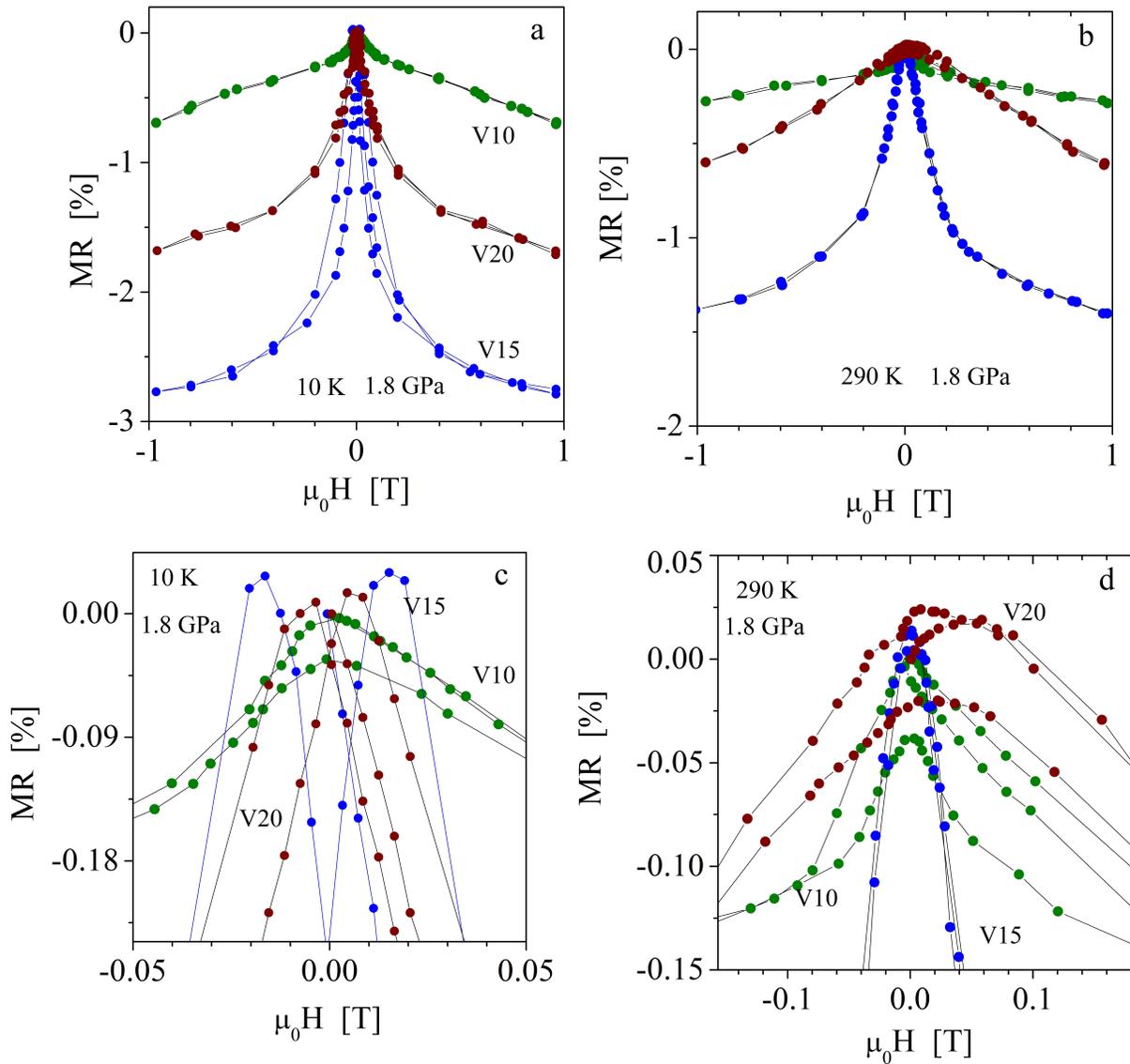


Figura 5.5: Efecto de una compresión máxima de 1,8 GPa normal al plano de la cinta, sobre la magnetorresistencia de las mismas, (a, c) a 10 K y (b, d) a 290 K.

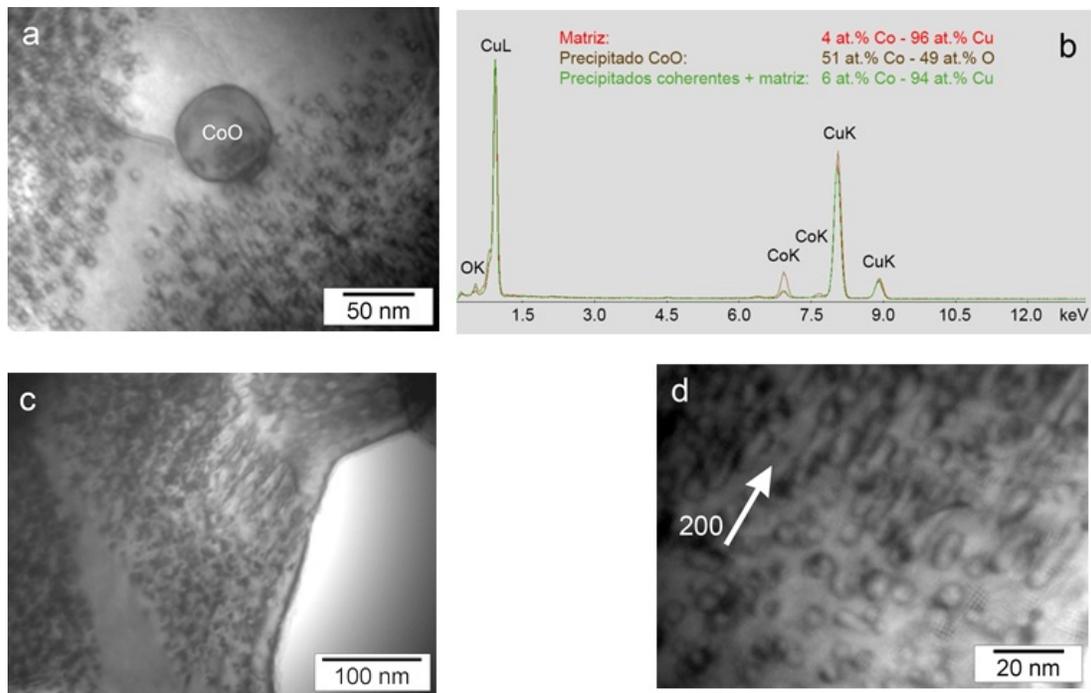


Figura 5.6: Aspectos de la microestructura de V15 luego de una compresión de 1,8 GPa (normal al plano de la cinta). (a) Zonas con diferentes concentraciones de precipitados coherentes, ricos en Co y un precipitado de CoO de mayor tamaño en la zona intermedia. (b) espectros EDS (nanoprobe) correspondientes a distintas zonas indicadas en las micrografías (c-d). Se observan dos morfologías de precipitados ricos en Co, unos coherentes con la matriz, con contraste de anillos en BFZA, y otros alargados en las direcciones 200 de la red cubica del Cu, con un contraste de coherencia semejante.

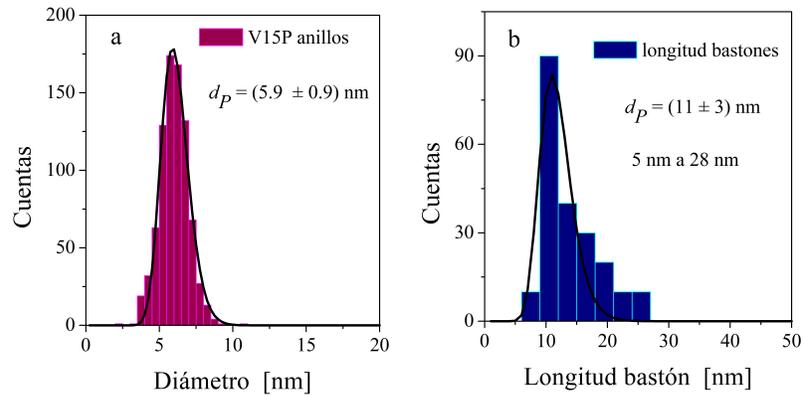


Figura 5.7: Distribuciones de tamaños de precipitados con contraste de anillos (a) y alargados (bastones) (b) observados en muestras V15 luego de una compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta. Desaparece la distribución bimodal de tamaños observada en el estado *as cast*. Aparecen dos morfologías en los precipitados de Co coherentes: esféricos y en forma de bastones.

forma de “trenes” en la dirección cristalográfica de mayor deslizamiento. La pequeña reducción del tamaño de los precipitados grandes y la disolución de los pequeños se produce entonces porque las dislocaciones en movimiento cortan los precipitados por un mecanismo de *shearing* [81]

5.1.2. Cintas tratadas 1 h a 723 K

Otra manera de producir cambios en la microestructura es mediante un tratamiento isotérmico que, dependiendo de la temperatura y la duración del mismo, puede modificar la subestructura de precipitados, la de dislocaciones y eventualmente el tamaño medio de los mismos. En la Figura 5.8 se muestran las curvas MR luego de efectuado un tratamiento térmico de 1 h a 723 K en atmósfera inerte controlada.

Al igual que en el caso de la deformación, las cintas también presentan un incremento en el nivel de la magnetorresistencia, tanto a temperatura ambiente como a 10 K, pero en este caso el cambio es de mayor magnitud.

En la Figura 5.8 se muestran los perfiles de MR que resultan a 10 K y a 290 K. A diferencia de lo que ocurre luego de una deformación- Figura 5.5 -se advierte que las cintas V20 presentan los mayores valores de MR a ambas temperaturas. A 10 K estas cintas V20 muestran una pequeña histéresis de tipo MR_{FM} cerca de $H = 0$, mientras que a 290 K su comportamiento es de tipo MR_{SPM} . En el caso de V15, los valores de MR son muy inferiores a los de V20 y comparables a los medidos en V10; las curvas presentan la mayor histéresis a 10 K mientras que a 290 K esta es despreciable. Por último, las cintas V10 exhiben una histéresis apreciable a ambas temperaturas. También se puede observar que en todos los casos MR satura, lo que es consistente con un crecimiento del tamaño medio de los precipitados en la muestra tratada.

La temperatura de fusión del Cu es $T_f = 1358$ K (1085 °C) y la temperatura del TT es alrededor de $0.53T_f$, por lo que la difusión atómica está convenientemente activada (difusión en volumen, bordes de grano y *pipe diffusion* a lo largo del *core* de las dislocaciones) dando lugar al crecimiento de precipitados y al desplazamiento y/o aniquilación de defectos.

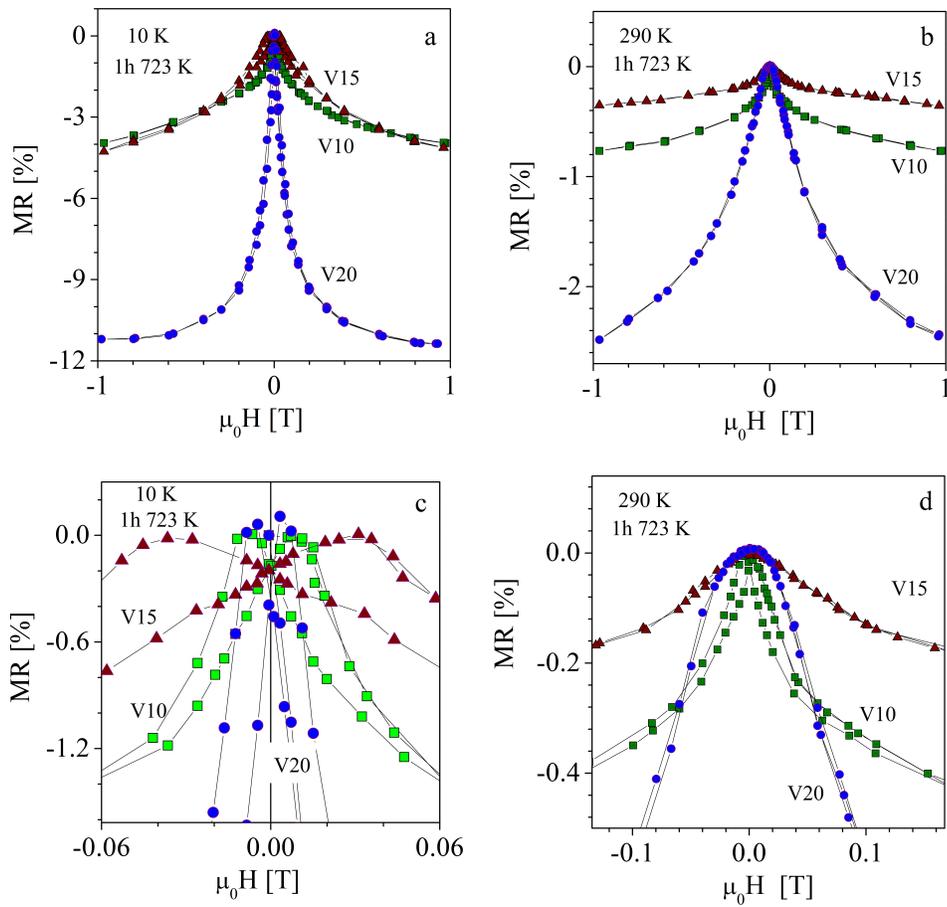


Figura 5.8: Efecto de un tratamiento isotérmico de 1 hora a 723 K, sobre la magnetorresistencia de las cintas (a, a) a 10 K y (b, d) a 290 K Se ilustran en (c) y (d) las zonas de bajo campo aplicado de las figuras (a) y (b), respectivamente.

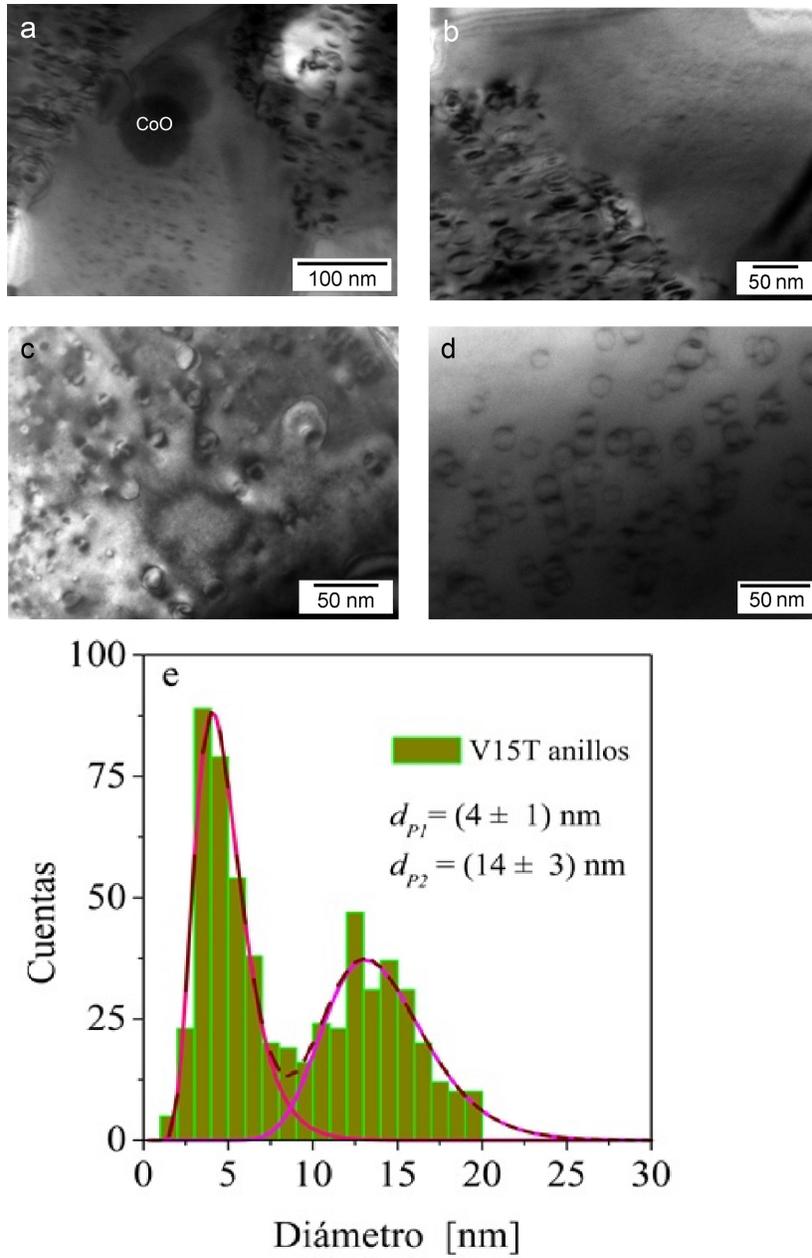


Figura 5.9: Micrografías TEM correspondientes a cintas V15TT mostrando precipitados coherentes de mayor tamaño que en el estado *as cast*, distribuidos en colonias.

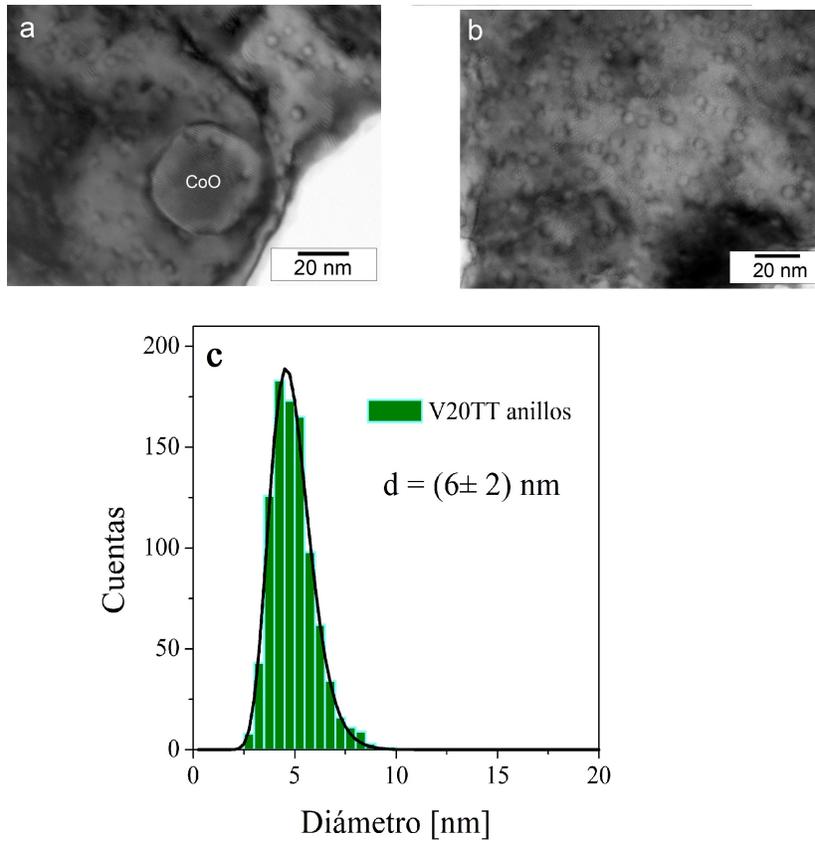


Figura 5.10: Micrografías TEM correspondientes a cintas V20TT mostrando precipitados coherentes, de mayor tamaño que en el estado *as cast*.

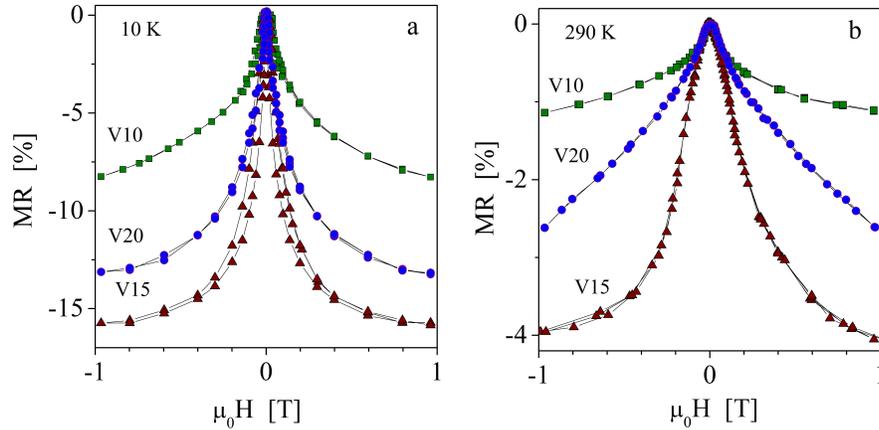


Figura 5.11: Efecto de un tratamiento isotérmico de 1 hora a 723 K después de una compresión máxima de 1,8 GPa normal al plano de la cinta, sobre la magnetorresistencia de las cintas a 10 K (a) y a 290 K (b).

Las Figuras 5.9 y 5.10 ilustran las microestructuras de precipitación obtenidas en las cintas V15TT y V20TT luego del tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K. Tampoco se observa en este caso el contraste típico de la descomposición espinodal. El incremento en el tamaño de los precipitados da como resultado una mayor componente MR_{FM} tanto a 10 K como a 290 K, en este último caso cuando aparecen partículas de tamaño mayor a ~ 12 nm.

5.1.3. Cintas deformadas en compresión y luego tratadas 1 h a 723 K

Cuando el tratamiento térmico se aplica a continuación de una deformación como la descrita en la sección 5.1.1, se obtienen los niveles máximos de MR, alcanzando valores de 16% y 4% a 10 K y 290 K, respectivamente. En la Figura 5.11 se muestran los perfiles de magnetorresistencia en función del campo aplicado para las tres aleaciones, a 10 K (5.11a) y 290 K (5.11b), respectivamente.

Como se discutiera anteriormente, este tratamiento en dos pasos tiene un efecto importante sobre la microestructura. En primer término destruye la distribución bimodal en aquellas cintas que la exhiben y propicia la reducción del tamaño de los precipitados y eventualmente, la disolución de los más pequeños. El tratamiento térmico posterior produce el crecimiento de los precipitados que ahora tienen una distribución espacial más homogénea. Esto incrementa la contribución MR_{FM} a las dos temperaturas.

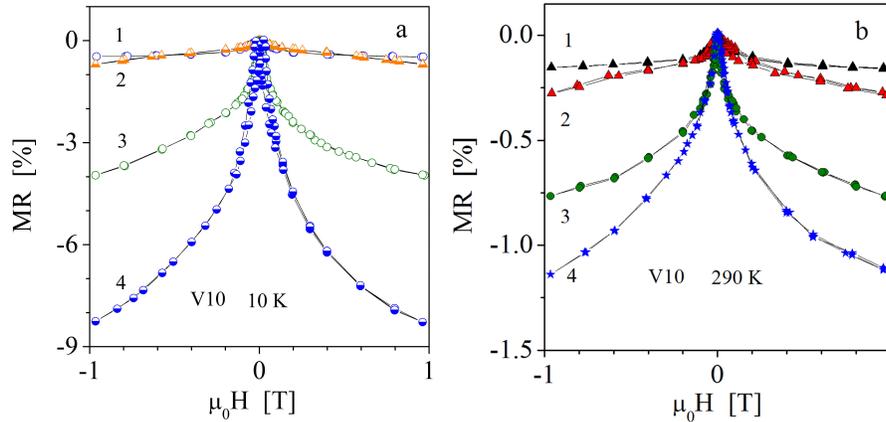


Figura 5.12: Efecto de diferentes tratamientos termo mecánicos sobre la magnetorresistencia de las cintas V10, (a) a 10 K y (b) a 290 K. (1) *as cast*; (2) compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta; (3) 1 hora a 723 K ; (4) 1 hora a 723 K después de una compresión de 1,8 GPa.

Las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 resumen los efectos de los distintos tratamientos termomecánicos aplicados sobre la MR en las aleaciones V10, V15 y V20.

En las Tablas 5.3 a 5.5 se muestran los parámetros relevantes de las curvas de MR consideradas como la resultante de dos contribuciones: una SPM y otra FM. En líneas generales se observa que la componente MR_{FM} predomina a bajas temperaturas (precipitados grandes bloqueados), mientras que MR_{SPM} lo hace a 290 K. Se observa que la mayor variación de MR se tiene cuando la cinta es sometida a un tratamiento isotérmico a 723 K, esto es, cuando el tamaño de los precipitados se incrementa aumentando también el número de ellos que se bloquean tanto a 10 K como a 290 K. Los resultados indican también que la presión reduce el tamaño de los precipitados, esto es el número medio de magnetones de Bohr de las unidades superparamagnéticas (precipitados más pequeños). El resultado del tratamiento combinado $P + TT$ depende de la microestructura de cada muestra; este borra la distribución bimodal y propicia un aumento del tamaño medio de los precipitados.

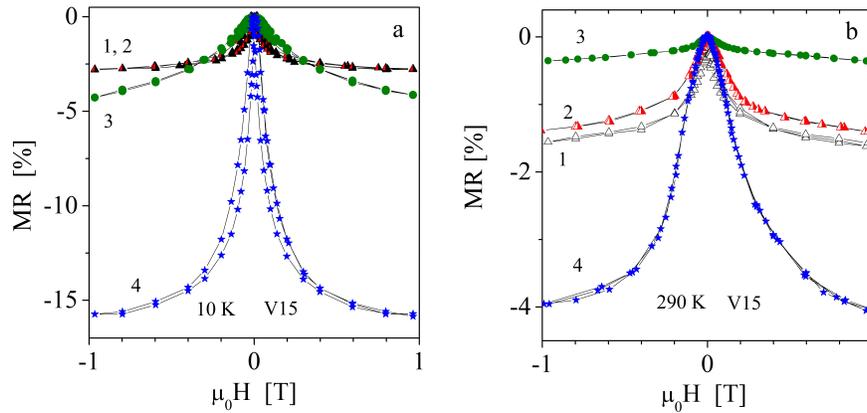


Figura 5.13: Efecto de diferentes tratamientos termo-mecánicos sobre la magnetorresistencia de las cintas V15, (a) a 10 K y (b) a 290 K. (1) *as cast* ; (2) compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta; (3) 1 hora a 723 K; (4) 1 hora a 723 K después de una compresión de 1,8 GPa.

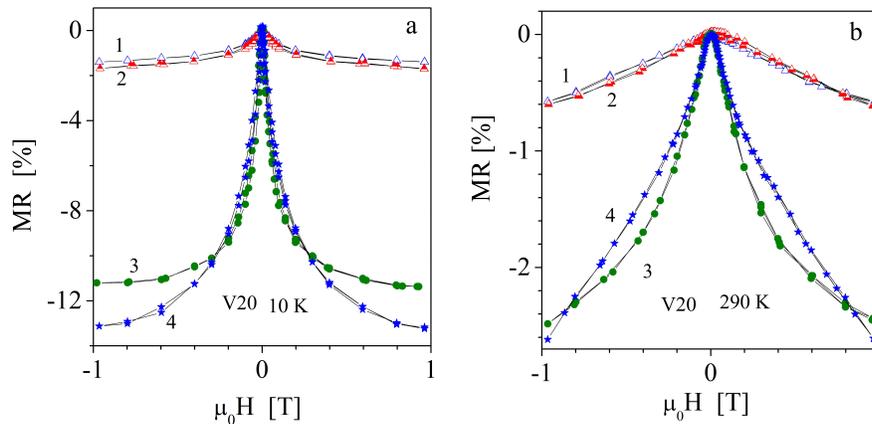


Figura 5.14: Efecto de diferentes tratamientos termo mecánicos sobre la magnetorresistencia de las cintas V20, (a) a 10K y (b) a 290 K. (1) "*as cast*"; (2) compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta; (3) 1 hora a 723 K; (4) 1 hora a 723 K después de una compresión de 1,8 GPa

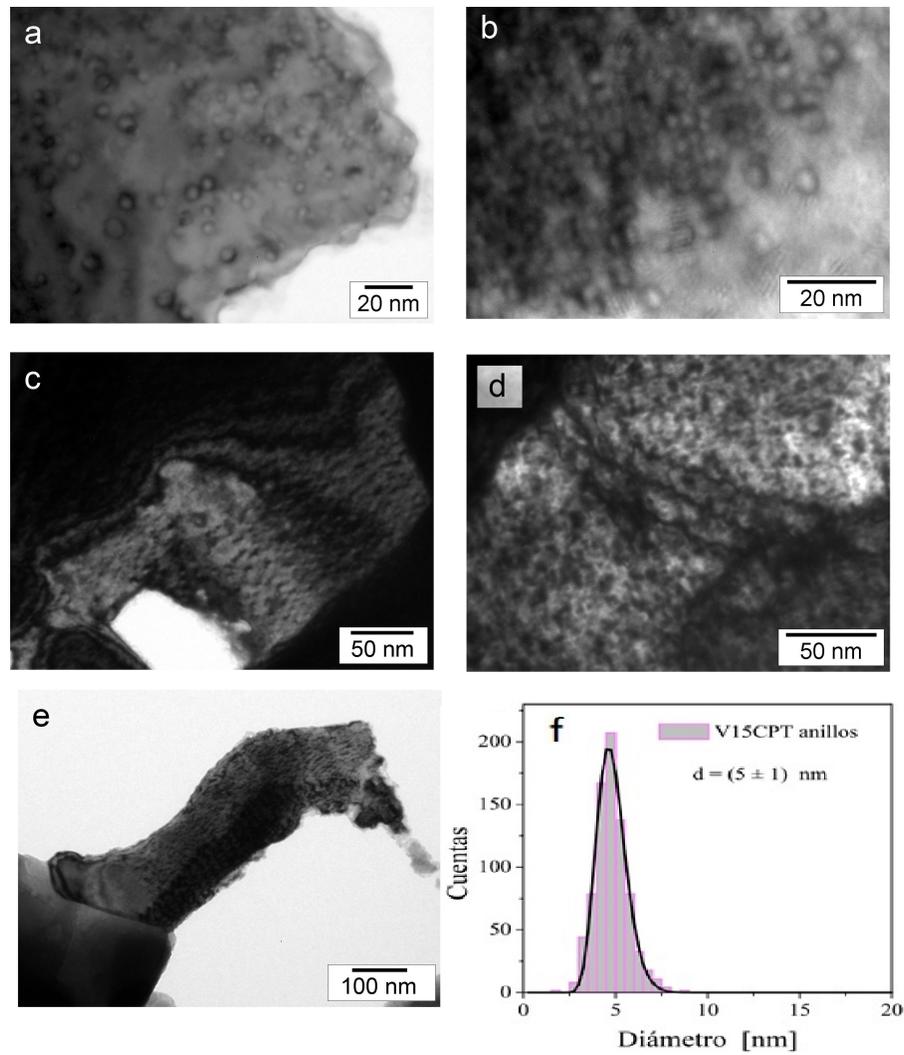


Figura 5.15: Micrografías TEM mostrando diferentes regiones de las láminas V15PTT. (a) precipitados coherentes, (b) trenes de precipitados ricos en Co a lo largo de las direcciones 200; (c, d) laminitas ricas en Co alternadas con otras, más anchas, ricas en Cu y (e) lazos de dislocaciones deslizar en las zonas libres de precipitados. (f) Distribución de tamaños de los precipitados de Co coherentes.

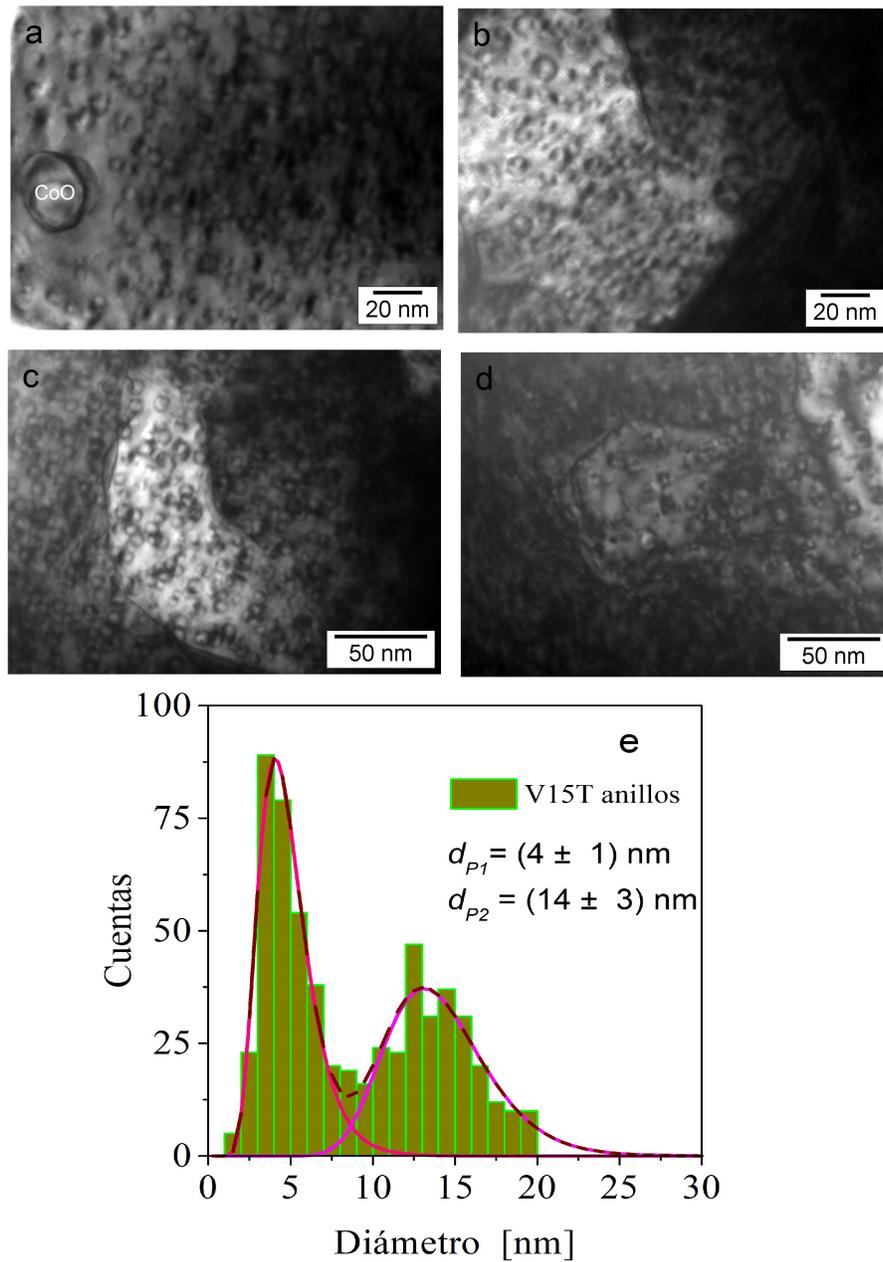


Figura 5.16: Micrografías TEM correspondientes a cintas V20PTT. (a) Precipitados coherentes con típico contraste de anillo en condición BFZA, y precipitado de CoO, de ~ 30 nm de diámetro. (b-d) Los precipitados coherentes parecieran alinearse en determinadas direcciones, formando incipientes trenes de precipitados ricos en Co a lo largo de las direcciones 200 (oscuros) alternados con otras zonas, más anchas y claras, ricas en Cu.

Tabla 5.3: Valores de los porcentajes de las contribuciones SPM y FM a la magnetorresistencia de las cintas V10 sometidas a los diferentes tratamientos, medida a 10 K y a 290 K. Se incluyen los valores del momento magnético de las unidades superparamagnéticas μ y de la MR total.

V10 10 K	$MR_{SPM}[\%]$	$\langle \mu_{SPM} \rangle [\mu_B]$	$MR_{FM}(H = 0)[\%]$	$MR_{TOT}[\%]$
As cast	52(1)	75(7)	48(1)	0.52
D	93(5)	19(2)	7(1)	1.57
TT723	64(6)	59(5)	36(1)	4.74
D+TT723	8(4)	73(3)	92(5)	9.7
V10 290 K				
As cast	62(2)	2326(14)	38(2)	0.17
D	80(2)	860 (80)	20(3)	0.44
TT723	63(7)	1577(80)	37(7)	0.94
D+TT723	28(3)	982(45)	72(6)	1.65

Tabla 5.4: Valores de los porcentajes de las contribuciones SPM y FM a la magnetorresistencia de las cintas V15 sometidas a los diferentes tratamientos, medida a 10 K y a 290 K. Se incluyen los valores del momento magnético de las unidades superparamagnéticas μ y de la MR total.

V15 10 K	$MR_{SPM}[\%]$	$\langle \mu_{SPM} \rangle [\mu_B]$	$MR_{FM}(H = 0)[\%]$	$MR_{TOT}[\%]$
As cast	17(1)	58(25)	83(2)	2.9
D	34(1)	47(3)	66(2)	3.11
TT723	21(3)	37(1)	79(2)	6.19
D+TT723	11(3)	59(1)	89(1)	16.41
V15 290 K				
As cast	44(2)	796(20)	56(5)	2
D	64(1)	251(10)	36(1)	1.33
TT723	29(1)	825(45)	71(3)	0.53
D+TT723	9(1)	2558(120)	91(1)	4.9

Tabla 5.5: Valores de los porcentajes de las contribuciones SPM y FM a la magnetorresistencia de las cintas V20 sometidas a los diferentes tratamientos, medida a 10 K y a 290 K. Se incluyen los valores del momento magnético de las unidades superparamagnéticas μ y de la MR total.

V20 10 K	$MR_{SPM}[\%]$	$\langle \mu_{SPM} \rangle [\mu_B]$	$MR_{FM}(H = 0)[\%]$	$MR_{TOT}[\%]$
As cast	63(1)	73 (4)	37(2)	1.63
D	63(3)	72(5)	37(6)	1.91
TT723	50(0.5)	168(20)	50(5)	12.0
D+TT723	68(0.2)	106(4)	32(2)	14.7
V20 290 K				
As cast	97(5)	814(56)	3(8)	1.26
D	97(4)	760(40)	3(7)	1.38
TT723	88(2)	1905(70)	12(3)	3.09
D+TT723	88(2)	1928(50)	12(2)	3.06

5.2. Resistividad

5.2.1. Resistencia en función de la temperatura

En la Figura 5.17a se muestra la resistencia normalizada a su valor a 300 K en función de la temperatura en el rango 5 K - 300 K, en cintas obtenidas como se describiera en el Capítulo 3 sección 3.2.1 .

Las cintas V10 y V20 *as cast* tienen comportamientos *a priori* bastante semejantes, mientras que las cintas V15 presentan la mayor sensibilidad a los cambios de temperatura y la resistividad residual, asociada a defectos, más baja. En la Figura 5.17b, por su parte, se muestra el coeficiente de variación de la resistencia con la temperatura ($TRC = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$) en el mismo rango. Este resultado sugiere que la mayor pendiente de la curva y la menor resistividad cuando $T \rightarrow 0$ K se tiene en la muestra con la distribución bimodal de tamaños de grano.

Los valores medios de TRC resultan $(1,0 \pm 0,5)10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V10); $(6 \pm 1)10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V20) y $(13 \pm 2)10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V15), todos ellos menores que el correspondiente al Cu puro recocido, $(39 \pm 1)10^{-4} \text{ K}^{-1}$ a 20 °C [82]

En las tres muestras se observan (en mayor o menor medida) valores negativos de la pendiente

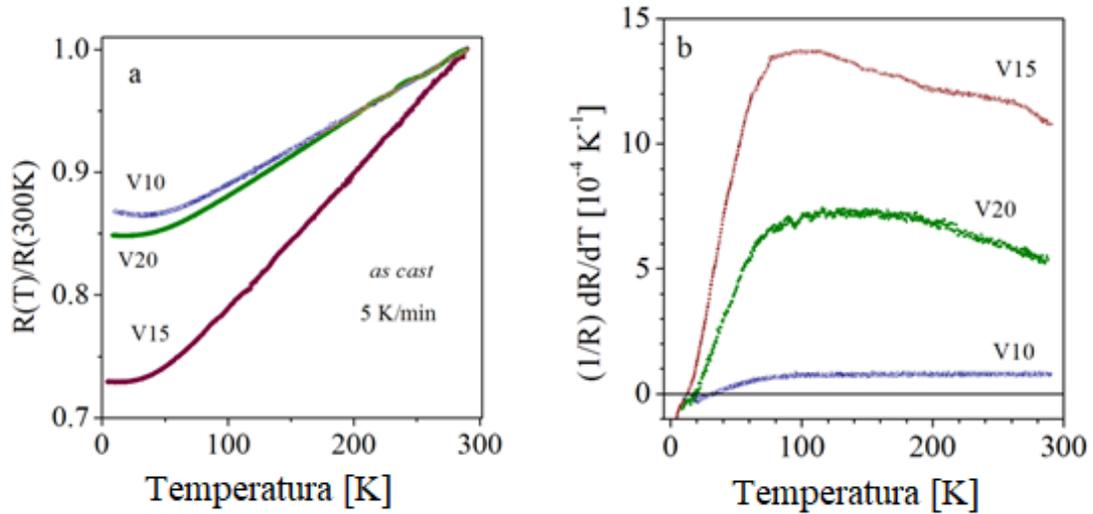


Figura 5.17: (a) Resistencia y (b) coeficiente de variación de la (TRC) medidos en cintas en el estado *as cast*.

de la curva R vs. T a bajas temperaturas, asociados al mínimo de resistividad alrededor de 20 K - 30 K previamente reportado [15] e interpretado en términos de un mecanismo de *scattering* de los electrones tipo Kondo [48], que involucra fluctuaciones en el momento magnético de los precipitados de Co.

5.2.2. Efecto de un tratamiento térmico

Luego de aplicar a las cintas *as cast* un tratamiento térmico de 1 h a 723 K se incrementa notablemente la pendiente de las curvas R vs. T en todos los casos, Figura 5.18. Las cintas V10 y V15 se comportan de manera muy semejante y V20 presenta una pendiente ligeramente mayor.

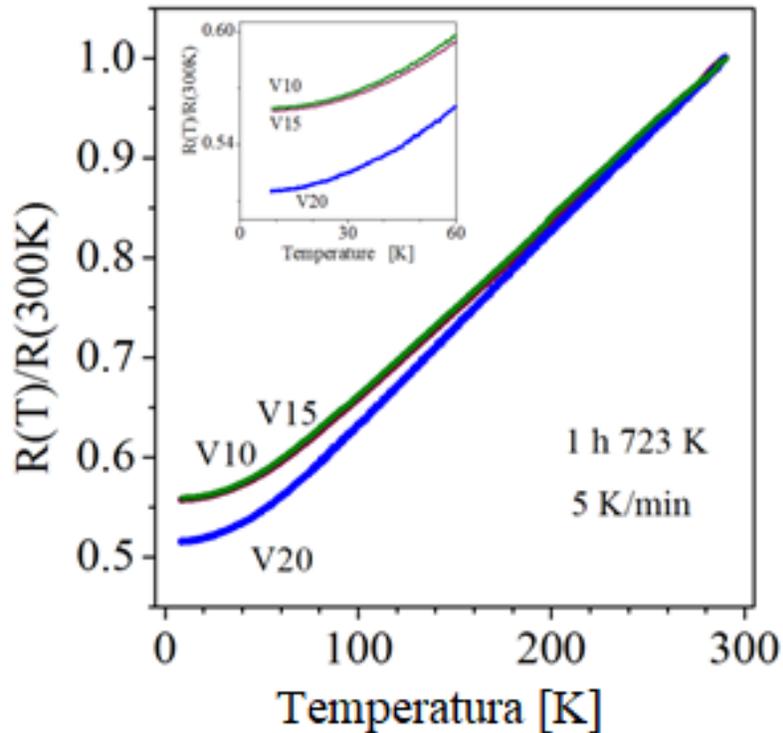


Figura 5.18: Resistencia normalizada a su valor a 300 K en función de la temperatura en cintas sometidas a un TT de 1 h a 723 K.

Otro efecto del tratamiento térmico es que el mínimo a bajas temperaturas prácticamente desaparece en las tres muestras, como se confirmará más adelante.

5.2.3. Efecto de la deformación plástica

Cuando las muestras *as cast* son sometidas una presión de 1,8 GPa se observan valores de TCR de $(6 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V10); $(8 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V20) y $(12 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (V15), confirmando que la resistencia de las cintas V15 es también la más sensible a la temperatura en este intervalo. Los valores indicados son comparables a los encontrados en las mismas cintas en estado *as cast*. El resultado más interesante es el incremento que se observa en la magnitud del mínimo Kondo a baja temperatura. La Figura 5.19 ilustra estos detalles. Estos últimos resultados se explican considerando la reducción del tamaño de los precipitados que produce la deformación.

