

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA SOBRE
LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN
NANOESTRUCTURAS CON ORDEN
HEXAGONAL: ANTIDOTS Y NANODOMOS.**

Juan Luis Palma Solorza

Dr. Juliano Casagrande Denardin

Tesis para optar al grado de Doctor
en Ciencia con Mención en Física

SANTIAGO, CHILE.
26 de Septiembre, 2012.

Influencia de la geometría sobre las propiedades magnéticas en nanoestructuras con orden hexagonal: Antidots y Nanodomos.

Juan Luis Palma Solorza

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Juliano C. Denardin, del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora

Dr. Juliano C. Denardin
Dr. Juan Escrig
Dr. Singh Dinesh
Dr. Rafael Pujada
Dr. Samuel Hevia
Dr. Roberto Lavín

.....
Director Departamento de Física

Dedicado a Estrella, Roxana, Aurora y Juan.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi familia. A mi hermana Roxana, a mis padres Aurora y Juan. Hoy soy todo lo que ustedes forjaron, hoy puedo decir que viví con libertad de hacer lo que me gusta gracias a ustedes. No fue un camino fácil y agradezco por las veces que me afirmaron cuando tropecé. No tengo palabras para describir cuanto los quiero, no se como expresar tanta gratitud.

A mi segunda madre la señora Rebeca Reyes, a mi tía Angélica y mi primo hermano Paulo, aportaron ese pequeño grano de arena que hacen que las cosas resulten bien.

A mis compañeros de labores que son personas muy buenas, que tienen el sentido de la amistad muy alto, son responsables, inteligentes, esforzados y tenaces entre otras tantas virtudes. Me da gusto decir que reflejo un poquito de cada uno de ustedes. Sus nombres los identifican, sus sobrenombres los describen (a algunos); Juan Francisco Fuentealba (Mula), Sebastián Michea (Guatón), Victor Romero (Perra), Vicente Salinas (Negro), Daniela Briceño (Cambolli), Alejandro Pereira (Chico), Antonella Rescaglio (Rusio), Franco Tapia (Frasco), Francisco Santibañez (Oso), Victor Duarte (Vistor), Romina Muñoz (Romi), Alejandro Riveros (Sali), en ellos encontré valores, apoyo y momentos muy, pero muy (en serio muy) divertidos.

A mis compañeros de laboratorio; Cecilia, Joel, Esteban, Pascal, Roberto, Julio César y a mis compañeros de grupo; Diego, Cristopher, Álvaro, Rosita, Daniela. A Sebastián Allende (consejero oficial del Dpto. de Física), Carlos López, Juan Escrig, Pedro Landeros, Guillermo Romero, por su buena acogida a este tercer piso en mis comienzos.

Quiero volver a mi familia y agradecer a mis primos, los hermanitos Díaz, en especial a Jaime por el interés prestado ante mis estudios.

A mis amigos de toda una vida, que a esta altura ya son mis hermanos (algunos mayores otros menores, otros mayores que se comportan como menores), a Alejandro, Andrés (Marmota), Dennis, Pili, David, Jorge, Daniel, Cata, David. Gracias por su apoyo, como dice *le marmota: uds. son la familia que uno elige*.

Dedico este trabajo a mi segunda familia, en ellos encontré una fuente de apoyo adicional y aprecio todo el cariño que me han demostrado y que de alguna manera he tratado todo este tiempo de retribuir. Muchas gracias Jaime, Mari, Andrea, Bianca y Ale.

Mi penúltimo párrafo te lo quiero dedicar solo a ti Estrella. Fuiste mi pilar fundamental en este proceso, en el cual te preocupaste más de lo que te correspondía. Hiciste que todo esto fuese mucho más fácil y más lindo. Gracias por elegir recorrer este camino a mi lado, te amo.

Finalmente gracias a todos ustedes¹. Muchos me escucharon en interminables comentarios los cuales son fascinantes para mi, pero se que para muchos no lo fue. Se que entienden ahora que existe una avalancha tecnológica que se nos viene encima y se que muchos entienden que el magnetismo tiene aplicaciones que van más allá de una brújula y de pegar lindas figuritas en el refrigerador. De todas formas, agradezco la atención que me prestaron estos años, y espero me la sigan prestando, porque ya me acostumbré.

Juan Luis

¹Espero me disculpen si es que no recordé a alguno, pero si lo olvidé es debido a la presión que se ejerce en este sistema en este Δt . (Mientras apunto a mi cabeza)

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Juliano Denardin por el apoyo académico brindado desde que ingresé a este grupo de investigación el año 2006. Con Juliano desarrollé la mayoría de mis competencias experimentales y agradezco el interés y compromiso que tuvo conmigo.

Al Dr. Juan Escrig Murúa quien dedicó gran parte de su tiempo a mi desarrollo doctoral, hoy retribuiré ese esfuerzo ahora como postdoc bajo su supervisión.

A la Dr. Dora Altbir por sus gestiones para mi desarrollo científico. A Ella le agradezco su apoyo y la dedicación prestada mi camino desde el día que me invitó a trabajar a este grupo de investigación en mi pregrado.

Al Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles de la Universidade Federal de Santa María (UFSM) por disponer de su laboratorio para mi formación. Al ahora Dr. Matheus Gamino Gomes, quién aportó parte de su tiempo laboral y libre a hacer de mi estadía un momento productivo y agradable.

I would like to acknowledge Dr. Leonard Spinu from University of New Orleans (UNO), for his kind hospitality and fruitful collaboration.

I would like to thank Dr. Singh Dinesh for his scientific discussion and friendly support during my thesis work.

Agradezco la colaboración del Dr. Roberto Lavín con quién me formé y colaboré en mi doctorado.

Agradezco al Dr. Rafael Pujada de Universidad de Chile por su buena disposición al formar parte de mi comisión evaluadora, y por sus nutridas discusiones del proceso

de sputtering.

Al Dr. Samuel Hevia por su disponibilidad a revisar mi trabajo de tesis. Sus críticas constructivas y sus análisis me alentaron mucho para mi presentación final.

A la Directora del Departamento de Física, Dr. Yolanda Vargas. Ella me conoce desde el primer día de toda mi carrera científica, donde me formó y apoyo durante todo este tiempo.

Al Dr. Roberto Rodriguez por su colaboración y sus útiles comentarios.

Agradezco a la estudiante de pre-grado Cecilia Gallardo con quién realicé la gran mayoría de mis experimentos.

A los profesores del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile. Ellos tuvieron la paciencia, las ganas y el compromiso incondicional de formarnos como científicos.

Agradezco el apoyo de mis compañeros en quienes encontré grandes personas.

A la Universidad de Santiago de Chile por sus becas durante mis estudios.

Agradezco al departamento de Formación de Capital Humano y Avanzado de CONICYT por otorgarme una beca para estudios de postgrado en Chile.

Al Grupo Milenio de Magnetismo Básico y Aplicado por todo su soporte durante mi formación.

Finalmente quiero agradecer al Proyecto Basal para Centros de Excelencia junto al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología CEDENNA por su soporte durante estos últimos años.

Resumen

Esta tesis centró el interés en la síntesis de sistemas magnéticos en la escala nanométrica. En particular se diseñaron nanopartículas compuestas de un material magnético para investigar sus propiedades como función de sus parámetros geométricos. Los sistemas investigados fueron sintetizados con un diseño ascendente (del inglés *Bottom-up*), es decir, a partir de átomos o moléculas hasta construir elementos individuales que conforman una nanoestructura, y como sustrato base se utilizó una membrana porosa de alúmina con geometría controlada a partir de un doble proceso de anodización. Además, mediante cálculos basados en la teoría micromagnética, se efectuaron simulaciones de los sistemas sintetizados en pro de conocer las configuraciones magnéticas.

En base a esto se pudieron estudiar sistemas de nanohilos magnéticos²³⁴ inmersos en una red hexagonal de alúmina porosa [22–24], los cuales presentan distintas propiedades magnéticas en función de su geometría y cristalinidad. Otro estudio fue referente a láminas delgadas, de un material magnético (Permalloy), con defectos porosos, circulares y controlados (usualmente estas películas reciben el nombre de antidots). En estos sistemas se investigaron las propiedades magnéticas en función de los parámetros geométricos y formación de dominios magnéticos⁵⁶ [25, 26]. Por otro lado, con una técnica conocida como réplica - anti-réplica fue posible obtener

²J. Escrig, R. Lavín, J. L. Palma, J. C. Denardin, D. Altbir, A. Cortés y H. Gómez. *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 7 , 075713, (2008).

³A. Cortés, G. Riveros, J. L. Palma, J. C. Denardin, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele y H. Gómez. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, No. 3, 1992-2000, (2009).

⁴R. Lavín, C. Gallardo, J. L. Palma, J. Escrig y J. C. Denardin. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2360-2362, (2012).

⁵J. L. Palma, C. Gallardo, L. Spinu, J. M. Vargas, L. S. Dorneles, J. Escrig y J. C. Denardin. (para ser sometido, 2012).

⁶R. L. Rodríguez-Suárez, J. L. Palma, S. Michea, J. Escrig, J. C. Denardin y C. Aliaga. *Journal of Applied Physics*, En Referato, (2012).

una estructura de nanovalles y nanodomos ordenados hexagonalmente, estructuras que sirvieron como molde para la obtención de nanopartículas tipo domo las cuales exhiben cambios notables en sus propiedades magnéticas en función de su geometría⁷ [27]. Con el propósito de controlar el mecanismo de la reversión de la magnetización en nanopartículas se realizó un estudio en anillos asimétricos⁸, en base a simulaciones micromagnéticas, los cuales son interesantes debido a la reproducibilidad de sus propiedades magnéticas [28]. En el trabajo específico que se presentará se abordan los siguientes temas:

Estructura de esta tesis

- *Magnetismo Básico y Micromagnetismo*
 En este capítulo se introducen los conceptos teóricos básicos del micromagnetismo. Además se presentan las principales propiedades de los materiales clasificados como magnéticos así como los conceptos básicos de las energías que involucran el fenómeno en cuestión. Finalmente se presenta la teoría micromagnética de forma breve con las ecuaciones dinámicas, en pro de introducir los conceptos básicos necesarios para comprender los cálculos numéricos de las estructuras en estudio.
- *Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)*
 Para la obtención de los sistemas en estudio se utilizarán membranas porosas de aluminio anodizado como substrato base. En este capítulo se describe el proceso de obtención y la manipulación de las propiedades geométricas de esta membrana, las cuales se reflejarán en la geometría del arreglo de las nanoestructuras así como en los elementos individuales que las componen. El enfoque de este capítulo apunta hacia la descripción del método de obtención de esta membrana y no a la química, físico-química o procesos cinéticos que éste involucra.
- *Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados*
 Se investigaron las propiedades magnéticas de arreglos hexagonales de antidots de permalloy preparados sobre la cara superior de PPAA. Estos sistemas fueron estudiados por medio de magnetometría y simulaciones micromagnéticas.

⁷J. L. Palma, C. Gallardo, J. Escrig, J. C. Denardin. (para ser sometido, 2012).

⁸J. L. Palma, C. Morales-Concha, B. Leighton, D. Altbir y J. Escrig. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 637-641, (2012).

Las simulaciones micromagnéticas se realizaron utilizando una técnica en la cual se puede simular un sistema de antidots a partir de una imagen real (de microscopía de barrido de electrones, *SEM debido a sus siglas en inglés*) y así incluir los defectos generados en el ordenamiento de la red, la forma no circular de algunos elementos y las rugosidades impuestas por los bordes. El único parámetro que se varió en estos sistemas fue el diámetro de los antidots, donde se observaron configuraciones de la magnetización casi-estables que describen un laberinto cuando el campo se aplica perpendicular a la película, y propagación de vórtices cuando el campo se aplica en la dirección de la película.

- *Resonancia Ferromagnética en Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados*

Utilizando la técnica de resonancia ferromagnética se investigaron las propiedades magnéticas de películas de antidots de permalloy. Se observó que se puede controlar la dependencia angular del campo de FMR (del inglés *Ferromagnetic Resonance*) al controlar la geometría de los arreglos de antidots, más exactamente, al controlar el diámetro de los antidots. La dependencia angular del campo FMR no se muestra la simetría esperada (conocida como simetría *six-fold*). Mediante la realización de simulaciones micromagnéticas se encontró como afectan las imperfecciones de la red al cambio en la simetría esperada.

- *Arreglos Hexagonales de Nanodomas*

En este capítulo se muestra una investigación acerca de sistemas nanoestructurados compuestos por elementos simples con forma de domo. Las muestras se caracterizaron morfológicamente utilizando microscopía SEM, de fuerza atómica AFM y de fuerza magnética MFM. Las propiedades magnéticas se estudiaron a temperatura ambiente utilizando magnetometría de gradiente alternado de fuerza AGFM. Además se realizaron simulaciones micromagnéticas de un elemento aislado en busca de conocer los modos de reversión que poseen estos sistemas. Las simulaciones muestran que existen diferentes tipos de reversión para estos sistemas los cuales dependen de la geometría y de la dirección del campo magnético aplicado. Uno de estos tipos de reversión corresponde a un estado de vórtice, el cual tiene una estructura con un núcleo estable durante la reversión. Fue posible encontrar los parámetros geométricos para poder controlar las propiedades magnéticas de este tipo de nanoestructuras.

Mention magnetism and an image arises of musty physics labs peopled
by old codgers with iron filings under their fingernails.
John Simonds, Magnetolectronics today and tomorrow,
*Physics Today, April 1995*⁹

⁹Me gusta esta frase, me imagino un poco como fue trabajar con materiales magnéticos en un comienzo [39].

Índice general

Resumen	x
1. Introducción	1
2. Magnetismo Básico y Micromagnetismo	5
2.1. Conceptos Básicos del Magnetismo	6
2.2. Magnetización de un material	7
2.2.1. Tipos de Materiales Magnéticos	8
2.3. Dominios Ferromagnéticos	11
2.4. Reversión Magnética y Ciclo de Histéresis Magnética	14
2.5. Aproximación al Continuo: Micromagnetismo	19
2.6. Energías y Anisotropías Magnéticas	19
2.6.1. Energía de Intercambio	20
2.6.2. Energía Magnetostática	23
2.6.3. Energía de Zeeman	28
2.6.4. Energía Magnetoelástica	29
2.6.5. Energía de Anisotropía	29
2.6.6. Energía Magnética	33
2.6.7. Micromagnetismo Numérico y OOMMF	34
3. Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)	38
3.1. Anodización de aluminio	38
3.2. Parámetros de la Síntesis de las PPAA	40
3.3. Proceso de Síntesis de las PPAA	43
3.3.1. Preparación de las láminas de aluminio	44
3.3.2. Anodización de Aluminio	46
3.4. Resultados y Análisis	51
3.4.1. Sobre Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)	51
3.4.2. Velocidad de crecimiento de las PPAA	55

3.4.3. Ensanchamiento de Poros	58
3.4.4. Anodización con Voltajes Altos	60
3.5. Conclusiones	62
4. Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados	63
4.1. Introducción	64
4.2. Descripción geométrica, Síntesis y Técnicas de Caracterización del Sistema de Antidots	65
4.2.1. Simulación Micromagnética	67
4.3. Resultados y Análisis	70
4.4. Conclusiones	78
5. Resonancia Ferromagnética en Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados	79
5.1. Introducción	80
5.1.1. Resonancia Ferromagnética	81
5.2. Síntesis y Técnicas de Caracterización	84
5.3. Simulación Micromagnética	85
5.4. Resultados y Discusión	86
5.5. Conclusiones	94
6. Arreglos Hexagonales de Nanodornos	95
6.1. Introducción	96
6.2. Síntesis del Sistema de Nanodornos	97
6.3. Descripción Geométrica del Sistema de Nanodornos	101
6.4. Caracterización Magnética	103
6.5. Simulación Micromagnética	107
6.6. Conclusiones	113
7. Conclusiones Generales	114

Índice de figuras

2.1. Comportamiento magnético de los materiales	8
2.2. Principales tipos de dominios magnéticos	12
2.3. Paredes de dominio del tipo Bloch y Néel	13
2.4. Ciclo de histéresis	15
2.5. Energía de una partícula biestable	17
2.6. Régimen bloqueado y superparamagnético	18
2.7. Elipsoide magnetizado	25
2.8. Campo desmagnetizante	28
2.9. Histéresis y anisotropía	30
2.10. Constante de anisotropía de forma para un esferoide de Co.	33
3.1. Montaje del electropulido	45
3.2. Geometrías del proceso de anodización	46
3.3. Montaje para la anodización	47
3.4. Modificaciones de las membranas de alúmina	51
3.5. Curva de corriente en el proceso de anodización	52
3.6. PPAA	53
3.7. Histogramas de anodizaciones típicas	54
3.8. Defecto por calentamiento local	55
3.9. Anodización del sistema $Si/SiO_x/Ti/Al$	57
3.10. Ensanchamiento de poros	59
3.11. Curva de corriente de una anodización dura	60
3.12. PPAA de una anodización dura	61
4.1. Esquema de la construcción de antidots	66
4.2. Micrografías de sistemas de antidots	67
4.3. Procesamiento de imágenes	69

4.4.	Esquema de la dirección de campo magnético aplicado en películas de antidots	70
4.5.	Ciclos de histéresis de los arreglos de antidots	71
4.6.	Ciclos de histéresis de las simulaciones de arreglos de antidots	72
4.7.	Capturas de pantalla de la reversión magnética fuera del plano	74
4.8.	Campo coercitivo y magnetización remanente en función del diámetro del antidot	76
4.9.	Capturas de pantalla de la reversión magnética en el plano	77
5.1.	Esquema del montaje para FMR	82
5.2.	Señal de FMR	83
5.3.	Micrografías de sistemas de antidots	85
5.4.	Ciclos de histéresis de las películas de antidots utilizadas para análisis FMR	86
5.5.	Espectros de resonancia ferromagnética	87
5.6.	Dependencia angular de los campos de resonancia (H_R)	88
5.7.	Simulación micromagnética para el campo desmagnetizante producido por una muestra ideal de antidots	90
5.8.	Simulación micromagnética para el campo desmagnetizante producido por una muestra real de antidots	92
6.1.	Síntesis de nanoestructuras de domos	98
6.2.	Micrografías de anti-rélicas metálicas	99
6.3.	Finalización del proceso de nanomoldeo	99
6.4.	Arreglos de nanodomos	100
6.5.	Geometría de un nanodomo	101
6.6.	Ciclos de histéresis para arreglos de nanodomos	103
6.7.	Comportamiento de la coercitividad y remanencia en nanodomos de permalloy y cobalto	105
6.8.	Micrografías AFM y MFM de arreglos de nanodomos	106
6.9.	Curvas de histéresis simuladas para domos de permalloy	108
6.10.	Campo coercitivo y magnetización remanente en función de δF para los cálculos numéricos	109
6.11.	Configuración de la magnetización en el plano basal para un nanodomo de permalloy.	110
6.12.	Configuración de la magnetización fuera del plano basal para un nanodomo de permalloy.	112

Capítulo 1

Introducción

La Nanotecnología se ha convertido en uno de los campos más vanguardistas en el área de la Física, Química, Ingeniería y Biología. Ésta resulta ser promisoría en cuanto a los avances que se reflejan en los logros tecnológicos y que repercutirán en un amplio campo de aplicaciones. La Nanotecnología se basa en reconocer que los sistemas con tamaños inferiores a cien nanómetros confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. Esto se debe a que los tamaños de estas partículas son menores que las longitudes características asociadas a un fenómeno en particular y así, los arreglos compuestos por estas partículas presentan nueva Física y Química lo que conlleva a un nuevo comportamiento que depende del tamaño.

Aunque la nanotecnología parece ser un ámbito relativamente nuevo dentro de la ciencia, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es, estas estructuras han existido en la tierra desde el mismo origen de la vida. Por ejemplo, existen varios tipos de partículas magnéticas a escala

nanométrica (*magnetita, ferrita, maghemita, greigita, fierro, níquel, etc.*) que corresponden a materiales inorgánicos, pero que se encuentran presentes en una gran variedad de sistemas biológicos y por ello, la importancia de los materiales que pueden ser utilizados en *bio-aplicaciones*. Dentro de las estructuras biogénicas que contienen nanopartículas magnéticas se pueden distinguir bacterias (*magnetotatic* [2]), algas (*magnetotatic algae*), protozoos, insectos [3], peces [4], anfibios, reptiles, aves y mamíferos entre otros [5]. No queda claro en que momento los humanos comenzaron a aprovechar las ventajas de los materiales en dimensiones nanométricas. Se sabe que en el siglo *IV (a. C.)* los romanos coloreaban vidrios con metales nanométricos. Como ejemplo se puede citar un utensilio famoso llamado *La Copa de Licurgo*. Otro acontecimiento importante ocurrió en el siglo *XVIII-XIX* con el desarrollo de la fotografía, técnica que necesita de la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz para su realización. Resulta interesante que *James Clerk Maxwell*, cuya mayor contribución fue la teoría electromagnética, produjera la primera fotografía a color en 1861. Muchos nombres han contribuido al ámbito de la nanotecnología tales como *Michael Faraday*, que en 1875 trató de explicar como nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas, cosa que logró *Gustav Mie* más adelante (en 1908), o *Richard Feynman*, quién concibió la formación de líneas de relieve de unos pocos átomos de ancho con haces de electrones, produciendo así la litografía de haz electrónico que es utilizada en nuestros tiempos para fabricar chips de silicio. Ya en los alrededores de 1950 - 60 se producían fluidos compuestos por nanopartículas magnéticas, denominados *ferrofluidos* y además la empresa IBM ya estaba generando dispositivos de grabación magnética. De aquí en adelante se ha prestado un gran interés al ámbito del nanomagnetismo.

El campo del nanomagnetismo es relativamente joven en el ámbito de la nanotecnología como ciencia, y más aún en el estudio del fenómeno magnético, fenómeno que ha suscitado un gran interés por más de 3000 años [1]. A pesar de ser una ciencia joven, el nanomagnetismo ha invadido (en el buen término de la palabra) una gran variedad de aspectos de la vida humana, a través de su contribución fundamental.

Es cada vez más común encontrar resultados tangibles de esta parte de la ciencia en tecnología, procesos industriales, diagnóstico médico, comunicación, electrónica avanzada, en investigación e incluso en ocio. Los estudios en nanopartículas, en películas magnéticas delgadas y otros dispositivos han conducido a mejoras y avances de tal manera que se logró aumentar la cantidad de datos almacenados. De esta forma, en cinco décadas la cantidad de datos que pueden ser codificados en un área a aumentado cincuenta millones de veces. Un reconocimiento a los avances en este ámbito de la ciencia lo representa el Premio Nobel en Física otorgado el año 2007 a Albert Fert y Peter Grünberg.

