



Estudi de Materials Magnètics amb Microones

Antonio Fernández Martínez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



ESTUDI DE MATERIALS MAGNÈTICS AMB MICROONES

TESIS PRESENTADA PER ANTONIO FERNÀNDEZ MARTÍNEZ
PER A OBTENIR EL GRAU DE DOCTOR EN FÍSICA

DIRECTOR I TUTOR: JOAN MANEL HERNÀNDEZ FERRÀS

PROGRAMA DE DOCTORAT DE TÈCNiques INSTRUMENTALS EN FÍSICA I CIÈNCIA
DE MATERIALS, BIENNI 2003-2005

DEPARTAMENT DE FÍSICA FONAMENTAL

FACULTAT DE FÍSICA

UNIVERSITAT DE BARCELONA

Juny 2014

Agraïments

Primer de tot, voldria agrair al Dr. Javier Tejada Palacios per la oportunitat de poder realitzar aquesta tesi doctoral i iniciar-me en el món de la recerca, amb gran entusiasme i humanitat. Al meu director de tesi, el Dr. Joan Manel Hernández Ferràs, la seva confiança, paciència, i pragmatisme. Al Dr. Antoni Garcia Santiago, la meticulositat i constància a l'hora d'escriure articles.

Agrair a tots els companys que pertanyen i han pertangut al grup de magnetisme, superconductivitat, microones i baixes temperatures durant tot aquest temps: des de Marc Duran, Neus, Roger, Anna, fins als actuals companys, Cristina, Diego, Víctor, Gian, Sergi i Ricardo, per la vostra amistat, interès i consells. A en Jesús, el meu company de despatx; per discussions sobre microones, superconductivitat i altres no tan científiques.

Com no, al Dr. Eugene Kamenetskii, de la Universitat de Ben Gurion, Israel; per la mostra de granat d'itri-ferro i el seu suport científic en les qüestions associades a ell.

Al Dr. Tao Zhang, actualment a la acadèmia xinesa de ciències, a Hefei, la Xina; per la fabricació de les mostres de manganites i el seu suport científic.

Als meus companys d'amics de la ciència, pel seu suport i amistat. A en Carles Font i na Laura Pallarès per la possibilitat de poder explicar ciència a la ràdio, RAP107. Ha estat i és, una molt bona experiència comunicativa i divulgativa. Moltes gràcies.

Finalment, a la meva família, Glòria, els Jordis, les Núries i en Cecilio, per ser-hi en els moments difícils. A vosaltres us dedico aquesta tesi.

Índex

Agraïments	2
Introducció general	7
1 Microones i YIG	11
1.1 Ressonància Ferromagnètica	11
1.1.1 Condició per a la Ressonància Magnètica	12
1.1.2 Camps magnètics interns en ressonància ferromagnètica	16
1.1.3 Modes Magnetoestàtics	19
1.1.4 Ones d'espín i altres fenòmens associats a la ressonància ferro- magnètica	25
1.2 Enginyeria de Microones	26
1.2.1 Introducció	26
1.2.2 Línies de transmissió	27
1.2.3 Línies de transmissió planes	30
1.2.4 Analitzador de Xarxes Vectorial	32
1.2.5 Fabricació i disseny de ressonadors de microtira	37
1.3 Granat d'Itri-Ferro	43
1.4 Caracterització i Ressonància Ferromagnètica en YIG	45
1.5 Model Radiatiu	63
1.6 Conclusió d'aquest capítol	71
2 Microones i Manganites	73
2.1 Introducció a les Manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	73
2.1.1 Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	80
2.1.2 Esbiaix d'Intercanvi	84
2.1.3 Nanopartícules Magnètiques	87
2.1.4 Vidres d'espín	91
2.2 Estudi Estructural i Magnètic en $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$	95
2.2.1 Caracterització Estructural	95

2.2.2	Caracterització Magnètica	99
2.3	Ressonància Electrònica d'Espín en $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$	118
2.3.1	Muntatge Experimental	118
2.3.2	Resultats	121
2.4	Conclusions d'aquest capítol	131
	Conclusions generals	133

Introducció general

En aquesta memòria de tesi es presenten els estudis de dues classes materials magnètics ben diferenciats: el granat d'itri-ferro i la manganita nanogranular de composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$. Tanmateix, en tots dos materials s'estudiaran les mateixes propietats, bàsicament quina és la seva resposta a un senyal de microones quan intervenen en un experiment de ressonància magnètica.

En aquest tipus d'experiments es posa de relleu com es propaguen les microones a través d'un material magnètic i la fenomenologia física que es manifesta quan aquest està sotmès, per exemple, a un camp magnètic extern aplicat. Gràcies a aquesta resposta al senyal de microones, aquests materials permeten dissenyar nous dispositius i noves aplicacions tecnològiques en el camp de l'enginyeria de microones.

El granat d'itri-ferro és un material ferrimagnètic a temperatura ambient, material molt atractiu pel fet de provocar les més baixes pèrdues d'energia quan es propaguen ones electromagnètiques de freqüència de microones i que no necessita camps magnètics intensos per saturar-se. Aquestes propietats físiques ofereixen moltes oportunitats per realitzar recerca bàsica associada a la ressonància ferromagnètica (s'anomena així quan s'aplica la tècnica de ressonància magnètica a un material ferromagnètic) i en el desenvolupament de nous dispositius [1].

Aquest fet es demostra per l'extensa literatura que hi ha publicada i s'està publicant al respecte. Un dels molts estudis associats a la recerca bàsica que es poden trobar, consisteix a comprendre l'acoblament entre les ones d'espín en un cristall magnònic, que és una disposició d'heteroestructures formades per components magnètics (granat d'itri-ferro) i no-magnètics, on els magnons són excitats en aquestes capes magnètiques (Veure per exemple Serga et al. [2]). Aquestes heteroestructures donen peu també a la ideació de possibles dispositius basats en la física d'aquests sistemes [3, 4]. Un segon exemple és l'estudi en un híbrid compost pel granat d'itri-ferro i un material piezoelèctric, de l'efecte del camp elèctric sobre la condició de ressonància ferromagnètica i/o la propagació de les microones a través seu. La comprensió de la natura d'aquests sistemes magnetoelèctrics permet, alhora, idear noves aplicacions tecnològiques [5, 6].

Una tercera línia d'investigació actual relacionada amb el granat d'itri-ferro consisteix a observar i entendre els fenòmens de l'emissió de radiació electromagnètica genera-

da per magnons i de la condensació de Bose-Einstein d'aquests magnons a temperatura ambient [7–9]. Queda palès que el granat d'itri-ferro, malgrat ésser un material força conegut en l'àmbit científic i tecnològic, segueix essent un material interessant en els mons de la física i de la enginyeria de microones.

Vista la idoneïtat del granat d'itri-ferro, vam emprar-lo inicialment amb la finalitat de verificar el funcionament de nous tipus de ressonadors de microones. Aquesta va ser la motivació inicial, però a més, els resultats obtinguts van ésser inesperats i es troben mancats d'interpretació física. Aquests motius justifiquen l'estudi del granat d'itri-ferro a la primera part d'aquesta memòria de tesi.

En el cas de les manganites, els estudis experimentals d'aquests materials a través de la ressonància magnètica es focalitzen més en la comprensió de la complexa fenomenologia física que presenten. Les manganites tenen una composició química de la forma $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, on Re és un catió trivalent, que acostuma pertànyer a la família de les terres rares. A és un catió divalent, que acostuma a ésser un catió alcalinoterri (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Segons sigui la composició química, les propietats físiques poden ésser molt diferents, ja que en aquests materials hi ha una correlació important entre els espins constituents, les càrregues elèctriques i l'estructura cristal·lina. Segons sigui aquesta correlació, aquests materials poden manifestar ferromagnetisme, antiferromagnetisme, magnetoresistència colossal i/o ferroelectricitat, entre altres propietats [10, 11]. Per aquest fet, les manganites són materials molt interessants. Prova d'això és l'extensa literatura i la gran quantitat de publicacions que apareixen en l'actualitat relacionades amb aquest tema. Dintre d'aquesta extensió, destaquem l'estudi de la seva resposta a les microones en un experiment de ressonància magnètica [12, 13]. Aquest tipus d'experiment ens dona informació, per exemple, sobre les interaccions magnètiques o la conductivitat elèctrica, que altres tècniques experimentals no sempre poden oferir. També emfatitzem l'estudi del comportament magnètic quan aquestes manganites són reduïdes a mida nanòmetrica (nanopartícules, nanogrànuls, etc.) [14], ja que poden manifestar fenòmens que en l'actualitat són d'interès, com ara la interacció d'esbiaix d'intercanvi entre el nucli antiferromagnètic de la nanopartícula i l'escorça ferromagnètica.

Recapitulant, aquesta memòria de tesi està organitzada en dos capítols: El primer està dedicat a l'estudi de la ressonància ferromagnètica del granat d'itri-ferro, on es fa una introducció al fenomen físic, una descripció de les propietats d'aquest material i una introducció a l'enginyeria de microones que serveix com a fonament per entendre els experiments realitzats. Després de la exposició dels resultats obtinguts, es presenta un nou model teòric necessari per explicar els fenòmens observats.

El segon capítol està dedicat a l'estudi de manganites nanogranulars de composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$. El capítol fa una introducció a les manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, atenent a la seva fenomenologia magnètica, on es descriuen els fenòmens de l'esbiaix d'intercanvi, la dinàmica de sistemes superparamagnètics i la dinàmica dels vidres d'espín. Aquests seran els fonaments per entendre els resultats experimentals dels estudis magnètics, els quals faciliten, a la vegada, la comprensió dels resultats obtinguts amb la tècnica de la ressonància electrònica d'espín.

Capítol 1

Microones i YIG

En aquest capítol es presentaran els conceptes bàsics sobre la ressonància magnètica, enfocat a la descripció de la ressonància ferromagnètica i l'electrònica de microones. A continuació es descriuran els muntatges experimentals, els resultats i es realitzarà la descripció del model teòric per interpretar els resultats obtinguts en la nostra mostra de granat magnètic d'itri-ferro. Es fa constar l'ús del sistema d'unitats cegesimal (CGS) enlloc de les unitats del sistema internacional (SI), per tradició i simplicitat a l'hora de tractar les magnituds magnètiques, essent les conversions d'unitats: $1 \text{ T} = 10000 \text{ G}$; $1 \text{ Oe} = 1000/4\pi \text{ A/m}$ i $1 \text{ emu} = 1000 \text{ A/m}$; on en aquestes unitats $B = H + 4\pi M$.

1.1 Ressonància Ferromagnètica

La ressonància ferromagnètica és una de les subcategories en la qual es pot dividir la ressonància magnètica, consistent en l'aplicació d'aquesta tècnica a materials ferromagnètics. La ressonància magnètica consisteix en l'estudi de l'absorció de radiació electromagnètica de freqüència fixada, per la magnetització d'un material magnètic quan aquesta és orientada per l'acció d'un camp magnètic extern.

Quan l'origen de la magnetització del material magnètic prové de l'espín electrònic, la tècnica s'anomena ressonància electrònica d'espín, *REE* (en anglès *ESR*); i quan prové de l'espín nuclear, la tècnica s'anomena ressonància magnètica nuclear, *RMN* (en anglès *NMR*). Dintre de grup de la *REE*, es subdivideix en ressonància paramagnètica, ferromagnètica, ferrimagnètica i antiferromagnètica, quan els materials són paramagnètics, ferromagnètics, ferrimagnètics i antiferromagnètics, en les condicions de mesura.

Quan tenim un sistema magnètic clàssic, la tècnica REE es basa en el teorema de Larmor (també anomenat efecte giromagnètic), que relaciona el moment angular mecànic \vec{L} amb la magnetització \vec{M} de la mostra magnètica quan està sotmesa a un camp magnètic aplicat \vec{H} . Aquesta relació ve donada pel factor giromagnètic γ , on $\vec{M} = \gamma \vec{L}$.

En el cas que la mostra magnètica estigui descrita des del punt de vista quàntic, com l'espín nuclear d'un àtom, els pics d'absorció o emissió de l'espectre de *RMN*, reflecteixen la separació entre els nivells energètics quàntics definits per l'espín nuclear, quan està sotmesa a un camp magnètic aplicat.

El rang de freqüències de les ones electromagnètiques, necessàries per poder observar la ressonàncies magnètiques, van dels megahertz (MHz) fins als terahertz (THz). La *RMN* ressona aproximadament dins de la banda de radiofreqüència, entre 10 MHz i 300 MHz aproximadament; i la *REE* ressona en la banda de microones i en la banda dels terahertz, entre 300 MHz i 10 THz. Aquest ventall de freqüències respon a que la partícula que ressona és un nucli atòmic o un electró, i respon a la magnitud del camp magnètic a que està sotmesa la partícula. Un ventall de camps magnètics entre 0.1 T i 100 T, aproximadament.

L'estudi d'un material magnètic a través de la ressonància magnètica permet, per exemple, la distinció dels àtoms que formen un compost químic (*RMN*), l'anisotropia magnètica d'un material ferromagnètic i/o ferrimagnètic, la interacció d'intercanvi entre espins en un ferromagnet, ferrimagnet i/o antiferromagnet a través de les ones d'espín, com es propaguen les ones electromagnètiques en el material, etc. Tot això, no només permet l'observació de fenòmens físics associats al moment magnètic o l'espín, sinó crear aplicacions per a la diagnòsi en medicina per *RMN*, el disseny de dispositius electrònics útils per a finalitats tecnològiques en el camp de l'electrònica de microones i telecomunicacions; com oscil·ladors, desfasadors, circuladors i atenuadors, entre altres [15–18].

1.1.1 Condició per a la Ressonància Magnètica

Gràcies al teorema de Larmor, s'entén que la precessió de la magnetització d'un cos està lligat al moment cinètic \vec{L} d'aquest. Aleshores, si es planteja l'equació de moviment per al moment cinètic per a un cos sotmès a un moment de forces extern [17, 19], generat a partir de l'aplicació d'un camp magnètic estàtic \vec{H} sobre la magnetització \vec{M} d'aquest cos,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = (\vec{M} \times \vec{H}), \quad (1.1)$$

podem deduir de l'equació de moviment per a la magnetització d'aquest cos, aplicant el teorema de Larmor, $\vec{M} = \gamma \vec{L}$, en l'equació 1.1 obtenint,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}), \quad (1.2)$$

on $\gamma = \pm ge/2mc$, g és el factor de Landé de l'electró, e és la càrrega elèctrica de l'electró i el signe \pm , afegit a l'equació (1.2), indica que el cos que precessiona té càrrega elèctrica

positiva o negativa. A la pràctica, quan es tracta de ressonància magnètica d'espín, no es té en compte el signe menys de l'electró (partícula que intervé en la precessió de l'espín) es fa servir el seu valor absolut. Així mateix, aquest camp magnètic estàtic \vec{H} , fixa la freqüència de precessió de Larmor de la magnetització \vec{M} .

Per poder determinar aquesta freqüència, s'aplica un camp magnètic altern \vec{h} , en direcció perpendicular al camp magnètic estàtic, de freqüència angular ω i amplitud molt petita comparada amb el valor de \vec{H} ; considerant alhora la conseqüent generació d'una magnetització alterna, \vec{m} , i petita en comparació amb \vec{M} . Suposem que \vec{h} i \vec{m} presenten la dependència temporal de la forma $\propto \exp(j\omega t)$. Per simplicitat, \vec{M} i \vec{H} els suposarem paral·lels a la direcció z, mentre que \vec{m} i \vec{h} tindran les components m_x, m_y, h_x, h_y , referits a un sistema de coordenades cartesià. Llavors, la magnetització i el camp magnètic totals són inserits en l'equació 1.1:

$$\frac{d(\vec{m} + \vec{M})}{dt} = \gamma((\vec{m} + \vec{M}) \times (\vec{h} + \vec{H})), \quad (1.3)$$

desenvolupant l'equació 1.3, aplicant les aproximacions les aproximacions $\vec{h} \ll \vec{H}$ i $\vec{m} \ll \vec{M}$, obtenim el sistema d'equacions a resoldre per a cada component de la magnetització \vec{m} , en coordenades cartesianes,

$$j\omega m_x = \gamma(Hm_y - M_s h_y), \quad (1.4)$$

$$j\omega m_y = -\gamma(Hm_x - M_s h_x), \quad (1.5)$$

on M_s és la magnetització de saturació. Operant les equacions 1.4 i 1.5, en resulten les següents expressions de les components de la magnetització alterna:

$$m_x = \frac{-j\gamma\omega M_s h_y + \gamma^2 M_s H h_x}{-\omega^2 + \gamma^2 H^2}, \quad (1.6)$$

$$m_y = \frac{j\gamma\omega M_s h_x + \gamma^2 M_s H h_y}{-\omega^2 + \gamma^2 H^2}. \quad (1.7)$$

D'aquí obtenim la condició de ressonància $\omega = \gamma H$, que és la freqüència angular de precessió de Larmor de la magnetització \vec{M} . De les equacions 1.6 i 1.7, podem extreure l'expressió de les components del tensor susceptibilitat magnètica $\vec{m} = \bar{\chi} \vec{h}$,

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\gamma^2 M_s H}{-\omega^2 + \gamma^2 H^2}, \quad (1.8)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = -\frac{j\gamma\omega M_s}{-\omega^2 + \gamma^2 H^2}. \quad (1.9)$$

L'energia absorbida pel material magnètic quan ressona, es pot dissipar a través de l'interacció espín-òrbita, de la interacció dels espins del material magnètic amb els espins de les impureses contingudes en ell, introduïdes en el seu procés de fabricació; o de la interacció amb els seus electrons lliures. Aquestes interaccions de caire dissipatiu, afegixen un nou moment de forces magnètiques en l'equació de moviment de la magnetització. Aquests termes van ésser formulats i introduïts fenomenològicament per Bloembergen-Bloch (BB), Landau-Lifschitz (LL) i Landau-Lifschitz-Gilbert (LLG) [17, 19, 20]. El més utilitzat en ressonància ferromagnètica és el LLG, perquè incorpora totes les fenomenologies associades a unes pèrdues que afecten en major o menor grau a l'amplitud de precessió de la magnetització [20]. Llavors, la nova equació de moviment de la magnetització total, havent escollit el terme LLG, en resulta:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) - \frac{\alpha}{M} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}. \quad (1.10)$$

En general, aquest segon terme és el responsable de que el pic d'absorció tingui un ample de banda ΔH , en unitats de camp magnètic, o $\Delta\omega$, en unitats de freqüència angular. A la figura 1.1, es representa gràficament tots els moments de força exercits sobre la magnetització, en una configuració de ressonància magnètica; incloent el moment de forces originat per les pèrdues. La conseqüència és la reducció progressiva de l'amplitud de precessió fins fer-la desaparèixer.

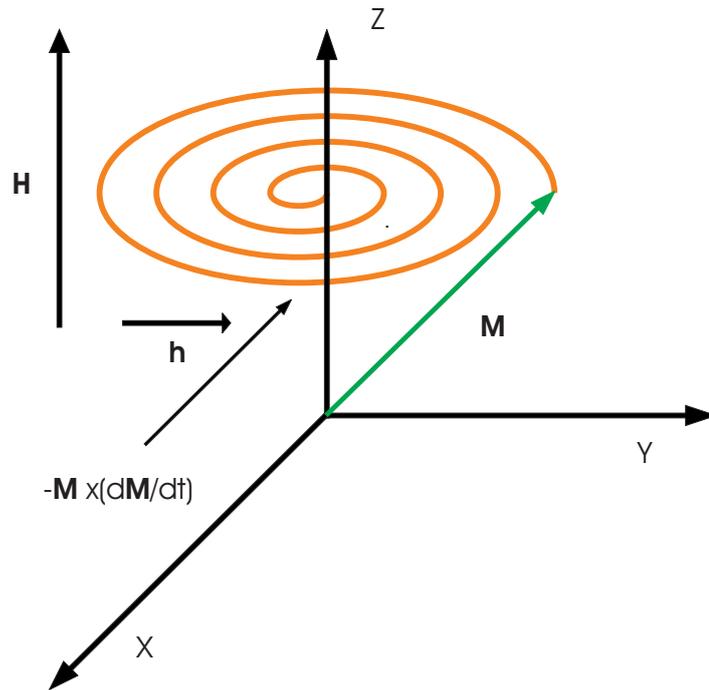


Figura 1.1: Esquema del moviment de precessió de la magnetització \vec{M} d'un material magnètic quan està sotmès al camp magnètic estàtic \vec{H} , tots dos en la direcció z; al camp magnètic altern \vec{h} perpendicular a tots dos i el moment de forces magnètiques derivades de les pèrdues proporcionals a $\vec{M} \times d\vec{M}/dt$.

Per tant, desenvolupant l'equació (1.10) obtenim les noves components complexes del tensor susceptibilitat magnètica:

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\gamma M_s (\gamma H + j\alpha\omega)}{-\omega^2 + (\gamma H)^2 + 2j\alpha\omega\gamma H}, \quad (1.11)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = -\frac{j\gamma\omega M_s}{-\omega^2 + (\gamma H)^2 + 2j\alpha\omega\gamma H}, \quad (1.12)$$

els valors d' α acostumen a ésser molt petits, per tant ens quedarem en el seu primer ordre.

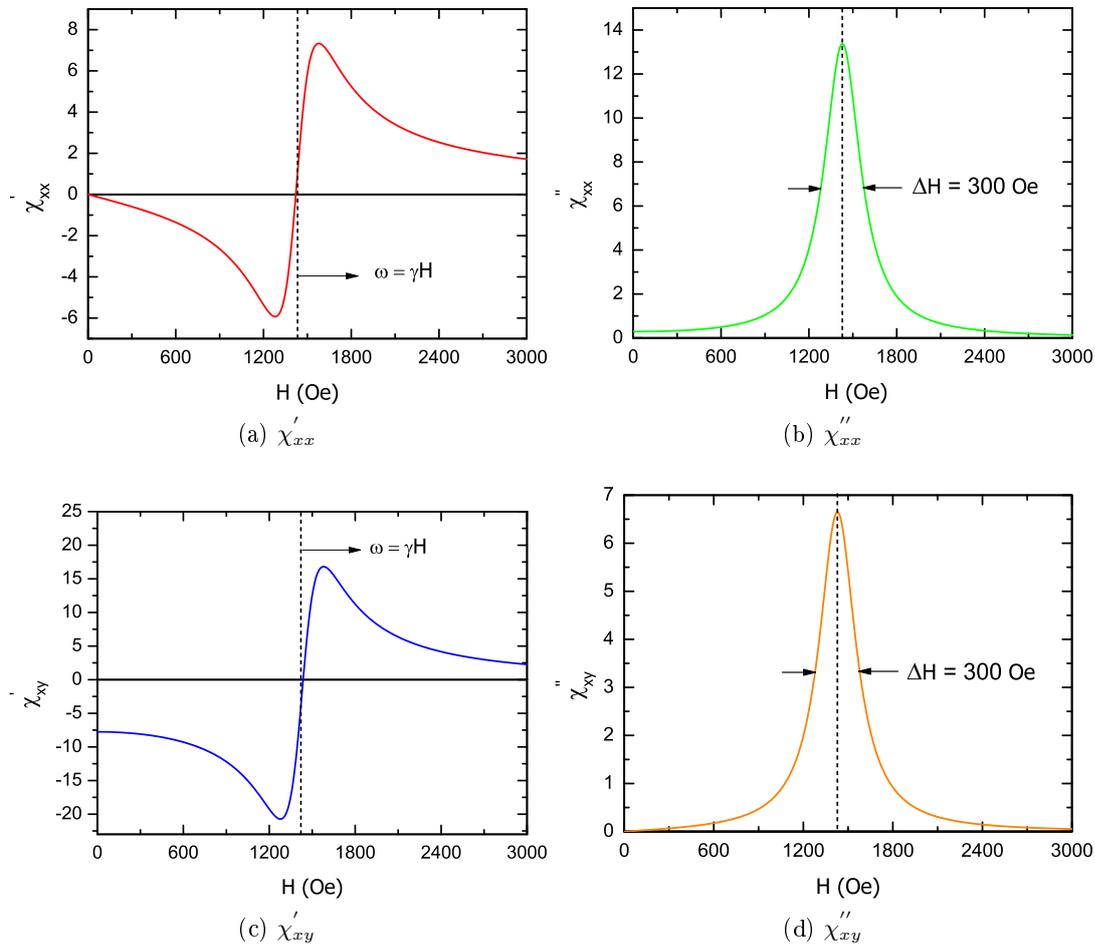


Figura 1.2: Representació de les components real χ' i imaginària χ'' del tensor susceptibilitat, en funció del camp magnètic aplicat.

A la figura 1.2 es mostren les parts real i imaginària de les components del tensor susceptibilitat en funció del camp magnètic estàtic, per a una freqüència donada de 4000 MHz, un camp magnètic de saturació $4\pi M_s = 4000$ Oe i un ample de banda de $\Delta H = 300$ Oe, aquest últim essent un valor típic de materials com les ferretes o el $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Aquest ample de banda es defineix com $\Delta H = \alpha\omega/\gamma$, a partir de les equacions 1.11 i 1.12.

1.1.2 Camps magnètics interns en ressonància ferromagnètica

Quan es procedeix a realitzar l'estudi de la ressonància magnètica de materials ferromagnètics o ferrimagnètics, s'ha de considerar la inclusió dels camps desmagnetitzants i els camps magnètics derivats de les seves anisotropies magnètiques. Aquests dos últims camps magnètics són els que poden afectar la condició de ressonància segons sigui la forma de la mostra magnètica i la seva orientació relativa al camp magnètic estàtic apli-

cat, la disposició dels eixos cristal·logràfics o la tensió a la que està sotmesa el cristall del material. Aquests són els termes causants de l'anisotropia magnètica d'aquests materials. Els camps desmagnetitzants provenen de la suma dels camps magnètics dipolars dins de la mostra magnètica, donada una forma definida en el seu procés de fabricació i de com estiguin orientats i distribuïts els moments magnètics constituents del material magnètic. Per simplicitat, considerarem uniforme la seva distribució. L'expressió que relaciona el camp desmagnetitzant amb la magnetització de la mostra magnètica, ve definida pel tensor factor desmagnetitzant \bar{D} , $\vec{H}_D = \bar{D}\vec{M}$. Segons quina sigui la geometria i els eixos de coordenades, els valors de les components del tensor \bar{D} poden variar [17, 19]. Considerarem el tensor \bar{D} diagonal en un sistema de coordenades cartesià, en que els seus elements pertanyents a la diagonal són: (D_x, D_y, D_z) . Les expressions de les components del tensor susceptibilitat, en aquest cas incloent pèrdues, resulten de la forma:

$$\chi_{xx} = \frac{\gamma M_s (\gamma(H + (D_x - D_z)H_M) + j\alpha\omega)}{-\omega^2 + (\gamma^2(H + (D_x - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma})(H + (D_y - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma}))}, \quad (1.13)$$

$$\chi_{yy} = \frac{\gamma M_s (\gamma(H + (D_y - D_z)H_M) + j\alpha\omega)}{-\omega^2 + (\gamma^2(H + (D_x - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma})(H + (D_y - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma}))}, \quad (1.14)$$

$$\chi_{xy} = -\chi_{yx} = -\frac{j\gamma\omega M_s}{-\omega^2 + (\gamma^2(H + (D_x - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma})(H + (D_y - D_z)H_M + j\frac{\alpha\omega}{\gamma}))}, \quad (1.15)$$

on $H_M = 4\pi M_s$, és el camp magnètic de saturació de la mostra magnètica. Aleshores, la condició de ressonància en aquesta situació segueix la següent equació,

$\omega^2 = \gamma^2(H + (D_x - D_z)H_M)(H + (D_y - D_z)H_M)$. S'anomena camp magnètic estàtic intern H_i , al camp magnètic que inclou tots els camps magnètics estàtics que sent la magnetització del material magnètic, en aquest cas concret: $\vec{H}_i = \vec{H}_0 - 4\pi\bar{D}\vec{M}$ on \vec{H}_0 correspon al camp magnètic estàtic aplicat i el segon terme correspon al camp desmagnetitzant.

Finalment queda tractar el fet que la mostra magnètica senti els camps magnètics anisòtrops, posarem per cas que siguin d'origen cristal·logràfic [17, 19]. La forma més general d'obtenir la condició de ressonància és a partir de la densitat d'energia magnètica total: cristal·logràfica, desmagnetitzant i Zeemann. Smit i Beljers [21], van obtenir la relació entre la freqüència de ressonància i les derivades parcials segones d'aquesta densitat d'energia, respecte l'angle (o angles); donada una configuració espacial de la magnetització, dels eixos de simetria del cristall i del camp magnètic estàtic extern.

Per il·lustrar-ho, resoldrem el cas d'una capa fina monocristal·lina de granat d'itri-ferro, $Y_3Fe_5O_{12}$. Aquest material ferrimagnètic posseeix simetria cristal·lina cúbica i un segon eix uniaxial d'anisotropia magnètica contingut en la capa; el material va ésser crescut en la direcció cristal·logràfica $[111]$ [22]. Es defineixen els eixos de coordenades segons la figura 1.3.

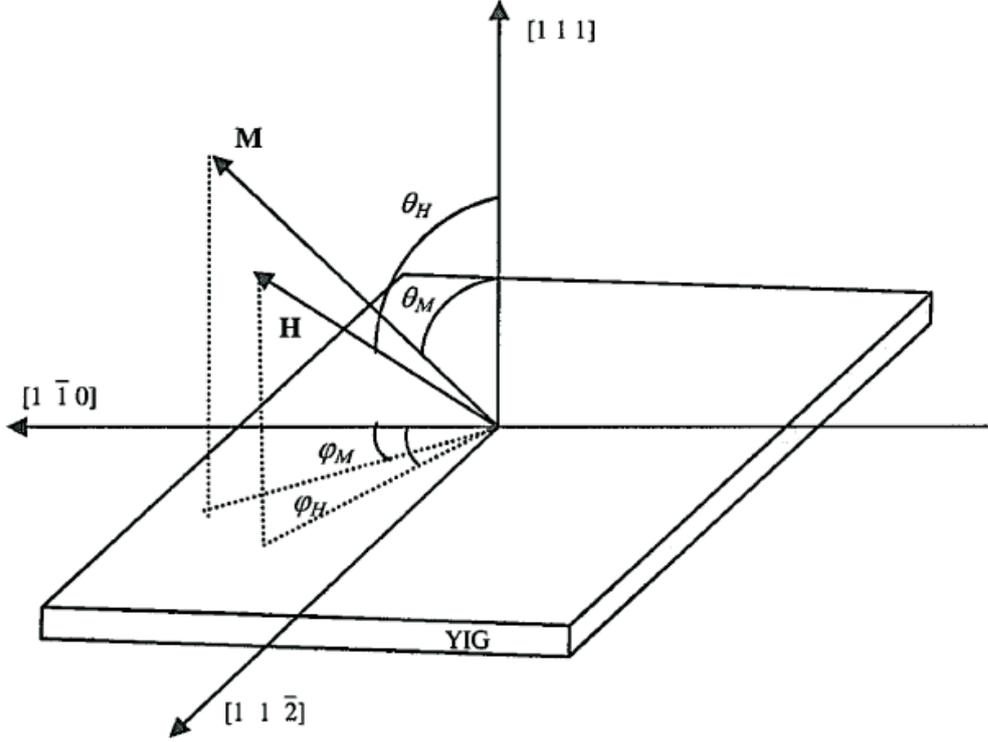


Figura 1.3: Representació dels eixos de coordenades, on la direcció $[111]$ correspon amb la z i les direccions $[1\bar{1}0]$ i $[11\bar{2}]$ corresponen amb x i y respectivament [22].

La seva densitat d'energia magnètica inclou l'energia Zeeman F_{Ze} , desmagnetitzant F_{des} , uniaxial F_u i magnetocristal·lina cúbica F_{cris} , que alhora estan expressades en termes dels angles polars i azimutals esfèrics $\theta_M, \varphi_M, \theta_H, \varphi_H$, de la magnetització de saturació M_s , del camp magnètic estàtic aplicat H i de les constants d'anisotropia K_u , K_1 i K_2 . En el cas del $Y_3Fe_5O_{12}$ la constant de segon ordre K_2 es petita a temperatura ambient i es menysprea en aquest exemple. Per tant,

$$F_{Ze} = -HM_s \cos \theta_M \cos \theta_H - HM_s \sin \theta_M \sin \theta_H \cos(\varphi_H - \varphi_M), \quad (1.16)$$

$$F_u + F_{des} = K_u \sin^2 \theta_M - 2\pi M_s^2 \sin^2 \theta_M, \quad (1.17)$$

$$F_{cris} = K_1 \left(\frac{1}{3} \cos^4 \theta_M + \frac{1}{4} \sin^4 \theta_M - \frac{\sqrt{2}}{3} \sin 3\varphi_M \sin^3 \theta_M \cos \theta_M \right), \quad (1.18)$$

$$F_{tot} = F_{Ze} + F_u + F_{des} + F_{cris}. \quad (1.19)$$

A partir de la fórmula obtinguda per Smit i Beljers,

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \theta_M} \left(\frac{\partial^2 F_{tot}}{\partial \theta_M^2} \frac{\partial^2 F_{tot}}{\partial \varphi_M^2} - \left(\frac{\partial^2 F_{tot}}{\partial \theta_M \partial \varphi_M} \right)^2 \right), \quad (1.20)$$

podem esbrinar quina seria la condició de ressonància quan M_s i H apunten en la direcció z,

$$\omega = \gamma \left(H + 2 \frac{K_u - 2\pi M_s^2}{M_s} - \frac{4 K_1}{3 M_s} \right), \quad (1.21)$$

o quan apunten en una direcció continguda en el pla de la capa,

$$\omega^2 = \gamma^2 H \left(H - 2 \frac{K_u - 2\pi M_s^2}{M_s} - \frac{K_1}{M_s} \right). \quad (1.22)$$

En conseqüència, el coneixement de l'expressió de la condició de ressonància magnètica, en aquests casos, permet estimar els valors de les constants d'anisotropia magnètica del material magnètic i el seu factor giromagnètic γ .

1.1.3 Modes Magnetoestàtics

Quan els moments magnètics d'un material magnètic precessionen sota la condició de ressonància magnètica, descrita anteriorment, essent els camps magnètics \vec{H} estàtic i \vec{h} altern uniformes i perpendiculars entre ells, la precessió de tots els moments magnètics és uniforme en tot el material magnètic. En el cas que tinguem una mostra magnètica, on els camps dipolars interns de la mostra i/o el camp magnètic \vec{h} altern no sigui uniforme en tota la mostra magnètica, s'exciten els anomenats modes magnetoestàtics. El seu formalisme va ésser introduït per Walker [23], basant-se en l'aproximació magnetoestàtica de la propagació de les ones electromagnètiques, sense considerar cap font de radiació electromagnètica i en la condició de ressonància, menyspreant les pèrdues magnètiques. Llavors, les equacions de les quals partia són les següents,

$$\vec{\nabla} \times \vec{h} = 0, \quad (1.23)$$

$$\vec{\nabla} (\vec{h} + 4\pi \vec{m}) = 0, \quad (1.24)$$

$$\vec{m} = \bar{\chi} \vec{h}, \quad (1.25)$$

l'equació 1.23 ens fa entendre implícitament que el camp magnètic de la ona electromagnètica prové d'un potencial escalar magnètic $\vec{h} = -\vec{\nabla} \phi$. Substituint aquesta condició en l'equació 1.24, obtenim l'equació diferencial per al potencial escalar magnètic ϕ a resoldre en dues regions de l'espai:

dintre de la mostra magnètica,

$$(1 + 4\pi\kappa)\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}\right) + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0, \quad (1.26)$$

fora d'ella,

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0, \quad (1.27)$$

on $\kappa = \chi_{xx}$ és la component diagonal del tensor susceptibilitat, descrita en l'equació 1.11. Després de trobar les solucions a les equacions 1.26 i 1.27, segons sigui la simetria de la mostra magnètica, s'apliquen les condicions de continuïtat per a la inducció magnètica alterna \vec{b} , essent $\vec{b} = \vec{h} + 4\pi\vec{m}$, i per al potencial escalar magnètic ϕ , a la superfície de separació entre els dos medis; considerant a més, que el potencial $\phi \rightarrow 0$ quan $|\vec{r}| \rightarrow \infty$. Walker, en el seu treball, va resoldre les equacions 1.26 i 1.27 per les simetries esfèrica i el·lipsoidal, obtenint la condició per l'aparició d'aquests modes magnetoestàtics, també anomenats modes de Walker. Aquests modes va ésser trobats experimentalment per White i Solt [24], en esferes de $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ i MnFe_2O_4 , quan van ésser situades en diferents posicions dins d'una cavitat ressonant volúmica rectangular de microones.

Com a exemple de càlcul, es descriurà l'obtenció del potencial escalar magnètic dels modes magnetoestàtics, en una mostra amb simetria cilíndrica. Es parteix de la resolució de les equacions 1.26 i 1.27 expressades en coordenades cilíndriques, la mostra cilíndrica té un radi R i un gruix d , com es mostra en la figura 1.4.

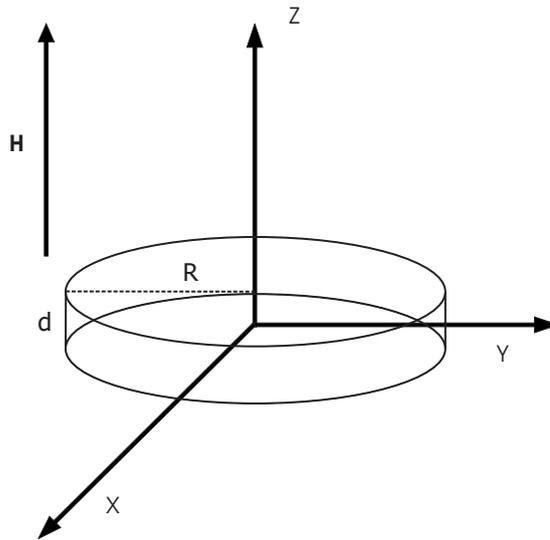


Figura 1.4: Eixos de coordenades centrades en el centre del cilindre de radi R i gruix d , on es destaca la direcció del camp magnètic estàtic aplicat \vec{H} .

Dins de la mostra magnètica,

$$(1 + 4\pi\kappa)\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial\theta^2}\right) + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0, \quad (1.28)$$

i fora d'ella,

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0. \quad (1.29)$$

Les solucions de les equacions 1.28 i 1.29 a tot l'espai, es divideixen en tres regions, com les descrites en el treball de Damon i Van der Waart [25]:

dins de la mostra,

$$\phi^i = A_1 J_n(k_r^i r) \exp(jn\theta) (A \exp(j\eta k_r^i z) + B \exp(-j\eta k_r^i z)), \quad (1.30)$$

fora de la mostra, per $z \geq \frac{d}{2}$,

$$\phi^e = A_2 J_n(k_r^e r) \exp(jn\theta) \exp(-k_r^e (z - \frac{d}{2})), \quad (1.31)$$

fora de la mostra, per $z \leq \frac{d}{2}$,

$$\phi^e = B_2 J_n(k_r^e r) \exp(jn\theta) \exp(k_r^e (z + \frac{d}{2})), \quad (1.32)$$

on A , B , A_1 , B_1 , A_2 , B_2 , són constants a determinar, J_n són les funcions de Bessel de primera espècie d'ordre n , k_r^i i k_r^e són els nombres d'ona, associats a la component radial, dins i fora del material magnètic. $\eta = j(1 + \kappa)^{\frac{1}{2}}$ i j és la unitat imaginària. Apliquem les condicions de continuïtat per a la inducció magnètica alterna \vec{b} i els potencials magnètics ϕ a $z = \pm \frac{d}{2}$, per obtenir l'equació de dispersió dels modes magnetoestàtics [26],

$$\eta \tan[\frac{1}{2}\eta k_r d - \frac{1}{2}(m-1)] = 1, \quad (1.33)$$

on m és un nombre sencer positiu, del qual si és senar, implica que $A = B$, i si és parell $A = -B$. Aleshores, segons sigui la paritat de m , obtindrem com a terme dependent en la variable z de la solució del potencial ϕ o una funció $\cos(\eta k_r z)$, o una funció $\sin(\eta k_r z)$, respectivament. L'aplicació de les condicions de contorn comporten que $k_r^e = k_r^i$ i que la component z del nombre d'ones dintre la mostra magnètica té una dependència amb la constant m de la forma $k_z = \eta k_r + (m-1)\frac{\pi}{d}$, on $m = 1$ és el valor més baix que pot assolir. A partir de l'equació 1.33, fent els límits quan $k_r \rightarrow \infty$ i $k_r \rightarrow 0$, podem saber el rang de camps magnètics estàtics interns H_i teòrics on poden aparèixer els modes

magnetoestàtics, per a una ω fixada: per $k_r \rightarrow \infty$, $\frac{\omega}{\gamma} = \sqrt{H_i(H_i + 4\pi M_s)}$ que correspon al valor més petit de H_i ; i per $k_r \rightarrow 0$, $\frac{\omega}{\gamma} = H_i$, que correspon al valor més gran de H_i . Manca resoldre el fet de saber quins són els valors que pot prendre k_r . Per això podem tenir en compte que la magnetització alterna a la vora del cilindre ($r = R$) pot estar o no, ancorada [27]. La condició d'ancoratge és la següent:

$$m_r(r = R) = 0, \quad (1.34)$$

$$m_\theta(r = R) = 0, \quad (1.35)$$

en el cas de que no ho estigui, la seva derivada en la direcció normal a la superfície s'anul·la:

$$\left. \frac{\partial m_r}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad (1.36)$$

$$\left. \frac{\partial m_\theta}{\partial r} \right|_{r=R} = 0. \quad (1.37)$$

Apliquem aquestes condicions a les components de la magnetització alterna radials i azimuthals:

$$m_r(r = R) = \kappa J'_n(k_r R) + \frac{n\nu}{R} J_n(k_r R) = 0, \quad (1.38)$$

$$m_\theta(r = R) = j\nu J'_n(k_r R) + \frac{jn\kappa}{R} J_n(k_r R) = 0, \quad (1.39)$$

pel cas que hi hagi ancoratge, mentre que pel cas no ancorat

$$\left. \frac{\partial m_r}{\partial r} \right|_{r=R} = \left. \frac{\partial \left(\kappa J'_n(k_r r) + \frac{n\nu}{r} J_n(k_r r) \right)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad (1.40)$$

$$\left. \frac{\partial m_\theta}{\partial r} \right|_{r=R} = \left. \frac{\partial \left(j\nu J'_n(k_r r) + \frac{jn\kappa}{r} J_n(k_r r) \right)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad (1.41)$$

on s'han simplificat les dependències en les variables θ i z de les components de la magnetització alterna en les equacions 1.38, 1.39, 1.40 i 1.41.

Resolent les equacions aplicant les propietats de les funcions de Bessel de primera espècie, obtenim:

pel cas ancorat,

$$J_{n-1}(k_r R) = 0; \quad (1.42)$$

pel cas no ancorat,

$$J'_{n-1}(k_r R) = 0. \quad (1.43)$$

A partir d'aquí, podem etiquetar cada sèrie de modes magnetoestàtics com a (n, N) on n està associat a l'ordre de la funció de Bessel de primera espècie i N l'ordre dels zeros associats a aquesta. Els mateixos autors van tractar l'efecte que tenia sobre l'equació de dispersió dels modes magnetoestàtics el fet que el camp desmagnetitzant tingués una dependència espacial amb la coordenada r , però van ésser Ikuzawa i Yukawa els qui van aprofundir més en la descripció matemàtica del problema [26, 28]. En els seus treballs, van predir i mesurar experimentalment dos tipus de modes magnetoestàtics per a aquesta simetria, els anomenats modes magnetoestàtics volúmics i superficials. Els modes magnetoestàtics superficials estarien confinats dins d'un anell de radi, seguint la notació dels autors, ξ_1 i ξ_2 , i pel cas dels volúmics, de 0 fins a una ξ_1 ; totes dues constants més petites que el radi del disc R . A més, Yukawa va estudiar els efectes de les distàncies relatives a una mostra magnètica d'una capa metàl·lica, observant teòricament i experimentalment que les equacions de dispersió dels modes magnetoestàtics i els camps magnètics estàtics aplicats als quals ressonen, canvien segons la distància a una o a les dues bases de la mostra magnètica cilíndrica [29].

En l'actualitat se'n distingeixen tres tipus de modes magnetoestàtics o ones d'espín magnetoestàtiques per a una mostra magnètica: ones d'espín magnetoestàtiques volúmiques progressives (en anglès *magnetostatic spin forward volume waves*, *MSFVW*), ones d'espín magnetoestàtiques volúmiques regressives (en anglès *magnetostatic spin backward volume waves*, *MSBVW*), ones d'espín magnetoestàtiques superficials (en anglès *magnetostatic spin surface waves*, *MSSW*).

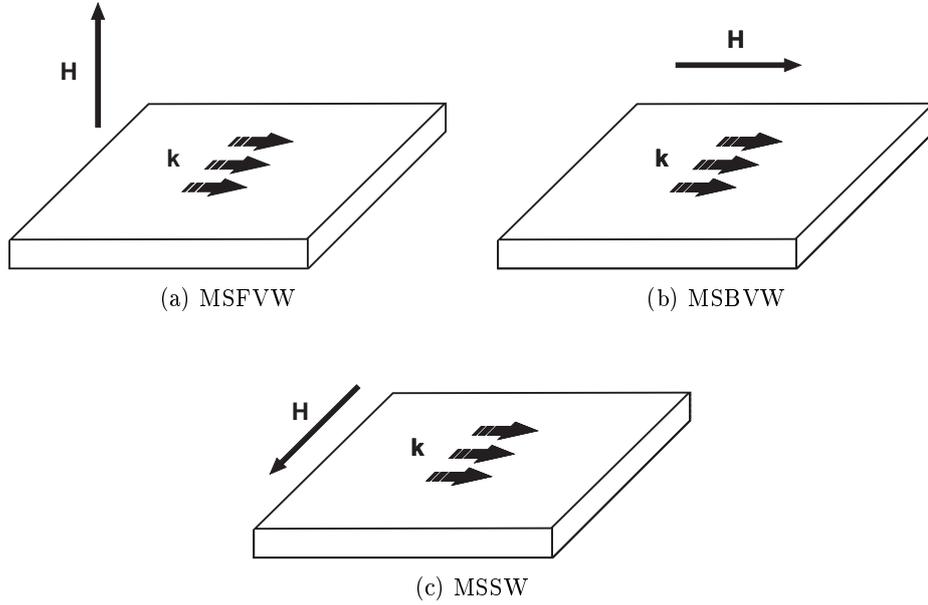


Figura 1.5: Disposició orientacional dels camps magnètics respecte les direccions de propagació dels tres tipus de modes magnetoestàtics, representats en una mostra rectangular.