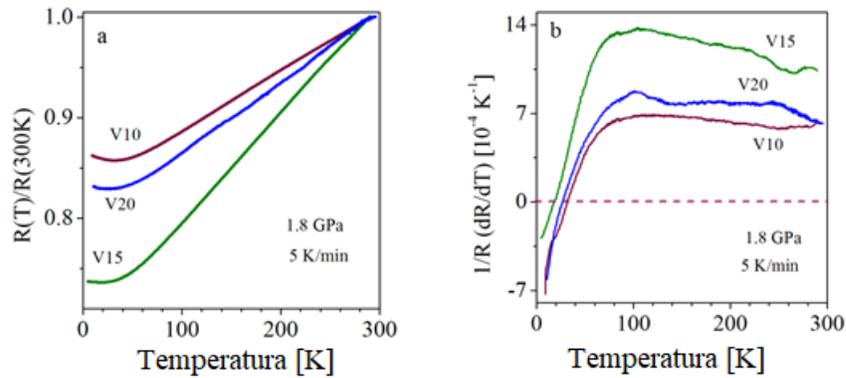


Figura 5.19: (a) Resistencia normalizada a su valor a 300 K y (b) TCR, ambos en función de la temperatura en cintas sometidas a una presión de 1,8 GPa.

5.2.4. Efecto de un tratamiento térmico luego de una deformación plástica

En la Figura 5.20 se muestra la resistencia relativa a su valor a 300 K en función de la temperatura, medida en cintas deformadas con una presión de 1,8 GPa y posteriormente sometidas a un TT de 1 h a 723 K. Este tratamiento termomecánico da lugar a comportamientos prácticamente indistinguibles de la resistencia en función de T de las cintas. Además, el efecto Kondo a bajas temperaturas desaparece. En este caso todas las cintas presentan una distribución espacial de precipitados mas uniforme que en los otros estados, con precipitados de tamaños semejantes por lo que las curvas $R(T)/R(300)$ vs. T son similares. En cuanto al efecto Kondo, el mayor tamaño de los mismos reduce su magnitud.

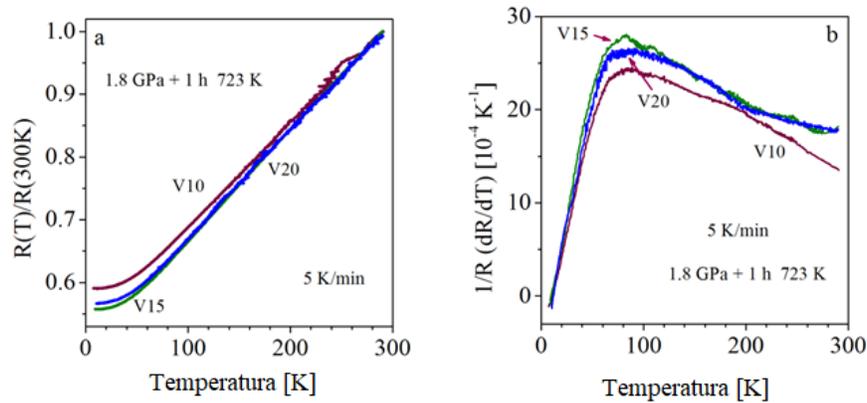


Figura 5.20: (a) Resistencia normalizada a su valor a 300 K y (b) TCR, ambos en función de la temperatura en cintas sometidas a una presión de 1,8 GPa y luego sometidas a un TT de 1 h a 723 K.

5.2.5. Efectos de los distintos tratamientos aplicados a cintas coladas a diferentes velocidades.

En esta sección se presenta un resumen de los efectos de los diferentes tratamientos termomecánicos sobre la curva resistencia en función de la temperatura para las aleaciones estudiadas. La Figura 5.21 muestra la curva correspondiente a V10 (a), V15 (b) y V20 (c). Los mayores cambios en las curvas se observan en muestras recocidas.

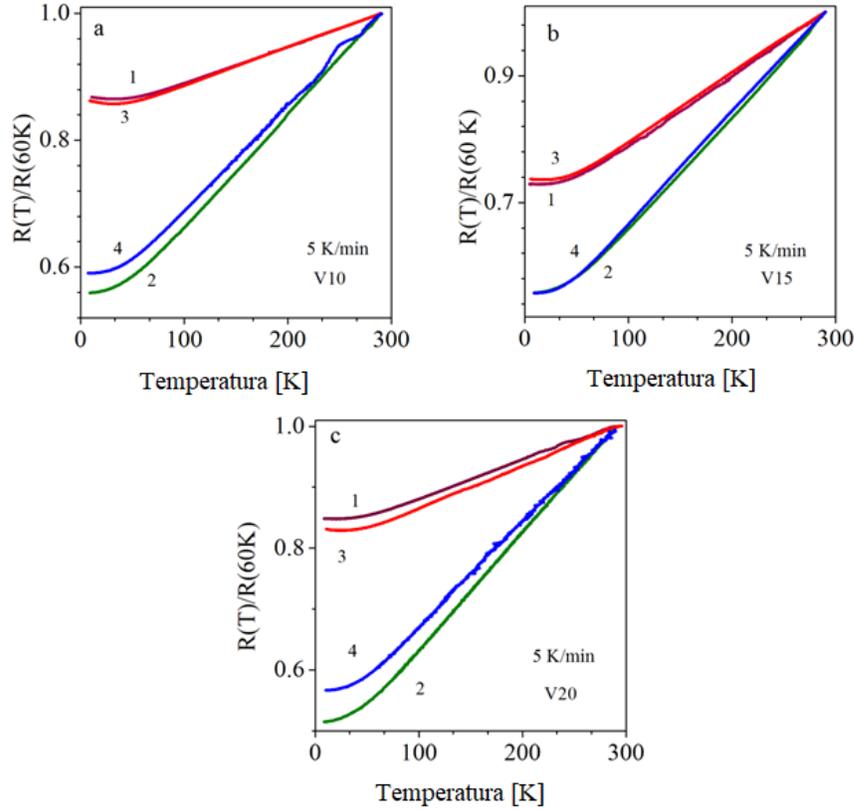


Figura 5.21: Resistencia normalizada a su valor a 300 K en cintas V10 (a), V15 (b) y V20 (c). (1) *as cast*; (2) 1 hora a 723 K ; (3) compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta; (4) 1 h a 723 K después de una compresión de 1,8 GPa.

5.3. El mínimo en la curva resistencia vs. temperatura

En ausencia de campo magnético y despreciando el termino asociado a la interacción electrón-fonón, la resistividad de esta aleación se puede aproximar por la ecuación (2.31)

$$\rho = \rho_0 + a_1 T^2 + \rho_K + \dots$$

La contribución a la resistividad por el efecto Kondo ρ_K [48] está dada, , por la ecuación (2.32) con ρ_{K0} una constante que aumenta con la concentración atómica de impurezas/*clusters* magnéticos mientras éstos no interactúen entre sí, y se reduce con la aplicación de un campo magnético que ordene e “inmovilice” los momentos magnéticos; T_K es la llamada temperatura Kondo y S_{eff} es el espín efectivo de las unidades dispersoras. Este efecto se descubrió en alea-

ciones muy diluidas, con sólo ppm de átomos de soluto magnéticos. En el caso de las cintas estudiadas se puede considerar en primer término que efecto Kondo involucra a los átomos de Co en solución en la matriz de Cu, que de hecho representa una composición muy pequeña porque el Co es prácticamente insoluble en el Cu a temperaturas menores a la ambiente. Sin embargo, los valores de S_{eff} que resultan no son consistentes con el correspondiente a un átomo de Co ($2,2 \mu_B$), por lo que ha propuesto [15] que el mecanismo de *scattering* involucra la interacción de los electrones de conducción con las fluctuaciones de los momentos magnéticos de los *clusters*/precipitados pequeños distribuidos en la matriz de Cu. Como la magnitud de estas fluctuaciones decrece como $(1/v_C$ con v_C el volumen del *cluster*/precipitado pequeño) a medida que el volumen de los mismos crece se pueden explicar tanto los valores de S_{eff} que resultan como el hecho que ρ_{K0} decrezca a medida que el tamaño de los precipitados se incrementa.

A modo de síntesis de los resultados obtenidos relativos al mínimo de la resistencia alrededor de los 30 K, se reúnen en la Figura 5.22 las curvas medidas en muestras *as cast* (5.22a); tratadas 1 h a 723 K (5.22b); deformadas con una compresión máxima de 1,8 GPa (5.22c) y al cabo de un tratamiento de 1 h a 723 K luego de una compresión previa de 1,8 GPa (5.22d). Los valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales se muestran en las Tablas 5.6, 5.7 y 5.8.

A partir de los valores reunidos en estas tablas se concluye que la amplitud del efecto tipo Kondo es mayor en las cintas con estructuras de precipitados más finas mientras que cuando esta se engrosa, fundamentalmente al aplicar el tratamiento térmico a 723 K, esta amplitud cae drásticamente.

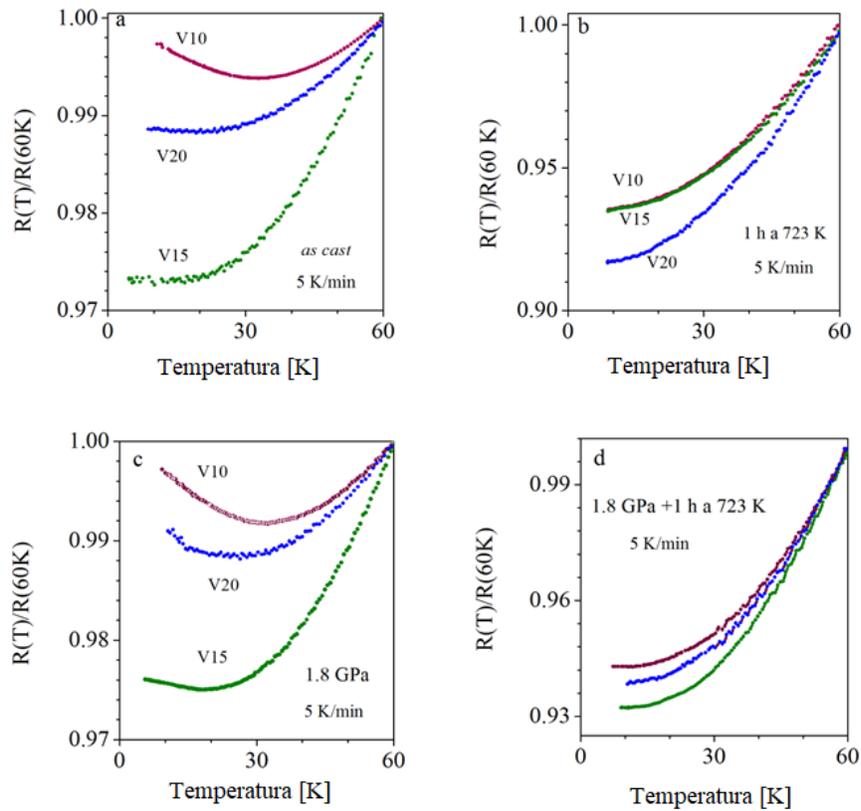


Figura 5.22: Mínimo en la resistencia normalizada a su valor a 60 K, observado en cintas: (a) *as cast*; (b) al cabo de 1 hora a 723 K; (c) luego de una compresión de 1,8 GPa normal al plano de la cinta; y (d) con un tratamiento de 1 hora a 723 K después de una compresión de 1,8 GPa.

Tabla 5.6: Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V10.

V10	<i>As cast</i>	TT 1h 723 K	Compresión 1.8 GPa	Compresión + TT
$a_0 \times 10^{-5} [\mu\Omega cm]$	319(4)	237,7(1)	1585,7(7)	360,0(3)
$a_1 \times 10^{-8} [\mu\Omega cm K^{-2}]$	50,1(3)	5,04(2)	8,09(7)	7,19(4)
$a_K \times 10^{-6} [\mu\Omega cm]$	245(2)	6,7(8)	189(4)	24,1(2)
$T_K [K]$	31,2(3)	19,3(8)	26,0(3)	23,0(8)
S_{eff}	0,123(3)	0,03(1)	0,113(5)	0,07(1)

Tabla 5.7: Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V15.

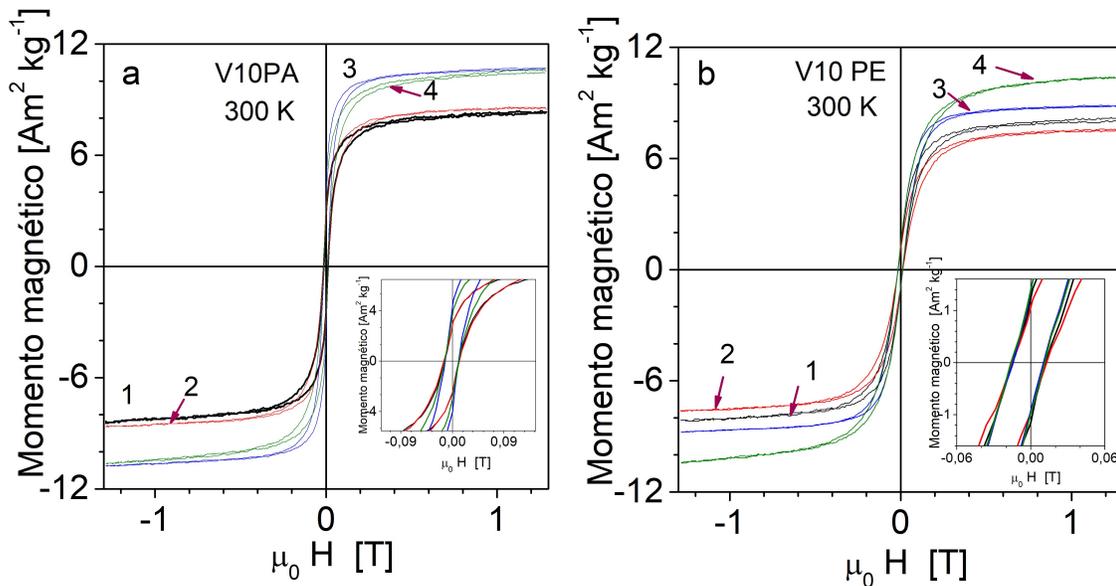
V15	<i>As cast</i>	TT 1h 723 K	Compresión 1.8 GPa	Compresión + TT
$a_0 \times 10^{-5} [\mu\Omega cm]$	700,7(4)	80,2(3)	595,8(2)	260,9(1)
$a_1 \times 10^{-8} [\mu\Omega cm K^{-2}]$	7,11(5)	9,95(4)	6,16(2)	$6,08(2) \times 10^{-8}$
$a_K \times 10^{-6} [\mu\Omega cm]$	38(2)	17.(2)	48(1)	15(1)
$T_K [K]$	24,3(7)	21,0(9)	25,7(3)	19,6(4)
S_{eff}	0,065(8)	0,06(2)	0,075(3)	0,034(7)

5.4. Propiedades magnéticas de cintas producidas por TRMS.

En las Figuras 5.21 a 5.23 se muestran los lazos mayores de histéresis, medidos a 300 K, hasta un campo máximo de 1,5 T. Se muestran los lazos medidos con el campo aplicado paralelo al eje mayor de la cinta (PA) y perpendicular al plano de la cinta (PE) para poner de manifiesto la magnitud del efecto de forma. Como se espera en estos sistemas en los que se dispersan pequeñas partículas magnéticas (Co) en una matriz no-magnética (Cu) las cintas son magnéticamente blandas y en ciertos casos, cuando las partículas son muy pequeñas, su comportamiento es prácticamente superparamagnético. Los parámetros principales de los lazos de histéresis de las Figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se reúnen en la Tabla 5.9.

Tabla 5.8: Valores de los parámetros de la función definida en las ecuaciones 2.31 y 2.32 que mejor ajustan los datos experimentales para las cintas V20.

V20	<i>As cast</i>	TT 1h 723 K	Compresión 1.8 GPa	Compresión + TT
$a_0 \times 10^{-5} [\mu\Omega cm]$	1728,1(9)	680,7(1)	753,5(2)	1095(2)
$a_1 \times 10^{-8} [\mu\Omega cm K^{-2}]$	8,5(1)	17,23(4)	4,23(4)	24,11(3)
$a_K \times 10^{-6} [\mu\Omega cm]$	78(6)	8(2)	6(1)	$8(1) \times 10^{-5}$
$T_K [K]$	29(1)	12(1)	24,3(7)	25(1)
S_{eff}	0,08(1)	0,01(1)	0,10(2)	0,05(3)


 Figura 5.23: Lazos de histéresis correspondientes a orientaciones (a) PA y (b) PE de muestras V10 en estado (1) *as cast*; (2) sometidas a una compresión de 1,8 GPa, (3) luego de 1 h a 723 K y (4) al cabo de una compresión de 1,8 GPa seguida de 1 h a 723 K . Los insertos muestran la zona de bajo campo correspondiente a cada condición de medición.

En general se observa que el momento magnético de saturación es mayor en las cintas sometidas al tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K. Lo mismo ocurre con los valores de la coercitividad. Estos efectos están asociados al incremento de tamaño de los precipitados y

eventualmente a un aumento de cobre en la composición de los mismos, aproximándose al Cu puro. En el mismo sentido los valores de coercitividad más bajos corresponden en cada caso a las muestras deformadas, con tamaños de partícula más pequeños.

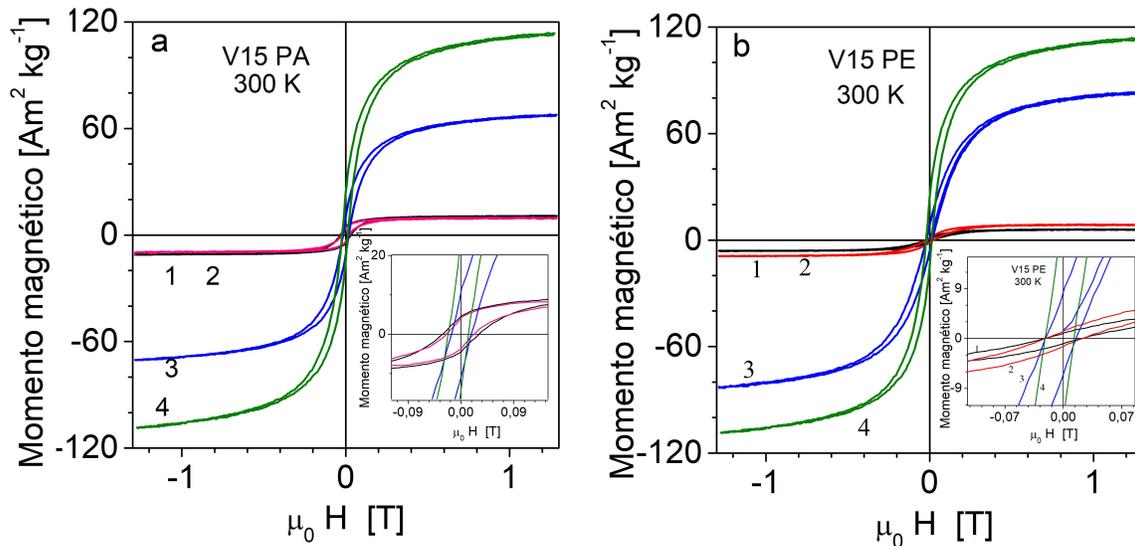


Figura 5.24: Lazos de histéresis correspondientes a orientaciones (a) PA y (b) PE de muestras V15 en estado (1) *as cast*; (2) sometidas a una compresión de 1,8 GPa, (3) luego de 1 h a 723 K y (4) al cabo de una compresión de 1,8 GPa seguida de 1 h a 723 K. Los insertos muestran la zona de bajo campo correspondiente a cada condición de medición.

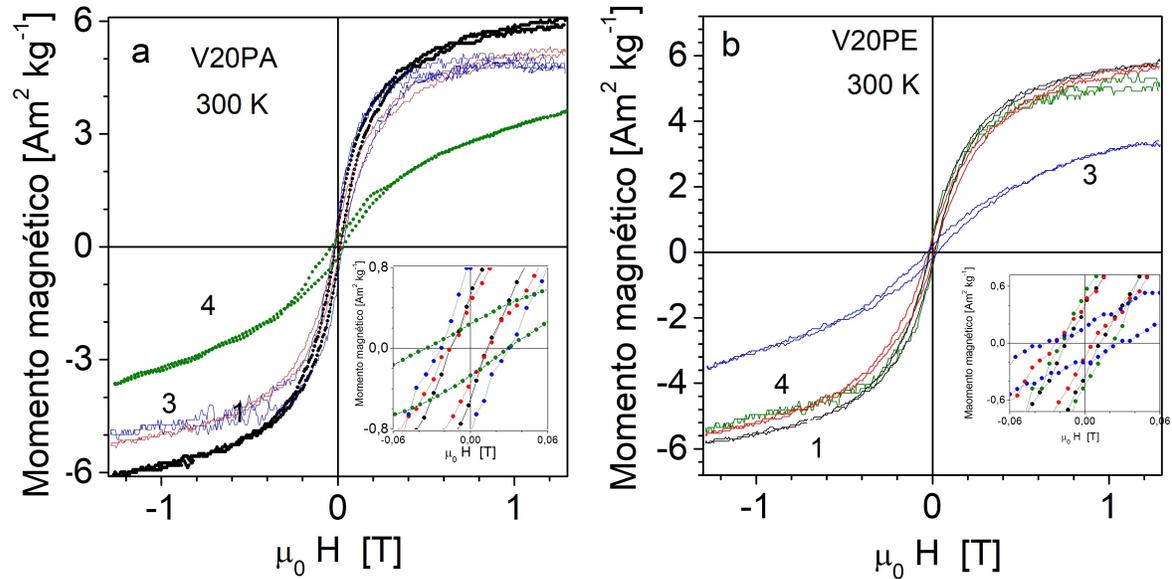


Figura 5.25: Lazos de histéresis correspondientes a orientaciones (a) PA y (b) PE de muestras V20 en estado (1) *as cast*; (2) sometidas a una compresión de 1,8 GPa, (3) luego de 1 h a 723 K y (4) al cabo de una compresión de 1,8 GPa seguida de 1 h a 723 K. Los insertos muestran la zona de bajo campo correspondiente a cada condición de medición.

Tabla 5.9: Valores de los momentos magnéticos máxicos de saturación σ_S , de remanencia σ_R y del campo coercitivo $\mu_0 H_0$ correspondientes a los lazos mostrados en las Figuras 5.21, 5.22 y 5.23. Los lazos se miden a 290 K y en la configuración PA.

V10-PA	$\sigma_S [Am^2 kg^{-1}]$	$\mu_0 H_0 [mT]$	$\sigma_R [Am^2 kg^{-1}]$	$d_G [nm]$
As cast	8.3(1)	30(2)	2.8(2)	12(5)
P	8.6(3)	22(2)	2.9(2)	10(2)
TT723	10.6(2)	30(2)	3.6(2)	13(3)
P+TT723	10.5(2)	32(2)	4.4(2)	15(2)
V15-PA				
As cast	11(2)	29(2)	4.3(2)	7(3) 13(3)
P	9.4(5)	23(2)	4.0(2)	6(1)/11(2)
TT723	67(2)	16(2)	10(2)	4(1)/14(3)
P+TT723	112(5)	33(2)	16(2)	15(3) /5(1)
V20-PA				
As cast	6.0(5)	15(1)	0.5(2)	5(1)
P	5.2(2)	13(1)	0.4(2)	4(2)
TT723	4.8(2)	24(2)	0.94(2)	6(1)
P+TT723	3.5(2)	27(2)	0.23(1)	6(2)

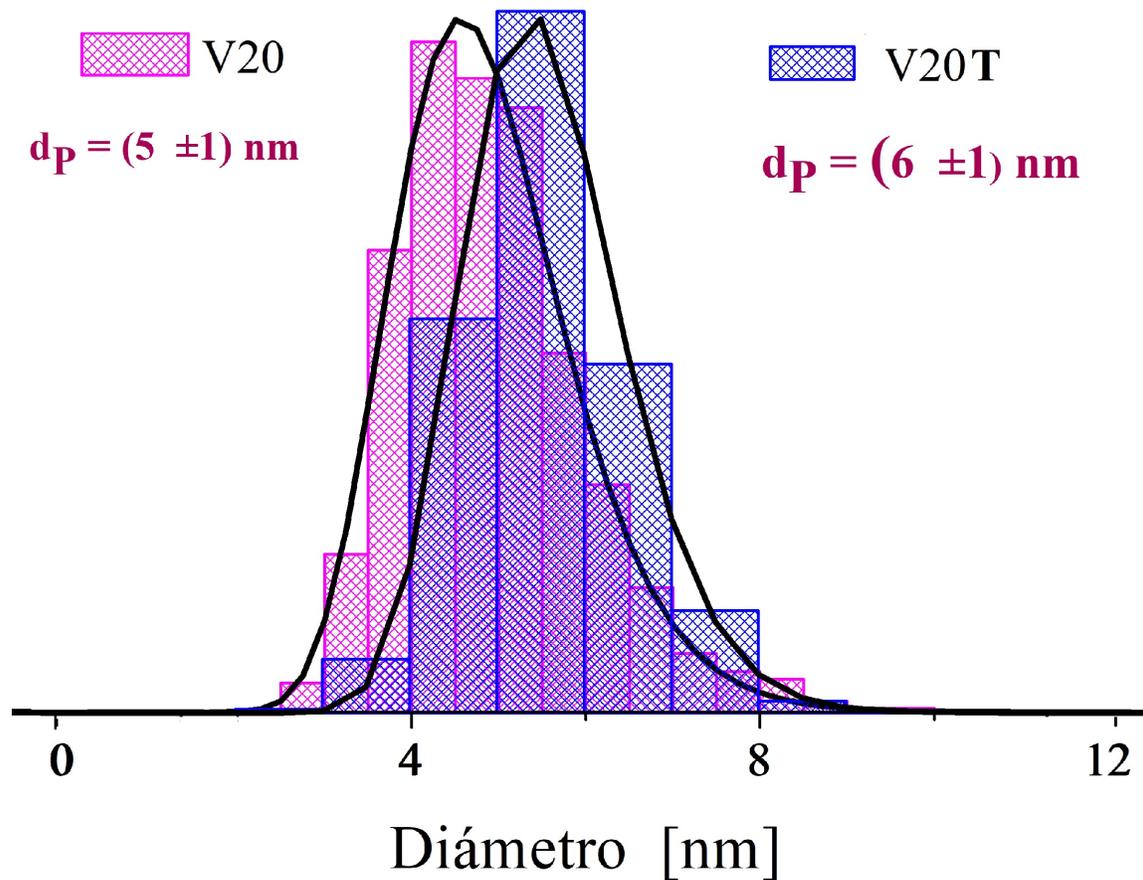


Figura 5.26: Histogramas correspondientes a las distribuciones de tamaños de las cintas V20 *as cast* y V20P+TT mostrando el corrimiento del valor medio y el ensanchamiento de la misma con el tratamiento termomecánico.

5.5. Sumario

Para una dada composición, $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, se pueden obtener por el método de TRMS estructuras de precipitación variadas en el estado *as cast*. Es posible lograr distintas distribuciones de tamaños de precipitados ricos en Co, simples o bimodales, con diámetros medios entre 4 y 18 nm, diferentes grados de dispersión espacial, uniforme o formando colonias, y con distintas densidades volumétricas.

En ninguno de los casos, tanto en muestras en condición *as cast* como las que resultan al

cabo de los tratamientos termomecánicos aplicados, se observan los perfiles de composición característicos de una descomposición espinodal. Esto indica que las propiedades magnéticas y de transporte encontradas corresponden a un sistema puramente granular.

La magnetorresistencia (MR) en función del campo aplicado es en todos los casos negativa y presenta un perfil característico de un sistema granular. Es posible describir estas curvas considerando una contribución superparamagnética ideal MR_{SPM} y una de tipo ferromagnética MR_{FM} , con histéresis en la región de bajos campos.

En las cintas con tamaño de precipitado cercano a 12 nm (límite paramagnético a 290 K) y aquellas con tamaños medios menores pero que exhiben distribuciones anchas o bimodales, se observa una contribución M_{FM} importante tanto a baja temperatura como a temperatura ambiente.

Los porcentajes de MR más elevados se encuentran en las cintas V15D+TT723 deformadas y tratadas térmicamente, tanto a 10 K (16.4%) como a 290 K (4.9%). Estos valores son mayores que los correspondientes a las cintas V20D+TT723 con 14.7% a 10 K y 3.1% a 290 K. Los primeros resultan de una contribución MR_{FM} importante mientras que en el caso de las cintas V20 *as cast* y tratadas la componente MR_{SPM} es predominante.

Los valores obtenidos por otros autores a 300 K y 1 T, en muestras con predominio de una contribución superparamagnética son 5.2% [7]; 6.2% [16]; 5.5% [83]. Si se comparan estos valores con los obtenidos para V20 en el presente trabajo se concluye que son un factor 1,7 – 2 mayores, indicando la existencia de otra contribución, además de la granular, a la MR en este sistema.

Capítulo 6

Cilindros

En este capítulo se exploran microestructuras Cu-Co enfriadas rápidamente mediante otra técnica de solidificación, capaz de imponer velocidades de enfriamiento elevadas, pero menores a las resultantes en el caso de *melt-spinning*. Se trata de la colada por succión (*suction casting*) en moldes de geometría apropiada, refrigerados por agua. En este proceso el líquido es forzado a entrar en el molde por una gran diferencia de presión y allí se enfría relativamente rápido, mientras progresa la precipitación de partículas coherentes ricos en Co. Se obtienen microestructuras algo diferentes a las de los flakes estudiados donde tampoco se pudo confirmar la formación de las bandas de segregación espinodal. Las piezas resultantes son cilindros macizos que tienen dimensiones macroscópicas, de 1 mm y 2 mm de diámetro, por lo que también presentan buena resistencia mecánica. Se caracterizan las microestructuras resultantes, sus propiedades magnéticas y de transporte de carga/espín.

6.1. Introducción

Experiencias preliminares llevadas a cabo en nuestro laboratorio [84] con la aleación Ni₂MnGa colada por succión, demostraron que es posible obtener cilindros policristalinos, de dimensiones macroscópicas, con una marcada textura cristalográfica, sin signos apreciables de segregación. Dado que el proceso de fusión-solidificación-enfriamiento no es similar al aplicado durante el de *twin-roller melt-spinning* (TMRS) se espera en principio generar distribuciones de tamaño de los precipitados diferentes y eventualmente distintas distribuciones espaciales de los mismos, sin descartar a priori una segregación de tipo espinodal, y así evaluar su impacto en la MR y el

efecto Kondo a baja temperaturas. Se estudian cilindros de diámetro Φ igual a 1 mm (C1), 2 mm (C2) y 3 mm (C3).

6.2. Microestructura de los cilindros Cu-Co

El procedimiento general para la obtención de las diferentes microestructuras a estudiar es el descrito en el Capítulo 3. En la Figura 6.1 se muestran los cilindros de aleación en su estado *as cast*. El examen a baja magnificación indica que la superficie no es regular, que presenta en algunos casos rastros de burbujas atrapadas entre el líquido y el molde durante la solidificación. Cuando se observan cortes transversales de los cilindros se detecta también cierta porosidad. La Figura 6.2 ilustra estos aspectos de la macroestructura en los cilindros de 1 mm de diámetro. En las Figuras 6.3a y 6.3b se muestran, respectivamente, dos superficies de un mismo disco de 2 mm de diámetro, cortado mediante electroerosión, que permiten visualizar la porosidad interna; en la Figura 6.3c se aprecia la superficie de un disco cortado con sierra de diamante, correspondiente a un cilindros de 3 mm de diámetro.



Figura 6.1: Cilindros $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ en su estado *as cast*. Diámetros 1 mm (arriba), 2 mm (dos del centro) y 3 mm (abajo).

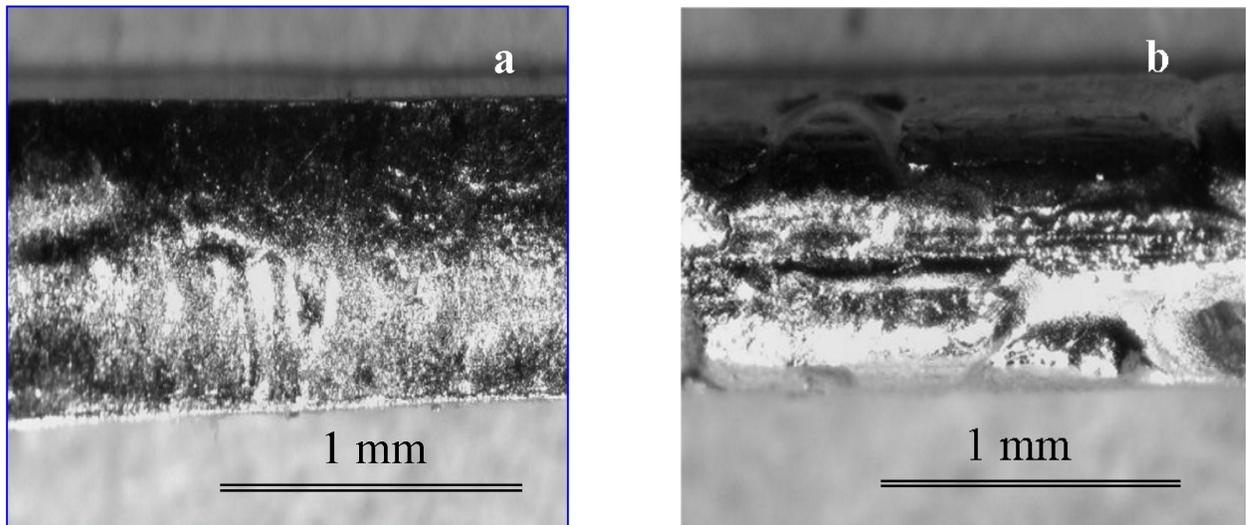


Figura 6.2: a) y b) Aspectos superficiales de la macroestructura en los cilindros de 1 mm de diámetro

Los diagramas de difracción de rayos X, a partir de los cuales se determinaron las fases presentes en las muestras y sus correspondientes parámetros de red, se obtuvieron en el dispositivo descrito en el Capítulo 3, usando radiación CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Las mediciones se realizaron en configuración *theta-theta*, en modo continuo, en el rango $35^\circ - 135^\circ$ (medido en 2θ) con un paso de 0.0263° .

Las muestras para DRX consistieron en trozos de clavos, de largos similares, que se dispusieron sobre plastilina, sobre un portaobjeto de vidrio. De esta forma el haz incidió sobre la superficie exterior de los clavos. Adicionalmente, se midieron rodajas cortadas por electroerosión del clavo de 2 mm de diámetro - Figuras 6.3a y 6.3b -, precursoras de las muestras de TEM, dispuestas sobre la plastilina con las caras planas hacia arriba.

Se detectan en todos los casos una fase mayoritaria *fcc*, solución sólida $\text{Cu}(\text{Co})$; una segunda fase minoritaria rica en Co, que en su momento se asoció con la presencia de precipitados coherentes en la muestra, y líneas de muy baja intensidad presumiblemente asociadas a la presencia de fases de óxido de cobalto.

El parámetro de red de la matriz (fase mayoritaria) se calcula promediando los valores obtenidos de las posiciones de los picos de difracción: 1) con el programa WinFit, ajustando los cinco primeros picos de difracción con funciones Pearson VII y 2) ajustando todo el difractograma

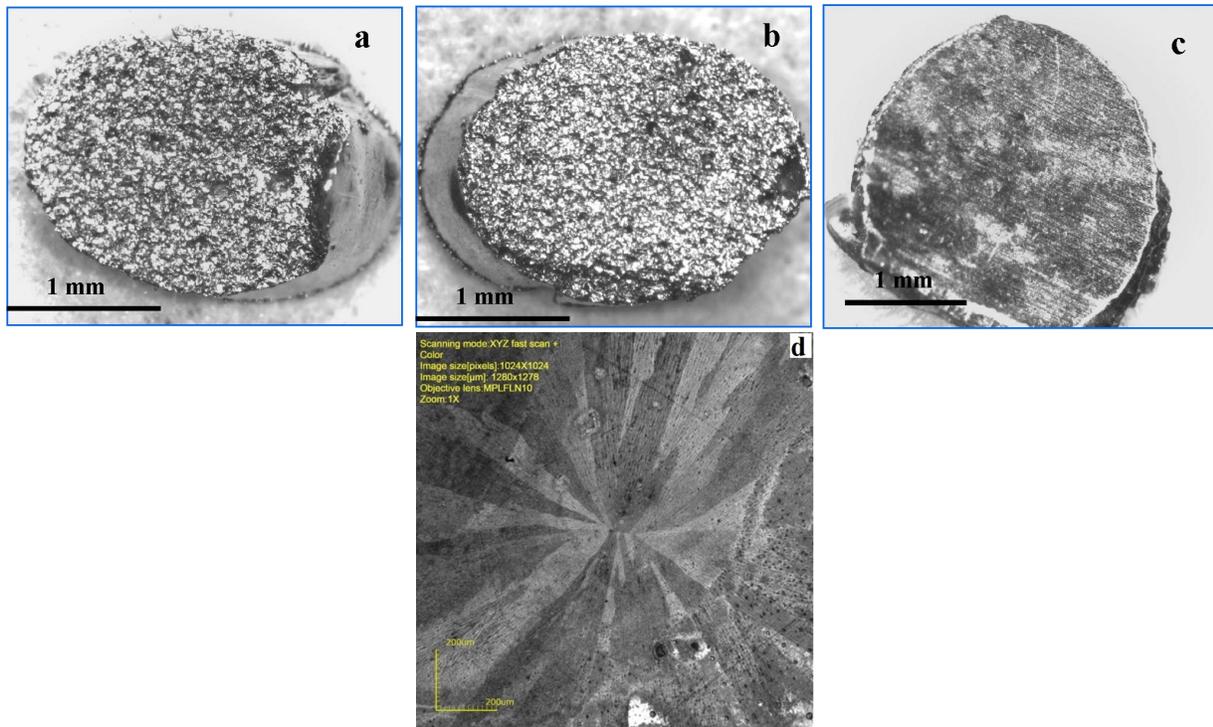


Figura 6.3: (a) y (b) muestran dos superficies de un mismo disco de 2 mm de diámetro, cortado mediante electroerosión, que permiten visualizar la porosidad interna; en (c) se aprecia la superficie de un disco cortado con sierra de diamante, correspondiente a un cilindro de 3 mm de diámetro. En (d) se muestra la superficie (c) pulida con abrasivos y atacadas con Nital 5% para revelar los granos cristalográficos, su morfología y orientación. Los granos se despliegan radialmente.

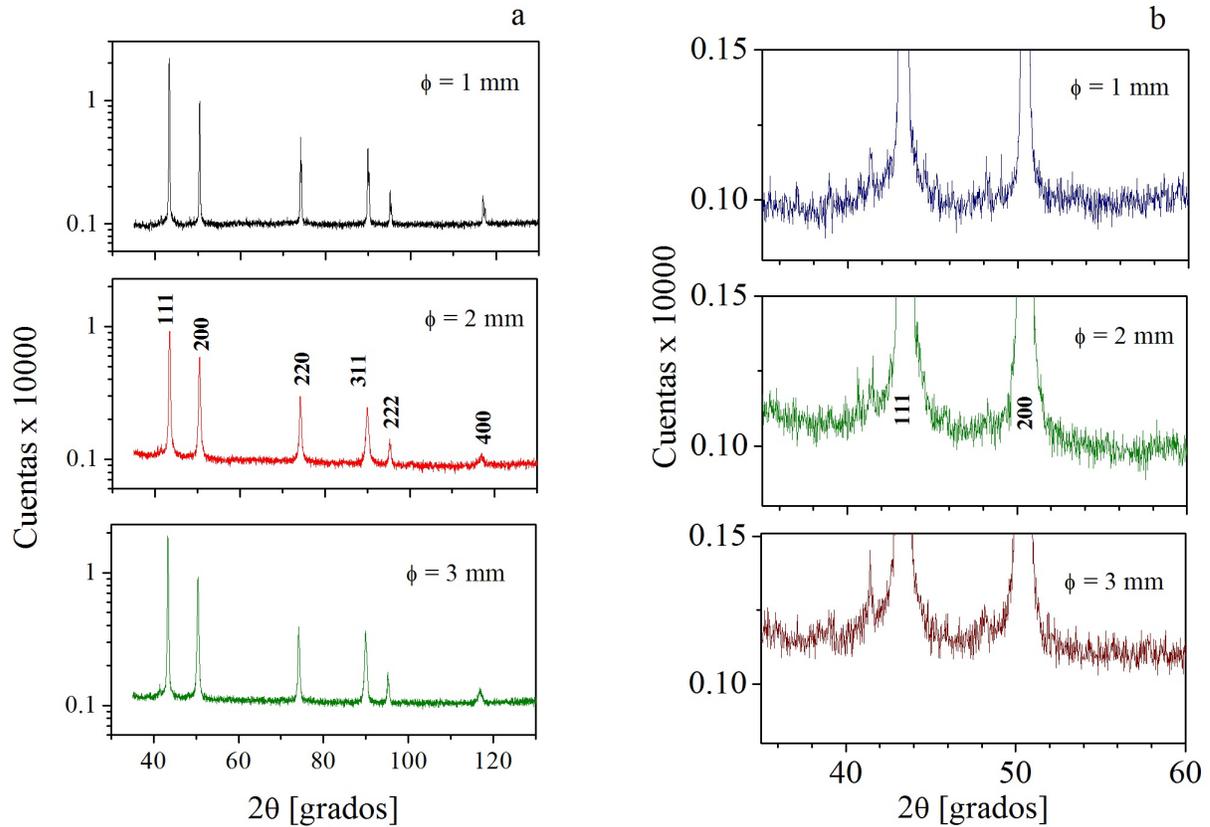


Figura 6.4: Difractogramas correspondientes a los cilindros de diámetros diferentes en estado *as cast*. (a) Diagrama completo y (b) detalles cerca del pico 111 del Cu, donde se detecta a un ángulo ligeramente superior, un máximo ancho y pequeño (un hombro) asociado a la fase Co *fcc*.

con funciones pseudo-voight empleando el programa Powder Cell. Los resultados calculados empleando los valores de 2θ corregidos por zero shift de acuerdo a lo propuesto en [85] se listan en la Tabla 6.1. Dichos valores son comparables al indicado en la carta de referencia *PDF # 00 – 004 – 0836* para *fcc* Cu: $a = 3,6150 \text{ \AA}$. El parámetro de red de la fase minoritaria se calcula ajustando el “hombro” que aparece a la derecha del pico 111 de la matriz en algunas de las muestras, suponiendo una estructura *fcc* al igual que para la matriz.

Estos valores son ligeramente mayores a los obtenidos para las cintas en el Capítulo 4. Se calcula el tamaño de *crystalita* de esta fase, los precipitados ricos en cobalto, considerando el ancho medio a mitad de altura del pico y corrigiendo por el ancho instrumental del equipo de medición. Debido a los errores elevados en la deconvolución del pico, se obtienen valores algo grandes (30-40 nm) por lo que se miden más adelante los histogramas de tamaños correspon-

dientes por TEM.

Los resultados de TEM para los cilindros de 2 mm de diámetro - Figura 6.5 - indican que

Tabla 6.1: Características estructurales de las muestras cilíndricas estudiadas C1, C2 y C3. Se incluyen en la tabla el valor del diámetro de cada cilindro Φ el porcentaje atómico at. % de Co, el parámetro de red de la matriz rica en Cu a_M , de los precipitados coherentes ricos en Co a_P , el cociente a_P/a_M y el tamaño medio de precipitado.

Muestra	Φ [mm]	at. %	a_M [Å]	a_P/a_M	a_M [Å]	d_P [nm]
C1	1	10	$3,613 \pm 0,001$	$3,563 \pm 0,003$	0,9863	5 ± 1
C2	2	9	$3,616 \pm 0,001$	$3,544 \pm 0,001$	0,9859	6 ± 2
C3	3	5	$3,616 \pm 0,002$	No se distingue	0,9870	$4,1 \pm 0,8$

consisten de una matriz con composición 91 at. % Cu –9 at. % Co , 6.5c, cercana a la nominal, en la que están embebidos precipitados coherentes ricos en Co, 6.5b, distribuidos en todo el grano (incluso muy cerca de los bordes de grano, 6.5a). No se observan colonias como en los *flakes* obtenidos por *melt spinning* ni una distribución de tamaños muy ancha o bimodal.

El cociente entre los parámetros de red de la matriz y los precipitados es $a_P/a_M \sim 0,9859$ (calculado promediando los distintos valores obtenidos a partir de los patrones de difracción, excitando reflexiones de la familia 200 de alto orden). Para el tamaño medio de los precipitados coherentes (midiendo el diámetro de los anillos en condición BFZA) resulta, del histograma de la Figura 6.5d, un valor de $d_{TEM} = (6 \pm 2)$ nm. Para cilindros $\Phi = 2$ mm.

