



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de
Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo**

**Máster Universitario en Ciencia y Tecnología de
Materiales**



Trabajo Fin de Máster

**Caracterización de películas delgadas de Fe-Pd
producidas por evaporación**

Autor: Álvaro González Villegas

Directores: Pedro Gorria & Pablo Álvarez

Oviedo, Febrero de 2020



Agradecimientos

A los servicios científico-técnicos de Oviedo y Mieres, por hacer posible la realización de las medidas experimentales presentes en este trabajo.

A David Martínez Blanco, por su ayuda personal en el uso y comprensión del VSM.

A Pablo Álvarez Alonso, director de este trabajo, por su entrega personal y sus lecciones a lo largo de su elaboración.

A Lucía Martínez Goyeneche y Mohamed Salah Eldin, por su ayuda y compañerismo en el laboratorio.

A mis padres y amigos, por haberme apoyado y ayudado a lo largo de toda mi vida y por haber hecho posible que llegase a realizar este trabajo.

A Miriam, por animarme y preocuparse por mí cada día.

1. Resumen

La investigación del efecto de memoria de forma magnética es un campo aún en desarrollo, con posibles aplicaciones en diversos ámbitos, como la medicina, la producción de energía, la fabricación de sensores, actuadores y dispositivos de almacenamiento de memoria. De entre los materiales conocidos que exhiben este efecto, las aleaciones de Fe-Pd aún no han sido estudiadas en suficiente profundidad como para aprovechar totalmente sus propiedades.

En este trabajo se realiza una reseña de la propiedad de la memoria de forma termoelástica y magnética, así como de los elementos y procesos involucrados en el mismo y los mecanismos y propiedades que originan en los materiales que las exhiben.

Se fabricó una película delgada de aleación Fe-Pd de 150 nm de espesor por el método de evaporación sobre sustrato de vidrio. Dicha muestra ha sido caracterizada y analizada por técnicas morfológicas (SEM y difracción de rayos X) y de magnetometría (MOKE y VSM).

En el capítulo 2 se introduce y explica el concepto de la memoria de forma magnética, así como de los mecanismos que la producen y las distintas propiedades a las que da lugar. En el capítulo 3 se describe brevemente la configuración y funcionamiento de los equipos experimentales utilizados para la fabricación de la lámina y su estudio. En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos con dichos equipos. En el capítulo 5 se resumen los resultados y se exponen las conclusiones finales extraídas de ellos.



2. Introducción

2.1. Memoria de forma magnética

El efecto de memoria de forma (SME por sus siglas en inglés) consiste en una transición de fase martensita-austenita, denominada transformación martensítica, inducida por cambios de temperatura y esfuerzos mecánicos, la cual es capaz de revertir las deformaciones sufridas por el material. En las SMA (Shape Memory Alloys) que exhiben este efecto, dichas deformaciones suceden principalmente por desplazamiento de maclas, proceso denominado “detwinning” en inglés.

La transformación martensítica es una transición de fase de primer orden, por lo que conlleva la emisión de calor latente de transformación; no difusiva, sin diferencias entre las composiciones químicas de las dos fases presentes en la transición; desplazativa, en la que el movimiento relativo de ningún átomo excede nunca la distancia interatómica a lo largo del proceso.

La fase martensita es una fase de baja temperatura con una estructura cristalina de baja simetría, principalmente monoclinica u ortorrómbica; la fase de alta temperatura, denominada austenita, presenta una estructura cúbica. Las transiciones martensita-austenita y austenita-martensita no suceden a las mismas temperaturas, dando lugar a una transformación histerética. En la figura 1 se muestra cómo varía la proporción de cada fase en función de la temperatura; las temperaturas a las cuales se inicia y completa el proceso de transformación de la austenita en martensita al enfriar el material se denominan M_s y M_f (*martensita start y finish*). En la transformación opuesta, en el que la martensita se convierte en austenita al calentarse, las temperaturas a las que se inicia y completa el proceso son A_s y A_f (*austenita start y finish*).

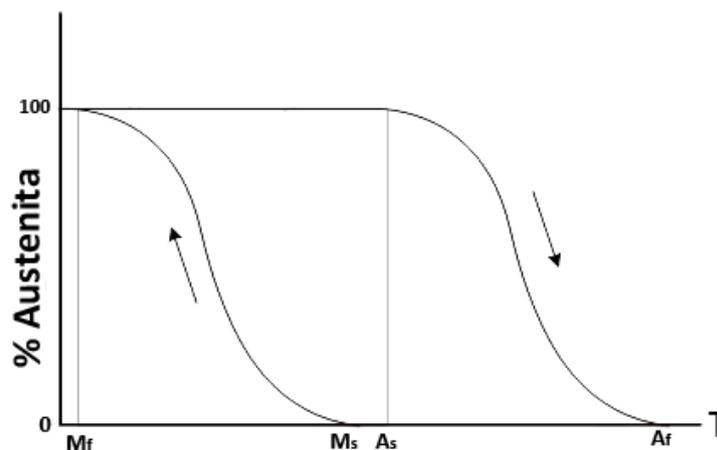


Figura 1. Histéresis de la transformación martensítica.

Esta transformación también se produce mecánicamente. Como se muestra en la figura 2, las temperaturas características de la transición martensítica depende directamente de las tensiones aplicadas sobre el material, aumentando a mayores tensiones. De esta manera la aplicación de tensión sobre un material en fase austenita a una temperatura fija estimularía la formación de la martensita y viceversa, la reducción de la tensión aplicada sobre la martensita llevaría a su transformación en austenita, dando lugar a las tensiones críticas σ^{Ms} , σ^{Mf} , σ^{As} y σ^{Af} , análogas a las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f (ver figura 2) [1].

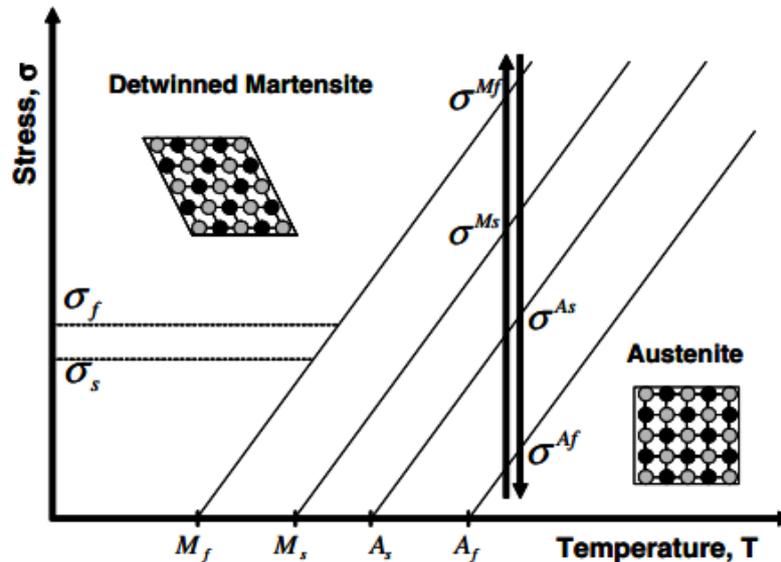


Figura 2. Esquema de la relación tensión-temperaturas de la transformación martensítica [1].

Precisamente de las distintas transformaciones martensíticas posibles se deriva la propiedad de la memoria de forma, así como los distintos comportamientos que pueden exhibir las SMA, conocidos como la memoria de forma One-way, Two-way y la Pseudoelasticidad, a las cuales se dedica un punto propio más adelante en este trabajo.

La diferencia de parámetros de red y simetrías de las dos estructuras hacen que la transición desde la fase austenita a la martensita genere tensiones internas, las cuales llevan a la formación de distintas variantes de la martensita, consistentes en las tres posibles versiones de la celda unidad según su mayor parámetro de celda. Dichas variantes se acomodan unas con otras separadas por maclas (ver figura 3). En este estado, la martensita se denomina "twinned". [2]

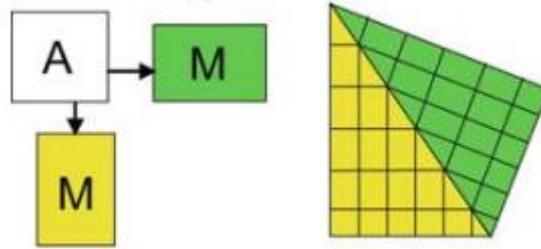


Figura 3. Esquema de dos variantes bidimensionales. En tres dimensiones habría tres variantes [2].

Al aplicar esfuerzos sobre la aleación a temperaturas inferiores a la de A_s las maclas se convierten en la vía más eficaz para la propagación de deformaciones, como harían las dislocaciones de red en un material convencional, por ello en el caso del efecto One-way, en el cual el material es capaz de recuperar su forma original previa a deformaciones en fase martensita al aplicarle un aumento de temperatura estimulando la formación de austenita, las aleaciones con memoria de forma son fabricadas con el objetivo de que la fase martensítica presente una alta densidad de maclas. El mecanismo de deformación consiste en la modificación de las distintas variantes presentes y el desplazamiento de las maclas que las separan, lo que resulta en un crecimiento de la variante cuya orientación sea la más favorable respecto a la fuerza aplicada, hasta que el material solo presente una variante predominante, estado que se denomina “de-twinned”. Cuando se calienta el material por encima de la temperatura A_s , la formación de la austenita comienza y las celdas unidad vuelven a su forma cúbica, haciendo que los átomos vuelvan a sus posiciones previas a la deformación. Conforme la temperatura sigue aumentando, más celdas retornan a la forma austenita, revirtiendo por completo la deformación sufrida una vez alcanzada la temperatura A_f . Enfriar el material tras este proceso llevará de nuevo a la formación de martensita en el estado “twinned” [2].

En los materiales que exhiben memoria de forma magnética (MSM), el mecanismo de deformación y recuperación de la forma es muy similar al ya explicado, con el detalle añadido de que la celda unidad posee su propio momento magnético no nulo, el cual posee una orientación propia para cada variante de la martensita. De esta manera, las regiones de cada variante del material corresponden también a cada dominio magnético [2].