En nuestra época las nanopartículas constituyen un foco de interés para la ciencia ya que, debido a sus nuevas propiedades físicas, se pueden utilizar para mejoras en procesos de catálisis [6], en biomedicina [7], en resonancia magnética [8], en almacenamiento de información [9], en aplicaciones medioambientales [10], en nanofluidos [11] y en filtros ópticos [12], entre otras. Para el caso del diagnóstico y tratamiento médico las nanopartículas magnéticas se utilizan para un tratamiento experimental del cáncer llamado *hipertermia*. Éste consiste básicamente en acumular nanopartículas magnéticas en una región afectada por células cancerígenas y aplicar un campo magnético alternado el cual agitaría las partículas produciendo un calentamiento local, para así destruir los tejidos cancerosos. Además se realizan experimentos en células y tejidos cancerosos que están libres para encapsularlos con nanopartículas magnéticas y extraerlos [13, 14]. Las nanopartículas magnéticas también se pueden utilizar para detectar algunos tipos de bacterias. Para esto, las nanopartículas magnéticas se mezclan con carbohidratos, y se han hecho experimentos de detección de bacterias como la *Escherichia Coli* y la *Streptococcus Suis* [15]. Existe un nuevo ensayo inmune para diagnóstico conocido como *magnetic immunoassay (MIA)*, que consiste en marcar con una gota, que contiene nanopartículas magnéticas, un enlace de un anticuerpo con su antígeno (solo uno de los dos se marca). Entonces, por técnicas de magnetometría, se puede saber la cantidad de uno de los elemen-

tos (virus, toxina, bacteria, etc.) en proporción a la concentración de nanopartículas [16]. Debido a que las nanopartículas tienen una razón área-volumen muy alta son un buen candidato para el tratamiento de aguas contaminadas [17]. Aquí se utilizan nanopartículas para aumentar el área efectiva del catalizador para remover metales pesados del agua. Así mismo, al aumentar el efecto del catalizador, estas nanopartículas también se utilizan para hacer más efectivo los procesos químicos [18]. Las nanopartículas son utilizadas para mejorar el contraste de las imágenes biomédicas, en donde se ha utilizado específicamente nanopartículas de *CoPt* para la detección de células [19]. En los últimos años las nanopartículas magnéticas han tenido gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos de grabación magnética [20, 21]. La historia de las memorias magnéticas de acceso aleatorio comienza en el año 1956 cuando la IBM lanzó el IBM RAMAC 350. Este dispositivo contaba con una capacidad de almacenamiento de $\sim 4 Mb$, y para lograrlo contaba con 50 discos de 24 pulgadas de diámetro. Esto hacía que el equipo tuviese 250 kg de peso, y además su valor rodeaba los ciento sesenta mil dólares. En 1980 IBM lanzó el primer dispositivo con más de un Giga bite ($\sim 2,52 Gb$). En 1996 IBM introduce cabezas lectoras al mercado que utilizan el efecto de la magneto resistencia gigante (GMR). Ya el 2011 aparece el primer *hard drive* de 4 Tb, y hoy en día los dispositivos poseen una capacidad de almacenamiento de $\sim 70 Gb/in^2$ en productos y $\sim 110 Gb/in^2$ en demostraciones de laboratorio. En este tipo de sistema se espera lograr densidades de grabación de $1 Tb/in^2$. A pesar del gran avance en el campo del nanomagnetismo, es necesario buscar un mayor control sobre las estructuras, homogeneidad y compatibilidad biológica entre otras, además de superar los obstáculos que imponen los problemas de superficie y en el caso de la reducción de tamaños; el límite superparamagnético.

Capítulo 2

Magnetismo Básico y Micromagnetismo

***Resumen:** En este capítulo se introducen los conceptos teóricos básicos del micromagnetismo, desde el concepto de magnetización hasta como la existencia de dominios y paredes de dominio radica en un gran número de interacciones presentes en un material. Además se presentan las principales propiedades de los materiales clasificados como magnéticos, así como los conceptos básicos de las energías que involucran el fenómeno en cuestión. Finalmente se presenta brevemente la teoría micromagnética con las ecuaciones dinámicas, en pro de introducir los conceptos básicos necesarios para comprender los cálculos numéricos de las estructuras en estudio.*

2.1. Conceptos Básicos del Magnetismo

Las unidades básicas, o el objeto fundamental, en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales son los *momentos magnéticos*. En un átomo esta cantidad vectorial tiene dos contribuciones; la primera viene del momento angular orbital, más aún, del movimiento de una partícula cargada como el electrón orbitando un núcleo atómico y produciendo un campo magnético semejante al generado por una espira de corriente. La segunda contribución viene del momento angular intrínseco del espín. Cuando un átomo posee niveles energéticos incompletos se observa un momento magnético, el cual se puede pensar como un pequeño imán con su polo norte y sur. Se pueden clasificar los materiales en base al ordenamiento que adquieren entre sí estos momentos magnéticos. El valor del momento magnético determina la fuerza del magnetismo existente. La interacción entre los momentos magnéticos es responsable de las distintas propiedades magnéticas a nivel micro y macroscópico de los materiales. En este contexto, si existe un único momento magnético éste puede apuntar en cualquier dirección, pero al ubicar un segundo momento magnético se rompe esta simetría espacial y la orientación de ambos momentos está condicionada a la orientación del otro. Cuando existe un gran número de estos elementos pueden ordenarse formando grandes regiones en las cuales todos apuntan en una misma dirección, estas regiones se conocen como *dominios magnéticos*. Las regiones entre estos dominios magnéticos se conocen como *paredes de dominio* las cuales están en la escala nanométrica, y esto hace interesante el estudio de estructuras con ese orden de escala ya que presenta estados magnéticos estables y de potencial aplicabilidad al no poder acomodar una pared de dominio. La competencia entre las distintas energías y anisotropías magnéticas determina la orientación entre los momentos magnéticos en estas regiones. Además, se pueden clasificar los distintos materiales por sus propiedades magnéticas.

2.2. Magnetización de un material

La respuesta de un material ante la presencia de un campo magnético aplicado se ve afectada por muchos factores, sin embargo los tres parámetros más importantes que describen el comportamiento de un material magnético son la magnetización, la susceptibilidad y la permeabilidad. Además existe un cuarto factor en el caso de los materiales que presentan magnetización espontánea, la temperatura de Curie y la de Néel. Se conoce experimentalmente que cualquier material que se encuentre inmerso en un campo magnético, \mathbf{H} , adquiere un momento magnético. El momento dipolar por unidad de volumen se define como la magnetización ($\mathbf{M} = \sum_i \frac{\mu_i}{V}$), y tiene unidades de Ampère por metro en el sistema de unidades SI (Am^{-1}).

La relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado se conoce como susceptibilidad magnética, la cual representa la respuesta de la magnetización con respecto al campo externo aplicado. Ésta se define como el módulo de la magnetización dividido por el módulo del campo aplicado y es una cantidad adimensional (ecuación 2.1). Por otro lado, es necesario considerar la cantidad de flujo magnético o líneas de campo que el material deja que atraviesen por él. A esta cantidad se le conoce como permeabilidad y está definida como el módulo de la magnetización dividido por el módulo de la inducción magnética, también conocida como densidad de flujo magnético o simplemente el campo \mathbf{B} (ecuación 2.2, 2.3), y la unidad en el Sistema Internacional de Medida se mide en Tesla (T).

$$\chi \mathbf{H} = \mathbf{M}, \quad (2.1)$$

$$\mu \mathbf{B} = \mathbf{M}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.3)$$

Dentro de las principales clases de materiales se distinguen los diamagnéticos, los

2.2 Magnetización de un material

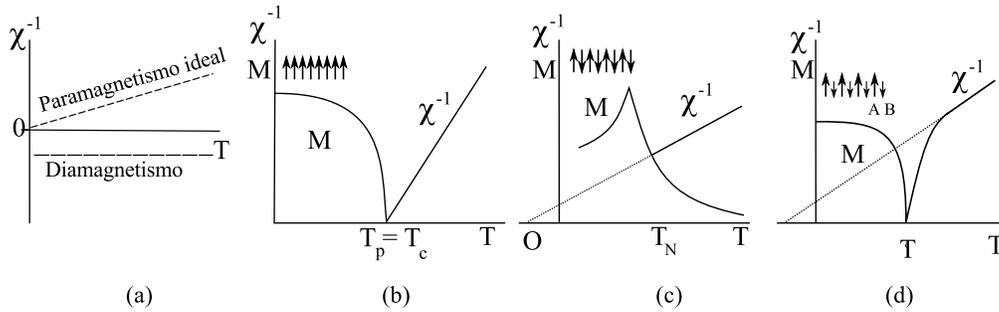


Figura 2.1: Esquemas del comportamiento de las propiedades magnéticas para los principales tipos de materiales magnéticos en función de la temperatura. (a) Paramagnetismo ideal de la *ley de Curie* y diamagnetismo, comportamiento de la magnetización y la susceptibilidad para un material (b) ferromagnético, (c) antiferromagnético y (d) un ferrimagnético [30].

paramagnéticos, los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos y los ferrimagnéticos. Estos pueden ser caracterizados a través de la dependencia de la magnetización y el inverso de la susceptibilidad con la temperatura, lo cual se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.

2.2.1. Tipos de Materiales Magnéticos

La competencia entre las energías que se presentan en los materiales magnéticos causan que los momentos magnéticos dentro del material se ordenen de distinta forma, de esta manera el material presenta un comportamiento distinto en función de la temperatura o ante la respuesta de un campo aplicado.

Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos están constituidos por átomos con momentos magnéticos permanentes (también conocidos como dipolos magnéticos), incluso en

ausencia de campo. El origen de estos momentos magnéticos radica en los espines de los electrones que se encuentran desapareados en los orbitales, y en ausencia de un campo magnético aplicado estos momentos magnéticos están orientados en direcciones aleatorias sin ninguna preferencia de orientación. Por el contrario, al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos tienden a alinearse en la dirección del campo con una débil respuesta en la magnetización del material en función del campo aplicado. La magnetización tiene un comportamiento lineal con el campo aplicado, así como el inverso de la susceptibilidad con la temperatura, y el valor de la susceptibilidad es del orden de $10^{-3} - 10^{-5}$ en la mayoría de los materiales paramagnéticos e incluso puede llegar a ser muy alta (10^{-1}) en algunos materiales paramagnéticos sintéticos como ferro-fluidos [29]. La *ley de Curie* ($\chi = \frac{C}{T}$) enuncia un comportamiento lineal entre el inverso de la susceptibilidad y la temperatura. La constante de proporcionalidad C es la constante de Curie.

Diamagnetismo

El diamagnetismo fue observado por Faraday en 1845 cuando observó que un trozo de bismuto repelía ambos polos de un imán. El origen de esta propiedad radica en el apareamiento completo de electrones en las órbitas atómicas, es decir, si en un átomo todos los electrones están apareados entonces el material es diamagnético y no existe un momento magnético neto por átomo. Sin embargo, al aplicar un campo magnético se induce un pequeño momento magnético el cual está relacionado con un momento orbital generado por la acción del campo y no con los espines. Este momento magnético es opuesto al campo aplicado, por lo que una sustancia diamagnética repele al campo aplicado. Se puede reconocer una sustancia diamagnética cuando se observa que es menos permeable, ante las líneas de fuerza magnética, que el vacío. Debido a que los materiales siempre tienen en un orbital espines apareados, entonces todos los materiales muestran algún grado de diamagnetismo, es decir, una susceptibilidad débil y negativa. Sin embargo, este fenómeno es débil comparado con

el efecto ferromagnético o el efecto paramagnético.

Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos se disponen en una misma dirección y sentido, debido a la interacción fuerte entre los espines. En comparación con los tipos de materiales antes nombrados, los momentos magnéticos en este tipo de materiales son muy grandes debido a que los átomos en los materiales ferromagnéticos tienen sus órbitas parcialmente llenas, o vacías, con varios electrones desapareados lo cual genera un momento magnético fuerte. Estos materiales presentan un alto grado de magnetización incluso sin un campo magnético aplicado, lo que genera que el material (como un todo) se comporte como una barra magnética. La magnetización espontánea en estos materiales tiene dependencia con la temperatura de tal manera que hasta cierta temperatura, conocida como la *temperatura de Curie*, el material se comporta como un ferromagneto y sobre esa temperatura el material se comporta como un material paramagnético debido a que la energía térmica vibracional sobrepasa a las energías de interacción magnética y los momentos magnéticos se desordenan, encontrando así un comportamiento lineal del inverso de la susceptibilidad con la temperatura sobre este límite; tal como en el caso del paramagnetismo. La susceptibilidad ($\chi = \frac{C}{T-T_c}$) en un material ferromagnético tiene una singularidad en $T = T_C$. La figura 2.1 (b) ilustra el comportamiento de la magnetización y de la susceptibilidad para este tipo de material.

Antiferromagnetismo

El hecho de que la constante de intercambio (ecuación 2.10) sea negativa depende de la topología de la red [30]. Las estructuras que presentan más de una red o subredes se conocen como *antiferromagnetos* y *ferrimagnetos*. En un mate-

rial antiferromagnético existen dos subredes ferromagnéticas intercaladas entre sí y con magnitud igual de sus momentos magnéticos pero con sentidos opuestos. Existe una singularidad para la susceptibilidad ($\chi = \frac{C}{T-\theta_p}$) similar a la del punto de Curie. La magnetización para estos materiales desaparece sobre un valor de temperatura conocido como la temperatura de *Néel*. En este punto se puede observar un pico en la curva de susceptibilidad el cual determina la transición de orden de un antiferromagneto (figura 2.1). Los materiales que comúnmente son antiferromagnéticos son las transiciones metal-óxido y los fluoruros, como por ejemplo C_r , M_n [31].

Ferrimagnetismo

Un ferrimagneto se puede ver como un antiferromagneto pero con distinta intensidad de los momentos magnéticos en cada subred. Variados óxidos que poseen un momento magnético son ferrimagnéticos y el material más famoso de este grupo es la magnetita (Fe_3O_4), la cual tiene estructura de espinela [31].

2.3. Dominios Ferromagnéticos

Los dominios ferromagnéticos son regiones donde los momentos magnéticos apuntan aproximadamente en una misma dirección, es decir, son regiones ferromagnéticas dentro del material. Este concepto fue introducido por *Weiss* en el año 1906 [34]. La presencia de estas regiones apuntando en distintas direcciones conlleva a que disminuya el momento magnético total de la muestra e incluso que la magnetización total se aproxime a cero. La razón de que se formen estos dominios radica en el balance de las contribuciones energéticas, si aumenta el número de dominios la energía dipolar disminuye, sin embargo esto no puede suceder indefinidamente ya que la presencia de las interfaces entre dominios (llamadas paredes de dominio) incrementan la energía

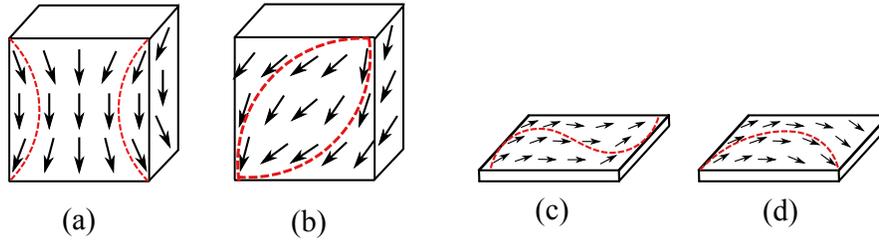


Figura 2.2: Esquemas del comportamiento de los momentos magnéticos en un dominio para los estados (a) flor (*flower*), (b) hoja (*leaf*), (c) estado S y (d) estado C [30].

de intercambio. Además la energía magnetostática se puede reducir mediante la formación de dominios cerrados en donde la magnetización se aproxima al contorno de la muestra. Esto es una consecuencia del principio de *evasión de polos*, el cual enuncia que la reducción de polos magnéticos aislados reduce la energía magnetostática [32]. Básicamente la aproximación micromagnética puede predecir la configuración de un sistema de momentos magnéticos, y la existencia de estas regiones con magnetización constante ayuda a reducir la complejidad de esta aproximación.

Paredes de Dominio

Si dentro de un material existen diferentes dominios magnéticos entonces necesariamente deben existir regiones donde esta magnetización cambia de sentido, esto es, la existencia de dominios genera una interfaz plana en donde los dominios magnéticos cambian su dirección. Estas interfaces se conocen como paredes de dominios. Las paredes de dominio pueden tener formas diferentes, sin embargo, hay dos tipos principales conocidas como las paredes del tipo Bloch y las paredes del tipo Néel. Se distinguen entre ellas debido a la forma en que los momentos magnéticos cambian de dirección. En el caso de las paredes de Néel, la reversión de los espines ocurre en el plano del dominio, para dos dominios contiguos. Para el caso de una pared del tipo Bloch la reversión de los espines ocurre con los espines saliendo del plano que

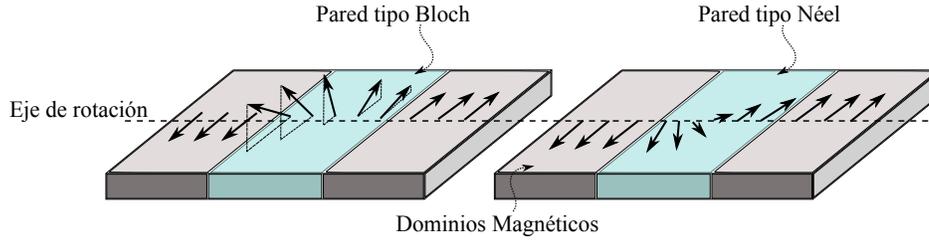


Figura 2.3: Paredes de dominio del tipo Bloch y Néel [31].

los contiene. Estos arreglos se ilustran en la figura 2.3 para una pared de 180° .

Las paredes de dominio dependen fuertemente de la interacción de intercambio y de la anisotropía. En la pared de dominio los espines tomarán valores de ángulos que están entre los valores de los ángulos relativos a los que se encuentran los momentos magnéticos en los dominios. Estos valores de ángulos pueden ser abruptos o suaves, dependiendo de la constante de rigidez (del inglés: constante de *stiffness*, ecuación (2.16)). Esta constante depende de la constante de intercambio, del valor del espín y el parámetro de red, y da cuenta de que tan rígida o suave es la transición del cambio de dirección de los espines entre dominios. Esto también determina el ancho de la pared de dominio según la relación:

$$\delta_0 = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (2.4)$$

Donde A es la constante de rigidez, y K_1 es la constante de anisotropía cristalina. Es decir, el ancho de la pared de dominio depende principalmente de una competencia entre la energía de anisotropía cristalina y la interacción de intercambio.

2.4. Reversión Magnética y Ciclo de Histéresis Magnética

En la formación de una curva de inducción normal de magnetización las paredes de dominio se mueven hasta que predomina una magnetización orientada en la dirección del campo aplicado. La curva de magnetización en función del campo magnético externo aplicado se realiza saturando el ferromagneto con un campo H_{max} y llevándolo a un estado inverso de magnetización con un campo $-H_{max}$, y de vuelta al punto inicial con un campo máximo. La curva cerrada que se genera con esta aplicación de campo se conoce como *curva de histéresis magnética* (figura 2.4). El campo máximo aplicado genera un valor para la magnetización M_s , conocida como la magnetización de saturación. En el primer cuadrante de la curva de histéresis se genera una función que no vuelve a un valor nulo de la magnetización cuando el campo aplicado se devuelve a cero. Este valor se conoce como la *magnetización remanente* o simplemente *remanencia*. Este valor tiene relación con el hecho de que la pared de dominio no puede revertir su movimiento completamente y volver a la posición original. Esto se debe a que el campo desmagnetizante que guía este movimiento no es tan fuerte como para sobrepasar la barrera de energía que aparece cuando una pared de dominio encuentra una imperfección del cristal, y esto es lo que produce la magnetización remanente.

El valor de campo magnético aplicado al ferromagneto que conlleva a que éste tenga una magnetización nula se conoce como *campo coercitivo*. El campo coercitivo H_c (o $-H_c$) es un valor que depende del campo aplicado, y rigurosamente, se le llama campo coercitivo solamente cuando la muestra fue saturada por el H_{max} aplicado. El valor del campo coercitivo se conoce también como la *dureza magnética* del material. Se pueden dividir los materiales como *magnéticamente suaves* (que tienen $H_c < 10^{-3} Am^{-1}$) y *magnéticamente duros* (que tienen $H_c > 10^{-4} Am^{-1}$)[30].

2.4 Reversión Magnética y Ciclo de Histéresis Magnética

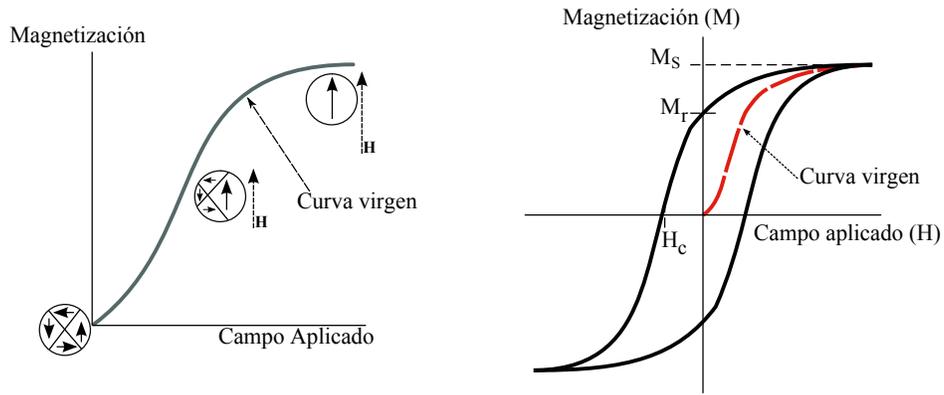


Figura 2.4: Esquema de un ciclo de histéresis magnético. M_s corresponde a la magnetización de saturación, M_r a la magnetización remanente y H_c al campo coercitivo.

Otro factor es la forma de la curva de histéresis, éste mide específicamente que tan cerca está la curva de ser una curva rectangular, y es dado por la razón entre la remanencia y la saturación como:

$$S = \frac{M_r}{M_s} (= m_r). \quad (2.5)$$

Esta cantidad también se utiliza para describir la magnetización normalizada. Otra medida de la forma de la curva de histéresis es la cuadratura de la coercitividad S^* (que también es una medida de que tan cuadrada es la curva de histéresis). Esta cantidad se relaciona con la pendiente de la magnetización en el punto $H = H_c$ y se define como:

$$\left(\frac{dM}{dH} \right)_{M=0} = \frac{M_r}{H_c(1 - S^*)}. \quad (2.6)$$

Estas propiedades, además de la dureza magnética, definen las distintas aplicaciones de los materiales.