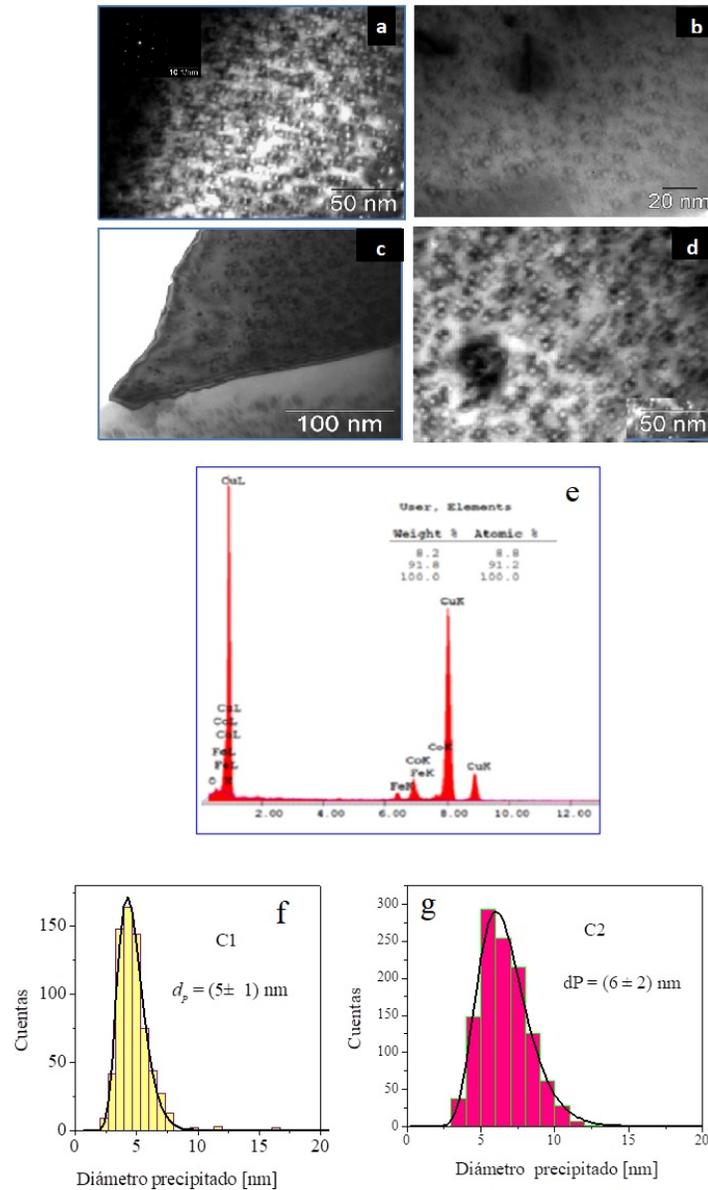


Figura 6.5: Imágenes TEM de campo claro de C1 (a, b) y de C2 (c, d), ambos en estado *as cast*. En (e) se muestra un espectro EDS correspondiente a ambos cilindros. Histogramas de tamaños de precipitados coherentes de Co correspondientes a los cilindros C1 (f) y C2 (g).

Después del electro-pulido, queda una capa de óxido sobre la matriz y se observan “huecos” donde originalmente había precipitados de mayor tamaño y en algunos casos se observan también particulitas de óxido CoO con contraste lleno. El óxido de cobalto presente de todas estas formas se trataría de CoO, como sucedió con las cintas producidas por *melt-spinning*.

En el caso de TEM de los cilindros de 3 mm de diámetro - Figura 6.6 - se observan también los precipitados coherentes distribuidos en todo el grano (Figura 6.6a); al igual que en los cilindros de menor diámetro, y tampoco en estas muestras se observan colonias. El cociente es $a_P/a_M \sim 0,987$, y el tamaño medio de los precipitados coherentes (midiendo el diámetro de los anillos en condición BFZA) resulta $d_{TEM} = (4,1 \pm 0,8)$ nm, Figura 6.6d. El pequeño tamaño de los precipitados coherentes en esta muestra explicaría por qué no se visualiza con claridad el pico correspondiente a esta fase en el diagrama de difracción de rayos X.

Se observan dislocaciones- Figura 6.6b -ancladas en pequeños precipitados de contraste oscuro, presumiblemente de CoO. El valor obtenido para a_P/a_M coincide con los encontrados para los cilindros de 1 y 2 mm de diámetro. Por último, promediando de datos de EDS tomados con la *nanoprobe* del TEM, se obtiene una matriz más pobre en Cu: 95 at. % Cu:-5 at. % Co (6.6c). Esta reducción en el contenido de Co “libre” en los cilindros C3 se puede explicar considerando la mayor presencia de óxido, en forma de partículas pequeñas embebidas en la matriz y de mayor tamaño en las superficies externas, con la consiguiente pérdida de Co en solución. En efecto, en estas muestras se observan dos tipos de óxido de cobalto: formaciones como flores de Co_3O_4 - Figura 6.7a - con “pétalos” del orden del micrón, y partículas (10-20 nm) de CoO - Figuras 6.7b y 6.7c. Además se encuentra, luego del electropulido, CoO superficial como sucedió con las cintas producidas por *melt-spinning* y los clavos de 2 mm de diámetro. El menor contenido de Co ‘libre’ en C3 da lugar a la formación d precipitados más pequeños y dispersos, que no se detectan fácilmente con difracción de rayos x. Luego, es necesario considerar en los análisis que los cilindros C3 tienen un menor contenido de Co para precipitar y una fracción de volumen de óxidos de Co mayor. Sobre la base de la difracción de electrones y el perfil EDS de estos precipitados- Figura 6.7 - las partículas de óxido más pequeñas en las muestra C3 se identifican como CoO.

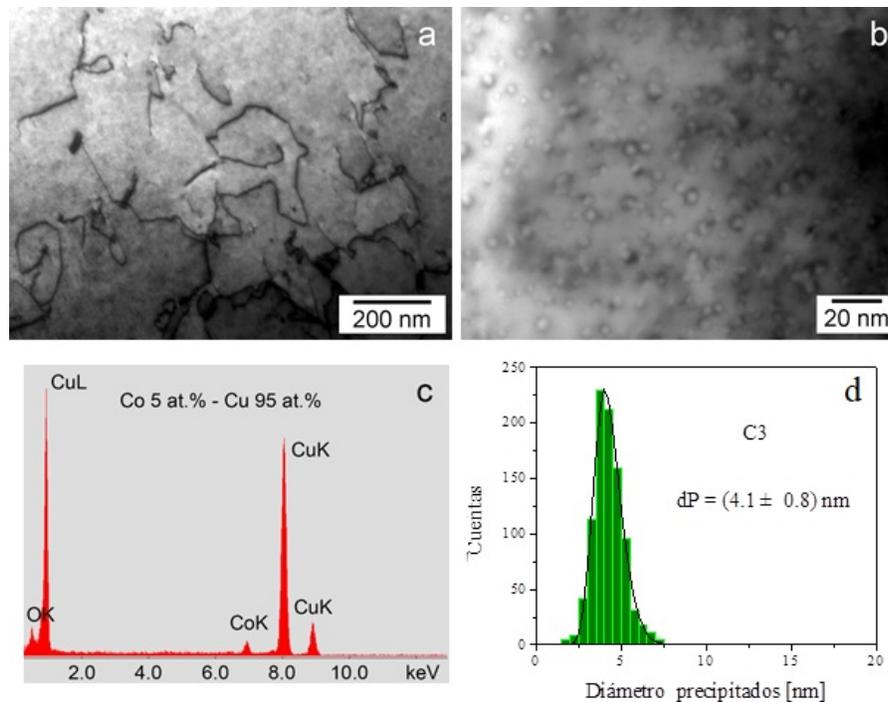


Figura 6.6: Cilindro de 3 mm de diámetro (C3). Imágenes de campo claro de (a) dislocaciones ancladas por precipitados de CoO pequeños (10–20 nm) y (b) precipitados coherentes en el interior de un grano. El espectro EDS correspondiente se muestra en (c) y el histograma de tamaños de precipitados coherentes de Co en (d).

6.2.1. Efecto de un tratamiento de 1 h a 723 K

Cuando se aplica un tratamiento térmico de 1 h a 723 K a los diferentes cilindros se espera modificar la distribución espacial y de tamaños de los precipitados de Co sin propiciar, en principio, la aparición de nuevas fases.

Los difractogramas correspondientes a los cilindros tratados térmicamente se muestran en la Figura 6.8. Se confirma que al igual que en los *flakes* obtenidos por TRMS y en los cilindros en el estado *as cast* hay una fase mayoritaria (la matriz de *fcc* Cu(Co)), precipitados ricos en Co coherentes con la matriz de Cu y precipitados de CoO de mayor tamaño. Esta fase está presente en mayor fracción de volumen en C3 y C3T. Los parámetros de red de las diferentes fases y la relación de *misfit* entre la matriz y los precipitados se listan en la Tabla 6.2.

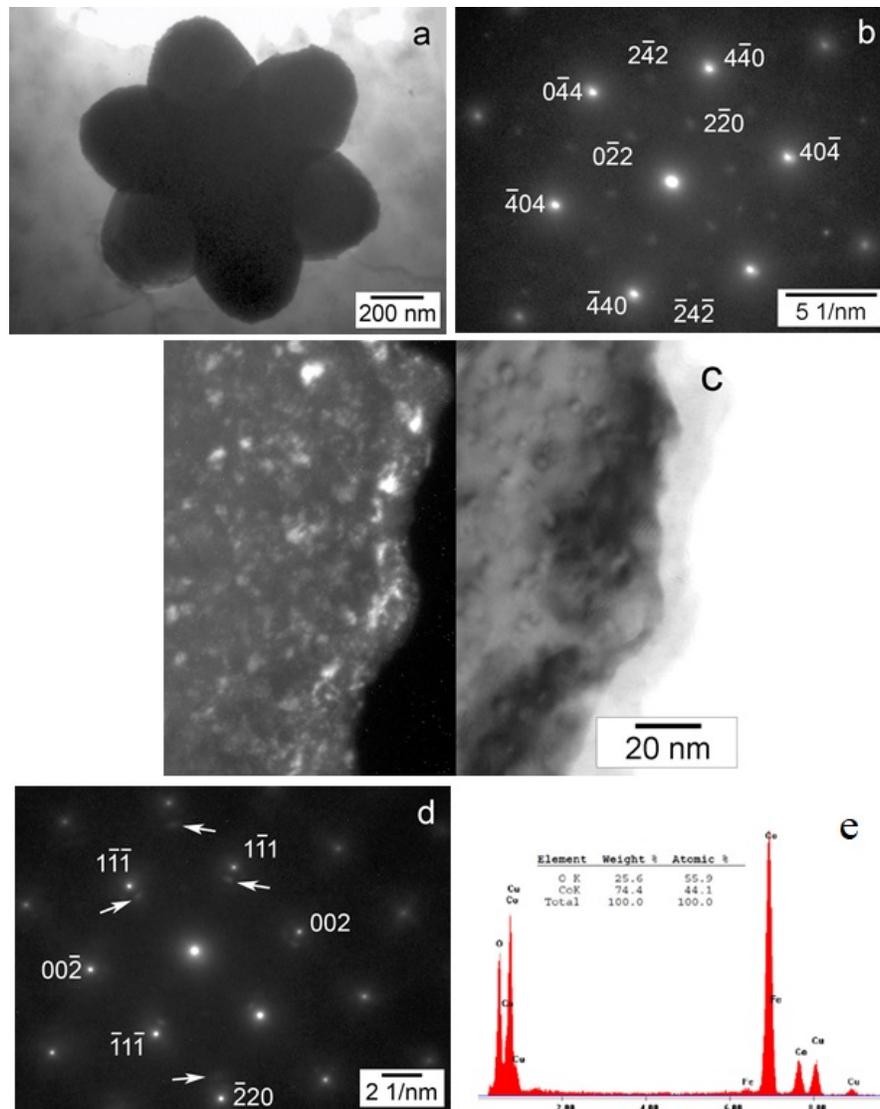


Figura 6.7: (a) Micrografía de campo claro mostrando una formación de Co_3O_4 y (b) difracción correspondiente a la zona del "pétalo" superior: eje de zona $[111]$ del Co_3O_4 . (c) Micrografía de campo claro en condición BFZA y correspondiente campo oscuro con $g=200$ del CoO . En esta última imagen se observan partículas de óxido con diámetros entre 10 y 20 nm. (d) Patrón de difracción correspondiente: eje de zona $[110]$ de la matriz más puntos adicionales debidos al CoO , algunos de los cuales se indican con flechas.

En el caso de C1 el tamaño de los precipitados aumenta de (5 ± 1) nm a (7 ± 2) nm; en C2 pasa de (6 ± 2) nm a (9 ± 3) nm y en C3 de $(4,1 \pm 0,8)$ nm a (5 ± 2) nm. Al ser las distribuciones relativamente anchas, existe en todas los cilindros tratados precipitados con tamaño cercano al

Tabla 6.2: Características estructurales de las muestras cilíndricas C1, C2 y C3 tratadas 1 h 723 K. Se incluyen en la tabla el valor del parámetro de red de la matriz rica en Cu a_M , de los precipitados coherentes ricos en Co a_P , del cociente a_P/a_M y el tamaño medio de precipitado.

Muestra	a_M [Å]	a_P [Å]	a_P/a_M	a_{CoO} [Å]	d_P [nm]
C1T	$3,614 \pm 0,001$	-	-	-	7 ± 1
C2T	$3,603 \pm 0,004$	$3,55 \pm 0,01$	0,986	$4,286 \pm 0,002$	9 ± 3
C3T	$3,608 \pm 0,003$	-	-	$4,289 \pm 0,002$	5 ± 2

crítico para permanecer bloqueado a 290 K, por lo que en todos los casos habrá una contribución ferromagnética tanto en los lazos de histéresis como en la magnetorresistencia a bajos campos aplicados, aun a temperatura ambiente.

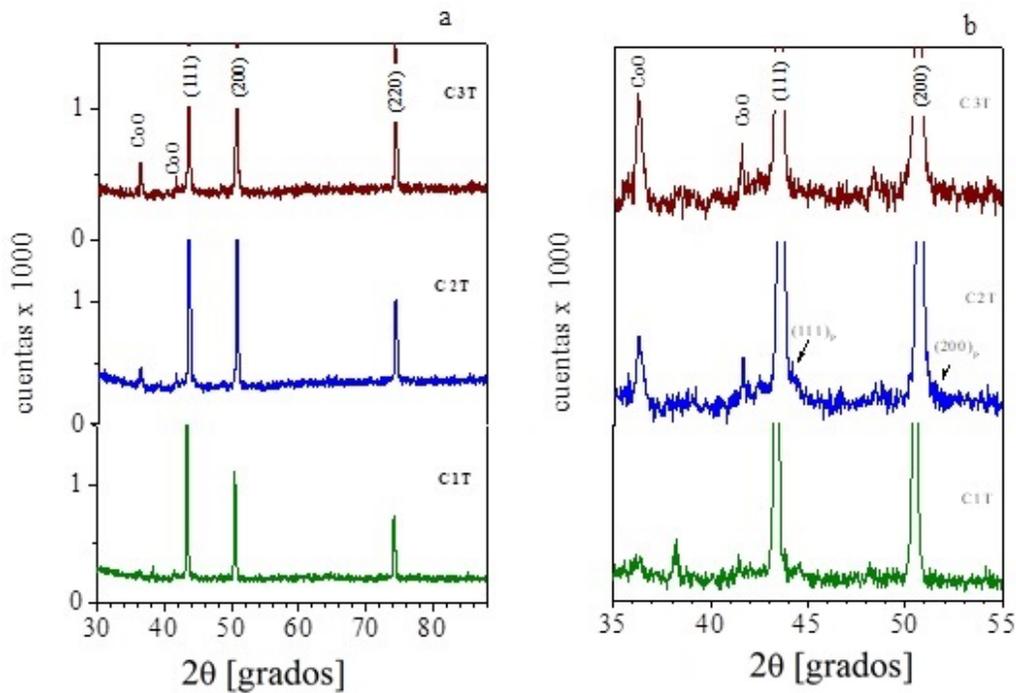


Figura 6.8: Difractogramas correspondientes a los cilindros estudiados en dos rangos de ángulo 2θ : 30° – 88° (izquierda) y 2θ : 35° – 55° (derecha).

Con relación a los tamaños y la distribución espacial de los precipitados coherentes se observa que los diámetros medios de las respectivas distribuciones de tamaños aumentan y estas se vuelven en general algo más anchas. La Figura 6.8 muestra los difractogramas correspondientes

a los cilindros tratados 1 h a 723 K.

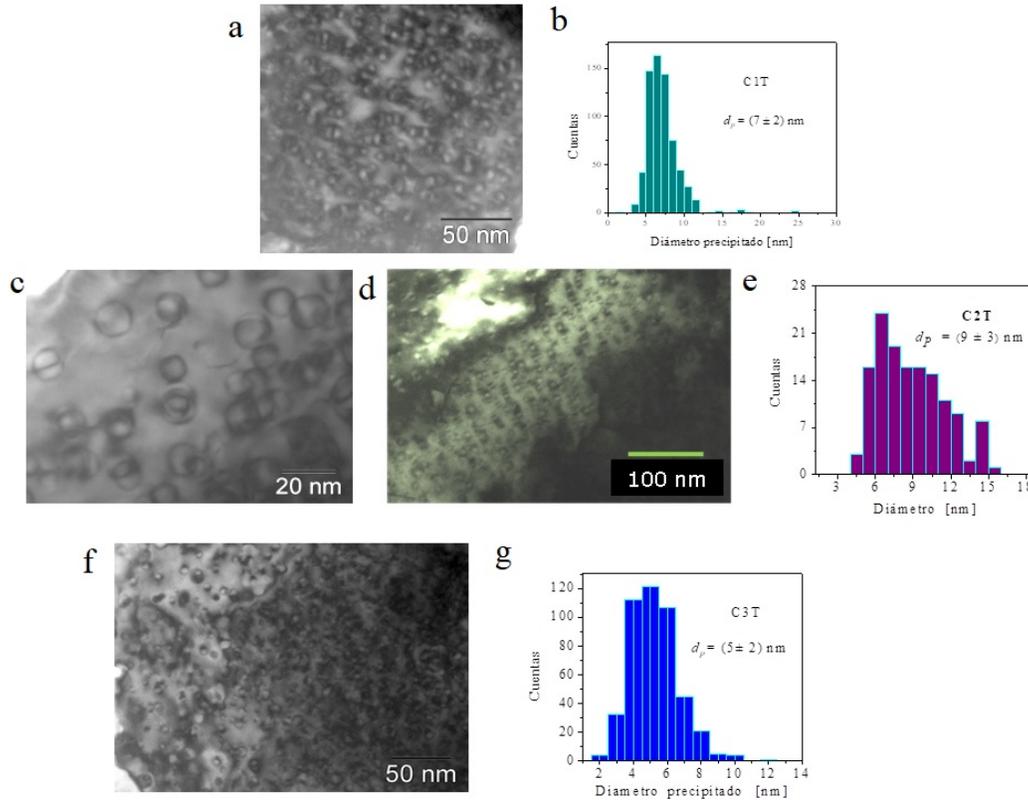


Figura 6.9: Micrografías TEM tomadas en condición BFZA y los correspondientes histogramas de tamaños de los precipitados coherentes de Co, para cilindros tratados 1 h a 723 K. (a,b) C1T; (c-e) C2T y (f,g) C3T.

Se observan las mismas fases, Cu y Co y CoO en los tres cilindros; en el caso de C3 la fracción de volumen de CoO es bastante mayor y se detectan también partículas de ~ 500 nm de Co_3O_4 .

6.2.2. Resumen de la microestructura de los cilindros

En el estado *as cast* los cilindros no presentan en ninguno de los tres casos, un contraste de bandas alternadas ricas y pobres en Co características de la descomposición espinodal. Se obtienen, al igual que en el caso de los *flakes* procesados por TRMS, precipitados coherentes con contraste de anillos en condición de difracción en eje de zona (BFZA) y precipitados de CoO.

En función de la velocidad de solidificación y la cantidad de Co ‘libre’ en la matriz (dependiente a su vez de la fracción de volumen de óxidos de Co que se forma) se obtienen diferentes distribuciones de tamaños de precipitados, con valores medios por debajo del tamaño crítico superparamagnético a 290 K (~ 12 nm).

Los anchos de las distribuciones son diferentes, siendo los encontrados en C1 y C3 relativamente pequeños, con prácticamente todos los precipitados de Co en régimen superparamagnético a 290 K. Por el contrario, la distribución en los cilindros C2 es más ancha y la cola derecha abarca tamaños próximos y aun mayores al crítico, por lo que estos presentan una contribución ferromagnética aún a 290 K.

En el caso de los cilindros C3 la presencia de abundantes precipitados de CoO (20 – 30 nm) con una temperatura de Neel $T_N = 290$ K [86] podría en principio aportar una contribución con histéresis antiferromagnética o débilmente ferromagnética.

Cuando se somete a los cilindros *as cast* a un tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K los precipitados de Co aumentan su tamaño, pero en gran parte siguen siendo coherentes con la matriz. Se observa, al igual que en el caso de las cintas, una tendencia a formar de manera incipiente, en particular en C2, trenes de precipitados ricos en Co con espesores ~ 6 nm y zonas interricas en Cu de ~ 10 nm.

6.3. Propiedades magnéticas

En primer término se miden las curvas de magnetización en función de la temperatura, aplicando los protocolos de *Zero Field Cooling* (ZFC) y de *Field Cooling* (FC), a un velocidad de 5 K/min, bajo un campo magnético externo de 10 mT. Las curvas correspondientes al cilindro de 1 mm de diámetro se muestran en la Figura 6.10a, donde se observa un máximo en la curva ZFC y una temperatura de bifurcación cercana a los 250 K. El perfil mostrado en la Figura 6.10b corresponde a la $[d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT]$. Esta curva que es proporcional a la distribución de barreras de activación en la muestra, presenta un máximo local a 8 K. Se identifica a esta temperatura como la temperatura de bloqueo T_B de los precipitados coherentes en la muestra. Considerando para el *fcc* Co a temperatura ambiente un valor de la constante de anisotropía magnética $K_I = 6,2 \times 10^4$ J/m³ y la polarización de saturación del Co puro, $J_{S,Co} = 1,82$

T, es el tamaño límite superparamagnético a 300 K resulta $d_{SPM} = \left(\frac{25 k_B T}{K_I}\right)^{1/3} \cong 12$ nm y a 8 K $d_{SPM} \cong 3,5$ nm. Los tamaños medios de los precipitados en estas muestras son muy inferiores a 12 nm, por lo que se concluye que a temperatura ambiente las muestras presentan un comportamiento superparamagnético dominante (no ideal en principio). Los cilindros C2 presentan sin embargo una distribución de tamaños ancha, con precipitados de hasta 12 – 13 nm, por lo que no se descarta una contribución ferromagnética.

Los lazos de histéresis de las muestras C1 se muestran en la Figura 6.11a, mientras que la Figura 6.11b contiene una ampliación de la zona de bajo campo (± 30 mT) que ilustra como por encima de 100 K el comportamiento tiende al de un superparamagneto ideal.

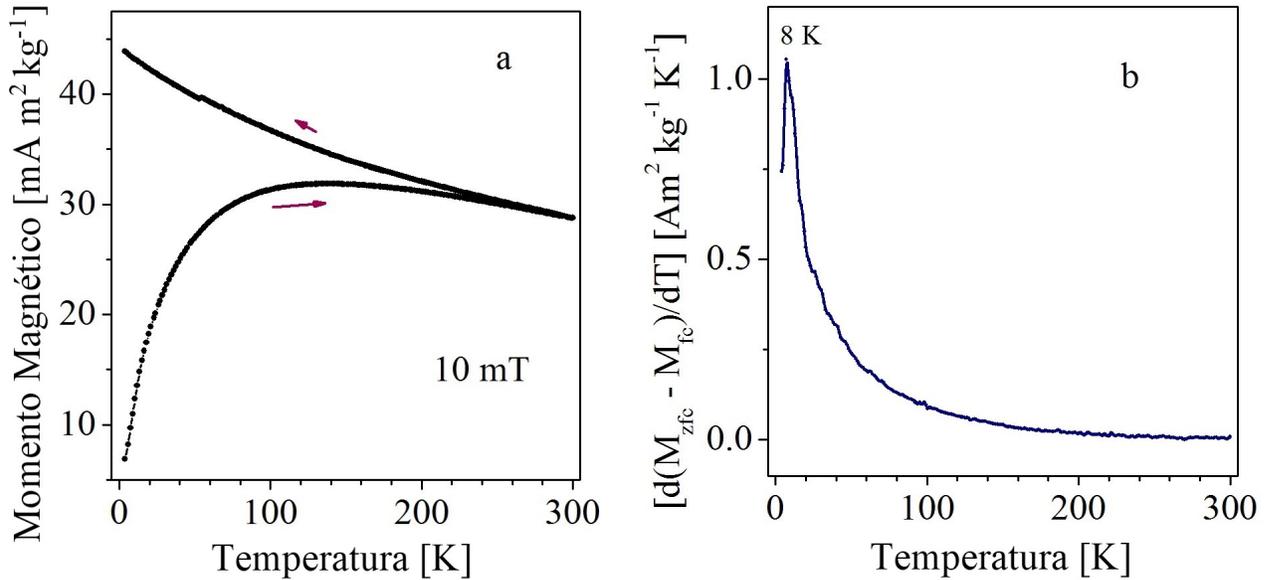


Figura 6.10: (a) Magnetización en función de la temperatura en condiciones de ZFC y FC correspondiente a cilindros C1, medidas bajo un campo de 10 mT. (b) curva $[d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT]$, proporcional a la distribución de barreras de activación en la muestra.

En la Figura 6.10 se muestran las curvas ZFC y FC correspondientes a cilindros C1, de 1 mm de diámetro. El máximo en la curva ZFC es más marcado y la temperatura de bifurcación (o irreversibilidad) es superior a 300 K. La distribución de barreras de activación en esta muestra tiene un máximo a 8.5 K y se espera tenga otro a temperaturas mayores a 300 K, correspondiente al bloqueo de los precipitados de tamaños cercanos a 12 nm, el límite por encima del cual las partículas son ferromagnéticas a 300 K. Esto es consistente con los lazos de histéresis mostrados en la Figura 6.11, que exhiben un carácter aparentemente ferromagnético

a toda temperatura menor o igual a 300 K. Sin embargo, debe considerarse una contribución superparamagnética importante, proveniente de los precipitados coherentes de Co, fuertemente afectada por interacciones dipolares, ver Figura 6.5b.

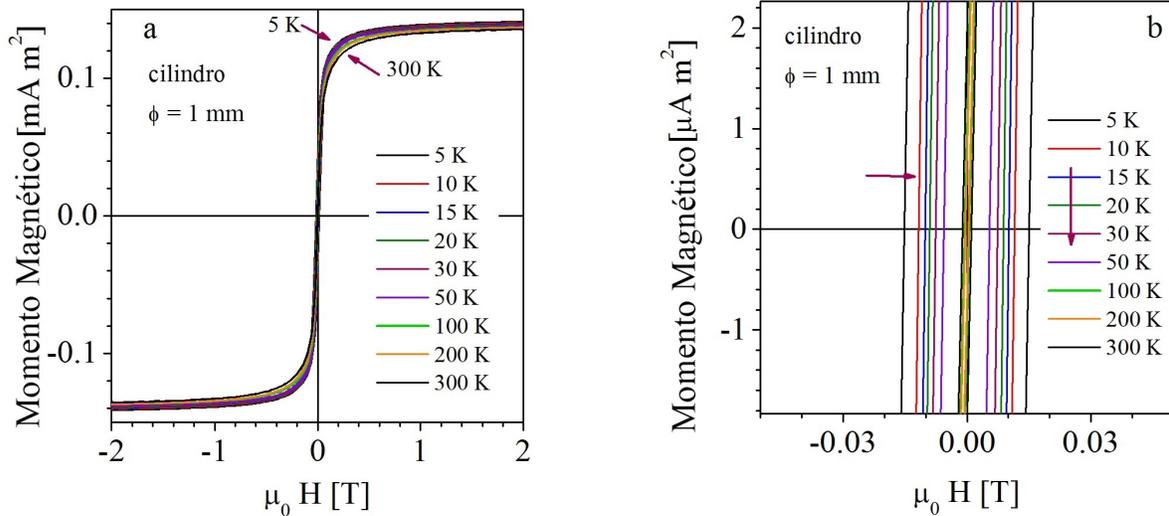


Figura 6.11: Lazos de histéresis medidos a distintas temperaturas (a) y (b) ampliación de la zona de bajo campo mostrando que por encima de 100 K la muestra es superparamagnética.

En el caso de los cilindros C3, con una fracción atómica de Co menor ($\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$), la distribución de tamaños mostrada en la Figura 6.6d indica que estos cilindros deberían ser superparamagnéticos. Sin embargo, en la Figura 6.12 se observa una contribución adicional de tipo ferromagnético aun a temperatura ambiente, originada en otros elementos estructurales distintos a los precipitados coherentes de Co. Esto lleva a pensar en el efecto de las partículas de óxido, CoO y Co_3O_4 , sobre las propiedades. El CoO *bulk* es una sustancia aislante antiferromagnética con una temperatura de Néel de 300 K [87]. Sin embargo, se encuentra que las nanopartículas de CoO pueden mostrar superparamagnetismo or ferri/ferromagnetismo [88, 89], aunque las explicaciones propuestas son controversiales. Un hallazgo frecuente [90], en nanopartículas *fcc*- CoO , es la coexistencia de una fase antiferromagnética en el volumen y una cáscara superficial de espines no-compensados. En partículas pequeñas, del orden de las encontradas en los cilindros C3, se han reportado interacciones ferromagnéticas a bajas temperaturas [91]. En el presente caso, donde las partículas están embebidas en Cu, se espera sean antiferromagnéticas, con una magnetización baja. Por encima de esta temperatura se comporta como un paramagneto.

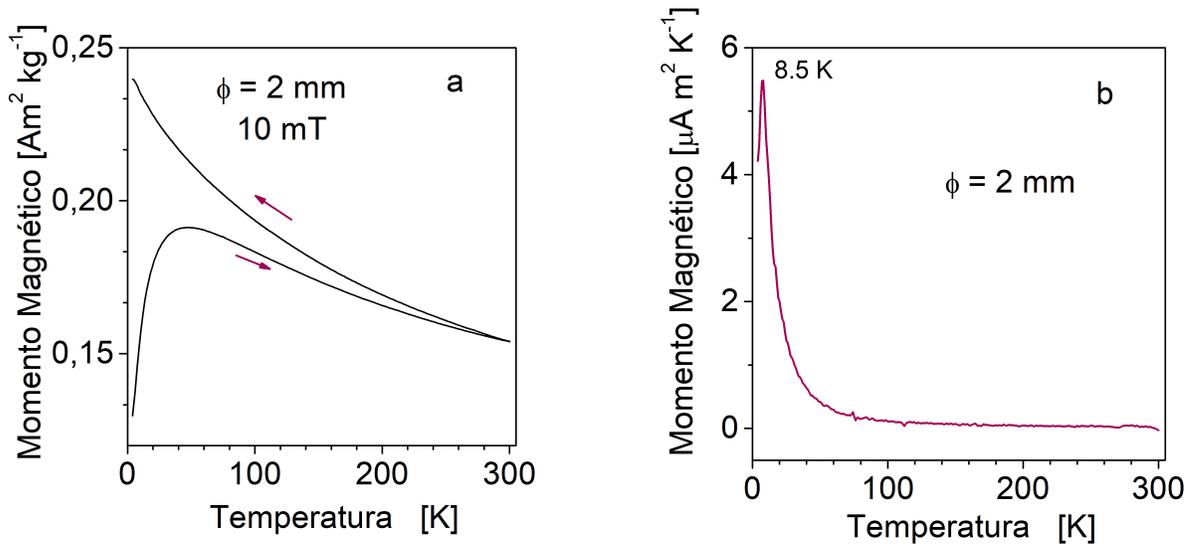


Figura 6.12: (a) Magnetización en función de la temperatura en condiciones de ZFC y FC correspondientes a cilindros C2 *as cast*, medidas bajo un campo de 10 mT. (b) curva $[d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT]$, proporcional a la distribución de barreras de activación en la muestra.

El óxido Co_3O_4 presenta, por su parte, una transformación de fase a $T_N = 25 \text{ K}$ [92] y pasa a ser antiferromagnético con una coercitividad elevada, del orden de 30–60 mT en nanopartículas de 20 – 30 nm [93], del orden de la que se observa en la Figura 6.14 . Por encima de T_N la susceptibilidad sigue una ley de Curie-Weiss modificada: $\chi = \chi_0 + C/(T + \theta)$ [94]. Por debajo de esta temperatura estarán bloqueadas, dando origen a una contribución de tipo ferromagnético. Luego los lazos en la Figura 6.13 pueden explicarse considerando para toda temperatura una contribución superparamagnética originada en los precipitados coherentes de Co ($\sim 4 \text{ nm}$) con una temperatura de bloqueo menor a 8 K; una ferromagnética por debajo de 300 K originada en las partículas de CoO ($\sim 10 - 20 \text{ nm}$) presentes en estos cilindros y otra contribución ferromagnética dura por debajo de 25 K, asociada a las partículas de Co_3O_4 de alrededor de 500 nm. En las otras muestras estudiadas estos óxidos son muy minoritarios y prácticamente no se detectan sus efectos.

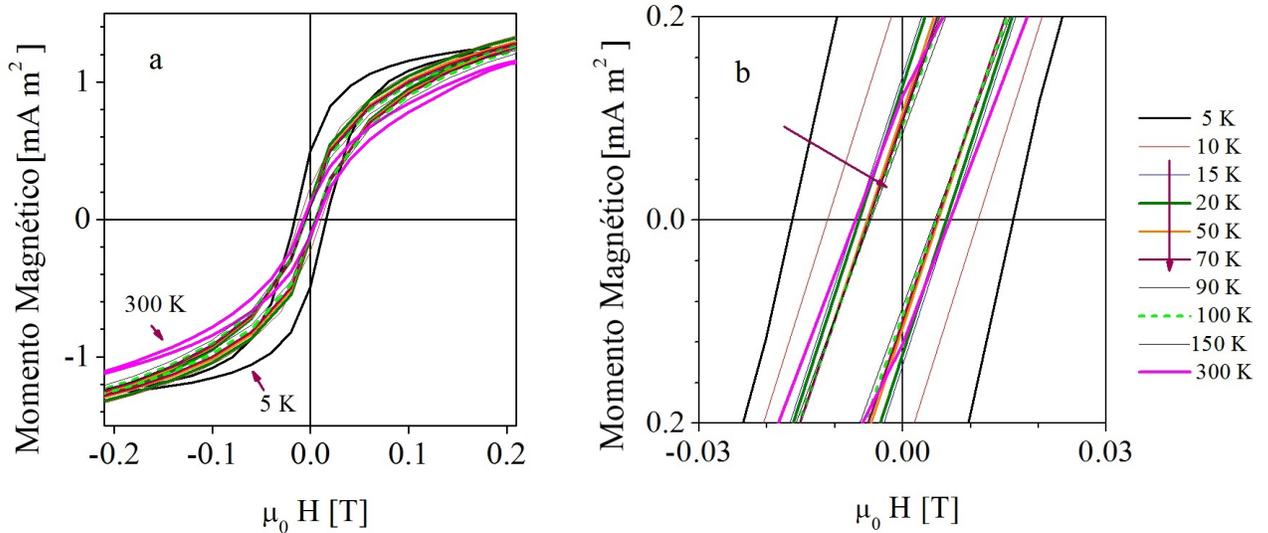


Figura 6.13: Lazos de histéresis correspondientes a cilindros C2 *as cast*, medidos a distintas temperaturas (a) y (b) ampliación de la zona de bajo campo mostrando que en todo el rango de temperatura la muestra presenta una componente ferromagnética, además de una paramagnética con interacciones.

A manera de síntesis de las propiedades de histéresis de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ *as cast*, obtenidas en forma de cilindros con diferentes diámetros, se puede concluir que en todos los casos se evidencia un comportamiento superparamagnético dominante, asociado a los precipitados coherentes de Co, con una única temperatura de bloqueo cercana a los 8 – 9 K. Los cilindros con una distribución de tamaños más ancha (C2) presentan una contribución ferromagnética minoritaria aun a temperatura ambiente, asociada a los precipitados con tamaños mayores a ~ 12 nm. En el caso de los cilindros C3 se encuentra también una contribución ferromagnética aun a temperatura ambiente, presumiblemente asociada a las partículas de CoO presentes en mayor medida que en los otros cilindros.

Los lazos de histéresis medidos a temperatura ambiente en los cilindros tratados 1 h a 723 K son consistentes con un incremento en el valor medio y el ancho de la distribución de tamaños de los precipitados de Co, como se muestra en las Figura 6.15 y Figura 6.16. Los valores correspondientes de los parámetros de histéresis se detallan en la Tabla 6.3.

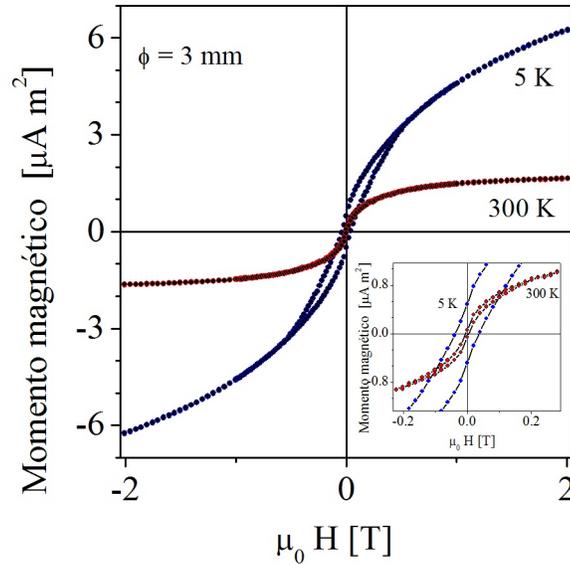


Figura 6.14: Lazos de histéresis correspondientes a cilindros C3 *as cast*, medidos a 5 K y 300 K, mostrando una componente paramagnética y una ferromagnética a 300 K, presumiblemente asociada a las partículas de CoO (10 – 20 nm) observadas.

Tabla 6.3: Parámetros de histéresis a 300 K, correspondientes a los lazos mayores de las Figuras 6.9, 6.11 y 6.12. Se indican los valores del campo interno coercitivo $\mu_0 \cdot \sigma H_{iC}$ [mT], definido para $\sigma = 0$, el momento magnético remanente total σ_R y el de saturación total σ_S .

Muestra	T[K]	C1	C2	C3
$\mu_0 \cdot \sigma H_{iC}$ [mT]	300	~ 0	7 ± 1	2 ± 2
	5	15 ± 1	16 ± 1	39 ± 2
σ_R [mA m ²]	300	~ 0	$0,12 \pm 0,01$	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
	5	$0,05 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$(4,8 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
σ_S [mA m ²]	300	$0,14 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,01$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
	5	$0,13 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,01$	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
d_P [nm]				$4,1 \pm 0,8$
		$3,4 \pm 0,1$	6 ± 2	$10 - 20^a$ 500^b

^a Partículas de CO ^b Partículas de Co₃O₄

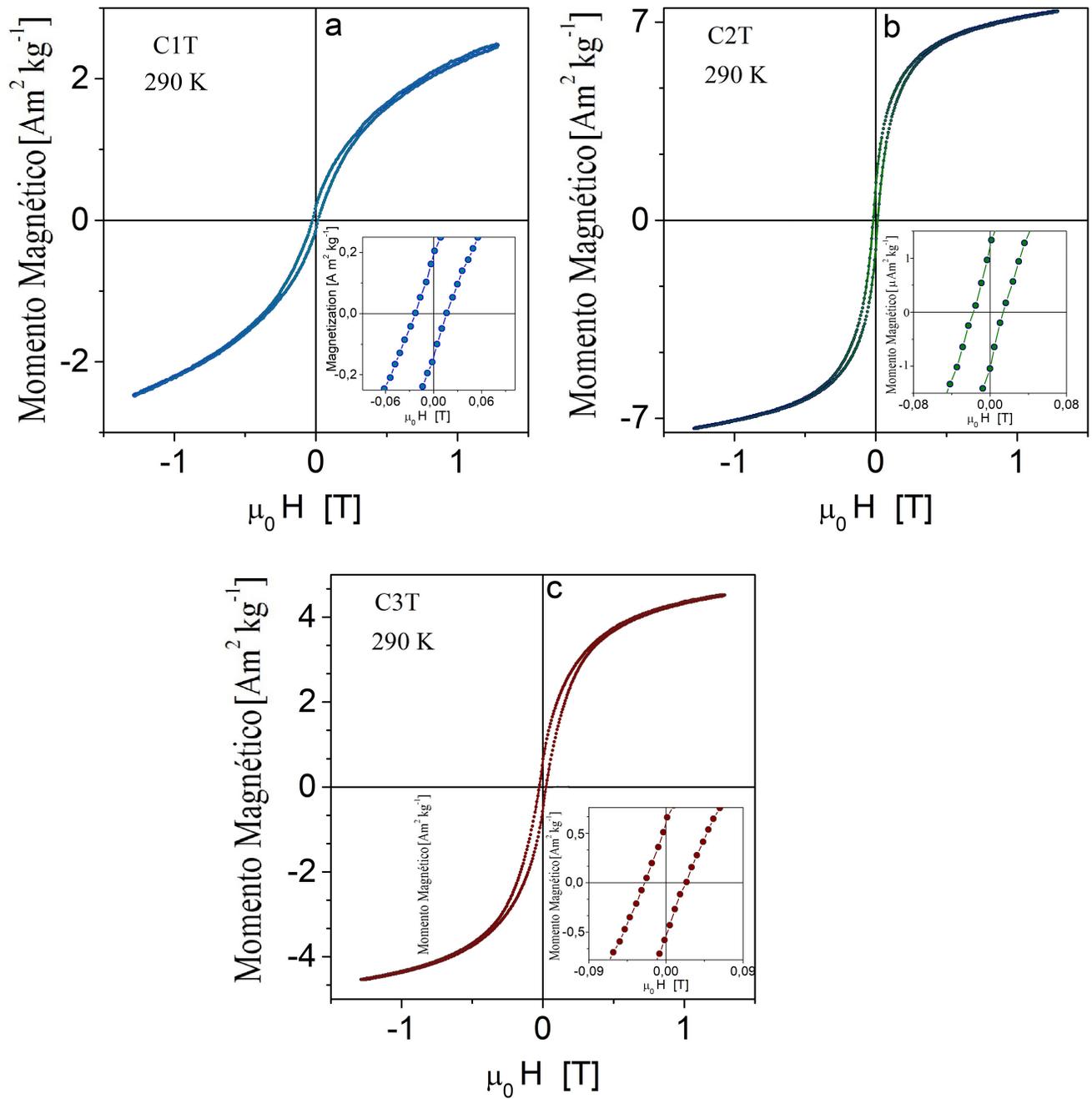


Figura 6.15: Lazos de histéresis de los cilindros (a) C1, (b) C2 y (c) C3, medidos a 290 K luego de aplicar un tratamiento térmico de 1 h a 723 K.