La aplicación de un campo magnético externo lo suficientemente intenso provocará sobre los momentos magnéticos una tendencia a alinearse con su orientación lo máximo posible, con lo que la variante cuyo momento sea lo más paralelo posible a dicho campo será la energéticamente favorecida. De esta manera, la exposición al campo magnético llevará al resto de variantes a modificarse para alinearse con él, convirtiéndose en la variante más estable, produciéndose el “de-twinning” antes

descrito, dando lugar a la deformación del material sin necesidad de aplicar directamente esfuerzos (ver figura 4) [1].

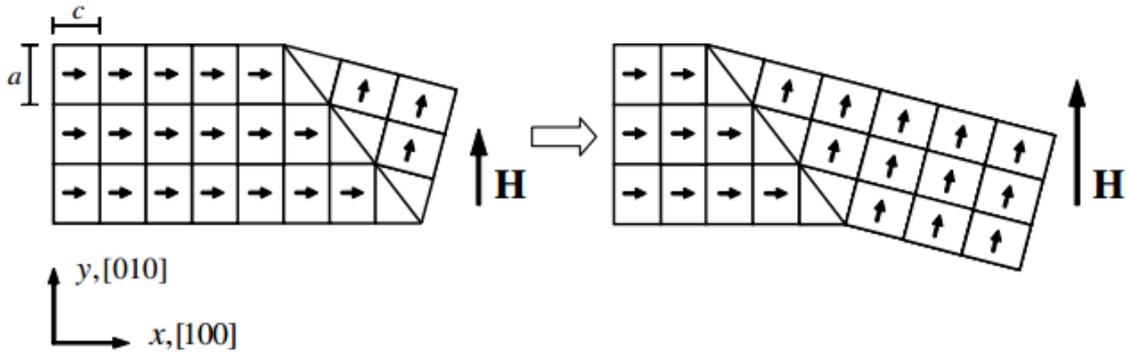


Figura 4. Esquema bidimensional de la deformación de un material con MSM bajo un campo magnético. [1]

Igualmente, la aplicación de un campo magnético sobre estos materiales puede inducir la transformación martensítica. La fuerza impulsora de esta transformación es la energía magnética de las dos posibles fases, estabilizándose la que posea una mayor imanación de saturación [3]. Dicho de otra forma, si la martensita posee mayor imanación a saturación que la austenita, la aplicación del campo magnético sobre el material estabiliza la martensita a mayores temperaturas (ver figura 5(a)). Por el contrario, si a austenita posee la mayor saturación, el campo estabilizará la martensita a menores temperaturas (ver figura 5 (b)).

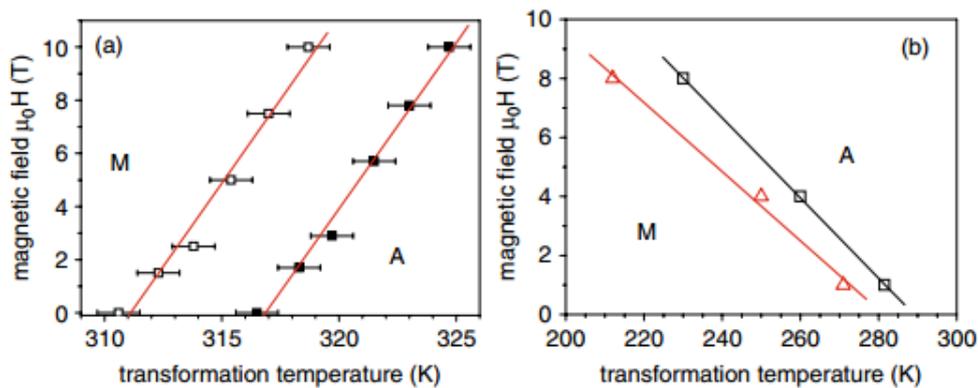


Figura 5. Dependencia de las temperaturas de transición con los campos magnéticos aplicados. (a) la martensita presenta mayor saturación. (b) la austenita presenta mayor saturación. [2]

2.2. Memoria de forma Two-way y superelasticidad

Una vez detallado las características de la transformación martensítica pueden diferenciarse otros dos efectos mecánicos.

El primero (mostrado en la Figura 6 (b); en la Figura 6 (a) se muestra el efecto One-way para compararlos) se conoce como Two-Way y consiste en la capacidad de la aleación de, además de revertir las deformaciones sufridas, adoptar una forma de las dos posibles que la pieza puede “recordar”: una asociada a la fase martensita a

temperatura menor a la martensita finish y otra a la austenita a temperaturas superiores a la austenita finish. Esto posibilita la deformación espontánea del material sin aplicar fuerzas o tensiones externas, simplemente modificando la temperatura de este para pasar de una fase a otra, haciendo que al calentar la martensita se convierta en austenita y a su vez tome la forma correspondiente en el momento en que se alcanza la temperatura austenita finish. Y viceversa, al enfriar la austenita y formarse martensita, el cambio de forma se dará al alcanzar la temperatura martensite finish.

La memoria de forma Two-Way no es una propiedad natural de las SMA, produciéndose solo en materiales que hayan sufrido algún tratamiento previo pensado específicamente para el desarrollo de tal mecanismo. Dichos tratamientos consisten generalmente en una deformación plástica del material en fase martensita por encima de sus capacidades de recuperación por memoria de forma, ya sea por medio de deformaciones mecánicas excesivas o por la aplicación cíclica y repetida de su efecto de memoria de forma, haciendo que la forma ligada a la fase martensita sea similar a la obtenida por la deformación plástica, mientras que la fase austenita mostrará una forma más similar a la original previa a deformaciones. [4]

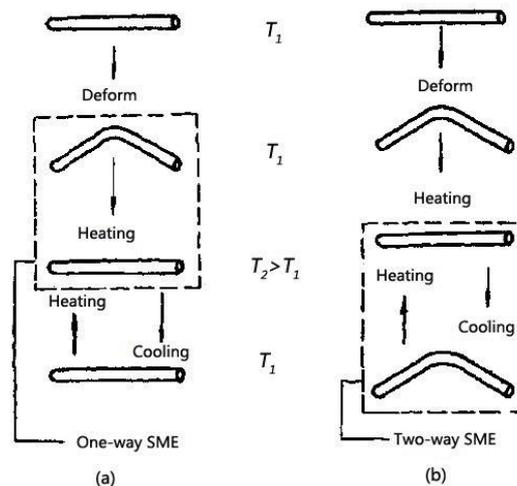


Figura 6. Representación esquemática de SME One-Way (a) y Two-Way (b) [5]

El segundo mecanismo se conoce como pseudoelasticidad. Como hemos comentado, en los materiales con memoria de forma, existe una relación entre las temperaturas de formación de fases (martensita y austenita, start y finish) y la tensión a la que se somete el material, siendo las temperaturas mayores a mayor tensión aplicada (ver figura 2). Según esta relación, si mantenemos el material a una temperatura T superior a austenita finish A_f para una tensión nula (de forma que el proceso comienza con el material completamente en fase austenita) y aplicamos una tensión creciente, se alcanzaría un punto en el que la temperatura martensita start M_s coincidiría con T , iniciándose la transformación de la austenita en martensita, hasta alcanzar la tensión en la que $M_f = T$, predominando la fase martensita. A partir de este momento, cualquier deformación que produzca la tensión aplicada seguirá el mecanismo descrito de



“detwinning”. Alcanzado este punto, retirar la tensión sobre el material hará que T vuelva a ser superior, primero a A_s y luego a A_f , propiciando la transformación de la martensita de nuevo en austenita y, gracias a la propiedad de la memoria de forma, recuperando la forma previa a la aplicación de la tensión.

2.3. Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma

Dada la alta capacidad de las SMA de recuperar su forma de manera espontánea tras sufrir notables deformaciones, su presencia se extiende a diversas aplicaciones en muchos campos diferentes en los que son necesarias las deformaciones de distintos tipos, haciendo de su estudio una materia con múltiples beneficios en diversos campos. Entre las aplicaciones más destacables se incluyen:

- La absorción y reducción de vibraciones en vehículos aéreos, tanto comerciales como aeroespaciales, dada la capacidad de las aleaciones de recuperarse de dichas vibraciones. [6]
- En automovilística, como parte de la tecnología de amortiguamiento.
- En estructuras civiles, en forma de cemento reforzado con cables de SMA que corrigen las deformaciones y absorben las vibraciones. [7]
- En medicina, en la fabricación tanto de clavos y grapas quirúrgicas para la fijación de huesos y otros tejidos, como de agujas y vías redirigibles necesarias para intervenciones como braquiterapias o biopsias. [8]

Las aleaciones magnéticas también son aptas para estas aplicaciones, al exhibir el SME además del MSM. Otras aplicaciones propuestas para ellas son:

- Fabricación de actuadores por acción de campos magnéticos. [9]
- Sensores, tanto de deformaciones como de campos magnéticos.
- La recuperación de energía disipada en forma de vibraciones por medio de las variaciones de flujo magnético que provocan las aleaciones al deformarse. [10]
- La absorción o producción de calor por medio del efecto magnetocalórico. [11]

2.4. Aleaciones Fe-Pd

Las aleaciones de hierro y paladio son conocidas principalmente por dos propiedades. En primer lugar, por presentar una transición de fase martensítica termoelástica y reversible, lo que resulta en el efecto de memoria de forma de la aleación. En segundo lugar, la naturaleza ferromagnética de la aleación la lleva a experimentar una modificación de su estructura interna bajo la aplicación de campos magnéticos, provocando el “de-twinning” de la martensita y deformaciones del material. La combinación de estas dos propiedades resulta en la propiedad de memoria de forma magnética de este tipo de aleación.



Para la aplicación del MSM en sistemas microscópicos es indispensable la producción de materiales de tamaños adecuados. A la escala microscópica la alta relación superficie/volumen supone un problema para la estabilidad química de las aleaciones usadas, siendo la oxidación el mayor problema para la mayoría de las SMA. La presencia del paladio en la aleación Fe-Pd la protege de la oxidación [12].