Monodominios Magnéticos (*magnetismo de partículas pequeñas*)

Muchos sistemas magnéticos de interés, e incluso todos los sistemas estudiados en este trabajo de tesis, están formados por partículas en el rango nanoscópico y mesoscópico. El comportamiento magnético de este tipo de partículas está dominado por su tamaño. Por ejemplo, en nanopartículas pequeñas (con diámetros menores a 100 nm) tienden a ser monodominios, es decir, sólo albergan un dominio magnético en su estructura total. Entonces, una partícula monodominio es tal que en su estructura total existe y solo se puede contener un solo tipo de dominio magnético.

Límite Superparamagnético

Una partícula que posee una energía de anisotropía tiene dos mínimos de energía separados por una barrera energética la cual esta condicionada por el valor $E_k = KV$. La transición para pasar de un mínimo al otro se activa térmicamente y la partícula puede cambiar de un estado de magnetización a otro. La figura 2.5 muestra un esquema de una partícula que tiene dos estados de mínima energía igualmente estables. Que estos sean igualmente estables se debe a que no hay ningún campo aplicado en el sistema. Si se aplica un campo la curva de energía ya no es simétrica, como en el caso de la figura 2.5. Cuando la intensidad de campo aplicado aumenta la curva de energía se vuelve asimétrica con un solo mínimo de energía [30]. Para pasar de un estado a otro clásicamente, se necesita superar la barrera de energía impuesta por la anisotropía. La magnetización varía con el tiempo exponencialmente de la forma:

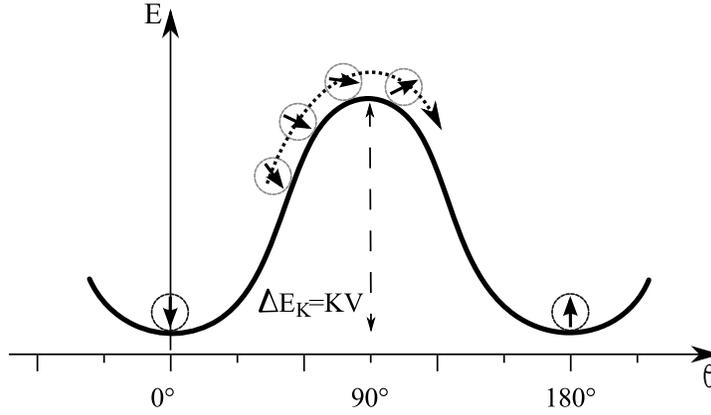


Figura 2.5: Esquema de estados de mínima energía para una partícula con anisotropía uniaxial.

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{K_B T}} = -\frac{M}{\tau}. \quad (2.7)$$

Donde τ es el tiempo de relajación, o el inverso de la frecuencia de corte. La constante τ_0 está usualmente entre los valores $10^{-12} - 10^{-9}$ s. El tiempo de relajación del sistema viene dado por la ley de Néel-Arrhenius como se describe en la ecuación (2.8):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{K_B T}}. \quad (2.8)$$

La frecuencia de la inversión en la magnetización viene dada por el inverso de este tiempo (τ). Finalmente, dependiendo de la relación entre el tiempo de relajación τ y el tiempo que demora la medición magnética t_{exp} se tienen dos regímenes:

- Para $\tau < t_{exp} \rightarrow$ régimen superparamagnético.

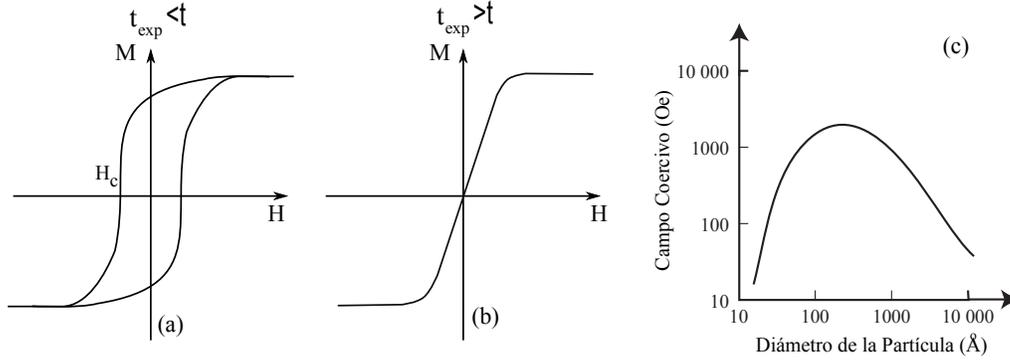


Figura 2.6: Esquema de ciclos de histéresis para (a) régimen bloqueado y (b) régimen superparamagnético. El campo coercitivo toma un valor máximo a medida que disminuye el tamaño de la partícula (c) [39].

- Para $\tau > t_{exp} \rightarrow$ régimen bloqueado (ferromagnético).

Los ciclos de histéresis para cada régimen se muestran en la figura 2.6 (a) - (b). La coercitividad aumenta a medida que disminuye el tamaño de la partícula [39], 2.6 (c). Esto ocurre solo hasta cierto punto, en el cual, la energía térmica es comparable a la energía de anisotropía. Los tamaños críticos se pueden obtener si se otorgan valores a las constantes de tiempo. Para un tiempo de medición de 100 s y utilizando la constante $\tau_0 = 10^{-9}$ s, se obtiene un volumen crítico el cual depende de la temperatura como $V_{cr} \approx \frac{25K_B T}{K}$. Por ejemplo, para que la información permanezca estable por 10 años, la relación entre las energías de anisotropía y térmica debe ser $KV > 40K_B T$. Los materiales que se usan para grabación actualmente tienen una constante de anisotropía cercana a $K \approx 2,2 \times 10^{-5} Jm^{-3}$. Esto indica que hay un tamaño mínimo de grano del orden de 8 nm [35]. Es importante redundar en que la disminución del tamaño de las partículas es necesario para aumentar la densidad de almacenamiento de información, y en este contexto, evadir el límite superparamagnético se vuelve indispensable.

2.5. Aproximación al Continuo: Micromagnetismo

Además del estudio experimental, que involucra la síntesis y medición de las propiedades magnéticas de nanoestructuras, este trabajo de tesis abarca una sección en base a simulaciones micromagnéticas. El estudio de simulaciones micromagnéticas entrega información acerca de los procesos de reversión que ocurren en cada elemento individual así como de la nanoestructura compuesta por estos. Para el análisis en base a simulaciones se utilizará una rama conocida como el micromagnetismo. En este contexto, no se toman en cuenta los detalles microscópicos de las estructuras atómicas y se considera al material (desde un punto de vista macroscópico) como un continuo [32][36]. En esta aproximación el volumen de la muestra magnetizada se divide en un conjunto de volúmenes infinitesimales dV . Cada elemento de volumen contiene una cantidad enorme de momentos magnéticos, otorgados por la magnetización de cada átomo dentro de la red. Sin embargo, el elemento de volumen es lo suficientemente pequeño para que la magnetización varíe muy lentamente dentro de él. La magnetización del elemento dV se aproxima a una magnetización constante, y en este punto, el volumen pasa a estar compuesto por elementos de volumen con magnetización constante. De esta manera se define la magnetización $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ del elemento de volumen en una posición \mathbf{r} y el momento magnético de éste como $\mathbf{M}(\mathbf{r})dV$.

2.6. Energías y Anisotropías Magnéticas

Las energías magnéticas involucradas en los sistemas en estudio otorgan las propiedades magnéticas a los sistemas en cuestión. La energía libre de Gibbs de un ferromagneto viene dada por la siguiente expresión:

$$\phi = \int_V (U - TS - \sigma \cdot \epsilon - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) dV. \quad (2.9)$$

Donde U es la energía interna del sistema, T es la temperatura, S es la entropía, y σ y ϵ son los tensores de deformación y esfuerzo. El último término describe la interacción de la magnetización con un campo magnético externo aplicado (conocida como energía de Zeeman). Las principales contribuciones energéticas a la energía interna U vienen dadas por la energía de intercambio, dipolar o magnetostática y la anisotropía. Las interacciones que contribuyen en la energía interna pueden ser del tipo local o no local, en el sentido de que en un punto pueden depender de la magnetización local o de la magnetización en toda la muestra. Las interacciones de intercambio, anisotropía, Zeeman e incluso la contribución magnetoelástica corresponden a interacciones locales. Las contribuciones dipolares, de deformación y la magnetostricción corresponden a términos no locales de contribución a la energía interna.

2.6.1. Energía de Intercambio

El efecto de la energía de intercambio sobre los espines de la red corresponde a una alineación paralela (o antiparalela) de estos. La interacción de intercambio entre dos espines contiguos (S_i, S_j) puede ser descrita por el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -2 \mathcal{J} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2 \mathcal{J} S^2 \cos \Delta\theta. \quad (2.10)$$

Donde \mathcal{J} es la constante de intercambio. Esta constante mide la intensidad de la interacción. El ángulo relativo entre los espines se denomina $\Delta\theta$. Finalmente el

signo de la interacción determina si el acoplamiento es paralelo (−) o antiparalelo (+). La ecuación (2.10) se puede expandir para ángulos pequeños de tal forma que $\Delta\theta \approx 1 - (\Delta\theta^2)/2!$. El primer término es una constante que no consideraremos, y dará origen a una energía de intercambio base (E_{ex}^0). La energía de intercambio debida a las pequeñas variaciones de ángulo también se puede escribir en términos de los momentos magnéticos normalizados ($\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_S}$) a la magnetización de saturación como:

$$E_{ex}^{par} = -2 \mathcal{J} S^2 \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j. \quad (2.11)$$

Para ángulos pequeños se puede escribir $|\Delta\theta| = |\mathbf{m}_j - \mathbf{m}_i|$. Entonces para cada variable la expansión de Taylor se puede escribir como:

$$|\mathbf{m}_j - \mathbf{m}_i| \approx \left| r_{jx} \frac{\partial}{\partial x} + r_{jy} \frac{\partial}{\partial y} + r_{jz} \frac{\partial}{\partial z} \right| = (\mathbf{r}_j \cdot \nabla) \mathbf{m}. \quad (2.12)$$

Sumando sobre todos los momentos magnéticos de la red se obtiene lo siguiente para la ecuación (2.11):

$$E_{ex} = \sum_j^N \sum_{\hat{r}_j} [(\mathbf{r}_j \cdot \nabla) \mathbf{m}]^2. \quad (2.13)$$

Donde la energía de un par es:

$$E_{ex}^{par} = \mathcal{J} S^2 [(\mathbf{r}_j \cdot \nabla m_x)^2 + (\mathbf{r}_j \cdot \nabla m_y)^2 + (\mathbf{r}_j \cdot \nabla m_z)^2]. \quad (2.14)$$

Para el caso de una celda cúbica simple con constante de red a , se suma sobre los seis vectores de la red $\mathbf{r}_j = a(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. La primera sumatoria recorre toda la partícula, mientras que la segunda recorre sólo los primeros vecinos. Sumando sobre todos los momentos magnéticos y dividiendo por dos para evitar el doble conteo se obtiene que las sumas sobre los productos cruzados de las coordenadas es cero, y $\sum_j x_j^2 = \frac{1}{3} \sum_j r_j^2$.

La energía de intercambio por unidad de volumen se puede hallar dividiendo por el volumen $V = 6a^3$, en el caso de una red cúbica. En este caso $\sum_j r_j^2 = 6a^3$, con lo que finalmente.

$$E_{ex} = \frac{JS^2}{a} c \int_v [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2]. \quad (2.15)$$

De aquí se define la constante de rigidez como un valor fenomenológico del material:

$$A = \frac{JS^2}{a} c. \quad (2.16)$$

Aquí a es la constante de red y c toma los valores 1, 2 o 4 para una celda cúbica simple (*sc*), centrada en el cuerpo (*bcc*) o centrada en las caras (*fcc*) respectivamente. En general la constante de rigidez es un tensor [30].

Longitud de Intercambio

La ecuación (2.15) muestra que la energía de intercambio es proporcional al gradiente de la magnetización, lo cual significa que mide el grado de uniformidad de la magnetización. Si la magnetización es totalmente uniforme, significa que la energía de intercambio tiene un valor mínimo (correspondiente a E_{ex}^0) y la ecuación (2.15) es cero. Físicamente este término tendrá un efecto de rigidez sobre la orientación de los dipolos, de manera que los átomos deben permanecer paralelos. La interacción de intercambio domina en un rango corto, es decir, entre los átomos que están a una distancia de la longitud de intercambio (l_{ex}). Dentro de este rango la magnetización es aproximadamente constante, y está determinada por [32]:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M^2}}. \quad (2.17)$$

2.6.2. Energía Magnetostática

La energía magnetostática, el campo disperso por la muestra (del inglés *stray field*) o la energía dipolar es la energía magnética de una partícula (o muestra) cuando está dentro del campo que ésta genera. Este campo se conoce como el campo desmagnetizante \mathbf{H}_d , y tiene su origen en la divergencia de la magnetización. Es por esta razón que para disminuir la energía dipolar los espines forman trayectorias cerradas y así evitan la formación de campo disperso. Si este campo es producido por la misma partícula magnetizada uniformemente, entonces la energía magnetostática corresponde a la anisotropía de forma. De la ecuación de Maxwell $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ y la ecuación (2.3) se obtiene la relación:

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_d = -\nabla \cdot \mathbf{M}. \quad (2.18)$$

La energía magnetostática E_{dip} , es determinada por la magnetización de la muestra que está inmersa en el campo desmagnetizante por la relación:

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} dV. \quad (2.19)$$

De las ecuaciones de Maxwell y en ausencia de corrientes se tiene que $\int \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d dV \equiv 0$, donde la integral se realiza sobre todo el espacio. Además, considerando la ecuación (2.3) se tiene que:

$$E_d = \frac{1}{2}\mu_0 \int_{\text{espacio}} \mathbf{H}_d^2 dV. \quad (2.20)$$

Las expresiones (2.19) y (2.20) son equivalentes, y ambas se pueden usar para calcular la energía dipolar. Entonces se necesita considerar la geometría para encontrar la energía dipolar. Para el caso de un cuerpo con forma elipsoidal se puede calcular debido a que el campo magnético es el mismo en cada punto de la muestra. Este resultado es válido también en la aproximación de las geometrías límites del elipsoide, tales como; una lámina delgada y un alambre o hilo. Si no hay un campo externo aplicado, el campo desmagnetizante viene dado por la expresión:

$$\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M}. \quad (2.21)$$

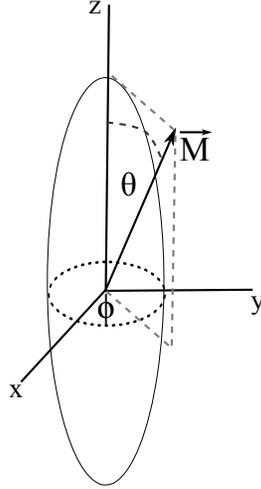


Figura 2.7: Esquema de un elipsoide (esferoide) magnetizado en una dirección arbitraria.

Donde N_d es el factor desmagnetizante el cual depende de la forma del cuerpo (y de la dirección de magnetización). Para distintas direcciones se tienen distintos valores del factor desmagnetizante. De las ecuaciones (2.19) y (2.21) se puede escribir en términos de 3 direcciones a , b y c , la energía dipolar como:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_a M_a^2 + N_b M_b^2 + N_c M_c^2). \quad (2.22)$$

Además $N_a + N_b + N_c = 1$. Considerando un elipsoide con simetría rotacional del ángulo ϕ , es decir, con el semieje mayor en dirección \hat{z} y los semiejes menores en el plano $\hat{x} - \hat{y}$ (figura 2.7), se pueden definir dos direcciones para los factores desmagnetizantes en función de la dirección del campo desmagnetizante generado (N_{\parallel} y N_{\perp}). Si la magnetización de saturación forma un ángulo θ con el eje \hat{z} y la proyección en el plano $\hat{x} - \hat{y}$ forma un ángulo ϕ con el eje x , entonces se puede escribir la energía dipolar en función de la magnetización de saturación (M_s) como:

Tabla 2.1: Factores desmagnetizantes N_d en unidades **SI**; para obtener el equivalente en unidades CGS se deben multiplicar los valores por 4π .

<i>Forma</i>	dirección	N_d
Lámina	\perp	1
Lámina	\parallel	0
Cilíndro($l/d = 1$)	\parallel	0,27
Cilíndro($l/d = 5$)	\parallel	0,04
Cilíndro Largo	\parallel	0
Esféra	--	1/3

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_{\perp} \sin^2 \theta + N_{\parallel} \cos^2 \theta). \quad (2.23)$$

La tabla 2.1 muestra algunos valores de campo desmagnetizante para geometrías simples.

Campo Desmagnetizante

El campo desmagnetizante generado por la magnetización de la muestra se puede obtener de la cuarta ecuación de Maxwell para el caso estacionario y en ausencia de corrientes ($\frac{d}{dt} \rightarrow 0$, $\mathbf{J} \rightarrow 0$). Como el rotor de \mathbf{H}_d es cero, este campo puede obtenerse como el gradiente de cierto potencial escalar conocido como el potencial desmagnetizante (U_d).

$$\mathbf{H}_d = -\nabla U. \quad (2.24)$$

Para entender la fuente de este campo desmagnetizante se puede pensar como

un análogo del campo eléctrico. Si se tiene un material con una polarización \mathbf{P} ésta creará cargas eléctricas en la superficie del material. Estas cargas son las responsables de la creación de un potencial electrostático, descrito por la ecuación de Poisson [37]. En un material magnético ocurre un efecto similar pero con la magnetización en vez de la polarización. Como \mathbf{M} es continua dentro del material, existe una carga magnética efectiva ρ definida por la ecuación de Poisson como:

$$\nabla^2 U_d = \nabla \cdot \mathbf{M} = -\rho. \quad (2.25)$$

Las condiciones de borde del problema de Laplace indican la continuidad de la función en la frontera y la discontinuidad de la primera derivada, es decir, un salto en el valor de la magnetización. Debido a esta discontinuidad aparecerán cargas magnéticas en la superficie del material con una densidad de carga σ [37]. Estas cargas son la fuente del campo desmagnetizante, que será opuesto a la magnetización del material. Así este término energético favorecerá que la magnetización sea paralela a las superficies.

Minimizar la energía dipolar se traduce en rotar los dipolos magnéticos de tal manera que creen el mínimo de cargas superficiales. Esto conlleva a que el material se subdivide en diferentes dominios orientados en direcciones opuestas, tal como se muestra en la figura 2.8. Este modelo fué propuesto por *Weiss* el año 1907 [38].

El balance entre la energía de intercambio y la energía dipolar será el responsable de la formación de los dominios magnéticos.

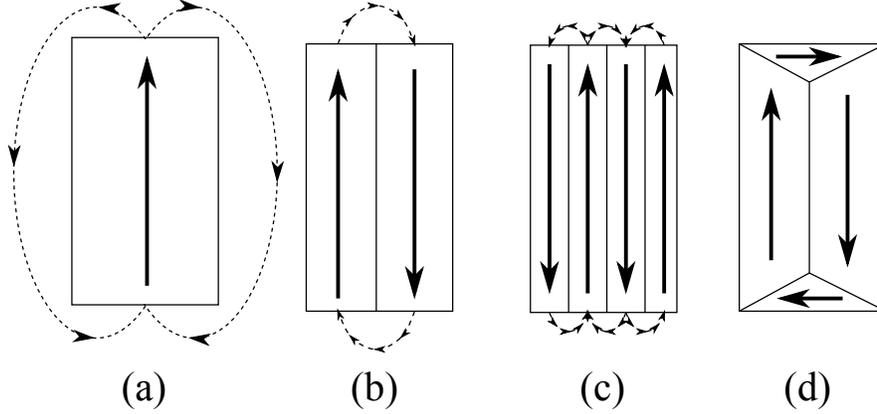


Figura 2.8: Esquema del campo desmagnetizante generado por diferentes configuraciones de dominios. (a) Monodominio, (b) y (c) multidominios, (d) dominios cerrados.

2.6.3. Energía de Zeeman

La energía de interacción de cada átomo interactuando con un campo magnético aplicado es:

$$e_z = -\vec{\mu}_m \cdot \mathbf{B}. \quad (2.26)$$

Donde μ_m queda determinado por el factor de Landée (g), el magnetón de Bohr (μ_B) y el momento angular total (S) como $\mu_m = g\mu_B S$. La energía total será la suma sobre todos los átomos de la partícula. Se puede escribir la energía en términos de una aproximación continua, asumiendo el límite termodinámico de un gran número de átomos. Considerando que la magnetización total se puede escribir como $M = n\mu_m$, donde $n = N/V$ con N el número de átomos y V el volumen que los contiene, y considerando también la ecuación (2.3), se obtiene:

$$E_z = \int_V e_z dV = -\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_a dV. \quad (2.27)$$

Este término de energía presenta un mínimo cuando la magnetización está alineada con el campo magnético.

2.6.4. Energía Magnetoelástica

La energía magnetoelástica surge a partir de la magnetostricción. Cuando un ferromagneto está magnetizado éste se expande (o se contrae dependiendo del signo de la magnetostricción) en la dirección de la magnetización. Sin embargo, en los sistemas que se estudiarán la magnetización de saturación permanece constante por lo que no debiera cambiar el tamaño de la partícula, lo que permite descartar este efecto.¹

2.6.5. Energía de Anisotropía

La energía de una muestra magnética depende básicamente de la dirección de magnetización y de los ejes de la estructura. En un caso simple, la muestra tendrá una dirección en la cual la energía será mínima. La anisotropía magnética se origina a partir de varios factores. Estos factores pueden ser de origen cristalográfico, de la forma de la muestra o de la segregación atómica, entre otros. Esto es un reflejo del origen de la anisotropía el cual es el acoplamiento espín-órbita de los electrones. Como ejemplo, la energía de intercambio es totalmente isotrópica, es decir, no depende

¹Las constantes de anisotropía para las simulaciones son obtenidas a partir de resultados experimentales, por lo tanto, el efecto de la magnetostricción estará considerado en la anisotropía.

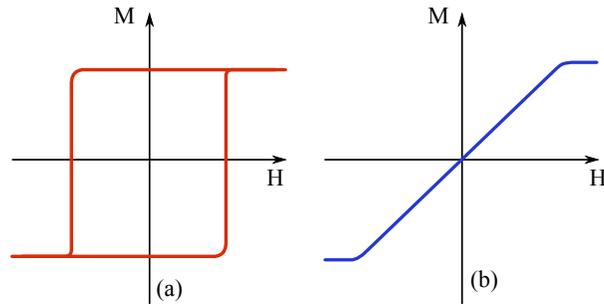


Figura 2.9: Esquema del comportamiento de la curva de histéresis en pequeñas partículas con el campo magnético aplicado en (a) la dirección de fácil y (b) difícil magnetización.

de la dirección en la cual el material está magnetizado. Si no existiese otra contribución, los materiales magnéticos no presentarían una magnetización en ausencia de un campo aplicado a una temperatura distinta de cero. Sin embargo los materiales presentan direcciones fáciles y difíciles de magnetización (figura 2.9).