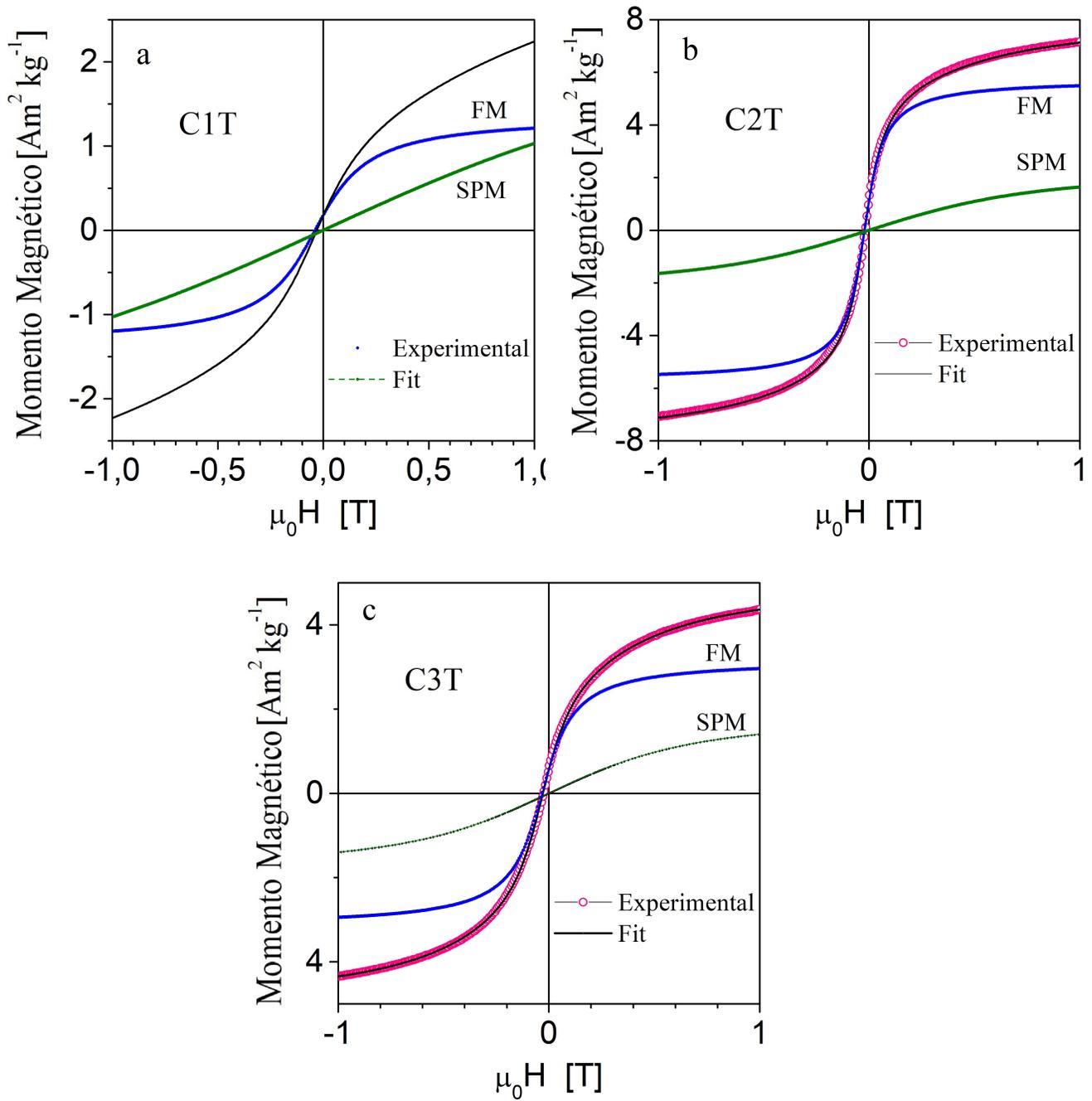


Figura 6.16: Rama superior de los lazos de histéresis de los cilindros medidas a 290 K, luego de aplicar un tratamiento térmico de 1 h a 723 K. Los lazos observados se ajustan con una componente superparamagnética y una ferromagnética . (a) C1T, (b) C2T y (c) C3T. Los valores de los parámetros resultantes se listan en la Tabla 6.4.

6.3.1. Resumen de las propiedades magnéticas de los cilindros

Tabla 6.4: Parámetros de histéresis a 300 K, correspondientes a los lazos mayores de la Figura 6.16 (luego de un tratamiento de 1 h a 723 K). Para la contribución ferromagnética se indican los valores del campo interno coercitivo $\mu_0 \sigma_{H_{iC}}$ [mT], definido para $\sigma = 0$, la magnetización remanente total σ_R y la de saturación total σ_S . Para la contribución superparamagnética se listan el momento magnético medio de las unidades superparamagnéticas μ y la magnetización de saturación σ_S^* .

Muestra	<i>C1T</i>	<i>C2T</i>	<i>C3T</i>
	<i>Lazo</i>	<i>FM</i>	
$\mu_0 \sigma_{H_{iC}}$ [mT]	38 ± 1	22 ± 3	32 ± 3
σ_R [$Am^{-2}kg^{-1}$]	$1,23 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$
σ_S [$Am^{-2}kg^{-1}$]	$1,35 \pm 0,05$	$5,74 \pm 0,06$	$3,18 \pm 0,05$
	<i>Lazo</i>	<i>SPM</i>	
M_S^* [$Am^{-2}kg^{-1}$]	$2,5 \pm 0,1$	$2,37 \pm 0,05$	$1,92 \pm 0,05$
μ [μ_B]	608 ± 20	1427 ± 20	1630 ± 30
d_P [nm]	6 ± 1	9 ± 3	5 ± 2

6.4. Propiedades de transporte de carga/espín

6.4.1. Resistividad

En la Figura 6.17 se muestra la resistividad eléctrica de los tres tipos de cilindros, en función de la temperatura entre 10 K y 300 K. En la Figura 6.17a se puede observar que las curvas son, en líneas generales, similares entre sí y a las encontradas en los *flakes* procesados por *melt-spinning*. El coeficiente de temperatura de la resistencia, TRC, se muestra en la Figura 6.17b. La Figura 6.17c ilustra el mínimo en la resistencia alrededor de los 20-30 K, encontrado también en los *flakes*. Este efecto aparece más marcado en las muestras C3, que contienen menos Co en la composición media de la matriz y por lo tanto precipitados más pequeños.

Los comportamientos de la resistividad observados en los diferentes cilindros son muy similares, como también la magnitud del efecto tipo Kondo a menor temperatura. Los parámetros que resultan de ajustar la función definida en la ecuación 2.31 a las curvas graficadas en la Figura 6.17c se incluyen en la Tabla 6.3. Se observa que la amplitud del efecto Kondo, dada por el valor de ρ_K decrece cuando el diámetro del cilindro se incrementa en la condición *as cast* y prácticamente desaparece con un tratamiento de 1 h a 723 K en cilindros C2 y C3.

Cuando se aplica a las muestras en el estado *as cast* este tratamiento térmico de 1 h a 723 K se observa- Figura 6.18- que el TRC de las muestras C3 se incrementa en relación a los valores hallados en las aleaciones C1 y C2. Además, lo más importante, el mínimo en la resistencia a baja temperatura prácticamente desaparece. Esto se debe a que este tratamiento promueve el crecimiento del tamaño medio de los precipitados, mediante la difusión del Co en solución, en parte liberado por la disolución de los precipitados de menor tamaño. Esto lleva a la desaparición de los pequeños *clusters* que intervienen en el *scattering* Kondo.

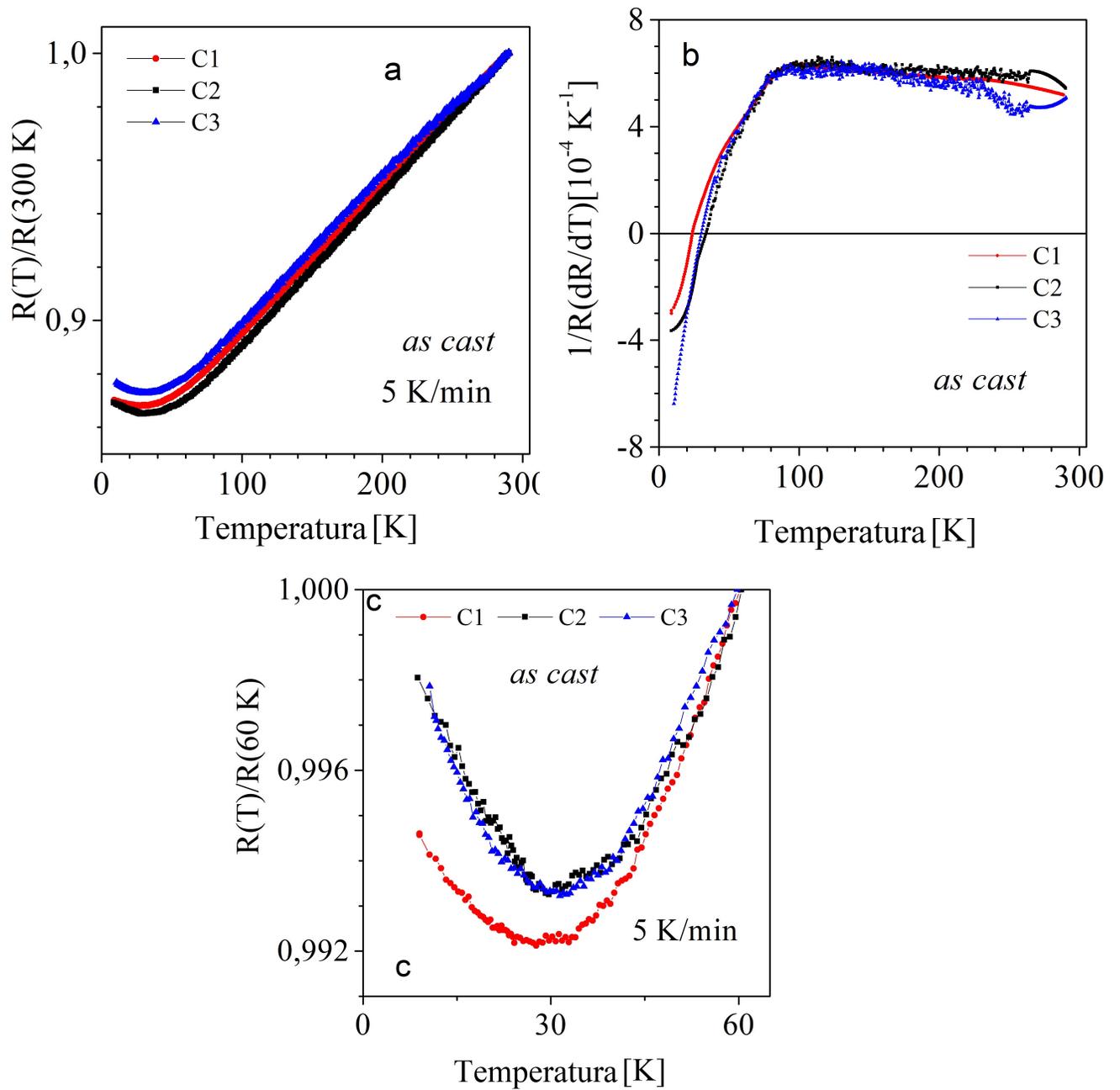


Figura 6.17: (a) Resistencia relativa a su valor a 300 K, (b) los correspondientes valores del coeficiente de temperatura de la resistencia, TRC, obtenidos para las muestras de cilindros C1, C2 y C3. (c) resistencia relativa a su valor a 60 K, para las tres muestras, donde se aprecia mejor el mínimo de resistividad alrededor de 30 K.

Tabla 6.5: Parámetros que ajustan las curvas de la Figura 6.17c con la función descrita en la ecuación 2.31 y 2.32 . Se detallan los valores de la resistividad cerca de 0 K ρ_0 , el coeficiente del término cuadrático, asociado a *scattering* electrón-electrón a_e , la amplitud del efecto Kondo ρ_K , la temperatura Kondo T_K y el espín efectivo de las unidades magnéticas que dan lugar al *scattering* .

	C1		C2		C3	
	As cast	TT 1h 723 K	As cast	TT 1h 723 K	As cast	TT 1h 723 K
$\rho_0 \times 10^{-5}$	73,6(1)	25,5(5)	30,40(2)	10(1)	10,3(1)	3,2(1)
$a_e \times 10^{-8}$	0,36(1)	0,47(1)	0,11(1)	0,36(6)	0,04(1)	0,12(1)
$\rho_K \times 10^{-6}$	8(1)	0,9(2)	2,3(1)	–	1,5(1)	–
$T_K[K]$	35(3)	20(2)	24(1)	–	23(1)	–
S_{eff}	0,15(1)	0,09(8)	0,07(1)	–	0,14(3)	–

La Figura 6.18 resume el efecto del tratamiento térmico sobre el mínimo a baja temperatura mostrado en la Figura 6.17c. Los parámetros que resultan de ajustar la función definida en la ecuación 2.31 se listan también en la Tabla 6.5.

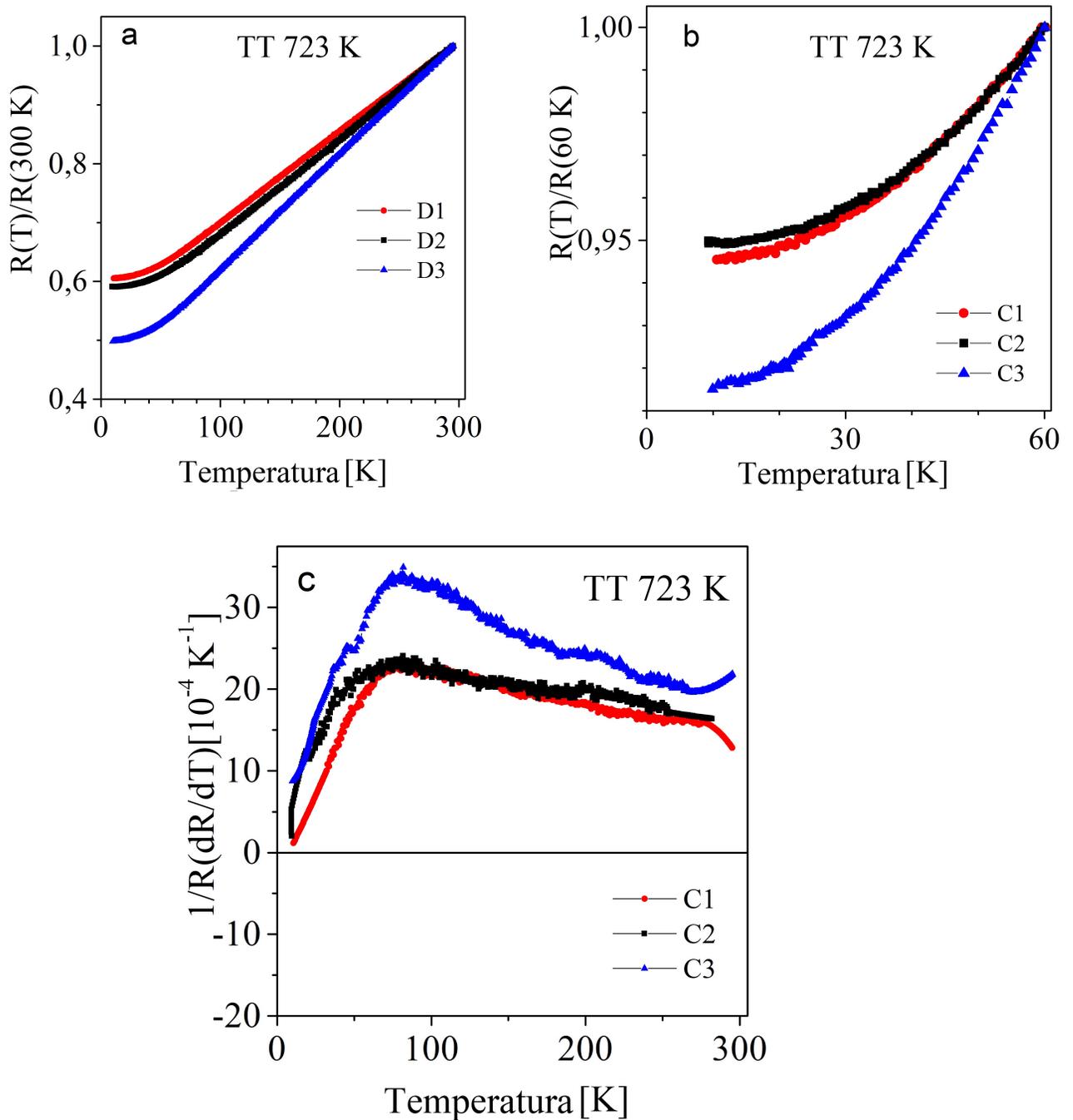


Figura 6.18: (a) Resistencia relativa a su valor a 300 K y (b) relativa a su valor a 60 K, para las tres muestras, C1, C2 y C3. Se aprecia que el mínimo de resistividad alrededor de 30 K prácticamente desaparece. (c) valores del coeficiente de temperatura de la resistencia, TRC, para las diferentes muestras. La más afectada por el tratamiento térmico es la muestra C3, que presenta los precipitados más pequeños en el estado *as cast*.

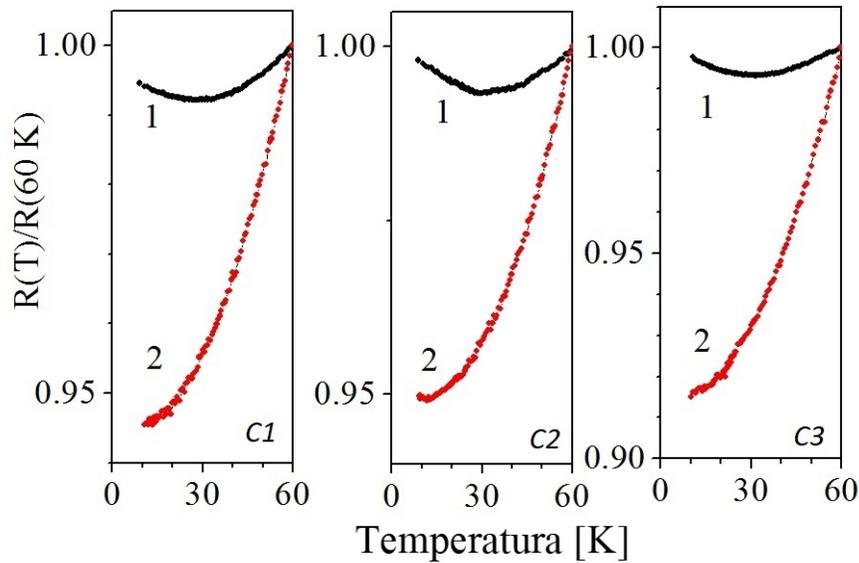


Figura 6.19: Resistencia relativa a su valor a 60 K, para las tres muestras, C1, C2 y C3 en condición *as cast* (1) y tratadas 1 h a 723 K (2).

6.4.2. Magnetorresistencia

Se mide la MR de los tres tipos de cilindros, a dos temperaturas extremas 10 K y 290 K, con una configuración tal que la corriente es paralela al campo magnético aplicado en la dirección en la cual el factor desmagnetizante es mínimo, es decir a lo largo del cilindro.

En primer término se observa que las mediciones de MR a temperatura ambiente presentan una deriva temporal (*ageing*) que es más notable en muestras *as cast* con precipitados pequeños, como C1 y C3. Este efecto - Figura 6.20b y 6.20c - enmascara algunos detalles relativos a la saturación, o no, de la MR además de dar lugar a ciclos MR(H) asimétricos y con histéresis. Á pesar de este efecto, se observa que en las muestras C1 y C3 - Figuras 6.20a, d, c y f - el comportamiento de la MR a 290 K es el que se espera para un mecanismo granular que involucra precipitados superparamagnéticos. El caso de la muestra C2, que en el estado *as cast* ya posee una fracción de partículas bloqueadas (ferromagnéticas) el comportamiento que se observa a 290 K se asocia a la superposición de uno típico de ferromagnetos a muy bajo campo y un comportamiento de tipo paramagnético que prevalece a campos mayores y no muestra saturación.

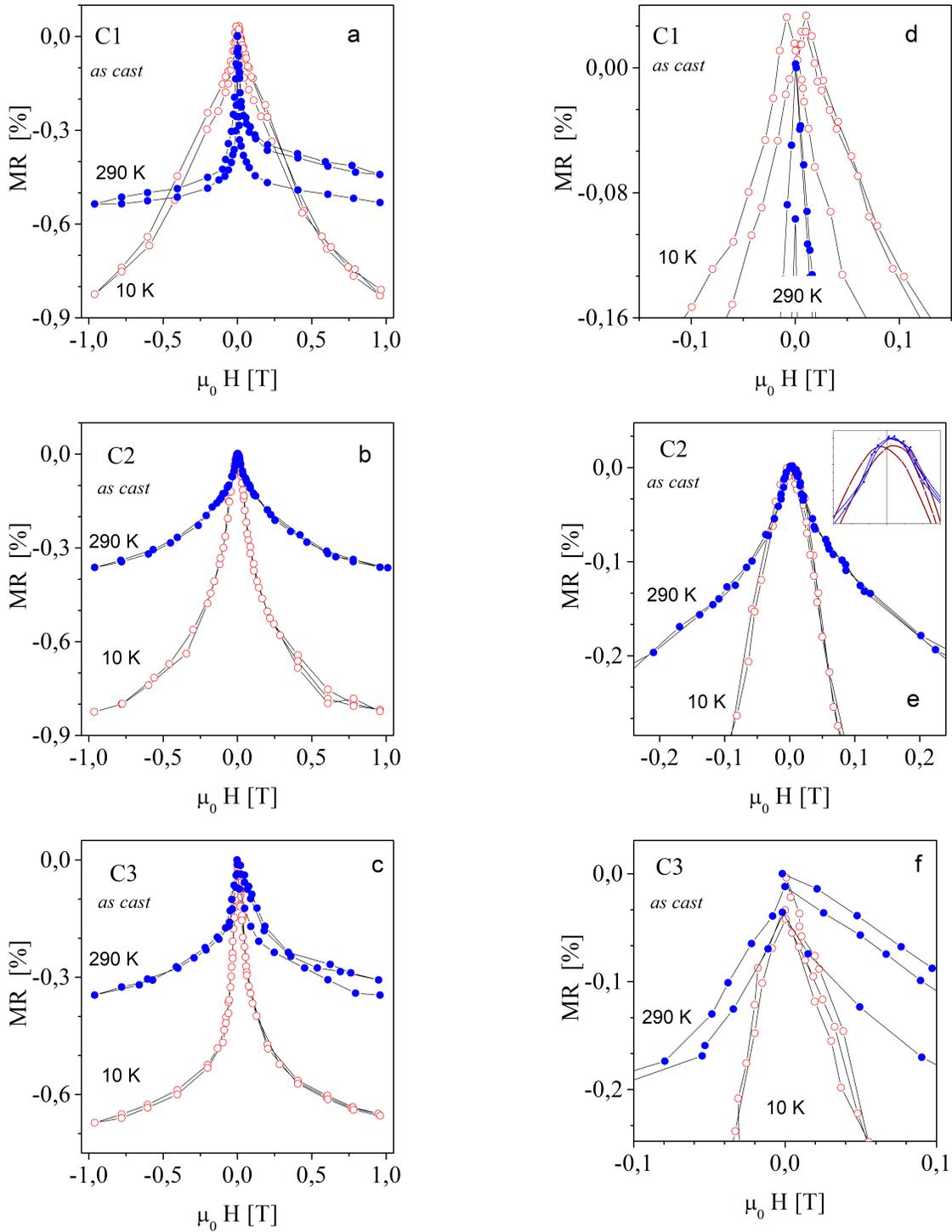


Figura 6.20: Magnetorresistencia medida a dos temperaturas, 10 K y 290 K, en muestras *as cast* de cilindros C1 (a, d), C2 (b, e) y C3 (c, f), para un campo máximo de ± 1 T. Las Figuras (d), (e) y (f) son detalles de las curvas respectivas en la región de pequeños campo aplicados. Las curvas a 290 K presentan una deriva temporal que impide definir mejor los trazos cerca de $H = 0$.

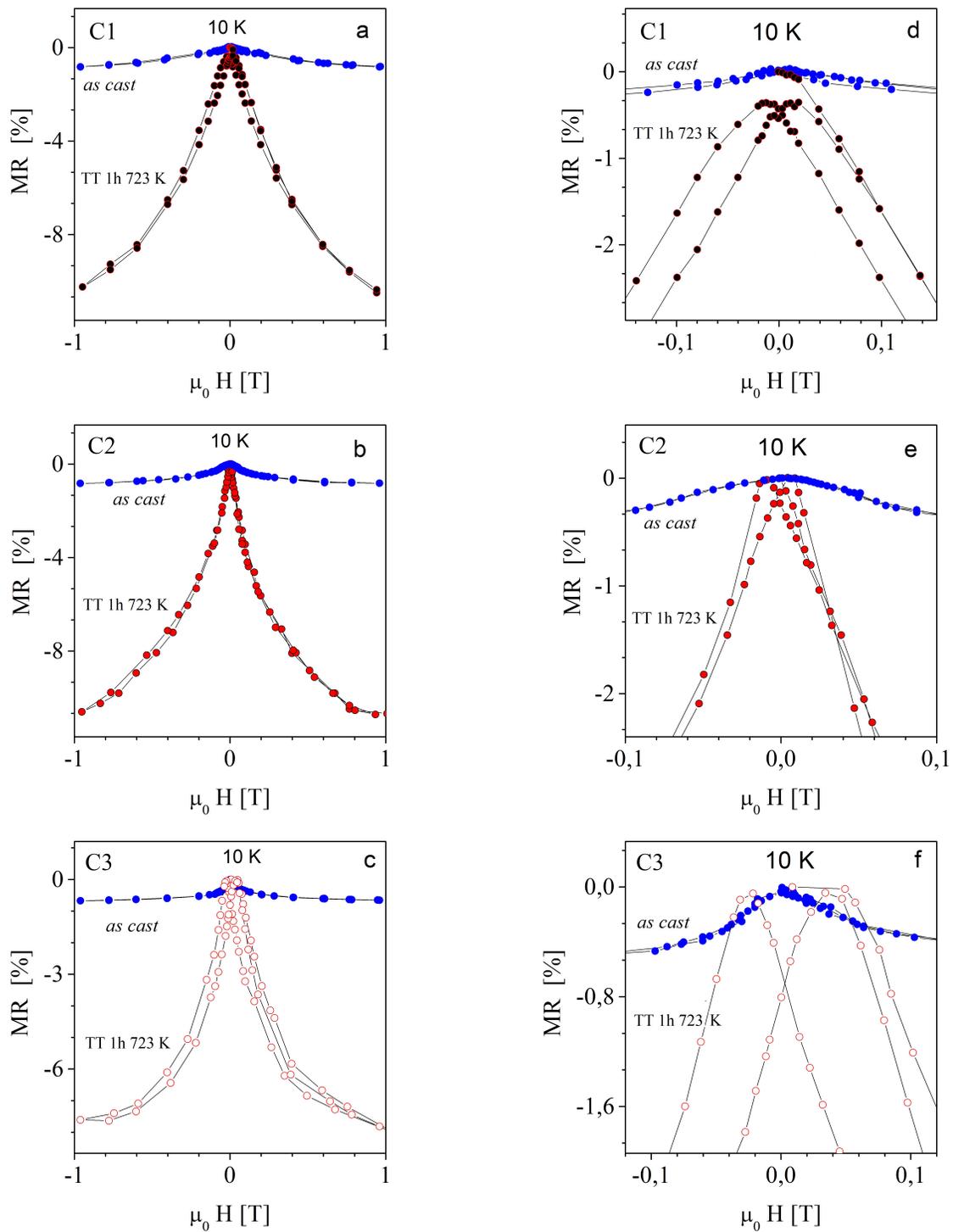


Figura 6.21: MR a 10 K correspondiente a las muestras C1 (a, d), C2 (b, e) y C3 (c, f) en condición *as cast* y luego de un tratamiento TT 1h 723 K. Las figuras (d), (e) y (f) son ampliaciones de la zona de bajo campo magnético de las curvas correspondientes.

En el caso de C1 y para una temperatura de 10 K, cercana a la temperatura de bloqueo

definida como el máximo en las distribuciones de energía de activación mostradas en las Figuras 6.8b y 6.10b, se advierte un comportamiento característico de un ferromagneto con una marcada histéresis a bajo campo. En el caso de C3 se observa a baja temperatura una componente ferro importante originada presumiblemente en los óxidos. En cilindros C2 por su parte- Figuras 6.20b y 6.20e -se observa una contribución ferromagnética, aun a 290 K. Cabe destacar que en esta condición *as cast* los niveles de MR son en todos los casos inferiores al 1%, aún a muy bajas temperaturas. Estos niveles son mucho menores que los reportados para muestras con precipitados de tamaño medio ~ 4 nm, obtenidas mediante solidificación rápida seguida de un recocido de 1 h a 723 K. Se estudia a continuación el efecto de este recocido sobre las curvas de MR en la condición *as cast*, los resultados se muestran en la Figura 6.17. Se observa, en primer término que a 10 K el nivel global de MR crece a valores entre 8% y 10% al cabo del tratamiento térmico a 723 K. Además, aparecen evidencias claras de histéresis para campos bajos en todas las muestras estudiadas, indicando un predominio de partículas ferromagnéticas engrosadas (bloqueadas).

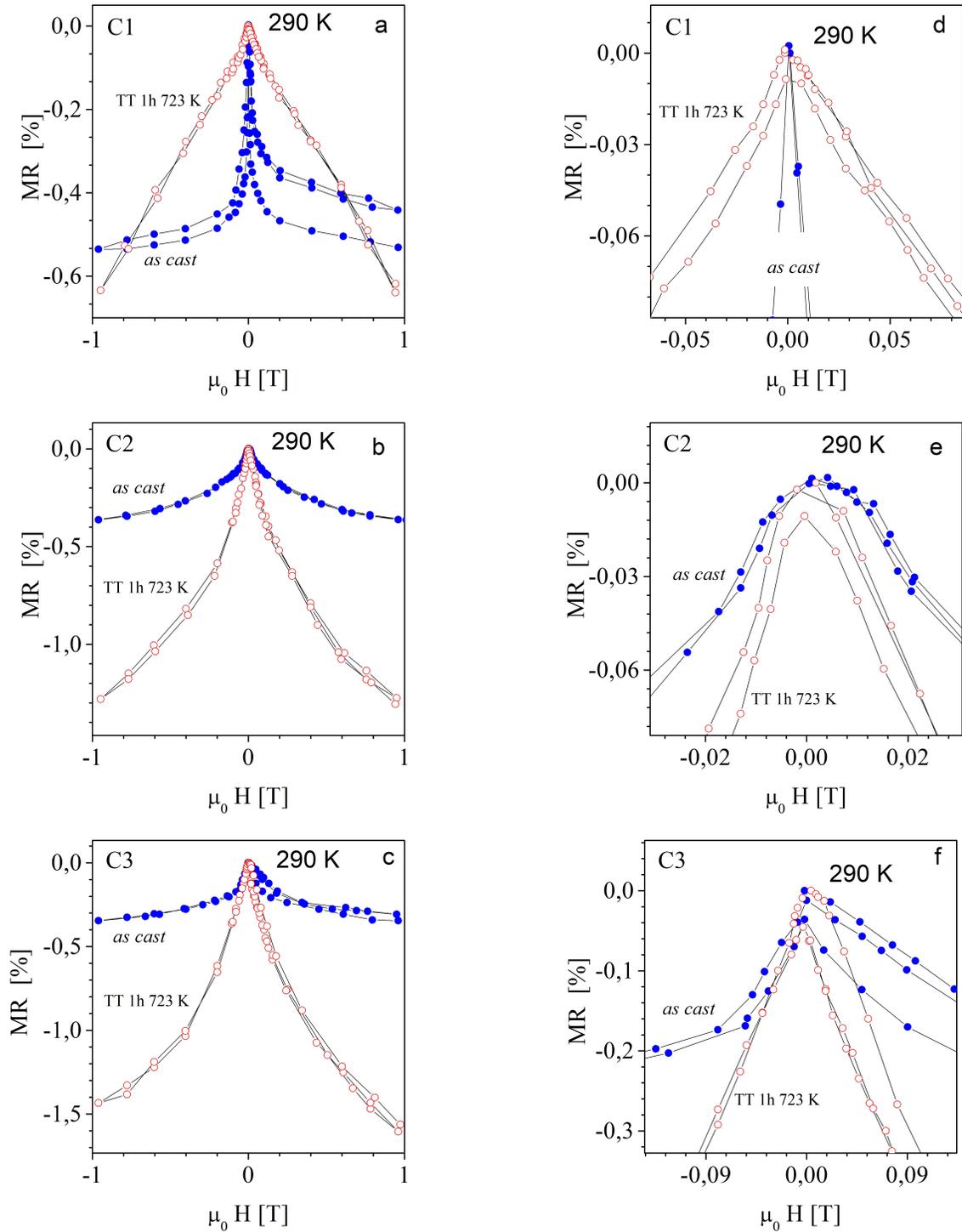


Figura 6.22: MR a 290 K correspondiente a las muestras C1 (a, d), C2 (b, e) y C3 (c, f) en condición *as cast* y luego de un tratamiento TT 1h 723 K. Las figuras (d), (e) y (f) son ampliaciones de la zona de bajo campo magnético de las curvas correspondientes.

Los máximos en las Figuras 6.17d, e y f se corresponden con los valores de coercitividad me-

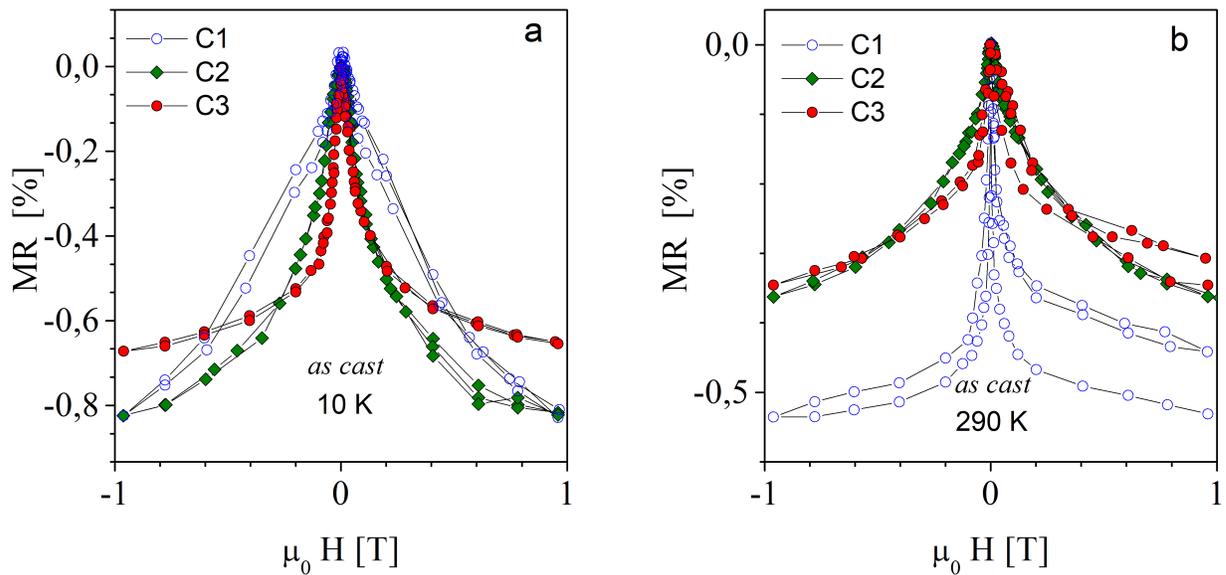


Figura 6.23: MR a 10 K (a) y a 290 K (b) correspondiente a las muestras C1, C2 y C3 en la condición *as cast*.

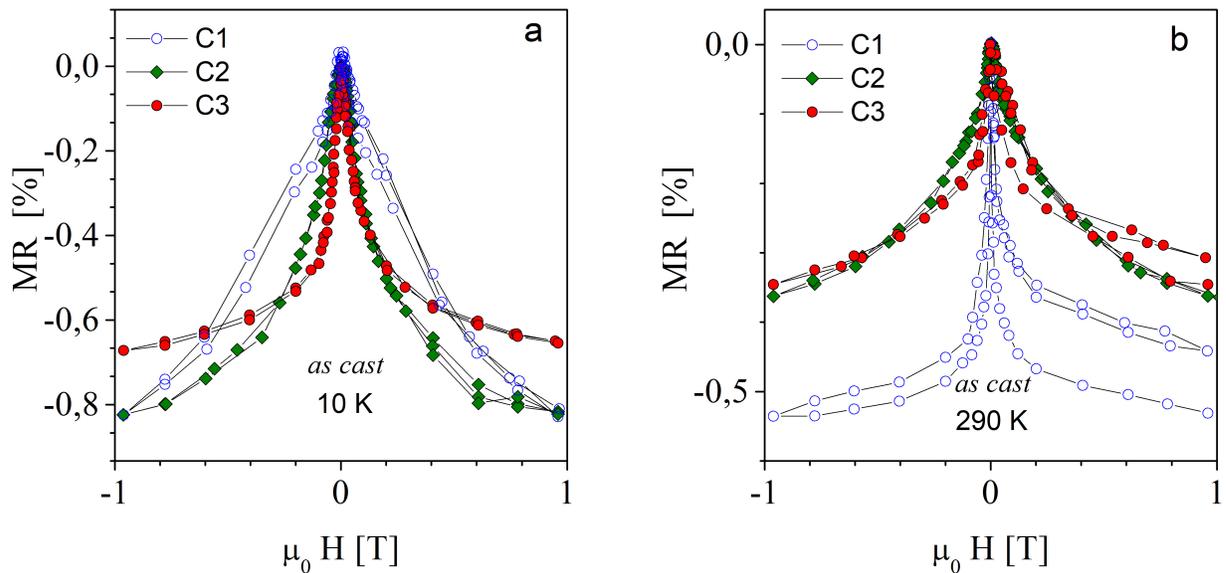


Figura 6.24: MR a 10 K (a) y a 290 K (b) correspondiente a las muestras C1, C2 y C3 luego de un tratamiento TT 1h 723 K.

didados y listados en la Tabla 6.2. Al igual que lo encontrado en el caso de *flakes*, estos resultados sugieren que los mayores valores de MR no estarían asociados a las partículas superparamagnéticas en las muestras, sino a aquellas de mayor tamaño, bloqueadas, con comportamiento ferromagnético. Cuando se mide MR a 290 K, las curvas son menos repetitivas debido al *drift* comentado anteriormente, por lo que resulta difícil establecer las características de los perfiles.

Tabla 6.6: Valores de los parámetros resultantes de aplicar la ecuación 5.1 a las curvas de la Figura 6.18 medidas a 10 K. No se determinan estos parámetros para las curvas a 290 K por la deriva de la señal. Se listan los valores de la contribución ferromagnética cerca del origen $MR_{FM}(H = 0)$, de la superparamagnética MR_{SPM} , el valor medio del momento magnético de las unidades superparamagnéticas $\langle \mu_{SPM} \rangle$ en unidades de magnetones de Bohr y el tamaño medio d_P de los precipitados coherentes de Co

As cast	MR_{SPM} [%]	$\langle \mu_{SPM} \rangle$ μ_B	d_P nm	$MR_{FM}(H = 0)$ [%]	MR_{Tot}
C1	94,5(5)	50(2)	3,4(1)	5,5(5)	1,27(5)
C2	63,5(5)	70(5)	6(2)	36,5(3)	0,96(5)
C2	40(1)	42(2)	4,1(8)	60(1)	0,78(5)
1 h a 723 K					
C1T	94(2)	61(2)	6(1)	6(2)	1,29(5)
C2T	77(1)	47(2)	9(3)	23(1)	14,40(5)
C3T	59,5(5)	43(2)	5(2)	40,5(5)	9,90(5)

En cilindros *as cast* se observa que MR a 1 T y a 10 K es, en todos los casos, mayor que en V10 medida también a 10 K y menor que las correspondientes a V15 y V20. Esto indica que en estado *as cast* los flakes presentan en general mayor MR en las condiciones de campo y temperatura descritas. Para las muestras tratadas 1 h a 723 K se tiene que MR en los cilindros es menor que V20T (que presenta el máximo valor de MR en flakes tratados); para los cilindros C2T y C3T MR a 10 K es mayor que en V10T y V15T.

Para el caso de flakes sometidos a una presión de 1,8 GPa y luego tratados 1 h a 723 K se tiene que la MR es mayor que la encontrada en los cilindros tanto *as cast* como en los tratados y esta relación se mantiene para temperaturas de 10 K y 290 K.

Estos resultados indican que en muestras *as cast* más masivas, como los cilindros estudiados, los valores de MR observados son menores en un 5% - 10% que los medidos en flakes. Los cilindros tratados térmicamente presentan una MR (5%) mayor que los *flakes*, excepto en el caso de cintas V20 donde los valores son similares. Estos resultados se explican considerando que en el caso de los cilindros la distribución espacial de los precipitados es más uniforme, mientras que en las cintas V10 y V15 se observan colonias, que no desaparecen con el tratamiento térmico. Los valores de MR medidos en los cilindros tratados 1 h a 723 K son sistemáticamente menores que los observados en los flakes sometidos a un tratamiento P+T.

6.4.3. Síntesis de los resultados de MR en cilindros

En primer término, el método de solidificación no da lugar a la formación de fluctuaciones periódicas de la composición en la matriz, características de la descomposición spinodal. Y esto es así para la condición *as cast* de las tres velocidades de enfriamiento impuestas variando el diámetro de los cilindros. Esto indica que al igual que en los *flakes*, la contribución a la magnetorresistencia debería provenir de los precipitados coherentes de Co, esto es, tener un carácter puramente granular.

Como ya se dijera, todos los cilindros presentan las mismas fases: una matriz diamagnética de Cu, precipitados coherentes prácticamente de Co puro (3 nm a 15 nm) y partículas de CoO antiferromagnéticas ($T_N \sim 300$ K), de mayor tamaño (10 nm a 20 nm) e incoherentes con la matriz. En el caso de C3 se observan además precipitados de Co_3O_4 de aproximadamente 500 nm. La composición de los cilindros de 1 mm (C1) y de 2 mm (C2) de diámetro determinada por EDS es $\sim \text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$. En los cilindros C3 (diámetro 3nm) la composición es más pobre en Co ($\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$) debido a un mayor fracción de volumen de partículas de óxido de cobalto, que se forman a alta temperatura y reducen la cantidad de Co libre en la solución.

Los cilindros tratados 1 h a 723 K presentan a 10 K y a 290 K valores mayores de MR que las cintas V10T y V15T. En las cintas V20T en cambio, MR es un factor 10 mayor que en los cilindros.

En los cilindros *as cast* MR está entre 0.6% y 0.8% a 10 K y entre 0.3% y 0.5% a 290 K. En los cilindros tratados se tiene a 10 K una MR entre 8% y 10% y a 290 K entre 0.7% y 1.4%.

Comparando con los valores obtenidos para V20T, entre 2 % y 12 % a 10 K y entre 0.6 % y 2.6 % a 290 K se tiene que en los cilindros tratados MR es menor y menor también que los valores máximos obtenidos en las cintas V15 P+T, 16 % a 10 K y 4 % a 290 K.

La magnetorresistencia es máxima en el cilindro C2, con distribuciones anchas de tamaños de precipitados de (6 ± 2) nm en condición *as cast* y (9 ± 3) nm luego de 1 h a 723 K . Estos factores indican que en una buena fracción de precipitados tiene un diámetro por encima del crítico para su bloqueo, por lo que se comportan como ferromagnetos y contribuyen a la MR total, incrementando su valor.

Los cilindros tratados térmicamente presentan una MR (5 %) mayor que los *flakes*, excepto en el caso de cintas V20T donde los valores son similares. Estos resultados se explican considerando que en el caso de los cilindros la distribución espacial de los precipitados es más uniforme, mientras que en las cintas V10 y V15 se observan colonias, que no desaparecen con el tratamiento térmico.

Al igual que en el caso de los *flakes*, tanto en condición *as cast* como tratados térmicamente, los valores mayores de MR se obtienen cuando aparecen zonas de concentración de Co que forman una estructura periódica de tipo multicapa. Estas laminitas no se forman por descomposición espinodal pero pueden contribuir a MR con un mecanismo tipo multicapa y dar eventualmente una contribución ferromagnética a la polarización total del cilindro.

Es posible obtener muestras masivas *as cast*, de dimensiones milimétricas, con valores de MR a temperatura ambiente similares a los hallados por otros autores en flakes solidificados a gran velocidad y tratados 1 h a 723 K.

Capítulo 7

Láminas

En este Capítulo se sintetizan mediante técnicas de electrodeposición¹ láminas Cu-Co simples, bicapas y multicapas desordenadas. El propósito es lograr en primer término, un sistema con una interfaz sustrato/lámina, siendo la lámina una solución solida metaestable de Co en Cu, sin precipitados coherentes ni oscilaciones en la composición de tipo espinodal. Lo mismo se logra en los casos de bicapas Cu/Co y Cu(Co)/Co en las que hay interfaces adicionales. Las estructuras de dimensionalidad 2D en forma de láminas y/o multicapas de fases con diferentes propiedades magnéticas, separadas por superficies interfaciales de gran área, constituyen ejemplos especiales de sistemas magneto-resistivos. Estos sistemas presentan, para multicapas en las cuales los espesores de cada fase son los adecuados, grandes valores de MR. Estas multicapas se pueden producir por diferentes métodos, siendo la electrodeposición uno de los más versátiles, económicos y fáciles de implementar a escala industrial. Por este motivo resulta de interés conocer los mecanismos de electrocristalización y las estructuras resultantes para esta ruta de fabricación. En este capítulo se abordan los procesos de nucleación y crecimiento de películas de Cu-Co producidas por el método de electrodeposición sobre sustratos de latón comercial; se examinan diferentes composiciones y morfologías (monocapas, bicapas y multicapas). No hay antecedentes en la bibliografía del uso de sustratos de aleación Cu-Zn, más económicos y con mayor resistencia a la corrosión que los de Cu de pureza 99.99 %, usados habitualmente; el problema que pueden presentar estos sustratos binarios es la pérdida (*de-alloying*) de uno de sus

¹Esta parte del trabajo de Tesis se realizó bajo la orientación de la Dra. María del Carmen Aguirre (IFEG-FaMAF), quien además colaboró estrechamente en la realización de las electrodeposiciones y en el análisis de los datos.

componentes. Esto se estudia para el caso de Cu-30 wt. % Zn. Se propone además un método para analizar los transitorios de corriente observados durante largos tiempos de deposición, y que presentan sucesivos máximos. Se fabrican también estructuras multicapas por electrodeposición con doble pulso y se estudian las microestructuras resultantes, las propiedades magnéticas y las de transporte de carga/spin. Los valores de magnetorresistencia se comparan con los observados en los *flakes* y en cilindros, discutidos en los Capítulos 5 y 6.