En este tipo de materiales se ha encontrado que el valor de la anisotropía magnética, del que depende el rendimiento del efecto MSM, es hasta dos órdenes de magnitud superior en áreas superficiales al observado en masivos [13].

Las aleaciones Fe-Pd presenta normalmente una estructura fcc en fase austenita, la cual se transforma en bcc bajo tratamientos térmicos de recocido. Normalmente esta transformación es no termoelástica e irreversible en muestras macroscópicas, pero se ha observado que en láminas de grosores de 200nm o menores esta transformación se vuelve reversible [14].

2.5. Motivación

Debido al interés que despierta el efecto de forma magnético por su potencial en un amplio abanico de aplicaciones, las propiedades, tanto magnéticas como mecánicas, de las aleaciones Fe-Pd en escala macroscópica han sido estudiadas en profundidad; sin embargo, aún no se conoce en suficiente detalle su comportamiento a tamaños micros/nanoscópicos, los cuales son de interés para la aplicación del MSM en ámbitos de la electrónica, medicina y bioingeniería. Por ello, este trabajo busca caracterizar una serie de propiedades estructurales y magnéticas relacionadas con el comportamiento de la memoria de forma magnética del material, con el objetivo de asentar las bases iniciales para el estudio y experimentación del mismo y sus posibles propiedades.

3. Técnicas experimentales

3.1. Fabricación de películas por evaporación

Generalmente para la fabricación de películas delgadas simples se opta por el método de sputtering, que consiste en la deposición de láminas a partir de átomos eyectados de la superficie de un material por bombardeo con partículas procedentes de un plasma [15], ya que permite la deposición de láminas con altos grados de pureza y de materiales con altos puntos de fusión.

Sin embargo, para la fabricación de láminas de aleaciones, consideramos más indicado el uso del evaporador, puesto que posee una serie de ventajas respecto al sputtering, entre las cuales se encuentran:

- Capacidad de depositar dos materiales simultáneamente, produciendo la aleación in-situ a la vez que se crecen las películas. El sputtering requeriría la fabricación previa de una placa de la aleación deseada.

- Control simplificado del espesor crecido. El evaporador cuenta con la capacidad de contar y registrar el número de átomos depositados y, junto con la información de los elementos químicos involucrados, su software predice el conteo necesario para el espesor deseado. En el sputtering la determinación de este valor se ve afectada por múltiples factores, tales como la corriente aplicada para producir el plasma, los iones presentes, la presión, el elemento químico a depositar, el sustrato y otros.
- Resultados estructuralmente homogéneos. En el sputtering, la interacción de los iones con el material puede llegar a eyectar átomos aún enlazados entre sí, haciendo que partes de la muestra final puedan mostrar fragmentos de la estructura cristalina inicial del material depositado. El evaporador garantiza que toda la estructura de la película se forme según va creciendo.
- Menor presencia de impurezas. Si bien ambos procesos están diseñados para evitar su presencia, el sputtering requiere trabajar con una presión de 10^{-3} mbar de algún gas noble, lo que posibilita la introducción de alguna impureza al inyectarlo en la cámara. El evaporador trabaja a presiones de entre 10^{-6} y 10^{-7} mbar, lo que reduce la probabilidad de su presencia.

Hemos usado un evaporador E306A (Edwards, Crawley, UK) (ver figura 7), que cuenta con dos crisoles de cobre, en cada uno de los cuales podemos introducir un metal diferente, los cuales luego formarán la aleación. Junto a cada crisol se encuentra un filamento metálico, habiendo entonces dos filamentos, los cuales están conectados a dos fuentes de corriente eléctrica de alta potencia independientes entre sí, pudiendo configurar el voltaje y el amperaje que se hace atravesar a cada filamento por separado, lo cual permite controlar los parámetros de evaporación y deposición de los distintos materiales en función del tipo de composición que se desee conseguir o de las condiciones que requiera cada metal para su evaporación.

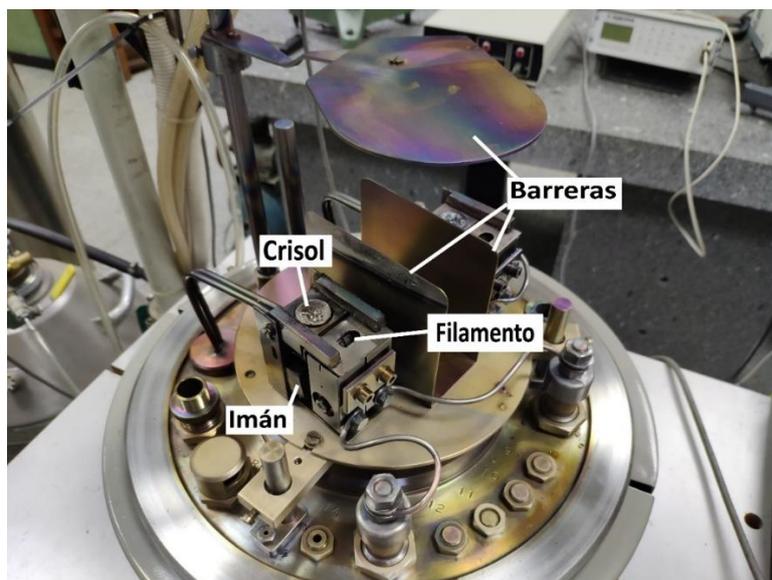


Figura 7: zona inferior del evaporador

Los filamentos emiten un haz de electrones que se concentra en el metal de cada crisol por medio de imanes permanentes que se colocan por debajo de ellos, creando un foco puntual de evaporación del material, desde el cual los átomos de este se emiten en todas direcciones en el interior de la cámara. Dadas las altas temperaturas a las que se exponen los crisoles, deben mantenerse refrigerados por una circulación continua de agua. Dadas las altas corrientes aplicadas para fundir los metales, el sistema entero debe estar conectado a tierra siempre que se opere con él para evitar posibles descargas.

Como los átomos del metal evaporado se propagan en todas las direcciones, sin ninguna forma de guiarlos hacia el sustrato, este debe colocarse en un punto equidistante a ambos crisoles de modo que el camino recorrido por los átomos que llegan desde cada uno sea el mismo, al igual que sus ángulos de incidencia sobre su superficie. A la misma altura del sustrato, situados sobre cada crisol, se encuentran dos cristales de cuarzo como se muestra en la figura 8 que actúan como contadores de las partículas procedentes de cada metal que, conectados a un ordenador, nos permiten monitorizar el espesor depositado de material sobre el sustrato.

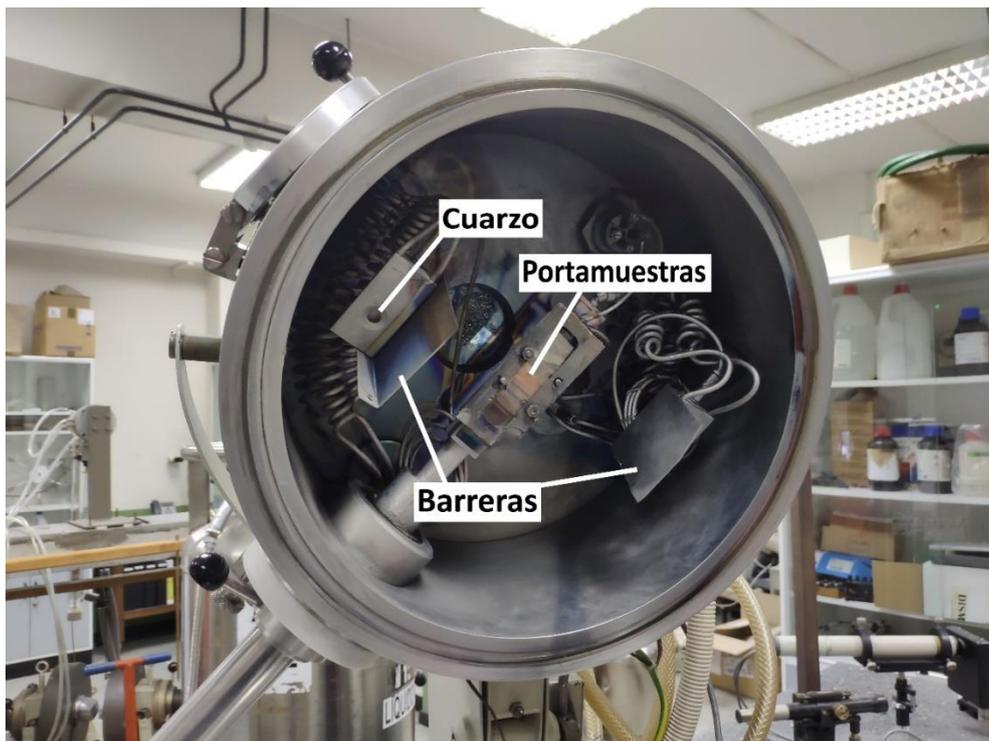


Figura 8: zona superior del evaporador

Tanto los crisoles como los cristales de cuarzos están separados entre sí por sendas barreras de acero inoxidable que impiden el paso de átomos de un metal al otro crisol o al contador del otro metal respectivamente para evitar la contaminación, en el caso de los crisoles, y para evitar el conteo de átomos de un tipo como si fueran del otro, en el caso de los cristales. El sistema cuenta también con una última barrera de acero inoxidable, móvil y situada entre los crisoles y el sustrato, para bloquear el paso de los



átomos al inicio del proceso cuando la corriente eléctrica aún no ha alcanzado la intensidad deseada y la evaporación aún no tiene el ritmo adecuado de emisión de átomos para el proceso.