La histéresis magnética se presenta debido a que existe cierta resistencia del material a ser magnetizado. No todas las direcciones son igualmente probables para la orientación de los dipolos magnéticos. De esta manera, mientras mayor sea el campo de anisotropía, mayor será la coercitividad de la histéresis magnética. Las energías de anisotropía se expresan como una expansión en serie de potencias que considera la simetría del cristal. Ésta se escribe en función de los cosenos directores en relación a los ejes del cristal ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). La energía de anisotropía es mucho menor que la de intercambio, por lo tanto, no contribuye mayormente a la energía total. Sin embargo, la dirección de la magnetización se debe solamente a la energía de anisotropía.

Anisotropía Uniaxial

Esta anisotropía depende sólo del ángulo entre la magnetización y un eje dado. Esta anisotropía se aplica comúnmente a sistemas hexagonales, donde el eje fácil de magnetización c , es el semieje mayor de la estructura. La energía de anisotropía por unidad de volumen tiene la forma:

$$\frac{E_u}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta. \quad (2.28)$$

Donde θ es el ángulo que forma la magnetización con el eje de anisotropía. Dependiendo de la magnitud de las constantes de anisotropía K_1 y K_2 la muestra tiene un eje fácil (para $K_1 > 0$), o un plano de fácil magnetización (para $K_1 < 0$) [30].

Anisotropía Cúbica

Para un cristal cúbico, la forma más general que tiene la energía en términos de las potencias de las componentes reducidas de la magnetización (equivalentes a los cosenos directores) es,

$$\frac{E_c}{V} = K_{c0} + K_{c1}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) + K_{c2}(m_1 m_2 m_3)^2 + \dots \quad (2.29)$$

Substituyendo los cosenos directores por las direcciones de simetría en un sistema cúbico ([100], [110] y [111], se obtiene una expresión para la energía para estos tres casos:

$$\frac{E_{100}}{V} = K_{c0}, \quad (2.30)$$

$$\frac{E_{110}}{V} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{4}, \quad (2.31)$$

$$\frac{E_{111}}{V} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{3} + \frac{K_{c2}}{27}. \quad (2.32)$$

La energía de anisotropía para cada dirección viene dada por el área entre la curva de magnetización y el eje de la abscisa (\mathbf{M}). Las constantes de anisotropía K_{c0} , K_{c1} y K_{c2} se pueden obtener de las áreas de las curvas obtenidas para cada dirección. Esta anisotropía se conoce también como anisotropía cristalina o magnetocristalina.

Anisotropía de Forma

Esta anisotropía surge de las propiedades magnetostáticas internas de la partícula. Esta anisotropía es una manera de escribir la energía dipolar interna de la partícula. Una partícula esférica no presenta anisotropía de forma y la dirección de magnetización, en ausencia de campo externo, queda determinada, por su eje magnetocristalino fácil. Sin embargo, para una partícula no esférica la dirección de la magnetización se determina fuertemente por su forma. Por ejemplo, para un elipsoide de revolución uniformemente magnetizado se forman polos magnéticos libres en sus superficies. Como resultado se produce un campo desmagnetizante en el interior del elipsoide debido al potencial de estos polos libres. De esta manera se tiene una energía de forma (o dipolar) como la de la ecuación (2.22). Esta energía se puede escribir en función de los factores desmagnetizantes como en la ecuación (2.23). Esta energía se puede escribir como [32]:

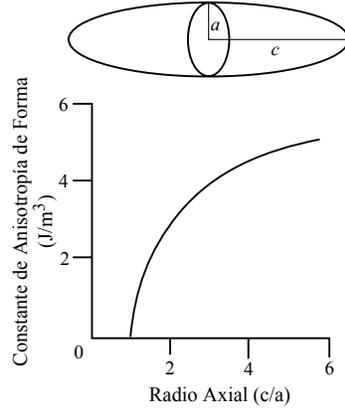


Figura 2.10: Constante de la anisotropía de forma para un esferoide prolato de Co [39].

$$E_d = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 V (N_x - N_z). \quad (2.33)$$

Donde $N_x = N_y$. De aquí se define la constante de la energía de forma como $K_f = \frac{1}{2}\mu_0 M_0^2 (N_x - N_z)$. Si $K_f > 0$, se identifican dos mínimos de energía para un elipsoide en la dirección y sentidos $\pm \hat{z}$. Para una constante $K_f < 0$, los mínimos de energía están en el plano $\hat{x} - \hat{y}$. Esta energía también contribuye a la memoria de los materiales magnéticos.

2.6.6. Energía Magnética

Finalmente, y de la expresión de Gibbs (ecuación (2.9)), la energía interna de un sistema magnético queda determinada por la interacción de intercambio, dipolar y de anisotropías. Además, para sumar sobre todas las contribuciones magnéticas la energía de Zeeman y se obtiene, para un sistema magnético, que la energía es un funcional de la magnetización de la forma:

$$E = U + E_z = E_{ex} + E_d + E_z + E_{ani}. \quad (2.34)$$

A partir de esta ecuación, si se conoce la distribución de la magnetización dentro de la partícula ferromagnética, se puede calcular la energía total. Esta tesis considera sistemas experimentales desde la síntesis hasta la caracterización microestructural, sus propiedades magnéticas y simulaciones micromagnéticas. Sin embargo, en esta tesis no se consideran cálculos de mínimas energías para los sistemas en estudio. Las expresiones propuestas anteriormente, junto con las configuraciones magnéticas ideales, se utilizan como herramientas para la explicación de cada caso.

2.6.7. Micromagnetismo Numérico y OOMMF

Realizar estudios del comportamiento magnético de nanopartículas es una tarea difícil, debido a que estas partículas pueden contener cerca de $\approx 10^8$ momentos magnéticos. Es por esta razón que se consideran las razones expuestas en la sección 2.5. A continuación se presentan muy resumidamente las bases del micromagnetismo numérico.

Ecuación Diferencial de Brown

El problema de resolver la ecuación (2.34), se basa en encontrar $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ de tal manera que la energía total sea un mínimo. *Brown* [32, 36] minimizó esta energía considerando una pequeña variación del vector de magnetización alrededor de m_0 , limitada por la restricción de que la magnitud de \mathbf{m} debe ser igual a 1. De esta manera obtuvo una ecuación diferencial dada por:

$$\mathbf{m} \times \left(2A\nabla^2\mathbf{m} + M_0\mathbf{H} - \frac{\partial\omega_a}{\partial\mathbf{m}} \right) = 0. \quad (2.35)$$

Donde \mathbf{H} es la suma del campo aplicado más el campo dipolar. Esta ecuación implica que el torque es cero en todas partes y que la magnetización es paralela a cierto campo efectivo dado por:

$$\mathbf{H}_{ef} = \frac{2A}{M_0}\nabla^2\mathbf{m} + \mathbf{H} - \frac{1}{M_0}\frac{\partial\omega_a}{\partial\mathbf{m}}. \quad (2.36)$$

Para resolver la ecuación se utilizan condiciones de borde que tienen relación con la anisotropía superficial, comúnmente despreciada.

Ecuación Dinámica (LLG)

La dependencia de la magnetización con el tiempo se puede obtener directamente de la precesión de la magnetización en un campo magnético, considerando el campo efectivo (ecuación (2.36)). Otros métodos pueden utilizarse para derivar el mismo resultado [36], el cual es:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}. \quad (2.37)$$

Donde t es el tiempo y γ_0 es la razón giromagnética. En cierto sentido la ecuación (2.35) se puede considerar como un caso particular de la ecuación (2.37) cuando no hay variación temporal.

Esta ecuación representa una precesión no amortiguada de la magnetización. Sin embargo, es un hecho experimental que la magnetización decae en un tiempo finito. El amortiguamiento no ha sido derivado teóricamente aún y debe ser añadido como un término fenomenológico. Una manera de añadir el término es modificar la ecuación (2.37) como:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma_0 \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H}_{ef} - \eta \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right). \quad (2.38)$$

Donde η es un parámetro fenomenológico de amortiguación. Esta ecuación se conoce como la ecuación de *Gilbert* y es equivalente a la formulación presentada por *Landau y Lifshitz*. Es así como esta ecuación se conoce como la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert (**LLG**).

El Software OOMMF

Para realizar micromagnetismo numérico, se utiliza un software para resolver la ecuación dinámica (LLG). OOMMF (sigla del inglés *Objet Oriented MicroMagnetic Framework*) es un proyecto de la ACMD (sigla del inglés *Applied and Computational Mathematics Division*) de ITL/NIST, en una colaboración cercana con μ MAG, con el propósito de desarrollar programas y herramientas portables, extensibles y de dominio público para problemas que involucran la aproximación micromagnética. El programa comienza con código C++ con una interface Tcl/Tk. El código funciona con los siguientes parámetros de entrada:

- Características del material: Parámetros tales como magnetización de saturación M_s (A/m), constante de *stiffness* A (J/m), anisotropía uniaxial, cúbica y constantes de anisotropía junto con el manejo de las direcciones de la aniso-

tropía y el manejo de la constante de *damping* para simulaciones que requieren ver dinámica en tiempo real de los momentos magnéticos.

- Tipo de Magnetización: Dentro de este parámetro sólo se utilizó el tipo de *magnetización constante* (ConstMag).
- Geometría: Manejo del volumen total así como el de la celda unitaria (elemento de volumen dV descrito anteriormente). Existe la opción (utilizada en esta investigación) de leer plantillas pre-diseñadas tanto para simulaciones 2D como 3D.
- Magnetización inicial: Permite el manejo de la configuración inicial de la magnetización.
- Campo externo aplicado: permite el manejo de los campos aplicados, así como el intervalo de aplicación de estos.
- Manejo del formato del archivo de salida.

El programa evoluciona al sistema y calcula paso a paso la configuración de la magnetización que disminuye la energía hasta que el torque sea un cierto valor (valor manejable) en cada punto del sistema. Un punto importante a considerar, es el tamaño de las celdas unitarias con las que OOMMF discretiza al volumen. Éstas deben ser menor que la longitud característica sobre la cual la magnetización varía, es decir, la longitud de intercambio.

Capítulo 3

Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)

***Resumen:** Para la obtención de los sistemas en estudio se utilizarán membranas porosas de aluminio anodizado como substrato base. En este capítulo se describe el proceso de obtención y la manipulación de las propiedades geométricas de esta membrana, las cuales se reflejarán en la geometría del arreglo de las nanoestructuras así como en los elementos individuales que las componen. El enfoque de este capítulo apunta hacia la descripción del método de obtención de esta membrana y no a la química, físico-química o procesos cinéticos que éste involucra.*

3.1. Anodización de aluminio

El aluminio es altamente reactivo con el oxígeno existente en la atmósfera, por lo que se origina una capa de óxido natural (óxido nativo) la cual es muy delgada, ad-

herente y exenta de poros [42]. La capa se compone de alúmina amorfa (Al_2O_3) y el espesor de ésta se puede incrementar por medios térmicos, químicos y electrolíticos. El *anodizado de aluminio* consiste en la producción de tal recubrimiento de óxido sobre el metal, el cual se lleva a cabo en un medio electrolítico alimentado por medio de una fuente de voltaje externo. Dentro de este proceso se tienen tres opciones, dependiendo de si la alúmina disuelve o no a la película de óxido, e incluso si la disuelve parcialmente. Nos centramos en este último caso.

- Si la alúmina no es soluble en el electrolito se obtendrá una película de óxido continua y aislante. Cuando la película alcanza un espesor límite actuará como una barrera eléctrica y detendrá su crecimiento [44].
- Si el electrolito disuelve ligeramente a la alúmina, se obtendrán recubrimientos porosos. La existencia del electrolito en el interior de estos poros genera un contacto eléctrico hacia la capa barrera de la alúmina, lo que permite el crecimiento de capas gruesas de óxido poroso (del orden de μm). Como electrolito se han utilizado para este propósito soluciones como ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico.
- La tercera observación, es que si la alúmina es altamente soluble en el electrolito la película de óxido se disolverá completamente.

Estado del arte

Desde el año 1932, Setoh *et. al.* [45] sugirieron que los recubrimientos porosos que se generan en la superficie del aluminio están constituidos por una capa barrera de óxido, la cual es muy fina (del orden del tamaño de poro). Keller *et. al.* propusieron un modelo básico el cual facilitó el entendimiento del mecanismo de creación de la

capa porosa de óxido. Este modelo enunció que los poros se ordenan en una estructura hexagonal compacta con poros cilíndricos. Además propusieron una relación entre el espesor de la capa barrera que se genera con el voltaje aplicado en la anodización [41]:

$$t_{cb} \approx \alpha V. \quad (3.1)$$

Donde α es una constante que tiene un valor típico entre $1,2 \leq \alpha[nm/V] \leq 1,4$. Gracias a la utilización de un microscopio de transmisión de electrones (*TEM* por sus siglas en inglés) el grupo de investigación denominado Grupo de Manchester, aumentó el conocimiento sobre la estructura de recubrimientos.[46], [47], [48], [49] y [50], y así confirmaron la morfología propuesta por Keller.

Uno de los métodos más importantes acerca del control del crecimiento de la membrana de alúmina porosa lo realizó Masuda y Fakuda en el año 1995. Ellos propusieron un método de doble proceso de anodización [51], [52] el cual permite obtener películas porosas de alúmina, con un orden alto en la red de poros y una distribución muy homogénea del diámetro de poros. Hasta hoy el método de anodización de aluminio utilizado es el propuesto por Masuda y Fakuda y los avances se presentan sólo en el contexto de las modificaciones de las PPAA [58], [61].

3.2. Parámetros de la Síntesis de las PPAA

Los parámetros que juegan un rol importante en el proceso de anodización son:

- Metal para anodizar.
- Tipo y concentración del electrolito.
- Potencial de anodización.
- Temperatura del electrolito.
- Agitación del electrolito.

La elección de los parámetros mencionados permite diseñar la geometría básica de las membranas porosas.

Metal utilizado para la anodización

El substrato base utilizado para la fabricación de las PPAA es aluminio de alta pureza (en este trabajo de tesis se utilizó específicamente: *Aluminium Foil 99,999% - GoodFellow Company*). El tamaño de las láminas de aluminio que se ha elegido para anodizar es de $20 \times 20 \text{ mm}^2$. Este material permite que su superficie casi no se altere después del proceso de anodización, es decir, que no aparezcan grandes rugosidades. Además entrega una película porosa homogénea y transparente. Todas estas características se verán afectadas si el material se ve afectado por impurezas [53].

Potencial de Anodización

El potencial de anodización controla la mayoría de los parámetros geométricos que interesan para este trabajo de investigación. La ecuación 3.1 muestra que se pue-

de controlar el espesor de la capa barrera por medio del potencial de anodización. Además la separación entre poros (que llamaremos D), también es proporcional al potencial utilizado en la anodización [41], [47] donde la relación entre estas cantidades es la siguiente:

$$D = kV. \quad (3.2)$$

La constante de proporcionalidad lineal, k , está entre los valores $2,5 \leq k[nm/V] \leq 2,8$. Además esta constante fue medida experimentalmente por Gösele [43], encontrando un valor de $2,5[nm/V]$.

El potencial también afecta al diámetro del poro. La anodización dura (del inglés *hard anodization* [58]) es un método propuesto para obtener películas de alúmina con leves diferencias en el tamaño del poro (pero significativas en nuestro caso). A medida que el potencial aumenta se pueden obtener, por ejemplo, en el caso del ácido oxálico, diámetros de poro de hasta $30 - 40 \text{ nm}$ mayor. Además el proceso de crecimiento de la membrana se acelera utilizando este método.

Temperatura del electrolito

La temperatura de electrolito influye en la disolución de la alúmina, es decir, la alúmina puede ser parcialmente soluble en el electrolito pero si la temperatura aumenta la alúmina se vuelve totalmente soluble [53]. Además esto se puede utilizar para obtener poros mayores, pero se debe considerar que no se conserva el orden obtenido en condiciones óptimas. Para evitar efectos de este tipo el electrolito se

mantiene por debajo de la temperatura ambiente. Otra razón para evitar el aumento de temperatura en el electrolito es evitar el calentamiento local lo cual produciría una disolución local en la muestra (figura 3.8), y así concentraciones de campo eléctrico debido a rugosidades. La temperatura del electrolito también controla la velocidad de crecimiento de las películas de alúmina porosa (a más alta temperatura, el crecimiento es más rápido y viceversa).

Agitación del electrolito

La agitación es un parámetro importante debido a que controla la homogeneidad tanto de la temperatura como la del pH del electrolito y así evita zonas de sobrecalentamiento. Por otro lado, es importante que la agitación sea turbulenta, pero sin generación de vacíos entre el electrolito, a modo de eliminar las burbujas de hidrógeno que se generan en el proceso y permitir una difusión homogénea de iones [54].

3.3. Proceso de Síntesis de las PPAA

En esta sección se describen las etapas necesarias para obtener las membranas de alúmina porosa.

3.3.1. Preparación de las láminas de aluminio

Limpieza de superficies

Para conseguir un buen proceso de anodización es necesario realizar una limpieza en las láminas de aluminio ya que el método es muy sensible ante impurezas. Por lo tanto se debe ser lo suficientemente cauteloso con la manipulación de los factores (láminas de aluminio, electrolito, celda de anodización, etc.) para que todo esté muy limpio. Después de recortar el tamaño adecuado de la lámina de aluminio se pasa a la limpieza inicial de estas placas, la cual consiste en desengrase y eliminación de contaminación superficial. Durante el proceso de limpieza las muestras deben manipularse con pinzas en todo momento y así evitar que la superficie esté en contacto mayor con cualquier otra superficie. La grasa de la superficie del aluminio se remueve con cualquier detergente comercial y luego se enjuaga con abundante acetona y agua. Para todos los efectos se utiliza agua destilada.

El siguiente paso es someter la lámina a un baño ultrasónico en etanol por 5 *min.*, después en acetona por otros 5 *min.*, luego se dejan secar las láminas al aire libre en un ambiente limpio.

Electropulido

El proceso de electropulido permite obtener una superficie lisa y casi libre de rugosidades que puedan ocasionar una concentración local de campo eléctrico en el proceso de anodización. El proceso de electropulido se realiza en una solución compuesta de etanol (C_2H_5OH) y ácido perclórico ($HClO_4$) en una proporción 3 : 1

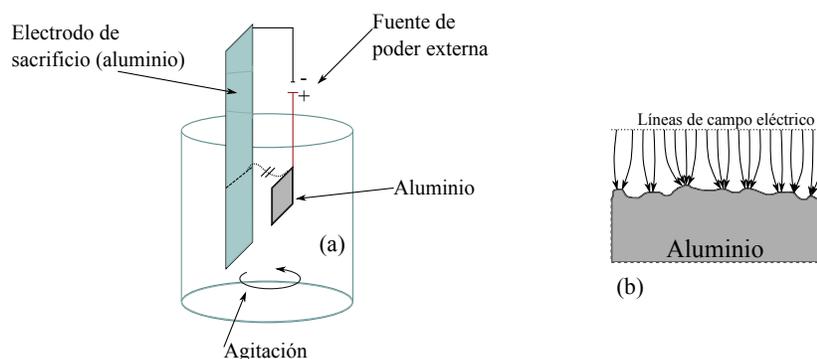


Figura 3.1: (a) Esquema del montaje para electropulir aluminio. Para el electrodo de sacrificio se utilizó aluminio y la muestra a electropulir es aluminio de alta pureza. (b) Esquematización de la deflexión de las líneas de campo eléctrico debido a la rugosidad de la muestra; las puntas actúan como antenas.

respectivamente. Debido a que la solución en este proceso se calienta rápidamente se necesita mantenerla en un baño frío ($\approx 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), así la solución se mantiene cercana a los $\approx 3 - 6\text{ }^{\circ}\text{C}$. La agitación debe ser constante y turbulenta con el fin de evitar un calentamiento local. Para la agitación se utilizó un agitador magnético.

El campo eléctrico que se genera entre el electrodo de sacrificio y la placa de aluminio no será homogéneo debido a la rugosidad inicial del aluminio. Es por esto que las líneas de campo eléctrico no serán homogéneas en la superficie, si no que se concentrarán en las partes más altas de la muestra. Debido a la concentración de líneas de campo eléctrico, sobre las partes más altas de la muestra el ataque será mayor. De esta manera la superficie de la muestra se va homogeneizando para lograr obtener un campo eléctrico homogéneo al momento de comenzar el proceso de anodización.

Los parámetros de tiempo y voltaje que usualmente se manejaron para el proceso de electropulido, fueron 5 min y 25 V . Una vez que las muestras salen de la solución del electropulido se enjuagan con abundante acetona y luego con agua, debido al

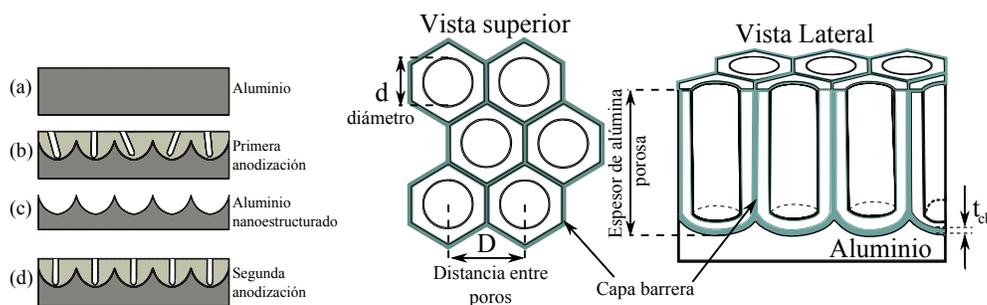


Figura 3.2: Esquema del proceso de doble anodización. A la izquierda. (a) Aluminio electrolítico. (b) Primera anodización. (c) Remoción de la capa de óxido de la primera anodización; aluminio con nanovalles ordenado hexagonalmente. (d) Segunda anodización, alúmina porosa con alto orden hexagonal. A la derecha, estructura y morfología del aluminio después de la segunda anodización.

carácter hidrofóbico de la solución del electrolítico. Después de este proceso las muestras están en condiciones de pasar al proceso de primera anodización.

3.3.2. Anodización de Aluminio

A continuación se explica el proceso de doble anodización [51] para la obtención de las películas porosas de alúmina anódica (PPAA). La figura 3.2 muestra un esquema de los tipos de geometrías que se obtienen en el proceso de doble anodización.