En el cas de les ones superficials i volúmiques progressives, figures 1.5 (a) i 1.5 (c), el camp magnètic estàtic aplicat \vec{H} és perpendicular a la direcció de propagació de les ones magnetoestàtiques \vec{k} . En canvi, en el cas de les ones volúmiques regressives, figura 1.5 (b), \vec{H} i \vec{k} són paral·lels; entenent que les tres classes d'ones magnetoestàtiques es propaguen dins del pla de la mostra magnètica. Habitualment, en el cas de les ones progressives, \vec{H} apunta perpendicularment al pla de la mostra, i en el cas de les ones superficials, \vec{H} és perpendicular però està contingut en el pla de la mostra. Fixada una freqüència angular ω , sabem que els modes magnetoestàtics volúmics progressius apareixen dins del rang de camps magnètics estàtics interns $H_i \leq \frac{\omega}{\gamma} \leq \sqrt{H_i(H_i + 4\pi M_s)}$. El mateix rang és vàlid per als modes magnetoestàtics regressius, llevat que el límit inferior d'aquest interval de camps magnètics interns correspon a $k_r \rightarrow 0$ i el superior correspon a $k_r \rightarrow \infty$. Per als modes magnetoestàtics volúmics progressius, aquests límits són els oposats, per al mateix interval de camps magnètics estàtics interns. Finalment, els superficials estan definits dins l'interval $H_i \leq \frac{\omega}{\gamma} \leq H_i + 2\pi M_s$ [30]. Tots aquests estudis es van realitzar també, en sistemes de multicapes magnètiques amb separadors dielèctrics o conductors no magnètics; el nombre, el gruix i la disposició espacial de les capes, són paràmetres que intervenen en el solapament dels potencials magnètics escalars de cada capa magnètica. Aquest solapament condiciona l'expressió de l'equació de dispersió dels modes magnetoestàtics resultant en aquests tipus de sistemes [31–35].

1.1.4 Ones d'espín i altres fenòmens associats a la ressonància ferromagnètica

Considerem el cas d'un ferromagnet on tots els seus espins atòmics estan orientats gràcies al l'energia d'intercanvi J que defineix la interacció ferromagnètica, en la direcció $+z$ d'un sistema de coordenades cartesià. Si aquest sistema d'espins es pertorba, per aplicació d'un camp magnètic extern o efectes tèrmics, provocant la orientació d'un dels espins en la direcció $-z$, aquesta reorientació és absorbida mitjançant la formació d'ones que es propaguen a través de tots els espins atòmics constituents del material. S'entén com un mecanisme semblant a una sèrie de molles acoblades que són pertorbades per un extrem; on la interacció entre els espins atòmics actua com a constant recuperadora [17]. En la situació en que una mostra ferromagnètica tingui una de les dimensions de l'ordre del seu paràmetre de xarxa cristal·lina a , podem excitar aquestes ones d'espín en una configuració de ressonància ferromagnètica. Plantejant l'equació de moviment de la magnetització amb les mateixes condicions que en l'equació 1.2, i considerant un segon terme provinent del moment de forces exercit per la interacció d'intercanvi i menyspreant les pèrdues magnètiques del material ferromagnètic, tenim que:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma((\vec{M} \times \vec{H}) + H_{\text{EX}}a^2 \frac{\vec{M} \times \nabla^2 \vec{M}}{M_s}), \quad (1.44)$$

on $H_{\text{EX}} = \frac{J}{\gamma\hbar}$ és l'anomenat camp magnètic d'intercanvi i M_s és la magnetització de saturació de la mostra ferromagnètica. Suposem que la dependència espacial i temporal de la magnetització alterna, generada per les ones d'espín, són de la forma $\vec{m} \propto \exp[j(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$; per tant, substituint en l'equació 1.44, la condició de ressonància per a les ones d'espín queda de la forma [17],

$$\omega = \gamma(H + H_{\text{EX}}a^2k^2), \quad (1.45)$$

sempre que la magnetització i el camp magnètic estàtic estiguin orientats en la direcció z , i on a és el paràmetre de xarxa cristal·lina. Quan imposem les condicions de contorn per a les ones d'espín estacionàries, en una capa de gruix d , amb un perfil sinusoidal en l'espai, tenim que $k = \frac{n\pi}{d}$, llavors l'equació 1.45 queda com $\omega = \gamma(H + H_{\text{EX}}a^2(\frac{n\pi}{d})^2)$. Quan $k=0$, recuperem la condició de ressonància per a la precessió uniforme dels espins (subsecció 1.1.1). Per valors de k tendint a 0, les ones d'espín segueixen la descripció dels modes magnetoestàtics (subsecció 1.1.3).

Un altre fenomen associat a la ressonància ferromagnètica és l'efecte de l'amplitud del camp magnètic altern (o potència) sobre la precessió del moment magnètic, també anomenat efectes no-lineals. Si l'amplitud supera l'anomenat valor llindar o crític, la precessió de la magnetització es comença a tornar inestable, gràcies a que aquest

excés de potència pot afavorir la creació de ones d'espín o solitons (quasi-partícules que provenen de la quantització de l'amplitud de precessió) que interfereixen en la condició de ressonància. Aquest excés pot crear inestabilitats i canvis en l'amplitud de la precessió de la magnetització; alterant, en conseqüència, la condició de ressonància magnètica, la susceptibilitat magnètica i el pic d'absorció [36–42].

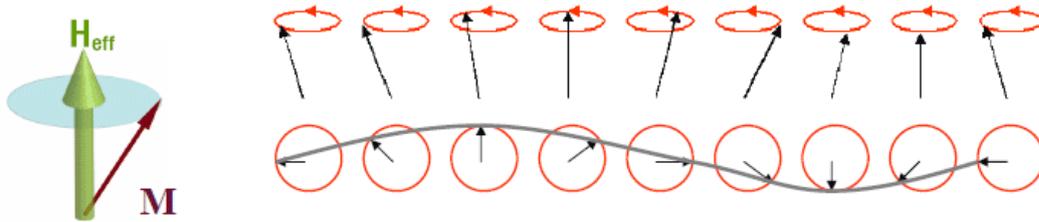


Figura 1.6: Representació de les ones d'espín, on H_{eff} és el camp magnètic efectiu aplicat sobre la mostra magnètica, consistent en la suma del camp magnètic aplicat, l'anisòtrop i el desmagnetitzant.

1.2 Enginyeria de Microones

1.2.1 Introducció

Les microones són la banda de l'espectre electromagnètic compresa entre 300 MHz i 300 GHz, amb les seves corresponents longituds d'ona entre 1 m i 1 mm (les ones d'aquesta longitud s'anomenen ones mil·limètriques). Degut a aquestes longituds d'ona poden ser tan curtes, la teoria de circuits estàndard deixa d'ésser vàlida i els components de circuits concentrats com inductàncies, resistències i condensadors, es consideren distribuïts.

Des de principis del segle XX, es va anar formalitzant teories electromagnètiques per resoldre aquest problema, donant com a resultat l'anàlisi de xarxes de microones. Al mateix temps, es van anar dissenyant components, com les línies de transmissió. Aquests components permeten guiar la senyal de microones d'un punt a un altre del circuit de microones, del qual poden formar part generadors de senyal de microones, antenes, detectors; dispositius i components constituents d'una de les fites tecnològiques més importants en l'enginyeria de microones i impulsada en la segona guerra mundial, el radar.

Després de la segona guerra mundial, es va mantenir aquest impuls dissenyant altres dispositius, components i aparells com acobladors, analitzadors de xarxes, analitzadors d'espectres, connectors, per poder abastar el repte de millorar les comunicacions, iniciada pel radar; arribant avui en dia, a la tecnologia de dispositius com els telèfons mòbils o els routers Wi-Fi.

Gràcies a aquests dispositius, aparells i components de microones, també es poden dissenyar muntatges experimentals per estudiar quins efectes tenen els materials dielèctrics i magnètics sobre la propagació de les microones o observar, en aquests últims, els fenòmens físics associats a la ressonància magnètica [15, 16, 43].

1.2.2 Línies de transmissió

Aquestes línies de transmissió es poden entendre com una xarxa de dos ports, representat en l'esquema electrònic de la figura 1.7,

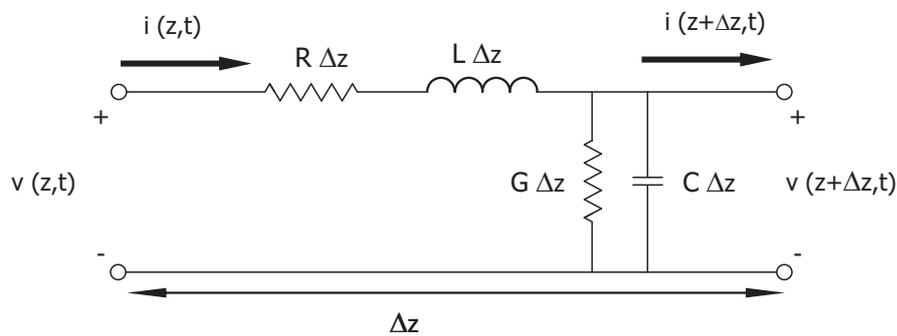


Figura 1.7: Esquema general d'un segment Δz d'una línia de transmissió, on se li associa una resistència R , una inductància L , conductància G i capacítància C per unitat de longitud [15, 16].

on cada element concentrat: resistència R , conductància G , inductància L , capacítància C , constituents de la línia estan definits per unitat de longitud. Alguns exemples de línies de transmissió són el cable coaxial, cable bifilar o dues plaques metàl·liques paral·leles; per als quals es poden calcular els valors de R , L , G , C a partir dels seus materials constituents i les seves geometries. Aquest paràmetres són útils per obtenir la seva impedància característiques Z_0 i el seu nombre d'ona γ [15, 16], que definiran la seva resposta electrònica. Quan aquesta línia de transmissió està connectada, per exemple al port dret (fig. 1.7), a una impedància de càrrega Z_L (element concentrat que té una impedància elèctrica, comportant-se com una resistència, un condensador, una inductància o una de les moltes combinacions possibles de tots tres), la impedància Z_{in} que es mesuraria a través del port lliure seguiria la següent expressió matemàtica [15, 16],

$$Z_{in} = Z_0 \frac{Z_L + Z_0 \tanh(\gamma l)}{Z_0 + Z_L \tanh(\gamma l)}, \quad (1.46)$$

on l és la longitud de la línia (Δz en la figura 1.7). D'aquí podem derivar un dels components passius més utilitzats a l'hora de mesurar les propietats físiques dels materials a la freqüència de microones, el ressonador de microones. Un ressonador, parlant en termes de teoria de circuits, consisteix en que la impedància Z o admitància Y total del

circuit ressonant, assoleixi el seu valor màxim a la seva freqüència de ressonància. El qual implica un màxim de voltatge o de corrent elèctrica, respectivament. A la figura 1.8, es mostren dos exemples esquematitzats de circuits RLC ressonants: en sèrie i en paral·lel,

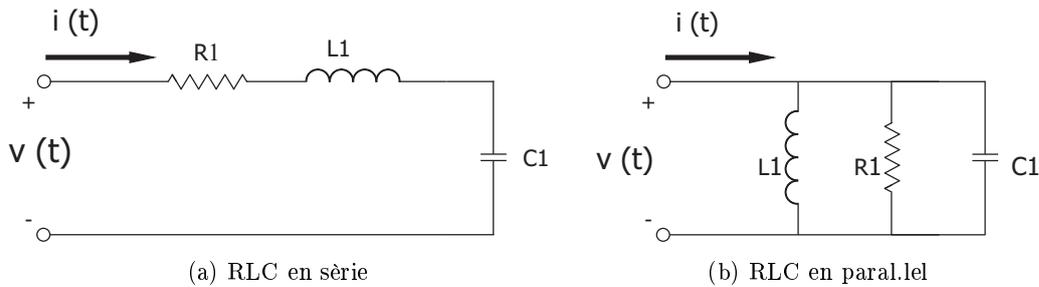


Figura 1.8: Esquemes de dos circuits RLC: ressonant (a) i antiresonant (b).

les expressions analítiques de la impedància i admitància per als circuits RLC en sèrie 1.8 (a) i en paral·lel 1.8 (b), en funció de la resistència R_1 , la inductància L_1 , la capacitat C_1 i la freqüència angular del senyal elèctric ω , són les següents: $Z = R_1 + j(L_1\omega - \frac{1}{C_1\omega})$ per al circuit RLC en sèrie i $Y = j(C_1\omega - \frac{1}{L_1\omega}) + \frac{1}{R_1}$ per al circuit RLC en paral·lel. On j és la unitat imaginària. Si ens fixem, quan $\omega^2 = \frac{1}{L_1C_1}$, els dos circuits minimitzen els valors de Z i Y respectivament, donant valors reals. A partir de Z es defineix el factor de qualitat d'un circuit electrònic $Q = \text{Im}Z/\text{Re}Z$ i que també es pot calcular a partir del pic de ressonància del circuit com $Q = \omega_r/\Delta\omega$, on ω_r és la freqüència angular de ressonància i $\Delta\omega$ és l'ample de banda a mitja alçada del pic de ressonància. El valor que assoleixi Q , indicarà la sensibilitat i les pèrdues d'aquest circuit electrònic; i com més gran sigui aquesta Q , més sensible i menys pèrdues tindrà. Es pot fer una interpretació semblant per als ressonadors basats en línies de transmissió. D'aquests se'n poden distingir tres classes: els anomenats ressonadors $\lambda/2$ curtcircuitats, $\lambda/4$ curtcircuitats i $\lambda/2$ en circuit obert. Basant-nos en l'equació 1.46, apliquem la definició de curtcircuit, $Z_L = 0$, quan la longitud de la línia de transmissió $l = \frac{\lambda}{4}$, on $\gamma = \alpha + j\beta$, $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$, i on α està relacionada amb les pèrdues en la línia de transmissió. El resultat s'expressa en la següent equació:

$$Z_{in} = Z_0 \tanh(\alpha l + j\beta l). \quad (1.47)$$

Si es procedeix a expandir l'impedància al voltant de $\beta l = \frac{\pi}{2}$, es poden obtenir les expressions analítiques equivalents a un circuit RLC en paral·lel [15, 16], essent $l = \frac{(2n+1)\lambda}{4}$ la condició que defineix les seves freqüències de ressonància, per aquest segment de línia de transmissió. De la mateixa manera, es procedeix amb els altres dos casos; llavors per als ressonadors de circuit obert i curtcircuitat $\lambda/2$, es comporten com circuits ressonants RLC en paral·lel i en sèrie respectivament; de les quals es poden estimar les

freqüències ressonants amb la condició $l = \frac{n\lambda}{2}$.

Continuant amb els tipus de línies de transmissió, les guies d'ones són línies de transmissió constituïdes per una barra metàl·lica en forma de prisma rectangular o tub cilíndric, buits en el seu interior. Els camps electromagnètics en el seu interior, nombres d'ona, i impedàncies estan descrits en la literatura [15, 16]. En base a aquestes guies d'ones, es dissenyen i es fabriquen els anomenats ressonadors volumítics o cavitats ressonants, on una de les cares lliures es curtcircuita i en l'altre s'insereixen els acobladors per poder alimentar el ressonador amb el senyal de microones. Aquests tipus de ressonadors tenen els majors factors de qualitat, permetent que el dispositiu de mesura sigui molt sensible, pagant a canvi la limitació a un reduït nombre de freqüències ressonants a les quals poder fer la mesura. El mateix es pot fer amb les guies d'ona dielèctriques que, al contrari que les guies d'ona metàl·liques, consisteixen en un cilindre o un prisma rectangular massís d'un material dielèctric amb una permitivitat dielèctrica ϵ_r molt alta comparada amb la de l'aire, que afavoreix les reflexions de les microones dins de la guia.

Les microones es propaguen a través d'aquestes línies de transmissió en base als modes de propagació anomenats transversals elèctrics i magnètics *TEM*, transversals elèctrics *TE* i transversals magnètics *TM*. Els camps electromagnètics \vec{E} i \vec{H} associats a aquests modes, provenen de la solució de l'equació d'ones aplicant les condicions de contorn definides per les característiques geomètriques i físiques de la línia de transmissió i les seves components estan relacionades entre elles per les equacions de Maxwell [15, 16]. Els modes de propagació *TEM* són els modes on les components en la direcció de propagació (z), dels camps \vec{E} i \vec{H} són nul·les. Per tant, les solucions dels camps electromagnètics provenen de la solució de la equació de Laplace per al potencial elèctric en les dues coordenades x, y .

Havent calculat el potencial elèctric, podem estimar la impedància característica de la línia de transmissió $Z_{TEM} = \frac{V}{I} = \frac{-E_y}{H_x} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}$, essent μ i ϵ la permeabilitat magnètica i la permitivitat elèctrica del material dielèctric que conforma la línia de transmissió.

Els modes *TE* i *TM* es caracteritzen per tenir, o la component z del camp elèctric (*TE*) o la del camp magnètic (*TM*) nul·les. En aquestes situacions, es poden expressar les components transversals dels camps electromagnètics en funció de les components z del camp elèctric (*TM*) o magnètic (*TE*), a través de les equacions de Maxwell [15, 16] i solucionant prèviament l'equació d'ones per a aquesta component no nul·la. Com a exemples, les guies d'ones propaguen les microones en modes *TE* i *TM*, els cables coaxials i les plaques paral·leles metàl·liques propaguen els tres modes *TEM*, *TE* i *TM*.

1.2.3 Línies de transmissió planes

Aquest tipus de línies permeten la miniaturització del circuits electrònics, dispositius i sistemes de microones. Les més utilitzades són les anomenades línies de microtira, línies de tira, línies de pista coplanar i línies d'escletxa (en anglès, *microstrip line*, *stripline*, *coplanar waveguide* i *slotline*, respectivament); il·lustrades en la figura 1.9.

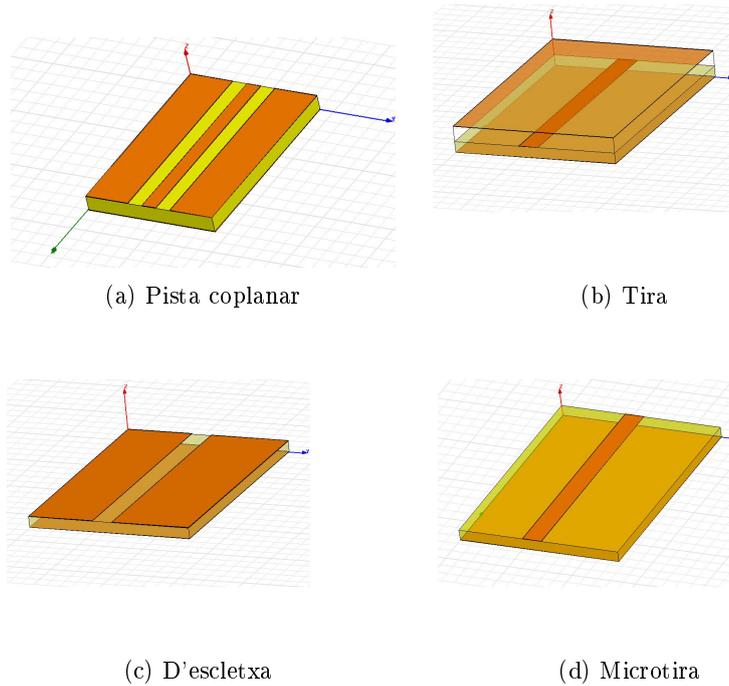


Figura 1.9: Il·lustracions de les línies de transmissió planes més utilitzades.

Les línies de pista coplanar consisteixen en el recobriment d'una cara del substrat dielèctric per tres pistes metàl·liques, com s'observa en la figura 1.9 (a). Les dues pistes laterals estan connectades a terra i depenent de l'amplada de la pista central i la separació entre aquesta i les altres dues pistes, els seus paràmetres elèctrics canvien. Hi ha una altre variant d'aquesta línia de transmissió, consistent en metal·litzar i connectar a terra la cara oposada del substrat on hi romanen les tres pistes de la figura 1.9 (a) [44]. La línia de tira consisteix, com mostra la figura 1.9 (b), en la composició de tres tires metàl·liques paral·leles entre elles, i entre elles hi ha un material dielèctric. Les dues tires metàl·liques amples actuen com a terra i per la central es propaga la senyal de microones, el qual la seva amplada i la distància a les altres dues tires, determinaran les seves propietats elèctriques [15, 16]. La línia d'escletxa, figura 1.9 (c), consisteix en dues tires metàl·liques separades una escletxa, totes dues tires estan sobre una cara del substrat [45–48]. Per acabar, la línia de microtira consta de dues tires metàl·liques, figura 1.9 (d), una molt més ample que l'altre, separades per un material dielèctric.

La tira ample té la funció de terra elèctric i per l'estreta es propaguen les microones [49, 50]. En general, les amplades de les pistes, les separacions entre elles i el gruix i el tipus de material dielèctric definiran les propietats elèctriques de les línies de transmissió planes. Per a la línia de tira, les microones segueixen els modes de propagació *TEM*, *TE* i *TM*. Per les línies de microtira i pista coplanar segueixen el mode quasi-*TEM*, per a freqüències baixes, i *TM* i *TE* per a freqüències altes. Finalment, per a la línia d'esclatxa, tenen els seus propis modes de propagació [45–48].

D'aquest petit ventall d'opcions, ens focalitzarem en la línia de microtira, ja que va ésser l'escollida per dissenyar i fabricar els dispositius per fer arribar el senyal de microones als materials magnètics que desitgem estudiar. Normalment, els dispositius basats en aquest tipus de línia de transmissió, treballen en el mode quasi-*TEM*.

Els camps electromagnètics que solucionen el problema plantejat per la línia de microtira provenen de la aproximació electroestàtica de l'equació d'ones, i constituïran els modes de propagació quasi-*TEM*, treballant en el rang de freqüències del gigahertz (GHz).

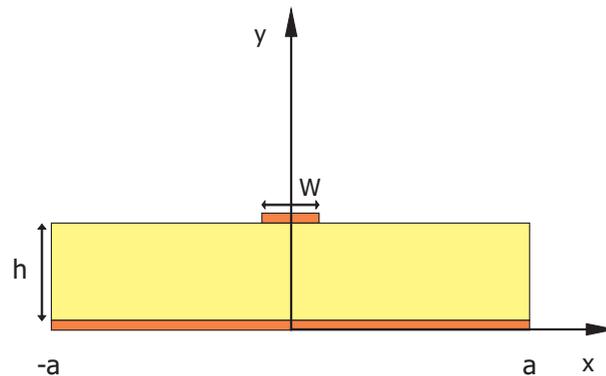


Figura 1.10: Secció transversal d'una línia de microtira.

En aquesta aproximació, l'equació a resoldre és la de Laplace pel potencial electroestàtic en les regions interior i exterior definides per l'amplada de la microtira de gruix dielèctric h , amplada de pista W i una amplada del terra $2a$ [15], regions representades en la figura 1.10.

$$\nabla_t^2 \Phi(x, y) = 0. \quad (1.48)$$

Per a $|x| \leq a$ i $0 \leq y < \infty$, amb les condicions de contorn $\Phi(x, y) = 0$ per $x = \pm a$ i $y = 0, \infty$. S'ha de considerar la discontinuïtat a $y = h$, separadora de les dues regions amb diferent constant dielèctrica (aire i substrat). Llavors, resolent l'equació de Laplace pel mètode de separació de variables per al potencial elèctric Φ i aplicant les condicions de contorn, la solució general per al potencial elèctric Φ pren la forma:

$$\Phi(x, y) = \sum_{n=1, \text{senar}}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sinh\left(\frac{n\pi y}{2a}\right), \quad (1.49)$$

per $0 \leq y \leq h$, i

$$\Phi(x, y) = \sum_{n=1, \text{senar}}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \sinh\left(\frac{n\pi d}{2a}\right) \exp\left(\frac{-n\pi y}{2a}\right), \quad (1.50)$$

per $h \leq y < \infty$. Per tant, podem calcular els camps \vec{E} i \vec{H} transversals a través de $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ i de l'impedància de l'ona quan es propaga a través de la línia de transmissió $\vec{H} = \frac{1}{Z_{TEM}} \hat{z} \times \vec{E}$.

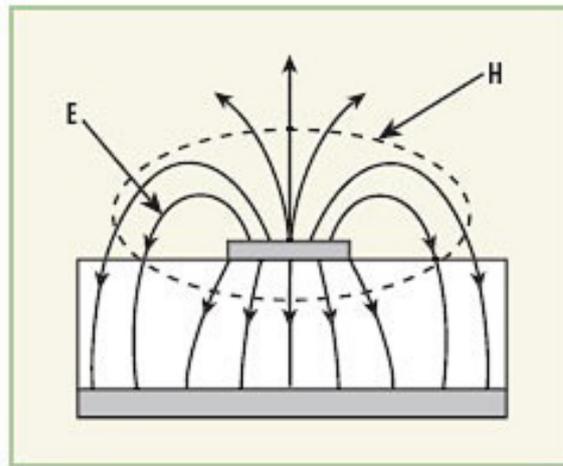


Figura 1.11: Camps elèctric \vec{E} i magnètic \vec{H} en la secció transversal d'una línia de microtira, <http://www.mwrf.com/>.

A partir dels camps electromagnètics, podem extreure l'expressió de la impedància característica Z_0 , en funció de la constant dielèctrica efectiva ϵ_e , de W i d . Destaquem que ϵ_e també és funció de W , d i ϵ_r [16], la constant dielèctrica efectiva ϵ_e s'entén com el medi dielèctric que ocupa el semiespai definit pel terra i les y positives, el valor del qual prové d'un promig entre els valors de les constants dielèctriques de l'aire i del substrat dielèctric.

1.2.4 Analitzador de Xarxes Vectorial

En aquesta subsecció es procedirà a fer una petita introducció a l'anàlisi de xarxes de microones i a la descripció d'un dels instruments de mesura més utilitzats en el camp de l'enginyeria electrònica i en particular, en els muntatges per realitzar mesures de materials dielèctrics i magnètics a la freqüència de microones: l'analitzador de xarxes vectorial de microones. Aquests muntatges seran presentats en següents subseccions

d'aquesta memòria. Quan tenim un pla que separa dos medis, dues línies de transmissió de diferent impedància característica o que separa una línia de transmissió connectada a un component concentrat d'impedància Z_L , part de les microones es reflecteixen i una altre part travessa aquest pla; figura 1.12. Aquestes proporcions les podem quantificar amb els anomenats coeficients de reflexió Γ i de transmissió T , definits com,

$$\Gamma = 1 - T, \quad (1.51)$$

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}, \quad (1.52)$$

$$\Gamma = \frac{Z_{01} - Z_{02}}{Z_{01} + Z_{02}}, \quad (1.53)$$

$$\Gamma = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}, \quad (1.54)$$

que quantifiquen el voltatge del senyal de microones que es reflecta i es transmet a través d'aquest pla. En el cas que el pla separi dos medis o dues línies de transmissió de paràmetres característics diferents; esquema representat en la part superior de la figura 1.12, definits per les seves impedàncies característiques Z_{01} i Z_{02} , els seus nombres d'ones γ_1 i γ_2 i les seves longituds l_1 i l_2 , on els nombres d'ones dels dos medis vénen definits per: $\gamma_1 = \omega\sqrt{\mu_1\epsilon_1}$ i $\gamma_2 = \omega\sqrt{\mu_2\epsilon_2}$, [15].

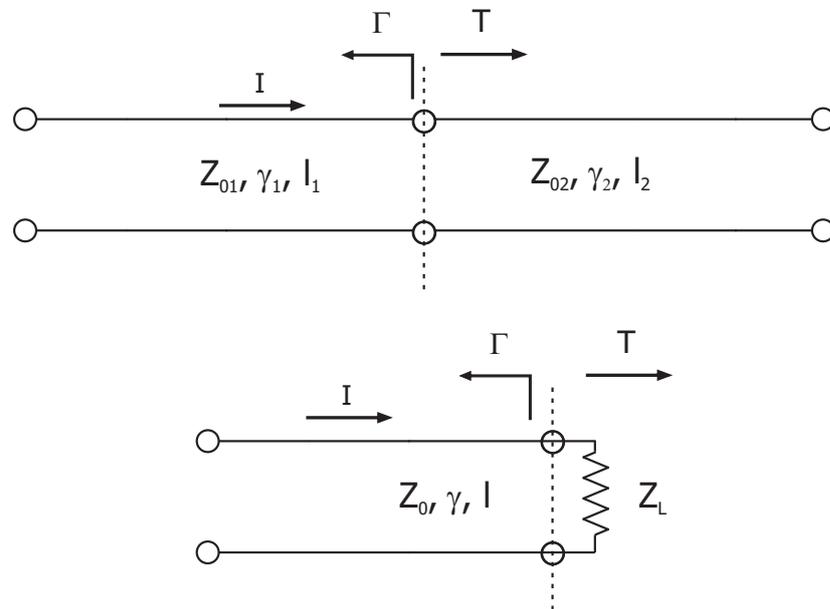


Figura 1.12: Esquemes de connexions entre dues línies de transmissió, a munt, i una línia de transmissió connectada a una impedància Z_L a sota.

Els coeficients Γ i T es calculen seguint les equacions 1.51, 1.53 o 1.54. En el cas que el pla separi una línia de transmissió, amb paràmetres característics Z_0 , γ i longitud l

i un component concentrat d'impedància Z_L (esquema representat en la part inferior de la figura 1.12), aquests coeficients s'estimen seguint les equacions 1.51 i 1.52. Per tant, es podria estimar el valor d'aquesta impedància Z_L , γ_1 i γ_2 o Z_{01} i Z_{02} a partir de mesures dels coeficients Γ i T . En el supòsit de que es disposi d'una xarxa d' N ports, o sigui un sistema on tenim N plans o accessos per al senyal de microones, s'utilitzen varis formalismes per estudiar aquesta xarxa de microones: les matrius d'impedància $[Z]$, les matrius d'admitància $[Y]$, les matrius de transmissió $ABCD$ i les matrius de dispersió $[S]$. Les components de la matriu $[Z]$ relacionen els voltatges de cada port i amb els corrents elèctrics que passen per cada port j , $Z_{i,j} = \frac{V_i}{I_j} \Big|_{I_k=0}$ per $k \neq j$.

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_{1,1} & Z_{1,2} & \cdots & Z_{1,N} \\ Z_{2,1} & Z_{2,2} & \cdots & Z_{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Z_{N,1} & Z_{N,2} & \cdots & Z_{N,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{bmatrix} \quad (1.55)$$

Les components de la matriu $[Y]$ relacionen els corrents que passen per cada port i els voltatges que cauen en cada port j , $Y_{i,j} = \frac{I_i}{V_j} \Big|_{V_k=0}$ per $k \neq j$. Per definició, llavors, $[Z] = [Y]^{-1}$.

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{1,1} & Y_{1,2} & \cdots & Y_{1,N} \\ Y_{2,1} & Y_{2,2} & \cdots & Y_{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Y_{N,1} & Y_{N,2} & \cdots & Y_{N,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_N \end{bmatrix} \quad (1.56)$$

Les components de la matriu $ABCD$ relacionen els voltatges i les corrents de cada port i amb les corrents i els voltatges de la resta de ports. Un exemple per una xarxa de dos ports seria el següent:

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ I_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ I_2 \end{bmatrix} \quad (1.57)$$

Finalment, les components de la matriu $[S]$, relacionen les amplituds dels voltatges de l'ona incident al port i amb el de l'ona reflectida o transmesa al port j , $S_{i,j} = \frac{V_i^-}{V_j^+} \Big|_{V_k^+=0}$ per $k \neq j$

$$\begin{bmatrix} V_1^- \\ V_2^- \\ \vdots \\ V_N^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} & \cdots & S_{1,N} \\ S_{2,1} & S_{2,2} & \cdots & S_{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N,1} & S_{N,2} & \cdots & S_{N,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \\ \vdots \\ V_N^+ \end{bmatrix} \quad (1.58)$$

Els elements d'aquesta última matriu tenen la mateixa essència que els coeficients Γ i T ,

però enlloc d'un pla que separa dues zones, hi ha un circuit entre mig. Habitualment es fan servir aquests paràmetres de dispersió S a l'hora d'analitzar una xarxa de microones amb l'ajuda dels diagrames de flux de senyal de microones [15, 16]. Posem per cas que tenim connectat un cable coaxial d'impedància característica Z_0 , nombre d'ones γ i longitud l , connectat a una impedància de valor Z_L i alhora connectat a un generador amb impedància en sèrie Z_g (el circuit està representat en la figura 1.13),

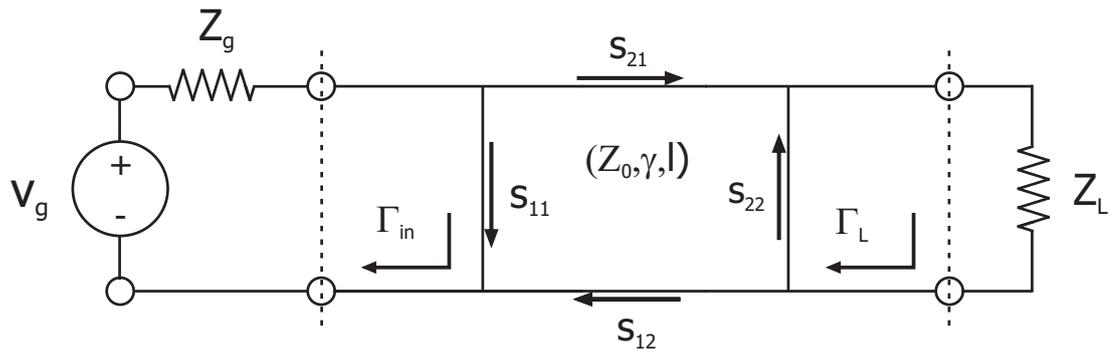


Figura 1.13: Esquema electrònic d'un generador amb impedància interna Z_g connectat a una línia de transmissió de paràmetres Z_0 , nombre d'ones γ i longitud l ; alhora connectada a una impedància de càrrega Z_L .

on el cable coaxial es considera com una xarxa de dos ports i per tant té associada una matriu $[S]$ 2×2 . Γ_{in} i Γ_L són els coeficients de reflexió en els plans que separen el generador del cable coaxial i el cable coaxial de la impedància Z_L . Per conèixer el coeficient de reflexió total Γ_{in} , apliquem les definicions associades als diagrames de flux de senyal [15, 16] i obtenim el següent resultat,

$$\Gamma_{in} = S_{11} + \frac{S_{12}S_{21}\Gamma_L}{1 - S_{11}\Gamma_L}, \quad (1.59)$$

on Γ_L està explicitada en l'equació 1.52. Es fa constar que quan, enlloc de tenir una xarxa, es té connectada directament la impedància, el coeficient de reflexió Γ_{in} es calcula aplicant l'equació 1.52. A més, quan tenim aquest nivell de senzillesa en la xarxa a estudiar, els paràmetres S es defineixen igual que els Γ i T . Llavors, per poder fer una anàlisi quantitativa de la xarxa representada en la figura 1.13 i en el cas que estiguem interessants en mesurar Z_L o Γ_L , s'hauria de disposar d'un instrument especialitzat com l'anàlitzador de xarxes vectorial de microones.

Anàlitzador de Xarxes Vectorial Agilent PNA E8361A

Aquest model d'anàlitzador de xarxes vectorial (AXV) de dos ports, mesura el mòdul i la fase dels paràmetres de la matriu de dispersió $[S]$, de dimensió 2×2 . Essent definits com la potència, en valor complex, que arriba cadascun dels dos ports respecte al valor

nominal, contràriament al que es va definir en aquesta secció, que era el voltatge de la microona.

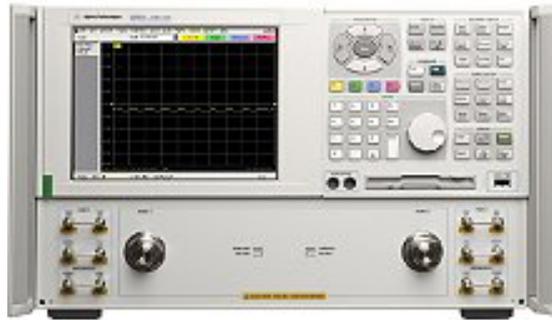


Figura 1.14: Imatge del Analitzador de Xarxes Vectorial.

Aquest analitzador de xarxes vectorial (AXV) treballa en el rang de freqüències de 10 MHz fins a 67 GHz, la seva font genera potències nominals entre -25 dBm i 5 dBm (entre $3 \mu\text{W}$ i 3mW) però amb els seus atenuadors en pot arribar a generar -82 dBm de potència, amb un rang dinàmic de mesura de 134 dB. Aquest AXV permet les mesures dels paràmetres S en l'espai temporal i freqüencial (t i ω), gràcies a que té incorporat un ordinador que permet l'aplicació d'algoritmes matemàtics per poder realitzar correccions basades en la mesura dels estàndards de calibració, calcular la transformada numèrica de Fourier de l'espectre mesurat en l'espai de freqüències. Al mateix temps, permet automatitzar i coordinar mesures amb altres aparells de mesura. Per més detalls tècnics sobre el AXV PNA E8361A, es pot consultar a la seva pàgina web: <http://www.agilent.com/>.

1.2.5 Fabricació i disseny de ressonadors de microtira

Disseny

Per simular la resposta en freqüència del dispositiu en que estem interessats a dissenyar i fabricar, en el nostre cas, els ressonadors de microtira a emprar en els nostres experiments de ressonància magnètica, en base a les seves dimensions i propietats físiques dels materials que el conformaran, es va utilitzar un suport informàtic especialitzat. Alhora, el seu ús permet optimitzar temps i recursos a l'hora de decidir-se per a un disseny en concret.

Es van utilitzar els programaris HFSS 11.0 i ADS 2008 per dissenyar tres ressonadors de microtira que s'utilitzaran en els muntatges experimentals que seran descrits en la secció 1.4. Els tres ressonadors proposats i els seus espectres simulats en funció de la freqüència, són representats en les figures 1.15, 1.16, 1.17 i 1.18.

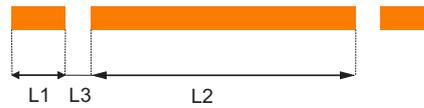


Figura 1.15: Disseny dels resonadors lineals A i B , realitzat amb el programari HFSS 11.0.

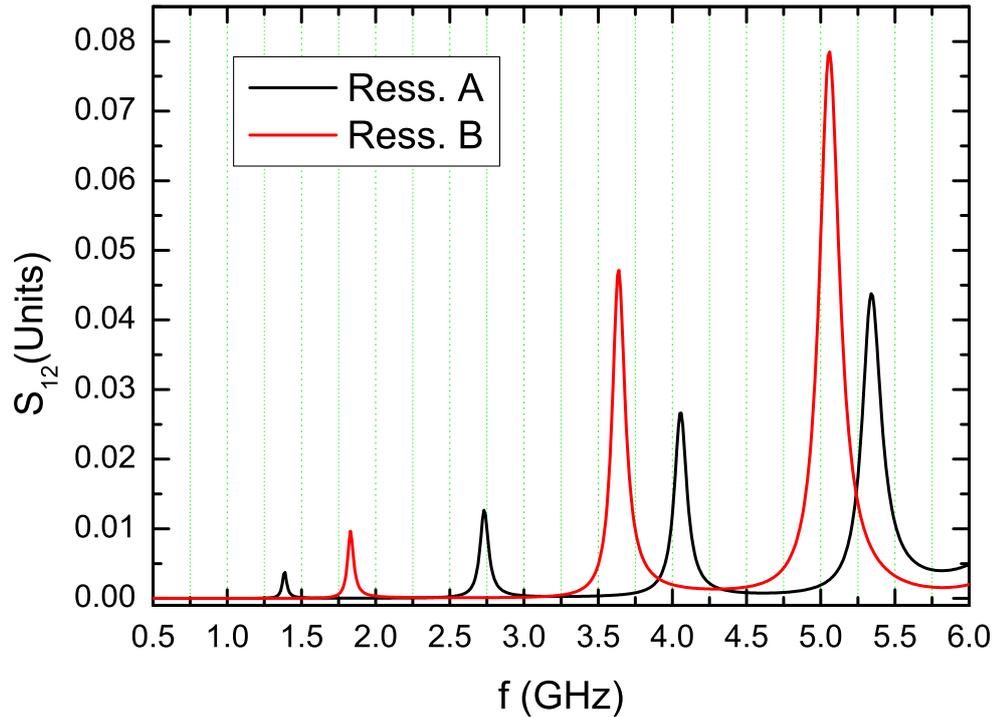


Figura 1.16: Simulació dels espectres del paràmetre de dispersió S_{12} (mòdul) per als dos resonadors lineals A i B , realitzat amb el programari HFSS 11.0.

les dimensions escollides dels dos resonadors lineals A i B són $L_1 = 20$ mm, $L_2^A = 56.5$ mm, $L_2^B = 42.5$ mm, i $L_3 = 0.5$ mm. Aquesta parella de resonadors $\lambda/2$ de microtira estan acoblats capacitivament al circuit de microones, per tant en els seus extrems hi hauran màxims i/o mínims de voltatge, definint una ona sinusoidal de voltatge al llarg de les seves longituds ($\lambda/2 = L_2$). En el centre dels dos resonadors lineals, podem tenir un ventre de voltatge; fet que succeeix per a múltiples parells de la freqüència de ressonància, o un node de voltatge per als seus múltiples senars; que implicaria un ventre de corrent elèctrica. Com que un ventre de voltatge implica una acumulació de càrrega, llavors es crea un extrem de camp elèctric, definim aquesta situació com a configuració elèctrica E . En el cas contrari, un ventre de camp magnètic es crea a partir del extrem de corrent elèctrica; aquesta situació la definim com a configuració B .

A continuació, es mostra l'esquema i l'espectre simulat en les figures 1.17 i 1.18 respectivament, del tercer tipus de ressonador, un ressonador de microtira consistent en l'acoblament de dos ressonadors lineals $\lambda/2$ en els seus centres, disseny que recorda la lletra X,

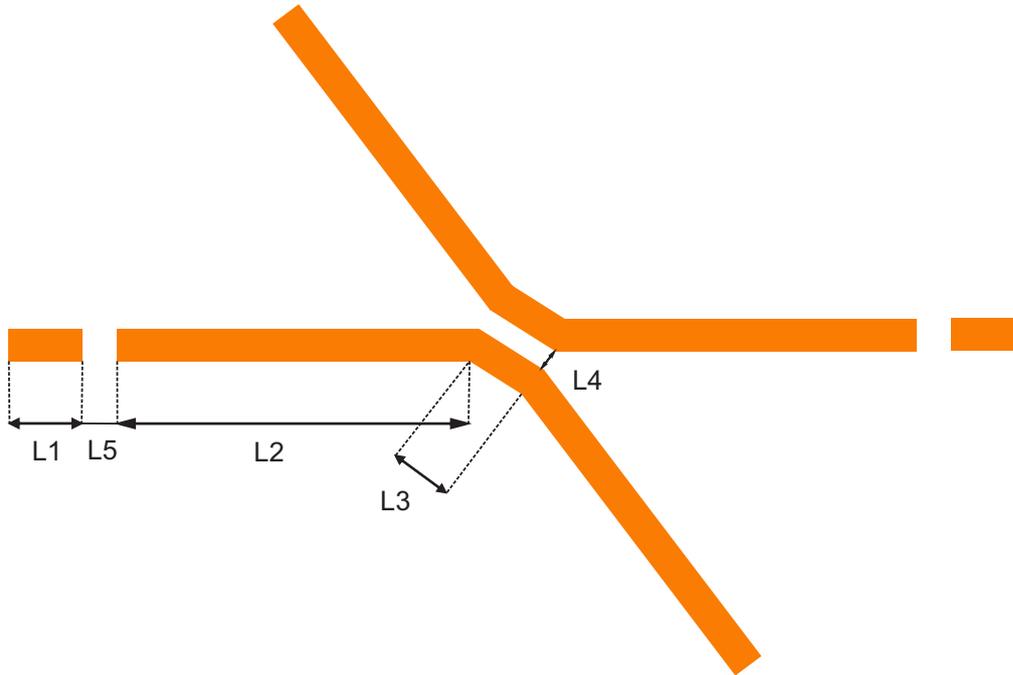


Figura 1.17: Disseny del ressonador acoblat en forma de X, realitzat amb el programari HFSS 11.0.

Les dimensions per a aquest ressonador acoblat són $L_1 = 20$ mm, $L_2 = 28.5$ mm, $L_3 = 8$ mm, $L_4 = 0.7$ mm, $L_5 = 0.5$ mm. Les distàncies d'acoblament L_3 , de la figura 1.15, L_4 i L_5 de la figura 1.17, satisfan el compromís entre una bona transmissió de senyal de microones i que es puguin observar els pics de ressonància, donant-se les condicions òptimes de funcionament dels tres ressonadors de microtira [49]. Perquè, si les distàncies d'acoblament són llargues, no hi haurà transmissió de senyal de microones per veure els pics de transmissió i si és molt curta, el factor de qualitat Q dels pics ressonants es reduirien molt, comportant la no manifestació dels pics ressonants. Els valors de Q calculats a partir dels espectres simulats per a ressonadors com l'A el B, són de l'ordre de 30.