Todo el proceso debe darse en una atmósfera lo más limpia posible pues la contaminación del vapor de metal en el sistema dará lugar a cambios en la composición de la aleación depositada. Por ello la fabricación tiene lugar dentro de una cámara hermética, la cual se vacía de aire primero por una bomba rotatoria, alcanzando un vacío de 10^{-2} mbar, para luego usar una bomba difusora hasta llegar a la presión de trabajo de 10^{-7} mbar. Dado que la bomba difusora usa la diferencia de temperatura entre el interior de la cámara y aceite caliente para extraer el aire, esta debe mantenerse refrigerada por circulación de agua. El proceso de vaciado por bomba difusora puede durar hasta 3 horas, pero usando nitrógeno líquido para aumentar la diferencia de temperatura entre cámara y aceite se consigue reducir el tiempo a una hora aproximadamente.

Aplicando este método fabricamos una muestra de película delgada de aleación de hierro-paladio de 150nm de espesor, de 15x15mm de superficie, de composición $Fe_{23}Pd_{77}$ sobre sustratos de vidrio amorfo de 18x18mm de la marca Menzel-Gläser. La muestra se fabricó programando el sistema para obtener relaciones de composición 75%-25%, es decir $Fe_{25}Pd_{75}$.

3.2. Obtención de imágenes por SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica de obtención de imágenes por medio de la emisión de electrones y su interacción con los átomos superficiales de la muestra a escanear.

En el microscopio SEM los electrones se obtienen gracias al paso de corriente eléctrica a través de un filamento metálico, comúnmente de tungsteno, que hace el papel de cátodo emitiendo un haz de electrones dirigido por un ánodo hacia la muestra a caracterizar. En su camino, el haz atraviesa un par de lentes magnéticas que lo concentran en un haz de un diámetro nanométrico. A continuación, antes de alcanzar la muestra, el haz es redirigido por un par de placas reflectoras cuya orientación es controlable y programada por ordenador, permitiendo enfocararlo sobre distintos puntos de la muestra y escanearla en áreas rectangulares, lo que permitirá la formación de las imágenes a estudiar. Todo este proceso tiene lugar dentro de un vacío controlado, lo que evita la dispersión de los electrones del rayo hacia direcciones no deseadas [16].

El microscopio modelo MEB JEOL-6610LV del servicio científico técnico de Oviedo usado en este trabajo cuenta con un filamento de wolframio como fuente de electrones, pudiendo trabajar a energías entre los 0.5 y 30 kV, obteniendo desde 5 hasta 50000 aumentos, con una resolución máxima de 3.0 nm.



Figura 9. Microscopio SEM modelo MEB JEOL-6610LV utilizado en este trabajo

Al alcanzar la superficie a escanear, los electrones del rayo interactúan con los átomos que la forman dando lugar a la retrodispersión de los electrones más energéticos por dispersión elástica, así como a la emisión de electrones secundarios por dispersión inelástica y de rayos X característicos del elemento en cuestión. La detección y medición de la intensidad de los haces electrónicos dispersados por esta interacción, junto con la posición programada y registrada del haz sobre la muestra, permiten la generación de un píxel de la imagen final obtenida que representa aproximadamente la topografía de la muestra en esa zona. Por su parte, el análisis de los rayos X característicos permite detectar y cuantificar la composición química de la muestra en zonas libremente escogidas y delimitadas [16].

3.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica basada en la interacción y reflexión de los rayos X con la estructura cristalina interna de una muestra de material, lo que permite deducir las posiciones relativas de los átomos que la forman a partir de la intensidad y los ángulos de los rayos difractados por el material.

Sea un material de una estructura cristalina cualquiera, es decir una red de Bravais, los fotones de la radiación X inciden sobre los átomos de dicha estructura con un cierto ángulo θ . Según dicho ángulo y la cristalografía del material, los rayos X “perciben” distintas superficies de red formadas por los átomos [17]. Si dos haces inciden sobre dos superficies paralelas, adyacentes entre sí dentro de la estructura cristalina y separadas una distancia d , ambos serán reflejados un mismo ángulo θ , creándose una diferencia de camino óptico entre los dos haces equivalente a $2d\sin\theta$:

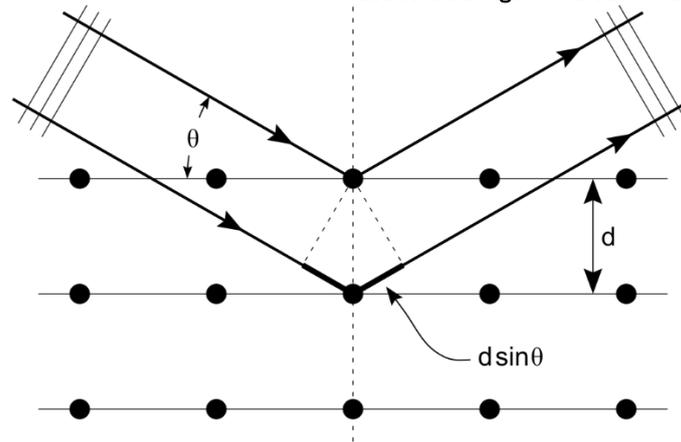


Figura 10. Esquema de reflexión de rayos X

Dado que los rayos X son una radiación electromagnética, la diferencia de camino óptico producirá un desfase entre los dos haces, dando lugar a fenómenos de interferencia entre ellos. Dicha interferencia será constructiva cuando ambos haces estén en fase, que sucede si la diferencia de camino óptico equivale a una cantidad entera de longitudes de onda λ de la radiación. Es decir, al medir la radiación X reflejada por la muestra a distintos ángulos θ de incidencia y reflexión, registraremos máximos de intensidad para los ángulos que cumplan:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

siendo d la distancia más corta que separa dos planos de red adyacentes, que para una red periódica cúbica puede escribirse:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

donde a es el parámetro de la red cristalina y h, k, l son los denominados índices de Miller. Estos índices son particularmente interesantes, ya que son el primer paso para diferenciar la posible estructura cristalina de nuestra muestra.

En un experimento de difracción de rayos X, la intensidad de la radiación propagada tras la reflexión sobre un plano de la red es directamente proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $S(\vec{G})$ [17]:

$$S(\vec{G}) = \sum_j f_j(\vec{G}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3)$$

donde $f_j(\vec{G})$ es el factor de forma, dependiente del tipo de átomos que compongan la red y (x_j, y_j, z_j) las coordenadas de los átomos dentro de la celda unidad, las cuales se



pueden expresar siempre como la base (0,0,0) más los motivos correspondientes, dando lugar siempre a sumas de la forma:

$$S(\vec{G}) = f \left(\mathbf{1} + \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right) \quad (4)$$

donde ahora (x_j, y_j, z_j) son coordenadas de los motivos de la red de Bravais en cuestión. Con esta fórmula observamos que, según los valores del motivo de la red, habrá valores de los índices de Miller que harán que el término entre paréntesis se anule, con lo que la intensidad reflejada será nula. Esta ecuación genera, por tanto, una serie de reglas de selección para los índices de Miller en función de la red cristalina con la que se esté tratando, de forma que podemos usar dichos índices para deducir la estructura cristalina del material. Por ejemplo, en una red fcc no se producirá reflexión alguna para valores de (h, k, l) con paridades distintas entre sí [17].

Combinando las ecuaciones 1 y 2:

$$\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

obtenemos para cada ángulo de reflexión en los que se dan máximos de intensidad difractada un conjunto de índices de Miller característicos de la estructura interna de la muestra. Definimos θ_1 como el ángulo en el que se mide el primer pico de intensidad y (h_1, k_1, l_1) sus correspondientes índices de Miller. Tomando el cuadrado de la ecuación 5 para cada ángulo con un máximo y dividiendo entre la misma ecuación para los valores del primer máximo, definimos la razón N :

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = \left(\frac{\sin\theta}{\sin\theta_1} \right)^2 \quad (6)$$

Esta razón N nos permite relacionar las posiciones de los máximos de intensidad en la difracción de rayos X con la estructura del material estudiado, ya que cada red cristalina tendrá ligados distintos índices de Miller que darán lugar a diferentes conjuntos de razones.

Los difractómetros de geometría Bragg-Brentano (en la figura 11 se muestra una imagen del difractómetro PANalytical X'Pert Pro de los servicios científico-técnicos de Oviedo usado en este trabajo) constan de un goniómetro de alta precisión ($\pm 0.001^\circ$) que cuenta con dos brazos, sobre los que se montan la fuente de rayos X (un tubo de rayos X de cobre) y el detector, cuya rotación se controla y registra por ordenador. En el eje de rotación de los brazos se monta el portamuestras de forma que la radiación

incida sobre ella y se refleje hacia el detector, registrando la intensidad en función del ángulo de reflexión.

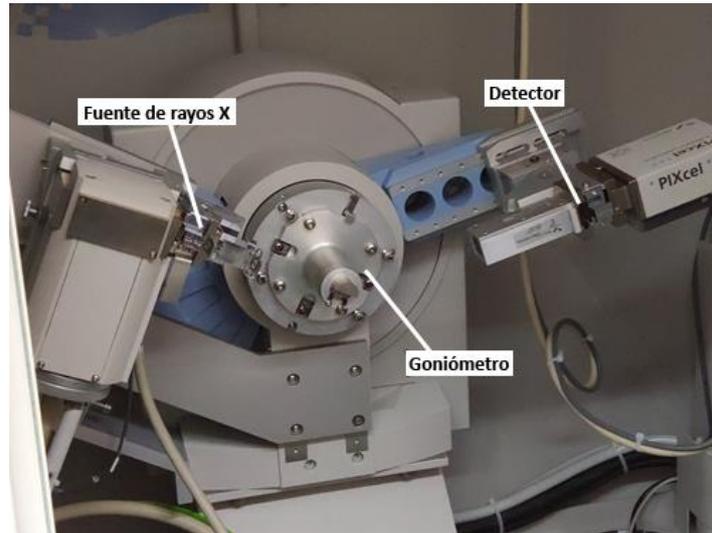


Figura 11. Interior del difractómetro PANalytical X'Pert Pro

3.4. Magnetometría por MOKE

El efecto magnetoóptico Kerr (MOKE por sus iniciales en inglés) consiste en la interacción de las ondas electromagnéticas con la imanación de un material cuando la luz es reflejada por su superficie. Dicha interacción puede tener como resultados cambios en la polarización de las ondas reflejadas o en su intensidad lumínica [18], siendo este último caso el de mayor interés para nuestro estudio, ya que en el MOKE la reflectividad de un material magnético dependerá directamente de su imanación, lo que nos permitirá realizar una caracterización magnética del material midiendo la intensidad de la luz que refleja [16].