Primera anodización

Para el proceso de anodización se utiliza el montaje que muestra la figura 3.3. Este consiste en una celda de anodización. El electrodo positivo (ánodo) está fabricado de cobre y puesto en contacto directo con el aluminio que será anodizado. Este electrodo va conectado al polo positivo de la fuente de poder (*Kitley 2400*). El electrodo de metal inerte va conectado al polo negativo de la fuente de poder, y

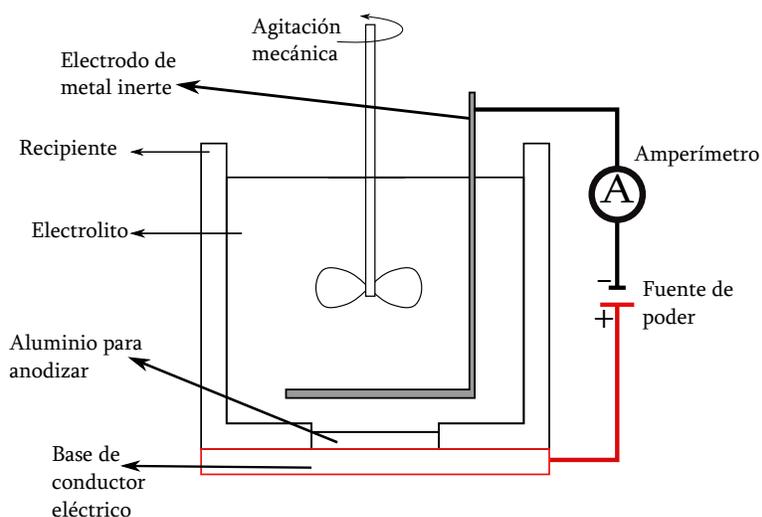


Figura 3.3: Esquema del montaje para la anodización de aluminio.

todo está inmerso en el electrolito. La anodización se trabaja a un voltaje constante para todos los casos. En función del voltaje aplicado se controlan los parámetros geométricos, tal como se explicó en los apartados de la sección 3.2.

Para controlar la temperatura del electrolito se utiliza un baño térmico con recirculador de agua (LabTech). La celda está sumergida en el agua que utiliza el recirculador hasta el mismo nivel en que se encuentra el ácido. Las celdas utilizadas están fabricadas de teflón y vidrio. Los materiales de la celda de anodización son elegidos en pro de obtener una buena conducción entre el electrolito y el baño térmico. Para homogeneizar la temperatura del electrolito se utiliza un agitador mecánico el cual consiste en una varilla de teflón con paletas en uno de sus extremos y puesta en un motor eléctrico. Utilizamos teflón en nuestro experimento debido a la resistencia que presenta frente a diferentes pH . El proceso de anodización comienza una vez que el electrolito entra en equilibrio térmico con el baño.

Tabla 3.1: Electrolitos utilizados y rango de condiciones de trabajo para cada caso.

<i>Electrolito</i>	<i>Concentración</i>	<i>Voltaje(V)</i>	<i>Temperatura(°C)</i>
H_2SO_4	0,3M	25 – 35	0 – 2
$H_2C_2O_4$	0,3M	40 – 60	0 – 20
H_3PO_4	0,3M	170 – 190	0 – 1

Las condiciones que se utilizaron se enuncian en la tabla 3.1. Los ácidos que se utilizaron como electrolito fueron; sulfúrico (H_2SO_4), oxálico ($H_2C_2O_4$) y fosfórico (H_3PO_4). Las condiciones de trabajo son controladas mediante una tarjeta de adquisición de datos utilizando el software Labview para crear una interfase de usuario para tal efecto.

Remoción de la primera capa de óxido

La primera anodización presenta poros muy desordenados, además de una distribución de diámetro de poros muy grande. Esto ocurre debido a que las corrientes que se generan en primera instancia, sobre el aluminio electropulido, tienen un régimen aleatorio. Luego ocurren concentraciones locales de corriente, las cuales originan que la primera capa de óxido poroso no tenga una geometría homogénea.

Para eliminar la primera capa de alúmina porosa se realiza un ataque químico selectivo mediante una solución ácida. Este ataque afecta solamente a la alúmina y deja intacto al aluminio. El aluminio queda con una estructura de valles ordenados hexagonalmente, los cuales tienen la geometría opuesta (o la anti-réplica) de la parte inferior de la película de alúmina. El perfil de esta morfología se muestra en la figura 3.2 (c).

El ácido utilizado para remover la primera capa de óxido es una mezcla de 1,8 g de ácido crómico (CrO_3), 7 g de ácido fosfórico (H_3PO_4) y completado con H_2O hasta alcanzar 100 ml. El tiempo utilizado en disolver la primera capa de óxido es proporcional al tiempo de anodizado. La velocidad con la que se disuelve la capa de óxido de la primera anodización depende de la temperatura a la que se mantiene el ácido. Comúnmente se utiliza una temperatura entre 35 y 45 °C.

Segunda anodización

La segunda anodización se realiza con las mismas condiciones electroquímicas del primer proceso de anodización. Para este proceso, las orillas del valle de aluminio nanoestructurado actuarán como antena ante el campo eléctrico generado entre las placas del ánodo y el cátodo. Esta concentración de campo hace que el proceso de anodización comience en la puntas, y así, la parte baja de los valles actúan como centros de nucleación de los poros de la membrana de alúmina porosa ordenada. Por otro lado, en la cara inferior de la alúmina (cara superior del aluminio) se mantendrá la estructura de valles ordenados hexagonalmente.

Modificación de las PPAA

La geometría de la membrana de alúmina porosa se puede modificar de acuerdo a las necesidades que lo requieran. Para los estudios presentados en este trabajo de investigación es necesario cubrir un espectro amplio de tamaños, es por esta razón que la modificación (esencialmente del tamaño de poros) de las membranas de alúmina

porosa se vuelve indispensable.

- *Ensanchamiento de Poros.*

Los poros obtenidos mediante los rangos de condiciones especificados en la tabla 3.1 se pueden modificar mediante un ataque químico. Para tal efecto la alúmina porosa debe ser sumergida totalmente en una solución acuosa de ácido fosfórico al 5 W % y a una temperatura de 35 °C. En función del tiempo de aplicación se puede controlar el tamaño de poro deseado. La velocidad de este proceso depende de la temperatura a la que se encuentra el ácido así como de la concentración que éste posea. a mayor temperatura y mayor concentración la velocidad de ensanchamiento de poro es mayor.

- *Membrana de alúmina porosa (PPAA libre de aluminio).*

Para liberar la membrana de alúmina porosa, de la base de aluminio, se realiza un ataque químico a la muestra sumergiéndola en una solución compuesta por 3,6 g de cloruro de cobre di-hidratado. Este ataque solo afecta al aluminio, y de manera más lenta afecta al aluminio que está en la capa de óxido. Entonces, este proceso no es estrictamente selectivo. La temperatura de la solución aumenta considerablemente, por lo que es necesario mantenerla en un baño frío. Si la temperatura de la solución aumenta, hará que el proceso de disolución sea más rápido y por lo tanto puede afectar a la capa de aluminio. El baño utilizado es una mezcla de H_2O con hielo. Aumentando la cantidad de H_2O en la solución se evita un aumento de la temperatura, pero es más lento el proceso. Una forma de evitar que la capa de óxido esté en contacto por más tiempo de lo debido con el ácido, es dejar la muestra flotando con la cara de aluminio en contacto con el ácido para su disolución. El resultado de este proceso se muestra en la figura 3.4 (a).

- *Membrana de alúmina porosa libre de aluminio destapada por ambas caras.*

Para algunas aplicaciones, y en particular para la fabricación de nanohilos, es necesario generar un contacto eléctrico en una de las caras de la película de óxido poroso. Para tal efecto, el primer método que utilizamos fue el destape de la cara inferior de alúmina porosa. La alúmina porosa se deja flotando sobre una solución acuosa de ácido fosfórico al 10 % a 35 °C. La cara tapada se pone en contacto con el ácido y, al momento de disolverse la alúmina, y comenzar el destape de los poros por la cara inferior, comienzan a aparecer gotas de ácido en la parte superior de la alúmina porosa. Si no se requiere ensanchar los poros se debe retirar la muestra inmediatamente con la aparición de dichas gotas. La figura 3.4 (b) muestra una vista de perfil del resultado del proceso recién descrito.

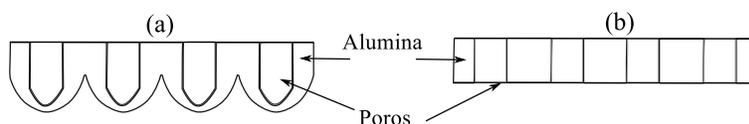


Figura 3.4: Esquema del resultado de la modificación de las membranas de alúmina porosa. (a) membrana libre de aluminio. (b) Membrana abierta por ambas caras.

3.4. Resultados y Análisis

3.4.1. Sobre Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)

Los parámetros que comúnmente se utilizaron para efectuar la anodización de aluminio se muestran en la tabla 3.1. En la figura 3.5 se muestra una curva típica de primera y segunda anodización. Esta anodización, en particular, se realizó usando

ácido oxálico como electrolito a una temperatura de $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un potencial de anodización de $V = 40\text{ V}$ en un tiempo aproximado de $\approx 3\text{ hrs}$.

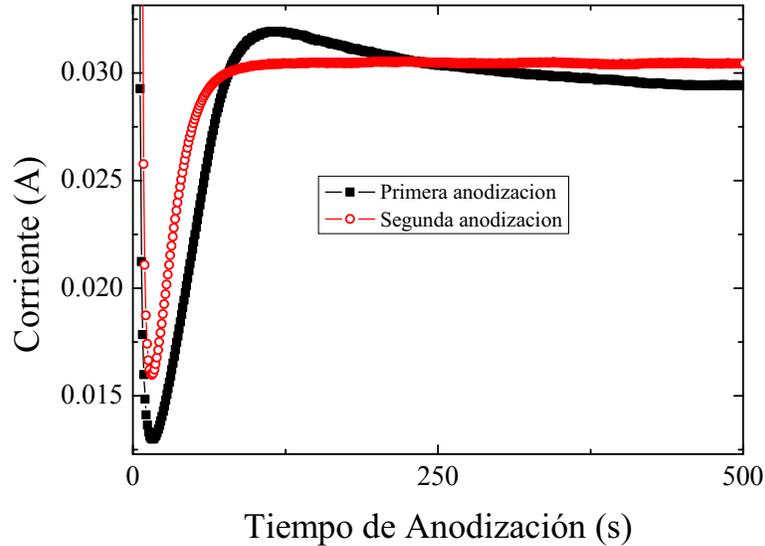


Figura 3.5: Curvas de corriente en función del tiempo de anodización. La curva de cuadros negros corresponde al primer proceso de anodización. La curva de círculos rojos corresponde al proceso de segunda anodización. Para ambos procesos se utilizaron los mismos parámetros de anodización.

El proceso de anodización se controla por medio de la gráfica de corriente en función del tiempo. El mecanismo de crecimiento que hasta ahora se acepta enuncia que existen cuatro regímenes asociados a la etapa de crecimiento de la alúmina porosa. En la primera etapa de la gráfica (figura 3.5) se observa un decaimiento de la corriente, el cual se asocia a un fuerte aumento de la resistencia al movimiento de iones (O^{2-} desde el electrolito hasta la intercara metal-óxido) (régimen 1). Esta resistencia tiene relación con el espesor de la película continua de óxido (capa barrera) que comienza a crecer en la primera etapa de la anodización. Debido a la pequeña rugosidad de la superficie del sustrato de aluminio se tienen pequeños valles que se encuentran distribuidos de manera aleatoria. En estas zonas que presentan una curvatura convexa se producirá la concentración local de campo eléctrico y con ello,

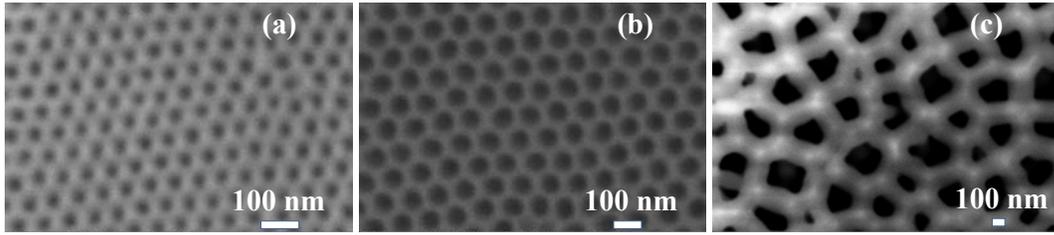


Figura 3.6: PPAA anodizada en ácido (a) sulfúrico, (b) oxálico y (c) fosfórico. Los parámetros específicos utilizados en cada caso se especifican en la tabla 3.2.

un aumento local de la temperatura (efecto Joule local) aumentando la acción disolvente del ácido [55], [56]. Cuando comienza a disolverse la capa de óxido comienza a disminuir la resistencia y se produce un aumento de la corriente (régimen 2). Este incremento llega hasta un máximo el cual se ha interpretado como el momento en que la cantidad de óxido crecido en la intercara metal-óxido y la disuelta en los poros se compensan. A partir de este punto se mantiene constante el espesor de la capa barrera a lo largo del proceso. En los puntos donde no se produce disolución del óxido la tasa de crecimiento de este será mayor que la disolución (régimen 3). Finalmente, la corriente tiene un comportamiento estable (régimen 4) donde los poros tienden a ordenarse en una estructura hexagonal ordenada con la intención de homogeneizar el campo eléctrico en toda la superficie y minimizar las tensiones mecánicas [54].

El resultado de la anodización para los diferentes ácidos, en condiciones típicas de anodización, se muestra en la figura 3.6.

Los histogramas fueron obtenidos a partir de la regla de Sturges. Ésta es una regla práctica que entrega el número de clases a considerar en una muestra de tamaño N , y viene dada por:

$$c = 1 + \log_2 N. \quad (3.3)$$

3.4 Resultados y Análisis

Tabla 3.2: Electrolitos utilizados en condición estándar de trabajo para cada caso de la figura 3.6.

<i>Electrolito</i>	<i>Concentración</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Temperatura $\pm 0,1$ ($^{\circ}C$)</i>
H_2SO_4	0,3M	25	2,0
$H_2C_2O_4$	0,3M	40	20,0
H_3PO_4	0,3M	120	1,0

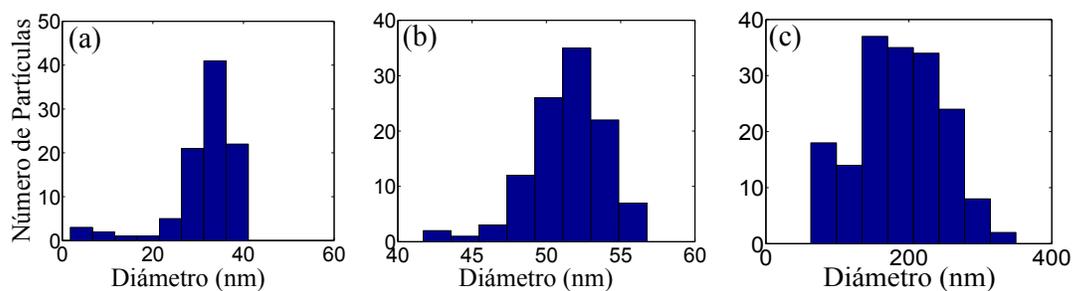


Figura 3.7: Histogramas del tamaño del poro para los casos de la figura 3.6. Ácido sulfúrico (a), oxálico (b) y fosfórico (c).

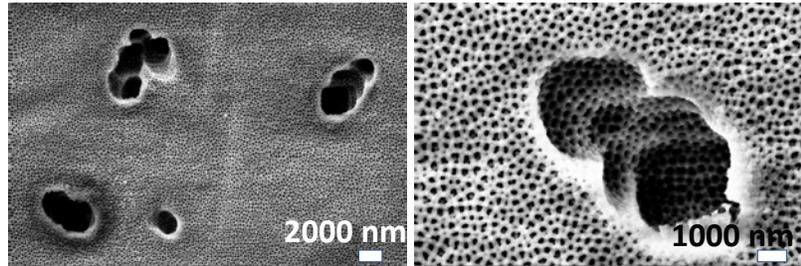


Figura 3.8: Defectos generados en una anodización de ácido fosfórico debido al calentamiento local. Los parámetros utilizados fueron los mismos que para el caso de la figura 3.6(c).

Donde c es el número de clases a considerar. Los histogramas muestran que los tamaños del diámetro de poros para los tres ácidos utilizados como electrolito son para ácido sulfúrico $d_{sul} \approx 35 \text{ nm}$, oxálico $d_{ox} \approx 50 \text{ nm}$ y fosfórico $d_{fos} \approx 200 \text{ nm}$. Las condiciones típicas utilizadas para cada uno de estos casos se muestran en la tabla 3.2. Para los casos (a) y (b) de la figuras 3.6(a), (b) y 3.7(a), (b) la dispersión del tamaño es homogénea. Sin embargo en las figuras 3.6 (c) y 3.7 (c) se observa que la dispersión de tamaños es muy grande, y la homogeneidad del poro es dispersa. Al utilizar ácido fosfórico como electrolito se dificulta el proceso de anodización debido a que se utilizan voltajes altos, lo que produce calentamientos locales en la superficie de la muestra. Estos calentamientos producen un desorden y fallas en la superficie de la muestra anodizada, tal como lo muestra la figura 3.8.

3.4.2. Velocidad de crecimiento de las PPAA

El espesor de la PPAA queda determinado sólo por el tiempo de anodización. Para determinar el espesor de la película es necesario hacer un análisis morfológico del perfil de ésta. Por otra parte, si el aluminio a anodizar está soportado sobre otro metal se observa una caída en la curva de corriente cuando el electrolito toca dicho metal [57]. En base a esto, se realizó un experimento para obtener plantillas de

3.4 Resultados y Análisis

alúmina abiertas por ambas caras y pegadas a un metal. El procedimiento comienza con la preparación de un substrato compuesto por multicapas de silicio, óxido de silicio, titanio y aluminio ($Si/SiO_x/Ti/Al$).

Tabla 3.3: Parámetros utilizados para la deposición de Ti/Al sobre una oblea de Si . Los parámetros comunes utilizados fueron: 1 μ Torr de vacío base, 20 *sccm* de flujo de argón y 5 *mTorr* de presión de argón.

<i>Material</i>	<i>Potencia (W)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Espesor (nm)</i>
<i>Ti</i>	100	15	50
<i>Al</i>	250	60	500

Al realizar la anodización del substrato obtenido bajo las condiciones de la tabla 3.4, existe una caída en la curva de corriente la cual evidencia que se ha consumido la capa de aluminio completamente, es decir, los poros formados en la anodización atravesaron completamente la capa de óxido [57]. Esto se muestra en la figura 3.9, sin embargo, no se observa la geometría esperada para la anodización con ácido oxálico. Esto puede ocurrir debido a que la superficie tiene rugosidades muy grandes. Estas rugosidades están impuestas por la deposición de material por medio de la evaporación catódica en alto vacío.

Tabla 3.4: Parámetros utilizados para la anodización del sistema $Si/SiO_x/Ti/Al$ sobre una oblea de Si . La anodización en ambos casos se realizó con ácido oxálico.

<i>Muestra</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Temperatura ($^{\circ}C$)</i>	<i>Tiempo (s)</i>
(a)	100	23	60
(b)	250	23	110

3.4 Resultados y Análisis

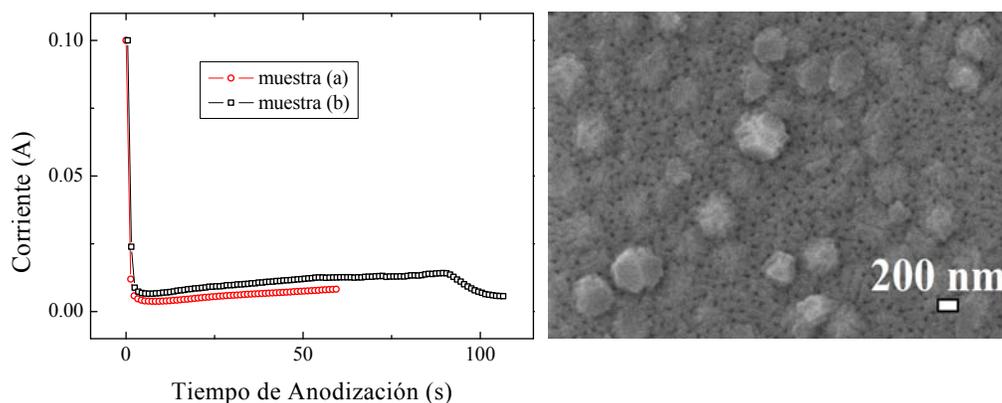


Figura 3.9: Resultado de la anodización del sistema $Si/SiO_x/Ti/Al$. La caída en la curva de corriente evidencia el contacto del electrolito con la película de Ti . La micrografía SEM (*derecha*) muestra la alta rugosidad de la película debido al proceso de pulverización catódica de Al en alto vacío. Las muestras (a) y (b) se diferencian sólo en el tiempo de anodización (ver tabla 3.4).

Finalmente las tasas de anodización encontradas para distintos parámetros se muestran en la tabla 3.5. Las anodizaciones con diferentes ácidos (sulfúrico y oxálico) muestran una tasa de anodización cercana a los 5 nm/s con una temperatura cercana a la temperatura ambiente.

Tabla 3.5: Parámetros utilizados para medir la tasa de anodización.

Ácido	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo (s)	Espesor (nm)	Tasa (nm/s)
H_2SO_4	20	91	500	$\sim 5,50$
$H_2C_2O_4$	23	64×10^3	$0,32 \times 10^6$	$\sim 5,00$

3.4.3. Ensanchamiento de Poros

Una de las modificaciones presentadas anteriormente se refiere al ensanchamiento de poros (sección 3.3.2). Utilizando los parámetros mencionados (solución acuosa de ácido fosfórico 5 W% a una temperatura de 35° C) se obtienen los resultados mostrados en la figura 3.10 y la tabla 3.6. La PPAA que se utilizó inicialmente tiene las características de una muestra típica de PPAA obtenida de la anodización de ácido oxálico como de la figura 3.6 (b), $d_{ox} \sim 50 \text{ nm}$.