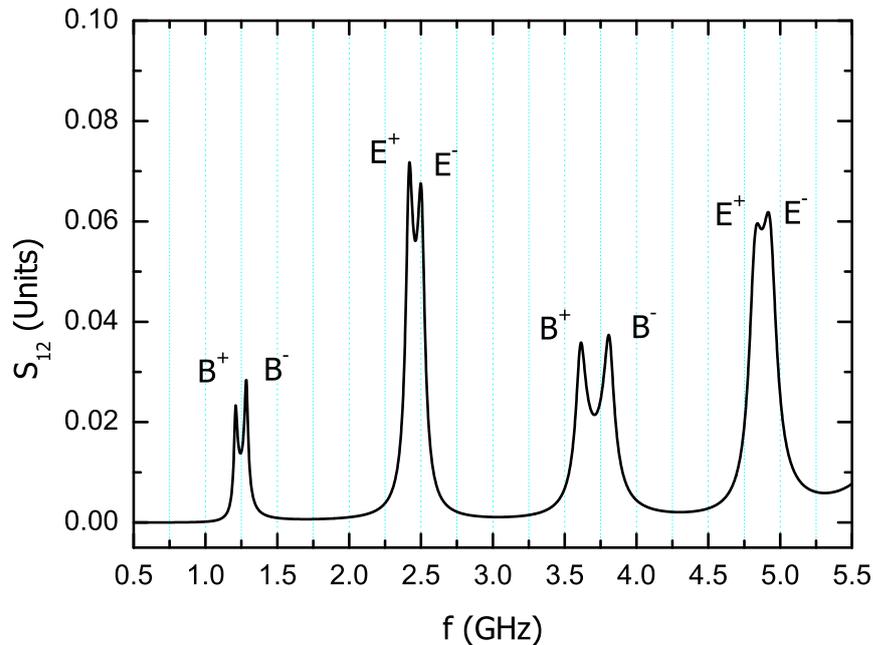


Figura 1.18: Simulació del espectre del paràmetre de transmissió S_{12} (mòdul) del resonador acoblat en forma de X, realitzat amb el programari ADS 2008.

Per al resonador en X, s'observa un petit desdoblament dels pics del espectre S_{12} de la figura 1.18, causat per l'acoblament entre els dos resonadors $\lambda/2$ al seu centre. Es designen aquests pics desdoblats amb les etiquetes B^+ , B^- , E^+ , E^- , segons sigui el tipus d'acoblament (+ o -) i el màxim de senyal en el centre dels dos resonadors $\lambda/2$ (B o E). Les etiquetes B^+ , B^- s'assignen als pics on hi ha un extrem de corrent i es produeix un acoblament inductiu [51], la conseqüència és la duplicació de les freqüències de ressonància i l'aparició de dos tipus de disposicions espacials del camp magnètic de microones, el signe + indica que s'acoblen dues corrents en fase, per tant els camps magnètics generats se sumen. El signe - en canvi, les corrents estan en oposició de fase, restant els dos camps magnètics de microones generats. De forma equivalent es defineixen les configuracions E , els pics on hi ha un extrem de voltatge (E^+ , E^-), i l'acoblament és capacitiu; llavors els camps elèctrics generats per les densitats de càrrega elèctrica localitzades al centre dels dos resonadors es sumen, E^+ o es resten, E^- , depenent del signe d'aquestes densitats de càrrega elèctrica [15, 16]. El substrat escollit en tots els dissenys és el FR-4, que és un material comercial i amb baixes pèrdues en freqüència fins a aproximadament 10 GHz. Les seves característiques es poden consultar, per exemple, en <http://www.avagotech.co.jp/docs/AV02-0725EN>.

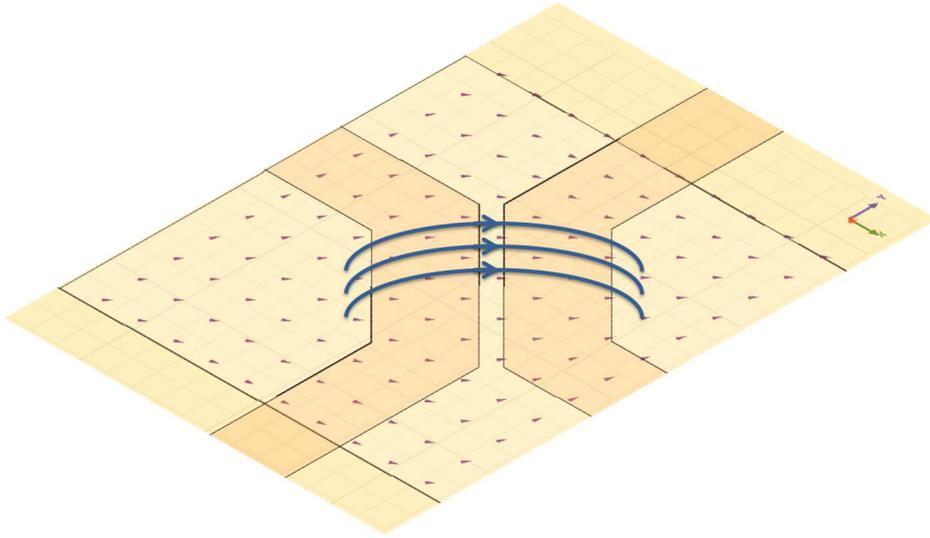


Figura 1.19: Il·lustració de la disposició espacial del camp magnètic de microones, per a la configuració B^+ , realitzada amb el programari HFSS 11.0. Les línies blaves són guies de referència en l'il·lustració.

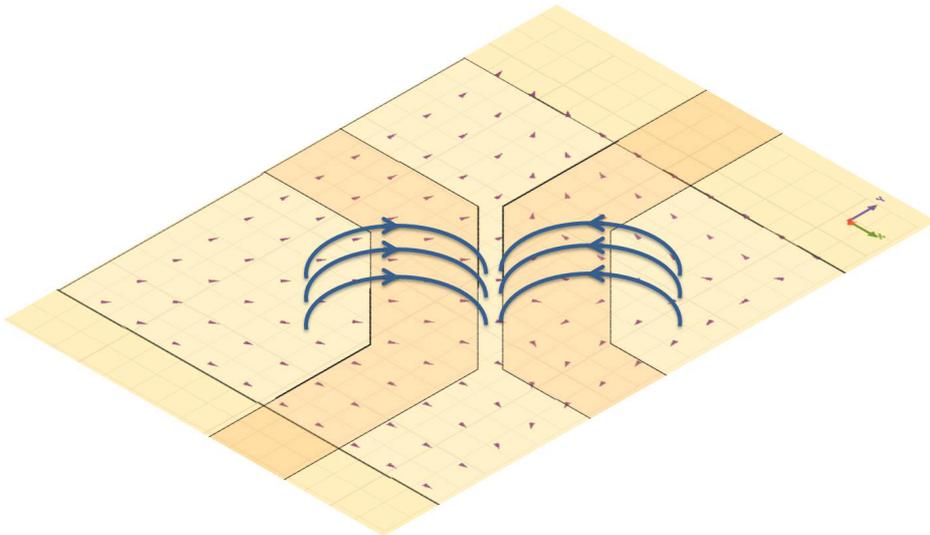


Figura 1.20: Il·lustració de la disposició espacial del camp magnètic de microones, per a la configuració B^- , realitzada amb el programari HFSS 11.0. Les línies blaves són guies de referència en l'il·lustració.

Fabricació

Després d'haver dissenyat i simulat el comportament de nostres dispositius basats en la línies de microtira, d'haver escollit quin és el material i dimensions que conformaran el substrat, i les mides i gruixos de les metal·litzacions. Passarem a descriure el seu procés de fabricació dels tres ressonadors.

Habitualment s'adquireixen els substrats metal·litzats, anomenats plaques amb cares fotosensibles o positivades, on per sobre d'elles hi ha dipositada una capa de material fotosensible a la llum ultraviolada, per tant aquestes plaques vindran protegides de la llum. En els nostres dissenys, el substrat és l'anomenat FR-4, que és una composició de resina d'epoxy i fibra de vidre, on s'hi van electrodepositar per sobre les dues cares 35 μm de coure i a sobre d'ella, una capa de resina fotosensible. El disseny de les pistes que conformarà el nostre dispositiu, estarà imprès sobre una transparència, i es col·locarà sobre una de les cares de la placa i l'altre estarà a recer de la llum. El conjunt es col·loca en una font de llum ultraviolada, anomenada isoladora, durant el temps que recomani el fabricant de les plaques; habitualment entre un i dos minuts.

Després d'isolar la placa, aquesta es submergeix en l'anomenat líquid revelador, consistent en una dissolució de sosa càustica, el quan la seva concentració també està estipulada pel fabricant. Aquest líquid revelador dissol la capa fotosensible isolada, deixant només la resta de la capa que no va ésser isolada. Si es procedeix a fer una dissolució més concentrada, aquesta resta pot ésser dissolta, malbaratant el procés de fabricació.

Havent rentat amb aigua destil·lada la placa revelada, es submergeix la placa en un líquid atacador, que s'encarregarà d'eliminar el coure electrodepositat que no es desitja que pertanyi al disseny. Dos dels atacadors més comercials són el clorur de ferro (III) i la composició de àcid clorhídric, HCl, i perborat sòdic monohidratat $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En el nostre cas, vam fer servir la composició de HCl i $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, per ésser més efectiva. L'atac de les metal·litzacions de les plaques, consisteix en un procés redox, aquest últim és el més ràpid dels dos. Quan es dissol en aigua destil·lada el perborat de sodi, es produeix la formació de bòrax i aigua oxigenada. Aquesta aigua oxigenada reacciona amb l'àcid clorhídric formant clor gas, en una primera reacció de oxidació-reducció. Seguidament, es produeix una segona reacció d'oxidació-reducció entre el clor gas i la metal·lització de coure lliure de resina fotosensible. La capa de resina fotosensible que ha sobreviscut al revelat, protegeix la metal·lització del líquid atacant. Quan finalitza el procés d'atac, s'eliminen les restes de líquid atacant amb aigua destil·lada. Hi han altres classes de substrats, de gruixos de plaques, gruixos de metal·litzacions, d'atacadors i de reveladors, que podem emprar per fabricar el nostre dispositiu basat en línies de transmissió planes [52].

1.3 Granat d'Itri-Ferro

El granat d'itri-ferro, que serà abreujat com a YIG, és un material ferrimagnètic de composició química $Y_3Fe_5O_{12}$, material isomorf al granats naturals de composició química $A_3B_2(SiO_4)_3$, (com el granat espersatina de composició química $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$). La seva estructura cristal·lina, en notació de Herman-Maurin, és $Ia\bar{3}d$, que correspon al grup de la simetria cúbica, com es mostra en la figura 1.21, amb paràmetre de cel·la $a = 1.2376$ nm. El YIG té una estructura cristal·lina molt densa, ja que 160 àtoms constitueixen la seva cel·la unitat, dels quals 96 són ions O^{2-} , 24 ions Y^{3+} coordinats dodecaèdicament, 24 ions ferro Fe^{3+} amb coordinació octaèdrica i 16 ions Fe^{3+} amb coordinació tetraèdrica [53, 54].

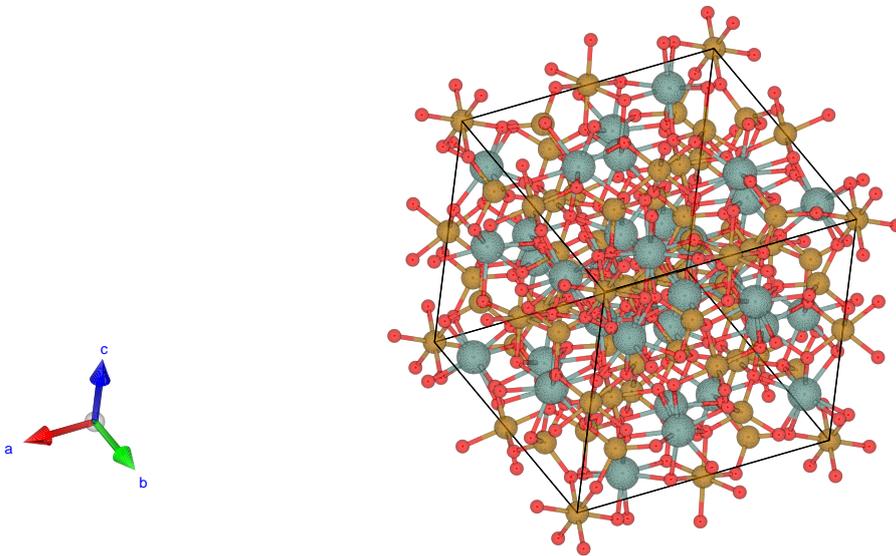


Figura 1.21: Il·lustració de la cel·la unitat del YIG, on els àtoms vermells corresponen als ions O^{2-} , els daurats corresponen als ions Fe^{3+} i els blaus als ions Y^{3+} , realitzada amb el programari VESTA.

Les seves propietats magnètiques provenen de la interacció ferromagnètica entre els ions Fe^{3+} amb la mateixa coordinació i antiferromagnètica entre ions amb diferent coordinació. En la figura 1.22 es mostra la disposició dels espins en una vuitena part de la cel·la unitat.

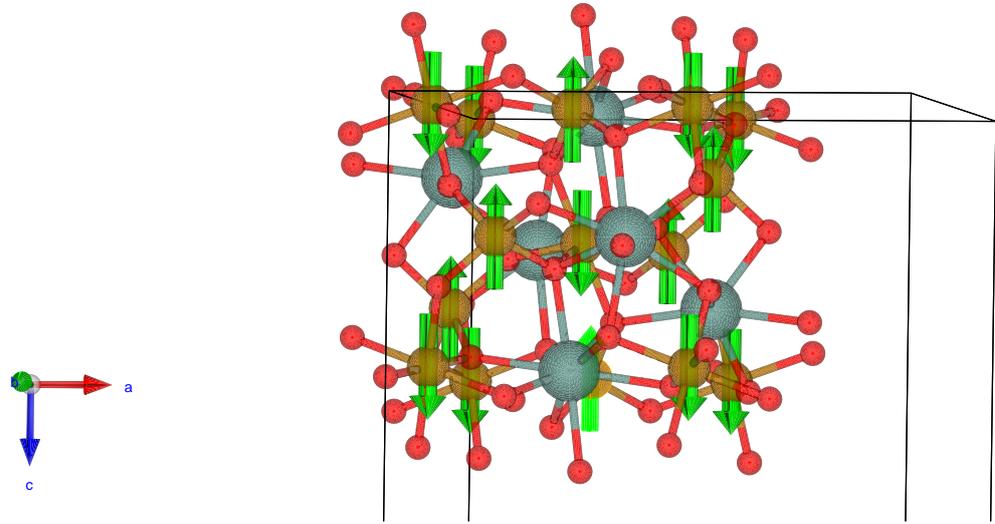


Figura 1.22: Il·lustració de la vuitena part de cel·la unitat del YIG, (figura 1.22) on s'observa la disposició dels espins i de la coordinació dels àtoms de Fe^{3+} , amb les fletxes cap amunt pels ions amb coordinació tetraèdrica i les fletxes apuntant cap avall per la coordinació octaèdrica; realitzada amb el programari VESTA.

La suma dels moments magnètics de les dues subxarxes definides per les dues coordinacions dels ions Fe^{3+} no és nul·la, fet característic d'un material ferrimagnètic. El YIG té una temperatura de Curie de $T_C = 550$ K, el seu camp magnètic de saturació $4\pi M_s \approx 1800$ Oe i el seu camp magnètic anisòtrop en la direcció cristal·logràfica [100] $H_A = \frac{K_1}{M_s} \approx -45$ Oe [17, 19, 53]. Altres propietats físiques associades al YIG són un elevat valor de la constant de Verdet, que implica una important rotació de la polarització de la llum, en un experiment d'efecte Faraday amb llum infrarroja [55–60]. Altres propietats no tan destacades com una transició magnetoelèctrica per sota de 130 K i, fins i tot, indicis experimentals de la quantització d'aquesta interacció magnetoelèctrica [61–63]. Manca anomenar una de les propietats més atractives del YIG, que són les seves mínimes pèrdues magnètiques a freqüències de les microones, ja que presenta l'amplada de banda més estreta quan està sotmesa a un experiment de ressonància ferromagnètica (~ 0.5 Oe per a una mostra de molt alta qualitat). Això és degut a que els àtoms de Fe^{3+} tenen un moment angular orbital atòmic nul [17]; per tant, els espins electrònics no s'acoblen a la xarxa cristal·lina a través de la interacció espín-òrbita. Degut a que aquest material sigui un aïllant elèctric, s'espera que la interacció dels espins constituents de YIG amb els portadors de càrrega elèctrica lliures sigui menyspreable. Els processos habituals de dissipació d'energia o relaxació del YIG són a través de la formació de ones d'espín, de les impureses i de la rugositat superficial induïdes en el seu procés de fabricació [17, 19]. A més, hi apareixen efectes no lineals a una potència moderada [64–67]. Gràcies a aquestes propietats, YIG és el material magnètic més uti-

litzat a l'hora de dissenyar dispositius per a l'electrònica de microones com oscil·ladors, generadors, filtres, limitadors de potència [68, 69].

1.4 Caracterització i Ressonància Ferromagnètica en YIG

Caracterització de YIG

Es va caracteritzar una mostra comercial en forma de disc consistent en dues capes de YIG, crescudes epitaxialment, de $49.6 \mu\text{m}$ de gruix sobre un substrat format per l'anomenat granat de gadol·lini i gal·li ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, abreujat com GGG), les capes de YIG conformen les bases del disc. La mostra té un gruix total de 0.5 mm i un diàmetre de 4 mm . En la figura 1.23, es presenta el difractograma de rajos X de la mostra de YIG, on s'observen només dos pics molt estrets per a $2\theta \simeq 50^\circ$ i $2\theta \simeq 120^\circ$ corresponents a la difracció dels plans (444) i (888), juntament amb un doblet de pics que respon al doblet de la línia K_α del coure. Per tant, les capes de YIG són monocristal·lines i crescudes en la direcció [111], la mateixa direcció de creixement que el substrat de GGG.

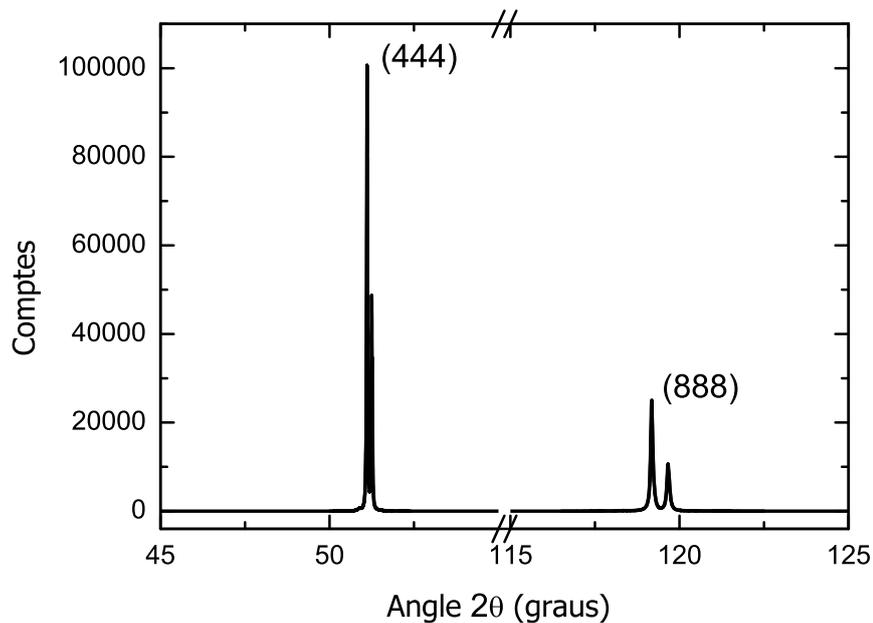
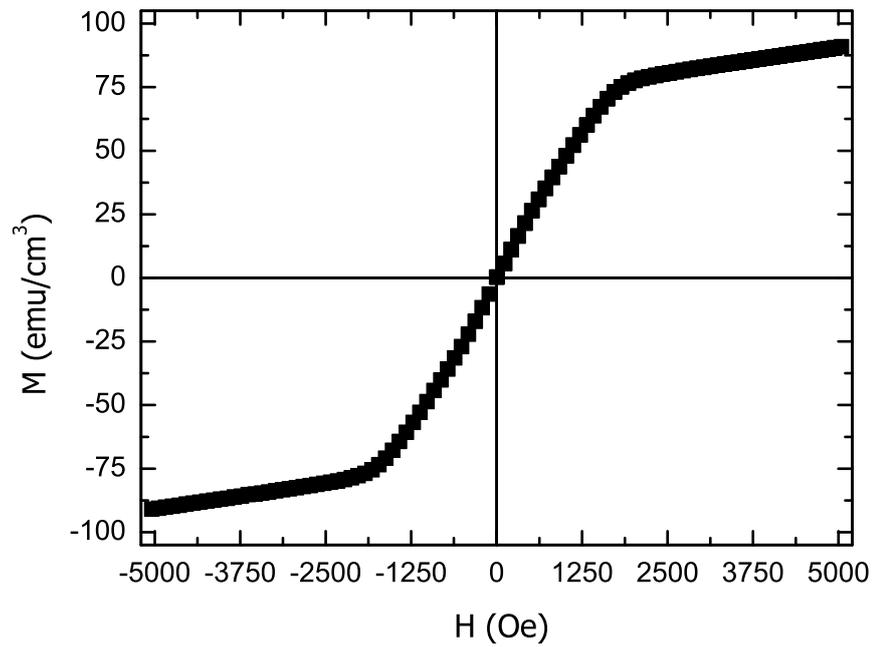


Figura 1.23: Espectre de rajos X de la mostra de YIG crescuda en GGG, observant-se el doblet de les línies K_α del coure.

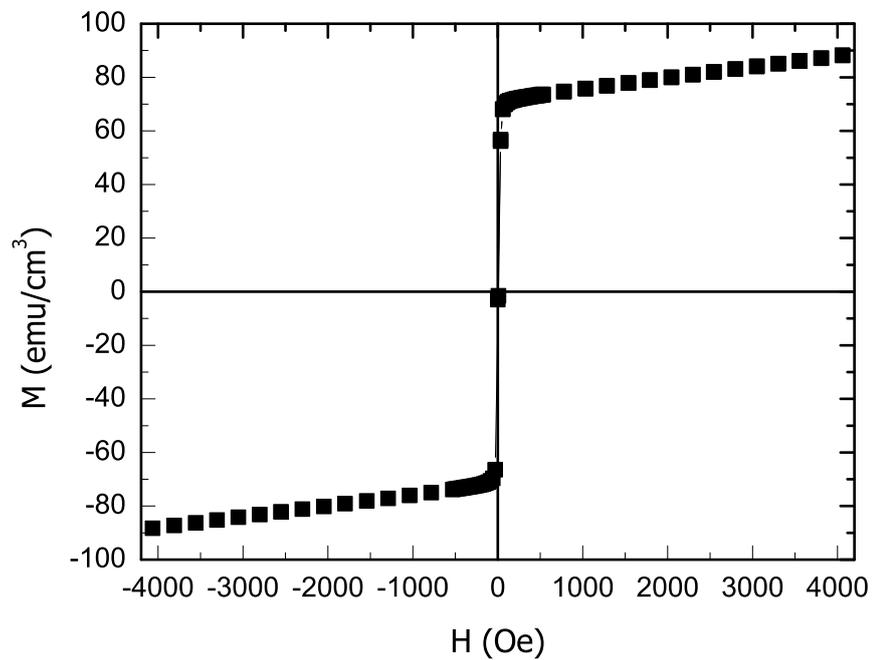
A més de la caracterització per rajos X, es va realitzar una caracterització magnètica amb el magnetòmetre MPMS. Aquest magnetòmetre, que està basat en el dispositiu SQUID (Superconducting QUantum Interference Device), permet mesurar els valors de moment magnètic de la mostra d'interès amb una resolució de 10^{-8} emu , aplicar camps magnètics fins a $\pm 5 \text{ T}$ dins del rang de temperatures entre 1.8 K i 350 K , entre

altres prestacions d'aquest magnetòmetre MPMS que es poden consultar en l'adreça d'internet: (<http://www.qdusa.com/products/mpms.html>).

A la figura 1.24, es mostren dos cicles d'histeresi mesurats a 300 K, dins l'interval de camps magnètics entre -5 kOe i 5 kOe, per a dues orientacions de camp magnètic: apuntant en la direcció axial del disc ([111], figura 1.24 (a)) i en una direcció paral·lela al pla de la seva base, figura 1.24 (b). Aquests resultats mostren un eix de difícil magnetització en la direcció axial del disc i un pla de fàcil magnetització en la base del disc. A partir de la mesura del cicle d'histeresi presentat en la figura 1.24 (a), i havent eliminat la contribució diamagnètica del substrat del GGG en la mesura, obtenim el valor del camp magnètic anisòtrop total, $H_A \simeq -1608$ Oe, i del seu camp magnètic de saturació, $4\pi M_s = 887$ Oe, per a cadascuna de les capes de YIG de la mostra. A partir d'aquests valors, podem calcular el seu camp magnètic anisòtrop d'origen cristal·lí, H_{MC} , a partir de $H_A = -4\pi M_s + H_{MC}$, on es té en compte el camp desmagnetitzant de la mostra. El seu valor és $H_{MC} \sim -721$ Oe; molt més negatiu del que pertocaria per a un YIG crescut en la direcció [111], el qual tindria un valor de ~ 115 Oe. Llavors, podem suposar que hi ha un terme uniaxial en l'anisotropia magnètica en el YIG, que afavoreix la magnetització en el pla de la base del disc. Aquest nou terme d'anisotropia magnètica va ésser originat, probablement, en el procés de fabricació degut a una possible deficiència d'ions Fe^{3+} amb coordinació tetraèdrica dins el cristall de YIG, afegint distorsions cristal·logràfiques. Aquestes deficiències també poden ésser responsables de la reducció de la seva magnetització total [70, 71]. Finalitzant les mesures de caracterització magnètica de la mostra de YIG, es van realitzar mesures de la seva magnetització en funció de la temperatura entre 5 K i 300 K i sotmesa a un camp magnètic aplicat de 100 Oe. El resultat presentat en la figura 1.25 mostra un comportament pla, des de 300 K fins a aproximadament a la temperatura de 150 K; comportament esperat en aquest rang de temperatures, ja que estan molt per sota de la T_C del YIG. Per sota de 150 K, es comença a manifestar el paramagnetisme del substrat de GGG. En conseqüència, no s'espera que l'efecte del substrat de GGG sigui important en la mesura de la ressonància ferromagnètica d'aquesta mostra a temperatura ambient.



(a) Mesura del cicle d'histeresi amb el camp magnètic apuntant en la direcció axial de la mostra de YIG.



(b) Mesura del cicle d'histeresi amb el camp magnètic apuntant en la direcció basal de la mostra de YIG.

Figura 1.24

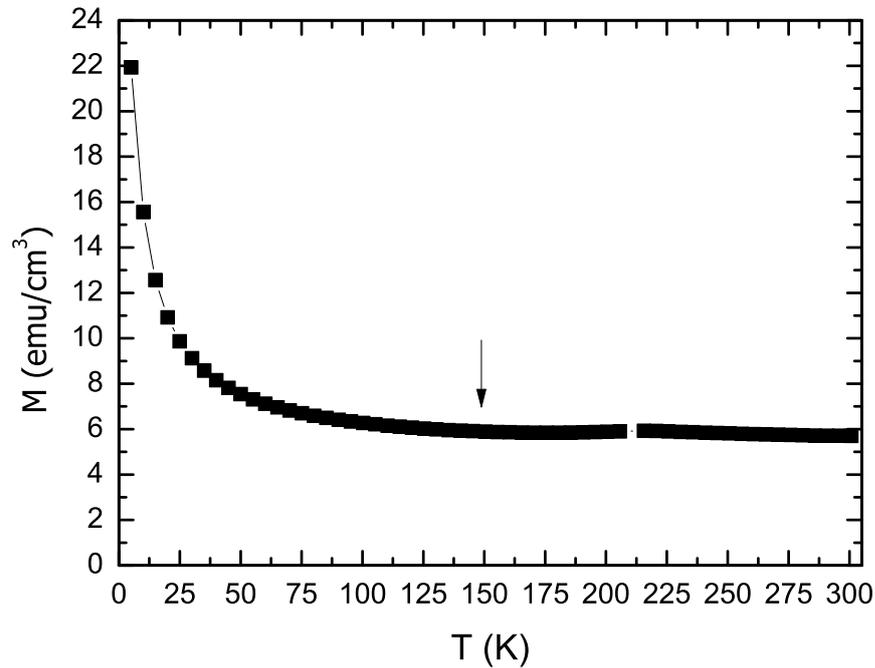


Figura 1.25: Mesura de la magnetització M de la bicapa YIG/GGG/YIG en funció de la temperatura T , sota un camp magnètic estàtic de 100 Oe.

Mesures de Ressonància Ferromagnètica en YIG

Muntatge Experimental

A continuació, es descriu el muntatge experimental, il·lustrat en la figura 1.26, per obtenir l'espectre d'absorció associat a la ressonància ferromagnètica. Consistent en l'AXV Agilent E8361A (a) i descrit en la subsecció 1.2.4, que està connectat al ressonador de microtira (e); a través dels connectors SMA (*Surface Mount Adapter*), adaptadors i cables coaxials per realitzar mesures de transmissió de microones S_{12} , paràmetres de dispersió definits en la subsecció 1.2.4. La mostra de YIG es va emplaçar al centre dels dos ressonadors A i B , figura 1.16, i a la zona d'acoblament del ressonador en forma de X, figura 1.17. El conjunt ressonador-mostra es va inserir al centre de l'entreferro d'un electromagnet fet de ferro amorf (d), junt amb una sonda Hall model HGT-3010 de Lakeshore, per mesurar la inducció magnètica generada per l'electromagnet. L'electromagnet va ésser alimentat per una font de corrent contínua programable HP 6643A (c), i la sonda Hall fóra connectada a un multímetre Keithley model 2400 (b), que a més va subministrar el corrent continu d'1 mA, pel correcte funcionament de la sonda Hall.

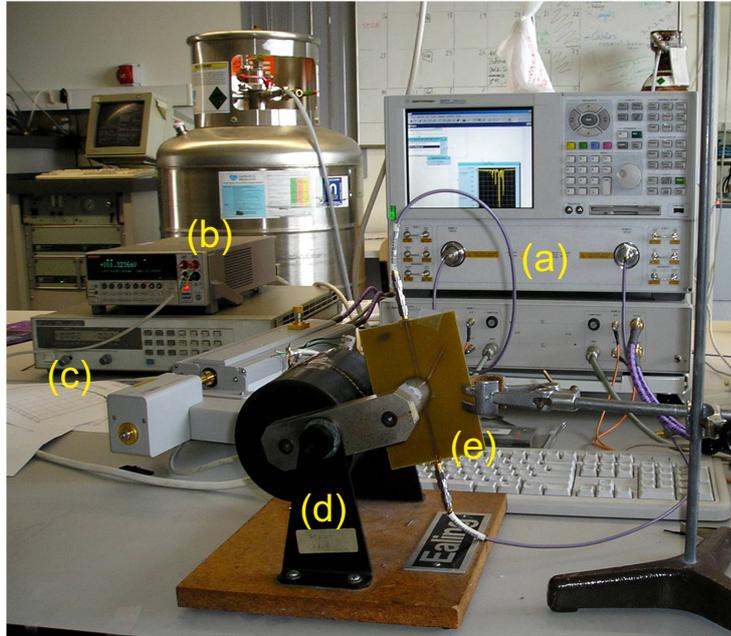
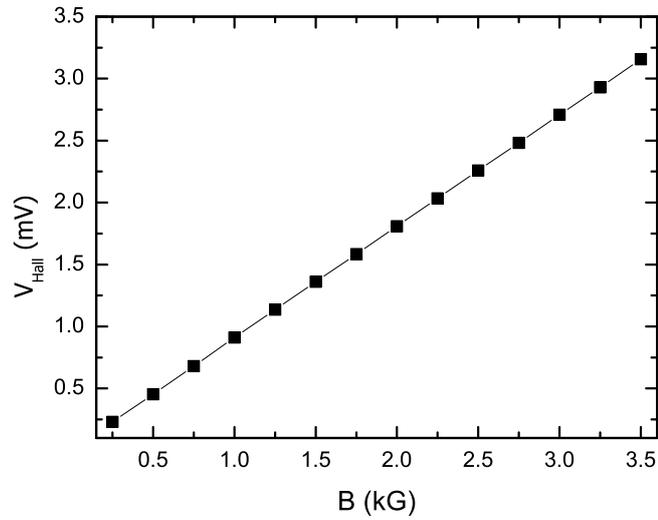


Figura 1.26: Muntatge experimental per la ressonància ferromagnètica a temperatura ambient.

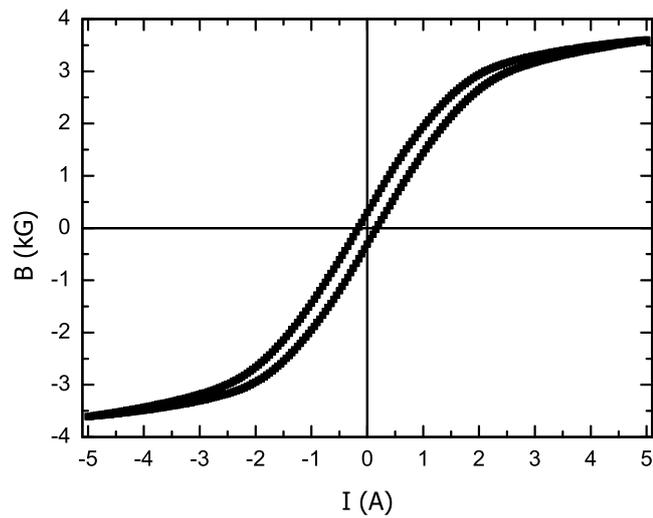
Tots els aparells fóren connectats via GPIB per poder automatitzar el procés de mesura des del mateix AXV amb el programari VEE 7.0 d'Agilent Technologies.

Resultats

A la figura 1.27, es mostren els resultats de les cal·libracions de la sonda Hall i de l'electromagnet. Per mesurar les induccions magnètiques generades per l'electromagnet, es van emprar valors de corrent continu entre 0 i 5 A i havent canviat la polaritat del corrent per tancar el cicle d'histeresi. La sonda Hall va ésser cal·librada amb l'ajuda d'un gaussímetre manual model 410 gaussmeter de Lakeshore; el qual té una precisió en la mesura del camp magnètic o de la inducció magnètica d'un 2%.



(a) Sonda Hall.

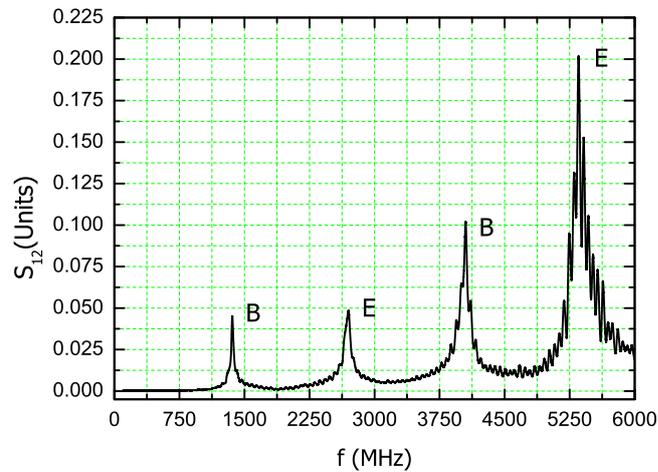
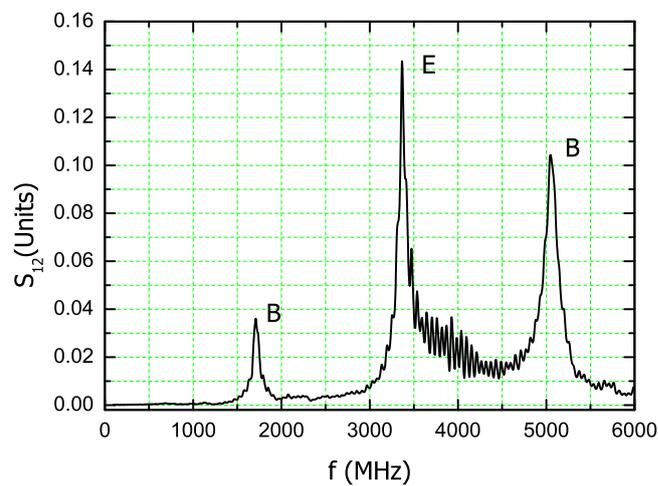
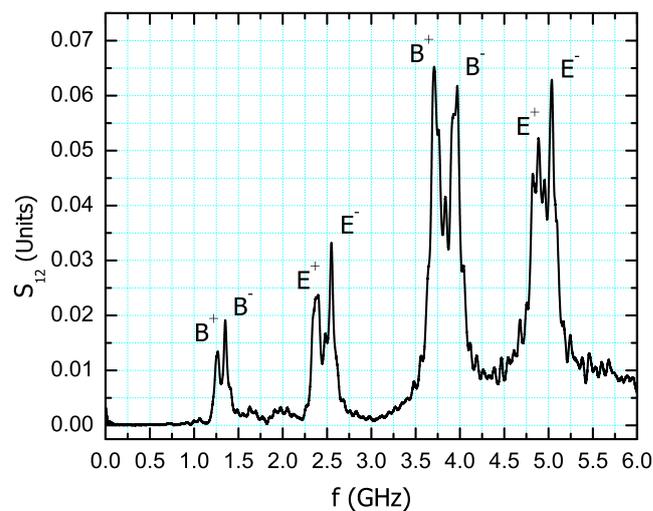


(b) Electromagnet.

Figura 1.27: Corbes de cal·libració de la sonda Hall (a) i l'electromagnet (b).

De la figura 1.27, podem apreciar que l'electromagnet permet aplicar valors d'inducció magnètica fins a ± 3.6 kG, dins de les condicions de cal·libració, que fóren els emprats en les mesures de ressonància ferromagnètica.

Després d'haver procedit a les cal·libracions pertinents, inclosa la de l'AXV, van mesurar els espectres dels tres ressonadors de microtira, amb la mostra incorporada, aplicant una potència nominal de -9 dBm (~ 0.11 mW), en funció de la freqüència, entre 10 MHz i 6000 MHz. Aquests són presentats a la figura 1.28.

(a) Ressonador lineal *A*.(b) Ressonador lineal *B*.

(c) Ressonador en forma de X.

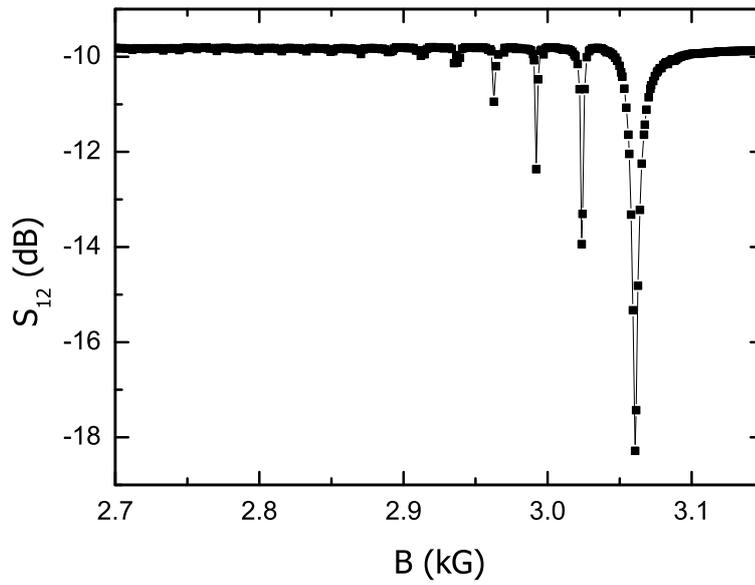
Figura 1.28: Espectres de transmissió S_{21} (mòdul) per als resonadors de microtira, resonador lineal *A* (a), resonador lineal *B* (b), en forma de X (c) incloent les etiquetes associades a les configuracions electromagnètiques, en funció de la freqüència.

Comparant les figures 1.28 (c) amb les altres dues 1.28 (a) i (b), es posa de manifest en els espectres de transmissió que el fet d'acoblar dos ressonadors lineals, comporta el desdoblament de dos pics per a cada pic de ressonància; que en principi pertocaria per a cada ressonador lineal. Aquest efecte es va descriure i predir en la subsecció 1.2.5, i ara es confirma experimentalment.

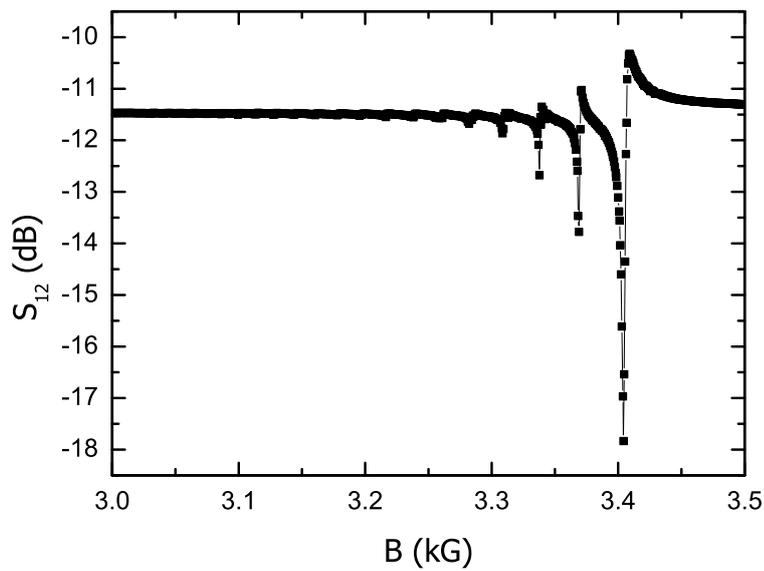
A la figura 1.29, es presenten les mesures d'absorció en funció de la inducció de camp magnètic, realitzades amb els ressonadors A i B (a les freqüències de 4.05 GHz i 5 GHz), amb la mostra de YIG inclosa. Les freqüències escollides són aquelles on s'observa millor l'espectre d'absorció. La diferència entre les formes de les corbes dels pics d'absorció presentats en els panells (a) i (b), és deguda a que en les mesures amb el ressonador lineal B , es manifesten les dues parts (real i imaginària) de la susceptibilitat magnètica, però el valor d'inducció magnètica on es produeix la màxima absorció, segueix essent el mateix que quan només es manifesta una de les dues parts (habitualment la imaginària). A més, cal fer esment en la diversitat de pics d'absorció a diferents valors d'inducció magnètica, en tots dos ressonadors; fet indicatiu de la manifestació d'ones d'espín magnetoestàtiques.

Amb aquests mateixos dos ressonadors, es va realitzar el mateix tipus d'experiment, però incloent el rang de freqüències que inclou els pics sencers de transmissió dels dos ressonadors lineals, els quals contenen les freqüències 4.05 GHz (ressonador lineal A) i 5 GHz (ressonador lineal B); gràcies a que aquest tipus de ressonadors de microtira tenen un factor de qualitat baix ($Q \sim 30$). Els resultats són presentats en les figures 1.30 i 1.31, en gràfiques de densitat on es representa l'absorció de microones per part de la mostra de YIG, en funció de f i B ; mitjançant tonalitats de gris.

Fet aquest aclariment, podem observar en la figures 1.30 i 1.31 una diversitat de rectes paral·leles en totes dues gràfiques, per tant s'observa una relació lineal entre la freqüència i l'inducció magnètica aplicada.



(a) Espectre d'absorció per al resonador lineal *A* a 4.05 GHz.



(b) Espectre d'absorció per al resonador lineal *B* a 5 GHz.

Figura 1.29: Espectres transmissió S_{12} (mòdul) per a les configuracions B dels dos resonadors lineals, en funció de la inducció magnètica. Les línies serveixen de guies als ulls, en les dues figures.

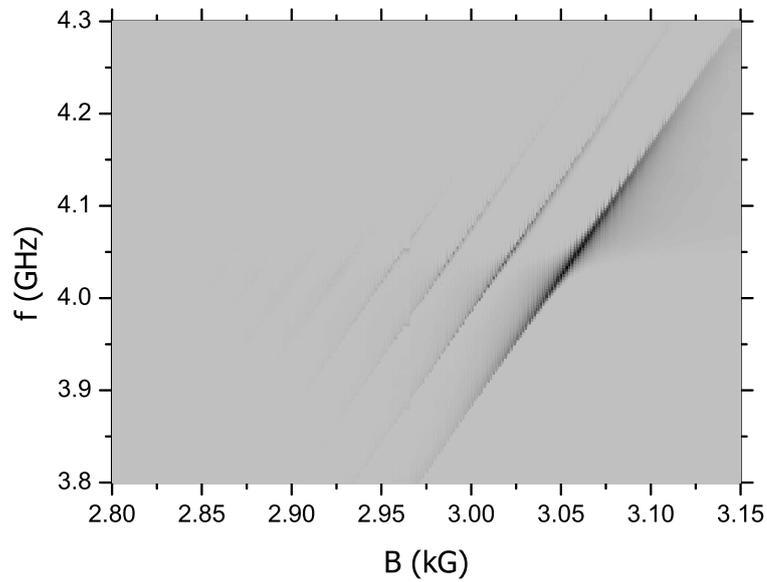


Figura 1.30: Espectres de transmissió $S_{12}(f, B)$ (mòdul) dels modes magnetoestàtics en representació gràfica de densitat, on el grau de foscor del punt representat indica una major absorció de potència per part de la mostra de YIG, en el resonador A .

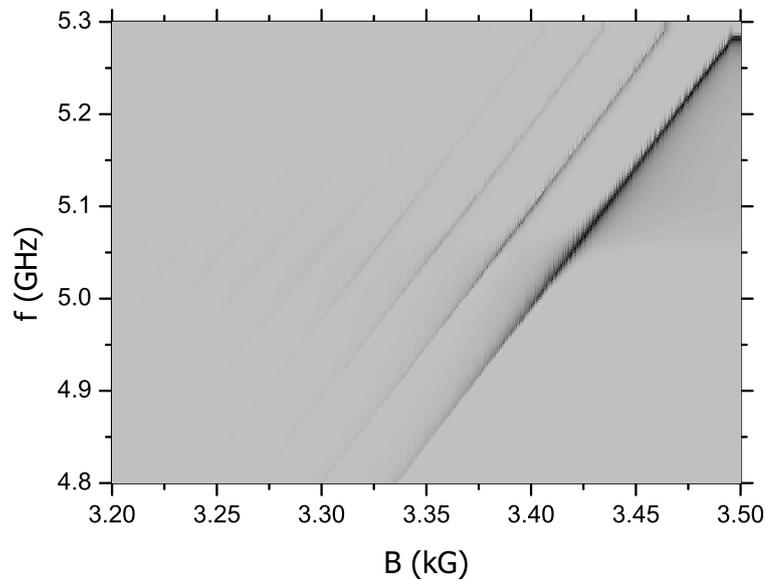


Figura 1.31: Espectres de transmissió $S_{12}(f, B)$ (mòdul) dels modes magnetoestàtics en representació gràfica de densitat, on el grau de foscor del punt representat indica una major absorció de potència per part de la mostra de YIG, en el resonador B .