7.1. Introducción

Las películas y multicapas magnéticas se preparan habitualmente con técnicas de deposición de plasma, *sputtering* o por deposición química o física a partir de un vapor [95] En el caso particular de películas y multicapas de Co/Cu el proceso más usado es la electrodeposición [96, 97], siendo esta electrodeposición sobre sustratos foráneos de gran importancia en las tecnologías de láminas gruesas para la microelectrónica.

Para lograr un mejor control de la estructura y de las propiedades magnéticas y/o electrónicas de estos dispositivos multicapa, es necesario describir en detalle los mecanismos que controlan la electrodeposición, sus cinéticas y los fenómenos interfaciales que afectan la cristalización. Las técnicas experimentales electroquímicas apropiadas para estudiar estos fenómenos son la Voltametría Cíclica (CV) y la cronoamperometría (CA). Los transitorios de las curvas corriente potencioestática vs. tiempo (CTTs) son muy útiles para evaluar parámetros fisicoquímicos de interés. Estos transitorios son a menudo interpretados sobre la base de modelos teóricos generalmente aceptados [96, 98] que describen los regímenes de formación y crecimiento inicial del núcleo cristalino; a partir de estos valores es posible determinar si la nucleación es instantánea (I) o progresiva (P), con geometría de crecimiento 2D o 3D y también si este crecimiento inicial está controlado por la difusión de los iones en el volumen de la solución (Vd) o por la incorporación/liberación de adátomos en la interfaz cristal/solución (Li). Así, a partir de datos experimentales de corriente se pueden estimar parámetros cinéticos relacionados al proceso de cristalización. Las características de estos mecanismos influyen en la estructura y propiedades de las interfaces que se forman.

Existen estudios previos de los mecanismos de nucleación de Cu y Co sobre diferentes sustratos

[97, 99, 100] donde se encuentra que el número de núcleos que se forman sobre la superficie depende sensiblemente del sobre-potencial aplicado, que determina la granularidad del depósito, afectando las propiedades magnéticas y/o electrónicas del film [97].

En el caso de films Cu-Co, los CTTs no siempre son simples; presentan más de un máximo durante el proceso, como se ilustra en la sección 7.4. La ocurrencia de más de un máximo en estos transitorios indica que la electrocristalización del cobalto y/o del cobre tiene lugar en dos o más pasos consecutivos de nucleación. La observación de máximos múltiples en un transitorio se puede atribuir a tres mecanismos diferentes [99, 100, 101, 102, 103].

El primero, propuesto por Abyaneh et al. [102, 104] está vinculado a un proceso de pérdida y renacimiento de centros de nucleación; el segundo sugiere la existencia de zonas macroscópicas diferentes en la superficie del electrodo [102] y un tercero relacionado a la cristalización de diferentes especies químicas. Numerosos autores [99, 103, 105, 106] identifican e interpretan las sucesivas etapas del proceso de deposición analizando la curva del transitorio de corriente en cada etapa, de manera separada, aplicando a cada una diferentes formalismos matemáticos existentes [98, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113].

Estos autores, aun cuando el transitorio de corriente presenta varias etapas, analizan las curvas aplicando protocolos correspondientes a perfiles con un único pico de corriente. Consideran que los sucesivos picos en la curva de corriente $J(t)$ están asociados a pasos secuenciales de nucleación y normalizan la curva con los diferentes valores $(J_{m,i}; t_{m,i})$ y comparan la curva para cada máximo con las predichas por los modelos de Scharifker-Hills (SH) [107, 108]. En el primer caso se considera un mecanismo controlado por la difusión de iones en la solución (Vd), mientras que en el segundo caso el proceso que controla la tasa de nucleación es el pegado/despegue de los iones en la superficie cristalina en contacto con la solución (Li). Palomar Pardavé et al. [105, 101] reportan también una caracterización detallada de transitorios de la corriente potenciostática asociada a transiciones del régimen de nucleación 2D a 3D durante la deposición de plata; dependiendo del potencial de deposición aplicado, muestran que es posible identificar diferentes rutas de proceso durante una única curva de corriente potenciostática. Se reportan también fenómenos similares para la nucleación de cobalto sobre carbono vítreo [99]. Se han reportado estudios de los mecanismos de nucleación de cobre y cobalto sobre sustratos de carbono vítreo y de cobre, mono y policristalino [99, 101, 103, 104, 106] Sin embargo no se conocen aun las cinéticas de electrocristalización de cobre y cobalto sobre sustratos de latón

(Cu-Zn). En esta primera parte del capítulo se estudian los mecanismos de electrocristalización en láminas de Co, Cu y de aleación Co_xCu_{100-x} , y en una bicapa Co_xCu_{100-x}/Cu , todas depositadas sobre sustratos de latón Cu-30 wt. % Zn. A diferencia de lo que se estudia habitualmente, esto es, el proceso de nucleación/crecimiento a tiempos de deposición muy cortos, en este trabajo se consideran transitorios tiempo/corriente más extendidos en el tiempo; se investigan los procesos de deposición midiendo transitorios durante tiempos relativamente largos (10 - 30 min). Los perfiles multi-etapa (varios máximos locales) se analizan suponiendo que los máximos observables en la curva de corriente global pueden ser descritos por la simple superposición de sucesivas contribuciones, correspondientes a las diferentes etapas del proceso. Luego, cada pico es comparado con las curvas adimensionales provistas por los distintos modelos para iones individuales y para las primeras etapas de cristalización. Este procedimiento se aplica aun en el caso de una deposición simultánea de iones Cu y Co. A partir de este análisis se obtienen valores efectivos de los parámetros de interés de la deposición. Los mecanismos/procesos de deposición son luego correlacionados con la morfología de la superficie de la lámina, su microestructura, y sus propiedades de histéresis magnética.

7.2. Preparación de las láminas

Los procedimientos de las deposiciones son los habituales. Para la deposición de las láminas se usan reactivos químicos de grado analítico: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Sigma Aldrich), H_3BO_3 (Cicarelli). Los sustratos se confeccionaron con hojas de latón ($Cu_{70}Zn_{30}$), de 0.3 mm de espesor (Alfa Aesar) que fueron pulidos mecánicamente hasta pasta de diamante de 1 μm .

La deposición electroquímica de láminas de Co, Cu o Co-Cu se realiza en atmósfera inerte. Se emplean tres electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl), un otro electrodo es la hoja de latón pulida, y un tercero de Pt que se usa como contra electrodo. El cobalto se deposita a partir de una solución 0.1 M $CoSO_4 / H_2SO_4$ y 0.1 M H_3BO_3 de pH 3, a -0.8 V por 30 min. Los depósitos de cobre se obtienen de una solución 0.1 M $CuSO_4 / H_2O_4$ y 0.1 M H_3BO_3 de pH 3, a -0.8 V por 15 min. Se deposita también una lámina de aleación de composición nominal $Co_{95}Cu_5$ a partir de dos soluciones: 0.1 M $CoSO_4$ y 0.00526 $CuSO_4$ en 0.1 M H_3BO_3 a pH 3, aplicando un potencial constante (CP) de -0.8 V durante 15 min. Para obtener bicapas, se

usan como sustratos las láminas de $\text{Co}_{95}\text{Cu}_5$ procesadas a -0.8 V por 12 min y se deposita cobre a -0.8 V durante 15 min. El ácido bórico se agrega al electrolito para controlar el pH local, que puede crecer debido a la reducción de protones dando lugar a una reacción de evolución de hidrogeno (HER) no deseada. Al controlar la generación de grupos OH se reduce la formación de especies de Co hidroxiladas [114] lo que garantiza una cantidad mayor de iones libres Co^{2+} en la solución, evitando la incorporación de hidróxidos en la película. A fin de determinar si el boro se inserta en los depósitos se estudió su concentración en la película bicapa $\text{Co}_5\text{Cu}_{95}$ ($-0.8\text{V}30$ min)/Cu(-0.8 V 15 min) y en los films Co(-0.8 V30 min) previamente exfoliados del sustrato. Estas determinaciones se realizaron en una microonda JEOL JXA 8230, con un cristal LDEz $K\alpha$ (188, 53 mm) y una corriente de 50 nA. No se detectaron trazas de boro en estos films con esta técnica. Se exploraron concentraciones más pequeñas de boro en la lámina bicapa usando el método ICP-MS (espectroscopía de masas) en un dispositivo AGILENT 7500cx (límite inferior de detección LOD = 0.539 ppm; límite inferior de cuantificación LOQ = 1.851 ppm). Esta lámina bicapa, que es la que suma mayor tiempo de exposición a H_3BO_3 0.1 M, contiene sólo (1.9 ± 0.1) ppm de boro, un valor muy próximo al límite inferior de cuantificación. Estos resultados son consistentes con la forma de la onda de reducción CV hasta -0.8 V vs. Ag/AgCl que no muestran evidencia ni de reducción del ácido bórico por protones ni de su incorporación al film. La electrodeposición sobre latón, por ser uno de los aspectos originales de este trabajo, se evaluó en detalle, mediante voltametría cíclica (CV) entre -0.17 V y -0.8 V, y entre -0.3 V y -1.05 V a una velocidad de scan de 10 mV/s. Todos estos procedimientos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Se investigó la eventual contribución del componente menos noble del sustrato (el Zn del latón) a la corriente medida durante la deposición de Cu, o del Co de la aleación Cu-Co durante la deposición de Cu en la bicapa). Es imprescindible descartar procesos de disolución (*de-alloying*) de los sustratos para sus aplicaciones tecnológicas.

Con ese fin se trazan, a temperatura ambiente, las curvas de polarización lineal (LP) y los barridos voltamétricos lineales anódicos (ALSV). El método LP es de especial importancia en este estudio dado que la cinética de corrosión del cobre, del latón y de la bicapa $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ /latón, usados como electrodos, pueden ser comparados por diferentes E_{mix} (potencial de corrosión). Las curvas LP y ALSV se construyen a 1 mV/s desde -1 V a $+1$ V en un baño electrolítico de 0,1 M $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ pH3 , libre de iones metálicos. A partir de las ramas catódica y anódica

en la 7.1a.

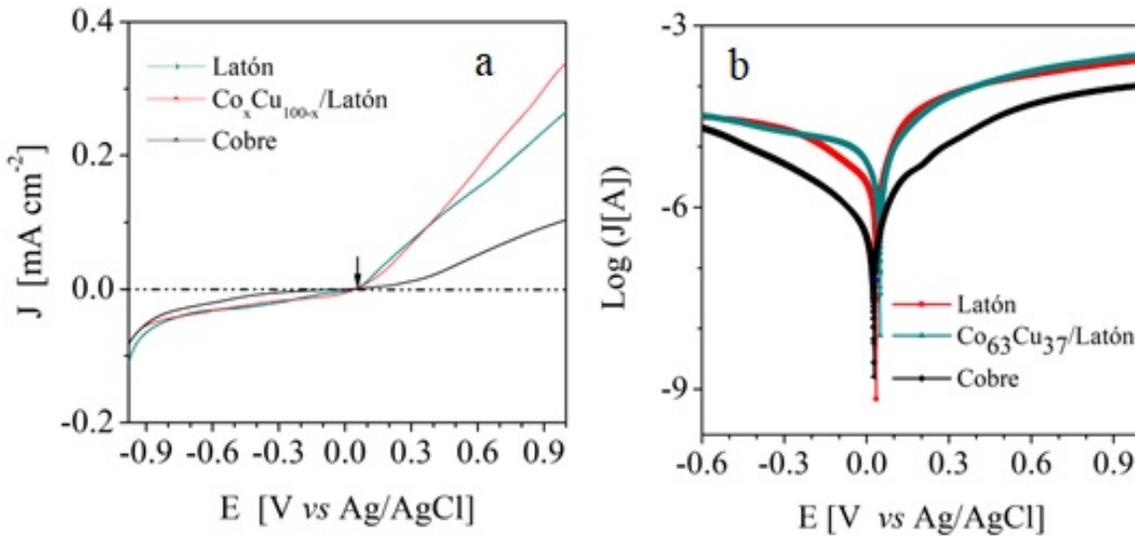


Figura 7.1: a) Curvas LP y b) Curvas anódicas LSV, en una solución 0.1 M H₃BO₃ H₂SO₄ de pH 3, libre de Cu²⁺ metálico, para diferentes sustratos: cobre (negro), latón (rojo) y Co_xCu_{100-x}/latón (azul).

Se pueden conocer los parámetros cinéticos que determinan la resistencia a la corrosión. Las láminas Co_xCu_{100-x}/latón exhiben un potencial de corrosión o de mezcla E_{mix} de $\pm 0,056$ V vs. Ag/AgCl ligeramente más positivo que $\sim (+0,04$ V) vs. Ag/AgCl del latón y del cobre, siendo las láminas de cobre las que muestran la menor densidad de corriente de corrosión.

Las curvas ALSV de la Figura 7.1b evidencian que las propiedades de oxidación /disolución de los tres diferentes sustratos usados se ubican en el rango de potenciales mayores a +0.04 a +1 V vs. Ag/AgCl, esto es, lejos de los usados para la electrodeposición, -0.8 V vs. Ag/AgCl. Luego, no se espera una contribución significativa del componente metálico menos noble del sustrato de latón (Zn), ni del de la bicapa (Co), a la corriente durante la electrodeposición.

Se estudió en más detalle la disolución del Zn del sustrato de latón (*de-alloying*). Para ello se construyó una curva de polarización anódica (ALSV) nueva para el latón, inmerso en un baño de 0.1 M H₃BO₃+H₂SO₄ pH 3, libre de Co²⁺ metálico. La voltametría anódica lineal fue medida desde -1 V a +1 V, a 1 mV/s. La curva LP se muestra en la Figura 7.2a y la correspondiente LSV en la Figura 7.2b.

Se evidencia un valor de E_{mix} , $\sim (+0,037)$ V vs. Ag/AgCl en el sustrato de latón. Este valor es muy próximo al correspondiente a la lámina más noble de cobre ($\pm 0,04$ V vs. Ag/AgCl)

en la misma solución, libre de iones metálicos. El potencial E_{mix} del latón, por su parte, está lejos del potencial de equilibrio E_{eq} calculado con la ecuación de Nernst para la cupla Co^{2+}/Co , 0,525 V vs. Ag/AgCl y lejos también de las condiciones aplicadas en la electrodeposición ($-0,8$ V vs. Ag/AgCl).

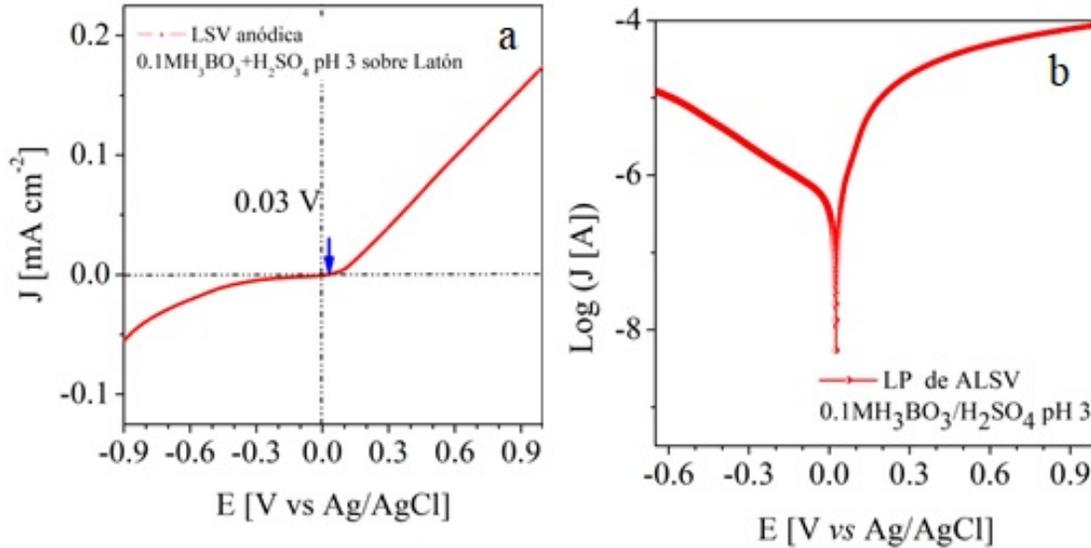


Figura 7.2: (a) ALSV de H_3BO_3/H_2SO_4 pH 3 sobre latón. (b) Curva LP correspondiente.

A fin de confirmar que se puede despreciar la disolución del Zn, se determinó la composición del sustrato de latón antes y después de diferentes tratamientos de deposición mediante EDS. Se examinaron los contenidos de Cu y Zn en una hoja pulida mecánicamente en las mismas condiciones que las usadas en este trabajo y en sustratos correspondientes al Co y la bicapa CoCu/Cu/latón, luego de exfoliar el film depositado. Estos resultados se muestran en la Figura 7.3 y las composiciones resultantes se resumen en la Tabla 7.1. Se concluye que las composiciones son estadísticamente indistinguibles.

Los valores listados en la Tabla 7.1 muestran que no se produce un cambio significativo en la composición del sustrato durante los diferentes procesos de deposición lo que confirma que el *de-alloying* es despreciable. Finalmente, se puede afirmar que no hay contribución de los componentes menos nobles de los sustratos (Zn del latón durante la deposición de Cu, o Co de la aleación Cu-Co durante la deposición de Cu en la bicapa) a la corriente medida durante las deposiciones.

Tabla 7.1: Composición de sustratos de latón antes y después de diferentes deposiciones.

Muestra	Composición sustrato	
	at. % Cu $\pm 0,5$	at. % Zn $\pm 0,5$
α - latón. Pulido mecánico	71,4	28,6
Co ₉₅ Cu 0,8V30 min/(Cu -0,8 V 15 min) /latón	71,5	28,5
(Co-0,8V30 min)/latón.	71,3	28,7

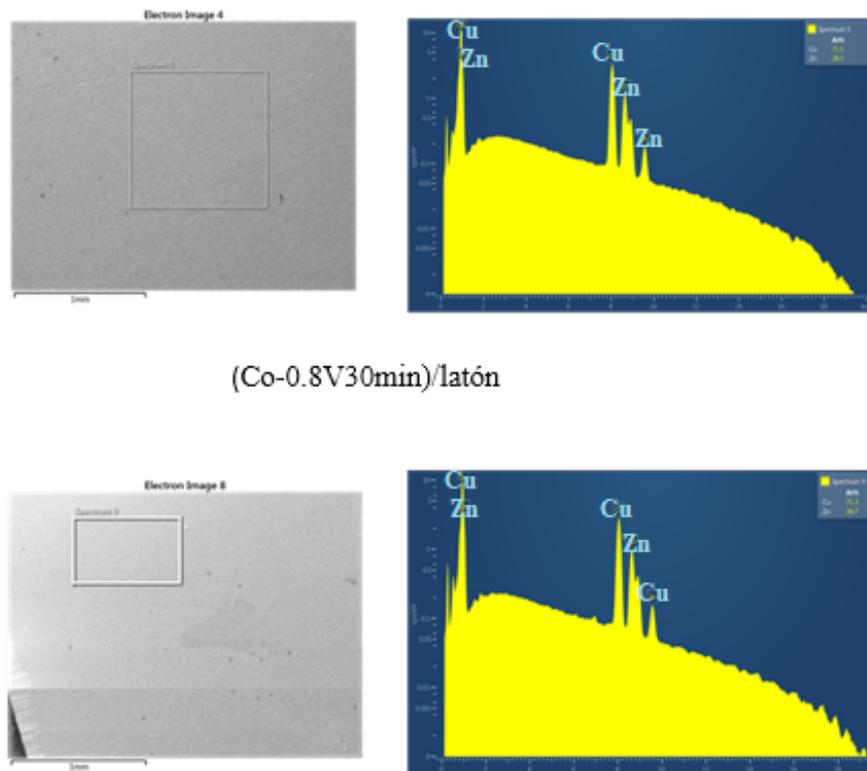


Figura 7.3: Espectros EDS correspondientes a los sustratos de latón usados, luego de exfoliar completamente los respectivos depósitos. Los valores resultantes se listan en la Tabla 7.1.

7.3. Modelos cinéticos de nucleación y crecimiento (CNC)

La electrocristalización de metales se produce en la interfaz entre un sustrato conductor de electrones y un electrolito conductor iónico y se desarrolla, en general, en tres etapas: 1) la instalación de adátomos sobre el sustrato nativo o foráneo vía adsorción; 2) formación de fases metálicas bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) por nucleación y crecimiento de *clusters*, y 3) crecimiento del cristal 3D de la fase metálica *bulk*. El monitoreo de las curvas corriente

vs. tiempo con técnicas cronoamperométricas durante la deposición del metal a partir de la solución, permite obtener una familia de curvas CTTs cuyas formas pueden ser muy complejas y sensibles al potencial aplicado.

Como se comentara anteriormente, se han propuesto diferentes mecanismos para la nucleación y el crecimiento de cristalitas que describen satisfactoriamente las curvas CTT para elementos simples y puros. Uno de ellos es el conocido modelo teórico propuesto por Scharifker–Hills (SH model) [107] para nucleación instantánea (I) o progresiva (P) de núcleos hemisféricos tridimensionales (3D), con la tasa de crecimiento controlada por la difusión de los iones en volumen (Vd).

Otro modelo tradicional es el propuesto por A. Bewick, M. Fleischman y H.R Thirsk, (BFT model) [108] para mecanismos de nucleación bidimensionales (2D, I o P), con el crecimiento posterior de los cristalitas controlado por la incorporación de átomos a la red por la interfaz (Li). Se han aplicado también estos modelos con buenos resultados para describir la electrodeposición of simultánea de dos elementos diferentes para obtener films gruesos de aleación Fe-Co [115]. En este caso los valores de los parámetros que se obtienen de las curvas CTT son de hecho valores efectivos, dependientes de las dos especies involucradas en el proceso

Modelo de Scharifker–Hills [107] En el model de Scharifker–Hills el transitorio de corriente 3DI-Vd esta descrito por la expresion:

$$j_{3DI-Vd}(t) = \frac{zFD_0^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}\{1 - \exp[-N_0\pi kD_0t]\} \quad (7.1)$$

con

$$k = \left[\frac{8\pi cM}{\rho}\right]^{\frac{1}{2}}$$

zF [C mol⁻¹] la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición/disolución, $F = 96500$ C mol⁻¹ es la constante de Faraday, N_0 es la densidad de centros aislados, $c = 1 \times 10^{-4}$ mol cm⁻³ es la concentración molar y ρ y M son respectivamente la densidad y el peso atómico del metal. D_0 es el coeficiente de difusión efectivo. Diferenciando la ecuación 7.1 e igualando la expresión a cero, se determinan los valores t_m y j_m correspondientes al máximo de corriente, los que permiten estimar el coeficiente de difusión efectivo:

$$D_0 = \frac{j_m^2 t_m}{0,1629[zFc]^2} \quad (7.2)$$

y la tasa de nucleación, o densidad de núcleos N_0 :

$$N_0 = \frac{1,2564}{\pi k D_0 t_m} \quad (7.3)$$

En el caso de un régimen progresivo [107] la corriente está descrita por la ecuación:

$$j_{3DP-Vd}(t) = \frac{zFD_0^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{N_\infty \pi k' D t^2}{2}\right] \right\}. \quad (7.4)$$

con

$$K' = \frac{4}{3} \left[\frac{8\pi c M}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.5)$$

Luego, el coeficiente de difusión y la velocidad de nucleación pueden estimarse como:

$$D_0 = \frac{j_m^2 t_m}{0,2598 [zFc]^2} \quad (7.6)$$

$$AN_\infty = \frac{4,6733}{\pi k' D t_m^2} \quad (7.7)$$

con

$$N_s = \left[\frac{J}{2k'D_0} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7.8)$$

Aquí A [s^{-1}] es la constante de velocidad de nucleación, $J = AN_\infty$ es la velocidad de nucleación, y N_s es la densidad de saturación de sitios nucleares.

En el **Modelo de Bewick, Fleischmann y Thirsk** [108] para procesos 2D-Li, limitados por la incorporación (separación) de átomos a (de) los núcleos, los transitorios de corriente están dados por:

$$J_{2DI-Li}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0k_g^2}{\rho} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (7.9)$$

y

$$J_{2DP-Li}(t) = \frac{\pi FMhAN_0k_g^2}{\rho} \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{\pi M^2 AN_0 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (7.10)$$

dónde zF [$C \text{ mol}^{-1}$] es la carga molar, k_g es la constante de velocidad de crecimiento lateral del núcleo [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], h [cm] es el espesor de la película, N_0 , la densidad de centros aislados, M [g mol^{-1}] el peso molecular y ρ [g cm^{-3}] la densidad del material depositado. La máxima densidad de corriente J_m y el tiempo t_m , al cual se alcanza este máximo, se evalúan como antes, igualando la derivada primera a cero. Los parámetros $k \frac{2}{g} N_0$ y el espesor de la lámina h se pueden determinar a partir de ecuación 7.9, como lo muestran las ecuaciones 7.11, 7.12 y 7.13:

$$t_m = \left(-\frac{\rho^2}{2\pi M^2 N_0 k_g^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.11)$$

$$J_m = \frac{(2\pi)^2 z F h N_0^{\frac{1}{2}} k_g}{\rho} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \quad (7.12)$$

$$J_m t_m = \frac{(z F \rho h)}{M} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \quad (7.13)$$

De manera análoga se pueden determinar los valores de los parámetros $Ak_g^2 N_0$ y h [cm] para el régimen progresivo a partir de la ecuación 7.10:

$$t_m = \left(-\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.14)$$

$$J_m = z F \left(\frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} h \cdot \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \quad (7.15)$$

$$J_m t_m = \frac{(2z F \rho h)}{M} \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \quad (7.16)$$

En el **Modelo de Armstrong-Fleischmann y Thirsk** [110] la densidad de corriente $j(t)$ para un proceso 3DI-Li puede describirse mediante la expresión:

$$J(t)_{3DI-Li} = z F k_2 \left\{1 - \exp\left[-\frac{\pi M^2 N_0 k_1 t^2}{\rho^2}\right]\right\} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 k_1^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (7.17)$$

dónde z , F , M , N_0 y ρ tienen el significado indicado anteriormente; k_1 [mol cm⁻²s⁻¹] es la constante de velocidad de crecimiento lateral del núcleo y k_2 [mol cm⁻²s⁻¹] la constante de velocidad de crecimiento vertical del núcleo. La densidad de corriente máxima J_m y el tiempo t_m , al cual se alcanza dicho máximo se evalúan anulando la primera derivada de la función $J(t)$.

Luego:

$$t_m = \left(\frac{\rho^2}{\pi M^2 N_0 k_1^2} \ln 2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.18)$$

$$j_m = \frac{z F k_2}{4} \quad (7.19)$$

y

$$j_m t_m = 0,25 z F k_2 \left(\frac{\rho^2}{\pi M^2 N_0 k_1^2} \ln 2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.20)$$

La densidad de corriente en un proceso 3DP está dada por:

$$j(t)_{3DP-Li} = z F k_2 \left\{1 - \exp\left[-\frac{\pi M^2 k_1 A N_0 t^3}{3\rho^2}\right]\right\} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 A k_1^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (7.21)$$

resultando para los parámetros las expresiones:

$$t_m = \left(\frac{3\rho^2}{\pi M^2 N_0 A k_1^2} \ln 2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.22)$$

$$j_m = \frac{z F k_2}{4} \quad (7.23)$$

y

$$j_m t_m = 0,25 z F k_2 \left(\frac{3\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_1^2} \ln 2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.24)$$

A [s⁻¹] es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo, k₁ [mol cm⁻² s⁻¹] la constante de crecimiento lateral y k₂ de crecimiento vertical y los restantes parámetros han sido ya definidos. Los transitorios descritos por todos estos modelos presentan un máximo en (J_m; t_m) a partir del cual se calculan las curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m correspondientes. Luego, estas curvas predichas por los diferentes modelos para un único pico se grafican junto a las curvas experimentales normalizada y se determina el mecanismo que controla el proceso por comparación. Las curvas adimensionales teóricas, correspondientes a los diferentes mecanismos/regímenes que se identifican durante las primeras etapas de electrodeposición son (ecuación 7.1 a 7.24):

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{1,9542 t_m}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \{1 - \exp[1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right)]\} \Rightarrow 3DI - Vd \quad (7.25)$$

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{1,2254 t_m}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \{1 - \exp[2,3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2]\} \Rightarrow 3DP - Vd \quad (7.26)$$

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right) \{ \exp \left[\left(\frac{t^2 - t_m^2}{2 t_m} \right) \right] \} \Rightarrow 2DI - Li \quad (7.27)$$

$$\frac{j}{j_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right) \{ \exp \left[\left(\frac{-2(t^3 - t_m^3)}{3 t_m^3} \right) \right] \} \Rightarrow 2DP - Li \quad (7.28)$$

$$\frac{j}{j_m} = 4 \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{0,6913 t^2}{t_m^2} \right] \right\} \exp \left(- \frac{1,386 t^2}{t_m^2} \right) \Rightarrow 3DI - Li \quad (7.29)$$

$$\frac{j}{j_m} = 4 \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{0,6913 t^3}{t_m^3} \right] \right\} \exp \left(- \frac{1,386 t^3}{t_m^3} \right) \Rightarrow 3DP - Li \quad (7.30)$$

Una vez que se logra identificar el mecanismo que opera, se estiman los diferentes parámetros microestructurales y cinéticos. Como las ecuaciones 7.25 a 7.30 se obtienen considerando procesos de un único ion, los valores obtenidos de los ajustes de nuestros datos experimentales para Cu-Co son valores efectivos que describen procesos más complejos, que involucran la deposición simultánea de dos especies diferentes.

7.4. Mecanismos de nucleación y crecimiento de películas de Cu-Co

Las curvas CTT en el caso de películas de Cu-Co no son en general simples, observándose con frecuencia varios máximos durante el proceso, como se ilustra más adelante. Como se comentara anteriormente, se han reportado máximos múltiples similares en la nucleación de cobalto sobre carbono vítreo [99] y se han investigado los mecanismos de nucleación y crecimiento de cobalto y cobre sobre sustrato como carbono vítreo y Cu poli- y mono-cristalino [99, 102, 104]. Sin embargo, no se conoce hasta el presente la cinética de electrocristalización del cobre y del cobalto sobre sustratos de latón (aleación CuZn).

Los perfiles multi-etapa de corriente-tiempo que se obtienen se analizan, entonces, considerando que la corriente global puede ser descrita por la superposición simple de sucesivas contribuciones en forma de pico, asociadas a las distintas etapas del proceso. Cada pico se normaliza a sus valores de J_m y t_m y estas curvas se comparan con las curvas adimensionales correspondientes a los diferentes modelos de ión simple y se identifica así cuál de ellos describe la etapa asociada a cada pico. Este procedimiento de análisis permite estimar valores efectivos de los parámetros del mecanismo de deposición. Estos mecanismos/procesos se correlacionan luego con la morfología superficial de las láminas, la microestructura de las mismas y sus propiedades de histéresis magnética.

7.4.1. Procesos de electrocristalización

Co/latón

En la Figura 7.4 se muestra el voltograma cíclico obtenido durante la deposición de Co a partir de una solución 0,1 M Co^{+2} sobre un sustrato de $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ (latón) medida a una velocidad de scan de 10 mV s^{-1} . El cobalto está presente en la solución en forma del complejo acuoso $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [113]. El potencial de equilibrio redox de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}$, calculado con la ecuación de Nernst, resulta $E_{NHE}^0 = -0.306 \text{ V}$, y $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 = -0,525 \text{ V}$. El inicio de la deposición de Co durante el barrido hacia potenciales negativos se produce a $E_{\text{crist}} = 0,68 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, y la corriente catódica, correspondiente a un aumento en la densidad de núcleos y su crecimiento aumenta bruscamente. Durante el barrido inverso, el potencial de cruce (*crossover*) $E_{\text{cross}} =$

$-0,529$ V vs. Ag/AgCl, un valor típico para la formación de una nueva fase por un mecanismo de nucleación. Cuando E_{cross} es independiente del potencial de *switching*, el potencial de *crossover* $-0,529$ V - puede identificarse con el potencial termodinámico de M^{n+}/M . Esto es posible debido al sobrepotencial de deposición de los iones metálicos. El barrido hacia los potenciales positivos muestra un máximo de corriente anódica que corresponde a la oxidación/disolución del depósito de Co. Se observa un pico principal a $-0,36$ V vs. Ag/AgCl, precedido por un hombro apenas perceptible a $-0,377$ V vs. Ag/AgCl. Este "hombro" muy posiblemente corresponda a la disolución de una fase de Co rica en hidrógeno. El inserto en la Figura 7.4, indica que tiene lugar una gran evolución de hidrógeno en dirección al cátodo para mayores potenciales negativos. En este sentido, se agrega el ácido bórico al electrolito para controlar el pH local, que puede aumentar debido a la reducción de protones dando lugar a la reacción de evolución de hidrogeno (HER); de hecho, controlando la generación de OH⁻ se puede reducir la formación de especies de Co hidroxiladas [114]. Esto garantiza una cantidad mayor de especies iónicas Co^{2+} en la solución, eliminando la incorporación de hidróxidos en el depósito. La forma de la onda de reducción en la CV hasta -0.8 V vs. Ag/AgCl, no muestra evidencia alguna de reducción del ácido bórico con protones ni de su incorporación a la lámina.

Como se mencionara anteriormente, no se detectan trazas de boro con la microsonda en estos films, previamente exfoliados del sustrato. Utilizando espectrometría de masas (método ICP-MS) se encuentra que en la lámina bicapa, con la mayor exposición al H_3BO_3 0,1 M, la concentración de boro es $(1,9 \pm 0,1)$ ppm, un valor bajo, muy próximo al límite inferior de cuantificación del método (1,851 ppm).

Cronoamperometría: Se mide una familia de transitorios corriente-tiempo, correspondiente a la deposición de Co a partir de una solución 0,1 M $CoSO_4$ sobre latón $-0,9$ V, $-0,85$ V y $-0,8$ V, durante 30 min. Los perfiles CTT son complejos y dependen del potencial aplicado; muestran más de un máximo, indicando que la electrocristalización del cobalto involucra dos etapas sucesivas de nucleación. Las curvas CTT muestran también que la tasa de nucleación aumenta y el mecanismo se hace más complejo cuando se imponen potenciales mayores. Una explicación posible para este proceso multi-etapa se basa en que el Co está presente en la solución en dos estados posibles de oxidación, como Co(II) y Co(III), y puede ocurrir una transferencia de carga $Co(III) \Rightarrow Co(II)$ [101] antes de la electrodeposición. Sin embargo, este paso no es factible en las condiciones experimentales presentes porque esto ocurre a valores de

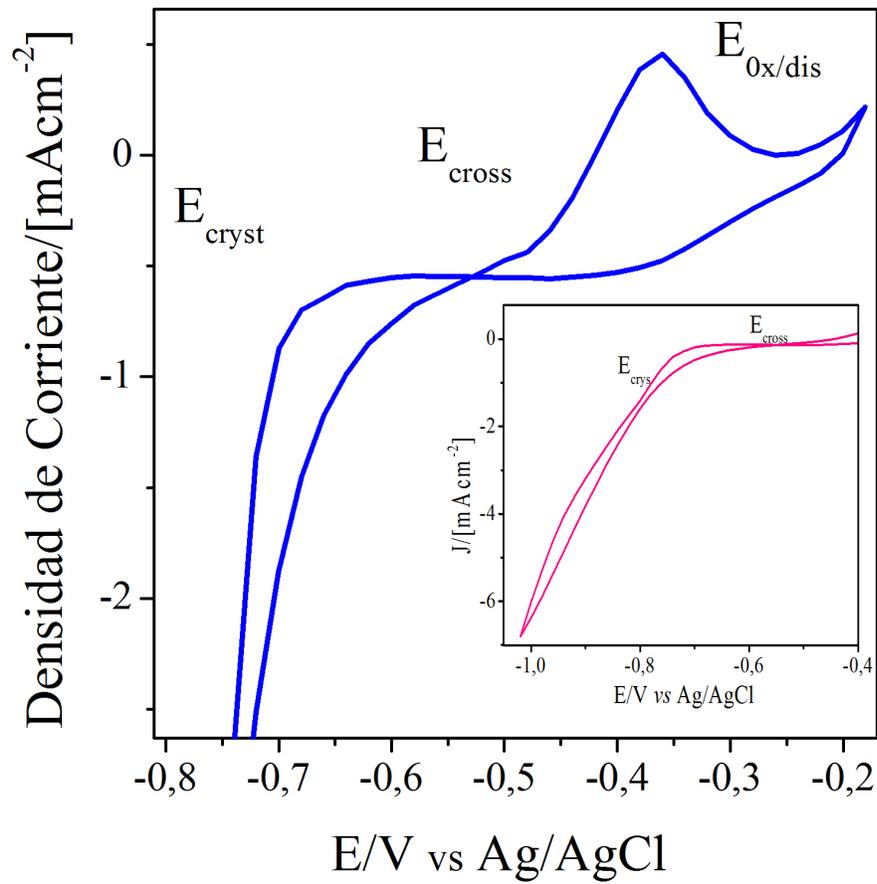


Figura 7.4: Curva CV obtenida durante la deposición de Co a partir de CoSO_4 0.1 M / H_2SO_4 pH 2, sobre un sustrato de latón a 10 mV/s. El inserto da cuenta de la evolución de hidrógeno en dirección al cátodo para mayores potenciales negativos.

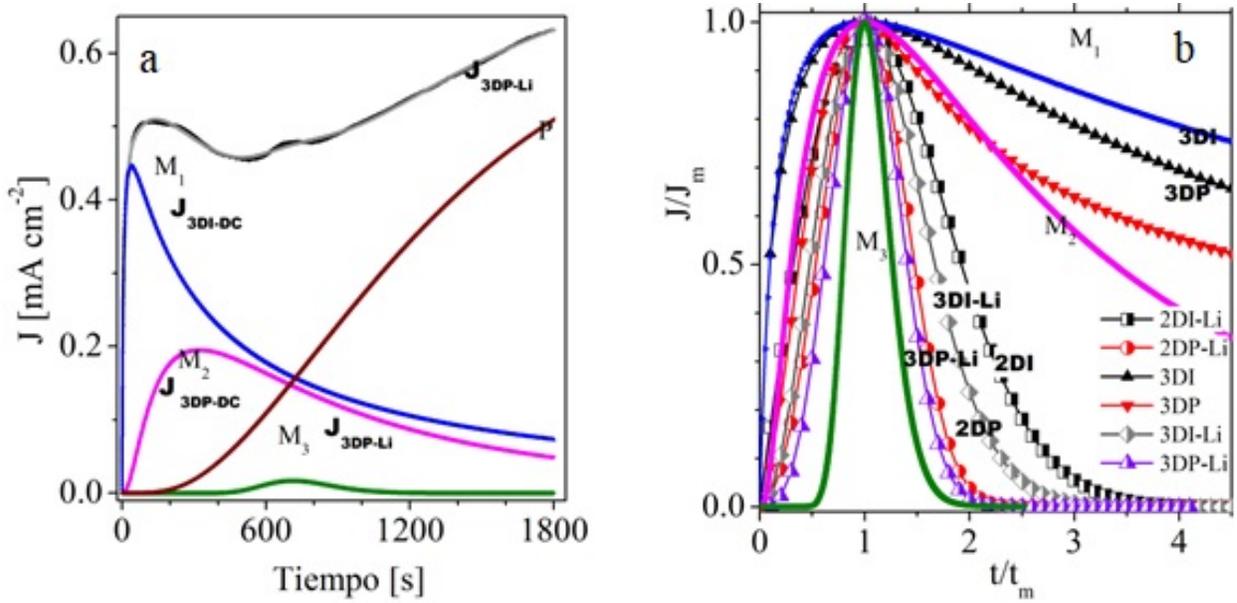


Figura 7.5: (a) CTT para la deposición de Co mostrando las diferentes contribuciones. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m .

potencial más positivos que los analizados aquí. La curva de corriente total correspondiente a la electrodeposición de Co sobre latón a $-0,8 \text{ V}/30 \text{ min}$ se muestra en la Figura 7.5a junto a los cuatro picos que contribuyen al perfil total asociados a pasos sucesivos de nucleación. El análisis de las curvas CTT se realiza considerando que éstas resultan de la superposición de tantas funciones log-normales como picos se detectan, representando cada uno de ellos un paso del proceso total. Los perfiles normalizados de cada uno de estos picos se comparan con las curvas modelo definidas por las ecuaciones (7.25) a (7.30) para identificar cual es el mecanismo que controla velocidad del proceso.

Así, la densidad de corriente del transitorio, $J(t)$ para la electrodeposición de Co sobre latón, esta descrito por:

$$J(t)_{Co} = J_{3DI-Vd}(t) + J_{3DP-Vd}(t) + J_{3DI-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) \quad (7.31)$$

donde cada contribución J_k corresponde a un máximo local. Se observa que el primer máximo de corriente (M_1) sigue la respuesta predicha para una nucleación instantánea 3DI, Figura 7.5b. Si se asume que el crecimiento está controlado por la difusión en volumen (V_d) (modelo de Scharifker-Hills), se pueden estimar parámetros tales como el coeficiente efectivo de difusión (D_0) y la densidad de núcleos N_0 en el estado estacionario, mediante las ecuaciones 7.2 y 7.3.

Los valores resultantes se listan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Parámetros del modelo Scharifker-Hills [116] y AFT para Co/latón

	<i>Co</i> , -0.8 V, 30 min	M_1	M_2	M_3	P
J_{3DI-Vd}	$t_m[s]$	40	323	712	1779
	$10^{-4} J_m [Acm^{-2}]$	4.46	1.96	0.17	5.09
	K	0.13			
	$D_0 [10^{-7} cm^2 s^{-1}]$	1.31			
	$10^5 N_0 [cm^{-2}]$	5.85			
J_{3DP-Vd}	k'		0.17		
	$D_0 [10^{-7} cm^2 s^{-1}]$		1.28		
	$AN_\infty [10^{-2} s^{-1} cm^{-2}]$		6.55		
	$10^5 N_5 [cm^{-2}]$		1.23		
J_{3DP-Li}	$k_2 [10^{-9} mol s^{-1} cm^{-2}]$			0.35	10.55
	$AN_0 k_1^2 [10^{-11} mol^2 cm^{-6} s^{-3}]$			4.18	0.268

El paso siguiente del proceso (M_2) se asocia a un régimen de nucleación progresiva 3DP- V_d , aunque no se puede excluir la activación de un proceso 2D- L_i o 3D- L_i , limitado por la incorporación (salida) de átomos al núcleo creciente (en disolución). Aun cuando es difícil describir los mecanismos de nucleación en detalle, la diferencia entre nucleación 2DP y 3DP es la ausencia de oscilaciones amortiguadas en este último [96, 98].

Por último, el proceso que da lugar a M_2 se solapa en gran medida con los otros. El pequeño máximo M_3 se asocia a un proceso 3DP-Li (incorporación al sólido) al igual que la curva P. La aparición de un régimen 3D-Li involucra una contribución importante a la densidad de corriente total proveniente un incremento del valor de la constante de velocidad de incorporación de átomos normal a la superficie (k_2), desde $0,33 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a $10,55 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. En esta situación, el mecanismo controlado por incorporación de átomos a la red favorece el desarrollo de textura cristalográfica, que se refleja en la morfología columnar observada en las micrografías SEM (vista lateral en la Figura 7.13). A pH más bajo, la electrodeposición de cobalto puede estar acompañada de evolución de hidrógeno [109] dando lugar a co-deposición.