Para medir el MOKE de nuestras muestras, nuestro equipo experimental (ver figura 12) consiste en una cámara aislada en forma de tubo dentro del que tiene lugar el MOKE de la muestra, inducido por el campo magnético que producen las dos bobinas de un electroimán y registrado gracias a un medido de reflectometría.

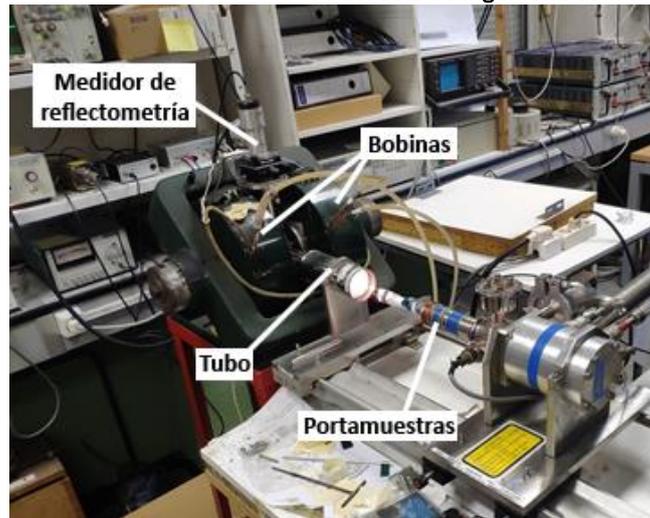


Figura 12. Modelo experimental para medición MOKE

El elemento central del sistema es un cilindro metálico. Por un extremo del tubo se introduce una fuente de luz blanca de alta intensidad en horizontal, la cual proporciona la onda electromagnética que se reflejará. Por el otro extremo se introduce la muestra, la cual se adhiere a un portamuestras que forma un ángulo de 45° con la dirección de incidencia de la luz blanca (ver figura 13), haciendo que se refleje un ángulo total de 90° (es decir, el haz reflejado se propaga en vertical hacia arriba). Debido a esto, un segundo tubo se conecta en vertical para permitir la propagación de la luz reflejada. El portamuestras está anclado a un par de rails con el objetivo de controlar con precisión su desplazamiento en el interior del tubo, ya que es necesario que la muestra esté lo más centrada posible en su interior.

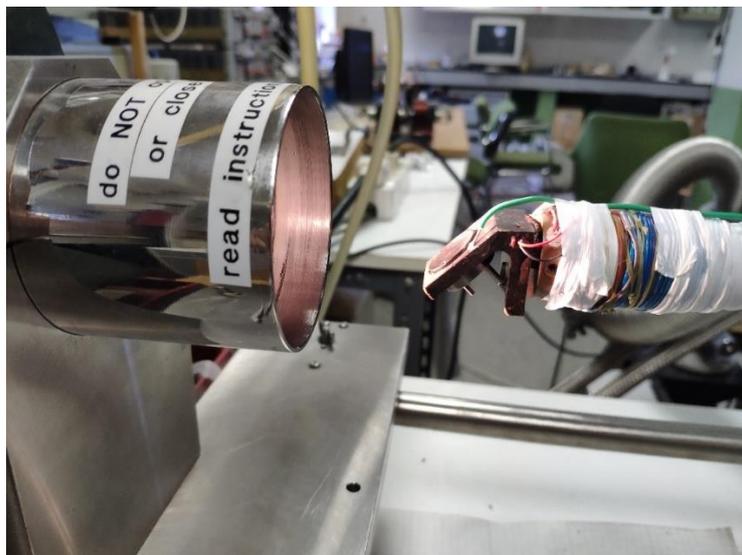


Figura 13. Portamuestras a la entrada del tubo.

En el exterior de la zona central del tubo se hayan dos bobinas de cobre de un electroimán, produciendo un campo magnético espacialmente homogéneo dentro de la zona en la que debe situarse la muestra que será perpendicular al plano de

incidencia/reflexión de la luz, resultando en el llamado MOKE transversal, en el cual se produce principalmente una variación de la intensidad reflejada asociada a la variación de la imanación en la dirección del campo magnético. Las bobinas se alimentan con una señal triangular producida por un generador de funciones conectado a un amplificador de señal.

Para medir la intensidad lumínica reflejada, el final del tubo vertical cuenta con un medidor de reflectometría que consta de dos fotodiodos, uno en horizontal que registra las posibles señales e interferencias ajenas a la reflexión para restarlas de la señal principal, medida por el otro fotodiodo colocado en vertical, paralelo a la dirección de propagación de la luz reflejada. Los datos del reflectómetro se registran con una frecuencia de 0.537 Hz en un osciloscopio al cual se conecta también la señal del generador de funciones que alimenta las bobinas para visualizar los ciclos de histéresis.

3.5. Magnetometría por VSM

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mide la magnetización de la muestra en función de diversos parámetros por medio de la corriente eléctrica que induce la vibración de una muestra imanada en unas bobinas detectoras.

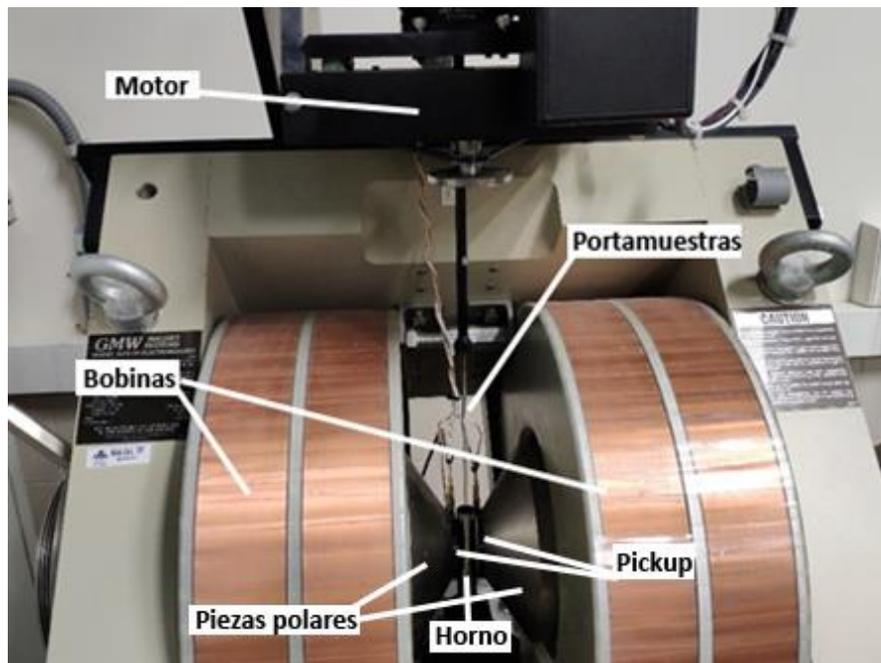


Figura 14. VSM modelo EV9 usado en este trabajo

El VSM modelo EV9 del servicio científico-técnico de Mieres (ver figura 14) consiste en un par de bobinas conductoras de cobre, las cuales pueden aplicar campos magnéticos sobre la muestra a través de las piezas polares. Otro par de bobinas de menor tamaño, denominadas Pickup, se sitúan junto a la muestra a 12 mm de diámetro y registran la fuerza electromotriz inducida por la variación del flujo magnético creada por la

vibración del material. La muestra se acopla a un motor por medio de un portamuestras de cuarzo, calibrado para que la muestra vibre en perpendicular al eje que une el centro de las dos bobinas, en torno a su punto medio. La muestra de película se dispone de forma que la vibración sea perpendicular a su superficie, por lo que el proceso registrará los cambios de los momentos magnéticos paralelos a ella. La vibración se da en el interior del horno, consistente en un tubo aislante térmico de cuarzo y platino, dentro del cual se puede ajustar la temperatura en un rango continuo de entre 100 y 1000 K por la inyección de gas nitrógeno y/o argón enfriado o calentado según la necesidad [16].

La señal obtenida por las bobinas llega a un Lock-in, que a su vez está conectado con el motor para registrar la frecuencia de vibración programada en él con el objetivo de seleccionar únicamente los datos que lleguen de las bobinas Pickup con la misma frecuencia, evitando así posibles ruidos en las medidas.

4. Caracterización

4.1. Análisis superficial por SEM

Aplicando la técnica de SEM, procedemos a obtener imágenes de la superficie de nuestra muestra, tomándolas primero a pocos aumentos para obtener una idea general de los elementos morfológicos predominantes (*ver figura 15*).

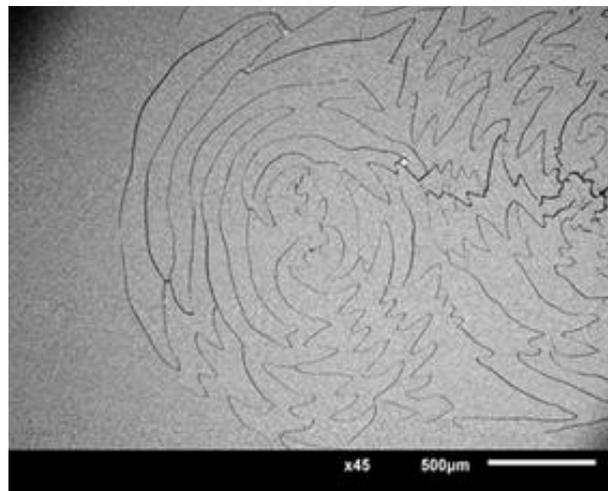


Figura 15. Aspecto general de la película Fe₂₃Pd₇₇.