A la figura 1.32, es mostren els espectres d'absorció amb el ressonador en forma de X, a les dues parelles de freqüències de valor més alt (3695 MHz, 3936 MHz, 4810 MHz i 5032 MHz), associades a les configuracions B^+ , B^- , E^+ i E^- . En elles, també s'observa la diversitat dels pics d'absorció com en el cas dels dos ressonadors lineals, però en els casos de les configuracions B^+ i B^- , la profunditat del pic d'absorció pot ser molt superior (~ 25 dB) a les presentades en la figura 1.29. Probablement, a causa de que el camp magnètic altern generat pel ressonador en forma de X, és més uniforme i abasta més volum de mostra de YIG, que en el cas dels dos ressonadors lineals.

Dins la sèrie de pics d'absorció grans, apareixen intercalats pics d'absorció de petita profunditat i, en el cas B^- , el primer pic començant per la dreta (figura 1.32 (a)) és d'aquesta característica. Un altre fet sorprenent i inesperat és que en els espectres associats a les configuracions E^+ i E^- també apareguin pics d'absorció apreciables (~ 5 dB); ja que per realitzar un experiment de ressonància ferromagnètica, cal aplicar un camp magnètic altern. Aquest fet es tractarà més endavant.

A la figura 1.33 es presenta el mateix tipus de gràfica de densitat, obtinguda de les mesures d'absorció dins del rang de freqüències definit pel pic complet de les configuracions B^+ i B^- ; per comprovar si en aquest ressonador en forma de X, s'obté una resposta experimental semblant a l'obtinguda en les figures 1.30 i 1.31 per als ressonadors lineals A i B i d'on podrien provenir els pics d'absorció intercalats, de poca profunditat. D'aquesta última figura, observem com els mínims d'absorció formen part de les línies fosques paral·leles per a totes dues configuracions magnètiques i, a més, aquestes rectes paral·leles estan intercalades entre elles. Llavors, aquest fet implica que les dues configuracions magnètiques no són pures; tenen una petita component de l'altre configuració.

A la figura 1.34, es fa una comparativa entre els espectres obtinguts experimentalment; per constatar si els modes magnetoestàtics excitats pels ressonadors lineal A i en forma de X són els mateixos. Per això es van concatenar les dues gràfiques de densitat de les figures 1.30 i 1.33 (ressonadors A i en forma de X, respectivament), dins d'un rang comú de freqüències de mesura i d'induccions magnètiques. On la franja grisa clara pertany al espectre obtingut amb el ressonador en forma de X i la franja més fosca pertany al ressonador lineal A .

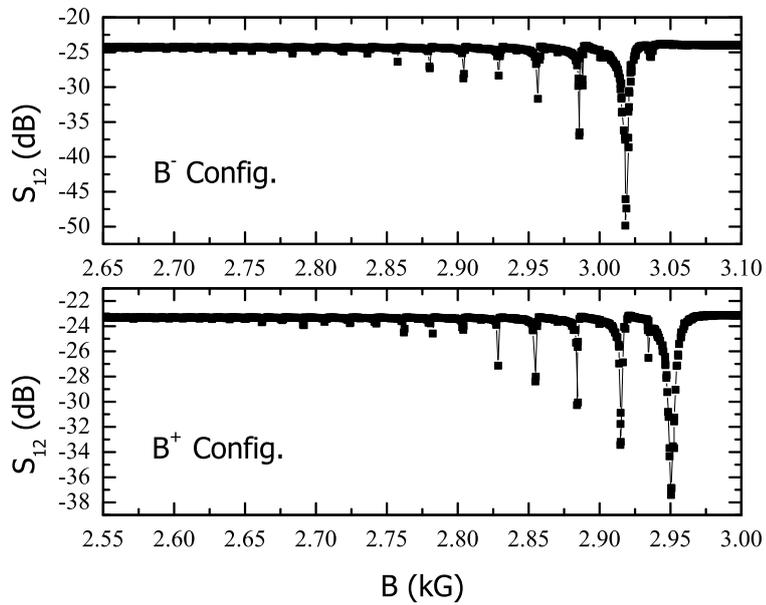
Les dues sèries de franges lineals no es solapen completament a causa de l'error introduït pel gaussímetre a l'hora de calibrar la sonda Hall, però és suficient per confirmar que es van mesurar la mateixa sèrie de modes magnetoestàtics associats a la configuració magnètica B^+ , amb el ressonador lineal A .

Totes les mesures realitzades per a les configuracions magnètiques, presenten una bona concordança amb els modes magnetoestàtics volúmics progressius associats a un disc, mostrats en el treball d'Ikuzawa [26], etiquetats com $(1, N)$ i $(0, N)/(2, N)$ per a les configuracions magnètiques B^+ i B^- , respectivament, per al ressonador en forma de X [26, 28]. Per als casos dels ressonadors lineals A i B , concorden amb els modes magnetoestàtics etiquetats com $(1, N)$. Tots tres modes satisfan la condició d'ancoratge de la magnetització alterna i paràmetre $m = 1$, equació 1.33.

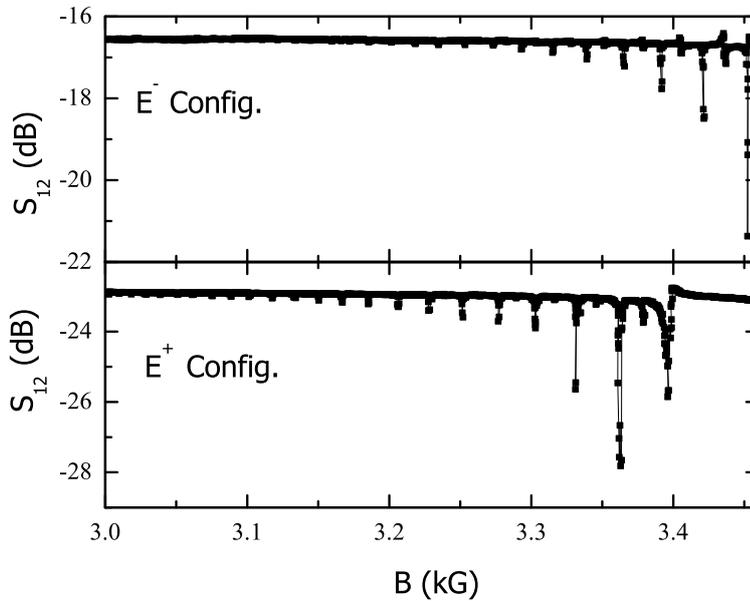
Focalitzant-nos en el resultat obtingut per al ressonador en forma de X, veiem que la diferència principal, entre les parelles d'espectres associats a les configuracions B i E , és la profunditat dels pics d'absorció. A primera vista, l'aparició dels pics d'absorció en les configuracions elèctriques podria fer-nos sospitar l'existència d'un efecte magnetoelèctric, però sabem que el YIG no té aquesta propietat física a temperatura ambient [61, 62]. Per tant, obtenim els espectres d'absorció associats a les configuracions E^+ i E^- gràcies a la distribució de camps magnètics associats a aquestes dues configuracions elèctriques, que són més petits a la zona on es troba la mostra; però no nuls.

A partir de les simulacions realitzades pel ressonador en forma de X, escollint la primera parella de configuracions E (figura 1.18), es van representar els camps magnètics de microones en les dues configuracions elèctriques, en la figura 1.35. En la figura 1.35 (a), s'aprecia una disposició espacial circular del camp magnètic de microones en el cas E^+ i en la figura 1.35 (b) una disposició similar a la B^+ , en el cas de E^- .

En conseqüència, els dos espectres per a les configuracions elèctriques trobats experimentalment amb el ressonador en forma de X, junt amb les distribucions de camp magnètic de microones presentades en la figura 1.35, expliquen la concordança qualitativa amb els mostrats en el treball d'Ikuzawa [26].



(a) Configuracions Magnètiques B^+ i B^- (3695 i 3936 MHz) respectivament.



(b) Configuracions Elèctriques E^+ i E^- (4810 i 5032 MHz) respectivament.

Figura 1.32: Espectres transmissió S_{12} (mòdul) per a les configuracions electromagnètiques del resonador en forma de X, en funció de la inducció magnètica. Les línies serveixen de guies als ulls, en les dues figures.

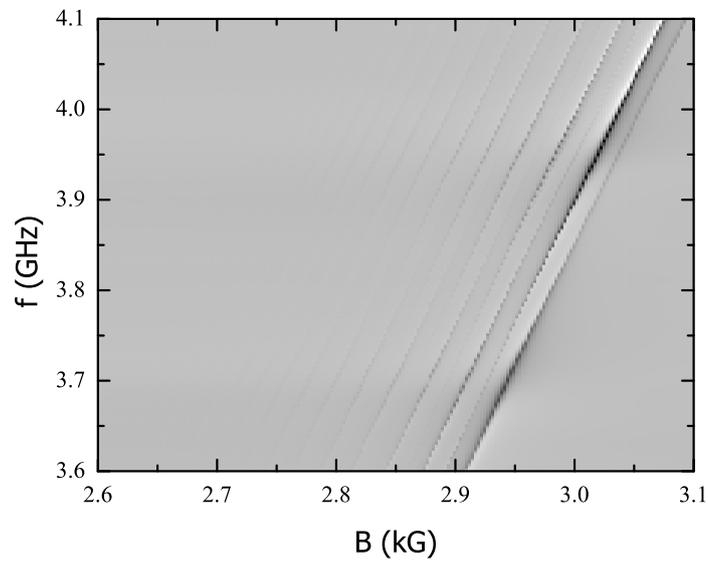


Figura 1.33: Espectres de transmissió $S_{12}(f, B)$ (mòdul) dels modes magnetoestàtics en representació tridimensional, on el grau de foscor del punt representat indica una major absorció de potència per part de la mostra de YIG, en el resonador en forma de X.

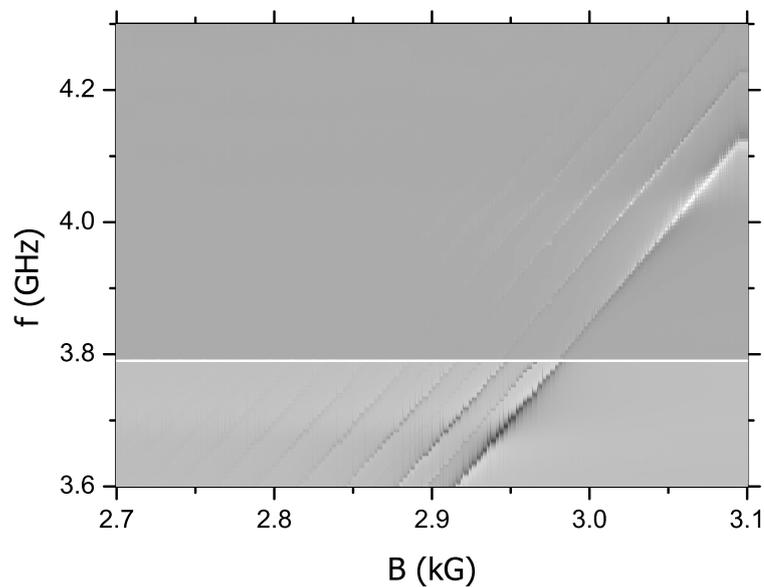
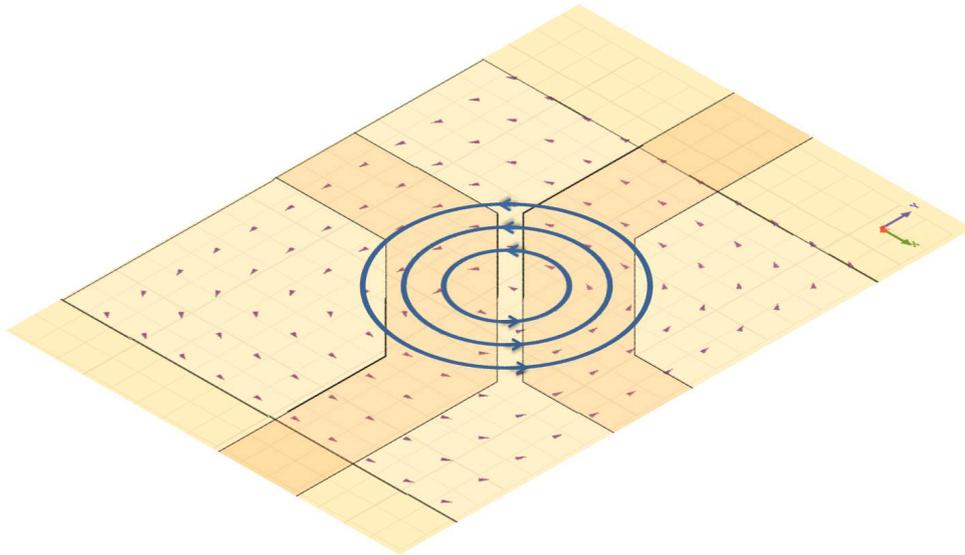
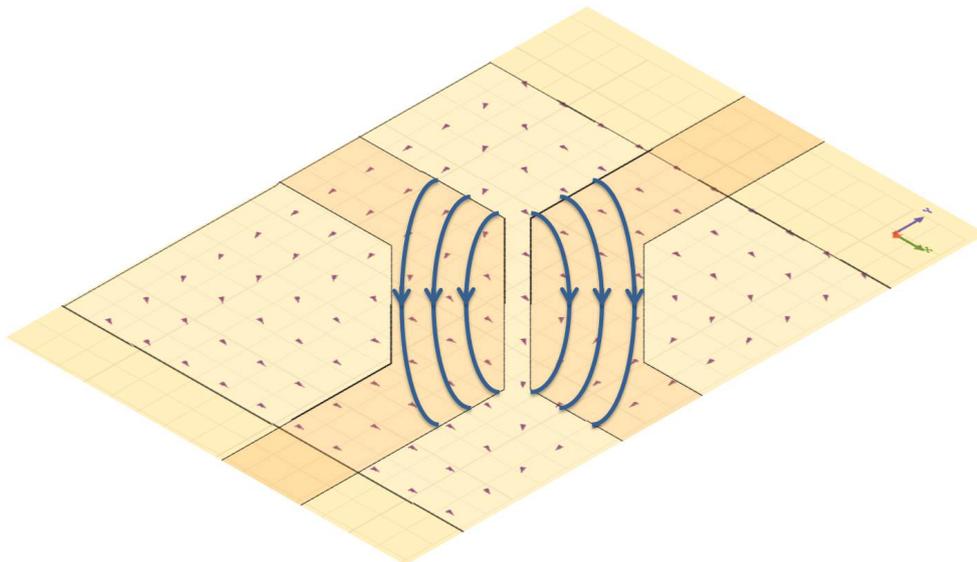


Figura 1.34: Espectres de transmissió $S_{12}(f, B)$ (mòdul) dels modes magnetoestàtics obtinguts pels resonadors en forma de X (franja gris clara de la gràfica amb línies negres incloses) i amb el resonador A (franja gris fosca de la gràfica amb línies blanques) en representació de densitats, separats per una línia blanca.



(a) Configuració elèctrica E^+ .



(b) Configuració elèctrica E^- .

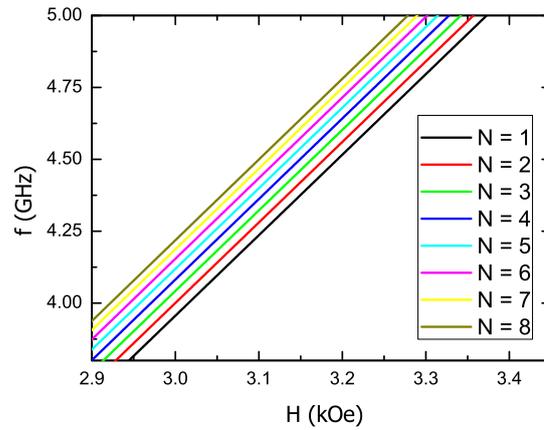
Figura 1.35: Il·lustracions de les distribucions dels camps magnètics de microones en les dues configuracions elèctriques, realitzades amb el programari HFSS 11.0. Les línies blaves són guies de referència en les il·lustracions.

Ja havent ratificat experimentalment, que són els mateixos modes magnetoestàtics $(1, N)$ generats per la configuració B^+ dels dos ressonadors A i en forma de X , i que la relació entre la freqüència de la microona i la inducció magnètica segueixen un comportament lineal; es procedeix a ajustar-les a les següents funcions: $f = \gamma_{1,N}(H - H_{1,N})$, utilitzant els valors experimentals assolits amb els ressonadors lineals A i B . A partir d'ara, farem servir el camp magnètic H enlloc de B per ésser equivalents en l'entreferro de l'electromagnet, en el sistema d'unitats CGS.

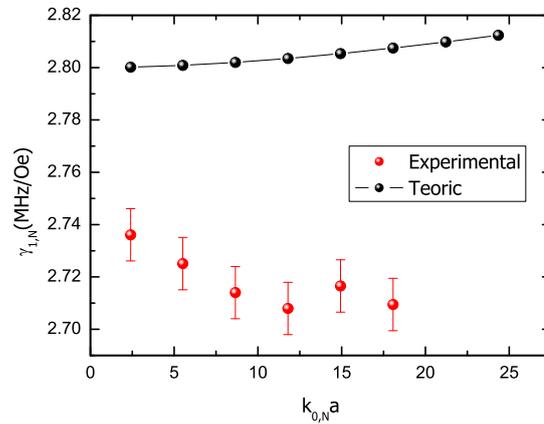
Les constants provinents dels ajustos poden ésser comparats amb les calculades a partir de la teoria descrita en la subsecció 1.1.3. Es va assignar els següents valors per realitzar les estimacions teòriques: $\gamma = 2.8$ MHz/Oe, $H_A = -1600$ Oe i $4\pi M_s = 887$ Oe; valors obtinguts de les mesures magnètiques del YIG. Els càlculs assolits, són presentats en la figura 1.36. En la figura 1.36 (a) es mostra que el comportament teòric de la condició de ressonància, associat a la sèrie $(1, N)$ dels modes magnetoestàtics volumics progressius per a una capa magnètica, equació 1.32, calculats en el rang de camp magnètics aplicats entre 1800 Oe i 3500 Oe; i un ventall de freqüències entre 2 GHz i 5 GHz, per als 15 primers valors de N de la sèrie $(1, N)$. Es mostra un comportament lineal que permet realitzar una comparativa entre les constants $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$, provinents dels ajustos matemàtics. (En realitat, en la figura 1.36 (a) es mostra una ampliació, per poder distingir les diferents corbes)

A les figures 1.36 (b) i 1.36 (c), es representen els pendents i els termes independents $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ teòrics, en funció del nombre d'ones radial $k_{0,N}$ de la sèrie $(1, N)$, juntament amb els obtinguts experimentalment de les mesures amb els ressonadors lineals A i B . S'observa que les dues constants $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ teòriques, tenen un comportament creixent quan el nombre d'ones $k_{0,N}$ creix. En canvi, la tendència de la constant $\gamma_{1,N}$ experimental, té una dependència decreixent fins a un valor mínim per a $N = 4$, i després sembla que inicia un suau creixement, quan $k_{0,N}$ creix. Per al cas de la constant $H_{1,N}$ obtinguda experimentalment, la seva tendència creixent és més acusada que la calculada teòricament. Tots dos fets són indicatius de que hi ha un fenomen implicat en la mesura de la ressonància ferromagnètica del YIG que no es va considerar inicialment.

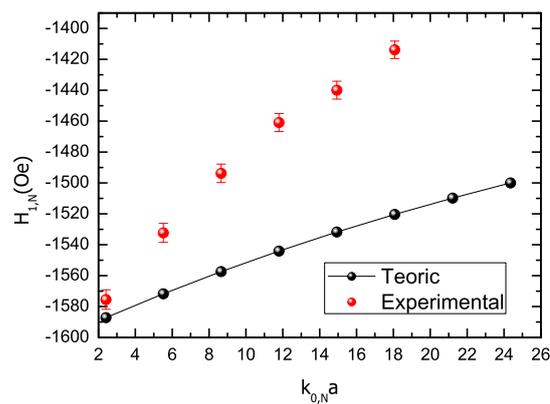
Una primera opció seria que les dues capes de YIG que conformen la mostra estiguin acoblades magnèticament, enlloc d'ésser independents entre elles. Per comprovar-ho, es va realitzar el càlcul de la condició de ressonància a partir de model descrit en [35], amb les dimensions i característiques físiques de la mostra de YIG; trobant que aquesta condició presentava un comportament lineal. Amb les constants $H_{1,N}$ estimades pels casos de dues capes magnètiques i d'una capa magnètica, es representa la seva diferència $\Delta H_{1,N}$, en la figura 1.37; en funció del nombre d'ones radial $k_{0,N}$.



(a) Representació de la freqüència en funció del camp magnètic H , per a diferents valors de N .



(b) Representació de la constant $\gamma_{1,N}$ en funció del nombre d'ones radial $k_{0,N}$.



(c) Representació de la constant $H_{1,N}$ en funció del nombre d'ones radial $k_{0,N}$.

Figura 1.36: Comparativa entre càlculs teòrics per a una sola capa magnètica de YIG amb els resultats experimentals obtinguts, en funció del nombre d'ones $k_{0,N}$.

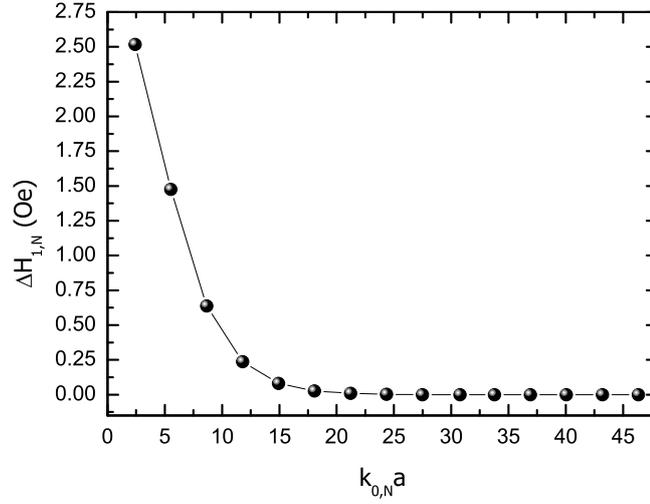


Figura 1.37: Representació de la diferència entre els valors dels termes $H_{1,N}$ per a dues capes magnètiques acoblades i una capa magnètica aïllada, $\Delta H_{1,N}$, en funció del nombre d'ones $k_{0,N}$. Les línies serveixen de guies per als ulls, en aquesta figura.

De la figura 1.37, podem veure que el valor màxim de $\Delta H_{1,N}$ calculat teòricament té un valor de 3 Oe; mentre que en cas experimental, el valor més petit és $\Delta H_{1,N} \sim 40$ Oe. Conseqüentment, el solapament entre les dues capes que magnètiques de YIG no és la causa de les diferències entre els comportaments experimental i teòric, presentades en les figures 1.36 (b) i 1.36 (c).

Una altra possible explicació seria la presència d'un efecte no lineal en la mostra de YIG, associats a uns valors grans del angle de precessió de la magnetització. En aquest cas, hauríem d'estimar l'amplitud del camp magnètic de microones o potència, mínima per poder generar-les. Per això aplicarem dues de les equacions descrites i deduïdes en [17]. La primera defineix el valor llindar de l'amplitud del camp magnètic de microones h_{crit} perquè es produeixi una inestabilitat clàssica, que canviaria el valor de la permeabilitat magnètica; amplificaria l'angle de precessió, afectant a la condició de ressonància [41] i amagaria els processos de relaxació lligats a la mostra de YIG. Aquesta és la següent: $h_{crit} \approx 0.5\Delta H(1.54\Delta H/4\pi M_s)^{0.5}$, on ΔH és l'ample de banda a mitja alçada del pic d'absorció. Aleshores, seleccionant el valor de $\Delta H \simeq 10$ Oe, procedent del pic més gran de la figura 1.32 (a), per a la configuració B^- i $4\pi M_s = 887$ Oe, el valor obtingut és $h_{crit} \sim 0.7$ Oe.

La segona equació que farem servir estima h_{crit} en el cas que l'excés de potència es derivi en la formació d'ones d'espín o magnons: $h_{crit} \approx 0.5\Delta H(\Delta H_k/4\pi M_s)^{0.5}$ on ΔH_k està associada a la interacció espín-espín que genera els magnons dins del YIG. El valor habitual per ΔH_k és de l'ordre de 0.5 Oe [17], per tant substituint valors tenim que $h_{crit} \sim 0.1$ Oe.

Aquests valors han d'ésser comparats, amb els valors generats de camp magnètic de microones pel ressonador en forma de X, en les condicions de mesura ja detallades. Per això, recuperem el càlcul fet anteriorment per la simulació del ressonador en forma de X amb una potència incident de -9 dBm (aprox. 0.11 mW), per les configuracions B^+ i B^- : $h_{rf} \in (0.1, 10)$ mOe. Comparant els valors, veiem que els camps magnètics de microones aplicats sobre la mostra són com a mínim un ordre de magnitud més petits que els estimats per l'aparició de efecte no lineals. Aleshores, els efectes no-lineals no poden explicar els diferents comportaments experimentals de les constants $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ mostrats en les figures 1.36 (b) i 1.36 (c). Per tant, només resta la opció consistent en la interacció dels modes magnetoestàtics volumics progressius amb la radiació electromagnètica generada per ells mateixos; idea extrapolada del cas descrit per en Bloembergen, entre altres [72–74]. On es considera, en un muntatge experimental de *RMN*, que l'inducció de senyal electromagnètic dins de la sonda (bobina) generada per la mostra magnètica, afecta al camp magnètic altern aplicat sobre la mostra magnètica. Modificant la condició de ressonància i l'ample de banda de l'espectre d'absorció. En la mateixa línia de pensament, Ho va descriure un model on explica com la radiació electromagnètica pot afectar a la condició de ressonància i als seus paràmetres [75]. A partir d'aquestes idees inicials, es va elaborar el model teòric que es detallarà en la següent secció.

1.5 Model Radiatiu

Per esbrinar quins poden ésser els efectes dels camps electromagnètics generats dins de la pròpia mostra de YIG, sobre la condició de ressonància ferromagnètica, es procedirà a l'elaboració d'un model basat en la teoria de l'amplificador ferromagnètic descrita per Suhl [77]. Llavors, el primer pas serà resoldre les equacions de Maxwell amb una font magnètica de radiació \vec{M} , per als potencials escalar magnètic ϕ i el vectorial elèctric \vec{F} originaris dels camps electromagnètics, equacions expressades en el sistema d'unitats CGS:

$$\vec{H} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{F}}{\partial t}, \quad (1.60)$$

$$\vec{E} = -\frac{1}{\epsilon} \vec{\nabla} \times \vec{F}, \quad (1.61)$$

fent servir el gauge de Lorentz per relacionar tots dos potencials ϕ i \vec{F} ,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = -\frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (1.62)$$

les equacions que s'hauran de resoldre són de la forma:

$$\Delta\phi + k_0^2\phi = 4\pi\vec{\nabla} \cdot \vec{M}, \quad (1.63)$$

$$\Delta\vec{H}_F + k_0^2\vec{H}_F = -4\pi k_0^2\vec{M}, \quad (1.64)$$

on $\vec{H}_F = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{F}}{\partial t}$, $k_0^2 = \frac{\epsilon\omega^2}{c^2}$ és l'equació que relaciona el nombre d'ones k_0 , la freqüència angular ω de l'ona electromagnètica i la permitivitat dielèctrica del material ϵ , en el nostre cas, la del YIG. Es considera que el potencial escalar magnètic i els camps tenen una dependència temporal de la forma $\propto \exp(j\omega t)$. Manca explicitar la font magnètica de radiació, que en el nostre cas serà la magnetització generada per l'excitació dels modes magnetoestàtics volumics progressius amb simetria cilíndrica. Les components d'aquesta magnetització, en coordenades cilíndriques, són expressades matemàticament com en la referència [26]:

$$m_r(r, \theta, z, t) = A \left(\kappa Q J'_n(Qr) + \frac{\nu n}{r} J_n(Qr) \right) \exp(j(n\theta + \omega t)) \begin{Bmatrix} \cos(\eta Qz) \\ \sin(\eta Qz) \end{Bmatrix}, \quad (1.65)$$

$$m_\theta(r, \theta, z, t) = jA \left(\nu Q J'_n(Qr) + \frac{\kappa n}{r} J_n(Qr) \right) \exp(j(n\theta + \omega t)) \begin{Bmatrix} \cos(\eta Qz) \\ \sin(\eta Qz) \end{Bmatrix}. \quad (1.66)$$

On A és una constant, $Q = k_{n-1,N}$, $J_n(k_{n-1,N}r)$ són les funcions de Bessel de primera espècie; $k_{n-1,N}$ és definida com el nombre d'ones transversal associat al mode magnetoestàtic volumic (n, N) i que deriva dels zeros de les funcions de Bessel $J_{n-1}(k_{n-1,N}a) = 0$; del qual, prové de la condició d'ancoratge de la magnetització, $m_r = m_\theta = 0$, a la vora, $r = a$, on a és el radi del disc. κ and ν són les components diagonal i fora de la diagonal del tensor permeabilitat magnètica (equacions 1.13 i 1.15). d és el gruix del disc i η prové de l'equació $\eta \tan(\eta k_{n-1,N}d) = 1$. Després d'especificar la font magnètica de radiació, només és necessari calcular el camp magnètic \vec{H}_F , ja que es relaciona amb el potencial escalar magnètic a través del gauge de Lorentz $\vec{\nabla} \cdot \vec{H}_F = -k_0^2\phi$. Llavors, es procedeix a resoldre l'equació 1.64 a través del formalisme matemàtic de la funció de Green; per simplicitat, la funció de Green en tot l'espai. La funció de Green es calcula a partir de la seva expansió en funcions pròpies i valors propis de l'equació d'ones [76].

El resultat és expressat en coordenades cilíndriques,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{-1}{k_0^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} B_{m,n} \exp(-q_{m,n} \|z-z'\|) J_n(q_{m,n}r) J_n(q_{m,n}r') \exp(jm(\phi-\phi')), \quad (1.67)$$

$$B_{m,n} = 2\pi R^2 \int_0^1 J_n^2(q_{m,n}Rx) x dx, \quad (1.68)$$

permetent el càlcul de les components radial i azimutal del vector \vec{H}_F :

$$H_F^r = 4\pi k_0^2 \int G(\vec{r}, \vec{r}') m_r(\vec{r}') dv', \quad (1.69)$$

$$H_F^\theta = 4\pi k_0^2 \int G(\vec{r}, \vec{r}') m_\theta(\vec{r}') dv', \quad (1.70)$$

on $q_{m,n}$ prové d'aplicar les condicions de contorn escollides per a la funció de Green (Dirichlet, Neumann o altres), R és el radi del cilindre, i $J_n(k_{n-1,N}r)$ són les funcions de Bessel de primera espècie. Havent calculat el camp magnètic \vec{H}_F i el potencial escalar ϕ de la radiació electromagnètica autoinduída, els expressem com a combinació lineal de la magnetització i del potencial escalar ϕ associats als modes magnetoestàtics. Els coeficients calculats a partir de les dues expansions, ens indiquen el grau d'acoblament entre la radiació generada pels modes magnetoestàtics i el potencial i la magnetització associada a ells [78]. Extraurem els coeficients a partir de les condicions d'ortogonalitat per a la magnetització i el potencial escalar magnètic associats als modes magnetoestàtics [23, 78]:

$$-4\pi \alpha_{q_{m,n}, k_{n-1,N}} = \frac{\int (H_F^r m_\theta^* - H_F^\theta m_r^*) dv}{\int (m_r m_\theta^* - m_\theta m_r^*) dv} \quad (1.71)$$

$$a_{q_{m,n}, k_{n-1,N}} = \frac{\int \phi \phi_{MSFVW} dv}{\int \phi_{MSFVW}^2 dv} \quad (1.72)$$

cada $\alpha_{q_{m,n}, k_{n-1,N}}$ i $a_{q_{m,n}, k_{n-1,N}}$ (abreujades com $\alpha_{q,k}$ i $a_{q,k}$) poden dependre del camp magnètic estàtic intern i de la freqüència de les microones.

D'aquesta expansió, s'insereixen les components no nul·les de la magnetització i el potencial magnètic escalar en l'equació de moviment de la magnetització 1.4 i 1.5 (en coordenades cilíndriques); per a obtenir la nova condició de ressonància d'un mode magnetoestàtic concret de la sèrie (n, N) . Equacions on no es consideren les pèrdues magnètiques:

$$j\omega m_r = \gamma(m_\theta \cdot H_i - M_s \cdot (h_\theta(1 + \lambda a_{q,k}) - 4\pi \lambda \alpha_{q,k} m_\theta)) \quad (1.73)$$

$$j\omega m_\theta = -\gamma(m_r \cdot H_i - M_s \cdot (h_r(1 + \lambda a_{q,k}) - 4\pi \lambda \alpha_{q,k} m_r)) \quad (1.74)$$

on M_s és la magnetització de saturació, λ és un factor relacionat amb l'eficiència d'emissió d'ones electromagnètiques, inserit a posteriori. γ i H_i són el factor giromagnètic i el camp magnètic intern total. Aleshores, les noves components de la magnetització són:

$$m_r = \frac{-j\omega\gamma M_s(1 + \lambda a_{q,k}) \cdot h_\theta + \gamma^2 M_s(1 + \lambda a_{q,k}) \cdot h_r(H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s)}{\Delta}, \quad (1.75)$$

$$m_\theta = \frac{\gamma^2 M_s(1 + \lambda a_{q,k}) \cdot h_\theta(H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s) + j\gamma M_s(1 + \lambda a_{q,k}) \cdot h_r\omega}{\Delta}, \quad (1.76)$$

$$\Delta = -\omega^2 + \gamma^2(H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s)(H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s). \quad (1.77)$$

D'aquestes últimes tres equacions podem veure que les noves components del tensor susceptibilitat magnètica es defineixen d'una manera equivalent a les descrites en [26, 28]. En altres paraules, es pot tornar aplicar la teoria dels modes magnetoestàtics, simplement canviant la antiga κ per la nova, que es pot extreure de les equacions 1.75 i 1.76. La nova condició de ressonància amb efectes radiatius seria la següent:

$$\omega^2 = \gamma^2((H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s)^2) + \frac{4\pi M_s(1 + \lambda a_{q,k})}{1 + \eta^2}(H_i + 4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s), \quad (1.78)$$

on η va ésser definida en la subsecció 1.1.3.

La figura 1.38 mostra la dependència de la freqüència amb el camp magnètic intern per a diferents valors de N , de la sèrie $(1, N)$; provinent de la condició de contorn de Dirichlet; i fixant el valor de $\lambda = 0.035$. Aquesta dependència va ésser calculada fixant els paràmetres: $\gamma = 2.80$ MHz/Oe, camp magnètic de saturació $4\pi M_s = 887$ Oe i el camp magnètic total d'anisotropia $H_A = -1600$ Oe, finalment, radi i gruix del disc $R = 2$ mm i $d = 49.6$ μm . Els comportaments de les corbes representades es desvien de la linealitat, a mida que s'incrementa el valor de N ; fet no tan manifest quan s'apliquen les condicions de Neumann i/o per a valors de λ menors que l'usat per realitzar el càlculs de les corbes de la figura 1.38.

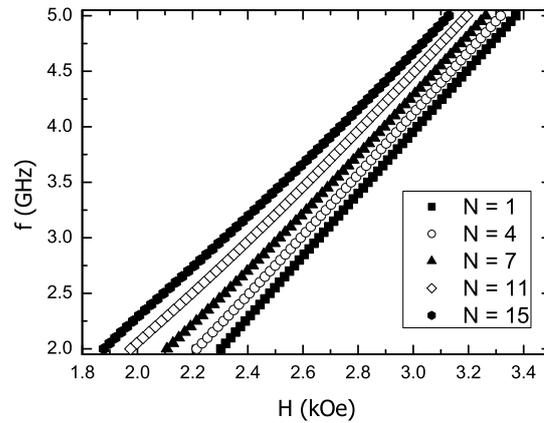


Figura 1.38: Càlcul teòric dels MSFVW $(1, N)$, des de $N=1$ (quadrat) fins $N=15$ (hexàgon) on s'inclou l'efecte de la radiació electromagnètica autoinduída aplicant condicions de contorn de Dirichlet i $\lambda = 0.035$.

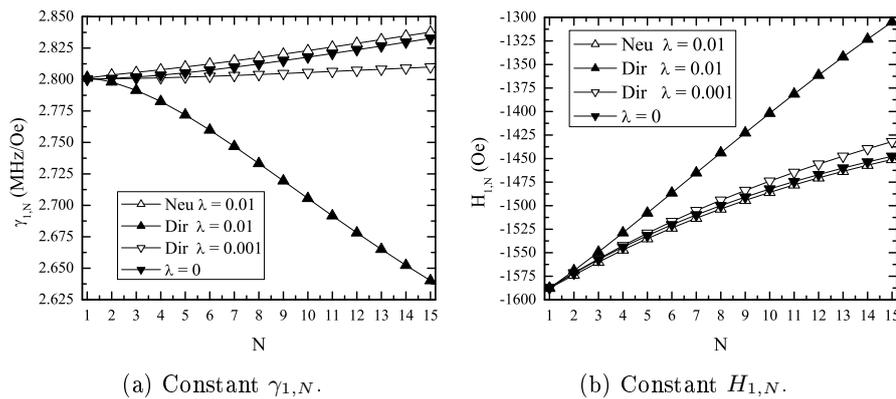


Figura 1.39: Constants $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ teòriques per a les condicions de contorn de Dirichlet (Dir) i Neumann (Neu) per a diferents valors de λ .

Aleshores, per a certs valors de N de la sèrie $(1, N)$, de λ , i de quines condicions de contorn s'apliquin per trobar la solució dels camps magnètics alterns, podem ajustar matemàticament aquest comportament a una funció com $\omega = \gamma_{n,N}(H - H_{n,N})$ (equivalent a dir $\omega = \gamma_{n,N}(H - H_{n,N})$, on en el primer cas $\gamma_{n,N}$ tindria les unitats de Mcs/Oe i en la segona MHz/Oe; aquest últim cas és el que estem utilitzant). En conseqüència, ens pot permetre comparar aquests paràmetres $\gamma_{n,N}$ i $H_{n,N}$ calculats amb els associats als modes magnetoestàtics teòrics sense interacció amb la radiació i els mesurats experimentalment amb els resonadors lineals.

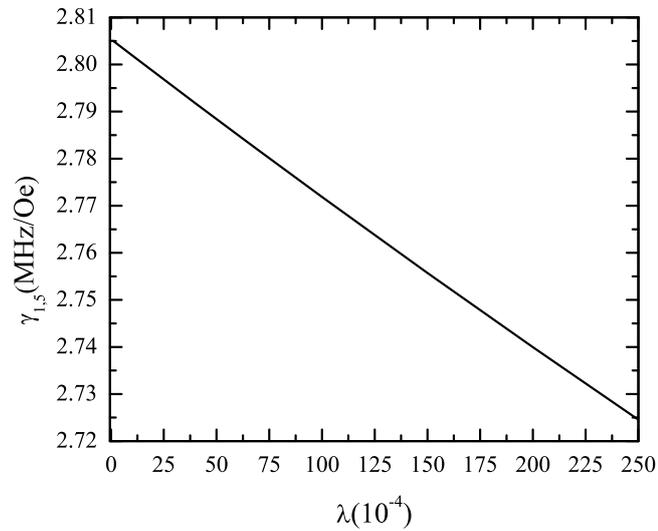
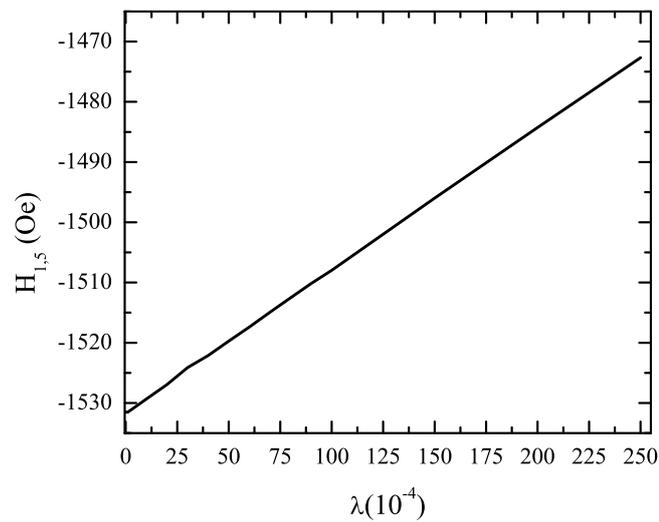
(a) Constant $\gamma_{1,5}$.(b) Constant $H_{1,5}$.

Figura 1.40: Dependència de λ de les constants $\gamma_{1,5}$ i $H_{1,5}$ calculades per a la condició de contorn de Dirichlet.

En la figura 1.39, es representen els paràmetres $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ en funció de N , per als casos on es van considerar els efectes radiatius, amb condicions de contorn de Dirichlet i Neumann, i per al cas sense efectes radiatius, $\lambda = 0$. En la figura 1.39 (a), s'observa que les corbes calculades seguint les condicions de contorn de Neumann, tenen una tendència creixent molt suau semblant al cas sense efectes radiatius. Però en el cas de Dirichlet, quan més gran és el valor de λ , la separació entre les corbes és més clara i més decreixent és la seva tendència quan més gran és el valor de N . Per a la constant $H_{1,N}$, en canvi, descriu un procés semblant però en sentit oposat a $\gamma_{1,N}$; figura 1.39 (b). Les condicions de contorn de Dirichlet impliquen que els camps magnètics radiatius

s'anul·len a la vora de la mostra ($r = R$), que concorda amb les condicions d'ancoratge dels modes magnetoestàtics $(1, N)$, descrits en la secció 1.1.3. Per tant, tenen més sentit físic que les condicions de contorn de Neumann, les quals impliquen que hi hagi un extrem de camp magnètic radiatiu a la vora de la mostra.

Finalment, a la figura 1.40, el càlcul dels paràmetres $\gamma_{1,5}$ i $H_{1,5}$ en funció de λ , per a la condició de contorn de Dirichlet. Indiquen un comportament decreixent i creixent respectivament de tots dos paràmetres, manifestant la importància dels efectes radiatius sobre la condició de ressonància quan l'eficiència d'emissió de radiació del sistema mostra i ressonador creix. A la llum d'aquests càlculs, podem comparar aquestes tendències en el paràmetre $H_{1,N}$, amb els mesurats experimentalment pels ressonadors lineals A i B , que són presentats en la figura 1.41,

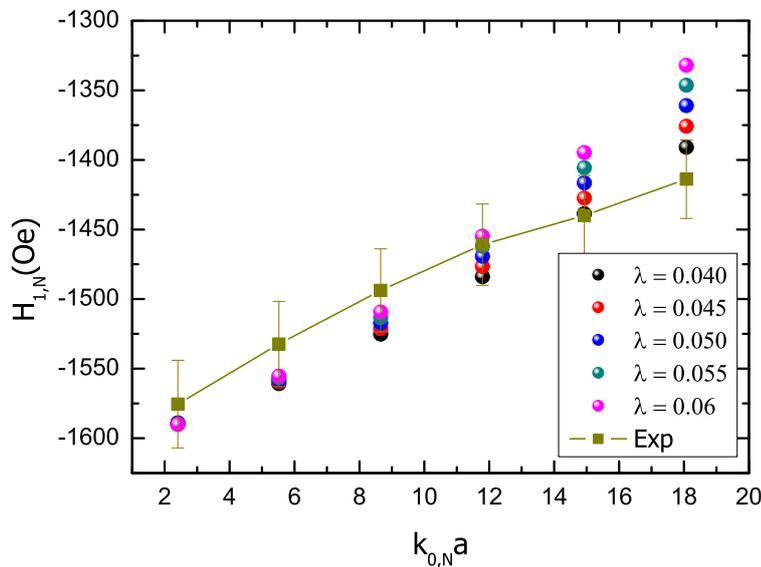


Figura 1.41: Comparació $H_{1,N}$ teòrics amb condició de contorn de Dirichlet, amb els experimentals, en funció de $k_{0,N}$.

Encara que els valors inicials del càlcul no siguin els adients, el comportament decaient del terme $H_{1,N}$ en funció de $k_{0,N}$ de la corba experimental, s'escau raonablement amb el model quan s'apliquen les condicions de contorn de Dirichlet. La comparativa entre la corba experimental i les corbes estimades, suggereix que l'eficiència d'emissió de radiació λ , posseiria una certa dependència decreixent mentre va creixent el valor de $k_{0,N}$, o sigui, amb el mode magnetoestàtic excitat. Una altra prova de la idoneïtat d'aquest model teòric, fent servir les condicions de contorn de Dirichlet; és que la tendència experimental del paràmetre $\gamma_{1,N}$ mostrada en la figura 1.36 (b) confirma la predicció teòrica presentada en la figura 1.39 (a).

Com que el model descrit s'adiu als valors experimentals, és possible calcular a partir d'ells els valors originals de γ i H_A per a la mostra de YIG. Mitjançant l'extrapolació el valor de cada constant $\gamma_{1,N}$ i $H_{1,N}$ quan $k_{0,N} \rightarrow 0$, els valors obtinguts són els següents: $\gamma = 2.74$ MHz/Oe i $H_A \simeq -1614$ Oe. El valor de H_A coincideix raonablement amb el valor obtingut a partir de la seva mesura del seu cicle d'histèresi de la mostra de YIG, $H_A \simeq -1608$ Oe.

Per completar la visió teòrica, suposarem que enlloc de una font magnètica de radiació electromagnètica, originada per efectes dispersius (valor real de la magnetització), la suposarem originada per efectes dissipatius (valor purament imaginari). Si desenvolupem el mateix procediment que en les equacions 1.71 i 1.72, suposant que el paràmetre $\alpha_{q,k}$ és menyspreable i l'eficiència d'emissió és λ_1 , les equacions 1.73, 1.74 i 1.75 es transformen de la següent forma,

$$m_r = \frac{-j\omega\gamma M_s \cdot h_\theta + \gamma^2 M_s \cdot h_r (H_i + j4\pi\lambda_1\alpha_{q,k}M_s)}{\Delta}, \quad (1.79)$$

$$m_\theta = \frac{\gamma^2 M_s \cdot h_\theta (H_i + j4\pi\lambda_1\alpha_{q,k}M_s) + j\gamma M_s \cdot h_r \omega}{\Delta}, \quad (1.80)$$

$$\Delta = -\omega^2 + \gamma^2 (H_i + j4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s)(H_i + j4\pi\lambda\alpha_{q,k}M_s), \quad (1.81)$$

si a més, suposem que λ_1 és petit, l'aproximació a primer ordre en λ_1 contribuiria a l'augment de ΔH de l'espectre d'absorció en $4\pi\lambda_1\alpha_{q,k}M_s$. En altres paraules, incrementa les pèrdues d'energia per una altre via, la generació de radiació electromagnètica; fet que ratifica la conclusió del model descrit per Ho [75].