Esto a su vez produce la mezcla de hidrógeno en la solución, con los consiguientes cambios en las limitaciones de transferencia de masa en la superficie del electrodo, lo que afecta la cinética de nucleación y crecimiento de cristales de cobalto. En efecto, este es el método más efectivo para reducir limitaciones en el transporte de masa en procesos electroquímicos, en regímenes de activación mixta controlados por difusión.

Existen datos [117, 118] que indican que la reducción de Cobalto sobre carbono vítreo sigue un mecanismo instantáneo tri-dimensional, dando lugar a estructuras nodulares en los films. En este trabajo se encuentra un mecanismo 3DI-Vd para lapsos cortos (30 s) pero a mayores tiempos se vuelve dominante una contribución 3DP. Sin embargo, para la deposición de Co sobre un sustrato de cobre a partir de una solución 0.1 M CoCl_2 , sin adición de ácido bórico, se encuentra que el Co deposita sobre sustratos de Cu por un mecanismo 3DP-V_d [115] mientras que para Cu sobre latón, estudiado en este trabajo, se observa inicialmente un régimen 3DI con una transición a uno 3D, controlado por difusión, en una segunda etapa.

Co₆₃Cu₃₇/latón

La electrocristalización de Co₆₃Cu₃₇ sobre latón (Cu₇₀Zn₃₀), se realiza a partir de un electrolito de sulfato de cobalto con la adición de una pequeña cantidad de iones de cobre (en una relación molar ratio Co:Cu (95:5)), a -0.8 V durante 10, 12, 15 y 30 min. Para evaluar la reproducibilidad del resultado se realizaron tres depósitos durante 12 min. Todos los transitorios de corriente medidos se muestran en la Figura 7.6a.

El análisis composicional de la lámina sintetizada resulta Co_{63±2}Cu_{37±2}. Del análisis de las curvas se puede concluir que la cristalización ocurre por crecimiento tri-dimensional, con un régimen de nucleación predominantemente instantáneo. En presencia de iones de cobre, se observa inicialmente una contribución importante a la densidad de corriente global, originada en un proceso de adsorción-desorción de iones(II) de tipo Langmuir, involucrando una doble capa de carga [111]. En las Figuras 7.6b y 7.6c se muestran respectivamente las curvas CTT y los perfiles adimensionales J/J_m vs. t/t_m de la muestra Co₆₃Cu₃₇, para 10 min de deposición, y en las Figuras 7.6d y 7.6e luego de 12 min de deposición. Ambas curvas CTT presentan un máximo inicial ancho e importante (M₁) al cabo de aproximadamente ~ 177 s, atribuido a nu-

cleación instantánea y crecimiento tridimensional, controlado por difusión en volumen (modelo Scharifker-Hill). Min Gu et al. [116]

observan también esta cinética en la electrocristalización de aleaciones cobalto-cobre sobre electrodos de carbono vítreo, a partir de soluciones de sulfato ricas en Cu. Estos autores encuentran durante que los primeros 30 s de deposición esta ocurre por un mecanismo 3DI-Vd, como en (M_1) en el presente trabajo.

Las curvas P en ambas muestras guardan un régimen de nucleación 3D instantáneo, pero con crecimiento controlado por la incorporación de adátomos a la red (L_i).

Se realizan ensayos con mayores tiempos de deposición; las muestras depositadas por 15 min a $-0,8V$ presentan las mismas características, con un primer máximo M1 a 177 s concordante con una cinética difusional 3DI y la curva P con nucleación 3DI y crecimiento controlado por transferencia en la interfaz (L_i), (ver Figura 7.7a y Figura 7.7b). (Las curvas P en las CTT de las Figuras 7.6b 7.6d y 7.7a involucran un crecimiento controlado por la corriente difusional, la activación a través de la interfaz o por un mecanismo mixto. Las curvas P se analizan comparando con las curvas J/J_m vs. t/t_m , y también determinando la relación entre $J(t)$ y t^n a tiempos cortos del transitorio de corriente 3D-Li. En consecuencia, la corriente puede expresarse como:

$$J(t) \cong \frac{zFk_2\pi M^2 k_1^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad \Rightarrow 3DI \quad (7.32)$$

y

$$J(t) \cong \frac{zFk_2\pi M^2 A k_1^2 N_0}{3\rho^2} t^3 \quad \Rightarrow 3DP \quad (7.33)$$

Es posible entonces analizar las curvas J vs. t^2 y J vs. t^3 en las Figuras 7.6b 7.6d y 7.7b para los tiempos iniciales de las curvas P. Las regresiones lineales realizadas en cada caso muestran un factor de correlación muy superior para la curva J vs. t^2 ($r^2 > 0.990$), en acuerdo con un mecanismo de nucleación 3D instantáneo, que para un mecanismo progresivo, J vs. t^3 ($r^2 > 0,97$). Luego se propone un mecanismo 3DI, lo que se confirma con la curva adimensional. El transitorio de corriente, $J(t)$, para la película de $Co_{63}Cu_{37}$ (para 10, 12 y 15 min) se puede expresar como:

$$J(t)_{Co_{63}Cu_{37}} = J_{ad}(t) + J_{3DI-Vd}(t) + J_{3DI-Li}(t) \quad (7.34)$$

Las muestras depositadas durante 30 min, (Figuras 7.8a y 7.8b) revelan que además del máximo principal (M1) con un mecanismo 3DI controlado por difusión, aparece un segundo máximo (M2) a 1221 s, consistente con un régimen 3DI-Li ($t/t_m < 1$) o 2DI-Li ($t/t_m > 1$) en coincidencia con

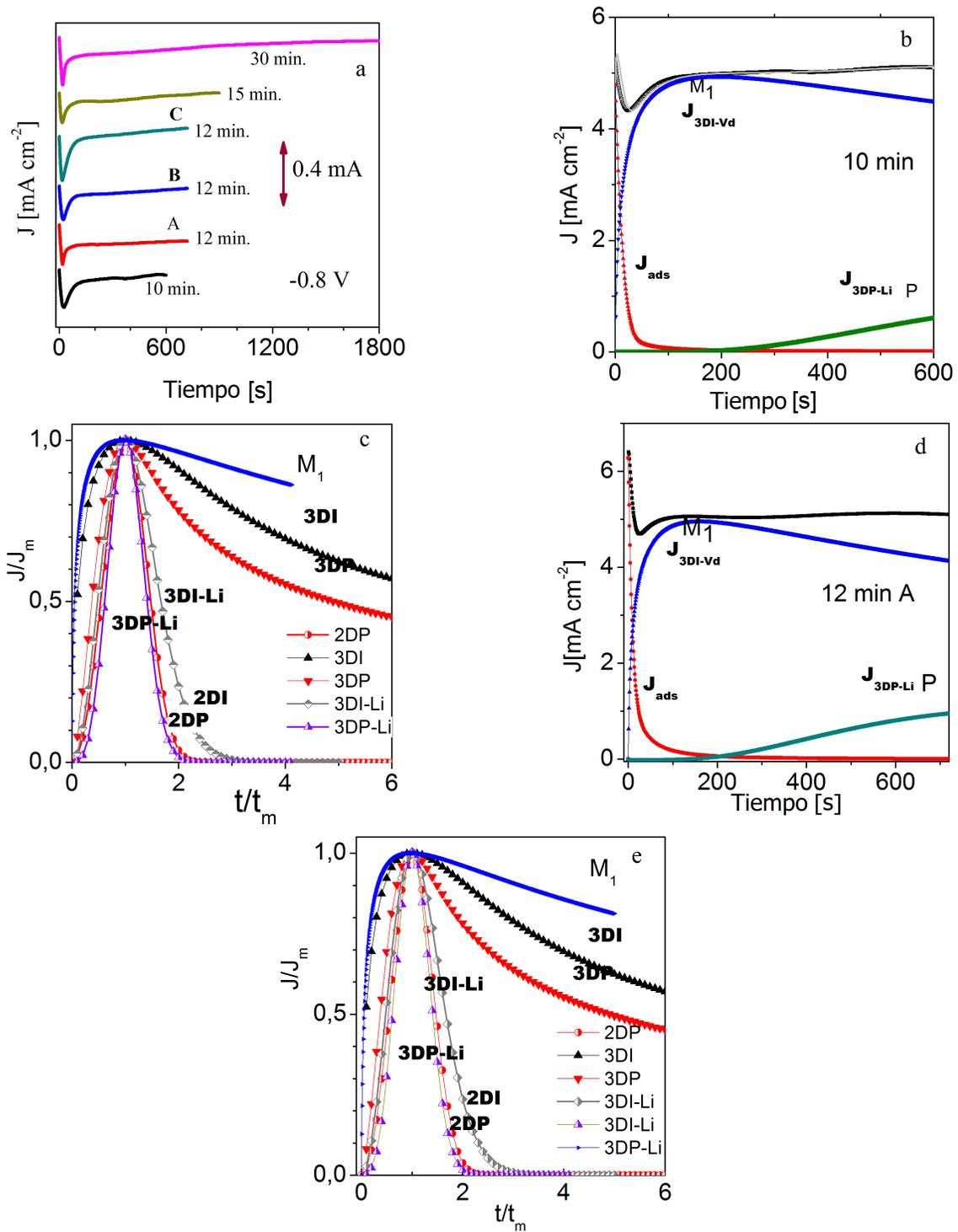


Figura 7.6: (a) CTT de relación molar Co:Cu (95:5), depositado sobre latón a $-0,8$ V, para diferentes tiempos. (b) 10 min, (c) curvas J/J_m vs. t/t_m correspondientes a Co₆₃Cu₃₇/ latón en (b). (d) 12 min. (e) Curvas dimensionales a partir de (d).

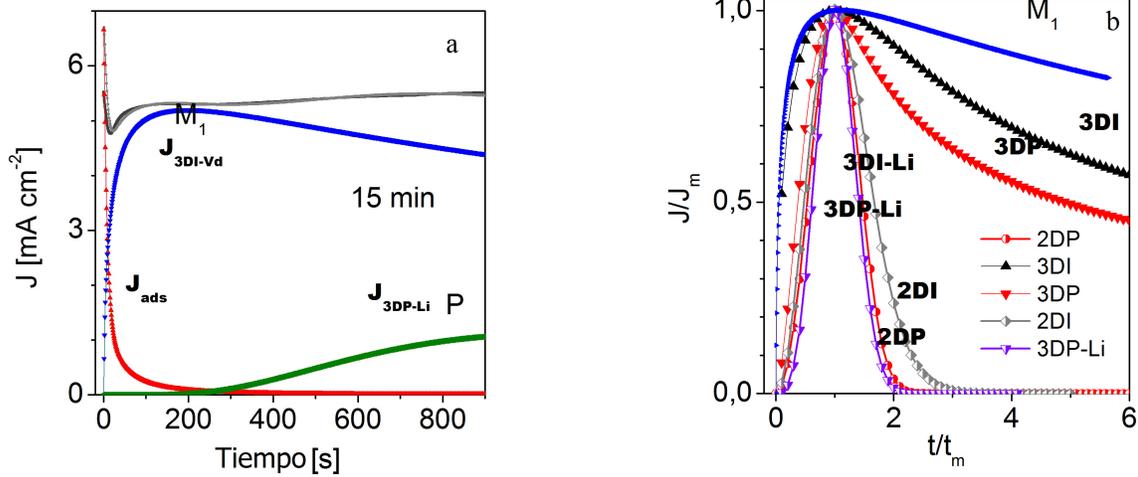


Figura 7.7: (a) CTT de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$, depositada a -0.8 V por 15 min , sobre latón. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m correspondientes a $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}/\text{latón}$ en (a).

las curvas adimensionales. De acuerdo a los mecanismos propuestos para tiempos de deposición menores, la curva M2 se considera la continuación de la curva P presente a 10, 12 o 15 min, con un carácter 3DI-Li. Finalmente, la curva P en la muestra electrodepositada durante 30 min (Figura 7.8a) se compara con un carácter instantaneo o progresivo. El análisis a tiempos cortos, considerando un modelo 3D-Li indica que las regresiones lineales de J vs. t^2 y de J vs. t^3 de la curva P en las láminas depositadas por 30 min son muy similares con factores de correlación $r^2 > 0.990 \pm 0,003$. Así, en este último estado el mecanismo es transicional, de instantáneo a progresivo, cambiando a un régimen $3DP - Li$. La densidad de corriente total del transitorio, $J(t)$, para las películas $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ (a 30 min) se puede expresar como:

$$J(t)_{\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}} = J_{ad}(t) + J_{3DI-Vd}(t) + J_{3DI-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) \quad (7.35)$$

Considerando un equilibrio adsorción-desorción de tipo **Lagmuir** y la dependencia temporal de esta contribución a la corriente, se puede estimar la contribución de la adsorción de iones (II) usando [111]:

$$J_{ad}(t) = k_{ads} \exp(-k_{des}t) \quad (7.36)$$

donde $k_{ads} = k_{des}q_{ads}$ Los valores de los parámetros estimados se listan en Tabla 7.3 (10 min), 7.4 (12 min), Tabla 7.5 (15 min), y Tabla 7.6 (30 min).

Tabla 7.3: Parámetros de los modelos S-H y AFT para $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón, 10 min. Parámetros cinéticos de la adsorción de Langmuir para la doble capa de carga electroquímica (DL) [111]

	Co-Cu-0,8 V 10 min	M1	P	DL
	$t_m[s]$	194	295	
	$10^{-4} J_m[Acm^{-2}]$	1.284	0.21	
	$D_0[10^{-6}cm^2s^{-1}]$	5.27		
J_{3DI-Vd}	$N_0[10^3cm^{-2}]$	3.11		
J_{3DI-Li}	$k_2[10^{-9}mols^{-1}cm^{-2}]$		4.35	
	$k_1^2 N_0[10^{-8}mol^2s^{-2}cm^{-6}]$		1.37	
J_{ads}	$Q_{ads}[mCcm^{-2}]$			17.1
	$k_{ads}[mAcm^{-2}]$			1.3
	$k_{des}[s^{-1}]$			0.075

Tabla 7.4: Parámetros de los modelos S-H y AFT para $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón, 12 min. Parámetros cinéticos de la adsorción de Langmuir para la doble capa de carga electroquímica (DL) [111]

	Co-Cu -0,8V 12 min	12 min A			12 min B			12 min C		
		M1	P	DL	M1	P	DL	M1	P	DL
	$t_m[s]$	160	176		186	720		188	720	
	$J_m[Acm^{-2}]$	1.21	0.25		1.25	0.21		1.21	0.20	
J_{3DI-Li}	$k_2[10^{-9}mols^{-1}cm^{-2}]$		5.18			4.35			4.14	
	$k_1^2 N_0[10^{-9}mol^2s^{-2}cm^{-6}]$		9.47			9.3			9.36	
J_{3DI-Vd}	K	0.13			0.13			0.13		
	$D_0[10^{-6}cm^2s^{-1}]$	3.86			4.79			4.54		
	$N_0[10^3cm^{-2}]$	5.39			3.45			3.61		
J_{ads}	$Q_{ads}[mCcm^{-2}]$			18.5			12.9			10.9
	$k_{ads}[mAcm^{-2}]$			1.5			1.52			1.04
	$k_{des}[s^{-1}]$			0.082			0.012			0.09

Tabla 7.5: Parámetros de los modelos S-H y AFT para $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón, 15 min. Parámetros cinéticos de la adsorción de Langmuir para la doble capa de carga electroquímica (DL) [111]

	Co-Cu-0,8 V 15 min	M1	P	DL
	t_m [s]	177	900	
	J_m [10^{-3}Acm^{-2}]	1.353	0.28	
	K_2 [$10^{-9} \text{molcm}^{-2} \text{s}^{-1}$]		5.90	
J_{3DI-Li}	$N_0 k_1^2$ [$10^{-9} \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-2}$]		5.99	
	K	0.13		
J_{3DI-Li}	D_0 [$10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	5.33		
	N_0 [10^3cm^{-2}]	3.37		
	Q_{ads} [mCcm^{-2}]			19.85
J_{ads}	k_{ads} [mAcm^{-2}]			1.63
	k_{des} [s^{-1}]			0.082

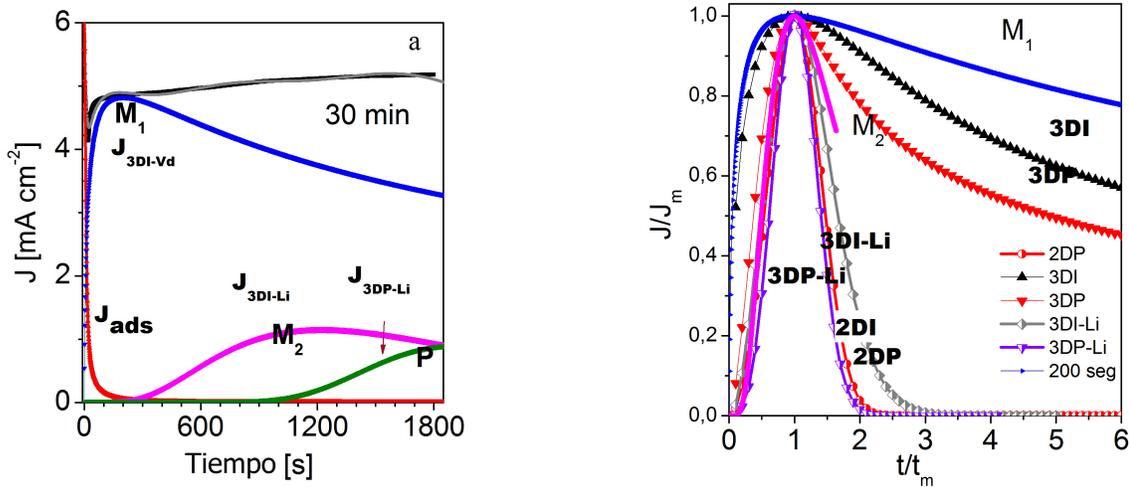


Figura 7.8: (a) CTT de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$, depositada a -0.8 V por 30 min, sobre latón. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m correspondientes a $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /Latón en (a).

Tabla 7.6: Parámetros de los modelos S-H y AFT para $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón, 30 min. Parámetros cinéticos de la adsorción de Langmuir para la doble capa de carga electroquímica (DL) [111]

	Co-Cu(-0,8 V 30 min)	M1	M2	P	DL
J_{2DI-Li}	$t_m[s]$	200	1221	1800	
	$J_m[10^{-3}Acm^{-2}]$	1.102	0.261	0.20	
	$h[10^{-6}cm]$		1.83		
	$N_0k_g^2[10^{-9}mol^2cm^{-6}s^{-2}]$		2.36		
	$10^{-10}k_2[mol\ cm^{-2}s^{-1}]$		5.40		
	$10 - 9N_0k_1^2[mol^2cm^{-6}s^{-2}]$		3.27		
J_{3DI-Vd}	K	0.13			
	$D_0[10^{-6}cm^2s^{-1}]$	4.00			
	$N_0[10^3cm^{-2}]$	3.85			
J_{3DP-Li}	$AN_0k_1^2[10^{-12}mol^2cm^{-6}s^{-3}]$			2.51	
	$k_2[10^{-10}molcm^{-2}s^{-1}]$			4.15	
J_{ads-DL}	$Q_{ads}[mC\ cm^{-2}]$				17.1
	$k_{ads}[mC\ cm^{-2}]$				1.5
	$k_{des}[s^{-1}]$				0.087

Cu/Latón

Se realiza la electrocristalización de Cu sobre un sustrato de latón ($\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$) a partir de un electrolito de sulfato de cobre a -0.8 V , por 15 min. La primera contribución a la curva de corriente total $J(t)$, mostrada en la Figura 7.9a, es una corriente decreciente que podría provenir de la adsorción de átomos de cobre sobre la superficie, provenientes de la reducción parcial de Cu(II) a Cu(I) como se describe en [112] y/o de la doble capa de carga [111]. En ambos procesos, la adsorción o la transferencia ión/electrón preceden a la formación del núcleo de cobre. Luego se detectan contribuciones M_1 (pico a 147 s) con un régimen 2DP-Li y M_2 y M_3 , ambos con carácter 3DP-Li. Los iones de Cu son descargados e incorporados directamente en la red de los cristales de Cu supercríticos cuando estos se forman sobre la superficie del electrodo [112]. A mayores tiempos, luego de un proceso 2D, predomina la nucleación 3D progresiva, controlada por transferencia en la interfaz, lo que es consistente con la morfología observada. Los máximos M_2 y M_3 (ambos 3DP-Li) exhiben características cinéticas diferentes (ver Tabla 7.7), porque k_2 y $N_0Ak_1^2$ decrecen a medida que el tiempo de deposición aumenta, muy probablemente debido a las diferencias en la microestructura superficial. La última etapa da lugar a una contribución 3DI-Li, (M_4), seguido por el pico P, 3DP-Li, como se ilustra en las Figuras 7.6a y 7.6b.

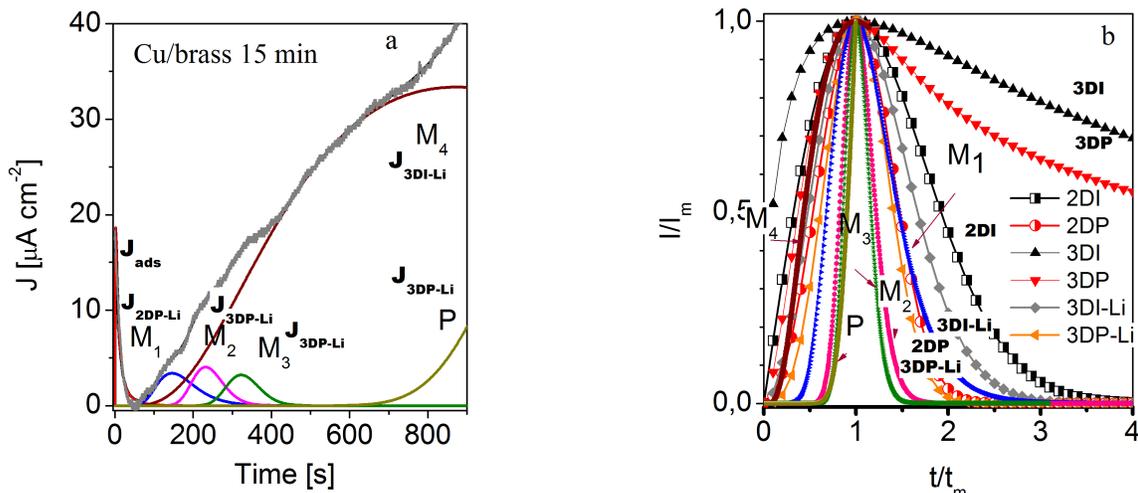


Figura 7.9: (a) CTT de Cu/Latón, depositadas a -0.8 V por 15 min (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m correspondientes a Cu/Latón en (a).

La aparición de núcleos 3DI indica que estos se forman independientemente de los núcleos en 2DP-Li (M_1) y de los siguientes (M_2 y M_3), involucrando el comienzo de un nuevo régimen

Tabla 7.7: Parámetros de los modelos BFT y AFT para láminas Cu/latón con procesos progresivos.

Cu-0.8 V 15 min		M1	M2	M3	M4	P
t_m [s]		147	232	323	874	900
J_m [$10^{-4} A cm^{-2}$]		1.26	1.49	1.214	11.94	2.94
J_{2DP-Li}	h [$10^{-7} cm$]	3.41				
	$AN_0k_g^2$ [$10^{-7} mol^2 cm^{-6} s^{-2}$]	5.86				
J_{3DI-Li}	k_2 [$10^{-9} mol cm^{-2} s^{-1}$]				9.89	
	$N_0k_1^2$ [$10^{-9} mol^2 cm^{-6} s^{-2}$]				5.74	
J_{3DP-Li}	$AN_0k_1^2$ [$10^{-10} mol^2 cm^{-6} s^{-3}$]		10.5	3.90		0.18
	k_2 [$10^{-9} mol cm^{-2} s^{-1}$]		3.09	2.52		6.1
J_{ads-DL}	Q_{ads} [$mC cm^{-2}$]	7				
	k_{ads} [$mA cm^{-2}$]	0.5				
	k_{des} [s^{-1}]	0.075				

controlado por la transferencia, que continua en la curva P. Esto es consistente con una constante de crecimiento k_2 decreciente desde $9.89 \times 10^{-9} mol cm^{-2} s^{-1}$ (3DI, curva M4) a $6.1 \times 10^{-9} mol cm^{-2} s^{-1}$ (3DP-Li, curva P). Luego, $J(t)$ se puede expresar como:

$$J(t)_{Cu} = J_{ads-DL}(t) + J_{2DP-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t)(M_2, M_3) + J_{3DI-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) \quad (7.37)$$

Los valores de los parámetros que resultan se listan en la Tabla 7.6 .

Se han reportado resultados diferentes [119] para los mecanismos de nucleación de cobre durante su electrodeposición sobre electrodos de carbono vítreo, a partir de soluciones de sulfato acuosas; estos autores encuentran a pH3, una única etapa donde el mecanismo es puramente 3DP-Vd.

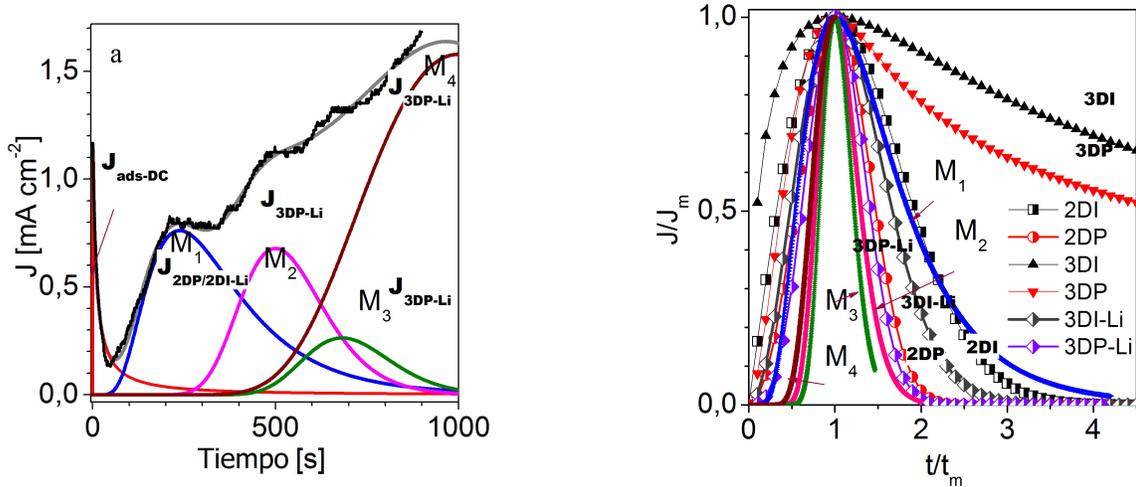


Figura 7.10: (a) CTT para Cu (-0.8 V/15 min.), depositado sobre la primera capa de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ (-0.8 V/12 min)/latón. (b) Curvas adimensionales J/J_m vs. t/t_m .

Bicapa $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ / Cu

Para la construcción de la bicapa, las películas de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ (-0.8 V/12 min)/latón actúan como sustratos sobre los cuales se deposita cobre a -0.8 V durante 15 min. En la Figura 7.7a se muestra una curva CTT típica, con un máximo M1 correspondiente a un régimen de nucleación 2DP para $t/t_m < 1$ y 2DI para $t/t_m > 1$, y máximos M2, M3 y M4 con curvas tipo 3DP (ver Figura 7.7b). La contribución J_{ads} es la definida previamente. La densidad de corriente total está dada por:

$$J(t) = J_{ads-DL}(t) + J_{2DI-Li/2DP-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) + J_{3DP-Li}(t) \quad (7.38)$$

Se ha mostrado [104, 102] que el transitorio para nucleación y crecimiento 3D puede derivarse directamente del correspondiente al crecimiento 2D. El núcleo 3D se forma encima de un centro de crecimiento 2D, luego de un periodo de inducción, o bien que haya nucleación competitiva de núcleos 2D y 3D. En las dos etapas iniciales de nuestros transitorios, representadas por las curvas M1 y M2 (Figuras 7.6a y 7.7a), es posible que se inicie un proceso de nucleación 3DP sobre el tope de una capa 2D. En este sentido, el parámetro cinético $AN_0k_g^2$, alcanza valores correspondientes a una nucleación 2D instantánea/progresiva, que son mayores a los correspondientes a nucleación 3D progresiva ($N_0Ak_1^2$), que decrece con el tiempo de deposición (ver Tabla 7.7).

En las etapas tardías de la electrocristalización del cobre predomina un mecanismo 3DP-Li.

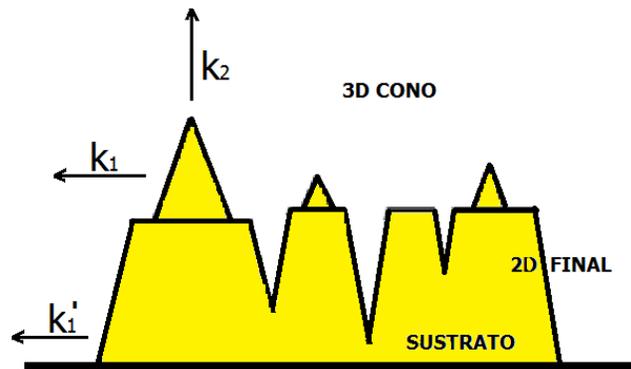


Figura 7.11: Esquema de la vista lateral de una película que ilustra un proceso de nucleación 3DP sobre el final de una capa crecida por un proceso 2D.

Esto da lugar a una morfología particular de las muestras, que es consistente con el crecimiento de conos circulares rectos sobre la superficie que detuvo su crecimiento en un dado momento (Figura 7.11). Se obtiene una morfología similar cuando se deposita Cu sobre latón y sobre un sustrato Co/latón. Los transitorios corriente-tiempo muestran máximos (curvas M2, M3, M4 en las Figuras 7.6a y 7.7b), luego, el progresivo agotamiento de los sitios de crecimiento hace que la corriente tienda a cero a tiempos largos.

Tabla 7.8: Parámetros de los modelos BFT y AFT para depósitos de Cu sobre $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /laton

$\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}/\text{Cu} -0,8 \text{ V } 15 \text{ min}$		M1	M2	M3	M4
	$t_m[s]$	238	500	682	998
	$J_m[10^{-4} \text{ A cm}^{-2}]$	7.687	6.85	2.70	15.86
J_{2DI-Li}	$h[10^{-6} \text{ cm}]$	11			
	$AN_0k_g^2[10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-2}]$	5.58			
J_{2DP-Li}	$h[10^{-6} \text{ cm}]$	6.55			
	$AN_0k_g^2[10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-2}]$	9.38			
J_{3DP-Li}	$AN_0k_1^2[10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-3}]$	10.5	4.15	1.32	
	$k_2[10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	1.42	0.56	3.28	
J_{ads-DL}	$Q_{ads}[mC \text{ cm}^{-2}]$	10.41			
	$k_{ads}[mA \text{ cm}^{-2}]$	0.60			
	$k_{des}[s^{-1}]$	0.058			

7.5. Propiedades de las películas

7.5.1. Microestructura

En la Figura 7.12 se muestra el difractograma de rayos X de un sustrato $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ pulido para 2θ entre 30° y 95° ; los picos principales se identifican como las líneas del latón *fcc*, y sus intensidades relativas indican una textura 111 muy marcada, como se espera para estos sustratos laminados tan severamente. La difracción de rayos X indica que las láminas de Co electrodepositadas a -0.8 V/15 min son *fcc* y policristalinas, con una buena correspondencia con los picos del Cu electrolítico preparado por AC (JCPDS 00 – 003 – 1018) [120].

El máximo a $2\theta = 43,45^\circ$ corresponde a la línea principal 111 del Cu; las correspondientes a los planos 200, 220 y 311 se observan a $50,57^\circ$, $74,20^\circ$ y a $89,90^\circ$, respectivamente. Se estiman un tamaño medio de cristalita de (37 ± 5) nm y un parámetro de red $a_0 = 3,604(2)$ Å. Los films de Co, preparados a -0.8 V por 30 min son *hcp* (JCPDS 00 – 005 – 0727)[121].

Se detectan líneas claramente diferentes a las del sustrato para 2θ de $41,68^\circ$, $47,40^\circ$ y $76,08^\circ$, correspondientes a los planos 100, 002, 101 y 110, con textura 100. El tamaño de grano estimado usando la fórmula de Scherrer es (28 ± 6) nm y los parámetros de la celda hexagonal $a = 2,507(3)$ Å y $c = 4,09(3)$ Å. El difractograma correspondiente a la lámina $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ luego de 30 min de deposición se muestra también en la Figura 7.8. Se sabe que la estructura preferencial del cobalto puro depositado es la hexagonal compacta [121]; sin embargo, en presencia de cobre y con métodos de electrodeposición potencioestáticos, el cobalto tiende a estabilizar en una estructura cúbica [120]. Luego se observan las líneas 111 y 220 del Co *fcc* [JCPDS 00 – 015 – 0806] correspondientes a una solución *fcc* Co(Cu).

Una estimación del tamaño de grano a partir del pico 111 usando la ecuación de Scherrer resulta (38 ± 8) nm y el parámetro de la celda cubica $a = 3,62(4)$ Å. Cuando se deposita Cu sobre la película de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón, el pico *fcc* 111 del Cu se ubica muy cerca del de la solución sólida Co(Cu), por lo que en este caso, no se estima el tamaño de cristal a partir del ancho del pico.

Al cabo de 30 min de deposición las láminas de Co (Figura 7.13a) tienen una altura $h \sim 1 \mu\text{m}$ y exhiben una superficie irregular y texturada, muy probablemente debido a reacciones laterales tales como la evolución de H_2 durante la electrodeposición; en este sentido se ha reportado que el

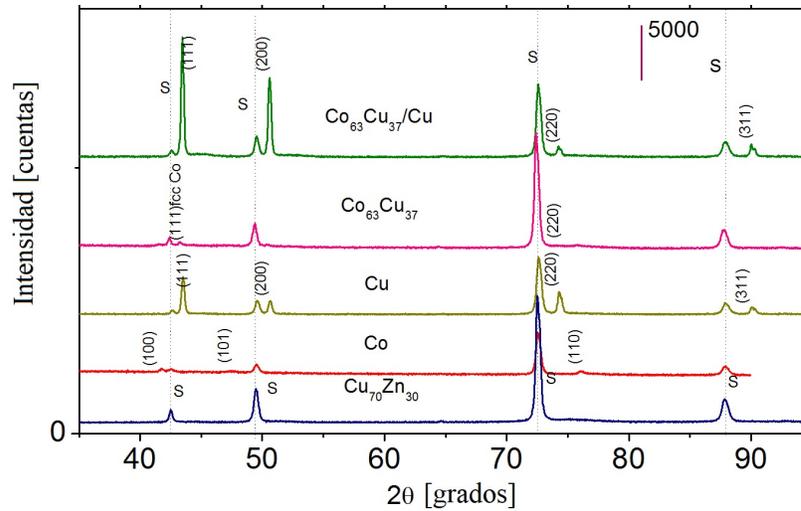


Figura 7.12: Diagramas XRD de las láminas de Co, Cu, Co-Cu y del sustrato de latón $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ incluido para comparar. La línea vertical en la parte superior derecha indica la escala de la ordenada.

H_2 adsorbido estabiliza la orientación 110 mientras que el H_2 favorece la orientación 210 [98]. Los mecanismos de electrocristalización de films gruesos aleados de Fe-Co sobre sustratos de Cu se han estudiado recientemente [115]; se encuentra que dependiendo del contenido de hierro de la aleación se observan diferentes cinéticas y microestructuras. La deposición de Co sobre sustratos de Cu puede describirse mediante un mecanismo 3DP-Vd. Con relación a la microestructura, se forman aglomerados densos y grandes (100-300 nm) de partículas equiaxiadas (media 50 nm), con tamaño medio de cristalito de 23 nm para *hcp* Co y 29 nm para *fcc* Co. En films de Co sobre latón, estudiados en este trabajo, se observa un régimen inicial de nucleación 3DI, con una transición a uno 3DP-Vd; luego, en etapas posteriores predomina un mecanismo 3DP-Li. Sobre latón sólo se deposita *hcp* Co con estructuras de 500 nm a 1 μm de diámetro y tamaño medio de cristalito de aproximadamente 28 nm.

Las láminas de aleación $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ obtenidas a partir de un único electrolito se estudian con SEM. En la Figura 7.14a se muestra una vista superior del film obtenido al cabo de 15 min de deposición, en la que se observa una morfología regular, tipo partícula. Estas "partículas" tienen 150 nm de diámetro aparente y muestran facetas definidas. La primera etapa del proceso sigue un régimen 3DI, con un modo de nucleación instantáneo; la morfología de los cristalitos depositados es uniforme en tamaño y en forma (prismáticos), lo que es consistente con un patrón

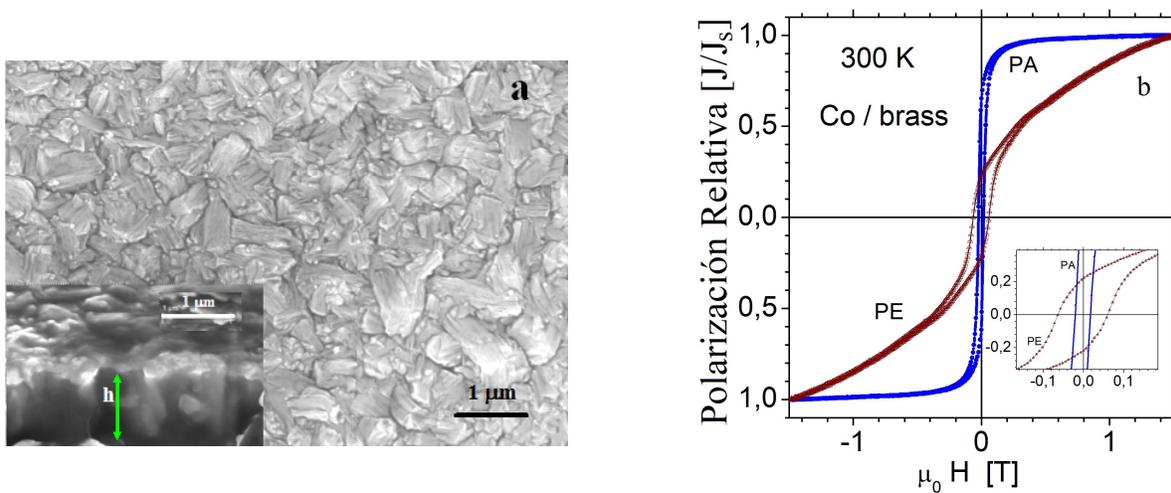


Figura 7.13: (a) Imagen SEM de un depósito de Co (barra $1 \mu\text{m}$); en el *inset* se muestra una vista lateral (barra $1 \mu\text{m}$) del depósito, donde la flecha vertical indica el espesor de la lámina. b) Lazo de histéresis a temperatura ambiente correspondiente a una lámina de Co medido en ambas condiciones, con el campo aplicado paralelo (PA) al plano de la lámina y perpendicular (PE) al mismo

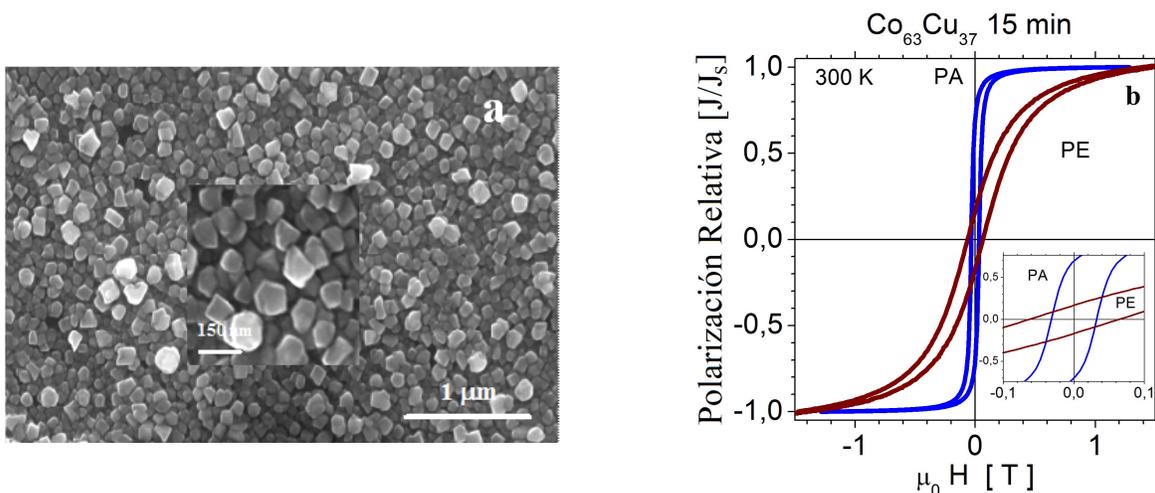


Figura 7.14: (a) Imagen SEM de un depósito de $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ (barra $1 \mu\text{m}$). En el *inset* central (barra = 150 nm) se ilustra mejor la morfología. (b) Lazo de histéresis a temperatura ambiente correspondiente a la lámina en (a), medido en ambas condiciones, con el campo aplicado paralelo (PA) al plano de la lámina y perpendicular (PE) al mismo.

de crecimiento multidireccional 3D. Se ha reportado una morfología similar para tiempos cortos en films Co-Cu depositados sobre carbono [116], indicando un proceso de nucleación instantánea como el considerado en el modelo de Scharifker y Hill [107]. En el largo término ($t > 50$ s) se inicia un mecanismo 3D progresivo, controlado por la incorporación de átomos en la interfaz.

La superficie superior de la lámina bicapa $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /Cu se exhibe en la Figura 7.15a; en el inserto se muestra una vista lateral del film, donde se aprecia inicialmente una capa con morfología particulada (como la mostrada en la Figura 7.13a) y una segunda capa de Cu, de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ de espesor.

7.5.2. Propiedades magnéticas

Los lazos de histéresis correspondientes a los films en el estado inicial se miden a temperatura ambiente en ambas configuraciones, con el campo aplicado paralelo (PA) y perpendicular (PE) al plano de la lámina. El momento magnético total del ensamble tiene una contribución diamagnética del soporte de latón, por lo que la contribución ferromagnética debe estimarse después de sustraer una contribución lineal con susceptibilidad negativa.

Las películas son ferromagnéticas blandas, y todas exhiben un eje fácil de magnetización en la configuración PA. En los casos de monocapas de Co y $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$, se mide una coercitividad mayor con el campo aplicado perpendicularmente al plano del film (PE). La bicapa $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /Cu presenta muy baja anisotropía de forma en la medida que las curvas son similares para las dos direcciones perpendiculares, PA y PE, del campo aplicado.

Los lazos de histéresis en las Figuras 7.13 y 7.14 muestran una coercitividad mayor a lo largo de la dirección perpendicular que en la dirección *in-plane*, particularmente en films *hcp* Co. Esto sugiere que están presentes otras contribuciones a la anisotropía magnética efectiva, además de la de forma, con un eje fácil en dirección *out-of-plane*. No se ha podido dar cuenta en forma cuantitativa de este fenómeno pero indudablemente se origina en efectos de textura cristalográfica en las láminas (textura hexagonal 100 en los *films* de Co y cúbica 111 en las películas $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$). Otra fuente de este fenómeno pueden ser las tensiones internas desarrolladas durante la deposición; sin embargo en este caso no se detectan valores grandes de tensiones

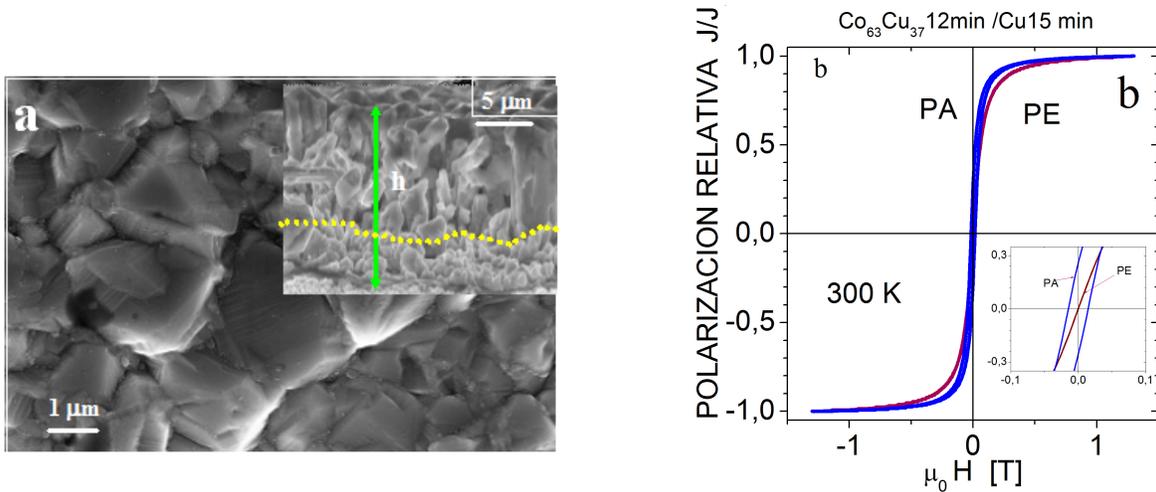


Figura 7.15: (a) Imagen SEM de un depósito de Cu sobre $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón (12 min) (barra $1\mu\text{m}$); En el *inset* (barra $1\mu\text{m}$) se muestra una vista lateral de la lámina (barra $1\mu\text{m}$) en el que se indica el espesor de la misma. (b) Lazo de histéresis a temperatura ambiente correspondiente a la bicapa en (a), medido en ambas condiciones, con el campo aplicado paralelo (PA) al plano de la lámina y perpendicular (PE) al mismo.

internas con técnicas de difracción de rayos x.