El primer elemento que salta a la vista son las grietas curvas que cubren la mayoría de la superficie. Al examinar en mayor detalle dichas grietas (*figura 16*) observamos zonas en las que el material se ha despegado del sustrato de vidrio y se ha levantado levemente, de lo que deducimos que estas grietas seguramente se traten de un desconchamiento de la aleación, lo que indicaría que la deposición de películas de grosores aún mayores es desaconsejable, dada la alta posibilidad de que se fragmenten y despeguen del sustrato antes de poder manipularlas adecuadamente para su estudio o uso. Intentos previos a la realización de este trabajo de depositar una

lámina de 200mm de espesor lo confirman, resultando en la presencia de grietas observables a simple vista.

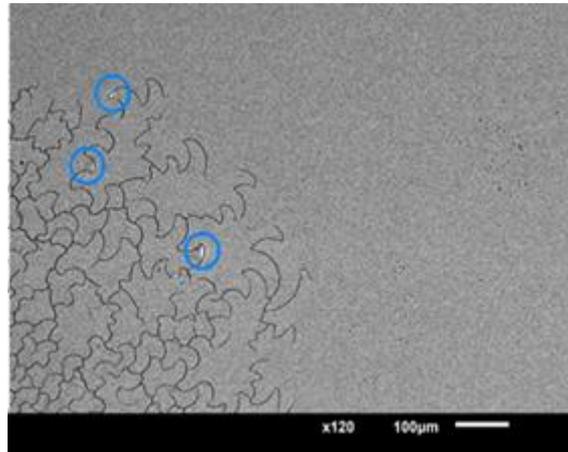


Figura 16. Grietas de la muestra $Fe_{23}Pd_{77}$.

En las zonas en las que no aparecen estas grietas no se observan mayores imperfecciones más allá de la presencia de pequeñas picaduras y partículas de polvo.

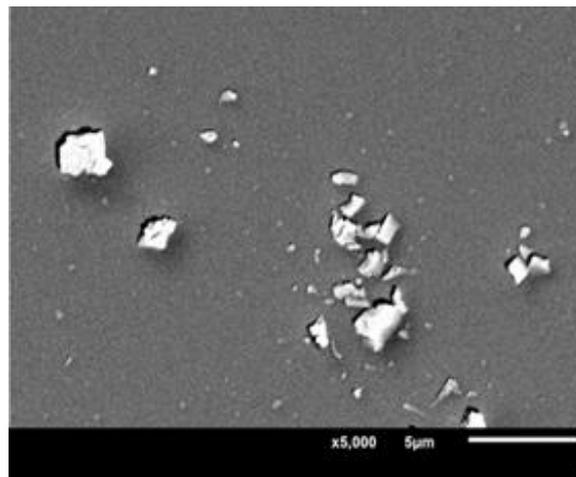


Figura 17. Partículas sobre la muestra de $Fe_{23}Pd_{77}$.

En general, la observación detenida de la superficie de la muestra denota una ausencia de irregularidades, texturas diferenciadas o maclas, aparte de las grietas derivadas del despegado del material. De estas superficies lisas y regulares deducimos una ausencia de los dominios de variantes ligados a la fase martensita de las aleaciones con SME, lo que indicaría que la muestra se haya en fase austenita, la cual no presenta dominios de variantes.

Se realizó un estudio de la composición de la películas delgada por rayos X característicos. Los resultados se resumen en las tablas 1 y 2.

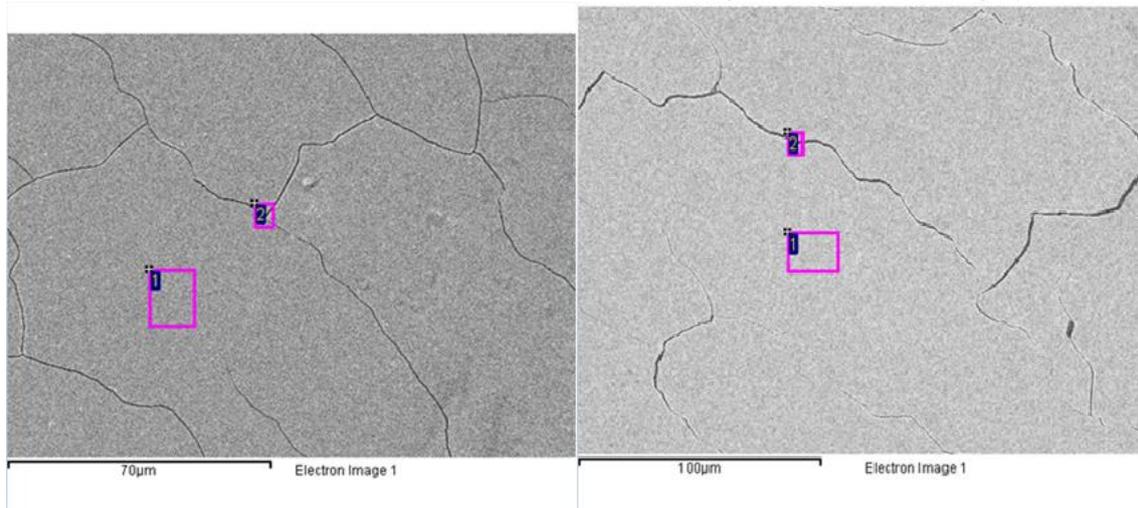


Figura 18. Zonas en las que se adquirieron los rayos X característicos.

Spectrum	%Si	%K	%Fe	%Pd
1	7.63	1.01	26.80	64.56
2	8.74	1.95	25.89	63.42
Mean	8.19	1.48	26.34	63.99
Std. deviation	0.78	0.66	0.64	0.80
Max.	8.74	1.95	26.80	64.56
Min.	7.63	1.01	25.89	63.42

Tabla 1. Proporciones atómicas de la figura 18 (izqda.)

Spectrum	%Si	%K	%Fe	%Pd
1	7.75	1.44	27.25	63.56
2	7.70	1.30	25.44	65.57
Mean	7.72	1.37	26.34	64.56
Std. deviation	0.04	0.10	1.28	1.42
Max.	7.75	1.44	27.25	65.57
Min.	7.70	1.30	25.44	63.56

Tabla 2. Composiciones químicas de la figura 18 (drcha.)

A partir de los datos obtenidos, se deduce que la composición química de la aleación a lo largo de toda la superficie parece mantenerse homogénea, ya que no se han encontrado zonas en las que las cantidades relativas de hierro y paladio cambien notablemente entre sí, lo que significaría que nuestro método de fabricación aporta películas homogéneas y sin mayores diferencias entre las distintas unidades fabricadas. Al comparar la composición de la aleación en torno a grietas con la de las zonas lisas, no observamos diferencias notables entre ellas, de lo que deducimos que la causa más probable de su formación no es de origen químico, sino mecánico, lo cual favorece la conclusión de que dichas grietas son resultado del despegado de la película.

4.2. Cristalografía por difracción de rayos X

Dado el bajo espesor de las películas se ha tomado un patrón de difracción de rayos X de un sustrato de vidrio amorfo para poder diferenciar los posibles máximos de intensidad originados por el sustrato de los producidos por la muestra a medir, ya que cabe la posibilidad de que la radiación X penetre más allá de las películas y nos muestre una combinación de los difractogramas de las dos sustancias. Esta posibilidad se reduce mediante ángulos de incidencia bajos.

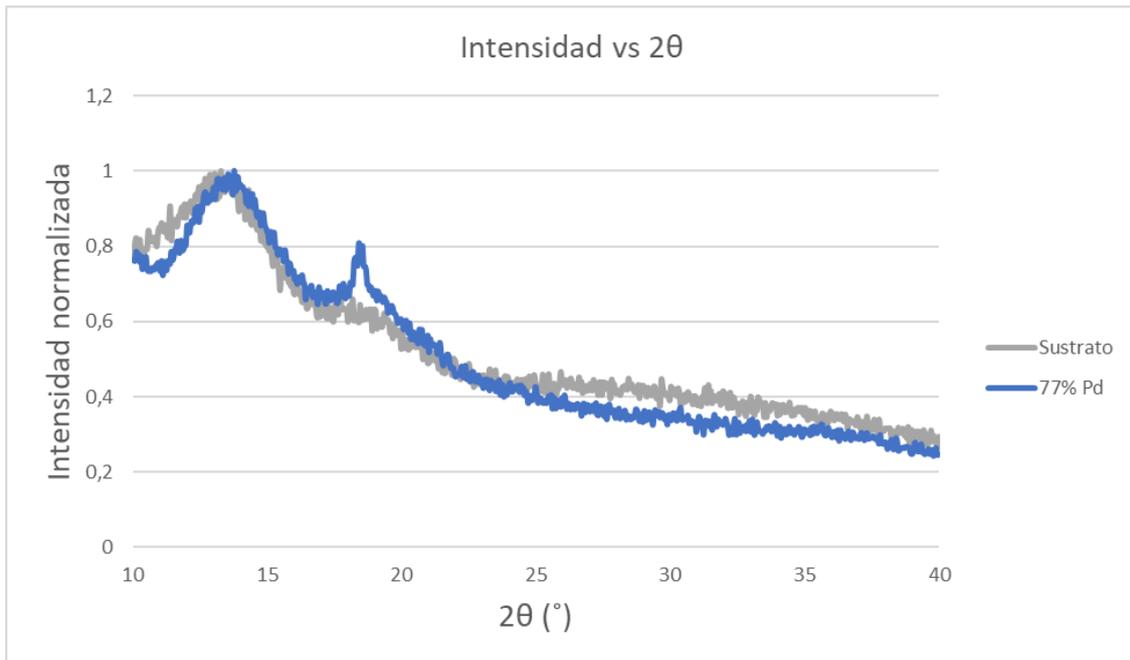


Figura 19. Intensidad de rayos X difractados

En la figura 19 se representan los difractogramas correspondientes al sustrato cristalino y a la muestra de aleación Fe-Pd, de forma que se puede comparar fácilmente la posición de los picos de Bragg propios de cada material. Se han registrado pocos picos de intensidad debido al bajo espesor de la muestra: uno para las dos series de datos a aproximadamente 13,8°, debido al bajo ángulo de incidencia de la radiación sobre la superficie e independiente de la estructura cristalina; y otro para la muestra de aleación a 18,4° que no aparece presente en el sustrato, por lo que deducimos que es propio de la lámina. No se aprecian más picos de intensidad reseñables en nuestros difractogramas, lo que en principio imposibilita realizar el análisis de la estructura cristalina de la aleación. Sin embargo, existen estudios previos de la cristalografía de películas del mismo espesor (150 nm) de la aleación Fe₇₀Pd₃₀ [13], [14]. En la figura 21 se muestran los correspondientes difractogramas.