Aquest model teòric i les mesures experimentals ens fan entendre que el concepte d'acoblament espín-radiació descrits per Auld, es pot estendre a la situació on la radiació electromagnètica és generada per la pròpia mostra magnètica; concepte que també es ratificat pel treball de Ho. Però, en aquest cas, no ha calgut que la radiació tingui un comportament exclusivament dissipatiu (valor imaginari de \vec{m}) per afectar a la condició de ressonància, precisament que sigui dispersiu (valor real de \vec{m}) pot tenir tanta incidència o més que el comportament dissipatiu. Fet que dependria de quin dels dos comportaments es generin en la mostra magnètica amb més eficiència.

1.6 Conclusió d'aquest capítol

En aquest capítol, primerament s'han introduït els conceptes bàsics associats a la ressonància electrònica d'espín, electrònica de microones, i s'han descrit els processos de disseny i fabricació dels ressonadors de microtira. Enfocat a la descripció de les mesures experimentals de ressonància ferromagnètica en una mostra de YIG, en forma de disc, descrita i caracteritzada estructuralment i magnèticament. Els resultats mostren la formació dels ben coneguts modes magnetoestàtics, no només a una freqüència fixada, sinó en la banda de freqüències que defineixen els pics de ressonància dels ressonadors de microtira. Amb l'ajuda del programari HFSS 11.0, s'han presentat les simulacions de la distribució espacial dels camps magnètics de microones en totes les configuracions generades pel ressonador en forma de X, presentant-ne tres tipus de distribucions magnètiques espacials a quatre freqüències diferents, que experimentalment en deriven tres classes d'espectres d'absorció. Reflectint l'excitació de tres tipus d'ones d'espín magnetoestàtiques volúmiques progressives. A més, els resultats experimentals mostren una relació lineal entre la freqüència i el camp magnètic aplicat, però no hi ha coincidència entre els ajustos lineals de les dades experimentals amb les corbes teòriques associades als modes magnetoestàtics. S'han fet estimacions per descartar qualsevol efecte de potència sobre la mostra de YIG, o acoblament entre les capes magnètiques de YIG, portant a la única explicació possible que aquests modes magnetoestàtics estan interaccionant amb radiació electromagnètica, originada per la mateixa mostra de YIG. A arrel d'això, s'ha ideat un model basat en aquesta conclusió, per explicar com canvien aquestes relacions lineals a causa de la presència de la radiació electromagnètica. Model que explica satisfactòriament els resultats obtinguts de les mesures experimentals de ressonància ferromagnètica.

Capítol 2

Microones i Manganites

En aquest capítol es presentaran els conceptes bàsics sobre els materials magnètics anomenats manganites, més concretament la família $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; sobre els sistemes magnètics denominats vidres d'espín, sobre es nanopartícules magnètiques i sobre l'interacció d'intercanvi entre un material antiferromagnètic i un material ferromagnètic. Enfocat a la comprensió de les propietats magnètiques de dues mostres de manganites nanogranulars, amb composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$. Finalment es presentaran estudis basats en les mesures de ressonància electrònica d'espín en una de les dues mostres de manganites, incloent una descripció dels muntatges experimentals i els models físics necessaris per tal d'obtenir la seva constant d'anisotropia magnètica i el factor girromagnètic en funció de la temperatura. En aquest capítol, també es farà ús del sistema d'unitats cegesimal (CGS), descrit i motivat en el capítol anterior d'aquesta memòria de tesi.

2.1 Introducció a les Manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Aquesta classe de materials, amb composició química $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, formen part del grup de materials anomenats semiconductors magnètics. L'estructura cristal·lina d'aquestes manganites pertany a la simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ (figura 2.1 (a)), isomorfa a la perovskita a temperatura ambient. Per causa de les distorsions generades en el cristall, les mides dels ions constituents, i la concentració d'aquests (x); aquesta simetria cúbica es pot reduir a una ortorròmbica $Pmna$, com és el cas de la manganita LaMnO_3 (figura 2.1 (b)), simetria isomorfa a la goethita. Aquestes distorsions poden reduir, fins i tot, la simetria cúbica de la manganita a una simetria romboèdrica [79–82].

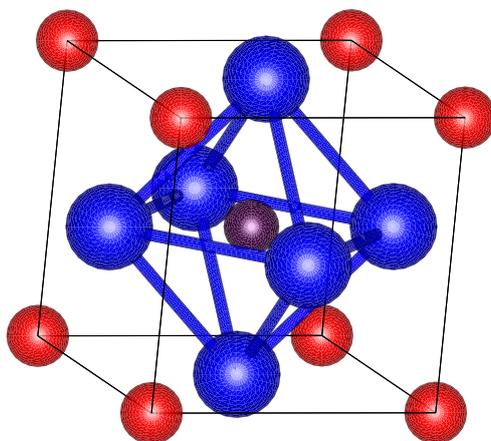
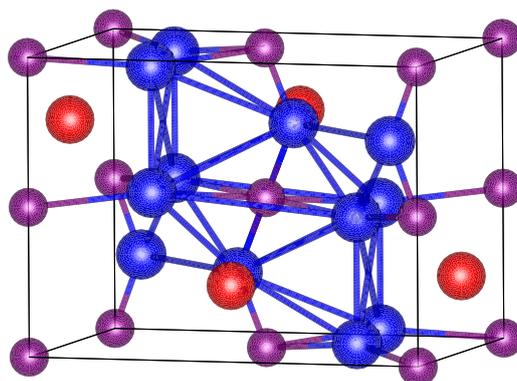
(a) Estructura ABO_3 de una perovskita(b) Estructura ortorròmbica de $LaMnO_3$

Figura 2.1: Il·lustracions de les estructures de perovskita i $LaMnO_3$, on les esferes vermelles són les posicions dels àtoms A, en cas de les manganites amb aquesta simetria, s'associen als ions La^{3+}/Ca^{2+} de la perovskita. Les morades corresponen al catió Mn^{3+}/Mn^{4+} (posició B) i les blaves als anions O^{2-} . Il·lustracions realitzades amb el programari VESTA.

Com a conseqüència d'aquestes distorsions, la coordinació octaèdrica inicial dels cations Mn^{3+}/Mn^{4+} amb els ions O^{2-} canvia, figura 2.1 (a); condicionant les propietats físiques, tant elèctriques com magnètiques de la manganita en qüestió. Aquesta distorsió es reflecteix en el paràmetre anomenat factor de tolerància t , definit com: $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)}$, r_A és el radi iònic promig dels cations La^{3+}/Ca^{2+} en la posició A (figura 2.1 (a)), r_{Mn} és el radi iònic promig dels cations Mn^{3+}/Mn^{4+} i r_O és el radi del ió oxigen. Per a $t = 1$, tots els ions formarien una cel·la cúbica, indicant el grau de col·linealitat de l'enllaç Mn-O-Mn, com es pot observar visualment en la figura 2.1

(a). En realitat, les dimensions dels cations $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ són més petites dins del cristall que les estimades, i juntament amb els efectes d'interacció coulombiana entre els ions constituents de la xarxa cristal·lina, redueix els valors de t per a les manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, que acostumen a estar en el rang de valors de $0.8 < t < 1$. Aleshores, la seva cel·la unitat cúbica redueix la seva simetria (de cúbica a ortorròmbica) per esdevenir més compacta, rotant i/o distorsionant l'octaedre MnO_6 . El camp cristal·lí, generat principalment per la coordinació octaèdrica, trenca la degeneració energètica dels orbitals 3d dels cations $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, agrupant-los en dos nivells d'energia: l'anomenat t_{2g} , constituït per un triplet d'orbitals 3d i l'anomenat e_g , consistent en un doblet d'orbitals 3d, d'energia superior a t_{2g} (figura 2.2). Fins i tot, aquests mateixos nivells energètics es poden desdoblar encara més degut a les distorsions de Jahn-Teller [10, 83, 84]. Aquestes distorsions cristal·logràfiques tenen la finalitat de reduir la degeneració energètica dels nivells, a través de la reducció de la coordinació dels ions 3d. En particular, els ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (figura 2.2).

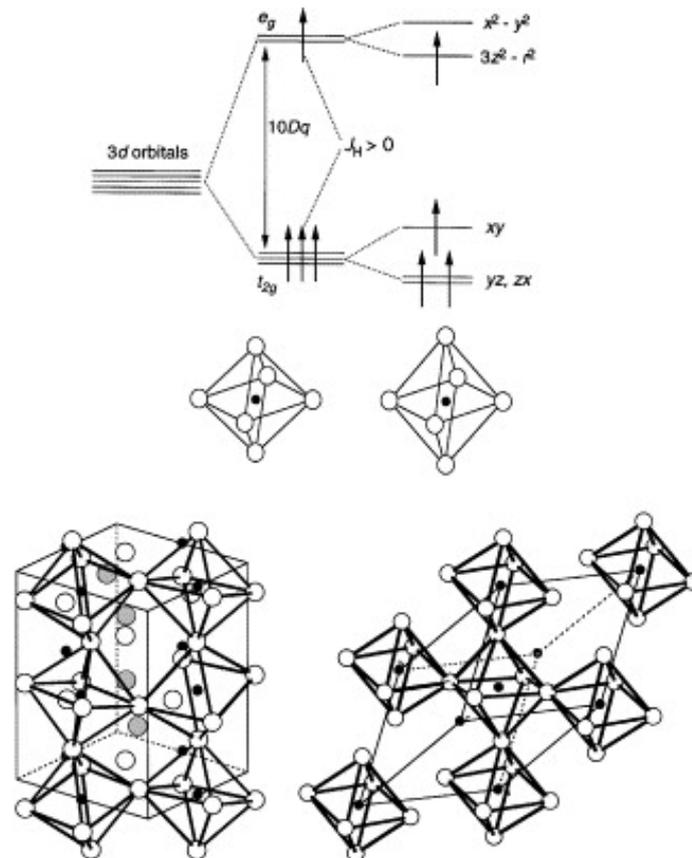


Figura 2.2: Esquema de la ruptura de la degeneració energètica dels nivells 3d degut al camp cristal·lí i distorsions de Jahn-Teller, juntament amb la distorsió del octaedre MnO_6 per a un cristall amb simetria ortorròmbica (esquerra) i romboèdrica (dreta) [81].

Com a conseqüència d'aquestes distorsions, l'angle i la longitud d'enllaç entre els ions manganès i l'ió oxigen canvien. Aquestes distorsions cristal·logràfiques afavoreixen l'interacció entre els electrons que ocupen els nivells e_g amb la xarxa cristal·lina formant polarons, (quasipartícules originades per a distorsió dels ions constituent de la xarxa quan interaccionen electrostàticament amb els electrons), més concretament generen els polarons de Jahn-Teller.

Interaccions Magnètiques

Les propietats magnètiques de les manganites provenen de la possibilitat de transferir electrons entre els cations Mn^{3+}/Mn^{4+} i l'anió O^{2-} , ja que els orbitals associats als cations Mn^{3+}/Mn^{4+} tenen un solapament petit. Es coneixen dos classes d'interaccions mitjançades pels orbitals 2p de l'oxigen: *el doble intercanvi* i *el superintercanvi*.

Doble Intercanvi

Aquesta interacció es dona entre els ions $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. En l'ió Mn^{3+} , tres electrons ocupen el nivell t_{2g} i hi roman un quart electró en el nivell e_g , en el cas del ió Mn^{4+} no hi ha cap electró ocupant el nivell e_g . Com es mostra en les figures 2.3 (a) i 2.3 (b). En aquesta situació, es pot donar el cas d'una transferència simultània d'electrons entre l'orbital e_g de l'ió Mn^{3+} i l'orbital 2p de l'oxigen, i l'altre orbital 2p de l'oxigen amb l'orbital buit e_g del ió Mn^{4+} contigu. Pel principi d'exclusió de Pauli, els dos electrons involucrats han de tenir el mateix espín, donant a entendre que aquesta interacció crea un ordenament ferromagnètic dels espins a més d'incrementar la conductivitat elèctrica de la manganita. La manifestació d'aquesta interacció ve modulada per la orientació relativa de l'espín total del nivell t_{2g} de cada ió manganès i per l'acoblament entre els espins dels nivells e_g i t_{2g} , l'anomenat acoblament Hund, J_H (figura 2.2). Com més gran sigui la interacció Hund i menys paral·lels siguin els espins, menys intens serà l'acoblament entre els espins, reduint el comportament ferromagnètic i metàl·lic de la manganita en qüestió. Aquest fet es representa en la figura 2.3 (c), com una inclinació (en anglès, *canting*) dels espins dels ions manganès. Aquest model, postulat per Zener, concordava qualitativament amb les posteriors mesures experimentals [10, 80, 83, 85]. Més endavant, es van incorporar a aquest model teòric les interaccions electró-fonó derivades de les distorsions de Jahn-Teller, per completar la visió teòrica i descriure millor els comportaments obtinguts experimentalment.

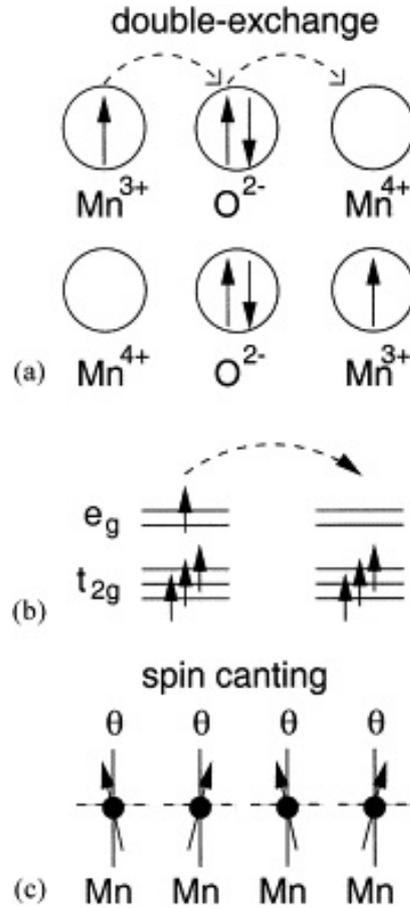


Figura 2.3: Esquema descriptiu de la interacció doble intercanvi entre dos ions Mn^{3+} i Mn^{4+} [83].

Superintercanvi

En aquest tipus d'interacció, l'ió oxigen és el que comparteix els seus electrons amb els orbitals e_g dels ions manganès adjacents. Quan s'enllacen els orbitals e_g buits amb els 2p del ió oxigen plens, hi cap la possibilitat de que els electrons romanguin durant un temps en els orbitals e_g . Degut al acoblament Hund entre els orbitals e_g i t_{2g} , i al principi d'exclusió de Pauli quan es produeix la transferència dels electrons, s'aconsegueix un ordenament antiferromagnètic quan interaccionen dos ions Mn^{3+} o dos ions Mn^{4+} , il·lustrat en la figura 2.4.

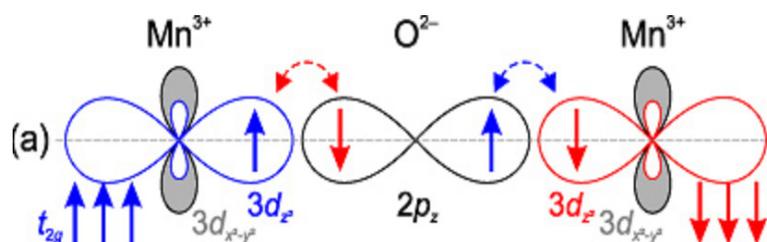


Figura 2.4: Esquema descriptiu de la interacció superintercanvi entre dos ions Mn^{3+} [86].

Aquest tipus d'interacció es dona de forma local, llavors no mou els electrons al llarg de la xarxa com fa la interacció de doble intercanvi. En conseqüència, el material es comportarà com un aïllant elèctric [80]. Totes dues interaccions magnètiques venen afectades per les distorsions cristal·logràfiques i de Jahn-Teller, ja que aquestes canvien l'angle d'enllaç entre els ions manganès. I com menys col·lineals són aquests enllaços, menys solapament hi ha entre els orbitals $2p$ del ió oxigen i els nivells e_g dels ions manganès. En conseqüència, afeblint i/o alterant les interaccions de doble intercanvi i/o superintercanvi; comportant canvis en les propietats elèctriques i magnètiques de les manganites.

Propietats elèctriques

En la subsecció anterior, s'ha detallat l'origen del comportament metàl·lic o aïllant que pot tenir una manganita. Segons sigui la concentració d'ions Ca^{2+} , x ; aquesta manganita es pot comportar com un metall o com un aïllant. El fet de dopar una manganita, com per exemple LaMnO_3 , incorpora forats i ions Mn^{4+} , possibilitant la formació de la interacció del doble intercanvi en clústers de mida entre el nanòmetre i el micròmetre [10, 83], en la manganita. Quan més important es el dopatge de la manganita x , més nombrosos i grans es faran aquests clústers fins que arriba un moment que aquests es connecten, canviant el comportament macroscòpic d'aïllant a metàl·lic. Quan una manganita, contenidora d'aquests clústers, està sotmesa a un camp magnètic, afavoreix l'orientació dels espíns dels clústers, situació que afavoreix la formació de la doble interacció entre els ions manganès. En conseqüència, incrementant la conductivitat elèctrica. Per tant, s'espera la manifestació del fenomen de la magnetoresistència (MR) per a certs valors de dopatge x d'aquestes manganites. Es dona la situació en que el camp magnètic afavoreix la connexió elèctrica entre els clústers metàl·lics de les manganites, transformant el comportament macroscòpic d'aïllant a metàl·lic. Aquest fenomen s'anomena *percolació*, i es creu que és la causa principal de l'anomenada magnetoresistència colossal (MRC) en les manganites [81, 85]. Però el doble intercanvi i el superinter-

canvi, no són els únics mecanismes que intervenen en la conductivitat elèctrica de les manganites; el mecanismes d'activació tèrmica de portadors de càrrega (electrons o forats) $\varrho = \varrho_0 \exp(E_g/k_B T)$, dels polarons (originats per les distorsions de Jahn-Teller) $\varrho = \varrho_1 T \exp(E_{g1}/k_B T)$, i de l'amplitud de salt dels portadors (*variable range hopping*) $\varrho = \varrho_2 \exp(T_0/T)^{0.25}$ [80] (on ϱ és la resistivitat elèctrica). Tots els mecanismes físics implicats en la conductivitat de les manganites, vénen condicionats pels defectes cristal·logràfics, pel factor de tolerància, per la mida de grànul (en el cas que la manganita sigui policristal·lina) i per últim, per una possible transició estructural.

A partir d'una certa temperatura i per a certs valors de x , es pot manifestar el fenomen anomenat ordenament de càrrega (OC). Consistent en l'ordenament espacial dels ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dins la xarxa cristal·lina, que alhora pot afectar la conductivitat elèctrica, ja que aquest ordenament ve acompanyat, o bé d'una transició estructural o bé d'una distorsió de la xarxa cristal·lina [85]. En la següent subsecció, s'exemplificarà tota aquesta fenomenologia física associada a les manganites amb una descripció del diagrama de fases per a $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

2.1.1 Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

La sèrie de manganites $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, més concretament les policristal·lines, va ésser inicialment estudiades per van Santen i Jonken en l'any 1950, però l'interès pel seu estudi es va manifestar a partir del descobriment de la MRC en les manganites $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ i $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en els anys 1993 i 1994 [87, 88]. Més endavant els treballs de Cheong i Hwang, van fer una descripció completa de les fases magnètiques i elèctriques d'aquesta sèrie de manganites [89].

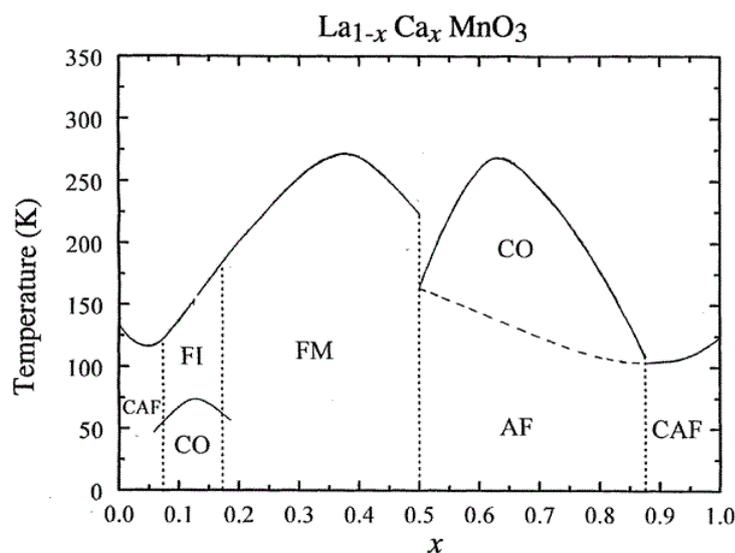


Figura 2.5: Esquema del diagrama de fases, representant la temperatura de transició (Temperature) de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en funció de la fracció de ions Ca^{2+} , x [89].

Aquesta és representada en la figura 2.5, indicant quan apareixen les fases ferromagnètiques (F), antiferromagnètiques (AF), aïllants (I), metàl·liques (M), d'ordenament de càrrega (CO) i inclinació dels espins antiferromagnètics (CAF). La zona blanca no etiquetada de la figura, representa l'estat paramagnètic i aïllant d'aquesta sèrie de manganites. Al llarg d'aquesta subsecció, s'emprarà la notació de fases magnètiques com A , B , C , D , E , F , que són mostrades en la figura 2.6.

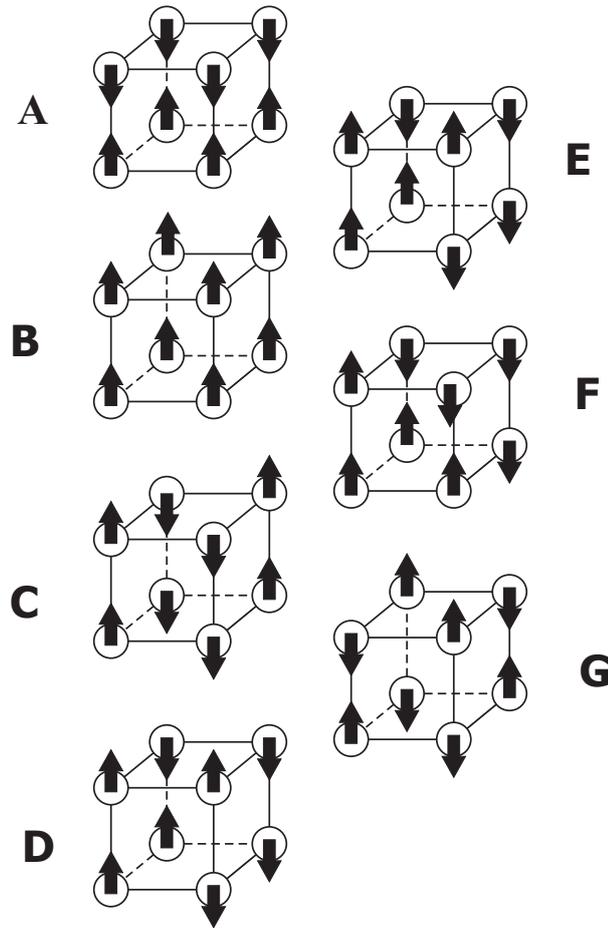


Figura 2.6: Esquema de les possibles configuracions dels espins en la manganita, exceptuant la fase B que representa la configuració ferromagnètica la resta són antiferromagnètiques [83]; on els cubs representen la vuitena part de la cel.la unitat de la manganita en qüestió.

Per a valors baixos de x ($0 < x < 0.1$), el comportament ve dominat per la interacció de superintercanvi, formant una interacció antiferromagnètica entre els ions Mn^{3+} majoritaris. Per $x = 0$, els espins es configuren en l'estructura antiferromagnètica tipus A, figura 2.6. Quan s'incrementa la fracció x , va augmentant la magnetització juntament amb l'inclinació dels seus espins constituents [10, 90].

Pels valors de x entre $0.1 < x < 0.2$, es manifesta el ferromagnetisme però no un comportament metàl·lic, prova de que es van formant clústers ferromagnètics inconnexes dintre d'una matriu antiferromagnètica. A baixes temperatures, apareix l'ordenament de càrrega juntament amb distorsions de Jahn-Teller [10, 90].

Entre $0.2 < x < 0.5$, es produeixen les transicions paramagnètiques aïllants a ferromagnètiques metàl·liques, les seves temperatures de Curie s'observen en mesures elèctriques i magnètiques [10, 90, 91]. En aquest rang de dopatges s'observa el fenomen de la

MRC, il·lustrada a la figura 2.7, on presenta les mesures de resistivitat elèctrica per a la manganita amb composició química $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, on s'arriba a superar el 80 % de magnetoresistència al voltant de la seva temperatura de Curie. Mostrada juntament amb les seves mesures de magnetització [92].

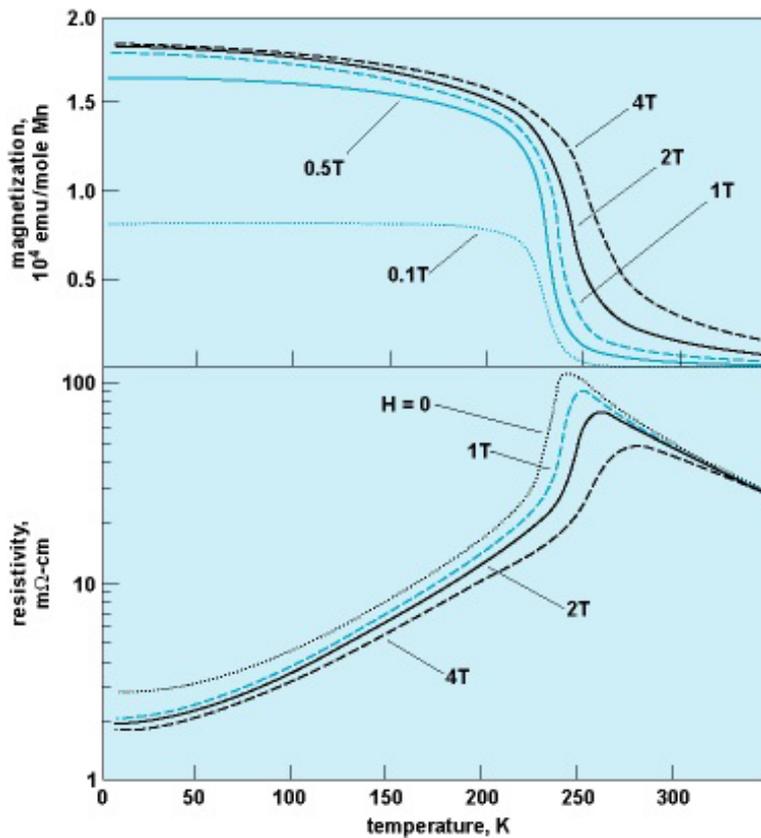


Figura 2.7: Mesures de magnetització (*magnetization*) i resistivitat (*resistivity*), per a una mostra de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, on s'observa la correlació entre la seva temperatura de Curie i la transició aïllant-metall per a diferents camps magnètics [92], <http://www.accessscience.com/search.aspx?rootID=800217>.

A partir de $x = 0.5$ en endavant, el ferromagnetisme desapareix abruptament i van apareixent noves fases antiferromagnètiques, les C i CE (coexistència de les fases C i E) es manifesten en el rang entre $0.5 < x < 0.9$ amb temperatures de Néel entre 100 K i 150 K, per sota de les seves temperatures d'ordenament de càrrega; entre 200 K i 250 K [80].

Per $x > 0.9$, apareix la fase antiferromagnètica G , però en aquest rang de valors de x , no es manifesten ni l'OC ni distorsions de Jahn-Teller. Per a certs valors de x , i $x > 1/2$, els ions manganès es van disposant dins del cristall, en una configuració espacial de franges, com es mostra a la figura 2.8, quan es refreden per sota de les seves temperatures de OC.

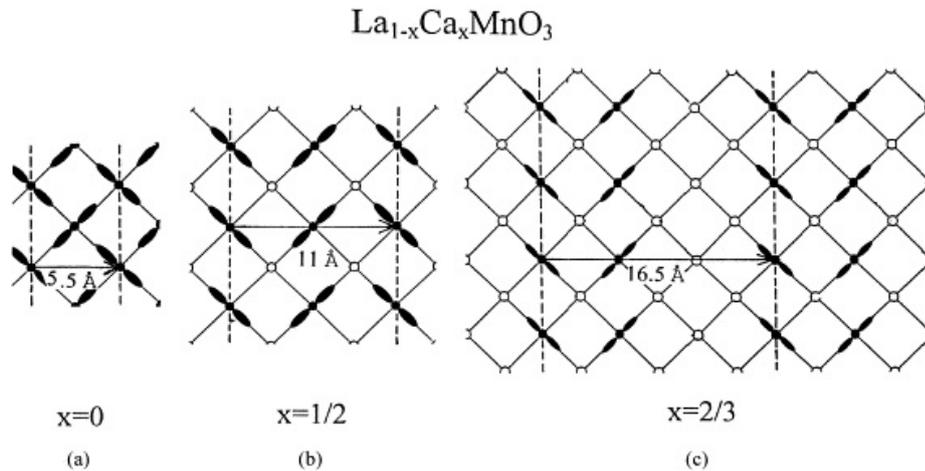


Figura 2.8: Esquema de l'ordenament dels ions manganès (Mn^{3+} negre i Mn^{4+} blanc) de càrrega per a $x = 1/2$ i $x = 2/3$, comparada amb la distribució per a $x = 0$ [83].

Dins d'aquestes franges, els ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ s'acoblen ferromagnèticament però l'excés d'ions Mn^{4+} , actuen com a separadors, acoblant antiferromagnèticament aquestes franges ferromagnètiques; donant com a resultat un comportament antiferromagnètic. Quan s'estudien capes fines d'aquests materials, la tensió a la que està sotmesa la capa fina de la manganita en qüestió, també afecta a les propietats físiques. Com també ho fa la falta o excés d'ions oxigen, la incorporació d'isòtops d'oxigen, la manca de cations La^{3+} o la substitució dels ions manganès per uns altres ions com l'ió Fe^{3+} , l'ió Cr^{3+} o l'ió Ti^{3+} [93–98, 102], afectant les interaccions entre els ions manganès.

En els últims anys, s'ha estudiat les propietats de manganites amb comportament antiferromagnètic, quan són reduïdes a la mida nanomètrica. Aquests estudis mostren els anomenats efectes de mida i superfície [100–102], els quals es manifesten amb l'aparició d'un comportament ferromagnètic a baixes temperatures i el fenomen d'es-

biaix d'intercanvi (en anglès *exchange bias*). El comportament ferromagnètic ve donat per la formació, habitualment a la superfície de les nanopartícules o nanogrànuls, dels anomenats *vidres d'espín*.

2.1.2 Esbiaix d'Intercanvi

El fenomen d'esbiaix d'intercanvi, (en anglès *exchange bias*), va esser descobert en 1956 per Meiklejohn i Bean quan estaven estudiant un sistema consistent en nanopartícules de Co integrades en una matriu de CoO [103]. Van comparar els cicles d'histeresi magnètica mesurats després de realitzar un protocol de refredament sense aplicar camp magnètic (RSC) i un segon amb camp magnètic aplicat (RC), (en anglès *zero-field cooled* (ZFC) i *field cooled* (FC)), observant una translació del centre d'aquest últim al llarg de l'eix de les abscisses cap a valors de camp magnètic negatius, respecte al mesurat seguint el protocol RSC. Intuïtivament, l'esbiaix d'intercanvi s'entén com una interacció que es dona a la interfície d'un material ferromagnètic (FM) i d'un material antiferromagnètic (AFM). Aquesta interacció es manifesta en refredar el sistema per sota de les temperatures de Curie T_C i de Néel T_N , alhora orientant tots dos materials. El procés s'il·lustra en la figura 2.9, etapa (i), on suposarem que la interacció d'esbiaix d'intercanvi és de caire ferromagnètic.

A camps magnètics grans i positius, figura 2.9 etapa (ii), en direcció paral·lela al camp aplicat en el protocol RC, els espins dels materials FM i de la interfície del material AFM s'alineen entre ells. Des d'aquest punt, quan s'inverteix el sentit del camp magnètic aplicat i s'augmenta el seu valor, permet la rotació intrínseca dels espins FM, però no la rotació dels espins AFM, ja que la interacció AFM no permet la rotació dels espins AFM. Aquesta situació posa de manifest la competència entre l'interacció FM entre els espins AFM i els FM, que intenta recuperar les orientacions dels espins FM inicials, amb l'orientació dels espins FM definits pel camp magnètic aplicat. Equival a dir que l'interacció d'esbiaix d'intercanvi crea un camp magnètic sobre els espins FM, fent necessari l'aplicació de camps magnètics externs més intensos per poder rotar els espins FM, etapa (iii).

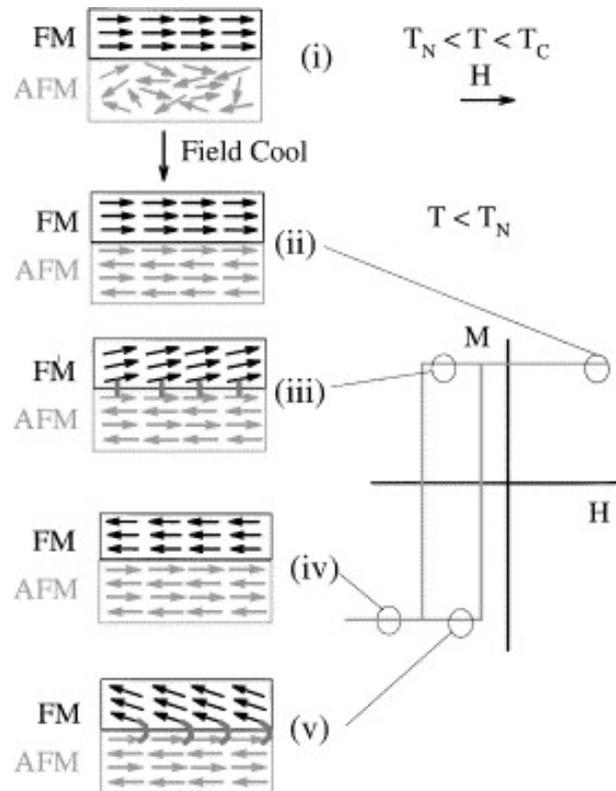


Figura 2.9: Descripció esquemàtica d'un cicle d'histeresi on es manifesta la interacció d'esbiaix d'intercanvi en diferents etapes [104].

Quan el camp magnètic aplicat supera la suma dels camps magnètics coercitius H_C del material FM i el camp magnètic degut a l'interacció d'intercanvi H_E , llavors els espins del material FM apunten en la direcció i sentit del camp magnètic aplicat (iv) fins a saturar-se. Seguint el procés invers, de camps negatius a positius, l'acoblament redueix el valor de camp magnètic necessari per invertir la orientació dels espins FM, més concretament, un camp magnètic de valor superior a $H_C - H_E$. Es pot donar el cas que hi hagi una descompensació dels espins en la interfície FM-AFM, fet que es manifestaria en el cicle d'histeresi amb una translació vertical d'aquest [104], després de seguir un procediment de mesura com l'il·lustrat en la figura 2.9. Aquest fenomen no és exclusiu per acoblaments entre materials FM i materials AFM, també es manifesta en la junció d'un material ferrimagnètic (FI) i d'un material AFM, quan hi han efectes de superfície en nanopartícules AFM, FM i/o FI, generant els anomenats *vidres d'espín*. Habitualment, els sistemes amb esbiaix d'intercanvi més estudiats són els conformats per una capa FM amb una capa AFM, per la senzillesa en la seva fabricació i variació de paràmetres com els gruixos de les capes o la cristal·linitat d'aquestes [104, 105].

Els primers models teòrics associats a l'esbiaix d'intercanvi, de caire macroscòpic i dirigits a estudiar els sistemes de capes FM i AFM, consideraven la rotació coherent de la magnetització de la capa FM i definien l'energia magnètica per unitat de superfície com [106]:

$$E = -HM_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin^2 \beta + K_{AF} t_{AF} \sin^2 \alpha + J_{F/AF} \cos(\beta - \alpha), \quad (2.1)$$

on H és el camp magnètic aplicat, M_F és la magnetització de saturació de la capa FM, $t_{F(AF)}$ el gruix de la capa FM (AFM), $K_{F(AF)}$ és la constant d'anisotropia per als materials FM i AFM, $J_{F/AF}$ és la constant d'interacció interfacial. Els angles α , β i θ són els angles que subtendeixen la magnetització AFM (en aquest model es menysprea el terme Zeeman per a la magnetització del material AFM) amb l'eix fàcil d'anisotropia AFM, l'angle que subtendeixen M_F amb l'eix fàcil d'anisotropia FM i l'angle entre el camp magnètic aplicat i l'eix fàcil d'anisotropia FM, respectivament. A partir d'aquí, van anar incorporant nous termes i creant altres models, on incorporen paràmetres i fenòmens no considerats inicialment, com la formació de dominis AFM, la mida dels grànuls en un material policristal·lí, o el fet de que hi hagi o no compensació d'espins AFM en la interfície FM-AFM, i les seves respectives orientacions. Aquests nous paràmetres acosten el nivell de concordança entre la teoria i els experiments [104–107]. Però encara hi han fets no entesos completament, com el paper que juga el grau de rugositat i de desordre de la interfície FM-AFM en els mecanismes associats a la interacció d'esbiaix d'intercanvi. O l'efecte entrenament (en anglès *training effect*) consistent en realitzar consecutivament mesures del cicle d'histèresi magnètica, en les mateixes condicions de RC, del material amb el fenomen d'esbiaix d'intercanvi; on s'observa com varia el valor de H_E obtingut de les mesures amb el nombre de cicles realitzats n .

2.1.3 Nanopartícules Magnètiques

Habitualment, un material magnètic macroscòpic genera dominis magnètics quan hi ha un equilibri entre totes les energies magnètiques involucrades: Zeeman, magnetocristalina, magnetoestàtica, magnetoestricció, intercanvi entre espins,... on la magnetització apunta en una direcció determinada per aquest equilibri dins d'aquest domini. Quan es va reduint la seva mida fins al nanòmetre, s'aconsegueix que aquest material sigui monodomini; ja que és la configuració més favorable energèticament. La mida crítica r_c de les nanopartícules per la qual es manté com a monodomini magnètic, depèn de la interacció d'intercanvi entre espins A , de la magnetització de saturació de la partícula M_s i de la constant d'anisotropia magnètica K , essent $r_c = 9(\frac{\sqrt{K/A}}{\mu_0 M_s})$, en unitats del sistema internacional [108]. Habitualment, el volum o el diàmetre de les nanopartícules segueix una distribució de probabilitat log-normal:

$$p(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp(-(\ln(x/\mu))^2/2\sigma^2), \quad (2.2)$$

on μ i σ són el valor mig i l'amplada de la distribució, respectivament. x representa la variable volum o diàmetre de la partícula. Per estimar-la, cal realitzar mesures de microscòpia electrònica de transmissió (MET) o microscòpia electrònica de superfície (MES), com la mostrada en la figura 2.10, i a continuació procedir a efectuar una estadística dels volums o diàmetres de les nanopartícules a estudiar.

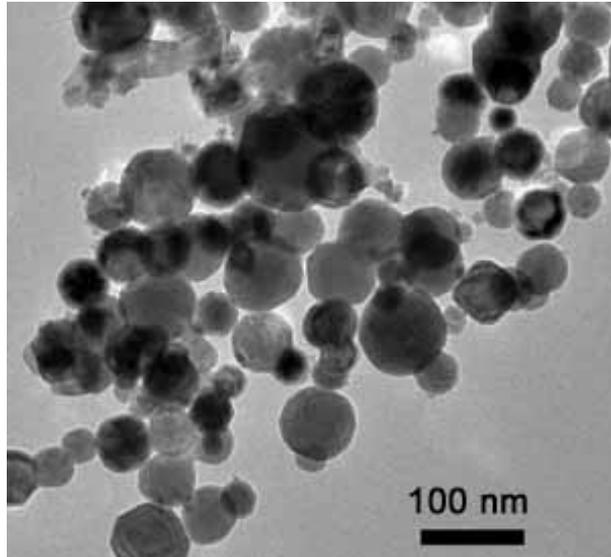


Figura 2.10: Imatge de MET d'una mostra de nanopartícules ferro; de mida promig entre 60 i 80 nm; <http://www.ssnano/inc/sdetail/274>.

De forma més indirecta, es pot trobar el valor mig d'aquesta distribució a partir de mesures de rajos X o granulometria magnètica [109]. Segons sigui el procés de fabricació, podem obtenir nanopartícules de forma esfèrica i/o el·lipsoidal i, fins i tot, diferents distribucions de mides d'aquestes nanopartícules [110]. Aquestes nanopartícules tenen associades un moment magnètic entre $10^2 - 10^5 \mu_B$, on $\mu_B = 9.274 \times 10^{24} \text{Am}^2$ és l'anomenat magnetó de Bohr, en unitats del sistema internacional. Segons sigui la mida, la forma i el material constituent d'aquesta nanopartícula, la seva anisotropia magnètica pot ésser magnetocristal·lina, de forma, magnetoestrictiva, superficial o una combinació d'elles [108, 109].

Per intentar descriure el comportament de la magnetització, en funció del camp magnètic aplicat, d'una nanopartícula; Stoner i Wohlfarth (SW) [108, 111] van elaborar un primer model on considerava que les nanopartícules estaven aïllades entre elles, els seus moments magnètics rotaven coherentment i que les nanopartícules tenien una densitat magnètica d'energia uniaxial; sense incloure els efectes tèrmics ni els temporals (relaxació) en elles. El model de SW defineix un sistema de coordenades que conté l'eix fàcil (*easy axis*) d'anisotropia magnètica uniaxial de la nanopartícula, al qual són referenciats el camp magnètic aplicat i la magnetització de la nanopartícula (figura 2.11).

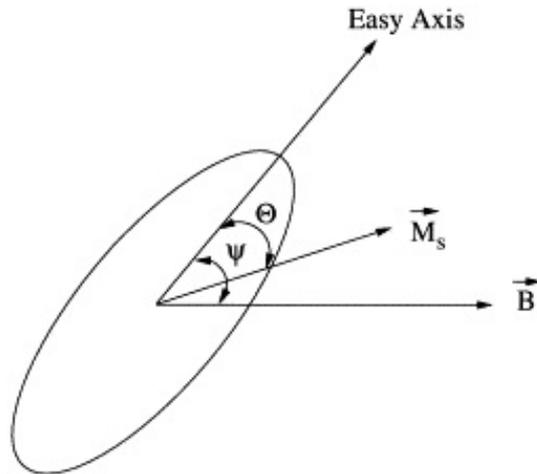


Figura 2.11: Sistema d'eixos en que es va basar el model de Stoner-Wohlfarth [112].

On l'angle Θ és l'angle que subtendeix la magnetització M_s i l'eix d'anisotropia i Ψ és l'angle que subtendeix el camp magnètic aplicat H (utilitzarem H enlloc de B) i l'eix d'anisotropia uniaxial. L'energia magnètica total de la nanopartícula, amb volum V , ve donada per l'expressió:

$$E = KV \sin^2 \Theta - M_s H V \cos(\Psi - \Theta). \quad (2.3)$$

On K és el valor de la constant d'anisotropia uniaxial, pertanyent al primer terme de l'equació 2.3, i el terme Zeeman és l'origen del segon terme de l'energia magnètica. A la figura 2.12, es representa aquesta energia magnètica, en funció de l'angle Θ , per a dos camps magnètics aplicats: $H < 0$ i $H > 0$.

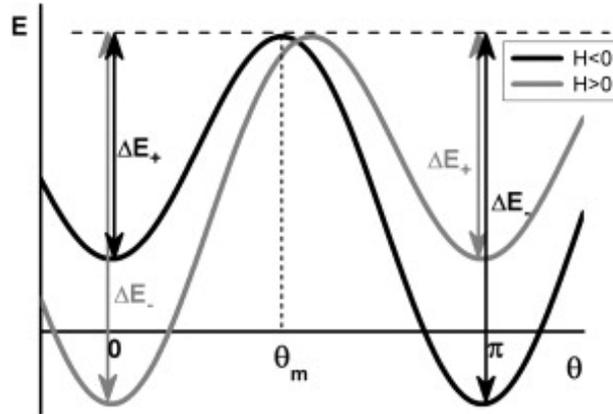


Figura 2.12: Representació de la barrera d'energia en funció de l'angle Θ , quan s'apliquen camps magnètics positius i negatius [113].

En ella es reflecteix la formació de dos mínims al llarg de l'eix fàcil d'anisotropia, que defineixen el sentit paral·lel i antiparal·lel de la magnetització. En el cas que la nanopartícula no estigui sotmesa a un camp magnètic aplicat, es defineix l'alçada de la barrera d'energia que separa els dos mínims com $U = KV$. Quan s'aplica un camp magnètic H donat, un dels dos mínims es converteix en el mínim absolut, definint la orientació preferent i estable de la magnetització de la nanopartícula. Alhora, aquest camp magnètic redueix la barrera energètica, entre l'estat metaestable i l'estable, al valor $U(H) = KV(1 - \frac{H}{H_K})^2$. Paral·lelament, des del punt de vista del mínim absolut, la barrera augmenta al valor $U(H) = KV(1 + \frac{H}{H_K})^2$. On $H_K = \frac{2K}{M_s}$, és el camp magnètic anisòtrop.

A partir de la minimització de l'energia magnètica es pot estimar numèricament, amb aquest model, la component paral·lela de la magnetització al camp magnètic aplicat, en funció de H i l'angle Ψ , descrivint el cicle d'histeresi de la nanopartícula [108, 111], sense considerar els efectes tèrmics i temporals (fets que considerarem més endavant en aquest capítol). La minimització de l'energia magnètica porta a l'obtenció de l'equació que defineix l'anomenat astroide d'Stoner Wolhfarth [108, 111]. Aquesta corba (o superfície), definida pels valors de les components de camp magnètic aplicat, separa la regió on existeixen dos mínims d'energia, la regió dins l'astroide; de la regió on només hi ha un mínim, la regió fora de l'astroide.