La magnetización de saturación elevada y la baja coercitividad de estas láminas se ajustan a los requerimientos para aplicaciones tecnológicas. Los lazos de histéresis son similares a los obtenidos para películas Fe-Co [115] depositadas sobre sustrato de Cu en el sentido que también presentan un eje fácil efectivo ligeramente *out-of-plane*; también, todas las muestras exhiben un campo coercitivo ligeramente mayor cuando el campo magnético se aplica perpendicular al plano del film.

7.5.3. Propiedades de transporte de carga/espín

Como se manifestara al comienzo de este capítulo, las láminas obtenidas son muy gruesas (del orden de los μm) para evidenciar magnetorresistencia elevada por efecto multicapa. Para obtener estructuras finas, de algunos nanómetros o décimas de nanómetros se deben aplicar tiempos mucho más cortos u otros métodos de electrocristalización.

No obstante por ser láminas gruesas, se exploran la resistencia en función de la temperatura y del campo magnético aplicado, en la lámina monocapa Co/latón y en las bicapas $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$

/latón y Cu/ $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón . Los estudios se realizan con una corriente paralela al campo aplicado, con dirección en el plano de la lámina, previamente exfoliada del sustrato. Los resultados se muestran en la Figura 7.16.

Se observa que en las bicapas con cobre puro la resistividad es más sensible al cambio de temperatura (mayores valores de TRC) y lo interesante, que las láminas monocapa $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón y bicapa Cu / $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón muestran un pequeño mínimo a baja temperatura, característico del *scattering* tipo Kondo ya discutido [15], sugiriendo la presencia de *clusters* de Co muy pequeños, dispersos en la fase rica en Cu.

Existen descripciones de la resistencia, el coeficiente TCR y la magnetorresistencia de bicapas formadas por láminas finas (espesor 2-200 nm) que en principio no son aplicables directamente a las láminas gruesas que se estudian en este trabajo. Se ha propuesto [122] que la resistividad total de una lámina metálica fina puede describirse considerando tres contribuciones principales: un *scattering* básico asociado a efectos combinados de fonones y defectos, *scattering* asociado a una distribución de bordes de grano y *scattering* asociado a superficies externas. En general se asume que la contribución de los bordes de grano no es importante, salvo en el caso que este sea comparable o menor al camino medio del electrón, como en el caso del Cu- ver Tabla 7.9. En los casos del Co -ver Figura 7.16 -la magnetorresistencia a campos bajos es positiva y presenta histéresis, lo que se puede explicar considerando MR_{FM} originada en diferentes procesos de magnetización que involucran cambios en los patrones de dominios. Para campos mayores, superiores al coercitivo y acercándose al de saturación (a todos los fines prácticos) la MR decrece a medida que la magnetización rota y se uniformiza (decrece el desorden magnético).

En la Figura 7.16b se pueden observar las curvas de MR correspondientes a las mismas láminas gruesas de (a), medidas con el campo aplicado orientado longitudinalmente, paralelo a la corriente. La MR en la lámina Co/latón es positiva, con una contribución ferromagnética a bajos campos, que da lugar a histéresis alrededor del campo nulo. Esta respuesta es típica de la MR anisotrópica, con reordenamiento de dominios (desplazamiento y creación/aniquilación de paredes de dominio) cerca del campo coercitivo [123]. Por el contrario la MR en las láminas con una capa que contiene Co y Cu con dimensiones micrométricas, la MR es negativa como si se originara en un efecto multicapa de interfaces o en un mecanismo granular. En este caso las capas tienen espesores mucho mayores que los caminos libres del electrón tanto en el Co como

Tabla 7.9: Valores medios del coeficiente de temperatura de la resistencia, TRC, del coeficiente de dilatación térmica α , ambos en el rango 10 K - 300 K, el tamaño de grano d_G , la resistividad ρ_{293} y el camino libre medio del electrón λ , ambos a temperatura ambiente.

	<i>Cobre</i>	<i>Cobalto</i>	Latón70/30
$TRC[10^{-3}K^{-1}]$	3.86	6.6	1.5
$\rho_{293K}[\mu\Omega cm]$	1.68	6.34	7.10
$\alpha[10^{-6}K^{-1}]$	16.6	12	18.7
$d_G[nm]$	37 ± 5	28 ± 6	38 ± 8
λ	39.9	10	

en el Cu (Tabla 7.9) por lo que no se espera un efecto multicapa. Esto indica que se trata de un comportamiento de tipo granular, asociado a los *clusters* magnéticos ricos en Co que se espera se formen en la fase minoritaria rica en Cu durante la electrocristalización, debido al elevado contenido de Co (63 at. %) en la composición de la solución.

La bicapa Cu /Co₆₃Cu₃₇/latón se obtiene directamente por electrodeposición de Cu sobre las láminas Co₆₃Cu₃₇; se observa que estas bicapas presentan una MR algo superior a las monocapas Co₆₃Cu₃₇/latón. Dado que la dispersión de *clusters* de Co son similares en estas dos muestras, y que la capa de Cu es diamagnética, se concluye que la contribución extra a la MR se originaría en la interfaz entre la capa Co₆₃Cu₃₇ y la capa de Cu. Los niveles de MR alcanzados a temperatura ambiente (1.2 % y 1.6 %) en estos materiales con un tenor de Co muy superior al tradicional 10 at. % usado, son algo mayores a los medidos en cilindros (0.9 %) y comparables a los encontrados en cintas V15 (1.6 %), en todos los casos en el estado *as cast*, sin mediar tratamiento posterior alguno.

Este hecho indica que es posible lograr valores de MR, en láminas bicapas electrodepositadas (Cu/Co₆₃Cu₃₇/latón), similares a los hallados en cintas procesadas por *twin roller melt spinning* y en cilindros solidificados por *suction casting*, siendo estos dos últimas rutas de proceso mucho más complejas, con cierta dificultad para su implementación a escala industrial y también más costosas.

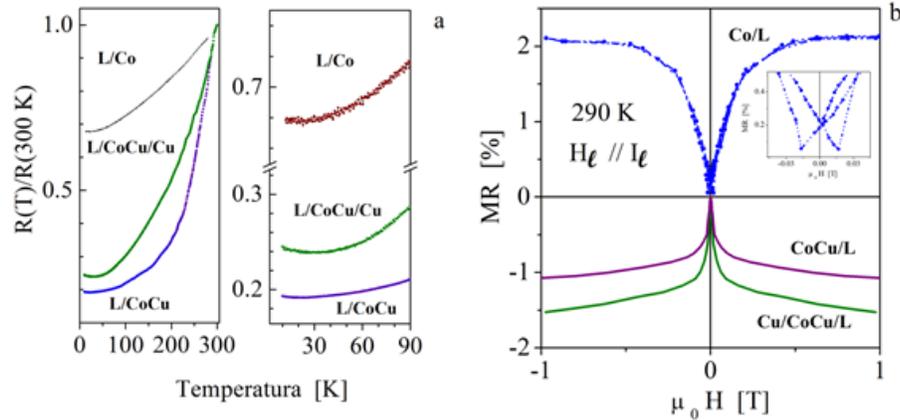


Figura 7.16: (a) Resistividad relativa a su valor a 300 K en función de la temperatura para la monocapa Co/latón (Co/L) y las bicapas $Co_{63}Cu_{37}$ /latón ($Co_{63}Cu_{37}/L$) y $Cu/Co_{63}Cu_{37}$ /latón ($Cu/CoCu/L$). (b) MR a temperatura ambiente de las láminas descritas en (a), medidas con el campo magnético aplicado en el plano de las láminas y paralelo a la corriente.

7.6. Electrodeposición mediante doble pulso programado (DPP)

A fin de obtener láminas de Co/Cu con capas más finas, se empleó la técnica de Doble Pulso Programado, DPP (Figura 7.17). Se electrodepositaron multicapas Co/Cu mediante esta técnica, aplicando los protocolos indicados en la Tabla 7.10. El potencial y el tiempo empleados se seleccionaron tratando de obtener estructuras de multicapas Co/Cu de dimensiones nanométricas.

Se obtienen películas de distintos espesores: gruesas (MLG) de $8\ \mu\text{m}$; intermedias (MLI) de $5\ \mu\text{m}$ y más finas (MLF) de alrededor de $2\ \mu\text{m}$. Las diferentes láminas tienen espesores de la capa de Co y de Cu que guardan distintas relaciones con los caminos libres medios del electrón en el Co (10 nm) y en el Cu ($\sim 39\ \text{nm}$). La relación entre estas dimensiones determina si el sistema se comporta como *bulk* o como una multicapa con una contribución apreciable de las interfaces Co:Cu a la MR.

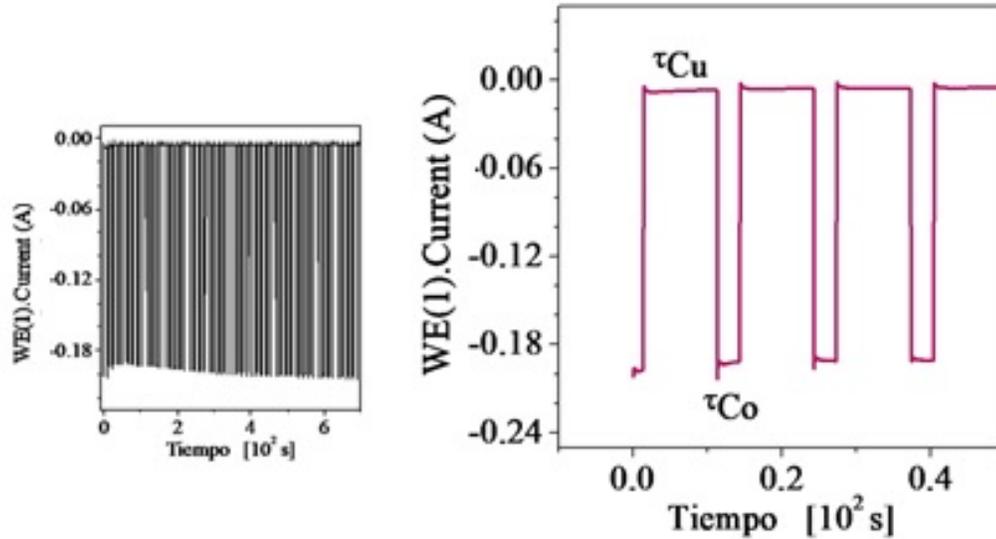


Figura 7.17: Esquema de los pulsos aplicados a los electrodos para obtener las láminas multicapas.

7.6.1. Microestructura

Al igual que en el caso de las láminas electrodepositadas a potencial constante, descritas en la primera parte de este capítulo, las microestructuras obtenidas con DPP se caracterizan mediante técnicas de DRX. Los difractogramas correspondientes a las láminas incluidas en la Tabla 7.10 se muestran en la Figura 7.18. Cuando fue posible exfoliar del sustrato porciones grandes de lámina, éstas se midieron aisladas del mismo. Para excluir fehacientemente cualquier contribución del sustrato de $Cu_{70}Zn_{30}$ se incluye en la figura el difractograma correspondiente al latón usado. Los picos indexados corresponden al Cu (PDF 00-004-0836), al *hcp* Co (PDF 00-005-0727), al *fcc* Co (PDF 00-004-0836) y al latón (PDF 00-025-0322).

Los espesores de las capas de Cu (t_{Cu}) y del Co (t_{Co}) consignadas en la Tabla 7.10 se estimaron aplicando la Ley de Faraday [124]. En los difractogramas se advierte que los picos asociados al Cu son prácticamente máximos muy anchos y de escasa altura. Cuando las capas de Co son más finas, los picos asociados al *hcp* Co tienden a desaparecer y aquellos del Co *fcc* se vuelven mucho más anchos, lo que es consistente con un tamaño de cristalita cada vez menor. No se detectan en las láminas óxidos u otras fases extrañas que puedan contribuir a la magnetización de saturación ni a la coercitividad de las muestras.

En la Figura 7.19 se muestran las microestructuras características de las láminas gruesas

Tabla 7.10: Valores de los voltajes V , aplicados para depositar las diferentes capas, de los tiempos respectivos τ de electrodeposición. Valores estimados de los espesores medios t de las capas alternadas de Cu y Co, número N de pulsos aplicados, tiempo total de deposición τ_T y espesor total de la lámina t_T .

Muestras	V_{Co} [V]	τ_{Cu} [s]	V_{Cu} [V]	τ_{Co} [s]	t_{Co} [nm]	t_{Cu} [nm]	N	τ_T [s]	t_T [μm]
MLG - c/citrato	-1,50	10	-0,6	3	66 ± 2	$5,0 \pm 0,5$	150	1260	8 ± 1
MLI - c/citrato	-1,40	10	-0,6	3	47 ± 2	$5,0 \pm 0,5$	150	1260	5 ± 1
MLF -s/citrato	-1,40	6	-0,6	1	$7,3 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,5$	55	710	2 ± 1

(MLG) y de las de espesor intermedio (MLI). En la micrografía SEM de la Figura 7.19a se presenta una vista lateral de la lámina MLG donde se puede observar un crecimiento vertical discontinuo y estratificado de pilares finos con una tendencia incipiente a formar dendritas. Estos estratos parecen estar formados por aglomerados de partículas y tienen un espesor medio de ~ 70 nm, comparable al espesor correspondiente al depósito de Co durante el ciclo estimado con la ley de Faraday (Tabla 7.10).

En la Figura 7.19b se muestra el perfil correspondiente a una lámina de espesor intermedio, en la que se observa ya una estructura dendrítica más definida con ramas secundarias de aproximadamente 30 nm de diámetro, valor algo menor pero comparable con el calculado con la ley de Faraday, (47 ± 2) nm. Las capas están relativamente desorientadas respecto al eje normal a la lámina.

En el caso de las láminas finas no se realizó TEM y se toman como valores de los espesores medios de cada capa a aquellos que resultan de aplicar la ley de Faraday, que se ha visto da valores bastante aproximados.

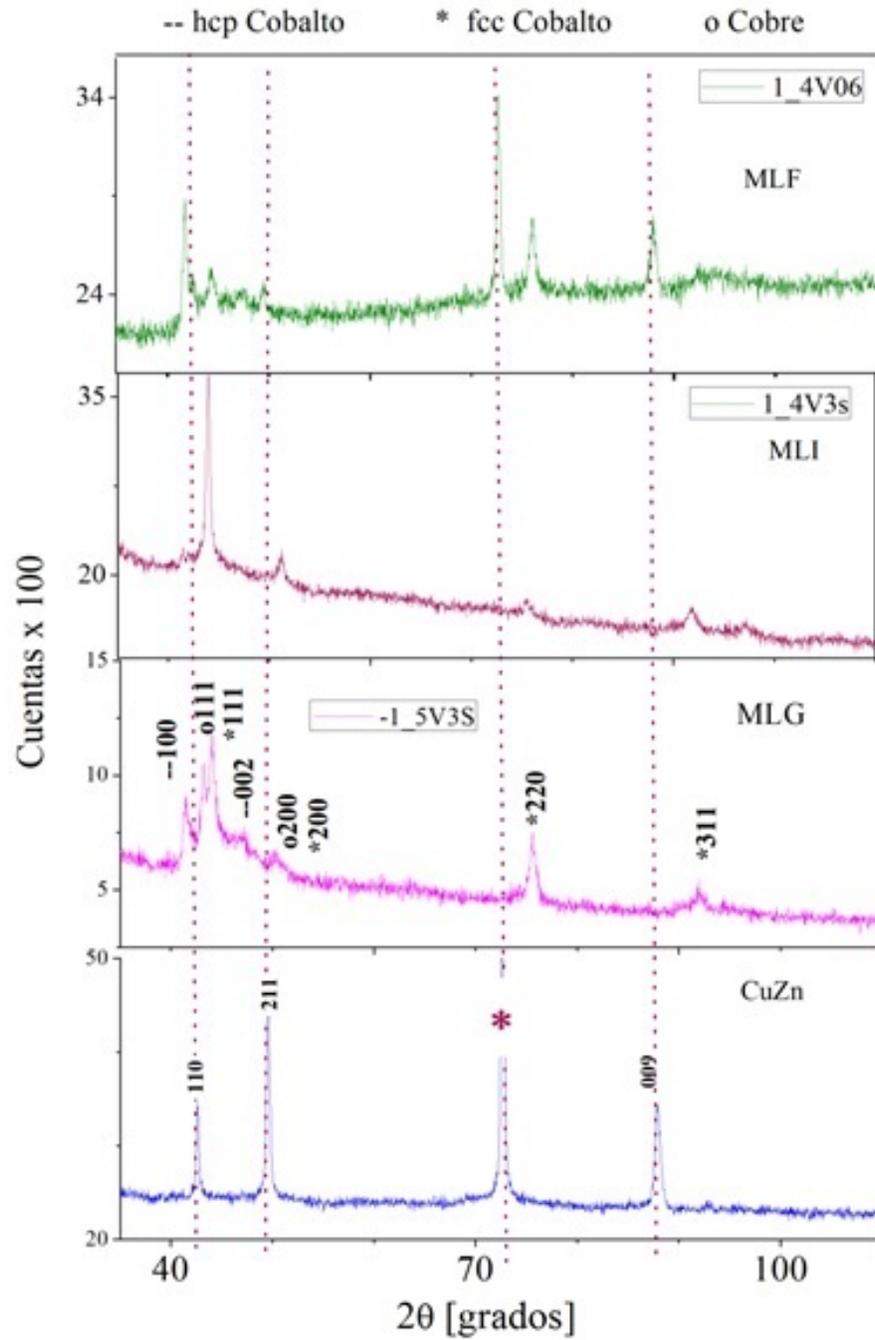


Figura 7.18: Difractogramas correspondientes al sustrato de latón y a las láminas multicapas Cu-Co MLG, MLI y MLF, obtenidas por doble pulso programado (DPP) con los valores de los parámetros indicados en la Tabla 7.10

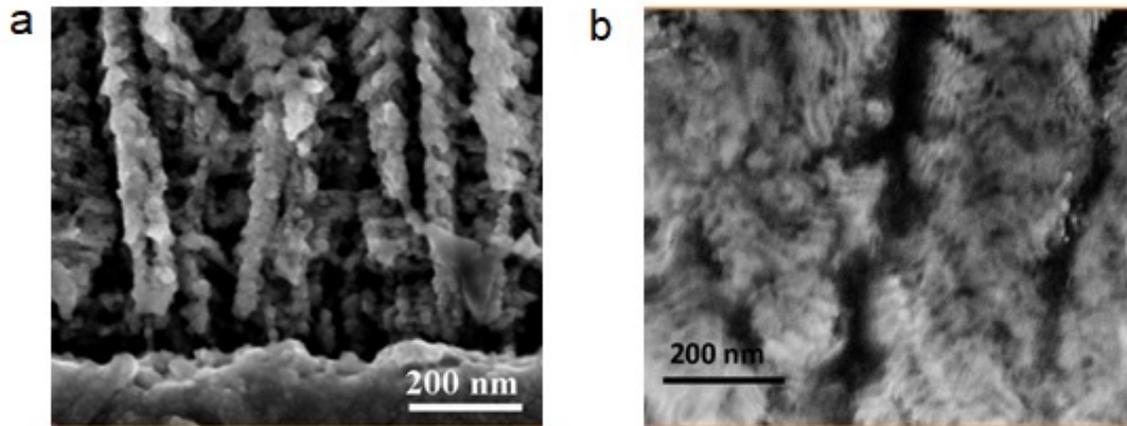


Figura 7.19: Micrografías SEM correspondientes a vistas laterales de láminas multicapas obtenidas por electrodeposición con doble pulso programado (DPP) con diferentes condiciones; (a) láminas Cu/Co gruesas (MLG; $\sim 8 \mu\text{m}$ una componente μm) y (b) láminas Cu/Co intermedias (MLI; $\sim 5 \mu\text{m}$).

7.6.2. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas cuasiestáticas se evalúan midiendo los lazos de histéresis a temperatura ambiente. Estos lazos se muestran en la Figura 7.20 y exhiben *a priori* un carácter ferromagnético blando. En las láminas más gruesas se observa una gran influencia de la orientación relativa entre el plano de la lámina y el campo magnético aplicado, siendo la orientación PAS para el campo longitudinal, paralelo al sustrato y PES perpendicular al mismo. Para el caso de las láminas finas la respuesta se ve más isotrópica.

Se observa que en todas las muestras hay un eje de fácil magnetización cercano al plano de la lámina. Sin embargo, salvo en MLF la coercitividad en la condición PES, con el campo normal al eje fácil, es algo mayor que para el campo paralelo al plano de la lámina, PAS. Esto indica que en realidad la anisotropía en estas muestras tiene una componente en principio cristalográfica, normal a la lámina, por lo que la orientación efectiva del eje fácil cambia, adoptando una dirección fuera del plano del sustrato. Esta ligera textura cristalográfica no es impensable si se observa la dirección de crecimiento predominante en estas láminas (ver Figura 7.19a).

Para las láminas MLF el efecto de la orientación es prácticamente indetectable, siendo la respuesta al campo prácticamente isotrópica. Los parámetros principales de los lazos mostrados

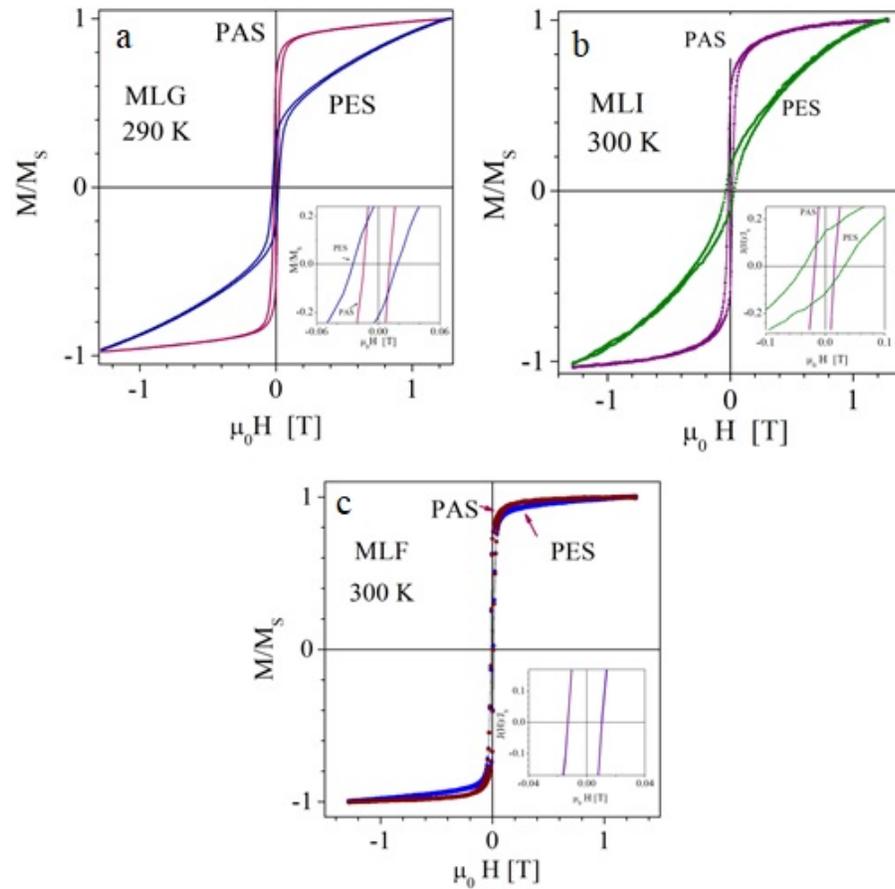


Figura 7.20: Lazos de histéresis correspondientes a la láminas DPP (a) MLG ($t_{Co} = 66$ nm; $t_{Cu} = 5$ nm), (b) MLI ($t_{Co} = 47$ nm; $t_{Cu} = 5$ nm) y (c) MLF ($t_{Co} = 7.3$ nm; $t_{Cu} = 3.2$ nm), medidos a temperatura ambiente. En los insertos se muestran las zonas donde se pueden observar los campos coercitivos y las remanencias correspondientes a las diferentes orientaciones del campo aplicado.

en la Figura 7.20 se resumen en la Tabla 7.11.

Tabla 7.11: Parámetros de los lazos de histéresis mostrados en la Figura 7.20. Se lista el campo coercitivo $\mu_0 H_C$, la remanencia relativa a la saturación o cuadratura del lazo, J_R/J_S para las dos orientaciones estudiadas. Se incluyen también el espesor total de la lámina y el tamaño medio de grano (cristalita) d_G .

DPP	MLG		MLI		MLF	
	PAS	PES	PAS	PES	PAS	PES
$\mu_0 H_C [mT]$	15 ± 3	25 ± 3	18 ± 3	31 ± 3	10 ± 3	10 ± 3
J_R/J_S	$0,64 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$
d_G	8 ± 1		5 ± 1		2 ± 1	

7.6.3. Propiedades de transporte de carga/espín

Se miden la resistividad entre 10 K y 290 K y la magnetorresistencia de las láminas a diferentes temperaturas. Se espera que la MR en estas muestras evidencie, dependiendo de la microestructura, efectos de tipo *bulk*, del tipo asociado a interfaces y capas ferro-/diamagnéticas alternadas y/o de tipo granular.

En la Figura 7.21 se esquematizan las diferentes configuraciones usadas para la medición de la resistencia en función de la temperatura y del campo magnético aplicado $R(T, M(H))$. Los contactos usados para cada configuración se describen en la sección 3.5.

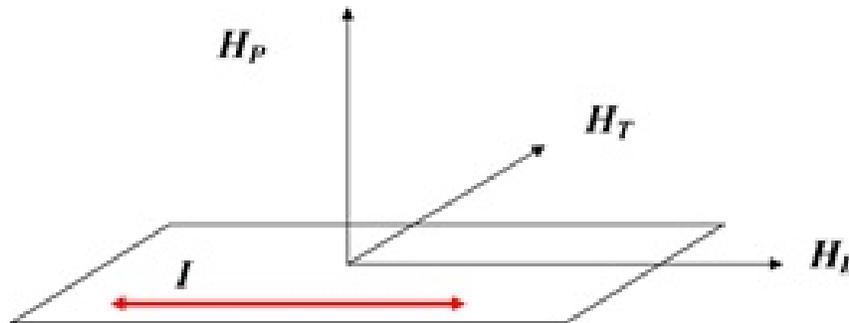


Figura 7.21: Esquema indicando las diferentes orientaciones del campo aplicado, relativas al plano de la lámina, que contiene al vector corriente aplicada

Las curvas de resistividad o resistencia relativa a su valor a 300 K se muestran en la Figura 7.22 en función de la temperatura, para las láminas con multicapas sin el sustrato. Para el caso de las láminas gruesas se muestran los resultados para las dos orientaciones en la condición *as*

cast y en orientación paralela luego de un tratamiento de 1 h a 723 K. Se incluye también la curva correspondiente a una lámina de capas finas en orientación paralela.

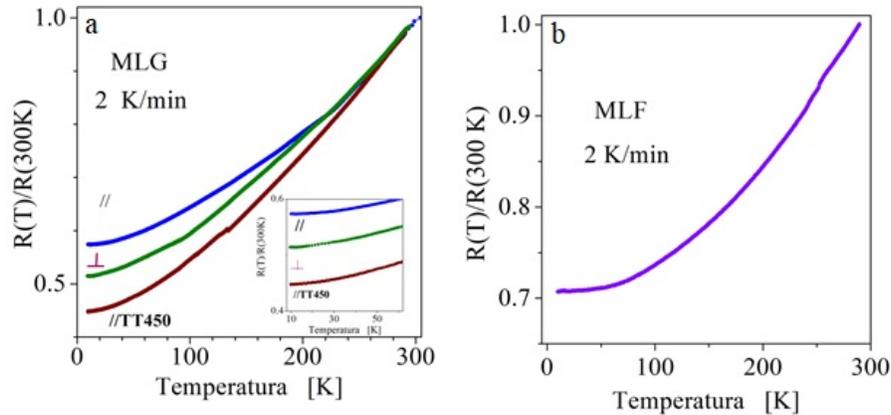


Figura 7.22: Resistividad relativa a su valor a 300 K, en función de la temperatura (a) para la muestra MLG con diferentes orientaciones de la corriente; se mide con la corriente en el plano de la lámina y en dirección longitudinal (\parallel) y también con la corriente perpendicular al plano de la lámina (\perp) en una muestra. Se mide en modo (\parallel) al cabo de un tratamiento isotérmico de 1h a 723 K. (b) Resistencia relativa correspondiente a una muestra MLF.

Se observa que las láminas de capas finas presentan una resistencia residual, asociada a defectos, superior a las de capas gruesas. En el mismo sentido, las láminas tratadas térmicamente muestran valores menores debido a la aniquilación de defectos atómicos de la red durante el recocido. No se observa el mínimo en la resistividad a baja temperatura dado que no hay átomos/*clusters* magnéticos de Co en la matriz de Cu. No se detecta tampoco una contribución al efecto tipo Kondo proveniente de las regiones interfaciales Cu/Co originadas por la interdifusión de ambos elementos. Las curvas de la Figura 7.22 muestran que el cambio porcentual de la resistencia entre 290 K y 10 K en las láminas gruesas es mayor que en las finas y que aun en las láminas más anisotrópicas ésta no depende de la orientación relativa entre la corriente y el campo magnético aplicado.

Láminas MLG $\parallel H \parallel I$

Se miden las curvas de magnetorresistencia $MR(H, T)$ para campos aplicados de $\pm 1T$, a dos temperaturas (10 K y 290 K) y para dos orientaciones relativas entre la corriente I y el campo

aplicado H . La Figura 7.23 muestra los resultados correspondientes a una muestra gruesa MLG medida con la corriente paralela al campo, y ambos aplicados en dirección longitudinal.

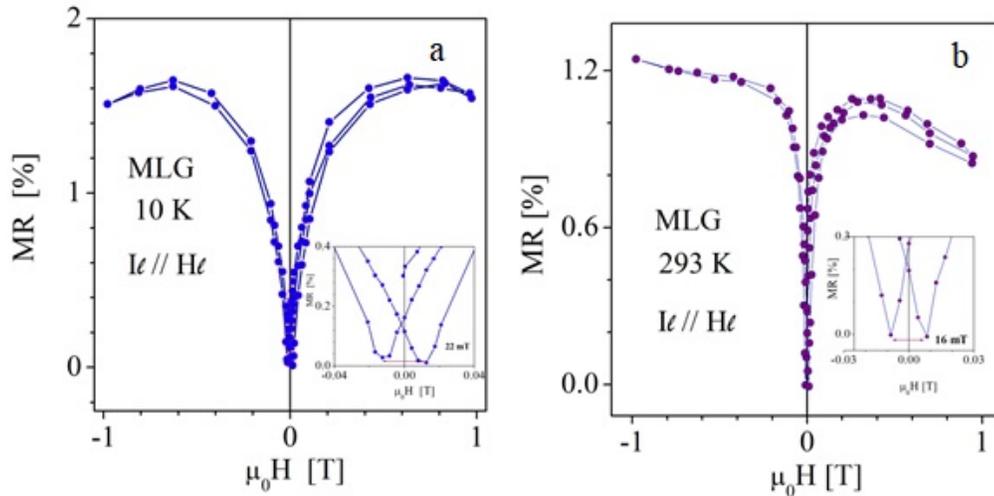


Figura 7.23: Magnetorresistencia medida en muestras MLG, con la configuración de campo magnético paralelo a la corriente a (a) 10 K y (b) 293 K.

En los dos casos MR es positiva y presenta histéresis, $\Delta(\mu_0 H)$, a bajos campos, correspondiente a cambios en la configuración de los dominios magnéticos. Se trata del comportamiento característico de la MR anisotrópica dependiente de la configuración de dominios. Los mínimos que se observan corresponden a los campos coercitivos $\pm \mu_0 H_C$ y los máximos locales a la rotación de los momentos magnéticos hacia la dirección del campo durante la aproximación a la saturación. Para campos mayores al que se tiene la completa saturación se observa una MR negativa cuya pendiente es independiente de la dirección del campo aplicado. Esta MR isotrópica no satura aun para campos superiores a 20 T [125], y se atribuye a la supresión de la localización débil y el *scattering* asociado al desorden de los espines a baja y alta temperatura, respectivamente [125, 126, 127].

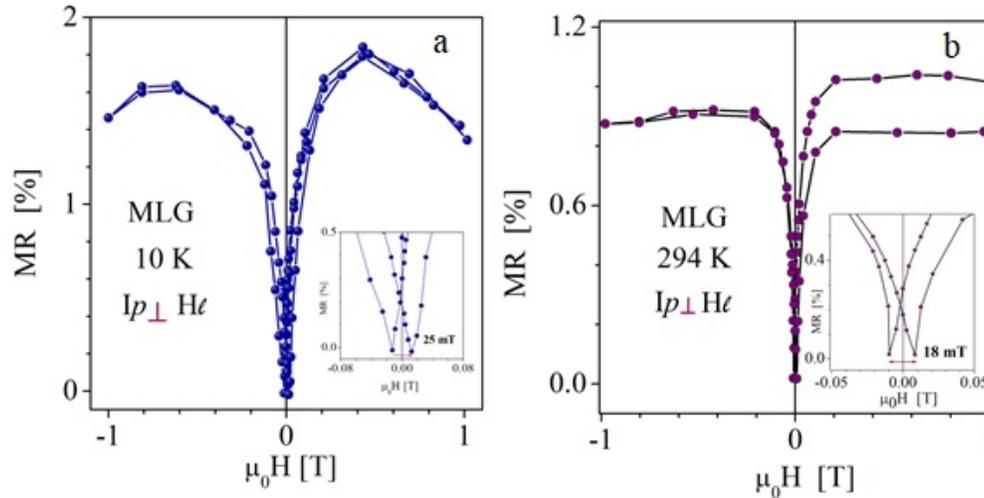


Figura 7.24: Magnetorresistencia medida en muestras MLG, con la configuración de campo magnético perpendicular a la corriente, que circula paralela a la lámina a (a) 10 K y (b) 294 K.

La MR a 10 K es relativamente simétrica respecto a $H = 0$, no así las curvas medidas en la misma muestra a 294 K. El valor de MR a 10 K es de alrededor de 1.6% mientras que a 294 K resulta del 1%. El valor del apartamiento entre los mínimos ($2 \times \mu_0 H_C$) resulta 22 mT y 20 mT a 10 K y 293 K, respectivamente. El valor obtenido para la coercitividad a temperatura ambiente (10 ± 3) mT es menor pero comparable al obtenido midiendo el lazo $M(H)$ (15 ± 3) mT, lo que corrobora que la histéresis en MR está ligada a los procesos de magnetización que involucran movimientos de paredes y cambios irreversibles en la configuración de dominios en las capas de Co.

Láminas MLG $I_p \perp H_l$

A fin de explorar el efecto de la orientación relativa de la corriente y el campo magnético sobre la MR en estas láminas gruesas, se mide ésta usando una configuración de campo perpendicular a la lámina y una corriente en dirección paralela a la misma (longitudinal). La disposición de los contactos se describe en la sección 3.5. Los resultados se muestran en la Figura 7.24. Para ambas temperaturas, 10 K y 294 K, las curvas son semejantes a las medidas en la configuración paralela al igual que los niveles de MR máxima. MR alcanza valores de 1.7% a 10 K y de 0.9% a 294 K. Estos valores son semejantes a los hallados para la configuración (\parallel) mostrada anteriormente. Esto indica que la MR en las muestras MLG se comporta isotrópicamente y

no evidencia el comportamiento característico de las multicapas, esto es, MR negativa. La histéresis a bajos campos, medida por $\Delta(\mu_0 H)$, alcanza valores de 25 mT y 18 mT a 10 K y 294 K, respectivamente. Los valores de MR y las estimaciones de la coercitividad a partir de los mínimos en la región de bajo campo se listan para todas las láminas y las diferentes configuraciones en la Tabla 7.11.

Láminas MLG $I_p \perp H$, tratamiento 1 h a 723 K

Se estudia la MR de la muestra MLG luego de un tratamiento térmico de 1 h a 723 K. Se mide con la configuración perpendicular ($I_p \perp H$) y los resultados se muestran en la Figura 7.25. El efecto del recocido a 723 K sobre la microestructura es la reducción de tensiones internas, de la densidad de defectos atómicos y la promoción de la interdifusión atómica en las regiones interfaciales. En nuestro caso, los valores de MR luego del tratamiento se incrementan ligeramente a las dos temperaturas, resultando 2.1% a 10 K y 1.2% a 290 K. Los valores de $\Delta(\mu_0 H)$ que resultan luego del tratamiento térmico y que permiten cuantificar la histéresis a bajos campos son 27 mT y 17 mT a 10 K y a 290 K, respectivamente.

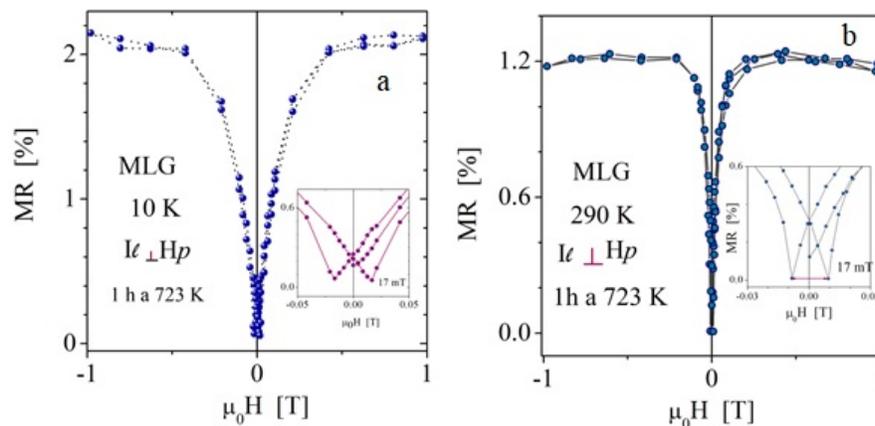


Figura 7.25: Magnetorresistencia medida en muestras MLG luego de un tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K. Se mide con la configuración de campo magnético perpendicular a la corriente, que circula paralela a la lámina a (a) 10 K y (b) 290 K.

Láminas MLI $I_p \parallel Hl$

Para el caso de láminas de espesor intermedio se determina MR en condición paralela, como se midieran las curvas de la Figura 7.23. Los valores de MR son menores a los medidos en las láminas gruesas MLG alcanzando un 0.4% a 10 K y 0.5% a 290 K, como se muestra en la Figura 7.26. Los valores respectivos de $\Delta(\mu_0 H)$ son de 32 mT y 19 mT. A pesar de tener microestructuras semejantes, se observa que en este tipo de lámina MR no es tan sensible a la temperatura como en las MLG.

Láminas MLF $I_p \parallel Hl$

En la Figura 7.27 se muestran las curvas de MR correspondientes a una lámina fina (MLF) medidas a dos temperaturas, 10 K y 290 K. Se observa un cambio en la forma de las curvas que indica que el mecanismo de MR preponderante ha cambiado de uno basado en AMR a otro de tipo multicapa, esto es, la MR es ahora negativa. Este cambio puede asociarse a la presencia de capas finas de Cu (3.2 nm) y de Co (7.3 nm) con dimensiones menores al camino libre medio del electrón en cada fase. Otro mecanismo que da origen a MR negativa es el granular, discutido en los capítulos anteriores. No se espera este tipo de contribución granular en el caso presente, dado que es muy poco probable la formación de *clusters* de Co durante la electrodeposición, salvo quizás cerca de las interfaces donde puede haber interdifusión. Los lazos de histéresis de estas muestras son ferromagnéticos muy blandos, saturan a muy bajo campo, y no presentan evidencia de superparamagnetismo asociado a estos *clusters* pequeños en las interfaces. Luego, de existir, la cantidad presente no es relevante y la MR está controlada por un mecanismo laminar.

Los valores de MR (negativa) obtenidos son 3.5% (10 K) y 1.6% (290 K) y la histéresis a bajo campo resulta prácticamente indetectable, en consonancia con la pequeña coercitividad observada (<10 mT).

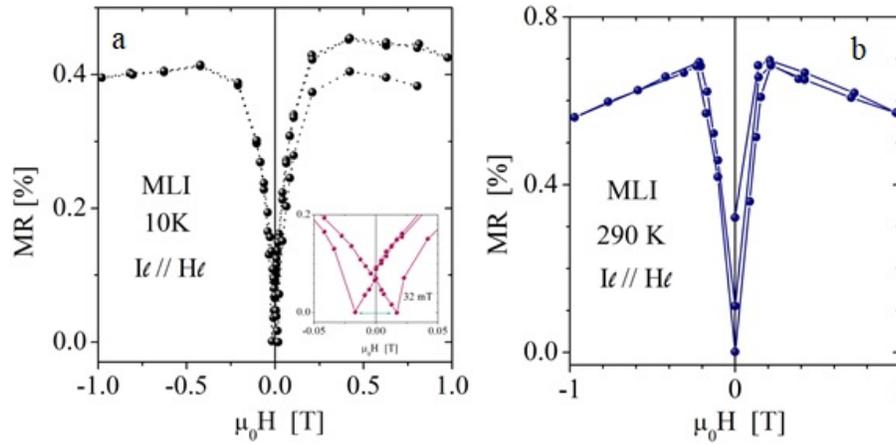


Figura 7.26: Magnetorresistencia medida en muestras MLI, con la configuración de campo magnético paralelo a la corriente (a) 10 K y (b) 290 K.

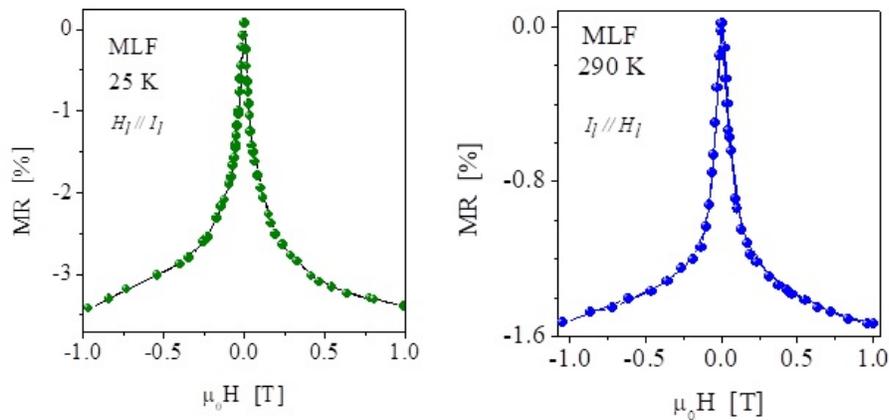


Figura 7.27: Magnetorresistencia medida en muestras MLF, con la configuración de campo magnético paralelo a la corriente (a) 25 K y (b) 290 K.

7.7. Algunas conclusiones

Relativas a la electrocristalización de las láminas Cu-Co

Se ha logrado la electrodeposición de láminas gruesas ($2 - 8 \mu\text{m}$) monocapas de Co, Cu, de aleación $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$ y láminas bicapas $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x} / \text{Cu}$ sobre sustratos de latón Cu-30 wt % Zn.

El uso de sustratos de latón con éxito es un aspecto novedoso de este trabajo. Se ha

Tabla 7.12: Valores de los parámetros de las curvas de MR para laminas Cu/Co gruesas (MLG), intermedias (MLI) y finas (MLF). Las láminas gruesas se miden también al cabo de un tratamiento isotérmico de 1h a 723 K. Se indica la separación entre los mínimos (máximos) de MR, $\Delta(\mu_0 H)$, como una medida de la histéresis magnética del sistema multicapas.