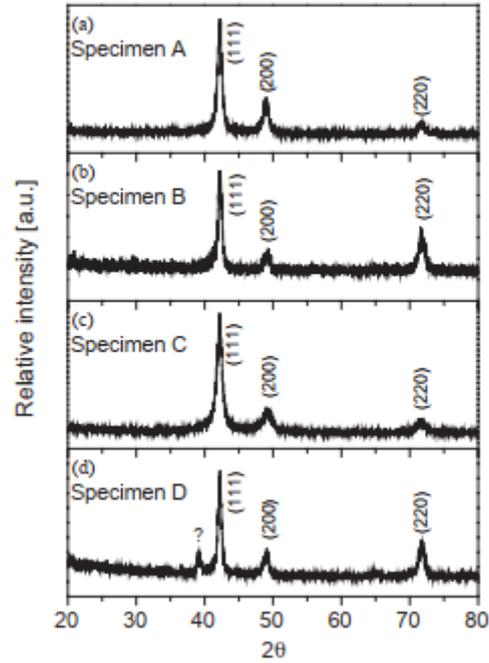


Figura 20. Difractogramas de 4 muestras de $Fe_{70}Pd_{30}$ [13].

Manufacture characteristics of the sputtered films

Specimen	Substrate type	Substrate temperature (°C)	Pd surface area on the target (mm ²)	Pd surface area as a part of the erosion area (%)
A	Si	300	228	22
B	Si	300	200	19
C	Si	RT	200	19
D	Glass	300	200	19

RT means room temperature.

Tabla 3. Condiciones de fabricación de las muestras A a D [13].

En dichos difractogramas se observan 3 picos de intensidad difractada para cada muestra, a cada uno de los cuales se le asigna unos índices de Miller según la ecuación 6. Estos estudios deducen, por lo tanto, una estructura cúbica centrada en las caras, la cual corresponde a la fase austenita de las aleaciones. Combinando este resultado con los obtenidos en el análisis superficial por SEM, reafirmamos la conclusión de que las películas consisten en austenita a temperatura ambiente [13], [14].

Por último, estos mismos estudios aprovechan los datos obtenidos del primer pico de intensidad de los difractogramas, $(h, k, l) = (1, 1, 1)$ y $\theta = 21.105^\circ$, y la longitud de onda de los rayos X que usaron en su investigación ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) para calcular los parámetros de red usando la ecuación 5, obteniendo un valor medio de $a = 0.3705 \text{ nm}$. Aplicando el mismo razonamiento para nuestro pico de intensidad a $\theta = 18.42^\circ$ se deduce un parámetro de red de $a = 0.4223 \text{ nm}$.

4.3. Magnetometría por MOKE

Con el sistema descrito en el punto 2.4 hemos realizado medidas en dos direcciones perpendiculares entre sí para cada muestra (ver figura 21).

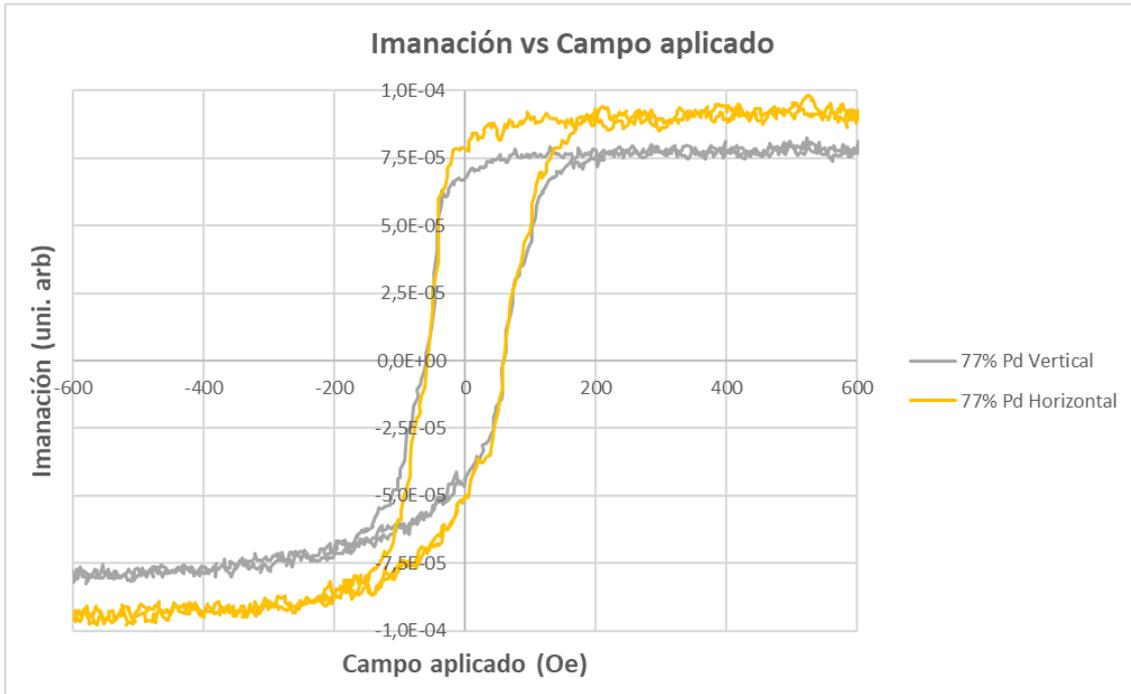


Figura 21. Ciclos de histéresis de las películas por MOKE

Para nuestro estudio de aleaciones con memoria de forma magnética, un dato muy relevante de estas gráficas es el campo coercitivo, ya que es el campo magnético que debe aplicarse a la muestra en sentido contrario a su imanación para anularla, de modo que define la resistencia del material a ser desimanado. Según los datos aportados en la figura 21 los valores del campo coercitivo de la muestra $\text{Fe}_{23}\text{Pd}_{77}$ en vertical y horizontal son, respectivamente: **60.0, 60.0 Oe**. Estos valores de resistencia a la desimanación son notablemente bajos, lo que para aplicaciones de almacenamiento de información resultaría una ventaja, ya que los bits producidos con este material requerirán un menor campo magnético aplicado para cambiar de posición entre 0 y 1. Sin embargo, esta baja dureza magnética también supone un problema en la protección de la información guardada, al ofrecer una baja resistencia a la desmagnetización respecto a la que presentan los discos duros actualmente comercializados, cuyas coercitividads están en el rango de magnitud del kOe [19].

Observamos además que la coercitividad de la muestra no varía con la orientación respecto al campo aplicado, lo que significaría que ninguna de las dos medidas ha sido paralela al eje fácil de imanación de la muestra. Esto puede deberse a que las dos direcciones perpendiculares en que hemos realizado las medidas formen un ángulo de 45° respecto al eje fácil.



Un segundo dato a tener en cuenta de la figura 21 son las superficies encerradas por los ciclos de histéresis, que son equivalentes al trabajo que el campo transfiere a la muestra en el proceso de desimanación. En las SMA el valor de la anisotropía magnética es la diferencia entre las energías requeridas para imanar el material de un estado “twinned” a otro y viceversa. Si bien la irregularidad de nuestros ciclos de histéresis y la ausencia de unidades de la imanación dificultan el cálculo exacto de las áreas, un vistazo a los campos coercitivos y a las magnitudes de las remanencias magnéticas de cada una nos permiten realizar una aproximación del trabajo del material. Dicho valor se relaciona directamente con el trabajo de deformación de la muestra [20].

Un último elemento a destacar de los ciclos de histéresis es su propia forma. Normalmente estos ciclos presentan un salto brusco de la imanación positiva a negativa y viceversa, fruto del cambio repentino de dirección de los momentos magnéticos. Dicho cambio debería ser equivalente para ambos sentidos de esa dirección, por lo que ambos saltos del ciclo deberían ser simétricos entre sí. Sin embargo, en las dos gráficas observamos que no es así, ya que el paso de imanación negativa a positiva presenta una curva mucho menos brusca que en el proceso inverso. El motivo de esta asimetría nos es de momento desconocido, pero podría ser indicativo de una tendencia de los momentos magnéticos del material a alinearse perpendicularmente a la superficie de la película.

4.4. Magnetometría por VSM

Usamos el VSM para someter la muestra $\text{Fe}_{23}\text{Pd}_{77}$ a los ciclos de medida *ZFC* y *FC*, consistentes en:

- *Zero Field Cooling (ZFC)*: habiendo enfriado previamente la muestra sin estar bajo la acción de ningún campo magnético, se le expone a un campo de 5 Oe y se toman las medidas calentando a partir de la temperatura ambiente, 20 °C.
- *Field Cooling (FC)*: finalizado el ciclo *ZFC* y sin retirar ni modificar el campo magnético, se realiza el segundo set de medidas, esta vez enfriando hasta 20 °C.