Tabla 3.6: Parámetros utilizados y resultados del proceso de ensanchamiento de poros de la figura 3.10.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (min.)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Diámetro (nm)</i>
(a)	5	35	60
(b)	10	35	65
(c)	15	35	70

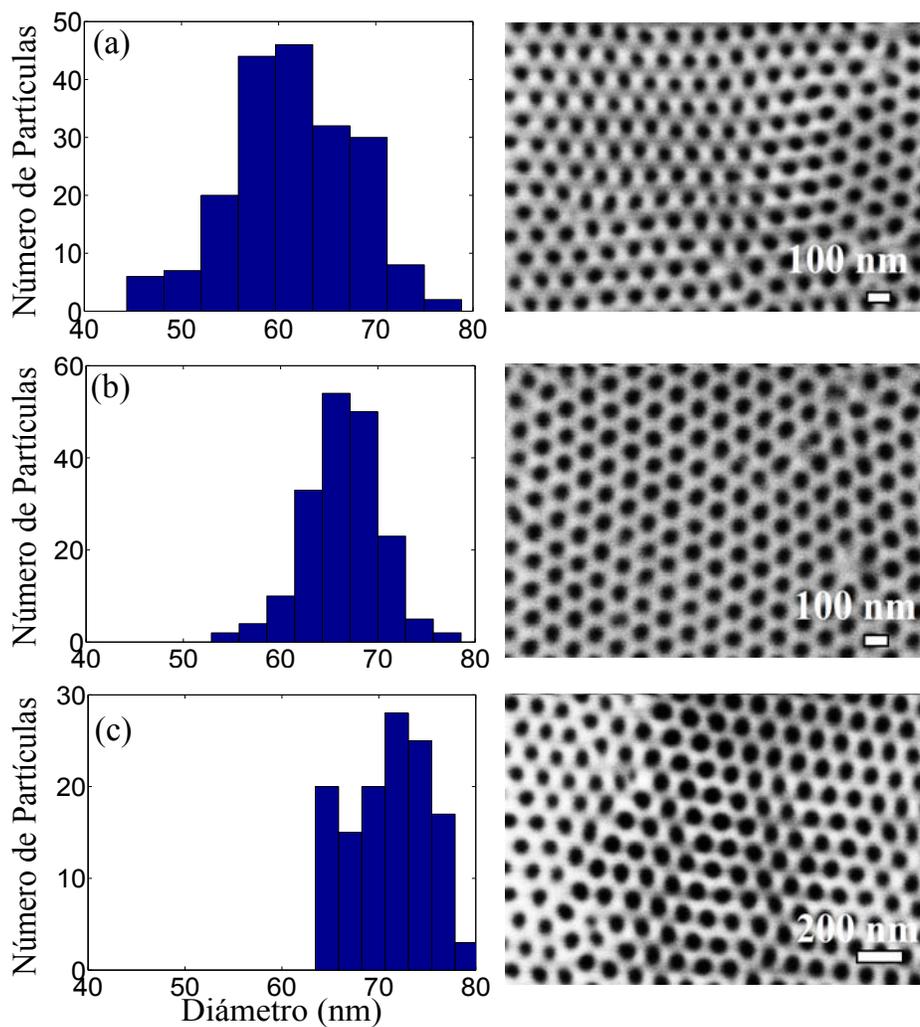


Figura 3.10: Resultados del ensanchamiento de poros. Los tiempos que la muestra se sumergió en ácido fosfórico y el diámetro obtenido se muestran en la tabla 3.6

3.4.4. Anodización con Voltajes Altos

Otro método para lograr tamaños de poros mayores a los obtenidos en condiciones normales (figura 3.6, 3.7) es anodizar el aluminio con un voltaje mayor al impuesto por las condiciones del electrolito [58], [59], [60], [61]. Este método se conoce como anodización dura (del inglés *hard anodization*). La figura 3.11 muestra una curva de corriente en el tiempo para un proceso de anodización realizado a un voltaje de $V = 50 \text{ V}$ y a una temperatura de $T = 3^\circ \text{ C}$ en ácido oxálico.

Los valores de corriente que se encuentran son similares a los mostrados en la figura 3.5, sin embargo la diferencia radica en que la corriente se demora más tiempo en aumentar su valor, es decir, en atravesar la capa barrera (régimen 2). Esto se puede asociar a que la capa barrera que se genera a altos voltajes es mayor (ecuación 3.1). La morfología de la estructura obtenida bajo las condiciones enunciadas se muestran en la figura 3.12.

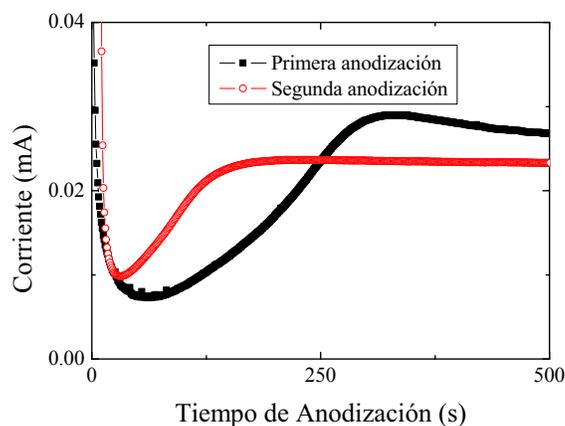


Figura 3.11: Curva de corriente en función del tiempo para una anodización dura a voltaje constante.

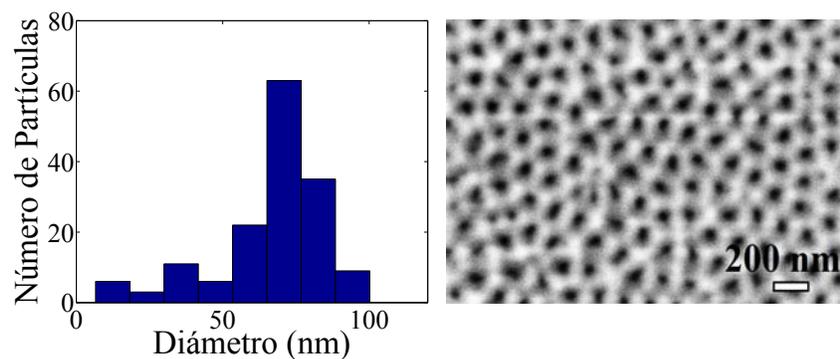


Figura 3.12: Histograma de la distribución de tamaño de poro e imagen SEM de una PPAA obtenida por anodización dura. Imágenes corresponden al caso particular de la figura 3.11.

La tabla 3.7 muestra las condiciones utilizadas para obtener diámetros mayores de poros con este método.

Tabla 3.7: Parámetros utilizados y resultados del proceso de anodización dura. La primera fila corresponde a los parámetros de la figura 3.12, 3.11.

<i>Voltaje (V)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Diámetro (nm)</i>
50	3	70
60	3	90
60	20	90

3.5. Conclusiones

Para esta parte del trabajo de tesis se ha diseñado y puesto a punto un montaje experimental de acuerdo a los requerimientos necesarios.

En base a los resultados obtenidos; concluyo que se pudo replicar el método de anodización de aluminio para la obtención de películas porosas de alúmina anódica. Con esto fue posible la optimización de las PPAA, en base a procesos electroquímicos e ingeniería de poros a nivel nanométricos, con el fin de utilizar estas plantillas en la síntesis de sistemas magnéticos donde se puedan controlar las geometrías necesarias para estudiar sus propiedades magnéticas. Dentro de los parámetros que se pueden variar están:

- Diámetro de los poros (rango comprendido entre $\sim 20 \text{ nm}$ a $\sim 250 \text{ nm}$).
- Distancia entre poros (rango comprendido entre $\sim 35 \text{ nm}$ a $\sim 200 \text{ nm}$).
- Longitud de los poros (rango comprendido entre decenas de nanómetros hasta decenas de micras).

Las PPAA obtenidas presentan características comparables a las encontradas en la literatura expuestas en este capítulo.

Capítulo 4

Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados

***Resumen:** Se investigaron las propiedades magnéticas de arreglos hexagonales de antidots de permalloy preparados sobre la cara superior de PPAAAs. Estos sistemas fueron estudiados por medio de magnetometría y simulaciones micromagnéticas. Las simulaciones micromagnéticas se realizaron utilizando una técnica en la cual se puede simular un sistema de antidots a partir de una imagen real (de microscopía SEM) y así incluir los defectos generados en el ordenamiento de la red, la forma no circular de algunos elementos y las rugosidades impuestas por los bordes. Los estudios se realizaron para diferentes direcciones de campo externo aplicado y el único parámetro que se varió fue el diámetro de los antidots. Se observaron configuraciones de la magnetización cuasi-estables que describen un laberinto cuando el campo se aplica perpendicular a la película, y propagación de vórtices, cuando el campo se aplica en la dirección de la película.*

4.1. Introducción

Las películas delgadas de material magnético son muy importantes en el ámbito tecnológico ya que dispositivos variados se construyen a partir de la arquitectura de películas magnéticas delgadas y explotan su comportamiento magnético para optimizar su funcionamiento y disminuir el tamaño de éstos. Durante décadas, los semiconductores basados en sistemas electrónicos bidimensionales no solo han sido la base de los transistores, sino que también juegan un papel importante para los científicos que buscan estudiar conducción en sistemas bidimensionales [62]. A los transistores basados en tecnologías CMOS y MOSFET se le suman los sensores del tipo MAGFET [62–66], los cuales utilizan un sensor magnético integrado basado en el efecto hall, el cual deflacta las corrientes debido a la fuerza del campo magnético [62]. En este contexto radica la importancia (en cuanto a aplicación directa) de conocer la formación de dominios magnéticos y el campo de fuerza magnético generado por este tipo de muestras.

Un sistema de antidots corresponde a una película delgada con agujeros. En estos sistemas los agujeros introducen anisotropías en la película las cuales permiten la nucleación y el movimiento de las paredes de dominio y de esta manera, se pueden controlar efectos tales como la magnetoresistencia, el campo coercitivo, la permeabilidad y los modos de reversión [67–71]. En este tipo de estructuras la reversión magnética comienza a nuclear en las inhomogeneidades y la reversión ocurre por medio de la propagación de paredes de dominio a través los pasajes generados entre los agujeros de la estructura [72], el anclaje de la magnetización (*pinning*) debido a los defectos permite mejorar los valores de campo coercitivo en comparación con la película continua. Los arreglos de antidots se fabrican usualmente con técnicas litográficas, para poder controlar bien la geometría y clarificar los efectos de ésta sobre las propiedades magnéticas [73]. Una buena alternativa para sintetizar este tipo de sistemas se presenta depositando material magnético sobre la cara superior

de las membranas de alúmina porosa (PPAA).

En este trabajo se sintetizaron películas de antidots de permalloy con diferentes geometrías utilizando PPAA. Los aspectos investigados son importantes desde un punto de vista fundamental y tecnológico. Los resultados muestran que controlando el tamaño del poro se puede realizar la ingeniería de las propiedades magnéticas. Para completar la investigación se realizaron cálculos numéricos en pro de conocer las configuraciones magnéticas de estas estructuras.

4.2. Descripción geométrica, Síntesis y Técnicas de Caracterización del Sistema de Antidots

Las películas con defectos circulares controlados también se conocen como sistemas de antidots (*anti-puntos*) debido a que son la parte complementaria de un sistema de dots (*puntos*) para formar una película continua. Los sistemas de antidots se pueden obtener mediante la réplica de la superficie de una PPAA, y sus características se pueden controlar mediante el control de la geometría de las PPAA. Para este experimento en particular se anodizaron las muestras al mismo tiempo con las mismas condiciones. El proceso de anodización se realizó con los parámetros estándar correspondientes al ácido oxálico: 40 V, por 8 y 6 h a 20°. Este proceso está descrito en el apartado 3.3.2. El diámetro del poro fue modificado por un tratamiento de ensanchamiento (apartado 3.3.2). Para todos los casos las membranas muestran un ordenamiento hexagonal con una buena uniformidad en los parámetros de tamaño y distancia entre poros.

4.2 Descripción geométrica, Síntesis y Técnicas de Caracterización del Sistema de Antidots

Tabla 4.1: La tabla muestra el diámetro d , distancia entre centros de poros D y el espesor de permalloy t para los sistemas de antidots estudiados. La muestra $S0$ corresponde a la película continua.

<i>Muestra</i>	d (nm)	D (nm)	t (nm)
$S0$	0	0	60
$S1$	45	100	60
$S2$	60	100	60
$S3$	75	100	60

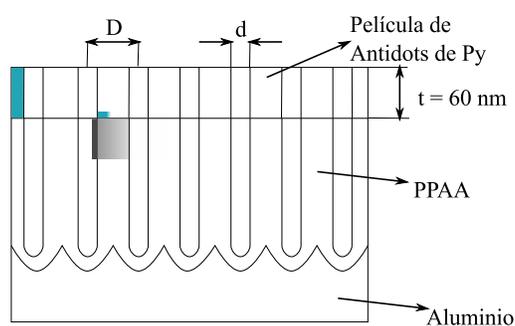


Figura 4.1: Esquema de la sección transversal de las películas de antidots de permalloy construidas sobre una PPAA.

Las películas de antidots fueron preparadas por medio de evaporación catódica en alto vacío de permalloy ($Fe_{20}Ni_{80}$) sobre las superficies de las PPAA fabricadas replicando el buen ordenamiento de los poros del substrato. La tasa de deposición fue de $2,8 \text{ nm/s}$. La presión del vacío base antes de la deposición fue de $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ y la presión al momento de la deposición fue de 2 mTorr usando 32 sccm de flujo de argón (Ar) y 60 W de potencia en modo D.C. La tabla 4.1 muestra las geometrías obtenidas para los sistemas de antidots.

La morfología estructural de los antidots fue investigada por medio de microscopía SEM. La tasa de deposición de permalloy fue previamente calibrada para permalloy

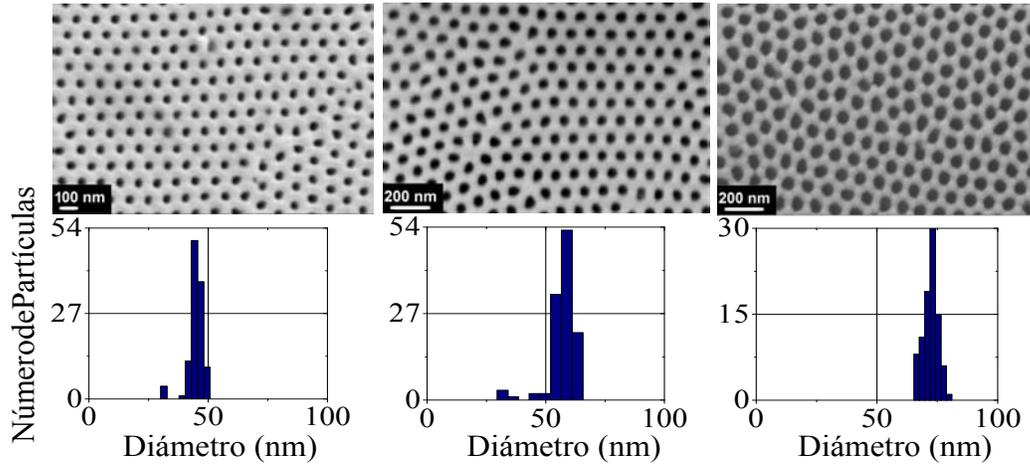


Figura 4.2: Imágenes de arreglos de antidots de 45, 60 y 75 nm de diámetro. La figura (a) corresponde a la muestra $S1$, (b) $S2$ y (c) $S3$ de la tabla 4.1.

depositando una lámina delgada sobre un substrato de vidrio y determinando su espesor por medio de difracción de rayos-X de bajo ángulo. Las propiedades magnéticas se midieron en un magnetómetro de fuerza vibrante (VSM). En un equipo del tipo VSM la muestra magnética, inmersa en un campo magnético constante, se hace vibrar mecánicamente y produce una variación en el campo magnético inducido en las bobinas receptoras. Esto produce una diferencia de señal la cual es monitoreada y procesada a través de un amplificador Lock-In y un ordenador. Los ciclos de histéresis se realizaron con el campo externo aplicado en el plano y fuera del plano del arreglo de antidots.

4.2.1. Simulación Micromagnética

Se realizaron cálculos numéricos en el software OOMMF. Para estos cálculos se consideraron muestras de arreglos de antidots de $1 \times 1 \mu m^2$ de tamaño, definidos con 60 nm de espesor, una separación entre centros de elementos de $D = 100 nm$

y diámetros de $d = 45, 60, \text{ y } 75 \text{ nm}$ (para el sistema ideal). Para las simulaciones se utilizaron los parámetros típicos del permalloy: magnetización de saturación de $M_s = 860 \times 10^3 \text{ A/m}$, constante de rigidez $A = 13 \times 10^{-12} \text{ J/m}$. El sistema se dividió en celdas cúbicas de magnetización uniforme de arista 2 nm ($< l_{ex}$). Este valor es menor que el largo de intercambio (ecuación (2.17)) del material que es $5,1 \text{ nm}$ [112]. Para todos los casos la constante de amortiguación (*damping*) fue de $0,5$, el cual constituye el valor estándar del programa OOMMF.

Simulación de una imagen real

Con la finalidad de estudiar el efecto del desorden introducido naturalmente por la síntesis de estos sistemas en las propiedades magnéticas y las configuraciones de magnetización, se propuso un método en el cual se puede simular un sistema de antidots a partir de una imagen real (Sistema real). El proceso involucra el procesamiento de una imagen de micrografía SEM de tal manera de obtener una imagen en blanco y negro de 8 bit. La idea principal es tomar una fotografía y simular un sistema real. El primer paso corresponde en reconocer el área de la imagen SEM que se quiere simular. La imagen se obtiene en escala de grises y se necesita transformarla a una imagen en blanco y negro para que sea reconocida sin niveles de altura por el programa OOMMF [40]. Para hacer esto se utiliza una regla simple: se toma un valor medio entre los límites de la escala de grises de la imagen y se compara el valor del pixel medido con este valor. La discretización en blanco y negro corresponde a si el valor del pixel medido es mayor o menor que el valor medio. El criterio de comparación es diferente para cada caso.

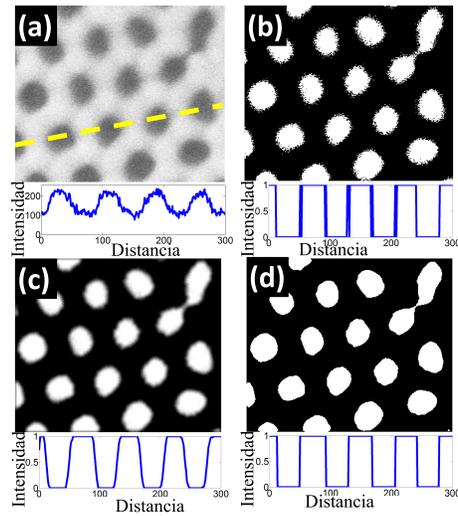


Figura 4.3: Esquema del procesamiento de imágenes para la obtención de una imagen monocromática en blanco y negro. (a) Micrografía SEM, (b) imagen en blanco y negro, (c) imagen en blanco y negro filtrada con una función de disco (*Disk filter* de MatLab) y (d) imagen con bordes definidos para ser utilizada en el software OOMMF. En cada caso se muestra el perfil de intensidades a través de la línea amarilla punteada de la figura (a).

En la figura 4.3 (b) se observa una imagen en blanco y negro para la imagen SEM. Se observa que bordes no están bien definidos. Para resolver esto se utiliza un filtro para definir los bordes en el ancho a la altura media del valor máximo. El filtro utilizado corresponde a la función *fdisk* de los repositorios de MatLab.

4.3. Resultados y Análisis

La película de permalloy depositada sobre la estructura de las PPAA replica la estructura hexagonal y, como se observa en la figura 4.2, existen zonas grandes (del orden de micrómetros) con un ordenamiento hexagonal. Sin embargo, estos dominios donde el orden hexagonal es alto dependen sólo de la estructura granular del aluminio. Para obtener el número de clases existente en los histogramas de la figura 4.2 se utilizó la regla de Sturges (ecuación (3.3)).

La figura 4.5 muestra los ciclos de histéresis para las muestras $S1$, $S2$ y $S3$ a temperatura ambiente. Después, para poder comparar las propiedades magnéticas de las muestras, se normalizan las curvas de histéresis. Las curvas de histéresis compuesta por cuadrados rojos corresponden a los casos donde el campo externo fue aplicado paralelo al plano de los antidots. Por el contrario, los ciclos con triángulos negros corresponden al caso cuando el campo externo se aplicó perpendicular al plano de las muestras. La comparación entre las diferentes curvas indican claramente la existencia de una anisotropía magnética con el eje fácil de magnetización en el plano de las muestras, la cual decrece a medida que el diámetro del poro decrece.

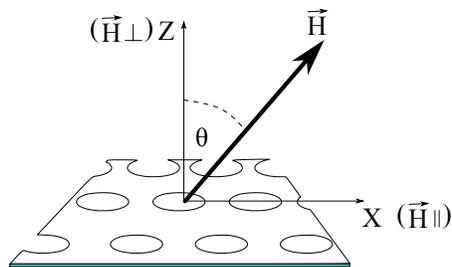


Figura 4.4: Esquema de la dirección de campo magnético aplicado en películas de antidots.

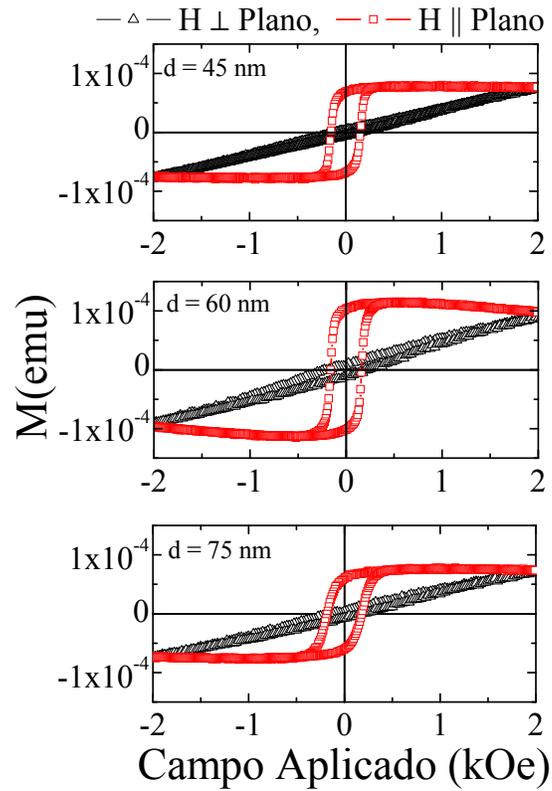


Figura 4.5: Ciclos de histéresis para (a) $S1$, (b) $S2$ y (c) $S3$.

La figura 4.6 muestra las curvas de histéresis simuladas para $S1$, $S2$ y $S3$ para el campo magnético aplicado paralelo y perpendicular al plano de las muestras de antidots. La comparación entre las diferentes curvas indica claramente que existe una anisotropía magnética la que tiene un plano fácil en el plano de la muestra. Esto está en acuerdo con los resultados experimentales. La anisotropía que se observa tiene relación con el diámetro del poro del arreglo de antidots.