Manca esmentar que a l'hora de comparar els resultats experimentals amb els obtinguts amb aquest model; s'ha de considerar, no només el fet de que el volum de les

nanopartícules segueix una distribució de probabilitat log-normal, sinó que l'orientació dels eixos fàcils d'anisotropia estan orientats aleatòriament, llavors aquests fets s'han de considerar a l'hora d'estimar la magnetització de les nanopartícules en funció del camp magnètic aplicat H .

Dinàmica i Efectes tèrmics en nanopartícules

Considerem una nanopartícula de volum V , magnetització M_s i sotmesa a un camp magnètic H . La barrera magnètica d'energia que separa els estats metaestable i estable val $U(H) = KV(1 - \frac{H}{H_K})^2$, descrita pel model de SW i essent independent de la temperatura. Si ara considerem que la nanopartícula està a una temperatura T , es pot donar la situació en que l'energia tèrmica $k_B T > U(H)$, comportant la possibilitat de transició de l'estat metaestable a l'estable. Quan es dóna aquesta situació, la magnetització s'orienta en la direcció del camp magnètic aplicat. En aquestes condicions, la nanopartícula es situa en el règim *superparamagnètic*, i el comportament de la magnetització de la nanopartícula, en funció de T i H , segueix l'equació de Langevin:

$$M = M_s \left(\coth\left(\frac{M_s V H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{M_s V H} \right). \quad (2.4)$$

A diferència del paramagnetisme, el moment magnètic associat no és el d'un àtom, sinó el de la nanopartícula sencera, per tant entre 2 i 5 ordres de magnitud superior (superespins).

En el cas que $k_B T < U(H)$, es redueix o desapareix la possibilitat de transitar cap a l'estat estable. Per tant, permet manifestar el caràcter ferromagnètic de la nanopartícula, descrit pel model de SW. La competència entre la barrera magnètica d'energia i l'activació tèrmica, determina la dinàmica de la magnetització de la nanopartícula. Aquesta dinàmica va ésser estudiada inicialment per Néel, i reexaminada més endavant per Brown [114], on defineix la relaxació de la magnetització remanent com $M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$. On el temps característic, τ , segueix la llei d'Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T)$, que mostra la seva dependència amb la temperatura i l'alçada de la barrera d'energia magnètica U . τ és un paràmetre indicatiu del temps que necessita la magnetització per passar de l'estat metaestable al estable. El valor de la constant τ_0 fluctua entre 10^{-9} i 10^{-12} segons. La dinàmica i els efectes tèrmics en les nanopartícules es manifesten, per exemple, en mesures de susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura. Usualment, es realitzen seguint un protocol de refredament sense camp magnètic aplicat, previ a l'aplicació de camp magnètic al valor mínim de temperatura de mesura. A partir d'aquell moment, es mesura la magnetització en el rang establert de temperatures de mesura. L'aparell de mesura defineix el temps característic t_m , que és el temps que triga l'aparell en procedir a realitzar la mesura de susceptibilitat

magnètica, i juntament amb el supòsit de que les nanopartícules tenen el mateix volum V ; la corba resultant presenta un màxim a una temperatura T_B , que és la temperatura que separa el règim superparamagnètic del ferromagnètic, o bloquejat, del conjunt de nanopartícules. Si per exemple, es realitzés la mesura de susceptibilitat magnètica amb un magnetòmetre basat en el dispositiu SQUID, com el magnetòmetre MPMS descrit en la secció 1.4; llavors el temps fixat de mesura de la magnetització t_m és de l'ordre de 10^3 segons. En conseqüència, podem estimar el valor de la barrera d'energia magnètica, quan les nanopartícules estan sotmeses a un camp magnètic H , fent $t_m = \tau(T_B)$; en aquest cas particular:

$$U(H) = k_B T_B \ln(t_m/\tau_0) \simeq 25k_B T_B, \quad (2.5)$$

on s'ha escollit el valor de $\tau_0 = 10^{-9}$ s.

Com que la mida de les nanopartícules està distribuïda, igual que les orientacions dels eixos d'anisotropia, en conseqüència també ho estaran les barreres d'energia de les nanopartícules. Quan es va reduint la temperatura, la mida de les nanopartícules que es van bloquejant es va reduint, resseguint en certa manera, la distribució de barreres d'energia magnètica de les nanopartícules. Per tant, experimentalment, l'equació 2.5 determinarà el valor de la barrera que maximitza la seva distribució log-normal, anomenant-la com $U(H) = K < V > (1 - \frac{H}{H_K})^2$, que a l'hora determinarà el màxim de la susceptibilitat magnètica.

La relaxació de la magnetització també pot proporcionar informació sobre la distribució de barreres d'energia de les nanopartícules. Per a un temps donat t i a una temperatura fixada T , les nanopartícules es van relaxant a ritmes diferents, segons sigui la barrera d'energia de cadascuna d'elles. Si sumem totes les contribucions a la relaxació del moment magnètic de totes les nanopartícules; la llei de relaxació del moment magnètic, s'ajusta a la llei fenomenològica: $M(t) = M_0 - S(T) \ln(t/t_0)$ on S és la viscositat magnètica, i la seva dependència amb la temperatura reflecteix la distribució de barreres [115].

2.1.4 Vidres d'espín

L'ordenament magnètic d'un material ve definit per la constant d'intercanvi J . Seguint el model de Heisenberg, els espins del material magnètic s'ordenen ferromagnèticament quan el signe de J és negatiu, en el cas contrari l'ordenament seria antiferromagnètic. En molts casos, aquest valor és constant al llarg de tot el material magnètic, però es pot donar la situació en que la constant J no ho sigui en tot el material magnètic o que hi hagin vacants d'ions magnètics en el cristall, malgrat essent J homogènia en tot el material magnètic; com els casos mostrats en la figura 2.13,

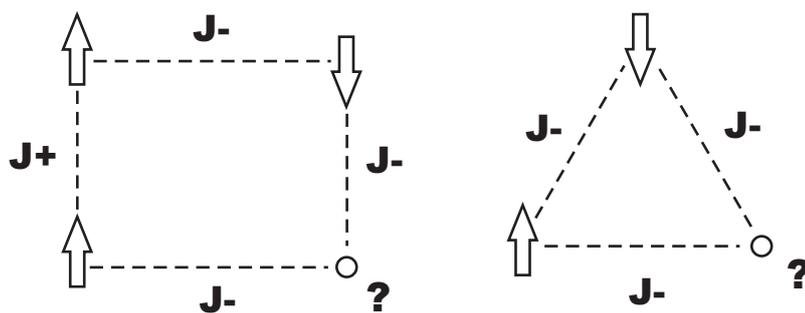


Figura 2.13: Exemples esquemàtics de la frustració magnètica dels espins en un vidre d'espín.

aquests dos casos són dos exemples de frustració magnètica. En l'esquema de la part esquerra de la figura 2.13, il·lustra un cas on hi han interaccions ferromagnètiques J_+ i antiferromagnètiques J_- entre els espins constituents del material magnètic, provocant la conseqüent frustració magnètica d'alguns ions magnètics (?). La situació representada per l'esquema de la part dreta de la figura 2.13, il·lustra el fet que, encara que al interacció entre espins sigui homogènia (antiferromagnètica en aquest cas) un nombre senar d'espins pot manifestar aquesta frustració magnètica. Habitualment, la frustració magnètica ve originada per la presència de defectes i desordre en el cristall del material, i aquesta es manifesta per sota de la anomenada temperatura de congelament T_g , per sota de la qual els espins frustrats es congelen i s'orienten aleatòriament [116], revelant el comportament de vidre d'espín. Les primeres manifestacions d'aquest tipus d'ordenament magnètic es van observar experimentalment en aliatges metàl·lics no-miscibles d'un metall noble com Cu, Ag, Au, amb un metall magnètic com Fe, Co, Ni, Mn, en molt petites concentracions, $<10\%$. En ells, la constant d'acoblament J és descrita per la interacció RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) [108, 116], essent indirecta i de llarg abast, on els electrons de conducció són els seus mitjancers. En materials aïllants com el $\text{Fe}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ i el $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$, també s'observa aquesta classe d'ordenament magnètic. El fet de diluir ions no-magnètics, frustren la interacció de superintercanvi que conforma el seu ordenament magnètic de cadascun dels dos materials, afavorint la manifestació d'un vidre d'espín. A diferència de les nanopartícules, la dinàmica i el comportament tèrmic dels vidres d'espín, ve regida per la dependència tèrmica i temporal del seu paràmetre d'ordre estadístic q :

$$q = \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle S_i(0) \rangle \langle S_i(t) \rangle], \quad (2.6)$$

on $S_i(0)$ i $S_i(t)$ denoten les configuracions dels espins i a temps $t = 0$ i $t = t$, respectivament. $\langle \rangle$ denota un promig tèrmic i $[\]$ indica el promig de totes les configuracions dels espins. Aquest paràmetre d'ordre va ésser inicialment introduït per Edwards i Anderson [108, 117], a partir de la qual es va derivar el seu comportament tèrmic, obtenint

l'equació:

$$q \propto \left(\frac{T_g - T}{T}\right)^\beta, \quad (2.7)$$

per $T < T_g$, $q = 0$ per a $T > T_g$.

Aquests comportaments tèrmics s'observen en mesures de susceptibilitat magnètica χ en el vidre d'espín en qüestió, ja que aquesta magnitud està relacionada amb el paràmetre d'ordre q , deduïda a partir del teorema fluctuació-resposta [108]. Aquesta correlació es reflecteix en l'equació resultant: $\chi - \chi_0 \propto (q/k_B T)$. En canvi, la dinàmica del vidre d'espín està relacionada amb la longitud de correlació dels espins ξ i aquesta segueix una dependència tèrmica semblant a la mostrada pel paràmetre d'ordre q , aleshores la relació entre el temps de relaxació del vidre d'espín i la temperatura segueix una llei de la forma: $\tau \propto \xi^\nu \propto \left(\frac{T(\tau) - T_g}{T(\tau)}\right)^{-z\nu}$; on T_g és la temperatura de congelació del vidre d'espín per a temps molt llargs.

Experimentalment, aquesta relació entre el temps de relaxació del vidre d'espín τ (marcada pel aparell de mesura $\tau = t_m$), es determina a partir de les mesures de susceptibilitat alterna a diferents freqüències (diferents t_m). Usualment, el valor experimental de $T(t_m)$ prové de la temperatura a on la susceptibilitat magnètica alterna és fa màxima, i aquest màxim es desplaça segons sigui el valor de la freqüència de mesura. Després de realitzar les mesures, el valor de T_g s'obté a partir de l'aplicació de l'equació anterior. Aquest últim fet experimental també succeeix per a les nanopartícules, però les relacions entre els temps de mesura i la temperatura on es maximitza la susceptibilitat magnètica alterna, no segueixen la mateixa llei [118, 119].

Dues de les característiques pròpies dels vidres d'espín són l'efecte de memòria i l'esbiaix d'intercanvi (descrita en la secció 2.2). L'origen de l'esbiaix d'intercanvi prové de la mateixa J descrita anteriorment. La constant J dels vidres d'espín defineix coexistència, en un mateix domini magnètic, de interaccions de caire ferromagnètic i antiferromagnètic. Aquest fenomen és tingut en compte en el primer terme de l'expansió en sèrie de la densitat d'energia magnètica efectiva del vidre d'espín, en termes de la funció $\cos \theta$ fins a segon ordre: $F = -K_1 \cos \theta - \frac{1}{2}K_2 \cos^2 \theta$ [120, 121]; el terme de segon ordre descriu un eix d'anisotropia uniaxial i θ l'angle que subtendeix la magnetització amb l'eix d'anisotropia uniaxial. Aquesta densitat d'energia magnètica efectiva prové de la suma de totes interaccions considerades en el vidre d'espín: dipolar, Dzyaloshinskii-Moriya [122–124], magnetocrystal.lina, espín-òrbita, entre altres; i per a totes les orientacions possibles dels espins frustrats, per sota de T_g . Respecte a l'efecte de memòria, mostrada en la figura 2.14;

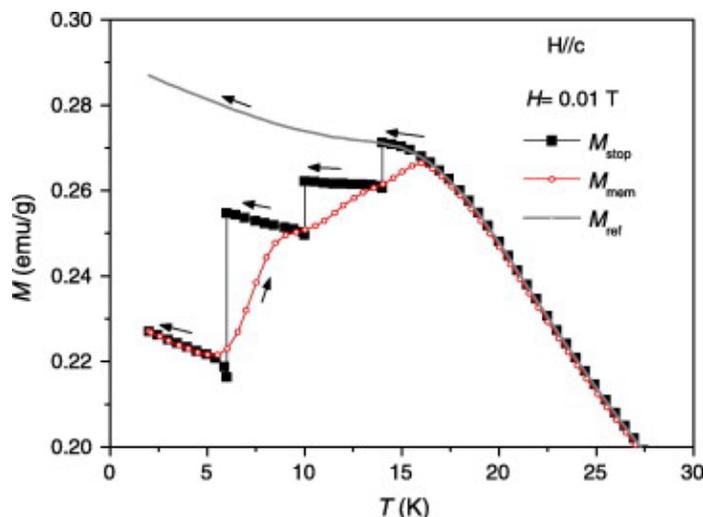


Figura 2.14: Exemple de mesura de l'efecte de memòria en una mostra de $\text{Ca}_3\text{Co}_{1.62}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_6$ [125].

aquesta consisteix en que el vidre d'espín recorda el protocol de mesura que ha seguit. En el cas de la figura 2.14, la mostra de $\text{Ca}_3\text{Co}_{1.62}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_6$ [125] va seguir un procés de refredament sota un camp magnètic aplicat de 100 Oe; aturant-se durant 5400 s a les temperatures de 6 K, 10 K i 14 K, on es va mesurar la magnetització en cada pas de temperatura (corba representada amb punts quadrats). Després de refredar-la fins a 2 K, es va mesurar la magnetització seguint un procés d'escalfament sota el mateix valor de camp magnètic aplicat (corba representada amb punts circulars blancs), i el mateix pas de temperatura en les mesures. Finalment, la tercera part del procés consistia en una mesura de refredament, amb el mateix camp magnètic aplicat, sense aturar-se a cap temperatura fixada. Aquesta última corba mesurada serveix de referència a l'hora de fer una comparativa amb les dues corbes mesurades anteriorment.

Mentre es relaxen els dominis magnètics del vidre d'espín durant el temps t , aquests arriben a un equilibri energètic estable, en les condicions de mesura fixades. A causa d'aquest fet, quan es tornen a donar aquestes condicions de mesura, el material recorda l'estat magnètic en què es trobava el vidre d'espín [108, 126]. Des del punt de vista teòric, s'han creat models per descriure tota la fenomenologia associada als vidres d'espín: efectes de memòria, rejuveniment, envelliment, formació de dominis,... Els models més rellevants són els de Edwards i Anderson, Sherrington-Kirkpatrick, el jeràrquic (en anglès *Hierarchical model*) i el de gota (*Droplet model*) [108, 126]; models que no tractarem en aquest apartat ja que no són objectiu d'estudi d'aquesta tesi.

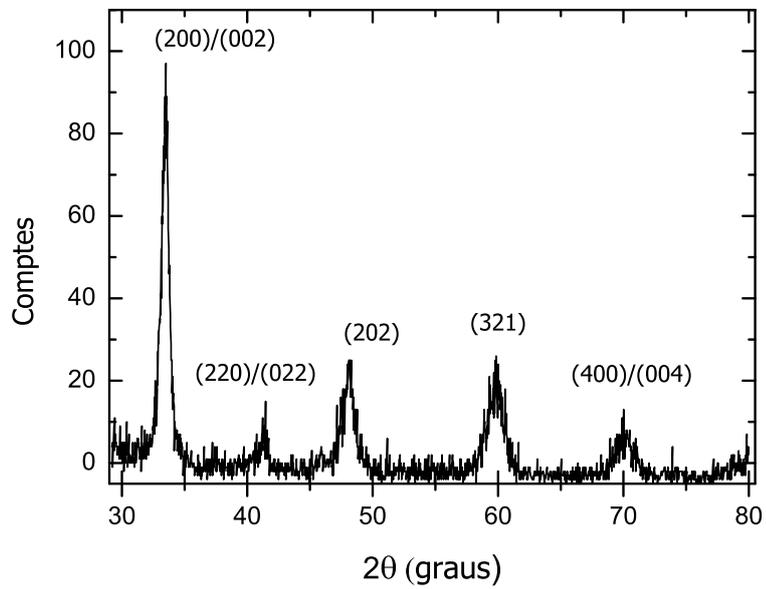
2.2 Estudi Estructural i Magnètic en $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$

2.2.1 Caracterització Estructural

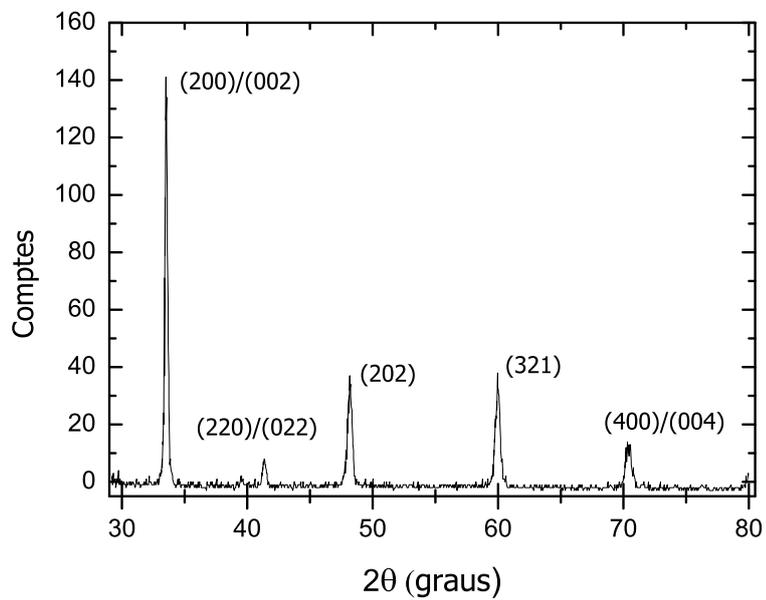
Les dues mostres de $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ van ésser fabricades en format pols, seguint el mètode sol-gel [110, 127], amb la seva posterior calcinació durant 10 hores a 600°C i a 1000°C , que anomenarem com A i B respectivament. A la figura 2.15, es presenten els difractogrames de rajos X realitzades a temperatura ambient. En ells es mostra, mitjançant la indexació dels pics, la policristal·linitat de les dues mostres. Les indexacions dels pics dels difractogrames són els pertanyents a la simetria $Pnma$ ortorròmbica; que és característica de la manganita $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ [128]. A partir d'elles podem estimar la mida promig de grànul de les mostres A i B a partir de la llei de Debye-Scherrer $\bar{D} = \frac{k\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$, on $k = 0.9$ i $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. El valors resultants són $\bar{D}_A \simeq 71 \text{ nm}$ i $\bar{D}_B \simeq 186 \text{ nm}$. A les figures 2.16 i 2.17 es presenten les imatges de microscòpia electrònica de superfície (MES) i els histogrames de mida de grànul L , per a les mostres A i B, respectivament. Als panells (a) de les figures 2.16 i 2.17, es fa palesa la disposició granular de les dues mostres. Com s'observa en les dues imatges, els nanogrànuls estan agregats de forma molt compacta; aquest fet afegeix un impediment tècnic a l'hora de estimar les mides dels grànuls de les dues mostres i de realitzar el seu histograma de mides.

Els histogrames de mides resultants per a les dues mostres, panells (b) de les figures 2.16 i 2.17, no corresponen clarament a una distribució tipus log-normal o a qualsevol altre. Per això, es va optar per estimar la mida promig de grànul de les dues mostres a partir de les seves mitjanes aritmètiques, el valors obtinguts són els següents: $\bar{L}_A \simeq 102 \text{ nm}$ i $\bar{L}_B \simeq 194 \text{ nm}$.

Si comparem els dos valors de les mides de grànul, obtingudes per a les dues mostres, observem una diferència més clara entre ells en la mostra A que en la mostra B. El valor de la mida obtinguda pel mètode de Debye-Scherrer, correspon a la mida de grànul de material ben cristal·litzat; en canvi, la imatge de MES es dona informació de la mida total de grànul. Aleshores, aquest fet indica que en la mostra A hi ha més desordre estructural del nanogrànul que en la mostra B, suposadament en la superfície del grànul.

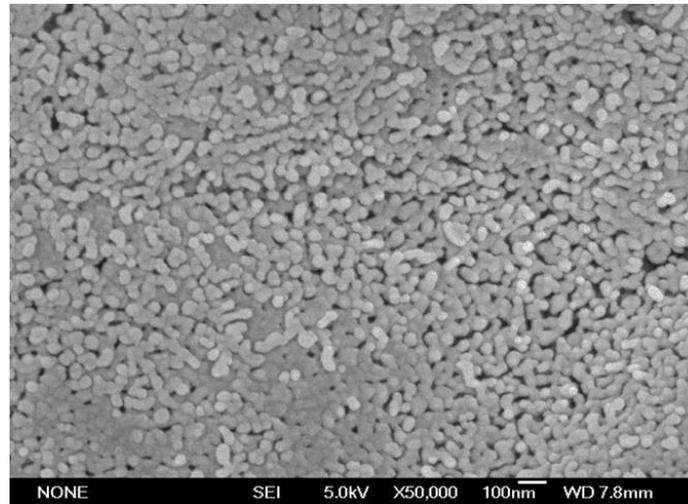


(a) Espectre de Rajos X de la mostra A.

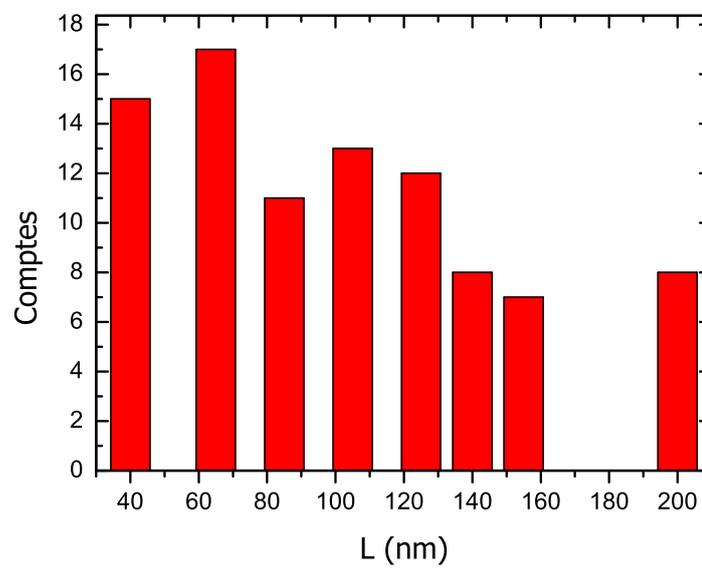


(b) Difractograma de rajos X de la mostra B.

Figura 2.15



(a) Imatge de MES per a la mostra A.

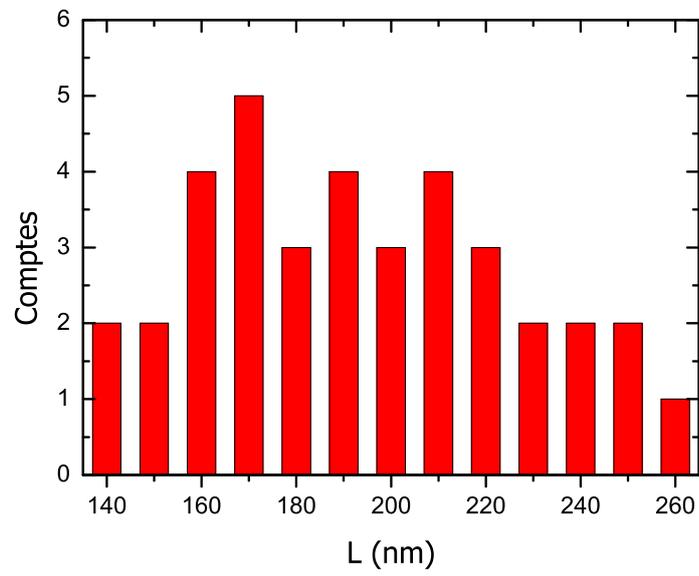


(b) Histograma de mides de grànul per a la mostra A.

Figura 2.16



(a) Imatge de MES de la mostra B.



(b) Histograma de mides per a la mostra B.

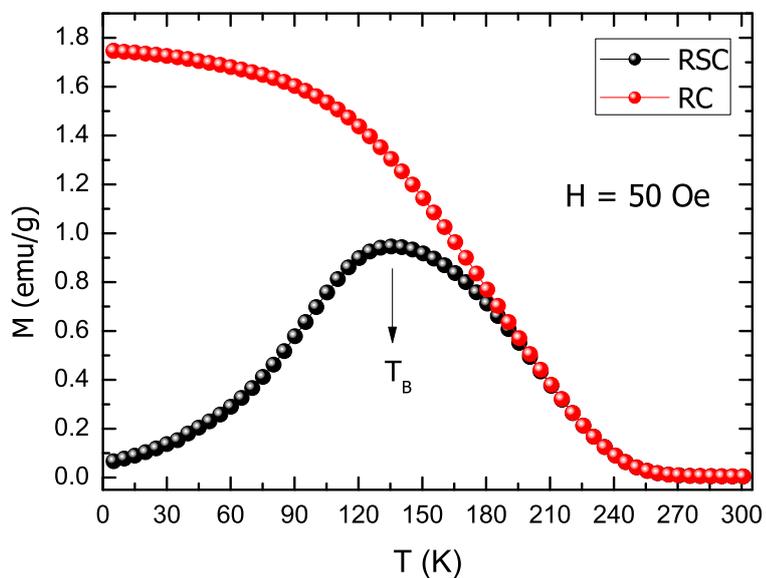
Figura 2.17

2.2.2 Caracterització Magnètica

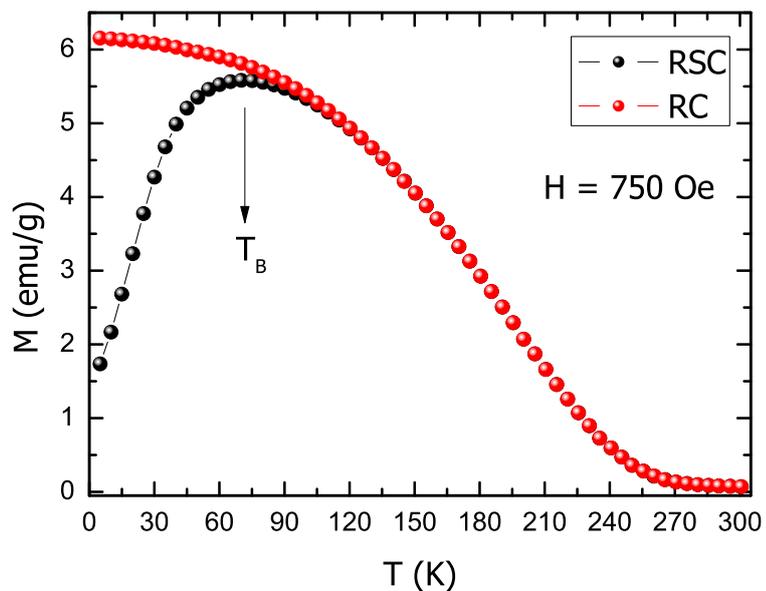
Mesures a Camp Magnètic Continu

A partir d'ara, es presenten una sèrie de mesures per determinar les propietats magnètiques de les mostres A i B. Per a aquesta finalitat, es va emprar el magnetòmetre MPMS, ja descrit en la secció 1.4. Aquesta sèrie comença amb les mesures de la magnetització en funció de la temperatura, seguint dos protocols: refredament aplicant camp magnètic (RC, en anglès *Field Cooled*, FC) i refredament sense aplicació de camp magnètic, (RSC, en anglès *Zero-Field Cooled*, ZFC), aplicant dos camps magnètics de 50 Oe i 750 Oe, en l'interval de temperatures entre 5 K i 300 K, mostrats a la figures 2.18 i 2.19. D'aquests resultats observem, en totes quatre gràfiques, com les corbes de magnetització mesurades seguint els processos RSC i RC es separen, a partir de la temperatura d'irreversibilitat T_{irr} , en avall. Punt on els moments magnètics constituents dels nanogrànuls comencen a orientar-se, mentre la temperatura es va reduint. En el cas d'un procés RSC, l'orientació és aleatòria, i el cas RC, l'orientació ve marcada pel camp magnètic aplicat. El següent resultat és que apareix un màxim en la corba de magnetització RSC de totes quatre gràfiques, centrat en la temperatura de bloqueig T_B .

Aquesta T_B , igual que T_{irr} , es desplacen cap a temperatures més baixes; quan el camp magnètic aplicat augmenta. Per a la mostra A, T_B canvia el seu valor de 135 K cap a 75 K i T_{irr} canvia el seu valor d'aproximadament 195 K a aproximadament 105 K, quan H augmenta el seu valor de 50 Oe a 750 Oe. Per a la mostra B, T_B canvia el seu valor de 185 K a 110 K i T_{irr} canvia el seu valor d'aproximadament 230 K a aproximadament 163 K, quan H augmenta el seu valor de 50 Oe a 750 Oe. El fet que aparegui un màxim en la corba de magnetització RSC és indicatiu de la manifestació de clústers ferromagnètics, en les mostres A i B.

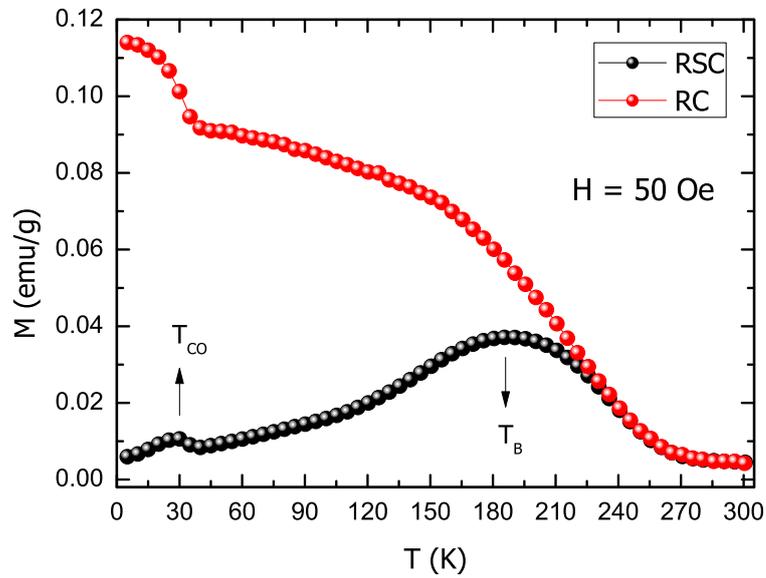


(a) Mesures de magnetització en funció de la temperatura, seguint protocols RC i RSC; sota un camp magnètic aplicat de 50 Oe per a la mostra A.

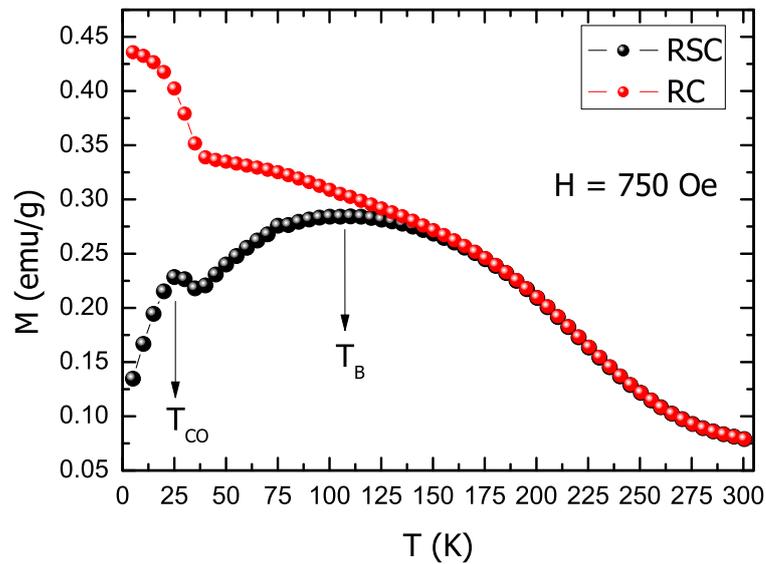


(b) Mesures de magnetització en funció de la temperatura, seguint protocols RC i RSC; sota un camp magnètic aplicat de 750 Oe per a la mostra A.

Figura 2.18



(a) Mesures de magnetització en funció de la temperatura, seguint protocols RC i RSC; sota un camp magnètic aplicat de 50 Oe per a la mostra B.



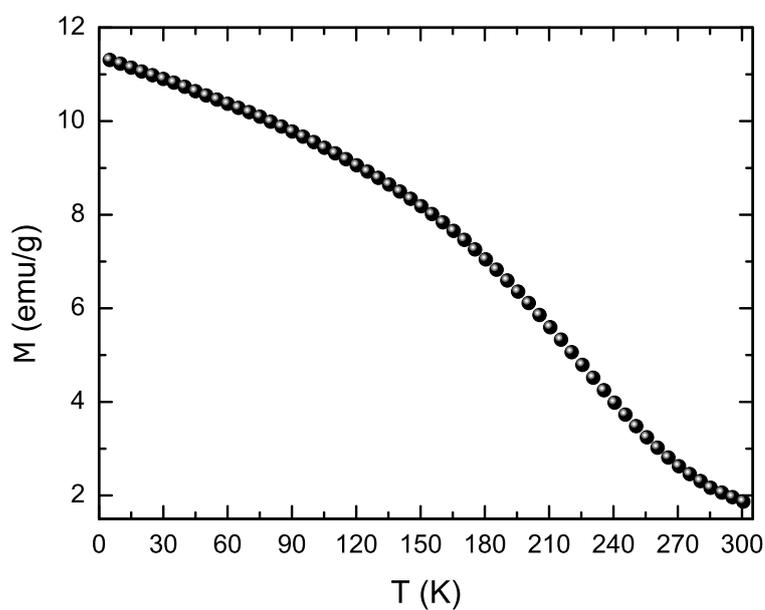
(b) Mesures de magnetització en funció de la temperatura, seguint protocols RC i RSC; sota un camp magnètic aplicat de 750 Oe per a la mostra B.

Figura 2.19

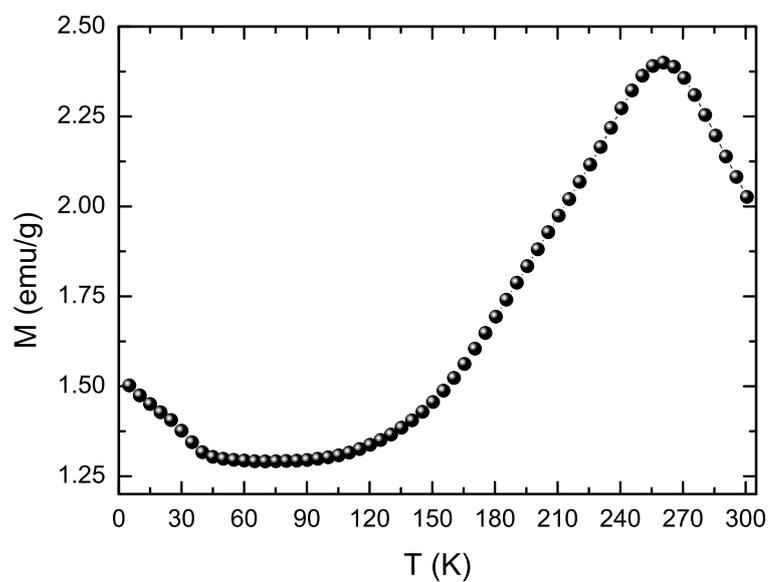
El desplaçament dels màxims en les corbes RSC, igual que el desplaçament de les T_{irr} , pot indicar que les barreres d'energia magnètica dels clústers minven com més gran és el valor de H , aquest esdeveniment és predit en el model de SW [111]. En les figures 2.19 (a) i 2.19 (b), les corbes de magnetització RSC de la mostra B, presenten un segon pic molt més petit, T_{CO} , a temperatures més baixes. Aquest segon pic manifesta el mateix fenomen que presenta T_B , minvant el valor de T_{CO} de 30 K a 25 K, quan H augmenta de 50 Oe a 750 Oe. A les corbes de magnetització RC, (panells (a) i (b)) s'observa un increment sobtat de la magnetització al voltant de T_{CO} . Aquest és fet indicatiu d'una segona transició magnètica al voltant de 30 K, probablement sigui una transició associada a la formació d'un vidre d'espín, suposició que s'haurà de confirmar en pròximes mesures experimentals.

A la figura 2.20, es presenten noves mesures de la magnetització, en funció de la temperatura, seguint un protocol RC entre 5 K i 300 K; en aquest cas amb un camp magnètic aplicat de 2 T, per a les dues mostres. Comparant els panells (a) i (b), observem dos comportaments ben diferenciats: pel cas mostrat en el panell (a), la corba de magnetització de la mostra A segueix una tendència semblant a la mostrada en les figures 2.18 (a) i 2.18 (b) quan es va reduint la temperatura des de 300 K. En canvi, en el panell (b), la corba de magnetització de la mostra B presenta una tendència creixent a molt baixes temperatures, començant des de 30 K en avall; comportament que es correspon amb les mesures de magnetització FC presentades en les figures 2.19 (a) i (b). A altes temperatures, la corba de magnetització presenta un pic al voltant de 270 K, indicatiu d'una possible transició antiferromagnètica. Aquest comportament va ésser reportat en anteriors estudis relacionats amb la manganita $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ [100, 127, 128], el qual manifesta l'ordenament espacial dels cations manganès $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dins la xarxa cristal·logràfica. A partir de la corba presentada la figura 2.20 (b), es pot determinar temperatura d'ordenament T_{OC} , per a B, seguint el procediment descrit en l'article de Pissas [128]: calculant el punt d'inflexió d'aquesta última corba. El valor obtingut és de $T_{OC} \simeq 235$ K, que concorda raonablement amb altres estudis realitzats en aquesta classe de manganites [100, 127, 128].

Per al cas de la mostra A, és possible que sigui necessari l'aplicació d'un camp magnètic més intens per poder observar aquest mateix comportament tèrmic, ja que és possible que el comportament ferromagnètic dels clústers de la mostra A emmascari el comportament antiferromagnètic inherent en ella.



(a) Mesura de la magnetització, en funció de la temperatura, sota un camp magnètic de 2 T, seguint el protocol RC, per a la mostra A.



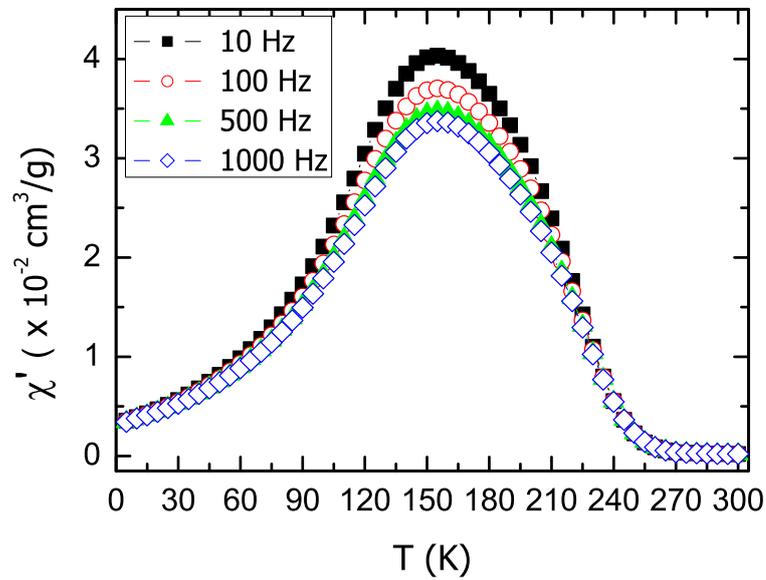
(b) Mesura de la magnetització, en funció de la temperatura, sota un camp magnètic de 2 T, seguint el protocol RC, per a la mostra B.

Figura 2.20

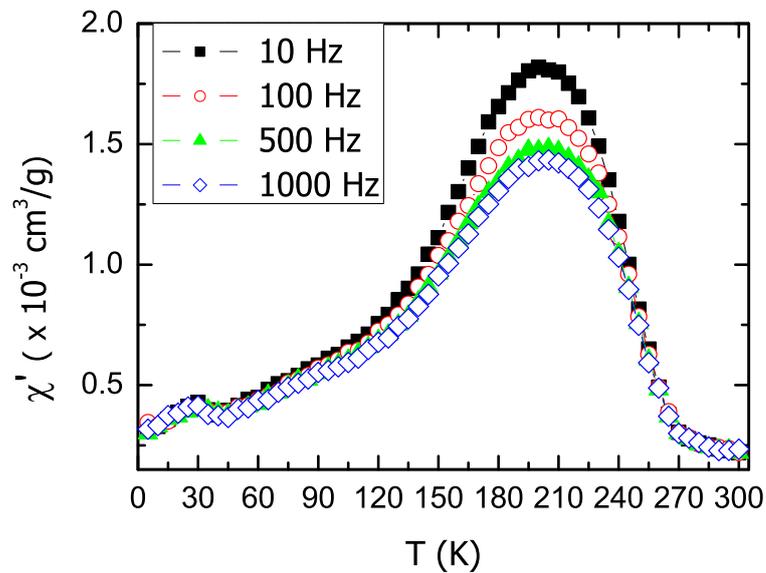
Mesures a Camp Magnètic Altern

A continuació, en la figura 2.21, es presenten les mesures de susceptibilitat magnètica alterna, per a les dues mostres. Aquestes consisteixen en aplicació un camp magnètic altern d'amplitud fixada $h_{ac} = 2$ Oe, i de diferents freqüències: 10 Hz, 100 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, mesurant la component en fase de la magnetització alterna i essent mesurada en un rang de temperatures entre 5 K i 300 K; tot seguint un protocol RSC. Les corbes de la component en fase de la susceptibilitat magnètica alterna, mesurades a diferents freqüències, presenten un comportament molt semblant a les corbes de magnetització seguint un protocol RSC (figures 2.18 i 2.19), mentre es va disminuint la temperatura des de 300 K. Els pics que s'observen a alta temperatura, van reduint la seva alçada a mida que augmenta la freqüència de mesura, sense mostrar un desplaçament dels màxims, al voltant de 155 K per a la mostra A (panell (a)) i al voltant de 205 K per a la mostra B (panell (b)). Aquests comportaments no són els esperats per a sistemes com els clústers superparamagnètics o els vidres d'espín [127], ja que s'espera un desplaçament d'aquest màxim cap a temperatures més elevades, per a freqüències de mesura cada cop més altes. Cal destacar que la interacció antiferromagnètica no s'assoleix en la manganita $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$, fins a temperatures ben per sota de 235 K [128]. Per tant, s'espera que les barreres d'energia magnètica associades als clústers ferromagnètics no estiguin desenvolupades completament en el rang de temperatures on apareixen els pics de les corbes de susceptibilitat magnètica alterna. En conseqüència, aquest fet hauria d'afectar a la dinàmica dels clústers ferromagnètics de les dues manganites.

Les corbes de susceptibilitat magnètica alterna, presentades la figura 2.21 (b), confirmen la manifestació d'una segona transició magnètica al voltant de 30 K, ja observada en les mesures de magnetització RSC. Per finalitzar, cal esmentar que el valor del pic presentat en la figura 2.20 (b) concorda raonablement amb el punt d'inflexió de les mesures de la part real de la susceptibilitat magnètica alterna per a la mostra B ($\simeq 260$ K). Aleshores, el punt d'inflexió estimat per a la mostra A; que prové de les mesures de susceptibilitat magnètica alterna, es pot considerar com la seva temperatura de transició al seu estat antiferromagnètic, el qual el seu valor estaria al voltant de 240 K.



(a) Mesura de la component en fase de la susceptibilitat magnètica alterna, en funció de la temperatura, sota un camp magnètic altern de 2 Oe, seguint el protocol RSC, per a la mostra A.



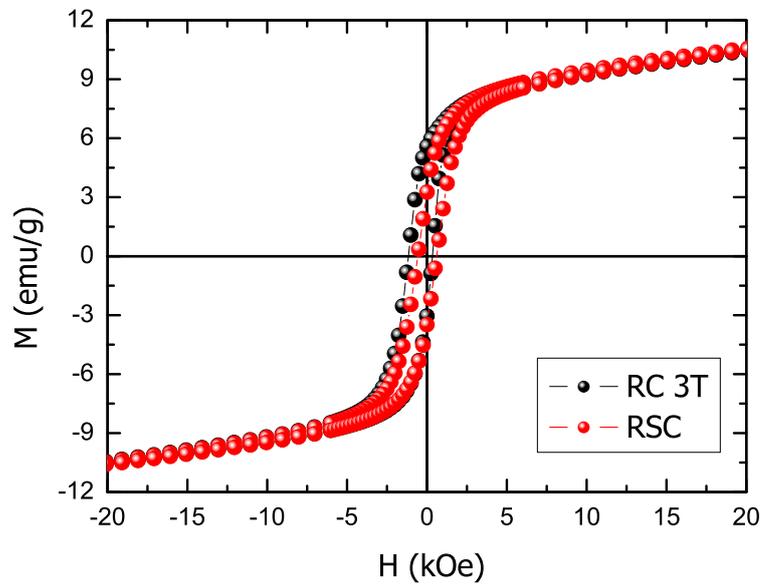
(b) Mesura de la component en fase de la susceptibilitat magnètica alterna, en funció de la temperatura, sota un camp magnètic altern de 2 Oe, seguint el protocol RSC, per a la mostra B.