DPP	10K		290K	
		⊥		⊥
MLG				
<i>As cast</i>				
$MR_{max}[\%]$	$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
$\Delta(\mu_0 H)[mT]$	22 ± 5	25 ± 5	18 ± 5	20 ± 5
<i>TT 1 h 723 K</i>				
$MR_{max}[\%]$		$2,1 \pm 0,1$		$1,2 \pm 0,1$
$\Delta(\mu_0 H)[mT]$		27 ± 5		17 ± 5
MLI				
<i>As cast</i>				
$MR_{max}[\%]$	$0,4 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	
$\Delta(\mu_0 H)[mT]$	32 ± 5		19 ± 5	
MLF				
<i>As cast</i>				
$MR_{max}[\%]$	$3,5 \pm 0,1^*$		$1,6 \pm 0,1$	
$\Delta(\mu_0 H)[mT]$	$< 10mT^*$		$< 10mT$	

*Medidos a 25 K.

logrado demostrar que estos no se degradan durante el proceso de electrocristalización por pérdida (*de-alloying*) del metal menos noble (Zn) y que por lo tanto pueden reemplazar a los sustratos de Cu puro que resultan mucho más costosos y menos resistentes a la corrosión.

Durante la electrodeposición se encuentran máximos sucesivos en la curva J vs. t , que se interpretan como diferentes etapas del proceso con distintos regímenes de nucleación y crecimiento del depósito. La curva total se describe como la superposición lineal de estas contribuciones sucesivas.

Se describen los mecanismos de nucleación y el crecimiento del cristal electrodepositado y se estiman parámetros cinéticos de interés en las diferentes etapas de proceso y durante tiempos largos. Se aplican con éxito modelos teóricos desarrollados para casos de un único elemento al caso presente, de depósitos de aleaciones binarias. La descripción que se logra es coherente y muy satisfactoria dado que es en un todo consistente con las microestructuras observadas por SEM.

La aplicación del método de doble pulso programado ha permitido lograr una estructura dendrítica multicapa de Cu/Co de espesor pequeño.

Relativas a la morfología de las láminas

Las láminas de Co y las ricas en Co muestran una marcada textura cristalográfica. Las morfologías y las texturas de grano observadas por SEM confirman el crecimiento columnar preferencial del Co y el predominio del crecimiento 3D de los depósitos de Cu. Las bicapas son condensadas y regulares. Las multicapas obtenidas por doble pulso programado (DPP) son irregulares, con frecuencia discontinuas y con zonas desorientadas una respecto a otra.

Relativas a las propiedades magnéticas de las láminas Cu-Co.

Las láminas que contienen Co son ferromagnéticas blandas.

La anisotropía efectiva resulta de al menos dos contribuciones principales: la magnetostática o de forma que tiende a alinear la polarización en el plano de la lámina y la magnetocristalina, asociada a la textura, que tiende a sacar la polarización del plano. Esto explicaría la mayor coercividad que se observa en la dirección PES.

Las láminas finas, obtenidas con DPP tienen anisotropía efectiva prácticamente nula.

Relativas a la MR de las láminas.

Técnica potencioestática

Las láminas de Co muestran magnetoresistencia positiva y a campos bajos presentan histéresis, lo que se puede explicar considerando MR_{FM} originada en procesos de magnetización que involucran cambios en los patrones de dominios. Para campos mayores al coercitivo y acercándose al de saturación (a todos los fines prácticos) MR decrece a medida que la magnetización rota y se uniformiza y decrece el desorden magnético.

Por el contrario la MR en las láminas con una capa que contiene una aleación Cu-Co con dimensiones micrométricas es negativa, y se origina en un mecanismo granular, asociado a los *clusters* magnéticos ricos en Co que se forman en la fase minoritaria rica en Cu durante la electrocristalización, debido al elevado contenido de Co (63 at. %) en la composición.

La bicapa presenta una MR algo superior a las medidas en monocapas $Co_{63}Cu_{37}$ /latón, debido a una pequeña contribución extra originada en la interfaz entre la capa $Co_{63}Cu_{37}$ y la capa de Cu. Los niveles de MR alcanzados a temperatura ambiente (1.2 % y 1.6 %) son algo mayores a los medidos en cilindros (0.9 %) y comparables a los encontrados en cintas V15 (1.6 %), en todos los casos en el estado *as cast*.

Es posible electrodepositar láminas bicapas (Cu/ $Co_{63}Cu_{37}$ /latón) con valores de MR similares a los hallados en cintas procesadas por *twin roller melt spinning* y en cilindros solidificados por *suction casting*, siendo estos dos últimas rutas de proceso mucho más complejas, con cierta

dificultad para su implementación a escala industrial y también más costosas.

Técnica DPP

Láminas gruesas (MLG)

MR es positiva para $H \parallel I$ y $H \perp I$, y presenta histéresis correspondiente a cambios en la configuración de los dominios magnéticos. Se trata del comportamiento característico de la MR anisotrópica dependiente de la configuración de dominios. Los valores de MR luego de un tratamiento de 1 h a 723 K se incrementan ligeramente a 2.1 % a 10 K y 1.2 % a 290 K.

Láminas intermedias (MLI)

Los valores de MR en condición paralela son menores a los medidos en las láminas gruesas MLG alcanzando un 0.4 % a 10 K y 0.5 % a 290 K.

Láminas finas (MLF)

La MR medida en las láminas finas (MLF) tanto a 10 K como a 290 K es negativa. Este cambio en la forma de las curvas indica que el mecanismo de MR preponderante ha cambiado de uno basado en AMR a otro de tipo multicapa.

Capítulo 8

Conclusiones

En este último capítulo se resumen en primer término las conclusiones parciales correspondientes a los diferentes escenarios estudiados, resultantes de los procedimientos de síntesis implementados. A continuación se enumeran las conclusiones generales del trabajo, ligadas al objetivo general del mismo, establecido en el Capítulo 1.

Conclusiones preliminares

Los procesos desarrollados para la obtención de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, *melt spinning* con doble rodillo, colada por succión y electrodeposición en medio acuoso, no dan lugar a fluctuaciones de composición de tipo espinodal por lo cual éstos proveen escenarios ideales para estudiar la MR de origen puramente granular. Se muestra que también es posible en algunos casos modificar las microestructuras *as cast* con tratamientos termomecánicos sin que tenga lugar la descomposición espinodal.

Las cintas V30, enfriadas a mayor velocidad mediante *melt spinning* con doble rodillo presentan precipitados pequeños distribuidos uniformemente en la matriz y exhiben comportamiento superparamagnético cuasi-ideal a 300 K, con poca evidencia de interacción entre partículas y una distribución de tamaños angosta. Esta microestructura de precipitación es semejante a la reportada por otros autores como la óptima para la propiedad de magnetorresistencia. Sin embargo, en el caso del presente trabajo los valores de MR a temperatura ambiente asociados a un mecanismo de *scattering* puramente granular están lejos del 5% - 6% medidos cuando se

detectan también, coexistiendo con los precipitados, perfiles laminares generados por la descomposición espinodal. Esto sugiere que los valores elevados de MR (GMR) observados por otros autores en muestras amorfas tratadas térmicamente luego de la solidificación ultra rápida, pueden atribuirse a la presencia de una matriz con segregación espinodal sumada a los precipitados coherentes de Cu.

Las cintas V20 constituyen un ejemplo de un sistema uniforme en su distribución espacial con tamaños algo mayores que se comportan como elementos superparamagnéticos con interacciones dipolares más fuertes. Esto es, las interacciones entre precipitados relativamente pequeños y en un empaquetamiento compacto, proveen la mayor contribución a las propiedades de histéresis en estas muestras.

A 300 K las cintas enfriadas a menor velocidad, V15 y V10, presentan distribuciones no uniformes superparamagnéticos y también ferromagnéticos (bloqueados a 300 K); a 5 K prácticamente todas las partículas son ferromagnéticas dando lugar a la saturación de la magnetorresistencia. Además de las interacciones entre las partículas SPM existen las interacciones entre éstas y las de mayor tamaño en la distribución, que se comportan como ferromagnetos.

Las microestructuras *as cast* se modifican al aplicar tratamientos termomecánicos, lo que afecta la magnetorresistencia de manera apreciable. En ningún caso estos tratamientos propician la descomposición espinodal ni la aparición de fases laminares, sólo afectan la microestructura de precipitación.

La deformación severa reduce en general el tamaño de los precipitados, borra la distribución de tamaños bimodal y modifica la distribución espacial de los mismos, dando lugar a un ligero aumento en MR.

El tratamiento isotérmico de 1 h a 723 K produce un aumento en el tamaño de los precipitados en condición *as cast*, aumentando la fracción de ellos que están bloqueados entre 10 K y 300 K. Estos precipitados aportan una contribución ferromagnética, dando lugar a un incremento notable en la MR y la histéresis magnética a bajo campo.

Cuando se deforman severamente las cintas se observa que los precipitados forman colas o trenes en direcciones (200) de la red del Cu y a raíz del tratamiento térmico estos pueden coalescer y formar configuraciones tipo multicapa de Co y Cu alternadas. Estas variaciones de composición tienen longitudes de onda mucho menores (5 nm Co; 10 nm Cu) que la espinodal observada en esta aleación (40 a 60 nm), por lo que las inhomogeneidades que se detectan no corresponden a la descomposición espinodal. Esto hace que las cintas estudiadas representen distintos escenarios para estudiar la MR: sistemas puramente granulares (*as cast* y con TT aplicado) y sistemas mixtos en los cuales coexisten precipitados coherentes y perfiles de composición incipientes en la matriz de tipo multicapa o *banding*.

Es posible describir estas curvas de MR en función del campo aplicado considerando una contribución superparamagnética ideal MR_{SPM} y una de tipo ferromagnética MR_{FM} , con histéresis en la región de campos bajos.

Los porcentajes de MR más elevados se encuentran en las cintas V15PTT, deformadas y tratadas térmicamente, tanto a 10 K (16.4 %) como a 290 K (4.9 %). Estos valores son mayores pero comparables a los correspondientes a las cintas V20PTT con 14.7 % a 10 K y 3.1 % a 290 K. Los primeros resultan de una contribución MR_{FM} importante mientras que en el caso de las cintas V20 tratadas la componente MR_{SPM} es apreciable.

Se observa que en las cintas V15PTT la componente MR_{FM} es porcentualmente elevada mientras que la mayoría de los precipitados son superparamagnéticos [(5 ± 1) nm] en todo el rango medido. Esto indica que la contribución del *banding* a MR tiene un carácter ferromagnético.

Los valores obtenidos por otros autores a 300 K y 1 T, en muestras con predominio de una contribución superparamagnética son alrededor de 5.2 %. Si se comparan estos valores con los obtenidos para V20 en el presente trabajo se concluye que son un factor 1.7-2 mayores, indicando la existencia de otra contribución, además de la granular, a la MR de las cintas amorfizadas con *melt spinning* y posteriormente tratadas 1 h a 723 K.

Para el caso de muestras más masivas como los cilindros procesados por *suction casting*, el método de solidificación no da lugar a la formación de fluctuaciones periódicas de la composición en la matriz, características de la descomposición espinodal. Y esto es así para la condición *as cast* de las tres velocidades de enfriamiento impuestas variando el diámetro de los cilindros. Esto indica que al igual que en las cintas, la contribución a la magnetorresistencia proviene de los precipitados coherentes de Co, esto es, tiene un carácter granular.

Los cilindros tratados térmicamente presentan una MR (5 %) mayor que las cintas, excepto en el caso de cintas V20T donde los valores son similares. Estos resultados se explican considerando que en el caso de los cilindros la distribución espacial de los precipitados es más uniforme, mientras que en las cintas V10 y V15 se observan colonias, que no desaparecen con el tratamiento térmico.

Al igual que en el caso de las cintas, tanto en condición *as cast* y como deformados y tratados térmicamente, los valores mayores de MR se obtienen cuando aparecen zonas de concentración de precipitados de Co que forman una estructura periódica de tipo multicapa. Estas laminitas **NO** se forman por descomposición espinodal pero pueden contribuir a MR con un mecanismo tipo multicapa y dar una contribución ferromagnética a la polarización total del cilindro.

Es posible obtener muestras masivas *as cast*, de dimensiones del orden del milímetro, con valores de MR a temperatura ambiente similares a los hallados por otros autores en cintas solidificados a gran velocidad y tratados 1 h a 723 K.

Se ha logrado electrodepositar láminas gruesas (2 - 8 μm) monocapas de Co, Cu, de aleación $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$, láminas bicapas $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x} / \text{Cu}$ y multicapas finas sobre sustratos de latón Cu-30 wt % Zn.

El uso de sustratos de latón con éxito es otro de los aspectos novedosos de este trabajo. Se ha demostrado que éstos no se degradan durante el proceso de electrocristalización y pueden por lo tanto reemplazar a los sustratos de Cu puro que resultan mucho más costosos y menos resistentes a la corrosión.

Se ha mostrado que es posible estudiar los regímenes de nucleación y crecimiento del cristal sobre la base de modelos desarrollados para una especie única, aun el caso de electrodepositar una aleación binaria (Cu-Co). Se describe el proceso como la superposición lineal de contribuciones/etapas sucesivas y se estiman parámetros cinéticos de interés en las diferentes etapas y para tiempos largos. La descripción que se logra es coherente y muy satisfactoria dado que es en un todo consistente con las microestructuras observadas por SEM.

Las láminas de Co puro muestran MR positiva con histéresis a campos bajos, originada en procesos de magnetización que involucran cambios en los patrones de dominios. Para campos, mayores al coercitivo y acercándose al de saturación (a todos los fines prácticos) la MR decrece a medida que la magnetización rota y se uniformiza y decrece el desorden magnético.

En las láminas con una capa que contiene una aleación Cu-Co con dimensiones micrométricas, la MR es negativa originada en un mecanismo granular, asociado a los *clusters* magnéticos ricos en Co que se forman en la fase minoritaria rica en Cu durante la electrocristalización, debido al elevado contenido de Co (63 at. %) en la composición.

La bicapa presenta una MR algo superior a las medidas en monocapas $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ /latón debido a una pequeña contribución extra originada en la interfaz entre la capa $\text{Co}_{63}\text{Cu}_{37}$ y la capa de Cu. Los niveles de MR alcanzados a temperatura ambiente (1.2 % y 1.6 %) son algo mayores a los medidos en cilindros (0.9 %) y comparables a los encontrados en cintas V15 (1.6 %), en todos los casos en el estado *as cast*.

La técnica de electrodeposición por doble pulso programado permite obtener multicapas Cu/Co/Cu irregulares, con frecuencia discontinuas y con zonas con orientaciones desordenadas que pueden asemejarse al *banding* observado en cintas y cilindros.

En láminas de capas gruesas y de espesor intermedio (Co 60 nm y Cu 40 nm -15 nm) MR es positiva para $H \parallel I$ y $H \perp I$, y presenta histéresis correspondiente a cambios en la configuración de los dominios magnéticos. Se trata del comportamiento característico de la MR anisotrópica

dependiente de la configuración de dominios.

La MR medida en las láminas finas (Cu 3.2 nm y Co 3 nm) es negativa tanto a 10 K como a 290 K. Este cambio en la forma de las curvas indica que el mecanismo de MR preponderante ha cambiado de uno basado en AMR a otro de tipo multicapa.

Es posible electrodepositar láminas bicapas (Cu/Co₆₃Cu₃₇/ latón) con valores de MR similares a los hallados en cintas procesadas por *twin roller melt spinning* y en cilindros solidificados por *suction casting*, siendo estos dos últimas rutas de proceso mucho más complejas, con cierta dificultad para su implementación a escala industrial y también más costosas.

Conclusión general

La MR de origen granular en las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ es sensible a la distribución de tamaños de los precipitados, su densidad volumétrica en la matriz de Cu y la homogeneidad de su distribución espacial.

El nivel de MR correspondiente a diversos escenarios en los cuales sólo los precipitados coherentes superparamagnéticos de Co están presentes es más bajo que el reportado en sistemas donde la subestructura de precipitación coexiste con perfiles de concentración de soluto resultantes de una descomposición espinodal. En este último caso la aleación se solidifica a gran velocidad para formar un amorfo y luego se la trata 1 h a 723 K o se la expone a calentamiento Joule durante un lapso determinado.

Es posible en todos los casos describir las curvas de magnetorresistencia considerando una contribución superparamagnética ideal MR_{SPM} y una de tipo ferromagnética MR_{FM} , con histéresis en la región de bajos campos.

Es posible obtener la aleación en forma de cintas, cilindros y láminas bicapas o multicapas con valores de MR similares, siendo estas rutas de proceso de mayor o menor complejidad, con distinta dificultad para su implementación a escala industrial y también diferentes costos. La ruta se seleccionará considerando la aplicación específica.

Publicaciones

Henry Núñez Coavas, Gabriela Pozo López, Luis M. Fabietti, Adriana M. Condó, and Silvia E. Urreta. "Magnetic Behavior of Twin Roller Melt Spun Cu Co Alloys" *IEEE Transactions on Magnetics*, 49, no. 8 (2013) 4518.

A. M. Condó, G. Pozo López, H. Núñez Coavas, A. J. Tolley, L. M. Fabietti, S. E. Urreta. "Microestructura de cintas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ sintetizadas por solidificación ultra-rápida" Actas del Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2014).

G. Pozo López, A.M. Condó, H. Núñez Coavas, A.J. Tolley, R.H. Mutal, L.M. Fabietti, S.E. Urreta. "Precipitación en aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ producidas por twin-roller melt-spinning" Actas del Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016).

H. Núñez-Coavas, G. Pozo-López, A.M. Condó, S.E. Urreta, L.M. Fabietti. " As cast precipitation microstructures in twin-roller melt-spun $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ alloys" *Materials Characterization* 122 (2016) 54–62.

H. Núñez Coavas, M. del C. Aguirre, L. M. Fabietti, and S. E. Urreta. "Nucleation and Growth Mechanisms in Cu–Co Films", *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 39, pp. 22142-22154, (2016).

H. Núñez-Coavas, G. Pozo-López, A.M. Condó, S.E. Urreta, L.M. Fabietti. "Microstructure and Kondo-like effect at low temperature in Cu-Co alloys". En preparación. (2019).

H. Núñez-Coavas, G. Pozo-López, A.M. Condó, S.E. Urreta, L.M. Fabietti. "Granular magnetoresistance in massive Cu-Co alloys solidified by suction casting". En preparación. (2019).

H. Núñez-Coavas, G. Pozo-López, A.M. Condó, S.E. Urreta, L.M. Fabietti. "Granular magnetoresistance in melt spun thermomechanically treatment Cu-Co alloys". En preparación. (2019).

Apéndice A

Composición de la aleación CuCo

Cintas y Cilindros

Para hacer una aleación , C , constituida de dos metales A y B se procede como se describe a continuación:

Sea P_A : Porcentaje atómico de A.

y P_B : Porcentaje atómico de B.

Entonces:

$$P_A + P_B = 1 \quad (\text{A.1})$$

Si M_A : Peso atómico de A.

y M_B : Peso atómico de B.

Entonces M_C : Peso atómico de la aleación C, se calcula mediante la expresión :

$$M_C = P_A M_A + (1 - P_A) M_B \quad (\text{A.2})$$

Dividiendo la ecuación anterior por M_C , se obtiene:

$$\frac{P_A M_A}{M_C} + \frac{(1 - P_A) M_B}{M_C} = 1 \quad (\text{A.3})$$

Donde

$$q_A = \frac{P_A M_A}{M_C} \quad \text{y} \quad q_B = \frac{(1 - P_A) M_B}{M_C} \quad (\text{A.4})$$

Son los porcentajes en masa del material A y B respectivamente .

$$q_A + q_B = 1 \quad (\text{A.5})$$

Si

m_a : masa del metal A

m_b : masa del metal B

m_c : masa total de la aleación

$$m_a + m_b = m_c \quad (\text{A.6})$$

dividiendo por m_c

$$\frac{m_a}{m_c} + \frac{m_b}{m_c} = 1 \quad (\text{A.7})$$

$$q_A + \frac{m_b}{m_a + m_b} = 1 \quad (\text{A.8})$$

donde $q_a = \frac{m_a}{m_a+m_b}$: Porcentaje en masa del metal A

$q_B = 1 - q_a$: Porcentaje en masa del metal B

$$\frac{m_b}{m_a + m_b} = 1 - q_A \quad (\text{A.9})$$

Dividiendo por m_a numerador y denominador del lado izquierdo de la ecuación anterior.

$$\frac{\frac{m_b}{m_a}}{\frac{m_a+m_b}{m_a}} = 1 - q_A \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{m_b}{m_a} q_A = 1 - q_A \quad (\text{A.11})$$

$$m_a = \frac{q_A}{1 - q_A} m_b \quad (\text{A.12})$$

Para preparar una aleación es conveniente trabajar en porcentajes de peso (o masa) de sus componentes, en vez de porcentajes atómicos . Por ejemplo, para el caso de Cu₉₀Co₁₀ , con A \equiv Cu y B \equiv Co, se tiene que $M_{Cu} = 63,546$ g/mol y $M_{Co} = 58,933$ g/mol y de acuerdo con la ecuación A.2, $M_{Cu_{90}Co_{10}} = 63,0847$ g/mol. Los porcentajes atómicos para el Cu y Co 90 % y 10 % o 0,9 y 0,1 respectivamente (Cu₉₀Co₁₀ \iff Cu_{0,9}Co_{0,1}), se pueden expresar en sus equivalentes en masa a través de la ecuación A.4

$$Cu_{90}Co_{10} \iff Cu_{0,90658}Co_{0,09342} \quad (\text{A.13})$$

A partir de la ecuación A.12 se hallan las masas para el porcentaje requerido , para el caso del Cu₉₀Co₁₀

$$m_{Cu} = \frac{q_{Cu}}{1 - q_{Cu}} m_{Co} \tag{A.14}$$

con $q_{Cu} = 0,90658$ que equivale a 0,9 atómico. Mediante la ecuación A.14 se calcularon las masas del Cu y Co para obtener la aleación Cu₉₀Co₁₀ . Para obtener las proporción requerida en la aleacion Cu₉₀Co₁₀ se pesaron lingotes de Co con masa fija menor a 0,5000 g como se muestran en la segunda columna de la Tabla A.1, conocido este valor se calculó mediante la ecuación A.14 la masa correspondiente para el Cu y la aleación (valor nominal V_n).Con esta información se obtuvo el valor medido, V_m . como se registra en la columnas dos y tres de la Tabla A.1 para Cu y Cu₉₀Co₁₀ respectivamente. Los errores porcentuales de la medición $E(\%)$, dos últimas columnas de la Tabla A.1, se calcularon mediante la relación:

$$E(\%) = \frac{|V_m - V_n|}{V_n} 100\% \tag{A.15}$$

donde V_m y V_n son los valores medidos y nominal respectivamente

Tabla A.1: Valores de masa de Cu y Co para la obtención de la aleación Cu₉₀Co₁₀. Las muestras V10-V30 corresponden a las cintas y C1-C3 a los cilindros.

Muestra*	Co	Cu	CuCo	Error Cu (%)	Error CuCo (%)
V10	0,4463	4,32645	4,77275	0,00106	0,00096
V15	0,44862	4,35256	4,80118	0,00023	0,00021
V20	0,46296	4,4907	4,95366	0,00045	0,00041
V30	0,44651	4,33298	4,77949	0,00002	0,00002
C1	0,44867	4,35393	4,8026	0,00003	0,00002
C2	0,46289	4,49279	4,95577	0,00017	0,00017
C3	0,44868	4,35331	4,80199	0,00019	0,00017

*Las medidas fueron hechas en una balanza Mettler modelo H51

Bibliografía

- [1] N. Mott. The Electrical Conductivity of Transition Metals. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 153(880):699–717, 1936.
- [2] A. Fert and I. A. Campbell. Two-Current Conduction in Nickel. *Phys. Rev. Lett.*, 21(16):1190–1192, oct 1968.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21):2472–2475, nov 1988.
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39(7):4828–4830, 1989.
- [5] John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, and C. L. Chien. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 68(25):3749–3752, 1992.
- [6] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 68(25):3745–3748, 1992.
- [7] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular Cu_{100-x}Co_x alloys, 1995.
- [8] Shufeng Zhang and Peter M Levy. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films . *J. Appl. Phys.*, 73(10):5315, 1993.

- [9] R. Busch, F. Gärtner, C. Borchers, P. Haasen, and R. Bormann. Microstructure development during rapid solidification of highly supersaturated cu-co alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(9):3467 – 3475, 1995.
- [10] J Wecker, R Von Helmolt, L Schultz, K Samwer, J Wecker, and R Von Helmolt. Giant magnetoresistance in melt spun CuCo alloys Giant magnetoresistance in melt spun Cu-Co alloys. 1985(1993):20–23, 1999.
- [11] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel. Theory of giant magnetoresistance in granular alloys. *Phys. Rev. B*, 59:8412–8415, Apr 1999.
- [12] P. Panissod, M. Malinowska, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, M. Knobel, and J. E. Schmidt. Inhomogeneous structure and magnetic properties of granular $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ alloys. *Phys. Rev. B*, 63:014408, Dec 2000.
- [13] M. G. M. Miranda, E. Estévez-Rams, G. Martínez, and M. N. Baibich. Phase separation in $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ high-magnetoresistance materials. *Phys. Rev. B*, 68:014434, Jul 2003.
- [14] L.M. Fabietti and S.E. Urreta. Structure and magnetic properties of Cu-10wt % Co alloys processed by twin roller melt spinning. *Phys. B Condens. Matter*, 398(2):348–351, 2007.
- [15] L. M. Fabietti, J. Ferreyra, M. Villafuerte, S. E. Urreta, and S. P. Heluani. Kondo-like effect in magnetoresistive cuco alloys. *Phys. Rev. B*, 82:172410, Nov 2010.
- [16] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt, and M. Knobel. Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ granular alloys. *Journal of Applied Physics*, 82(6):3047, 1997.
- [17] Paolo Allia, Marco Coisson, Marcelo Knobel, Paola Tiberto, and Franco Vinai. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. *Phys. Rev. B*, 60:12207–12218, Nov 1999.
- [18] Paolo Allia, Marco Coisson, Paola Tiberto, Franco Vinai, Marcelo Knobel, M. A. Novak, and W. C. Nunes. Granular cu-co alloys as interacting superparamagnets. *Phys. Rev. B*, 64:144420, Sep 2001.

- [19] M.G.M. Miranda, a.T. da Rosa, R. Hinrichs, U. Golla-Schindler, a.B. Antunes, G. Martínez, E. Estévez-Rams, and M.N. Baibich. Spinodal decomposition and giant magnetoresistance. *Physica B: Condensed Matter*, 384:175–178, 2006.
- [20] Marines Grande Malcum Miranda. *Magnetotransporte e Estrutura em CuCo*. PhD thesis, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2015.
- [21] Silvio Decurtins. volume 42. Cambridge University Press, 1 edition, 2003.
- [22] Kannan M. Krishnan. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford University Press, Oxfordshire, aug 2016.
- [23] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27(4):3475–3518, jul 1991.
- [24] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6):2836–2857, jun 2008.
- [25] Mary Beth Stearns and Yuanda Cheng. Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films (invited). *Journal of Applied Physics*, 75(10):6894–6899, may 1994.
- [26] R. OHandly. *Modern Magnetic Materials*. JOHN WILEY & SONS, INC., New York-United States of America, 2000.
- [27] Du-Xing Chen, E. Pardo, and A. Sanchez. Demagnetizing factors of rectangular prisms and ellipsoids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 38(4):1742–1752, jul 2002.
- [28] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introducion to magnetic materials*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- [29] Amikam Aharoni. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of Applied Physics*, 83:3432 – 3434, 04 1998.

- [30] Werner Scholz. <http://www.magpar.net/static/magpar/doc/html/demagcalc.html>, 2010.
- [31] N. David Mermin Neil W. Ashcroft. *Solid-state physics*. Ed. Cengage Learning, United States, 1976.
- [32] C. L. Chien, John Q. Xiao, and J. Samuel Jiang. Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems (invited). In *Journal of Applied Physics*, volume 73, pages 5309–5314. American Institute of Physics, may 1993.
- [33] Kalon Gopinadhan, Young Jun Shin, Rashid Jalil, Thirumalai Venkatesan, Andre K. Geim, Antonio H. Castro Neto, and Hyunsoo Yang. Extremely large magnetoresistance in few-layer graphene/boron-nitride heterostructures. *Nature Communications*, 6(1):8337, dec 2015.
- [34] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. OXFORD AT THE CLARENDON PRESS, 1960.
- [35] T. R. McGuire and R. I. Potter. Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3D Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 11(4):1018–1038, jul 1975.
- [36] S S P Parkin. Giant Magnetoresistance in Magnetic Nanostructures. *Annual Review of Materials Science*, 25(1):357–388, aug 1995.
- [37] M. Viret, D. Vignoles, D. Cole, J. M. D. Coey, W. Allen, D. S. Daniel, and J. F. Gregg. Spin scattering in ferromagnetic thin films. *Physical Review B*, 53(13):8464–8468, apr 1996.
- [38] Albert Fert. The present and the future of spintronics. *Thin Solid Films*, 517(1):2–5, 2008.
- [39] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331–2333, Oct 1993.

- [40] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Physical Review Letters*, 75(18):3336–3339, 1 1995.
- [41] I.B. Bersuker. The jahn-teller effect in crystal chemistry and spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 14(4):357 – 412, 1975.
- [42] A P Ramirez. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(39):8171, 1997.
- [43] N. F. Mott. The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 156(888):368–382, 1936.
- [44] N.F. Mott. Electrons in transition metals. pages 325–422. Taylor & Francis, 1964.
- [45] A. Fert and I. Campbell. TRANSPORT PROPERTIES OF FERROMAGNETIC TRANSITION METALS. *Journal de Physique Colloques*, 32(C1):C1–46–C1–50, 1971.
- [46] F. R. S. Augustus Matthiessen and Carl Vogt. On the influence of temperature on the electric conducting-power of alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* , 154:167–200, 1864.
- [47] J. M. Ziman (Oxford U. Press). *Electrons and Phonons*. Oxford, England., 1962.
- [48] Jun Kondo. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(1):37–49, 1964.
- [49] D. R. Hamann. New solution for exchange scattering in dilute alloys. *Phys. Rev.*, 158:570–580, Jun 1967.
- [50] Cornelius Krull. Introduction to the Kondo Effect. Number 100, pages 31–50. 2014.
- [51] Cornelius Krull. *Electronic Structure of Metal Phthalocyanines on Ag(100)*. Springer Theses. Springer International Publishing, New York, 2014.

- [52] J. P. Franck, F. D. Manchester, and D. L. Martin. The Specific Heat of Pure Copper and of Some Dilute Copper+Iron Alloys Showing a Minimum in the Electrical Resistance at Low Temperatures. In *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 263, pages 494–507, 1961.
- [53] M A Blachly and N Giordano. Cu(Fe). *Physical Review B*, 49(10):6788–6793, 1994.
- [54] J. W. Christian. *The theory of transformations in metals and alloys*. Number 1. Amsterdam, 2002.
- [55] T. Nishizawa and K. Ishida. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1984.
- [56] T. Nishizawa and K. Ishida. The Co-Cu (Cobalt-Copper) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(2):161–165, apr 1984.
- [57] B. Cantor J.W. Martin, R.D. Doherty. *Stability of microstructure in metallic systems*, volume 39. Cambridge University Press,, UK, second edition, 1997.
- [58] John W Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 9(9):795 – 801, 1961.
- [59] A. Bachmaier, M. Pfaff, M. Stolpe, H. Aboulfadl, and C. Motz. Phase separation of a supersaturated nanocrystalline Cu-Co alloy and its influence on thermal stability. *Acta Mater.*, 96:269–283, 2015.
- [60] Ivan Egry, Dieter Herlach, Lorenz Ratke, M Kolbe, Dominique Chatain, Stefano Curiotto, L Battezzati, E Johnson, and Nini Pryds. Interfacial properties of immiscible co-cu alloys. *Journal of Materials Science*, 45:1979–1985, 04 2010.
- [61] Gmr behavior of nanostructured heterogeneous m-co (m=cu, ag, au) alloys. *Nanostructured Materials*, 7(1):205 – 220, 1996. Selected Papers from a TMS-AIME Symposium on.
- [62] Mats Hilding Hillert. *A theory of nucleation for solid metallic solutions*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1956.
- [63] Subhash H.(University of California at Davis) Risbud. Materials Processing Handbook. In *Materials Processing Handbook*, page 840, 2007.

- [64] Jorge M. Levingston, Gabriela Pozo-López, Adriana M. Condo, Silvia E. Urreta, and Luis M. Fabietti. Microstructure and magnetic properties of twin roller melt spun ndfeb alloys. *Materialia*, 2:122 – 130, 2018.
- [65] Davor Pavuna. Production of metallic glass ribbons by the chill-block melt-spinning technique in stabilized laboratory conditions. *J. Mater. Sci.*, 16(9):2419–2433, sep 1981.
- [66] W. Wagner. The influence of precursor fluctuations on the kinetics of Co precipitation in dilute CuCo alloys . *Acta Metallurgica et Materialia*, 38(12):2711 – 2719, 1990.
- [67] N. M. Suguhiro, Y. T. Xing, D. Haeussler, W. Jaeger, D. J. Smith, E. Baggio-Saitovitch, and I. G. Solorzano. Discontinuous reactions in melt-spun Cu-10 at. %Co alloys and their effect on magnetic anisotropy. *J. Mater. Sci.*, 49(18):6167–6179, 2014.
- [68] M. F. Ashby and L. M. Brown. Diffraction contrast from spherically symmetrical coherency strains. *Philos. Mag.*, 8(91):1083–1103, 1963.
- [69] R. Hattenhauer and F. Haider. Improved imaging of small coherent precipitates by bright field / zone axis incidence tem. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25(5):1173 – 1178, 1991.
- [70] Jason R. Trelewicz and Christopher A. Schuh. Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys. *Phys. Rev. B*, 79:094112, Mar 2009.
- [71] A Hütten and G Thomas. Investigation of heterogeneous $Cu_{1-x}Co_x$ alloys with giant magnetoresistance. *Ultramicroscopy*, 52:581–590, 1993.
- [72] Alberto P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [73] F. H. Sánchez, P. Mendoza Zélis, M. L. Arciniegas, G. A. Pasquevich, and M. B. Fernández van Raap. Dipolar interaction and demagnetizing effects in magnetic nanoparticle dispersions: introducing the Mean Field Interacting Superparamagnet Model (MFISP Model). page 32, 2015.

- [74] Nathan Wiser. Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of superparamagnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159(1–2):119 – 124, 1996.
- [75] G. Juarez, M. Villafuerte, S. Heluani, L.M. Fabietti, and S.E. Urreta. Magnetic, resistive and magnetoresistive properties of melt spun cocu alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(14):e22 – e24, 2008.
- [76] B. J. Hickey, M. A. Howson, S. O. Musa, and N. Wiser. Giant magnetoresistance for superparamagnetic particles: Melt-spun granular cuco. *Phys. Rev. B*, 51:667–669, Jan 1995.
- [77] Dinesh Kumar, Sujeet Chaudhary, and Dinesh K. Pandya. Transition in spin dependent transport from superparamagnetic- superparamagnetic to superparamagnetic-ferromagnetic in sputtered Cu_{100-x}Cox granular films. *Journal of Applied Physics*, 112(8), 2012.
- [78] I. Bakonyi, L. Péter, Z. Rolik, K. Kiss-Szabó, Z. Kupay, J. Tóth, L. F. Kiss, and J. Pádár. Decomposition of the magnetoresistance of multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(5):1–10, 2004.
- [79] M. Li and S. J. Zinkle. Physical and mechanical properties of copper and copper alloys. *Compr. Nucl. Mater.*, 4:667–690, 2012.
- [80] Shiwen Du and Yongtang Li. Effect of Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Cu Thin Films. 2015, 2015.
- [81] Michael F. Jones, D R H and Ashby. *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design*. Elsevier, 2011.
- [82] J.G. Hust and P.J. Giarratano. *Thermal conductivity and electrical resistivity, standard reference materials: austenitic stainless steel*. PhD thesis, 1975.

- [83] M Kuźmiński, A Ślawska-Waniewska, H.K Lachowicz, and M Knobel. The effect of particle size and surface-to-volume ratio distribution on giant magnetoresistance (GMR) in melt-spun Cu–Co alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 205(1):7–13, oct 1999.
- [84] Daniel E. Lescano, Esteban Rodoni, Jorge M. Levingston, Gabriela Pozo López, Silvia E. Urreta, Luis M. Fabietti, and Sebastián Deghi. Properties of NiMnGa Alloys Ultra Rapidly Solidified by Suction Casting. *Procedia Materials Science*, 8:577–585, 2015.
- [85] C. Dong, F. Wu, and H. Chen. Correction of zero shift in powder diffraction patterns using the reflection-pair method. *J. Appl. Crystallogr.*, 32(5):850–853, 1999.
- [86] M. Molina-Ruiz, A. F. Lopeandía, F. Pi, D. Givord, O. Bourgeois, and J. Rodríguez-Viejo. Evidence of finite-size effect on the néel temperature in ultrathin layers of coo nanograins. *Phys. Rev. B*, 83:140407, Apr 2011.
- [87] B. Rao, N. R. and Raveau. *Transition Metal Oxides*, volume 9. John Wiley & Sons, Ltd, mar 1997.
- [88] Guijin Yang, Daqiang Gao, Zhenhua Shi, Zhaohui Zhang, Jing Zhang, Jinlin Zhang, and Desheng Xue. Room Temperature Ferromagnetism in Vacuum-Annealed CoO Nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(50):21989–21993, dec 2010.
- [89] I. Panagiotopoulos, V. Alexandrakis, G. Basina, S. Pal, H. Srikanth, D. Niarchos, G. Hadjipanayis, and V. Tzitzios. Synthesis and magnetic properties of pure cubic CoO nanocrystals and nanoaggregates. *Crystal Growth and Design*, 9(8):3353–3358, aug 2009.
- [90] Yuko Ichiyanagi, Naoto Wakabayashi, Junichiro Yamazaki, Saori Yamada, Yoshihide Kimishima, Eriko Komatsu, and Hiroyuki Tajima. Magnetic properties of NiO nanoparticles. In *Physica B: Condensed Matter*, volume 329-333, pages 862–863. EDP Sciences, Springer-Verlag, Società Italiana di Fisica, dec 2003.
- [91] Truong Thanh Trung, Do Thi Nhung, Nguyen Hoang Nam, and Nguyen Hoang Luong. Synthesis and Magnetic Properties of CoPt Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, 45(7):3621–3623, 2016.

- [92] Salah A. Makhlof. Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 246(1-2):184–190, apr 2002.
- [93] Prarthana Dutta, Mohindar Seehra, Subhash Thota, and J Kumar. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co₃O₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:015218, 12 2007.
- [94] Yuko Ichiyanagi and Saori Yamada. The size-dependent magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. In *Polyhedron*, volume 24, pages 2813–2816. Pergamon, nov 2005.
- [95] J. Anthony C. Bland and Bretislav Heinrich, editors. *Ultrathin Magnetic Structures I and III*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1994.
- [96] Alexander Milchev. *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation And Growth*. 2002.
- [97] M Uhlemann, A Gebert, M Herrich, A Krause, A Cziraki, and L Schultz. Electrochemical deposition and modification of cu/co–cu multilayer. *Electrochimica Acta*, 48(20):3005 – 3011, 2003. *Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions*.
- [98] E. Budevski, G. Staikov, and W.J. Lorenz. *Electrochemical phase formation and growth*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Germany, 1996.
- [99] Min Gu, Fang Zu Yang, Ling Huang, Shi Bing Yao, and Shao Min Zhou. Identification of different cobalt nucleation on glassy carbon. *Chinese Chemical Letters*, 15(8):981, 2004.
- [100] S. Bijani, R. Schrebler, E. A. Dalchiele, M. Gabás, L. Martínez, and J. R. Ramos-Barrado. Study of the nucleation and growth mechanisms in the electrodeposition of micro- and nanostructured Cu₂O thin films. *J. Phys. Chem. C*, 115(43):21373–21382, 2011.
- [101] Clara Hilda Rios-reyes, Departamento De Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-azcapotzalco, C P México D F, Madaí Granados-neri, Luis Humberto Mendoza-huizar, Centro De Investigaciones Químicas, and Universidad Autónoma. Kinetic Study of the Cobalt Electrodeposition onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Sulfate Solutions. *Quim. Nova*, 32(9):2382–2386, 2009.
- [102] M.Y. Abyaneh and M. Fleischmann. The electrocrystallisation of nickel. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 119(1):187–195, 1981.

- [103] Luis H. Mendoza-Huizar and Clara H. Rios-Reyes. Underpotential deposition of cobalt onto polycrystalline platinum. *J. Solid State Electrochem.*, 15(4):737–745, 2011.
- [104] M.Y. Abyaneh, W. Visscher, and E. Barendrecht. Study of the electrocrystallization of nickel by ellipsometry. *Electrochem. Acta*, 1983.
- [105] Manuel Palomar-Pardavé, Margarita Miranda-Hernández, Ignacio González, and Nikola Batina. Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions. *Surf. Sci.*, 399(1):80–95, 1998.
- [106] L.H. H Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardavé. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 521:95–106, 2002.
- [107] Benjamin Scharifker and Graham Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta*, 28(7):879–889, 1983.
- [108] A. Bewick, M. Fleischmann, and H. R. Thirsk. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Trans. Faraday Soc.*, 58:2200, 1962.
- [109] Alejandro Martínez-Ruíz, Manuel Palomar-Pardavé, and Nikola Batina. Overpotential deposition of copper on an iodine-modified au(111) electrode. *Electrochimica Acta*, 53(5):2115 – 2120, 2008.
- [110] R.D. Armstrong, M. Fleischmann, and H.R. Thirsk. The anodic behaviour of mercury in hydroxide ion solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, 11(3):208 – 223, 1966.
- [111] M.H. Hölzle, U. Retter, and D.M. Kolb. The kinetics of structural changes in cu adlayers on au(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371(1):101 – 109, 1994.
- [112] Alexander Milchev and Theodora Zapryanova. Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part i. *Electrochimica Acta*, 51(14):2926 – 2933, 2006.
- [113] F. Albert. Cotton and F.R.S Geoffrey Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York-United States of America, 3 edition, 1972.

- [114] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, and E. C. Pereira. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. *Electrochim. Acta*, 53(2):644–649, 2007.
- [115] M. del C. Aguirre, E. Farías, J. Abraham, and S.E. Urreta. $Co_{100-x}Fe_x$ magnetic thick films prepared by electrodeposition. *J. Alloys Compd.*, 627:393–401, 2015.
- [116] Min Gu. Initial stages of the electrocrystallization of co–cu alloys on gce from the co rich electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(13):4443 – 4448, 2007.
- [117] Clara Hilda Rios-reyes, Departamento De Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-azcapotzalco, C P México D F, Madaí Granados-neri, Luis Humberto Mendoza-huizar, Centro De Investigaciones Químicas, and Universidad Autónoma. Kinetic Study of the Cobalt Electrodeposition onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Sulfate Solutions. *Quimica Nova*, 32(9):2382–2386, 2009.
- [118] Yundan Yu, Zhenlun Song, Hongliang Ge, Guoying Wei, and Li Jiang. Electrochemical mechanism of cobalt film electrodeposition process. *Materials Research Innovations*, 20(4):280–284, 2016.
- [119] Darko Grujicic and Batric Pesic. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, 47(18):2901 – 2912, 2002.
- [120] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File, No. 34-1354 JCPDS International Center for Diffraction Data. Technical report, Pennsylvania, 1991.
- [121] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File, No. 05-0727 JCPDS International Center for Diffraction Data. Technical report, Pennsylvania, 1991.
- [122] A. F. Mayadas and M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. *Phys. Rev. B*, 1:1382–1389, Feb 1970.
- [123] Woosik Gil, Detlef Görlitz, Michael Horisberger, and Jürgen Kötzler. Magnetoresistance anisotropy of polycrystalline cobalt films: Geometrical-size and domain effects. *Phys. Rev. B*, 72:134401, Oct 2005.

- [124] Cynthia G. Zoski. Preface. In Cynthia G. Zoski, editor, *Handbook of Electrochemistry*, pages v – vi. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [125] T Omiya, F Matsukura, T Dietl, Y Ohno, T Sakon, M Motokawa, and H Ohno. Magnetotransport properties of (Ga,Mn)As investigated at low temperature and high magnetic field. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 7(3-4):976–980, may 2000.
- [126] K. W. Edmonds, R. P. Champion, K. Y. Wang, A. C. Neumann, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, and P. C. Main. Magnetoresistance and Hall effect in the ferromagnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6787–6789, may 2003.
- [127] F Matsukura, M Sawicki, T Dietl, D Chiba, and H Ohno. Magnetotransport properties of metallic (Ga,Mn)As films with compressive and tensile strain. In *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, volume 21, pages 1032–1036, mar 2004.