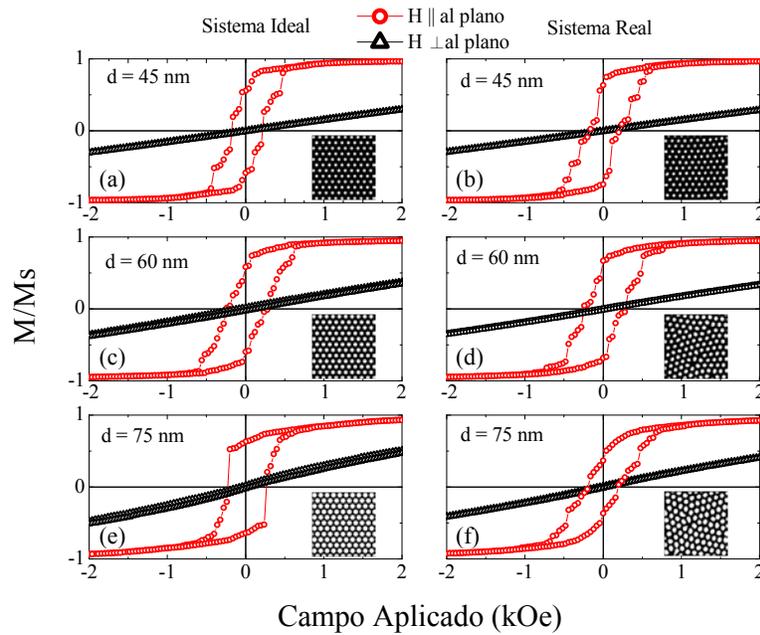


Figura 4.6: Ciclos de histéresis para (a)(b) $S1$, (c)(d) $S2$ y (e)(f) $S3$. Se muestran las simulaciones de un (a)(c)(e) sistema ideal y de un (b)(d)(f) sistema real.

De la figura 4.6 también se observa que existen pequeñas diferencias en los ciclos de histéresis entre las simulaciones de sistemas ideales y sistemas reales. La diferencia más notoria ocurre para el caso de la muestra $S3$, cuando el campo externo se aplica en el plano de la muestra. En este caso, la remanencia es mucho mayor para el sistema ideal que para el sistema real, y se puede pensar que las imperfecciones de la muestra perturban el proceso de reversión de la magnetización. De la figura 4.6 se puede concluir que el valor de campo coercitivo y de la magnetización remanente están fuertemente influenciados por el diámetro del poro.

Para entender mejor el proceso de reversión magnética, se muestran capturas de pantalla para sistemas de antidots ideales y reales. La figura 4.7 corresponde a la reversión de la magnetización cuando el campo está aplicado fuera del plano de la

muestra. Es bien conocido que en el caso de una película continua, cuando el campo está aplicado perpendicular al plano de la película, el sistema revierte su magnetización a través de una reversión coherente de sus momentos magnéticos. Sin embargo, de las capturas de pantalla se puede observar que la reversión ocurre mediante otro proceso diferente del coherente, donde los poros actúan como centros ancladores de los momentos magnéticos. Este efecto es más evidente para el caso en que $d = 45 \text{ nm}$ (figura 4.7(a), (b)). Estos arreglos revierten generando un patrón hexagonal en la estructura para el caso ideal. Sin embargo, este patrón desaparece a medida que incrementa el desorden en la estructura. *Cowburn et. al.* observaron los dominios magnéticos producidos por un arreglo de antidots cuadrados ordenados en una red cuadrada [73], los cuales aparecen en relación con la intensidad del campo aplicado. Para este estudio se pueden observar estructuras cuasi-estables de *laberinto* para la reversión fuera del plano, las cuales son propias de los sistemas de películas delgadas con la anisotropía fuera del plano de la película [30, 74], y son utilizadas para estudiar los efectos de la memoria de los patrones de laberinto formados. Los patrones mostrados en la figura 4.7 corresponden a la formación de dominios magnéticos para un campo aplicado de $H = 4,44 \text{ kOe}$ en la dirección perpendicular al plano de los antidots, donde el patrón de laberinto está bien definido para el arreglo con diámetro de poros de 45 nm , sin embargo las tres estructuras van definiendo la estructura de laberinto a diferentes valores de campo aplicado. Para todos los casos la magnetización medida en la dirección perpendicular a la película (\hat{z}) revierte de manera coherente.

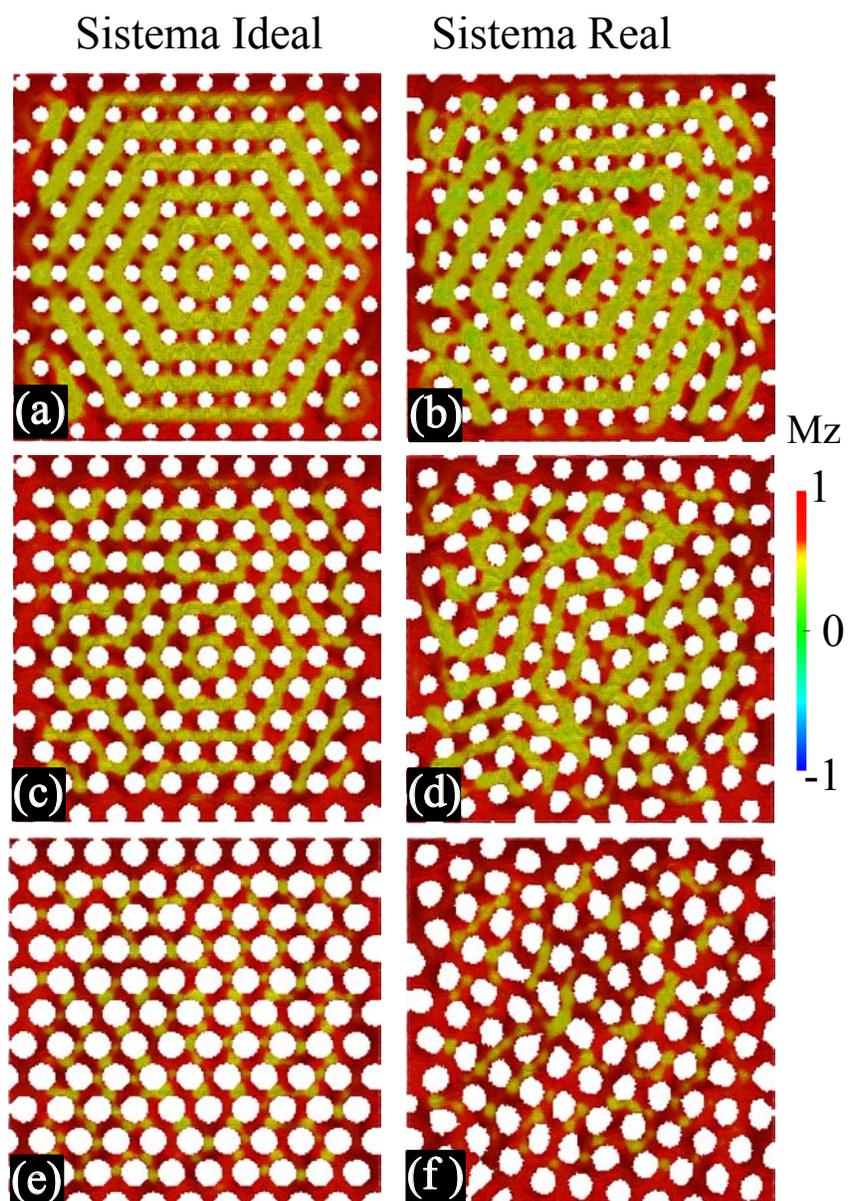


Figura 4.7: Capturas de pantalla para las muestras (a)(b) S1, (c)(d) S2 y (e)(f) S3. La figura muestra la reversión para un (a)(c)(e) sistema ideal y un (b)(d)(f) sistema real. Para todos los casos el campo aplicado es de $H = 4,44 \text{ kOe}$ en dirección perpendicular al plano de los antidots.

Para el caso en que el campo se aplica en la dirección paralela al plano de la película de antidots se observa una reversión magnética la cual ocurre por medio de la nucleación y propagación de vórtices a través de la película de antidots. Se observa que estos vórtices están libres de un núcleo, algunos presentan quilaridad positiva y otros presentan quilaridad negativa con un flujo cerrado en el patrón de magnetización. En una investigación en estructuras de anillos asimétricos observamos que cuando el diámetro interno del anillo crece, la estructura favorece una magnetización de flujo cerrado [28]. Entonces, el sistema genera un reversión tipo vórtice para disminuir la energía magnetostática generada por el campo desmagnetizante al rededor de cada antidot. El campo desmagnetizante generado es mayor en las orillas de cada antidot. Es conocido que una forma *puntiaguda* concentra campo desmagnetizante, y esto fue observado mediante simulaciones micromagnéticas por *Rodríguez et. al.* [26] para una muestra de antidots. Además, las estructuras de vórtice no presentan un núcleo debido a que tiene un costo energético mayor, y esto permite obtener una mayor estabilidad en la estructura de dominios.

La figura 4.8 muestra los campos coercitivos para los casos en que el campo fue aplicado en el plano y perpendicular al plano de la muestra, como función del diámetro del antidot. Se observa que el campo coercitivo de los arreglos de antidots es mayor que el de la película continua. El valor del campo coercitivo incrementa desde 9,5 hasta 201,6 *Oe* en la configuración fuera del plano, y de 2,4 hasta 180,6 *Oe* en la configuración paralela al plano, si se toma el valor base de la película continua S_0 . Para la configuración fuera del plano, el campo coercitivo tiene un valor máximo para la muestra de 60 *nm*. La remanencia para el caso fuera del plano es casi constante, y toma valores muy bajos. Cuando el campo se aplica paralelo al plano el campo coercitivo toma un valor máximo para la muestra de 75 *nm* para el caso experimental, y para los casos simulados se observa un máximo en la muestra de 60 *nm*. Sin embargo, la simulación de un sistema real tiende a disminuir el valor de campo coercitivo en comparación al observado en la simulación de un sistema ideal, y lo

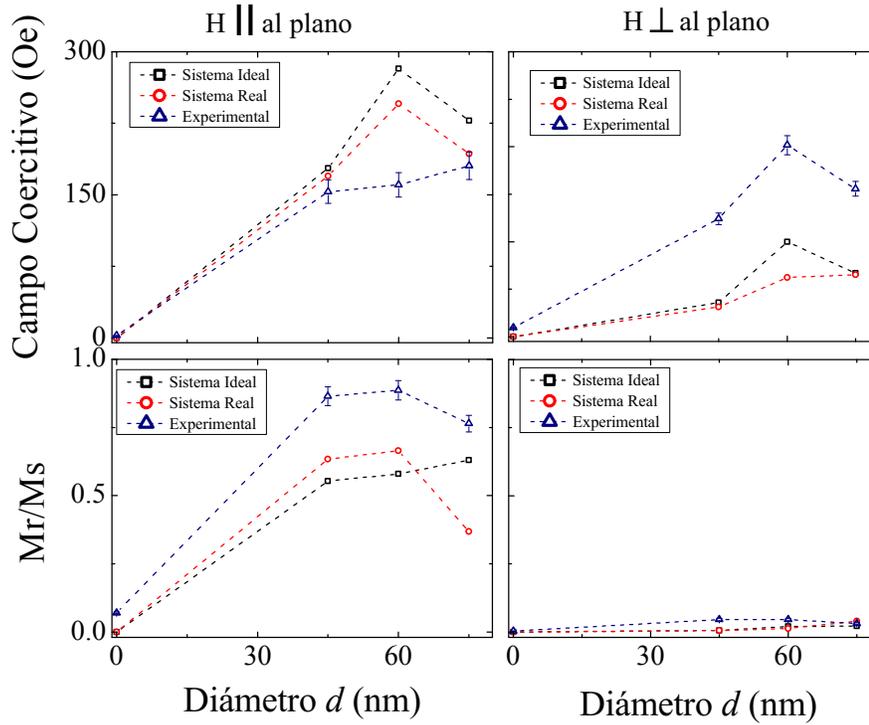


Figura 4.8: Campo coercitivo y magnetización remanente para arreglos de antidots con diferente diámetro (muestras $S1$, $S2$ y $S3$), con un espesor fijo ($t = 60 \text{ nm}$) y separación entre elementos fija ($D = 100 \text{ nm}$).

acercas más al valor observado en el experimento. La magnetización remanente cuando el campo se aplica en el plano de la muestra presenta un comportamiento creciente monótono para el caso de las simulaciones ideales. Sin embargo, el comportamiento de la magnetización remanente para el caso de las simulaciones reales adopta el comportamiento del sistema experimental, donde se observa un máximo valor para la muestra de 60 nm y un mínimo para la muestra de 70 nm , excluyendo a la película continua, la cual presenta un mínimo absoluto en todos los casos.

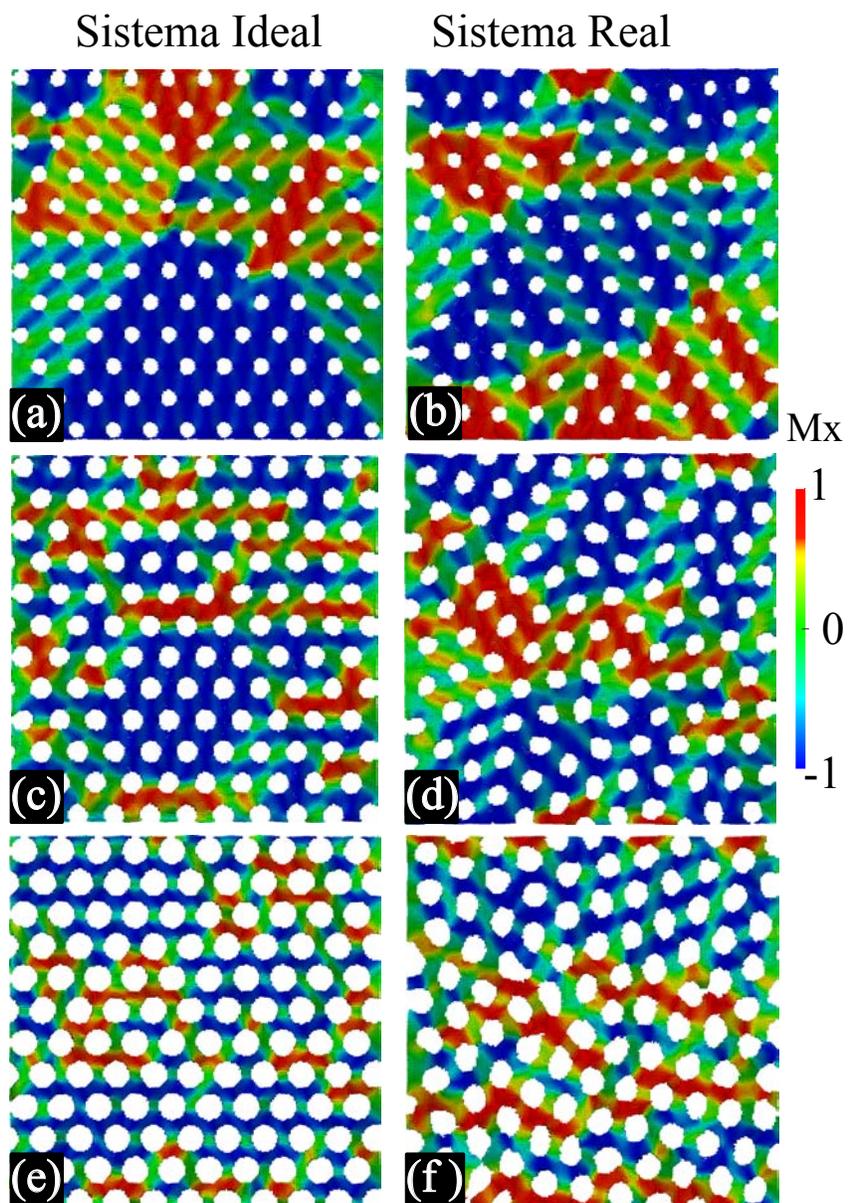


Figura 4.9: Capturas de pantalla para las muestras (a)(b) S1, (c)(d) S2 y (e)(f) S3. La figura muestra la reversión para un (a)(c)(e)sistema ideal y un (b)(d)(f) sistema real. Para todos los casos la reversión es un estado estable en el campo coercitivo en dirección paralela al plano de los antidots.

4.4. Conclusiones

Los resultados presentados anteriormente muestran que controlando la geometría de un arreglo de antidots, específicamente el diámetro del antidots, se pueden modificar las propiedades magnéticas. En particular se observó que el valor de campo coercitivo aumenta a medida que aumenta el diámetro del antidot, cuando el campo se aplica paralelo a la película. La magnetización remanente tiene un valor muy bajo y casi constante cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la película, y cuando el campo se aplica paralelo a la película de antidots los valores de magnetización remanente crecen y se observa un máximo para la muestra de 60 nm de diámetro.

De las simulaciones micromagnéticas se observa que existen dominios de laberinto cuasi-estables cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la película de antidots. Además, existe una reversión coherente de la magnetización fuera del plano. La magnetización en el plano revierte por medio de propagación de vórtices que se generan alrededor de los antidots para disminuir la energía magnetostática. Estos vórtices no presentan un núcleo debido a que generarlos requiere un costo energético mayor. La geometría puede utilizarse para controlar las propiedades magnéticas y los modos de reversión en este tipo de muestras para aplicaciones específicas.

Capítulo 5

Resonancia Ferromagnética en Películas Delgadas con Defectos Circulares Ordenados

Resumen: Utilizando la técnica de resonancia ferromagnética se investigaron las propiedades magnéticas de películas de antidots de permalloy. Se observó que se puede controlar la dependencia angular del campo de FMR (del inglés Ferro-Magnetic Resonance) al controlar la geometría de los arreglos de antidot, más exactamente, al controlar el diámetro de los antidots. Las imágenes SEM muestran un arreglo hexagonal con un ordenamiento alto, sin embargo, al realizar la dependencia angular del campo FMR no se observa la simetría esperada (conocida como simetría six-fold). Mediante la realización de simulaciones micro-magnéticas se encontró como afectan las imperfecciones de la red al cambio en la simetría esperada.

5.1. Introducción

Hoy en día, el estudio de *nano-iman*es tiene un interés grande desde un punto de vista fundamental y de aplicación. Las aplicaciones se han discutido previamente, pero desde un punto de vista fundamental los nanoimanes ofrecen, en virtud de su baja dimensionalidad, un amplio rango de propiedades físicas nuevas que no encontramos en su contraparte volumétrica. La presencia de agujeros no magnéticos en las películas de antidots inducen una distribución del campo desmagnetizante que afecta a las propiedades estáticas y dinámicas. Desde el punto de vista estático se ha observado que la presencia de agujeros afecta a la reversión magnética, al campo coercitivo y a la anisotropía magnética intrínseca de la película [78–84]. Desde un punto de vista dinámico se observan modos de resonancia cuyas frecuencias se pueden controlar en función de las dimensiones de los agujeros de la película de antidots, de la simetría de la red y del campo magnético externo aplicado [85–90]. Entre las técnicas experimentales utilizadas para investigar las propiedades magnéticas de arreglos de antidots, la resonancia ferro-magnética (FMR) ha demostrado ser una de las técnicas más sensibles en detectar los campos efectivos asociados con las anisotropías magnéticas [91–95].

Se investigaron las propiedades magnéticas de películas de antidots de permalloy con diferentes diámetros de poros fabricados a través de la réplica de la cara superior de una membrana de alúmina porosa. Estudiamos la dependencia angular del campo de FMR con el incremento en el diámetro del poro. Para analizar los resultados encontrados se realizaron simulaciones micromagnéticas de estos sistemas para una red ideal y para una red real que incluye los defectos de la red. Las simulaciones muestran un acuerdo cualitativo con los resultados experimentales e indican que en la muestra con defectos, las simulaciones micromagnéticas que se realizan en imágenes reales pueden recrear los campos generados por la distribución real de los poros.

5.1.1. Resonancia Ferromagnética

Se conoce que la aplicación de campo magnético puede inducir una precesión en los momentos magnéticos a una frecuencia angular la cual viene dada por $\omega_0 = \gamma \mathbf{H}_{ef}$ [33], donde γ es la razón giromagnética $\gamma = g\mu_B/\hbar$ (donde g corresponde al factor de Landé, el cual corresponde a la constante de proporcionalidad que lleva la cuenta de la interacción espín-órbita). Cuando un campo magnético se aplica en un material los momentos magnéticos precesan de forma coherente, desde un punto de vista semi-clásico del efecto. Si el campo aplicado es lo suficientemente fuerte, el proceso puede ser visto como una precesión de la magnetización (\mathbf{M}) en torno a un campo efectivo (\mathbf{H}_{ef}). Un sistema compuesto de momentos magnéticos que está sometido a un campo magnético puede absorber energía a tal frecuencia y, debido a esto se puede observar una absorción resonante de la energía de una onda electromagnética sintonizada a una frecuencia específica. Este efecto se conoce como resonancia magnética y los montajes experimentales utilizados para medirla pueden tomar formas variadas. La frecuencia apropiada para absorción depende del tamaño del momento magnético y del campo aplicado. Por ejemplo, para $g = 2$, la razón giromagnética toma un valor $\gamma = 2\pi \times 2,8 \text{ GHz/kOe}$. Por lo tanto, como los campos típicos de un laboratorio de magnetismo toma los valores de algunos kOe , entonces la frecuencia se sitúa en el rango de las micro-ondas.