Figura 2.21

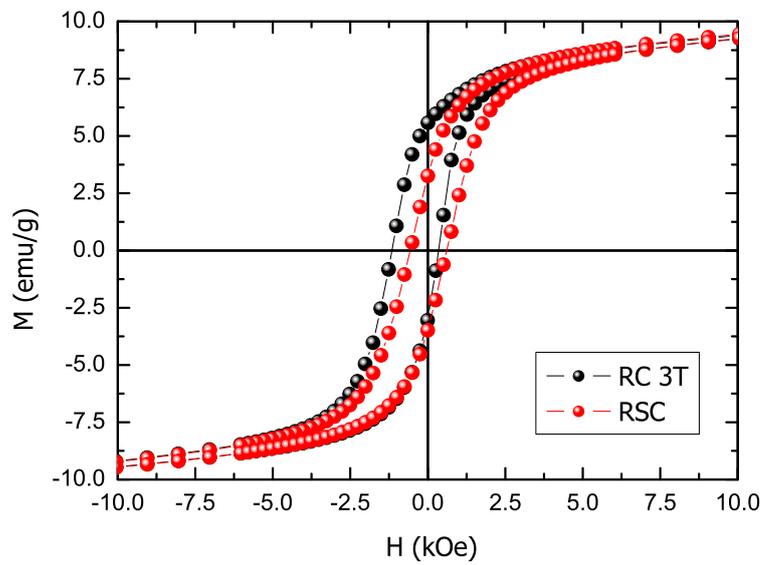
Mesures dels Cicles d'Histèresi

Seguidament, a les figures 2.22 i 2.23 es presenten mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat, a la temperatura de 5 K i seguint els protocols RSC i RC amb un camp magnètic aplicat de 3 T. Aquestes figures posen de manifest l'esbiaixament dels cicles d'histèresi mesurats seguint el protocol RC, respecte als mesurats seguint el procediment RSC. Aquests esbiaixaments són indicatius de la coexistència de les fases FM i AFM en les dues mostres a aquesta temperatura. Les corbes de cicle d'histèresi magnètica, fan palès dos fets diferenciadors entre les mostres A i B, el primer consisteix en que la magnetització de la mostra A, és aproximadament 10 vegades superior a la magnetització de la mostra B, diferència observable també entre les figures 2.19 i 2.21. Aquesta primera diferència és originada pels efectes de mida dels nanogrànuls [100–102] de les dues mostres, juntament amb la qualitat cristal·lina resultant del procés de fabricació de cadascuna d'elles. El segon fet diferenciador s'observa comparant les figures 2.22 (b) i 2.23 (b). Si ens focalitzem en el quadrant superior dret de les dues figures, s'observa que la corba de cicles d'histèresi, mesurada per a B, i seguint el protocol RC (figura 2.23 (b)) està separada respecte de la corba mesurada seguint el protocol RSC. Aquest fet és indicatiu de la possible existència en la interfície que separa els clústers ferromagnètics i el nucli antiferromagnètic dels nanogrànuls de la mostra B, d'espins congelats i orientats en el procés RC. A la figura 2.24, es presenten les mesures de la magnetització en funció del camp magnètic aplicat a 50 K, seguint els protocols RSC i RC amb camp magnètic aplicat de 3 T; per a la mostra B. Si la comparem amb la figura 2.23, no observem el desplaçament vertical descrit anteriorment.

Les corbes del cicle d'histèresi a 5 K i a 50 K, presentades anteriorment, pertanyen a la sèrie de mesures d'aquest tipus, realitzades en un rang de temperatures entre 5 K i 150 K. Aquesta sèrie concreta de mesures, permet estudiar el comportament tèrmic dels camps magnètics coercitius H_C i els camps magnètics d'esbiaix d'intercanvi H_{EB} per a totes dues mostres. Aquests comportaments són presentats en les figures 2.25 i 2.26. En els panells 2.26 (a) i 2.26 (b) es presenten els comportaments tèrmics del camp d'intercanvi H_{EB} per a les dues mostres. En tots dos casos, H_{EB} augmenta quan la temperatura es va reduint. Aquest comportament reflecteix com, en disminuir la temperatura, es va consolidant l'ordenament antiferromagnètic i en conseqüència, com va incrementant l'interacció d'esbiaix d'intercanvi en les dues mostres. En totes dues gràfiques podem apreciar que la interacció d'intercanvi comença a manifestar-se al voltant de 100 K, temperatura per sota de la corresponent temperatura, on l'interacció antiferromagnètica està clarament desenvolupada per a la manganita $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$, al voltant de 145 K [128].

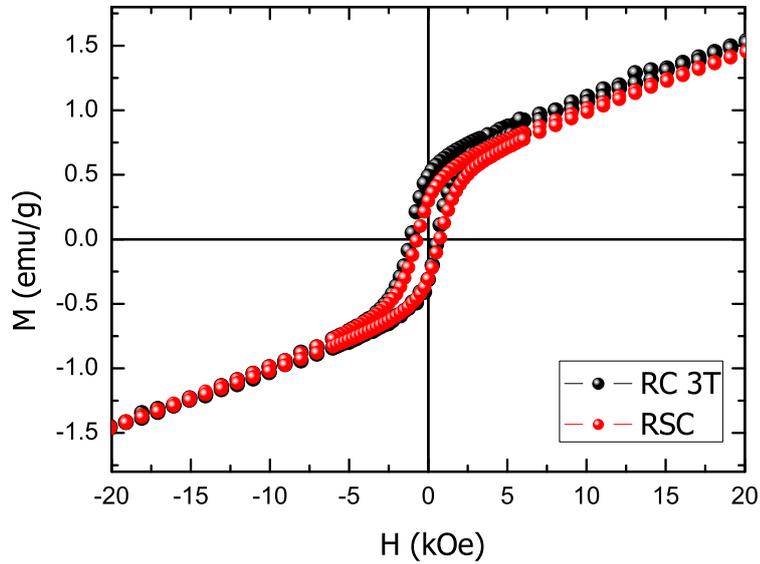


(a) Cicles d'histèresi de la mostra A, seguint els protocols RSC i RC sota un camp magnètic de 3 T, a 5 K.

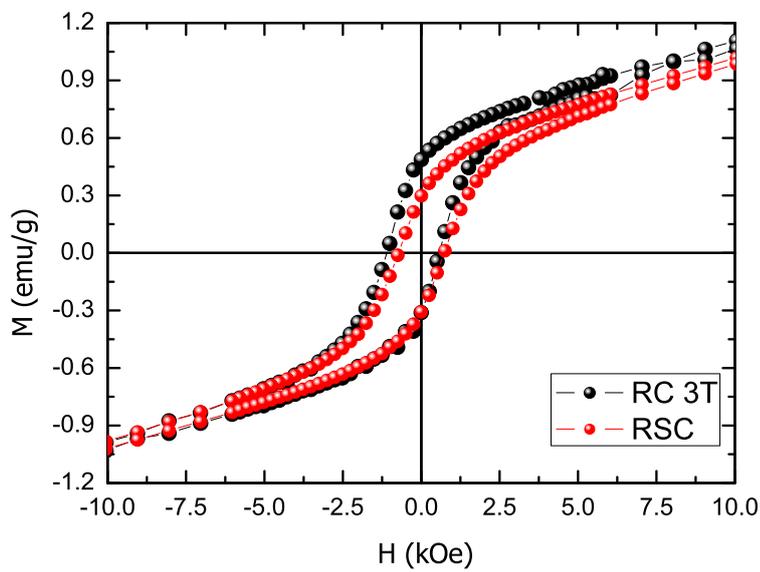


(b) Ampliació dels cicles d'histèresi de la mostra A, seguint els protocols RSC i RC sotmès a un camp magnètic de 3 T, a 5 K.

Figura 2.22

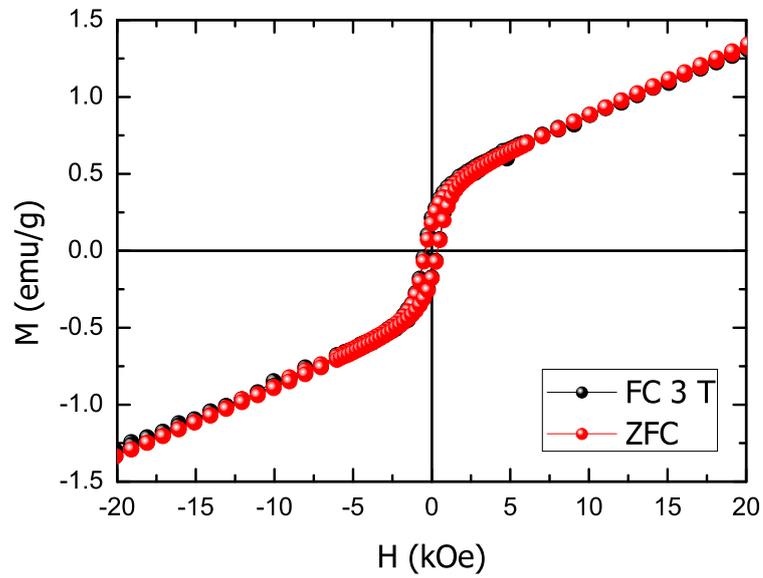


(a) Cicles d'histèresi de la mostra B, seguint els protocols RSC i RC sota un camp magnètic de 3 T, a 5 K.

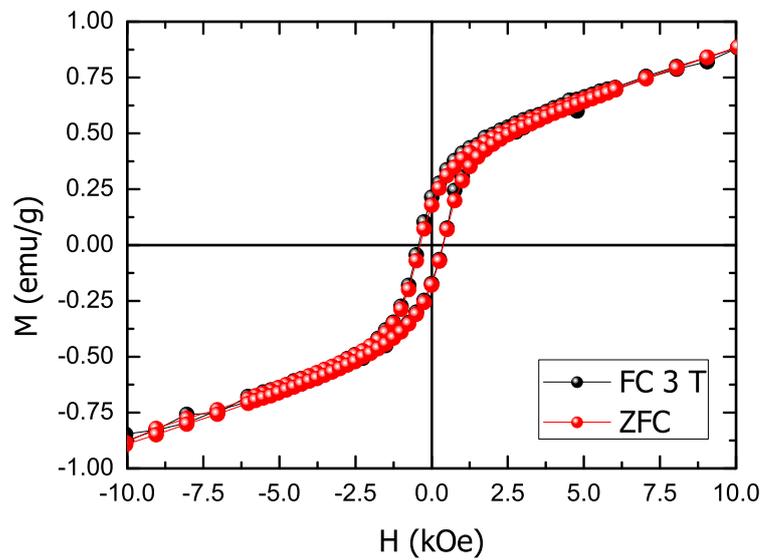


(b) Ampliació dels cicles d'histèresi de la mostra B, seguint els protocols RSC i RC sotmès a un camp magnètic de 3 T, a 5 K.

Figura 2.23

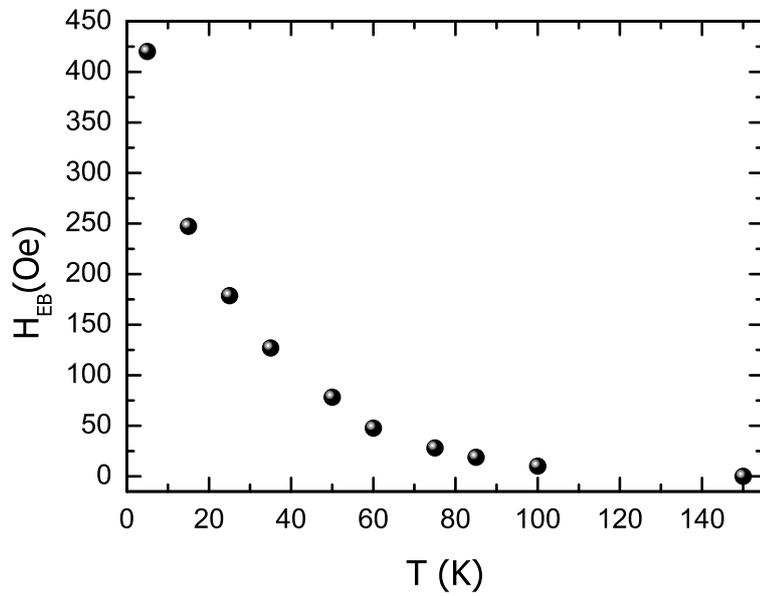


(a) Cicles d'histèresi de la mostra B, seguint els protocols RSC i RC sota un camp magnètic de 3 T, a 50 K.

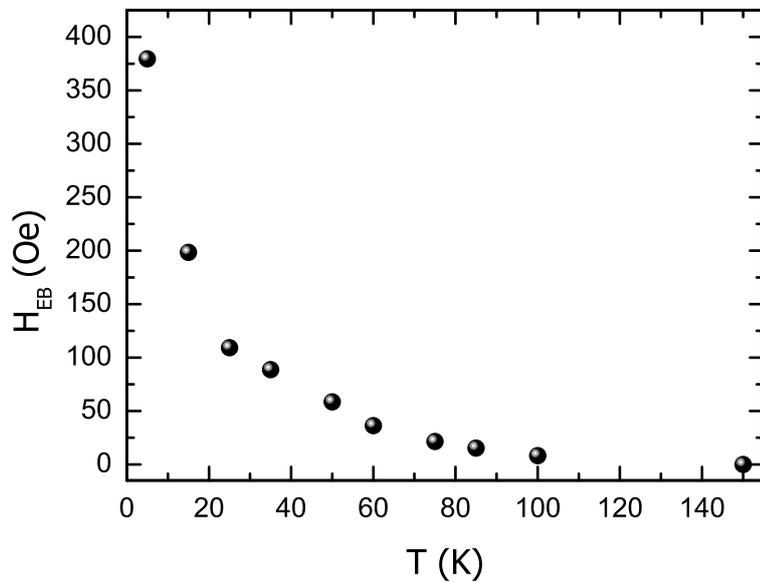


(b) Ampliació dels cicles d'histèresi de la mostra B, seguint els protocols RSC i RC sotmès a un camp magnètic de 3 T, a 50 K.

Figura 2.24

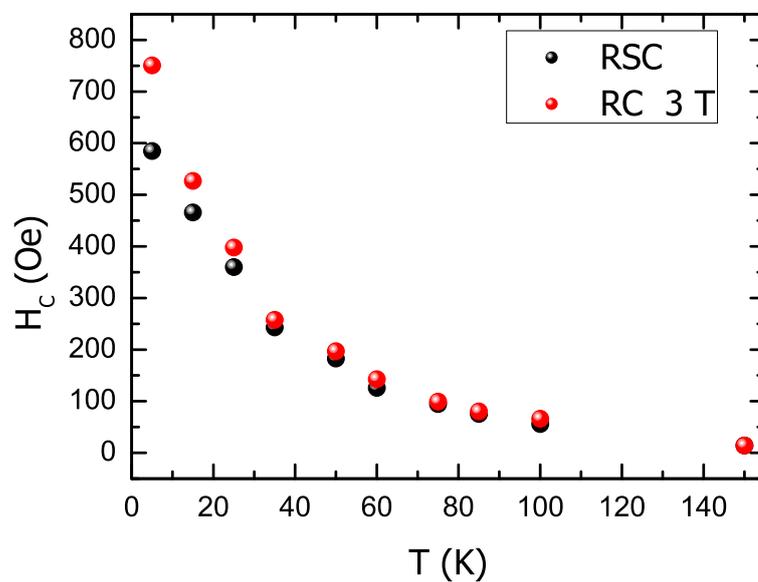


(a) Dependència del camp magnètic d'esbiaix d'intercanvi H_{EB} en funció de la temperatura per a la mostra A.

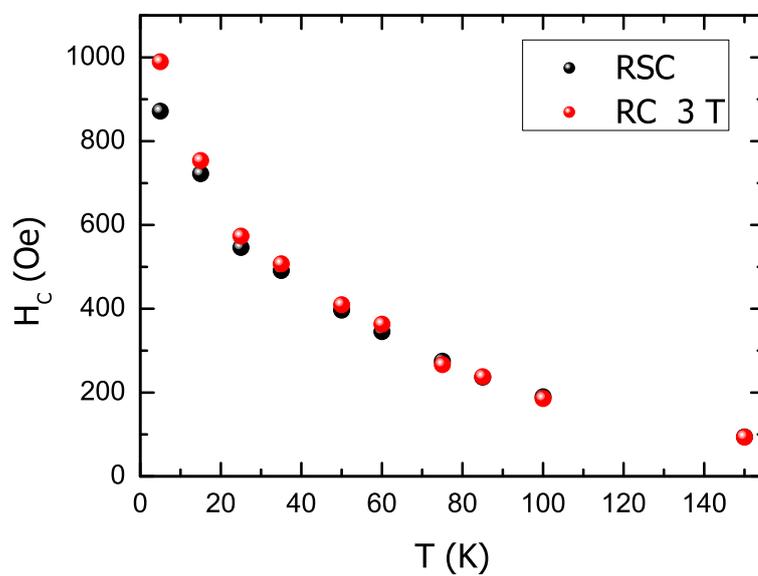


(b) Dependència del camp magnètic d'esbiaix d'intercanvi H_{EB} en funció de la temperatura per a la mostra B.

Figura 2.25



(a) Representació del camp magnètic coercitiu H_C en funció de la temperatura per a la mostra A.



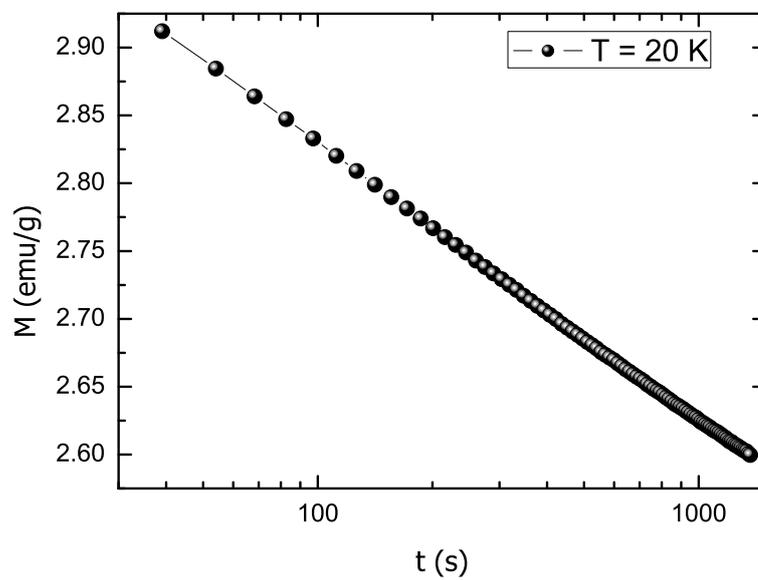
(b) Representació del camp magnètic coercitiu H_C en funció de la temperatura per a la mostra B.

Figura 2.26

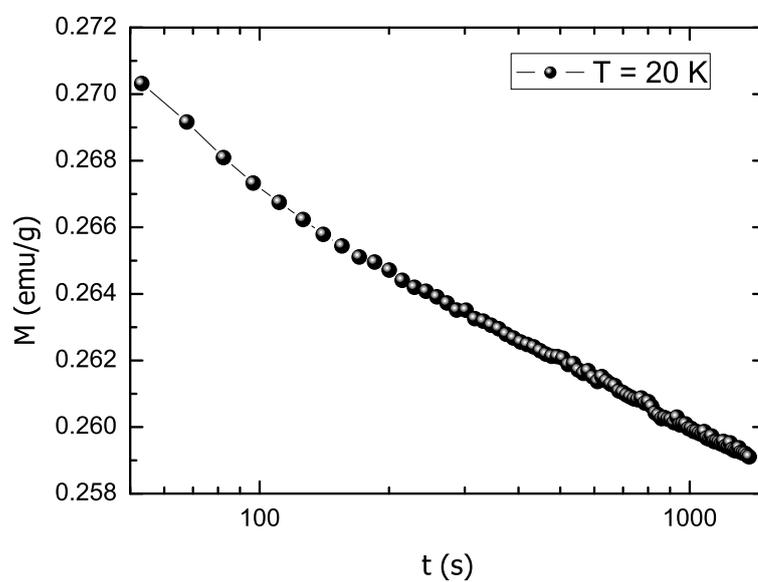
En el cas del camp magnètic coercitiu H_C , el seu comportament tèrmic mostrat en els panells 2.26 (a) i 2.26 (b) per a la mostra A i per a la mostra B respectivament, són creixents en reduir la temperatura. Comparant les corbes obtingudes seguint els protocols RSC i RC a 3 T, constatem que la diferència entre elles es manifesta clarament a molt baixes temperatures (per sota de 20 K aproximadament), en totes dues mostres. Per sobre de 20 K, hi ha poca diferència entre les corbes fins a arribar als 80 K, temperatura a partir de la qual les dues corbes es solapen. Aquest fet implica que la interacció d'intercanvi té un efecte relativament petit sobre l'anisotropia magnètica dels clústers ferromagnètics de les dues mostres.

Mesures de Relaxació Magnètica

Prosseguint amb la caracterització magnètica de les dues mostres A i B, es presenten les mesures de relaxació temporal de la magnetització remanent, a diferents temperatures entre 2 K i 85 K, per a cadascuna d'elles. Aquesta classe de mesures es van realitzar seguint dos procediments de mesura, el primer consisteix en un protocol RSC fins a 2 K, després se li aplica un camp magnètic de 3 T per saturar magnèticament la mostra i finalment s'elimina aquest camp magnètic, per assolir l'estat remanent de la mostra. A partir d'aquest punt, s'inicia la mesura de la magnetització remanent en funció del temps. El segon tipus de mesura de relaxació segueix el mateix protocol, però enlloc de seguir un procés RSC, es segueix un procés RC, amb un camp magnètic aplicat de 3 T. A la figura 2.27 es presenten els resultats d'aquestes mesures a la temperatura de 20 K, seguint el protocol RSC, com a mostra dels resultats obtinguts. En totes dues mostres, les corbes que descriuen els comportaments temporals de la magnetització remanent, s'ajusten a una funció logarítmica del tipus $M(t) = M_0 - S \ln(t/t_0)$; comportament fenomenològic esperat per a la dinàmica d'un sistema de nanopartícules magnètiques. Per tant, podem estimar la constant S (viscositat magnètica no normalitzada), en funció de la temperatura per a cada mostra i protocol de mesura, ajustant les corbes experimentals a una funció logarítmica com l'esmentada anteriorment. Les dependències amb la temperatura obtingudes per al paràmetre S , es presenten en la figura 2.28, per als protocols RC i RSC i per a les dues mostres A i B. En panell (a), seguint la corba RSC, podem observar un màxim a 25 K i, seguint la corba RC, s'intueix un màxim al voltant de 30 K.

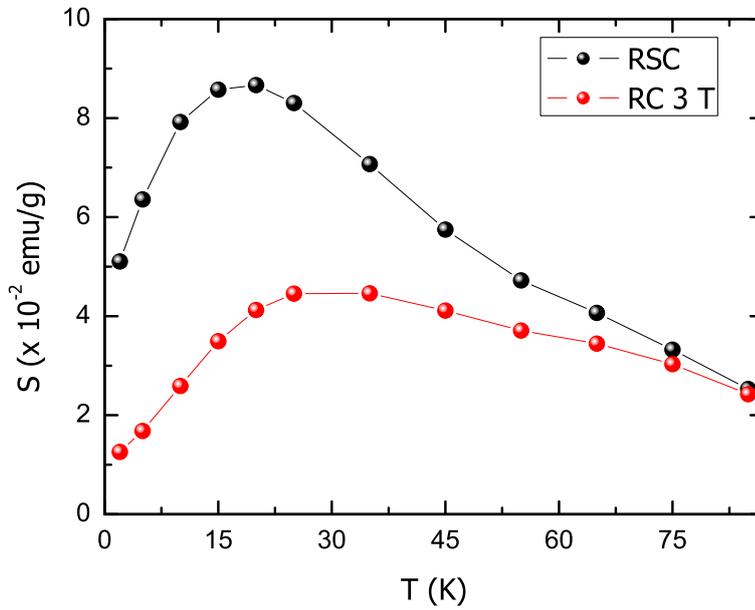


(a) Magnetització remanent en funció del temps per a la mostra A, a 20 K seguint protocol RSC.

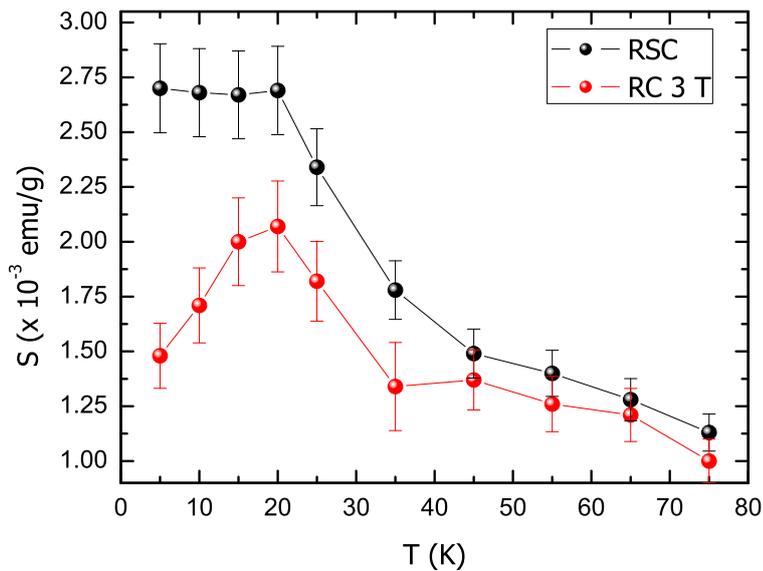


(b) Magnetització remanent en funció del temps per a la mostra B, a 20 K seguint protocol RSC.

Figura 2.27



(a) Viscositat magnètica no normalitzada, en funció de la temperatura, seguint els protocols RSC i RSC a 3 T, per a la mostra A. Les línies serveixen de guies per als ulls.



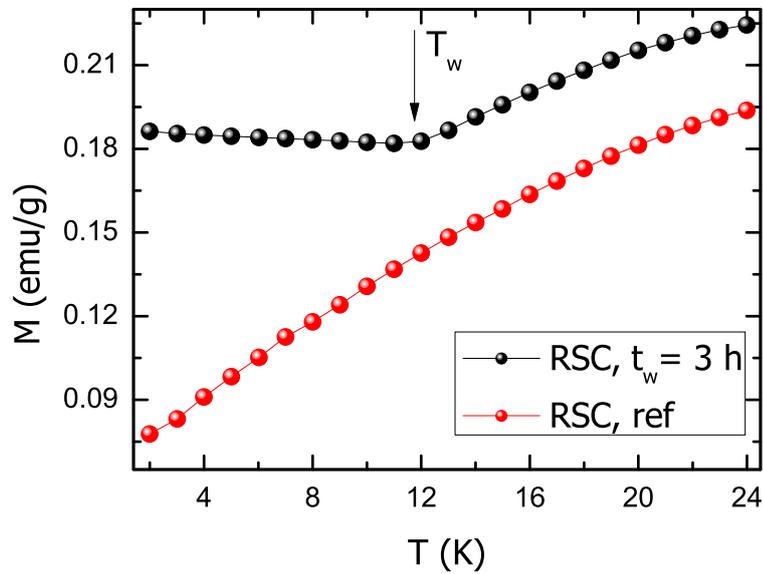
(b) Viscositat magnètica no normalitzada, en funció de la temperatura, seguint els protocols RSC i RSC a 3 T, per a la mostra B. Les línies serveixen de guies per als ulls.

Figura 2.28

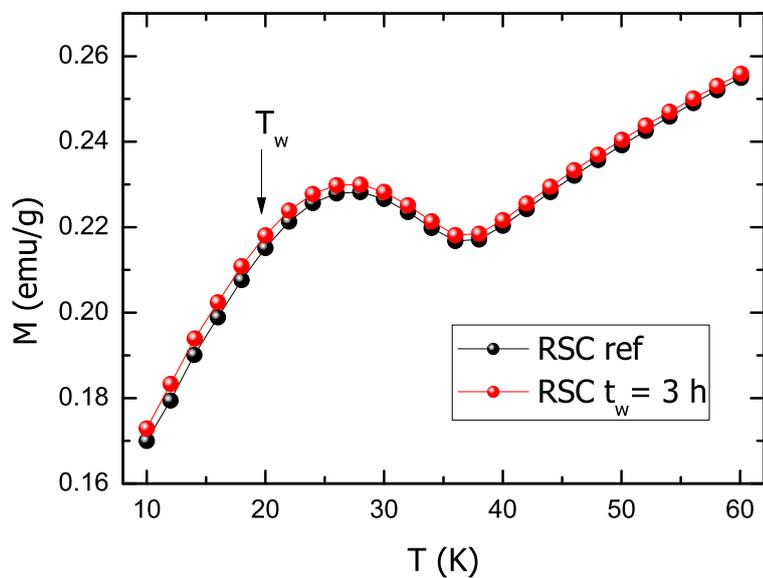
Tots dos màxims estan relacionats amb el bloqueig dels clústers ferromagnètics de la mostra A, donada una distribució de barreres d'energia fixada per a ells. El fet que aquest pic es desplaci a temperatures més altes, és indicatiu que la interacció d'intercanvi canvia aquesta distribució de barreres d'energia, probablement incrementant el valor de la constant d'anisotropia magnètica efectiva.

Del panell 2.28 (b), en canvi, es mostren diferències més clares entre les corbes RSC i RC. Quan es va reduint la temperatura, en totes dues corbes, el valor de S creix fins a la temperatura de 20 K. A partir d'aquí, la corba RC presenta un pic a la temperatura esmentada, i a temperatures més baixes decreix el paràmetre S , com les dues corbes del panell 2.28 (a). En canvi, en el cas de la corba RSC, s'observa un comportament gairebé pla al voltant de $S = 0.275$ emu/g, fet que es pot entendre com la manifestació de barreres d'energia molt petites i que amaga el comportament decreixent esperat en aquest interval de temperatures, que és el mostrat en la corba RC, per exemple.

Amb la finalitat d'esbrinar si el pic observat en la mesura de la magnetització a $T_{CO} = 30$ K, correspon a una temperatura de congelació d'un vidre d'espín; es va procedir a realitzar la mesura de la magnetització, en funció de la temperatura, seguint el protocol de mesura anomenat RSC genuí, per a la mostra B. Aquesta mesura consisteix en refredar la mostra B, seguint un protocol RSC, fins a una temperatura donada T_w , per sota de la temperatura T_{CO} , sense aplicar camp magnètic. Assolida aquesta temperatura, es deixa que la mostra romangui durant un temps estipulat t_w a la temperatura T_w . A continuació, i després de haver passat aquest temps, es reprèn el refredament de la mostra fins a la temperatura mínima escollida. Seguidament es realitzen les mesures de la seva magnetització, en funció de la temperatura, com si fos la segona etapa d'una mesura de RSC, sota un camp magnètic aplicat H . Havent finalitzat les mesures, es procedeix a una segona sèrie de mesures de la magnetització seguint el protocol habitual RSC, sota el mateix camp magnètic aplicat H . Aquesta segona corba mesurada servirà de referència per comparar-la amb l'anterior. En el nostre cas, els paràmetres de mesura seleccionats són: $T_w = 12$ K i 20 K, $t_w = 3$ h i $H = 750$ Oe. Els intervals de temperatures escollits comprenen valors entre 2 K i 24 K, per a les mesures amb $T_w = 12$ K i entre 10 K i 60 K, per al cas de $T_w = 20$ K. Aquest és un tipus d'experiment per comprovar si el sistema magnètic té efectes de memòria, propietat característica dels vidres d'espín. A continuació, es presenten els resultats per a la mostra B, en la figura 2.29.



(a) Efecte de memòria seguint el procés anomenat RSC genuí per a la mostra B, a la temperatura d'espera de 12 K.



(b) Efecte de memòria seguint el procés anomenat RSC genuí per a la mostra B, a la temperatura d'espera de 20 K.

Figura 2.29

En el panell (a), la corba de magnetització obtinguda seguint el protocol RSC genuí (corba RSC $t_w = 3$ h) mostra una tendència constant quan creix la temperatura fins a 12 K. A partir d'aquella temperatura, el comportament és igual que el presentat en la corba de referència (corba RSC ref). Aquest fet indica que la mostra B recorda que va estar durant 3 hores a 12 K, propietat característica dels vidres d'espín. Al mateix temps, es va anar relaxant cap a un estat més ferromagnètic, fet observat en la translació d'aquesta corba cap amunt respecte a la corba de referència. En canvi, en el cas panell (b), les dues corbes de magnetització presenten el mateix comportament, mentre creix la temperatura. Aquest últim resultat indica que la temperatura T_w a la que es va aturar, no és suficientment baixa, respecte als 30 K, com per definir els estats d'equilibri del vidre d'espín, en la mostra B. Aleshores, per aquest motiu, no s'observa l'efecte de memòria esperat. Per tant, en la mostra B coexisteixen vidres d'espín amb clústers ferromagnètics per sota de 30 K.

Recapitulant, la informació obtinguda fins ara de tots els resultats experimentals, ens dóna una imatge qualitativa de quina classe de sistemes magnètics pertanyen les dues mostres nanogranulars A i B. El sistema magnètic està compost per un nucli antiferromagnètic i una escorça poblada per clústers ferromagnètics, sistema integrat en cada nanogrànul de les dues mostres; i que podem contextualitzar en el model nucli-escorça (en anglès *core-shell model*). Aquest fet es dedueix per la manifestació del fenomen d'esbiaix d'intercanvi (figures 2.22 i 2.23) i per l'obtenció d'una temperatura de bloqueig per a cadascuna de les mostres, $T_B = 135$ K per a la mostra A i $T_B = 185$ K per a la mostra B; en les mesures de les seves magnetitzacions RSC (figures 2.18 i 2.19). En totes dues manganites, la manca de desplaçament en la temperatura de bloqueig per a diferents freqüències de mesura de la susceptibilitat magnètica alterna, demostra que en aquell rang de temperatures no s'assoleix completament la formació de les interaccions magnètiques en les dues mostres (figures 2.18 i 2.19). En contra del que s'espera en aquest tipus de sistemes, no podem confirmar si aquests clústers ferromagnètics es comporten com vidres d'espín; clústers magnètics habitualment formats en aquest tipus de manganites nanomètriques [100, 101, 127]. Usualment, els clústers ferromagnètics són originats per la manca de simetria cristal·lina i defectes en la superfície dels sistemes nanomètrics (nanopartícules, nanogrànuls, etc.), juntament amb els efectes de mida. Quant més importants siguin aquests efectes, més comportament ferromagnètic presentaran en les mesures experimentals aquest clústers. Fet que podem comprovar comparant les propietats magnètiques i estructurals obtingudes per a les mostres A i B, on en la mostra A es manifesten més clarament aquest efectes.

Per contra, la mostra B presenta la transició d'ordenament de càrrega (figura 2.20 (b)), fenomen no observat en A en les condicions fixades en l'experiment. Aquest fenomen no és tan usual en aquest tipus de sistemes nanomètrics [129], ja que els efectes

de mida de grànul i la qualitat cristal·lina d'aquest, contribueixen a la desaparició d'aquesta transició. S'hauria de comprovar si existeix la possibilitat d'observar la transició d'OC en la mostra A, però caldria aplicar un camp magnètic més gran en la mesura RC per fer aparèixer el seu comportament antiferromagnètic, un cop saturats els clústers ferromagnètics. Un altre fet diferenciat entre les mostres A i B és la manifestació d'una segona classe de clústers ferromagnètics a voltant de 30 K en la mostra B; per contra, en la mostra A només es manifesta un tipus de clúster ferromagnètic. Aquest segon tipus de clúster ferromagnètic presenta les propietats d'un vidre d'espín, mostrats en els resultats presentats a la figura 2.29. El desplaçament vertical del cicle d'histeresi, només observat a temperatures per sota de 30 K (figures 2.23 i 2.24); suggereix que aquests vidres d'espín es situarien en la interfície entre el nucli antiferromagnètic i els clústers ferromagnètics dels nanogrànuls de la mostra B. Fet que concorda amb la manifestació de barreres d'energia petites en les mesures de relaxació (figura 2.28 (b)), de la mostra B. Les característiques magnètiques trobades, en la mostra B sobretot, són molt poc usuals en aquest tipus de sistemes nanomètrics [129].

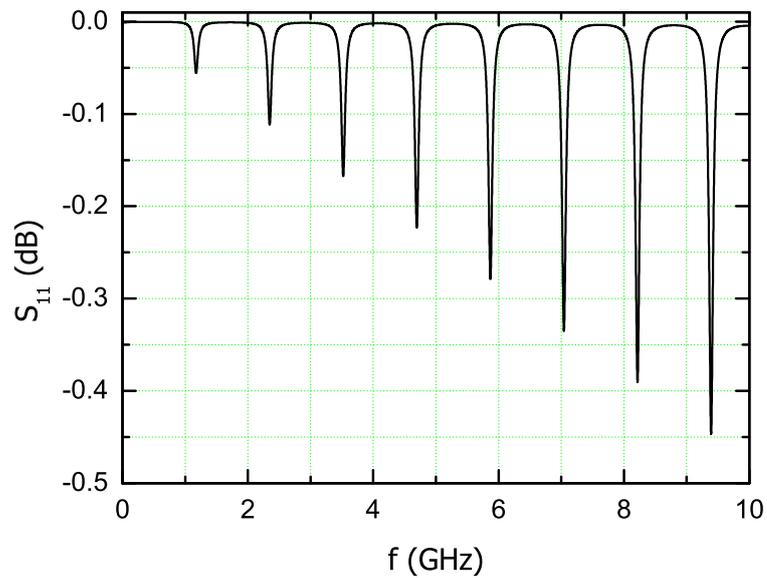
2.3 Ressonància Electrònica d'Espín en $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$

2.3.1 Muntatge Experimental

Per realitzar les mesures de ressonància electrònica d'espín (REE), es van dissenyar dos classes de muntatges, basats en dos tipus diferents de ressonadors per a microones: un primer consistent en un ressonador coaxial, curtcircuitat en els dos extrems i el segon consta d'un ressonador de microtira curtcircuitat i alhora connectat en sèrie a un xip resistor de 50 Ω . Un ressonador coaxial consisteix en un tub cilíndric metàl·lic on s'hi va inserir un conductor al llarg de tot l'eix axial central d'aquest tub. L'espai lliure entre tots dos conductors s'omple d'un material dielèctric. En nostre cas, el tub extern està format per llautó, amb un diàmetre extern de 6 mm, una longitud de 88 mm i un gruix de 1 mm. El conductor intern està fet de coure, de 0.7 mm de diàmetre. L'espai lliure entre els dos conductors està farcit de tefló sòlid. En un dels dos extrems del ressonador coaxial, es van curtcircuitar el conductor intern amb la carcassa externa, soldant-se a continuació a un connector SMA (en anglès *surface mount adapter*). L'altre extrem del conductor intern es va curtcircuitar entre la carcassa exterior, deixant un espai lliure per emplaçar la mostra a estudiar. Finalment, aquest ressonador coaxial es va connectar a un cable coaxial semirígid de 50 Ω , al qual se li va adaptar un segon connector SMA per poder connectar el ressonador amb el cable coaxial semirígid. En la figura 2.30 (a) es mostra la imatge de l'extrem inferior del muntatge descrit.



(a) Imatge del ressonador coaxial connectat al cable semirrígid.



(b) Simulació del paràmetre de reflexió S_{11} (mòdul) en funció de la freqüència, del ressonador coaxial, amb el programari ADS 2008.

Figura 2.30

En la figura 2.30 (b), es mostra una simulació del espectre del ressonador coaxial realitzada amb el programari ADS 2008, el qual presenta una diversitat de pics de ressonància entre 0 GHz i 10 GHz. Aquesta diversitat correspon a la presència d'harmònics de la freqüència fonamental del ressonador coaxial de 1.3 GHz.

Aquesta simulació s'haurà de comparar i confirmar amb la seva resposta mesurada experimentalment. A la figura 2.31 es presenta el segon tipus de ressonador emprat a l'hora de realitzar mesures de REE.

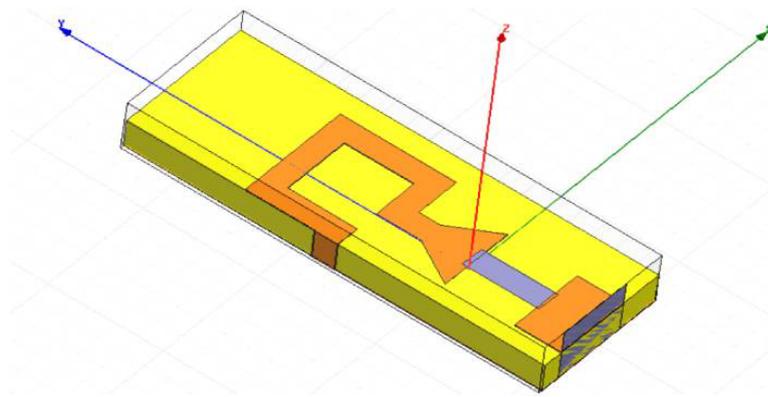


Figura 2.31: Disseny del ressonador microtira realitzat amb el programari HFSS 11.0.

Aquest segon tipus consisteix en un ressonador de microtira, curtcircuitat i connectat en sèrie a una resistència de 50Ω , de muntatge superficial, feta de nicrom i dissenyada per a circuits de microones (<http://www.farnell.com/datasheets/573374.pdf>). El ressonador de microtira, consta d'un tram de longitud de 18 mm i de 1 mm d'amplada, que comença en el curtcircuit i acaba en una transició triangular (franja taronja més estreta del dibuix de la figura 2.31), dibuixant un rectangle obert. La transició té una longitud de 4 mm passant d'una amplada de pista de 1 mm a 2.8 mm, amplada suficient per poder soldar el xip resistor (rectangle blau) i un connector SMA, per més endavant poder encaixar-lo amb l'altre connector SMA del cable coaxial semirrígid. El gruix del substrat de FR-4 és de 1.65 mm (volum de color groc); el procés de fabricació del ressonador de microtira va ésser detallat en la subsecció 1.2.5. La mostra a estudiar s'emplaçaria en el rectangle dibuixat pel ressonador de microtira. Finalment, a la hora de procedir a realitzar la mesura amb qualsevol de tots dos ressonadors, l'extrem del cable coaxial on hi romanguí connectat el ressonador amb la mostra, s'insereix en el magnetòmetre MPMS; i l'altre extrem es connecta a l'AXV Agilent E8361A, ja descrit en la subsecció 1.4; i que coordina l'automatització de les mesures amb el programari Agilent VEE 7.0.

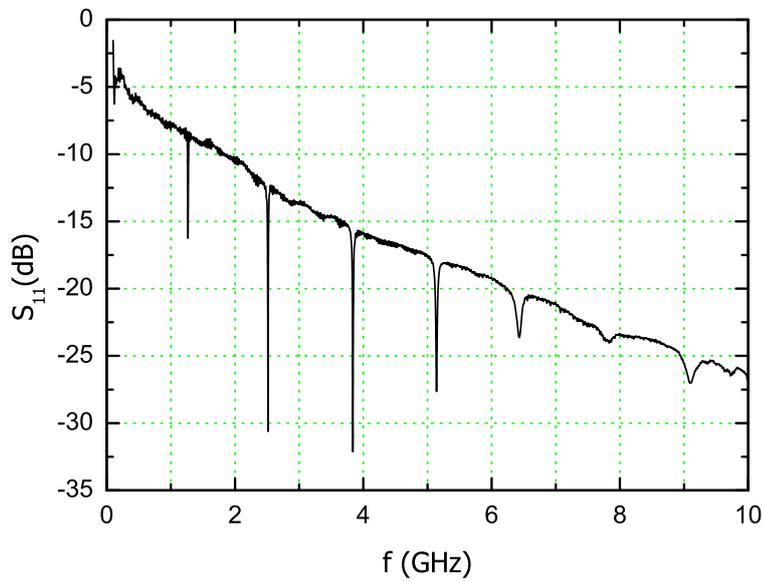
La mostra a estudiar es la manganita A, compactada per poder emplaçar-la en els espais destinats al seu efecte, en els dos ressonadors. Es finalitzarà la descripció dels muntatges experimentals després de presentar les mesures dels espectres dels dos ressonadors, en la subsecció de resultats.

2.3.2 Resultats

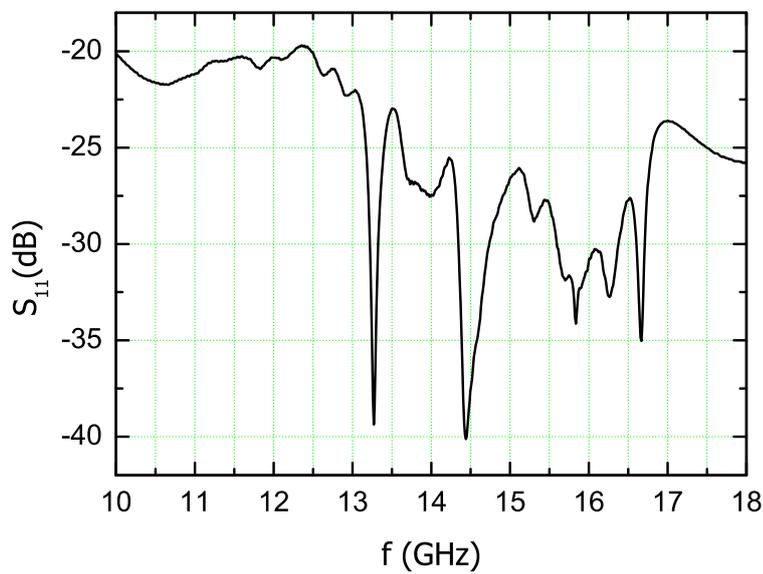
En la figura 2.32 es mostren els espectres del ressonador coaxial, figura 2.32 (a) i del ressonador de microtira, figura 2.32 (b); després d'haver procedit a la calibració de part del muntatge i del posterior filtratge de Fourier, per reduir al màxim el soroll no desitjat. En el cas de l'espectre del ressonador coaxial, figura 2.32 (a), s'observa una diversitat de pics de ressonància, que corresponen aproximadament als harmònics de la freqüència fonamental d'aproximadament 1.3 GHz, fet que concorda amb la simulació del seu espectre en la figura 2.30 (b). En canvi, l'espectre obtingut experimentalment presenta un comportament decaient de la seva línia base, quan el valor de la freqüència creix. Aquest fet és originat per les pèrdues del cable coaxial semirrígid. En ell també s'observen diferents amplades i profunditats dels pics ressonants, segons sigui l'harmònic. El muntatge experimental on intervé el ressonador coaxial, té l'inconvenient que no va permetre realitzar mesures per sota de la temperatura de 30 K, ja que desestabilitza el sistema de refredament del magnetòmetre MPMS, a causa de les dimensions i les propietats tèrmiques del ressonador coaxial.