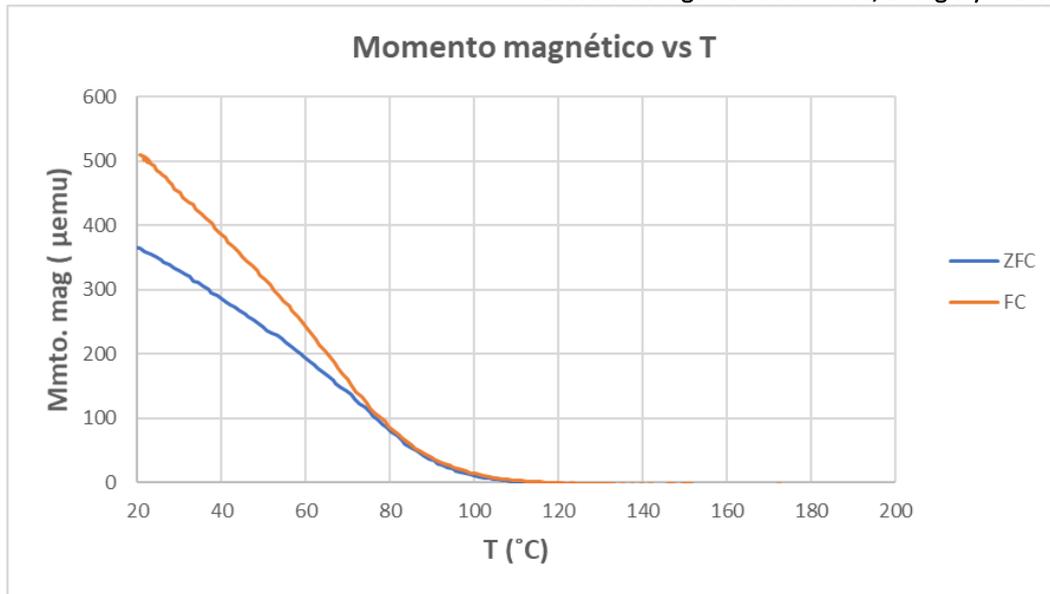


Figura 22. Imanación en función de la temperatura

La temperatura de Curie se ha estimado como aquella para la se registra la mayor variación de la imanación (es decir, a partir del mínimo de $\frac{dM}{dT}(T)$). Para nuestra muestra dicho valor se localiza a 45.89 ± 0.02 °C (319.04 K). En un estudio previo de las aleaciones de Fe-Pd, se ha obtenido una dependencia lineal de la temperatura de Curie con el contenido en Fe (ver figura 23), siendo de casi 400 K para un 20% de Fe [21].

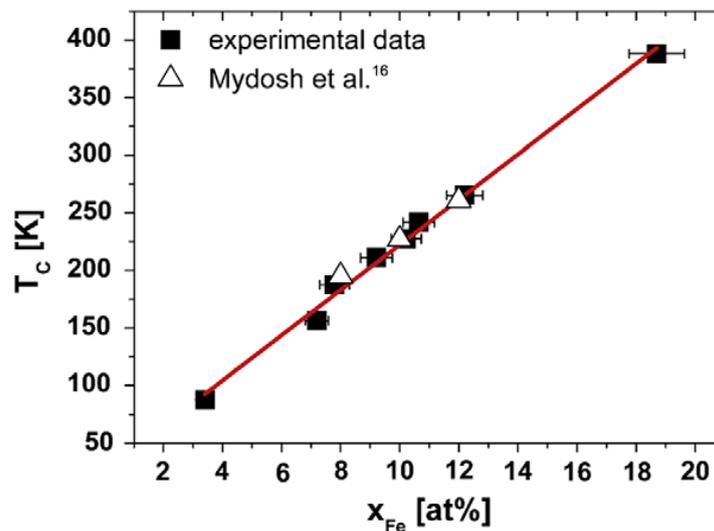


Figura 23. Dependencia de la temperatura de Curie con el contenido en Fe en aleaciones Fe-Pd [21]



5. Conclusiones

Hemos fabricado una película delgada de Fe-Pd mediante la técnica de evaporación. El espesor obtenido fue de 150 nm. Al observar por SEM la morfología de la película, se observaron unas grietas por desconchamiento, indicativo de la inestabilidad mecánica de la unión del sustrato con las películas de espesores en torno a los 150 nm o superiores, lo que implica que intentar fabricar películas con mayor espesor resultará en productos no aprovechables y un desperdicio de recursos. Dichas grietas se dan en ambas composiciones aproximadamente cada 100 μm , con grosores de entre 0.5 y 1 μm , por lo que se desaconseja el uso del método de evaporación para la fabricación de muestras cuyas dimensiones sean comparables a estas, pues podrían romperse con mayor facilidad. La composición química de la aleación se mantiene constante a lo largo de toda su superficie, lo que significa que la fabricación por evaporación ofrece resultados homogéneos y de confianza, por lo que la consideramos una opción a tener en cuenta para la fabricación de películas en serie si llegan a ser un producto apto para la industria. Sin embargo, el modelo de fabricación actual no es adecuado, puesto que requiere de mucho tiempo para la fabricación de 2.25 cm^2 de aleación. El desarrollo de una versión con más capacidad de fabricación y un uso de recursos más optimizado podría suponer un proyecto rentable a largo plazo, tanto económica como experimentalmente.

Las imágenes por SEM y la difracción por rayos X han desvelado que la aleación se encuentran en fase austenita a temperatura ambiente, por lo que se podrá aprovechar la propiedad de la pseudoelasticidad para su uso. Por este motivo y dadas las dimensiones del material, podría ser apto para la fabricación de nanoactuadores. La posible aplicación de la memoria de forma one-way o two-way requeriría alcanzar temperaturas más bajas y un estudio y caracterización equivalentes de las aleaciones.

La cristalografía de este tipo de aleaciones muestra una estructura fcc de la austenita, y una fct de la martensita, si bien esta última no se ha podido observar directamente en este trabajo. El único ángulo de Bragg obtenido en nuestro análisis de la aleación denota un parámetro de red de 0.4223 nm.

La magnetometría de la aleación ha dado posibles indicios de una tendencia de los momentos magnéticos de la muestra a alinearse en perpendicular a la superficie de las películas, una propiedad cuyo estudio sería interesante.

Se ha determinado una temperatura de Curie de 45.89 ± 0.02 °C, inferior a la predicha por estudios de aleaciones del mismo tipo con composiciones similares. Discernir si esta diferencia se debe a algún tipo de error experimental o si es resultado de algún comportamiento o propiedad de las aleaciones que no se haya tenido en cuenta requeriría un segundo estudio centrado en este campo.



En general, nuestra caracterización de las aleaciones con memoria de forma denota una necesidad de aumentar y profundizar en su estudio, tanto para la resolución de dudas e interrogantes existentes, como para el desarrollo de las posibles tecnologías futuras que puedan beneficiarse de sus propiedades.

5. Bibliografía

- [1] D. C. Lagoudas, Ed., *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer US, 2008.
- [2] J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, y D. J. Sellmyer, Eds., *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Springer US, 2009.
- [3] R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata, y K. Ishida, «Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys», *J. Mater. Chem.*, 18, n.º 16, pp. 1837-1842, 2008.
- [4] C. LExcellent, S. Leclercq, B. Gabry, y G. Bourbon, «The two way shape memory effect of shape memory alloys: an experimental study and a phenomenological model», *International Journal of Plasticity*, 16, n.º 10, pp. 1155-1168, 2000.
- [5] L. Zhang y L. Wang, «Microstructure and Mechanical Properties of Beta Type Ti-Fe Based Alloys», 2018, pp. 51-72.
- [6] D. J. Hartl y D. C. Lagoudas, «Aerospace applications of shape memory alloys»: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 2007.
- [7] G. Song, N. Ma, y H.-N. Li, «Applications of shape memory alloys in civil structures», *Engineering Structures*, 28, n.º 9, pp. 1266-1274, 2006.
- [8] S. Karimi y B. Konh, «3D Steerable Active Surgical Needle», presentado en 2019 Design of Medical Devices Conference, 2019.
- [9] J.-Y. Gauthier, A. Hubert, J. Abadie, N. Chaillet, y C. LExcellent, «Magnetic shape memory alloy and actuator design.», en *Proceedings of the 5th International Workshop on Microfactories, IWMF'06.*, Besançon, France, 2006.
- [10] M. A. A. Farsangi, H. Sayyaadi, y M. R. Zakerzadeh, «A novel inertial energy harvester using magnetic shape memory alloy», *Smart Mater. Struct.*, 25, n.º 10, p. 105024, 2016.
- [11] X. Zhang y M. Qian, «Ferromagnetic Shape Memory Alloys: Foams and Microwires», *Shape Memory Alloys - Fundamentals and Applications*, 2017.
- [12] J. Buschbeck, S. Hamann, A. Ludwig, B. Holzapfel, L. Schultz, y S. Fähler, «Correlation of phase transformations and magnetic properties in annealed epitaxial Fe-Pd magnetic shape memory alloy films», *Journal of Applied Physics*, 107, n.º 11, p. 113919, 2010.
- [13] D. Vokoun, J. C. Shih, T. S. Chin, y C. T. Hu, «Magnetic properties of Fe-~30 at% Pd films», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 281, n.º 1, pp. 105-109, 2004.
- [14] T. Edler, S. Hamann, A. Ludwig, y S. Mayr, «Reversible fcc - bcc transformation in freestanding epitaxially grown Fe-Pd ferromagnetic shape memory films», *Scripta Materialia*, 64, pp. 89-92, 2011.
- [15] R. Behrisch, Ed., *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1981.



- [16] M. S. M. Hassan, «Fabrication and magnetic characterization of ferromagnetic antidot arrays thin films», 2019.
- [17] S. H. Simon, *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: OUP Oxford, 2013.
- [18] C. Penfold, R. T. Collins, A. P. B. Tufaile, y Y. Souche, «Transverse magneto-optical Kerr effect: the phase change of reflected light», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245, pp. 964-966, 2002.
- [19] N. Tani, T. Takahashi, M. Hashimoto, M. Ishikawa, Y. Ota, y K. Nakamura, «High coercivity hard disk with CoCrPtB/Cr media», *IEEE Transactions on Magnetics*, 27, n.º 6, pp. 4736-4738, 1991.
- [20] L. Straka, «Magnetic and Magneto-Mechanical Properties of Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloys». 2007.
- [21] M. Ewerlin *et al.*, «Exploration of magnetic fluctuations in PdFe films», *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 25, p. 266001, 2013.