Per a aquest motiu, es va dissenyar el ressonador de microtira connectat en sèrie amb un resistor de 50Ω , per poder fer mesures a més baixes temperatures; amb l'alicient afegit de permetre realitzar mesures del paràmetre S_{11} entre 10 GHz i 18 GHz, com es mostra a la figura 2.32 (b). El fet de connectar en sèrie el xip resistor de 50Ω , defineix el valor de $S_{11} = 0$, quan la impedància del ressonador de microtira és zero i S_{11} tendeix a valor de 1, quan la seva impedància és màxima. Aquests dos casos succeeixen quan la microtira es comporta, per a certes freqüències, com un ressonador $\lambda/2$ i com un ressonador $\lambda/4$ (descrits en la subsecció 1.2.1). Presentats en l'espectre de S_{11} , a la figura 2.31 (b), com mínims i màxims respectivament.

Mesurades les respostes en freqüència dels dos muntatges, acabem la descripció dels muntatges experimentals comentant que es mesura el paràmetre S_{11} , en funció del camp magnètic, la temperatura i la freqüència, mesures precedides per un protocol RC sota un camp magnètic de 1 T, per fixar l'orientació de la mostra A, emplaçada en els espais habilitats en els dos ressonadors. El rang de camps magnètics escollit comprèn valors entre -7 kOe i 7 kOe, aplicats en la direcció paral·lela a l'eix axial del ressonador coaxial i al pla de la microtira (eix Y de color blau, en la figura 2.31), en un ventall de temperatures de mesura entre 12 K i 250 K. Entre 12 K i 30 K, les mesures es realitzen amb ressonador de microtira i a la resta de temperatures, amb el ressonador coaxial.



(a) Coaxial.



(b) Microtira.

Figura 2.32: Espectre de reflexió S_{11} (mòdul) experimental, per als dos tipus de ressonadors (a) coaxial i (b) microtira.

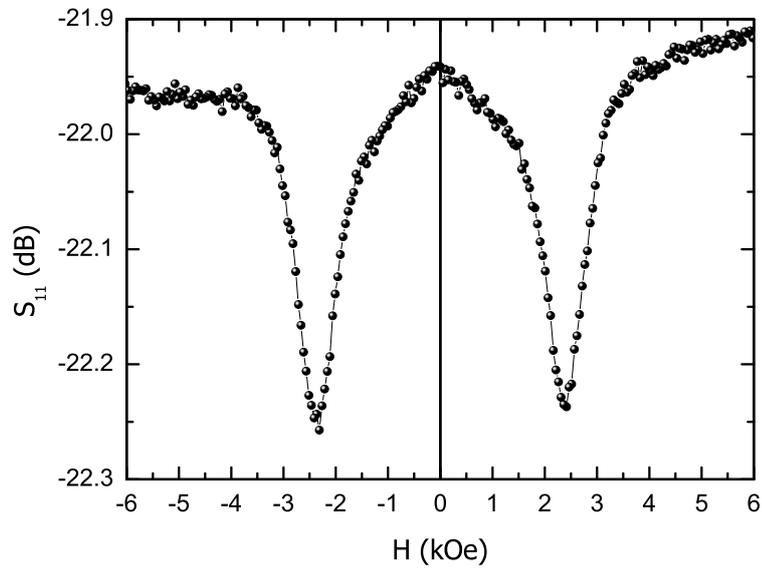
Les freqüències de mesura venen donades per les freqüències de ressonància del ressonador coaxial, i per l'interval entre 10 GHz i 18 GHz per al cas del ressonador de microtira; havent seleccionat una potència nominal generada pel AXV de -10 dBm (0.1 mW). A la figura 2.33 es presenten les mesures de S_{11} , en funció del camp magnètic, per als dos ressonadors i per a dues temperatures representatives. En els panells (a) i (b), observem que en aquest rang de camps magnètics apareixen dos pics d'absorció ben definits, i aproximadament simètrics respecte l'eix d'ordenades. En el panell (b), ΔS_{11} fa referència a la diferència entre el valor de S_{11} mesurat amb la mostra A i sense la mostra, en totes les condicions de mesura associades al ressonador de microtira.

Cal esmentar que les mesures presentades a la figura 2.33 (b) corresponen al màxim al voltant de 17 GHz de l'espectre del ressonador de microtira, figura 2.32 (b), essent la banda de freqüències d'aquest màxim on s'observen pics d'absorció en funció del camp magnètic aplicat; i a totes les temperatures on es va emprar el ressonador de microtira. Per a la resta de temperatures, entre 30 K i 250 K, es va emprar el ressonador coaxial. Els resultats obtinguts, per a totes les seves freqüències de ressonància, presenten dos pics d'absorció, en funció del camp magnètic aplicat, com els mostrat a la figura 2.33 (a).

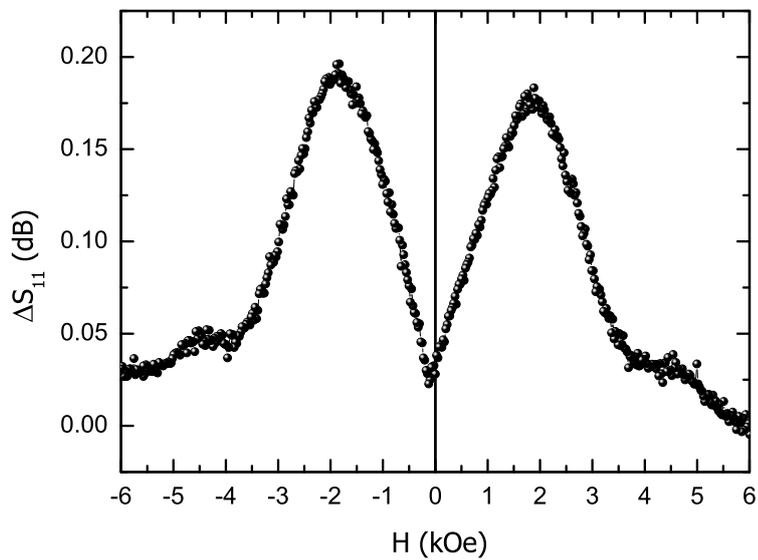
A partir d'aquestes mesures, es van determinar els camps magnètics ressonants H_R , de l'ajust d'aquests pics a una funció gaussiana. Això permet obtenir les corbes que relacionen la freqüència de microones emprada f , amb el camp magnètic ressonant H_R , estimat de l'ajust, per a totes les temperatures. A la figura 2.34, es presenten els casos per a les temperatures de 16 K i 250 K, on observem dos comportaments ben diferenciats: un comportament tipus parabòlic a molt baixa temperatura i un comportament lineal a molt alta temperatura. Precisament el comportament parabòlic es manifesta en totes les temperatures on s'ha emprat el ressonador de microtira per realitzar les mesures de REE. Aquesta corba va transitant cap a una corba de tendència lineal a mida que augmenta la temperatura, com la presentada en la figura 2.34 (a).

Aquestes corbes concorden amb les calculades teòricament seguint l'anomenat model hidrodinàmic, per als vidres d'espín [130, 131]. A més, aquest és un model escaient per a aquesta mostra A, per que els seus clústers ferromagnètics són originats pel desordre en la superfície dels seus nanogrànuls antiferromagnètics, origen molt semblant a l'origen dels vidres d'espín (secció 2.4). Adaptem a continuació, el model hidrodinàmic a la nostra situació; en ell es defineix la densitat volúmica d'energia magnètica del vidre d'espín com:

$$F = -K_1 \cos \theta - \frac{1}{2} K_2 \cos^2 \theta \quad (2.8)$$

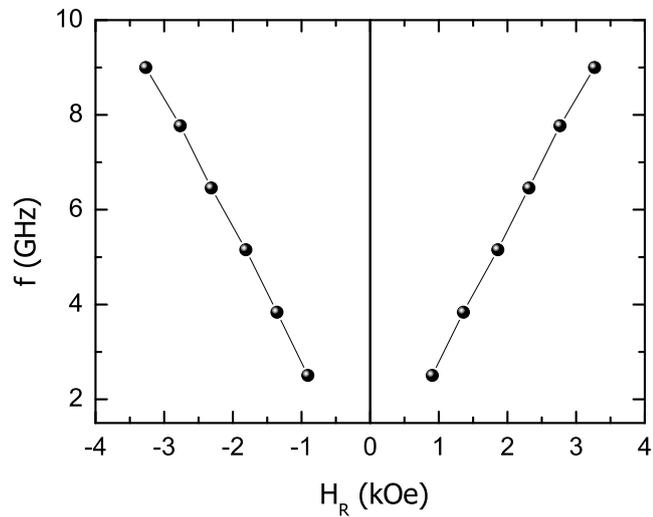


(a) A 200 K, a la freqüència de 3.56 GHz.

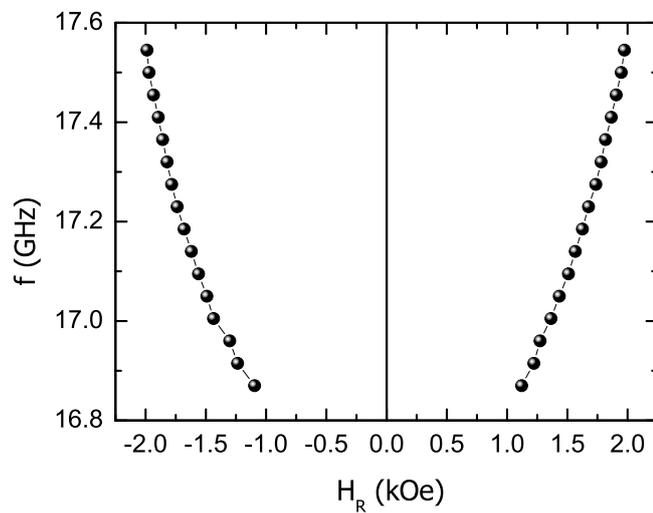


(b) A 16 K, a la freqüència de 17.36 GHz.

Figura 2.33: Mesures del paràmetre de reflexió S_{11} (mòdul) en funció del camp magnètic aplicat per als ressonadors coaxial (a) i de microtira (b).



(a) Representació de f en funció de H_R , pel resonador coaxial a 250 K.



(b) Representació de f en funció de H_R , pel resonador de microtira a 16 K.

Figura 2.34: Representacions de la freqüència f en funció del camp magnètic ressonant obtingudes amb els resonadors coaxial (a) i de microtira (b). Les línies serveixen de guies per als ulls, en les dues figures.

on K_1 està associada a la constant d'anisotropia d'esbiaix d'intercanvi, i K_2 està associada la constant d'anisotropia uniaxial del vidre d'espín. Aquesta densitat d'energia magnètica es model·litza per a un vidre d'espín on el seu cicle d'histèresi és rectangular; per tant, la hem de correlacionar amb la densitat volúmica d'energia magnètica, associada a la mostra A, que no presenta un cicle d'histèresi quadrat (figura 2.22):

$$F = -K_{EB} \cos \theta - K_u^{eff} \cos^2 \theta - 2\pi M_s \sin^2 \theta, \quad (2.9)$$

on la constant K_{EB} equival a la constant K_1 i la constant K_2 equival a la constant $2K_u^{eff}$. S'incorpora el terme d'energia desmagnetitzant, ja que la mostra A compactada, posseeix geometria plana i en el muntatge del ressonador coaxial, el camp magnètic aplicat apunta en la direcció perpendicular a ella. Aquest darrer terme no es considera en les mesures associades al muntatge del ressonador de microtira, per ésser el camp magnètic aplicat en una direcció continguda en el pla de la mostra A.

En el model hidrodinàmic [130, 131], es dedueixen les equacions que defineixen la condició de ressonància en funció de una constant $K^\pm = K_1 \pm K_2$, on els signes indiquen si el camp magnètic aplicat és paral·lel o antiparal·lel al camp magnètic que orienta el vidre d'espín en un protocol RC. D'entre elles, les que millor s'ajusten a les corbes presentades en figures 2.34 (a) i 2.34 (b) són:

$$f = \pm \frac{1}{2} \gamma (H - H_r) + \frac{1}{2} \gamma \sqrt{(H + H_r)^2 + 4H_i^2}, \quad (2.10)$$

on $H_r = M_r/\chi$, $H_i^2 = K^+/\chi$, γ és el factor giromagnètic, M_r és la magnetització remanent, χ és la susceptibilitat magnètica al voltant de M_r . Aquesta equació també serà adaptada a la nostra situació, fent les següents equivalències: $M_r \equiv M_s$, $H_r \equiv H_s$, χ equival a la susceptibilitat magnètica al voltant del punt de saturació magnètica i $K^+ = K_{EB} + (2K_u^{eff} - 4\pi M_s^2)$. El terme associat al camp desmagnetitzant no s'inclou en el cas de les mesures amb el ressonador de microtira. Per aplicar convenientment el model hidrodinàmic i estimar els valors de les constants, K_u^{eff} i γ , es van realitzar unes noves mesures de cicle d'histèresi; seguint un protocol RC amb un camp magnètic de 1 T, en el mateix rang de temperatures. Aquestes noves mesures van permetre la determinació de M_s , χ i de la constant K_{EB} (figura 2.35). La dependència tèrmica de K_{EB} constata el comportament presentat en la figura 2.25 (a), de H_E i gràcies als valors obtinguts d'aquestes últimes mesures, els valors de K_u^{eff} en funció de la temperatura van poder ésser determinats i són presentats en la figura 2.36 (panell (b)), juntament amb la dependència amb la temperatura de γ (figura 2.36, panell (a)), a partir dels ajustos matemàtics a l'equació 2.10.

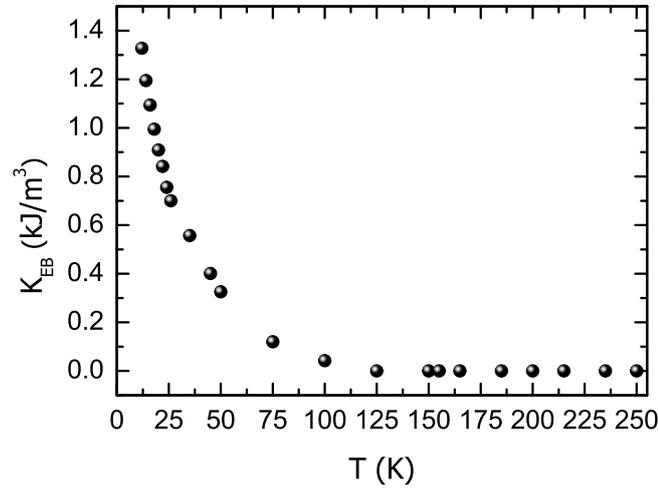


Figura 2.35: Representació de la constant d'anisotropia d'esbiaix d'intercanvi K_{EB} en funció de la temperatura, extretes a partir de les mesures de les mesures de cicles d'histeresi.

A la figura 2.36 (a), s'observa una tendència constant de la constant giromagnètica γ , mentre va disminuint la temperatura des de 250 K, mantenint-se a prop del valor de $\gamma = 2.8$ MHz/Oe. Quan s'assoleix aproximadament la temperatura de 100 K, comença una clara tendència creixent de la constant giromagnètica, passant pel valor de $\gamma = 4.2$ MHz/Oe al voltant de 35 K, i per sota de 35 K, γ s'acosta a valors propers a $\gamma = 7$ MHz/Oe. Aquesta dependència amb la temperatura de la constant giromagnètica γ , manifesta de forma indirecta que els clústers ferromagnètics de la mostra A estan transitant cap a diferents estructures cristal·lines. γ és proporcional al factor de Landé (subsecció 1.1.1), que considerarem efectiu g_{eff} , i reflecteix la degeneració dels nivells energètics del ió magnètic quan aquest està sotmès al camp cristal·lí de la xarxa. Quan aquest camp cristal·lí és isòtrop, $g_{eff} = 2$ ($\gamma = 2.8$ MHz/Oe), indica que el cristall no està distorsionat. Quan el factor de Landé assoleix valors al voltant de $g_{eff} = 3$ ($\gamma = 4.2$ MHz/Oe) o $g_{eff} = 5$ ($\gamma = 7$ MHz/Oe), fan palesa la presència de distorsions tetragonals o distorsions de cisalla en el cristall [132]. Els resultats presentats en el panell (a), concorden amb les transicions estructurals de la manganita $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ [128]. Quan va disminuint la seva temperatura, la seva estructura cristal·lina va transitant de la simetria $Pnma$, a temperatura ambient, fins a una simetria monoclínic $P2/m$, a temperatures de l'ordre de 5 K. El volum de la nova cel·la cristal·lina assoleix un valor aproximadament 4 vegades superior al volum de cel·la a temperatura ambient. L'origen d'aquest canvis estructurals són les distorsions de Jahn-Teller. Cal esmentar que en les

manganites $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ de mida macroscòpica, es reflecteix la seva temperatura d'ordenament de càrrega T_{OC} , mitjançant un canvi estructural sobtat al voltant de 230 K. Aquest fet també hauria de manifestar-se en el comportament tèrmic de la constant γ , però això no és el que observem en el panell (a). El que s'observa és un comportament més propi d'una manganita reduïda a la mida nanomètrica [127].

En el panell (b), podem diferenciar tres comportaments tèrmics de la constant K_u^{eff} : un primer, des de la temperatura de 250 K fins al voltant de 100 K, on K_u^{eff} presenta una tendència tipus exponencial decaient amb la temperatura. A temperatures intermèdiaries; un segon comportament des de 100 K fins a 35 K, on es mostra una tendència lineal. Aquests dos primers comportaments són els esperats per a sistemes magnètics com nanopartícules o vidres d'espín [130, 133, 134]. Finalment, a temperatures per sota de 35 K, K_u^{eff} pren un valor aproximadament constant de $\sim 2100 \text{ J/m}^3$.

Podem esbrinar ara si el comportament tèrmic d'aquesta constant correspon al comportament que pertoca a un sistema magnètic uniaxial, quan aquest es troba a una temperatura per sota de la seva temperatura d'ordenament [134]. Per resoldre aquesta qüestió representem K_u^{eff} en funció de la tercera potència de la magnetització de saturació M_s , que es mostra a la figura 2.37. La correlació lineal és la prova d'una molt bona concordança amb els models teòrics [134–136], exceptuant el tram final de la corba, que està associat al fet que K_u^{eff} és constant en el rang de temperatures entre 10 K i 30 K; per tant, el comportament tèrmic és el que li pertoca a un material magnètic amb anisotropia uniaxial, per sota de la seva temperatura d'ordenament. En definitiva, K_u^{eff} és un paràmetre que reflecteix, en el cas de la mostra A, la intensitat i l'abast de les seves interaccions magnètiques. Tenint això en ment, podem fer una estimació de quina seria temperatura a on comencen a manifestar-se les interaccions ferromagnètiques dels clústers de la mostra A considerant el valor de la temperatura on K_u^{eff} es fa zero. Aquest valor correspon a la temperatura de $T \simeq 230 \text{ K}$, proper a la temperatura d'ordenament de càrrega per a la mostra B; posant de manifest que, per sota de la temperatura d'ordenament de càrrega, es van consolidant les interaccions magnètiques.

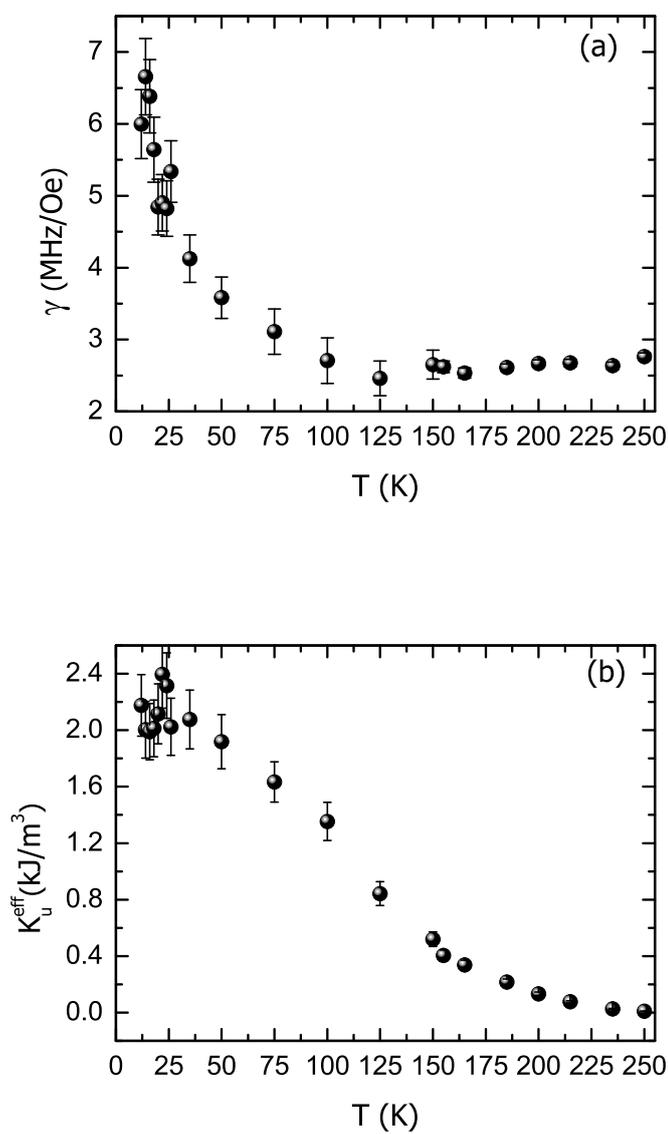


Figura 2.36: Representacions dels factor giromagnètic γ (a) i la constant d'anisotropia uniaxial efectiva K_u^{eff} (b), en funció de la temperatura, extretes a partir de les mesures de microones i mesures dels cicles d'histeresi.

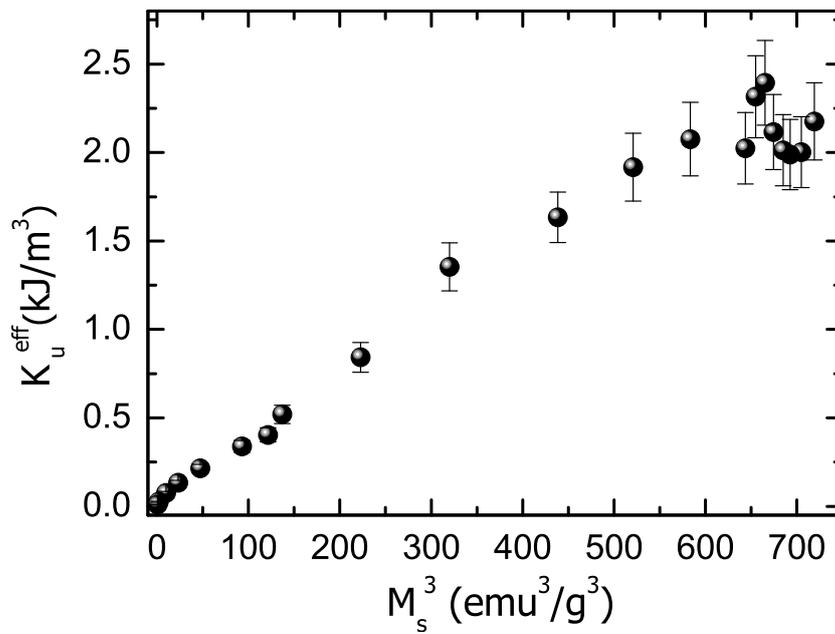


Figura 2.37: Representació de K_u^{eff} en funció de la tercera potència de la magnetització de saturació $M_s(b)$, totes dues extretes a partir de les mesures de REE i de les mesures de cicles d'histeresi seguint protocol RC a 1 T.

2.4 Conclusions d'aquest capítol

En aquest capítol, s'han introduït els conceptes bàsics associats al fenomen de l'esbiaix d'intercanvi, als sistemes magnètics anomenats vidres d'espín i a les nanopartícules magnètiques. Finalment, s'ha descrit un tipus de material d'interès en la física per la seva complexitat, la manganita. Conceptes que descriuen el comportament magnètic de dues manganites nanogranulars policristal·lines, amb composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$, estudiades a través de seves caracteritzacions magnètiques experimentals. Per tant, s'ha comprovat experimentalment que totes dues mostres són sistemes magnètics, on cada nanogrànul conté un nucli antiferromagnètic i una escorça formada per clústers ferromagnètics, que interactuen a través de la interacció d'esbiaix d'intercanvi. Curiosament, en la mostra B, es forma un vidre d'espín en la interfície de les dues regions magnètiques i presenta la transició d'ordenament de càrrega, dos fets molt poc habituals en aquests tipus de sistemes i que diferencia les dues manganites nanogranulars estudiades en aquesta tesi. Els resultats de les mesures de REE en la mostra A, emprant dos dissenys de ressonadors de microones, concorden satisfactòriament amb el model hidrodinàmic per als vidres d'espín. Donant la oportunitat de poder estimar experimentalment la dependència amb la temperatura de la seva constant d'anisotropia magnètica efectiva i del seu factor giromagnètic. Amb la primera d'elles, la dependència amb la temperatura obtinguda és la corresponent als sistemes nanomètrics com els vidres d'espín o les nanopartícules i a més, ha permès l'estimació de la temperatura d'ordenament de càrrega de la mostra A. Finalment, el factor giromagnètic manifesta que la mostra A va canviant la seva estructura cristal·lina quan es va reduint la seva temperatura. Fet que presenta a les mesures de REE com una alternativa a les mesures de rajos X, a l'hora d'estudiar canvis estructurals en els cristalls.

Conclusions generals

En aquesta memòria de tesi s'han presentat els estudis de dos materials magnètics a la resposta a la radiació electromagnètica de microones: el granat d'itri-ferro i la manganita nanogranular de composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$.

Els resultats dels estudis experimentals de ressonància ferromagnètica amb una mostra de granat d'itri-ferro, presentats en el primer capítol, mostren la manifestació dels modes magnetoestàtics de diverses classes emprant tres classes de ressonadors de microtira, dos amb forma lineal i un tercer en forma de X. Aquesta varietat de modes magnetoestàtics respon al tipus de distribució espacial dels camps magnètics de microones generada en cada ressonador. Aquest és un primer fet inusual i molt poc reportat en la literatura. El segon fet inèdit és que els resultats mostrin que els modes magnetoestàtics interaccionin amb la radiació electromagnètica que ells mateixos generen en la mostra. Aquest acoblament fa que no es verifiquin les condicions de camp magnètic perquè es manifestin els modes magnetoestàtics purs. En base a aquests fets observats, hem definit un model que explica aquest fenomen de forma satisfactòria. La descripció i la comparativa del model desenvolupat amb els resultats experimentals són fets originals.

En el segon capítol s'ha realitzat en primer lloc una caracterització estructural i una caracterització magnètica completa en dues mostres d'aquesta manganita, anomenades *A* i *B* en aquesta memòria. Els resultats mostren que les seves propietats magnètiques, com ara la manifestació del fenomen de l'esbiaix d'intercanvi, provenen dels efectes de mida dels nanogrànuls de cada mostra, ja que cada nanogrànul està format per un nucli antiferromagnètic (AFM) i una escorça ferromagnètica (FM). Tanmateix, la diferència principal entre les dues mostres ve donada per l'observació d'un comportament magnètic de vidre d'espín a la interfície FM-AFM en la mostra *B*, fet escassament reportat en la literatura.

En el mateix capítol, es presenten mesures de ressonància electrònica d'espín en la mostra *A*. Els resultats concorden amb el model hidrodinàmic per a vidres d'espín, cosa que permet l'estimació del factor giromagnètic i la constant d'anisotropia magnètica uniaxial en un interval ampli de temperatures. El comportament tèrmic d'aquests dos paràmetres ens aporta informació sobre canvis d'estructura i l'intensitat de les in-

teraccions magnètiques amb la temperatura, amb la consegüent estimació de la seva temperatura d'ordenament de càrrega. Alhora, s'ha verificat que la natura de la constant d'anisotropia magnètica efectiva sigui uniaxial, la qual cosa corrobora la hipòtesi implícita en el model hidrodinàmic per a vidres d'espín. El fet de realitzar un estudi experimental de la tècnica de ressonància electrònica d'espín amb la manganita nanogranular de composició química $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ és inèdit, igual que la fenomenologia que es deriva de la interpretació dels resultats experimentals.

A partir dels estudis i conclusions presentats en aquesta memòria de tesi, es proposen nous treballs de recerca que detallem a continuació.

Respecte al treball de recerca realitzat en el capítol 1, es proposa ampliar l'estudi teòric del model proposat, adequant les condicions de contorn segons sigui el muntatge experimental i la geometria de la mostra magnètica. En segon lloc, complementar aquests resultats teòrics amb noves mesures experimentals d'emissió de radiació per aquest muntatge; com la transmissió entre aquesta antena i una segona antena receptora de senyal electromagnètic. També es suggereix comprovar aquest fenomen per a altres materials magnètics i altres geometries: rectangular, el·líptica, etc.

Quant al treball realitzat en el capítol 2, primerament es proposa estudiar altres mostres de manganites de la mateixa composició química, amb diferents mides de grànul, a les quals se les hauria realitzat un tractament a diferents temperatures de calcinació entre 700°C i 1100°C . Finalment, es proposen mesures de ressonància magnètica nuclear amb l'objectiu d'estudiar les interaccions magnètiques de les manganites *A* i *B*.

Publicacions

- Fernandez, Antonio; Bohigas, Xavier; Tejada, Javier; Sulyanova, Elena A.; Buchinskaya, Irina I.; Sobolev, Boris. P. *The Magnetocaloric effect in high-spin paramagnetic rare-earth fluorites*, Materials Chemistry and Physics, vol. 105, pag. 62-66 (2007).
- S.Vélez, J.M.Hernández, A.Fernández, F.Macià, C.Magen, P.A.Algarabel, J.Tejada, E.M. Chudnosky. *Magnetic Deflagration in Gd₅Ge₄*, Physical Review B, vol. 81, 064437 (2010).
- A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, T. Zhang, *J. Magn. Mater.*, vol. 361, 94-98 (2014).
- A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, *Magnetostatic Wave instabilities below Suhl's threshold*, en preparació.
- A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, T. Zhang, *Electron spin resonance in nanogranular La_{0.25}Ca_{0.75}MnO₃ manganite*, en preparació.
- A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, *Radiation emission by magnetostatic spin waves model in ferromagnetic resonance*, en preparació.
- P-de-Jesús Cuadra-Solís, A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, J.Tejada *Performing characterization of thin-film superconductors by radio frequency coil*, enviat a la revista Review of Scientific Instruments (abril 2014).
- P-de-Jesús Cuadra-Solís, A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J. M. Hernández, J. Tejada, J. Vanacken, V. Machkausan and Victor V. Moshchalkov *Microwave-field driven vortex instabilities in superconducting thin films*, en preparació.

Bibliografia

- [1] Vincent G. Harris, *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 48 (3), p.1075 (2012). I referències incloses en ella.
- [2] A. A. Serga, A. V. Chumak and B. Hillebrands *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43 (26), 264002 (2010). I referències incloses en ella.
- [3] F. Ciuibotaru, A.V. Chumak, N. Yu Grigoryeva, A. A. Serga and B. Hillebrands *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, 2255002 (2012).
- [4] Alexey B. Ustinov, Andrei V. Drozdovskii, and Boris A. Kalinikos *Applied Physics Letters*, vol. 96, 142513 (2010).
- [5] Jaydip Das, Young-Yeal Song, Nan Mo, Pavol Krivosik and Carl E. Patton, *Adv. Mater.*, vol. 21, 2045-2049 (2009).
- [6] A. S. Tatarenko, V. Gheevarghese, G. Srinivasan, O. V. Antonenkov, M. I. Bichurin, *J. Electroceram*, 24:5-9 (2010).
- [7] V. I. Vsyuchka, A. A. Serga, C. W. Sandweg, D. V. Slobodianiuk, G.A. Melkov and B. Hillebrands, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, 187206 (2013).
- [8] F. S. Vanucchi, A. R. Vasconcellos and R. Luzzi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, 072401 (2013).
- [9] O. Dzyapko, V. E. Demidov, G. A. Melkov and S. O. Demokritov, *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, p. 3575-3587 (2011).
- [10] J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnár *Advances in Physics*, 58:6, 571-697 (2009).
- [11] C. N. R. Rao, A. Sundaresan and Rana Saha, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3 2237-2246 (2012).
- [12] M. Auslender, E. Rosenberg, A.I. Shames and Ya. M. Mukovskii *Jour. Appl. Phys.*, vol. 113, 17D705 (2013).

-
- [13] Shiming Zhou, Yuqiao Guo, Cailing Wang, Laifa He, Jiyin Zhao and Lei Shi, *Dalton Trans.*, vol. 41, 7019 (2012).
- [14] A.Fernández-Martínez, A. García-Santiago, J.M. Hernández, T. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 361, 94-98 (2014).
- [15] David M. Pozar, *Microwave Engineering*, Wiley and Sons, 3rd Edition, New Jersey (2005).
- [16] Robert E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, Wiley and Sons, 2nd Edition, New York (1992).
- [17] B. Lax and K. J. Button, *Microwave Ferrites and Ferrimagnetics*, McGraw-Hill, Toronto (1962).
- [18] Ronald F. Soohoo, *Theory and Applications of Ferrites*, Prentice-Hall, New Jersey (1960).
- [19] Allan H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley and Sons, Florida (1983).
- [20] Thomas L. Gilbert, *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 40 (16), p.3443 (2004).
- [21] J. Smit, H. G. Beljers, *Philips Res. Rept*, vol. 10, p.113 (1955).
- [22] A. A. Jalali-Roudsar, V. P. Denysenkov, S. I. Khartsev, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 288, p. 15 (2005).
- [23] L. R. Walker, *Physical Review*, vol. 105, p.390 (1957).
- [24] Robert L. White and Irvin H. Solt, *Physical Review*, vol. 104(1), p.56 (1956).
- [25] R. W. Damon and H. van der Waart, *Journal of Applied Physics*, vol.36 (11), 3453 (1965).
- [26] Yoshiaki Ikuzawa and Kenji Abe, *Journal of Applied Physics*, vol.48 (11), pag. 3001 (1977).
- [27] R. E. De Wames and T. Wolfram, *Physical Review Letters*, vol.26 (11), pag. 1445 (1971).
- [28] Toshinobu Yukawa and Kenji Abe, *Journal of Applied Physics*, vol.45 ,pag. 3146 (1974).
- [29] Toshinobu Yukawa *et.al*, *Journal of Applied Physics*, vol.49, pag. 378 (1978).
- [30] Ishak Waguith S., *Proceedings of the IEEE* vol.76, pag. 171-187.

-
- [31] Kunquan Sun and Carmine Vittoria, *IEEE Trans. on microwave theory and techniques*, vol. 39 (2), pag. 339 (1991).
- [32] Biao Li, Jie Yang, Jie-Lan Shen, Guo-Zhen Yang, *Journal of Phys: Condens. Matter.*, vol. 7, pags.1405-1415 (1995).
- [33] P. Grünberg and K. Mika, *Physical Review B*, vol. 27, pag. 2955 (1983).
- [34] M. R. Daniel and P. R. Emtage, *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pag. 3723 (1982).
- [35] L. R. Adkins and H. L. Glass, *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pag. 8928 (1982).
- [36] V. Kambersky, C. E. Patton, *Phys.Rev B* vol. 11, 2668 (1975).
- [37] M. J. Hurben, C. E. Patton, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, 4344 (1998).
- [38] J. Linder, *et al.*, *Phys.Rev. B*, vol.68, 060102 (2003).
- [39] Kh. Zakeri, *et al. Phys.Rev. B* ,vol. 76, 104416 (2007).
- [40] Yu. G. Rapaport, C. E. Zaspel, J. H. Mantha and V. V. Grimalky, *Phys.Rev. B* , vol. 65, 024423 (2003).
- [41] K. Gnatzig, H. Dstch, M. Ye and A. Brockmeyer, *J.Appl.Phys.*, vol. 62, 4839 (1987).
- [42] J. O. Artman, *Phys. Rev*, vol. 105, 62 (1957).
- [43] A. A. Oliner, *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, vol MTT-32 (9), pag. 1022 (1984).
- [44] Rainee N. Simons, *Coplanar Waveguide Circuits, Components and Systems*, Wiley and Sons, Toronto (2001).
- [45] Jan Zehentner, Jan Machac, Petr Lorenz, Jan Mrkvica, *Leaky Wave Radiation of a Printed Slotline*, Proceedings of APMC (2001), Taipei, Taiwan.
- [46] Elio A. Mariani *et al.*, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-17, N^o. 12, pag. 1091 (1969).
- [47] J. J. Lee, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 39, N^o. 4, pag. 666 (1991).
- [48] Seymour B. Cohn, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-17, N^o. 10, pag. 768 (1969).

- [49] E. H. Fooks and R. A. Zakarevičius, *Microwave Engineering Using Microstrip Circuits*, Prentice Hall, Sydney (1990).
- [50] Fred Gardiol, *Microstrip Circuits*, Wiley and Sons, Toronto (1994).
- [51] R. Diodato, M. Alecci, John A. Brivati and A. Sotgiu, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 9 (1998) pags. 832-837.
- [52] R.S. Khandpur, *Printed circuit boards, design, fabrication and assembly*, Ed. McGraw-Hill electronic engineering, New York (2006).
- [53] Vladimir Cherepanov, Igor Kolokolov, Victor L'vov, *Physics Reports*, vol.229 (3), pags. 81-144(1993).
- [54] S. Geller and M. A. Gilleo, *Acta Crystallogr.* 10, 239 (1957).
- [55] T. Boudiar *et al.*, *Jour. Magn. and Magn. Materials*, vol. 284, 77-85 (2004).
- [56] P. Hansen and J.-P. Krumme, *Thin Solid Films*, 114, 69 (1984).
- [57] G. B. Scott, D. E. Lacklison, and J. L. Page, *J. Phys. C: Solid State Phys.* vol. 8 (1975), pag. 519.
- [58] R. Krishnan, H. LeGall and T. K. Vien, *Phys. Status Solidi A* 17 K65 (1973).
- [59] W. Wettling 1975 *Appl. Phys. A - Mater. Sci. Process.*, vol 6, 367 (1975).
- [60] S. O. Demokritov, B. Hillebrands and A. N. Slavin, *Phys. Rep. - Rev. Sec. Phys. Lett.*, vol. 348, pag. 441 (2001).
- [61] G. J. Legg and P. C. Lanchester, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 13 (1980), 6547-51.
- [62] Eiji Kita *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol.64(10) (1988), 5659.
- [63] Y. Yamasaki, Y. Kohara and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, vol. 80 (2009), 140412.
- [64] P. Gottlieb, *Jour. of Appl. Phys.* vol 31, 2059 (1960).
- [65] P. E. Wigen, *Nonlinear Phenomena and Chaos in Magnetic Materials*, World Scientific Publ., Singapore, 1994.
- [66] M. G. Cottam, *Linear and nonlinear spin waves in magnetic films and superlattices* World Scientific Publ., Singapore, 1994.
- [67] G. Shrinivasan and A. N. Slavin, *High frequency processes in magnetic materials*, World Scientific, Singapore, 1995.

-
- [68] S. I. Waguih, *Proceedings of the IEEE*, vol 76 (2), 171,(1988).
- [69] M. Pardavi-Horvath, *Jour. of Magn. and Magn. Mater.*, 215-216, 171-183 (2000).
- [70] S. A. Manuilov, S. I. Khartsev and A. M. Grishin, *Jour. of Appl.Phys.*, vol. 106, 123917 (2009).
- [71] S. A. Manuilov and A. M. Grishin,*Jour. of Appl.Phys.*, vol. 108, 013902 (2010).
- [72] N. Bloembergen and R. V. Pound, *Physical Review*, vol. 95(1), 8 (1954).
- [73] S. Bloom, *Journal of Applied Physics*, vol 28 (7), 800 (1957).
- [74] A. Szöke and S. Meiboom, *Physical Review*, vol. 113 (2), 585 (1959).
- [75] J. Ho *et al*, *Physical Review Letters*, vol 92 (9), 097601 (2004).
- [76] F. Sánchez-Quesada, L. L. Sánchez-Soto, M. Sancho Ruiz, J. S. Sánchez Barriga, *Fundamentos de Electromagnetismo*, Ed. Síntesis, 1^a Ed. Madrid (2000).
- [77] H. Suhl, *Journal of Applied Physics*, vol 28 (11), 1225 (1957).
- [78] B. A. Auld, *Journ. Appl. Phys.*, vol. 34, 1629(1963).
- [79] <http://www.springermaterials.com/docs/index.html>, Springer materials, the Landolt-Börnstein database.
- [80] *Phase Coexistence in Manganites*, memòria de tesi doctoral, James Christopher Chapman, Universitat de Cambridge, Abril 2005.
- [81] Y.Tokura,Y.Tomioka, *Jour. of Magn. and Magnetic Mater.*, vol. 200 (1999), 1-23.
- [82] T. I. Arbutzova et al., *Jour. of Exp. and Theor. Phys.*, vol. 89 (1999), 899-905.
- [83] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Physics Reports*, vol. 344 (2001), 1-153.
- [84] J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater: Sci*, vol. 28 (1998), 1-27.
- [85] M. B. Salomon, *Rev. of Mod. Phys.*, vol. 73 (2001), 583.
- [86] M. Opel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45 (2012), 033001.
- [87] R. von Helmolt *et al.*, *Phys.Rev.Lett.*, vol. 71 (1993), 2331-3.
- [88] S. Jin *et al.*, *Science*, vol 264 (1994), 413-5.
- [89] S. W. Cheong and H. Y. Hwang, *Colossal Magnetoresistance Oxides*, (Ed. Y.Tokura), Gordon & Breach, New York (1997).

- [90] M. Pissas and G. Papavassiliou, *J.Phys.: Condens. Matter*, vol 16 (2004), 6527-6540.
- [91] F. Bridges *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 81 (2010), 184401.
- [92] P. Schiffer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75 (1975), 3336-3339.
- [93] M. Patra *et al.*, *Eur .Phys. J. B*, vol 58 (2007), 367-371.
- [94] W. Tong *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 68 (2003), 134435.
- [95] J. Dho *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89 (2002), 027202.
- [96] A. S. Ogale *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 69 (2004), 235101.
- [97] K. De *et al.*, *J. Phys D: Appl. Phys.*, vol. 41 (2008), 175007.
- [98] L. Ghivelder *et al.*, *Jour. Magn. and Magn. Mater.*, vol 189(1998), 278-282.
- [102] N. A. Babushkina *et al.*, *Nature*, vol. 391 (1998), 159-161.
- [100] X. H. Huang *et al.*, *Jour. of Appl. Phys.*, vol. 106 (2009), 083904.
- [101] C.L.Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91(2007),032502.
- [102] V. Markovich *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 77(2008), 054410.
- [103] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* , vol. 102(1956), 1413.
- [104] J. Noguès and I. K. Schuller, *Jour. of Magn. and Magn. Mater.*, vol. 192(1999), 203-232. I referències incloses en aquesta publicació.
- [105] J.Noguès *et al.*, *Phys. Repor.*, vol. 422(2005),65-117.
- [106] M. Kiwi, *Jour. of Magn. and Magn. Mater.*, vol. 234 (2001), 584-595.
- [107] R. L. Stamps, *J. Phys D: Appl. Phys.*, vol. 33 R247 (2000).
- [108] S. Sahoo, *Interacting magnetic nanoparticles in discontinuous Co₈₀Fe₂₀/Al₂O₃ multilayers and in granular FeCl₂ – Fe heterostructures*, memòria de tesi (2003).
- [109] X. Batlle and A.L abarta, *J. Phys D: Appl. Phys.*, vol. 35 R15(2001).
- [110] S. P. Gubin *et al.*, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 74 (6), 489-512(2005).
- [111] C. Tannous and J. Gieraltowski, *Eur. J. Phys.*, vol. 29 (2008), 475-487.
- [112] S. Thamm and J. Hesse, *Jour. of Magn. and Magn. Mater.*, vol. 184 (1998), 245-255.

-
- [113] C. Rotarescu et al., *Physica B: Conden. Matter.*, vol. 406 (2011), 2177-2181.
- [114] W. T. Coffey and Y. P. Kalmykov, *Jour. of Appl. Phys.*, vol. 102 (2012), 121301, i referències incloses en aquesta publicació.
- [115] George C. Hadjipanayis, *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (The Netherlands), 1997.
- [116] K. Binder and A. P. Young, *Rev. of Mod. Phys.*, vol. 58 (1983), pag. 801-976, i referències incloses en aquesta publicació.
- [117] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F*, vol. 5 (1975), 96.
- [118] J. Blasco et al. *J. Phys: Conden. Matter*, vol. 24 (2004), 076006.
- [119] P. Beauvillain et al. *Phys. Rev. B*, vol 29(1984) p.4086.
- [120] P. Monod et al., *Jour. of Appl.Phys.*, vol. 50 (1979), 7324.
- [121] J. M. Riveiro et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86 (2005), 272503.
- [122] I. E. Dzyaloshinskii , *Jour. Phys. Chem. Solids*, vol. 4 (1958), 241.
- [123] T. Moriya, *Phys. Rev.*, vol. 120 (1960), 91.
- [124] C. D. Hu, *J. Phys: Conden. Matter*, vol. 24 (2012), 086001.
- [125] S. S. Sheng et al., *Jour. of Alloys and Comp.*, vol. 556 (2013), 287-291.
- [126] R. Mathieu, *Magnetism of manganites, semiconductors and spin glasses*, memòria de tesi (2002).
- [127] T. Zhang et al., *Phys. Rev. B*, vol. 76 (2007), 174415.
- [128] M. Pissas et al., *Phys. Rev. B*, vol. 72 (2005), 064426.
- [129] V. Markovich et al., *Jour. of Phys. Chem. C*, vol. 115 (2011), 1582-1591.
- [130] S. Schultz et al., *Phys. Rev. Lett*, vol. 45 (1980),1508.
- [131] C. L. Henley et al., *Phys. Rev. B*, vol. 25 (1982),5849.
- [132] J. C. Mantilla et al., *J. of Phys.: Conden. Matter*, vol. 17 (2005),2755.
- [133] S. Yoon and K. M. Krishnan, *Jour. of Appl. Phys.*, vol. 109 (2011), 07B534.
- [134] J. Wang, H. Duan, X. Lin, V. Aguilar, A. Mosquera and Guo-Meng Zhao, *Jour. of Appl. Phys.*, vol. 112 (2012), 103905.

[135] C. Zener, *Phys. Rev.*, vol. 96 (5) (1954), 1335.

[136] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, vol. 52 (1937), 1178.