Un experimento de resonancia ferromagnética consiste en aplicar en una muestra magnética, situada en un campo magnético estático \mathbf{H} , un campo de micro-ondas y observar las líneas de absorción resonantes. El esquema del montaje experimental se muestra en la figura 5.1, donde se observa que la muestra está situada en una cavidad resonante y las micro-ondas entran por medio de una guía de ondas. Usualmente, es más conveniente mantener la radiación de microondas fija y variar un espectro de campo magnético [75, 76]. Entonces, la absorción de micro-ondas se modifica con la variación de campo magnético. La cavidad tiene un factor de calidad alto (frecuencia

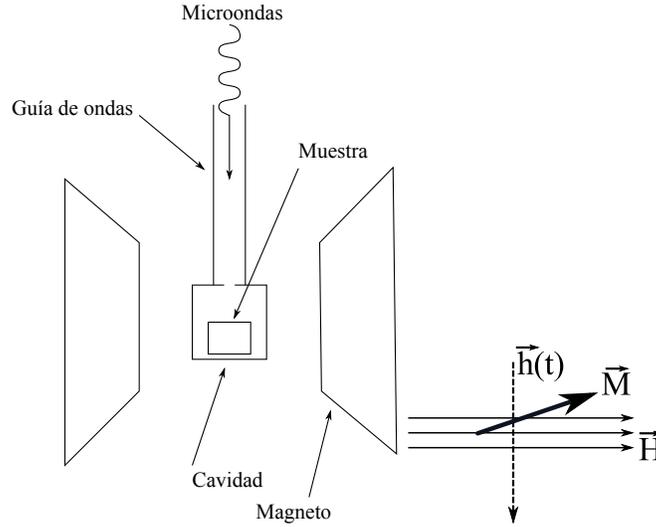


Figura 5.1: Esquema del montaje experimental para realizar resonancia ferromagnética. Las microondas entran en la cavidad por medio de una guía de ondas. La absorción de las microondas se produce por medio de la resonancia. La muestra está ubicada en el centro del electroimán donde el campo magnético es uniforme.

de resonancia por ancho de banda ($Q\text{-factor} = f_0/\Delta f$), lo que permite detectar señales muy bajas. Lo que se mide en el experimento es la potencia media absorbida en la resonancia ($\langle P \rangle$), la cual corresponde a la derivada temporal de la energía ($E = -\mathbf{M} \cdot (\mathbf{H}_{ef} + \mathbf{h}(t))$). El campo magnético de la radiación electromagnética ($\mathbf{h}(t)$) inducida a la cavidad, es perpendicular al campo magnético aplicado en la muestra y paralelo al plano de la muestra, además está relacionado con la potencia media absorbida tal como sigue [77]:

$$\langle P \rangle = \chi(\omega)\omega_m h_m^2. \quad (5.1)$$

Aquí, ω_m es la frecuencia de referencia del *Lock-in*. Además, χ corresponde a la parte imaginaria de la susceptibilidad generalizada ($\chi_g(\omega) = \chi_r(\omega) + i\chi(\omega)$). De la ecuación dinámica 2.38 se puede obtener el comportamiento de la susceptibilidad

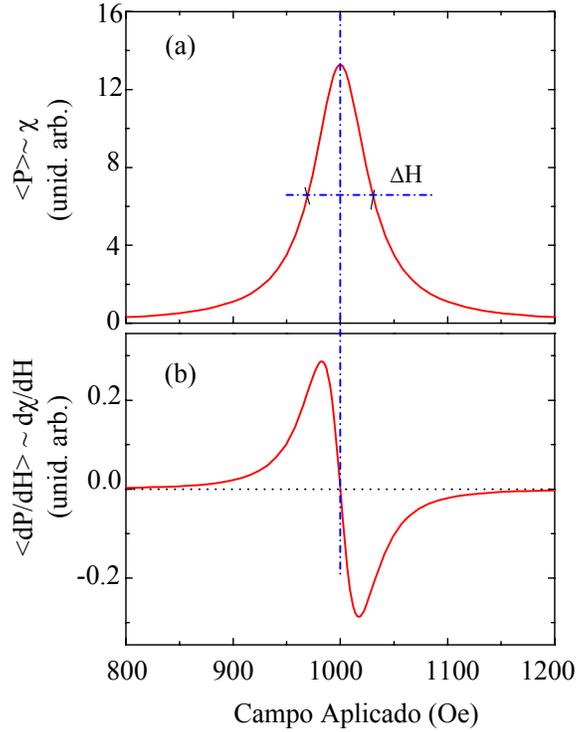


Figura 5.2: Forma típica de la potencia media absorbida que corresponde a una función Lorentziana (Distribución de Cauchy), con un campo de resonancia de 1 kOe y ancho de línea $\Delta H = 60 \text{ kOe}$ (a). Derivada de la Lorentziana (b).

para este tipo de sistemas, el cual es proporcional al comportamiento de la potencia media absorbida, tal como lo muestra el ejemplo de la figura 5.2.

En el experimento de FMR presentado a continuación la señal medida corresponde a la derivada de la potencia en relación con el campo aplicado. Esto corresponde a la derivada de la absorción. El campo de resonancia permite investigar los campos efectivos de anisotropía.

5.2. Síntesis y Técnicas de Caracterización

El procedimiento de síntesis que se utilizó es el mismo descrito en el apartado 4.2. Las soluciones electrolíticas utilizadas para sintetizar las PPAA fueron ácido oxálico y ácido sulfúrico. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron las estándares para cada caso, donde los parámetros se enuncian en la tabla 3.2. Los parámetros obtenidos para cada una de las películas de antidots, así como los de la película continua, se muestran en la tabla 5.1. La morfología estructural fue investigada por medio de microscopía SEM. La figura 5.3 muestra los arreglos obtenidos.

Tabla 5.1: La tabla muestra el diámetro d , distancia entre centros de poros D y el espesor del permalloy t para los sistemas de antidots estudiados. La muestra $R0$ corresponde a la película continua.

<i>Muestra</i>	d (nm)	D (nm)	t (nm)
<i>R0</i>	0	0	40
<i>R1</i>	18	30	40
<i>R2</i>	70	100	40

Para la caracterización mediante resonancia ferromagnética (FMR) se utilizó un espectrómetro BRUCKER EMX-1572 (9,8 gHz). Las mediciones fueron efectuadas a temperatura ambiente en una cavidad de micro-ondas que opera a 100 kHz con una modulación de frecuencia por medio de un campo magnético. La muestra fue montada en un goniómetro y ubicada en el centro de la cavidad. Con esto se puede rotar la muestra de tal manera que se puede obtener una medida angular del campo de resonancia (H_R), el cual se determina ajustando la derivada del espectro de absorción.

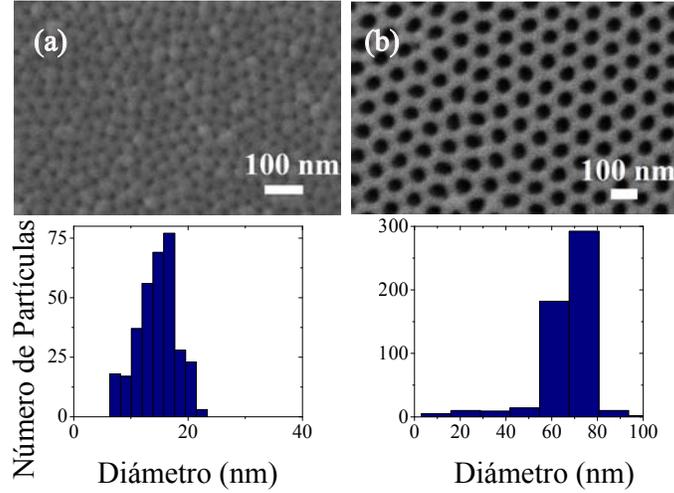


Figura 5.3: Imágenes de arreglos de antidots de 18 y 70 nm de diámetro. La figura (a) corresponde a la muestra $R1$ y la figura (b) corresponde a la muestra $R2$ de la tabla 5.1.

5.3. Simulación Micromagnética

Para obtener más información del fenómeno en cuestión, se realizaron simulaciones micromagnéticas en el software de libre acceso OOMMF. Se realizaron simulaciones utilizando una red ideal y una red real de antidots, con el fin de observar el efecto del desorden introducido naturalmente en estos sistemas (apartado 4.2.1). El tamaño total de la muestra fue de $1 \times 1 \mu m^2$. Los parámetros para el permalloy fueron; magnetización de saturación de $M_s = 860 \times 10^3 A/m$, constante de rigidez $A = 13 \times 10^{-12} J/m$. El sistema se dividió en celdas cúbicas de magnetización uniforme de arista $2 nm$ ($< l_{ex}$). Este valor es menor que el largo de intercambio (ecuación (2.17)) del material el cual es $5,1 nm$ [112].

5.4. Resultados y Discusión

Los ciclos de histéresis para las películas analizadas se muestran en la figura 5.4, donde la muestra $R0$ corresponde a la película continua de permalloy y la geometría de las muestras $R1$ y $R2$ se describen en la tabla 5.1. En la figura 5.4 (a), se observa que a medida que incrementa el diámetro del antidot también aumenta el valor del campo coercitivo, tal como se comentó en el apartado 4.3. Además, todas las curvas de histéresis fueron saturadas para la figura 5.4; donde para la muestra $R2$ satura en $2 kOe$ para el caso cuando el campo se aplica paralelo a la película, y las muestras $R1$ y $R2$ saturan en este mismo valor cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la película de antidots.

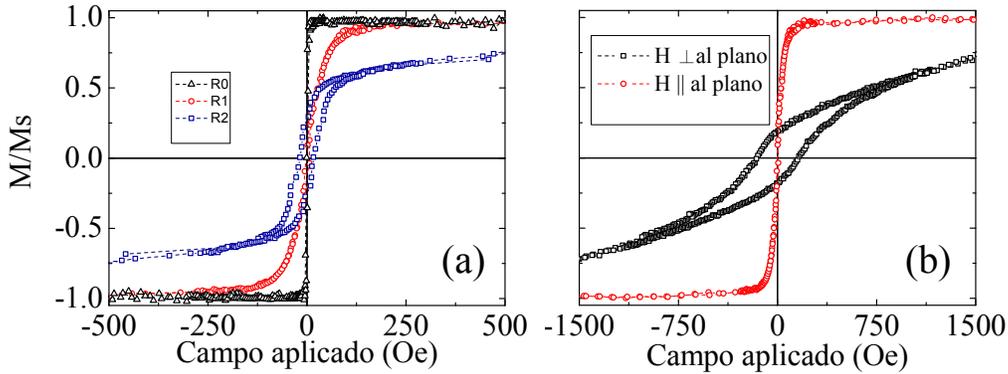


Figura 5.4: Ciclos de histéresis para películas de antidots (a) con ($R1$) 18 y ($R2$) 70 nm de diámetro de poros además de la película continua de permalloy ($R0$). La tabla 5.1 contiene la información de la geometría de cada muestra. La figura (b) muestra las curvas de histéresis de la muestra $R1$ con el campo aplicado en el plano y fuera del plano de la película de antidots.

En la figura 5.5 se observa que en la película continua de permalloy el espectro de resonancia ferromagnética (FMR) tiene un modo de resonancia simple con un campo magnético aplicado de $H_R = 1800 Oe$. Sin embargo para el caso de las películas de antidots se observan dos modos de resonancia. Para la película de antidots con diámetro promedio de 18 nm ($R1$), la distancia entre poros es tal que para $R1$ aparece

el modo de resonancia a un campo menor que en la película continua de permalloy ($R0$). El otro modo de resonancia que exhibe la muestra $R1$ aparece a un campo mayor de $H_R = 2100$ Oe. Para el arreglo de antidots con promedio de diámetro de 70 nm ($R2$) se observa, en la figura 5.5, que el primer modo de resonancia aparece con un campo aplicado de $H_R = 1550$ Oe, el cual es menor que el campo de resonancia que aparece para la película continua de permalloy ($R0$). El otro modo de resonancia que se observa para la muestra $R2$ aparece para un campo aplicado de $H_R = 3200$ Oe, el cual es el mayor de todos los *campos de resonancia*.

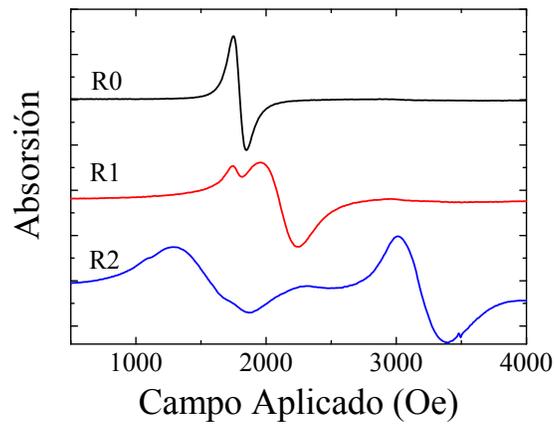


Figura 5.5: Espectros de FMR para las muestras $R0$, $R1$ y $R2$ de la tabla 5.1. Los espectros fueron tomados con el campo aplicado en la dirección paralela a la película de la muestra. En este punto se fija el ángulo en el plano ($\phi = 0$).

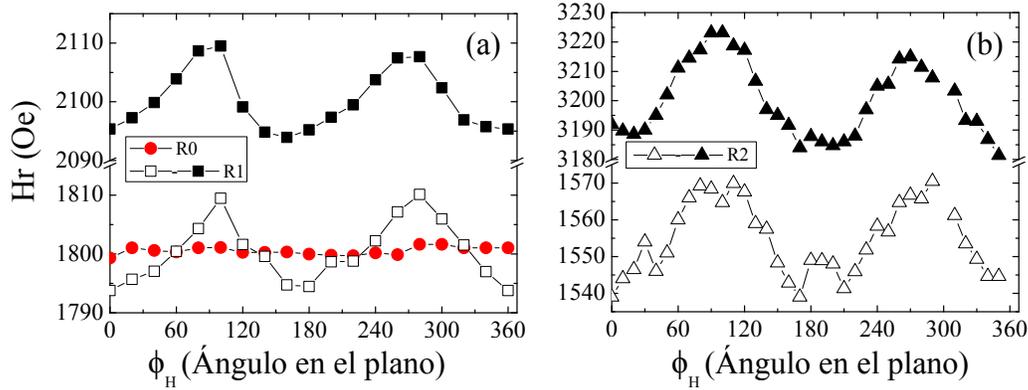


Figura 5.6: Dependencia angular en el plano de los campos de FMR para (a) ($R0$) la película continua y el arreglo de antidots con diámetro promedio de poros de ($R1$) 18 nm , y (b) el arreglo de antidots con diámetro promedio de poros de ($R2$) 70 nm .

La dependencia angular para los valores de campo de resonancia ferromagnética, extraídos de la figura 5.5, se muestra en la figura 3.2. Se puede observar en la figura (a) que el campo de resonancia para la película continua de permalloy no exhibe ninguna variación angular con el ángulo azimutal, lo que implica que no hay una anisotropía uniaxial. Para las muestras $R1$ y $R2$ que están compuestas por antidots se observa que existe una simetría-doble (o del inglés *two-fold*), lo que implica que esta simetría exhibida por los arreglos de antidots radica en la propia estructura [96]. En lo que respecta a esto, y tal como las imágenes SEM revelan (en la figura 5.3), el arreglo de antidots es hexagonal y por lo tanto, se espera para la dependencia angular de H_R la curva característica de la simetría-séxtuple (o del inglés *six-fold*) en el plano [79, 83], en la cual el eje fácil de anisotropía se alterna cada 30° en el plano de la estructura. Basados en lo analizado hasta ahora, surgen dos cuestiones; (i) ¿qué es lo que produce la aparente simetría-doble de la dependencia angular de los campos de resonancia en nuestros sistemas?, y (ii) ¿Qué es lo que causa una caída en el valor del campo de resonancia desde el valor para la película continua al valor del primer modo de resonancia de la muestra $R2$?. Para clarificar lo que ocurre en las muestras de antidots, y darle pie a las cuestiones propuestas, se realizaron

simulaciones micromagnéticas de un sistema ideal y de un sistema real de antidots.

La figura 5.7 (a – d) muestra la distribución espacial simulada, micromagnéticamente, del campo desmagnetizante producido por la red hexagonal ideal de antidots con diámetro de 70 nm en presencia de un campo magnético externo de $H_{ext} = 1,8$ kOe aplicado en los ángulos $\phi = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ y 90° definidos como los ángulos entre el campo aplicado y la dirección \hat{x} . Se pueden distinguir dos regiones entre los antidots, ((1) y (2)) en la figura 5.7 (e), las cuales revelan la fuente de los modos de resonancia observados en la figura 5.5 y 5.6 para (R1, R2). Por ejemplo, cuando el campo se aplica en la dirección del eje \hat{x} (figura 5.7 (a)), la mayoría del área de la película entre los vecinos más cercanos (región (2) de la figura 5.7 (e)) está sometida a un campo interno el cual está en una dirección opuesta al campo magnético aplicado, y así, esta área tiene una resonancia a un campo aplicado mayor, el cual incrementa a medida que incrementa el diámetro del antidot. Esto puede explicar porqué el campo de resonancia de la región (2) es mayor en la muestra de 70 nm que en la muestra de 18 nm (figura 5.6). Para explicar el corrimiento del pico en el modo normal de la resonancia ferromagnética se utilizará la ecuación de Kittel [97]:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{[H_x + (N_z - N_x) 4\pi M_x] [H_x + (N_y - N_x) 4\pi M_x]}. \quad (5.2)$$

Donde M_x es la magnetización medida en la dirección del campo aplicado (\hat{x}), N_x , N_y y N_z son los factores desmagnetizantes (apartado 2.6.2 y ecuación 2.21) a lo largo de las direcciones \hat{x} , \hat{y} y en la dirección del espesor de la película (\hat{z}), respectivamente, y γ es la razón giromagnética. La región (2) de la figura 5.7 (e) se puede modelar como un cilindro largo con su eje principal en la dirección \hat{x} , es decir con N_y y N_z menores que N_x . Entonces un incremento en el tamaño del poro conlleva a un aumento del factor N_x , y como consecuencia a una reducción de los

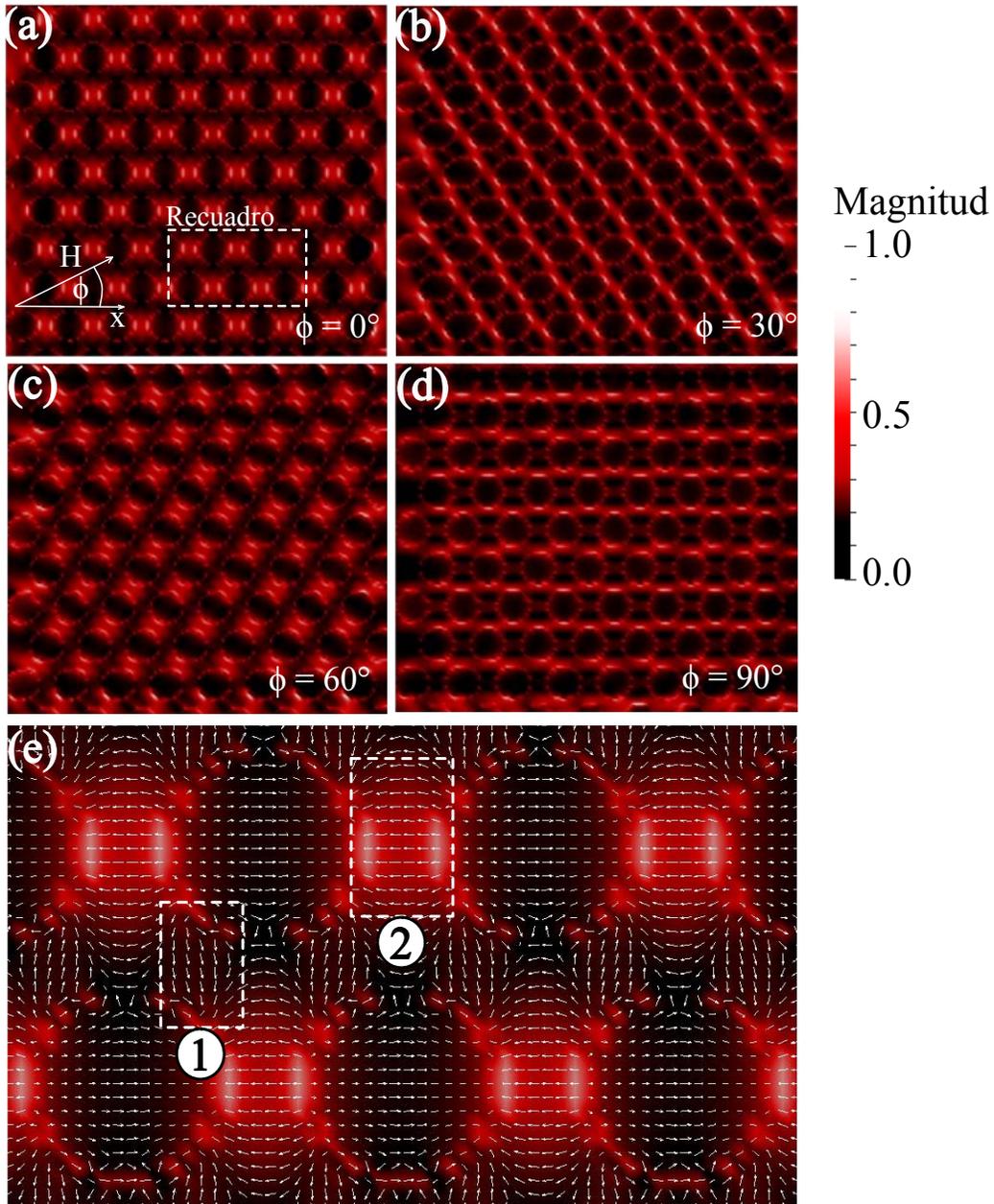


Figura 5.7: Simulación micromagnética del campo desmagnetizante para un sistema ideal que replica la geometría de la muestra de (R2) 70 nm de diámetro, con un campo externo aplicado de 1,8 kOe en la dirección del ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$ (a), 30° (b), 60° (c) y 90° (d) respecto a la dirección \hat{x} . La figura (e) muestra un acercamiento del recuadro marcado en la figura (a), donde se observa que la muestra es dividida en dos regiones ((1) y (2)) en términos de la orientación del campo desmagnetizante.

valores de N_y y N_z . Además, como en el experimento la frecuencia (ω_0) está fija, se espera que la resonancia ferromagnética ocurra al variar el campo, es más, a campos más altos que el campo de resonancia de la película continua ($H_R = 1800 \text{ Oe}$) el cual está condicionado por:

$$\omega_0^{film} = \gamma ([H_x + 4\pi M_x] H_x)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.3)$$

Sin embargo, en contradicción con esto, los valores experimentales presentados en la figura 5.6 (b), muestran un valor de campo medio de resonancia significativamente bajo con un valor de $H_R \sim 1539 \text{ Oe}$. Cuando el campo externo se aplica en $\phi = 30^\circ$ con respecto a la dirección \hat{x} (figura 5.7 (b)) la región con un campo de resonancia mayor se distribuye a lo largo de líneas que se encuentran encerradas entre los agujeros. La otra región se localiza en el área diagonal entre los vecinos más cercanos entre agujeros. Cuando el campo se aplica con un ángulo de $\phi = 60^\circ$ ($\phi = 90^\circ$) en la dirección \hat{x} (figura 5.7 (c), (d)) la distribución espacial del campo desmagnetizante es equivalente a cuando el campo se aplica en un ángulo de $\phi = 0^\circ$ ($\phi = 30^\circ$), lo cual está en concordancia con la simetría de la red de antidots. En consecuencia, se obtienen ejes de fácil y difícil magnetización alternados cuando el campo externo se aplica cada 30° respecto de la simetría de la red hexagonal. Debido a esto, se espera que la variación del ángulo azimutal del campo de resonancia ferromagnética tenga una simetría-séxtuple en el plano. Sin embargo, como se mencionó, los campos de FMR muestran una simetría-doble en los resultados experimentales (figura 5.6). Entonces, los resultados obtenidos de una red ideal de antidots no describen de buena manera los resultados obtenidos.

Para clarificar los resultados experimentales se realizaron cálculos numéricos del campo desmagnetizante producido por las muestras en una red de antidots real, es

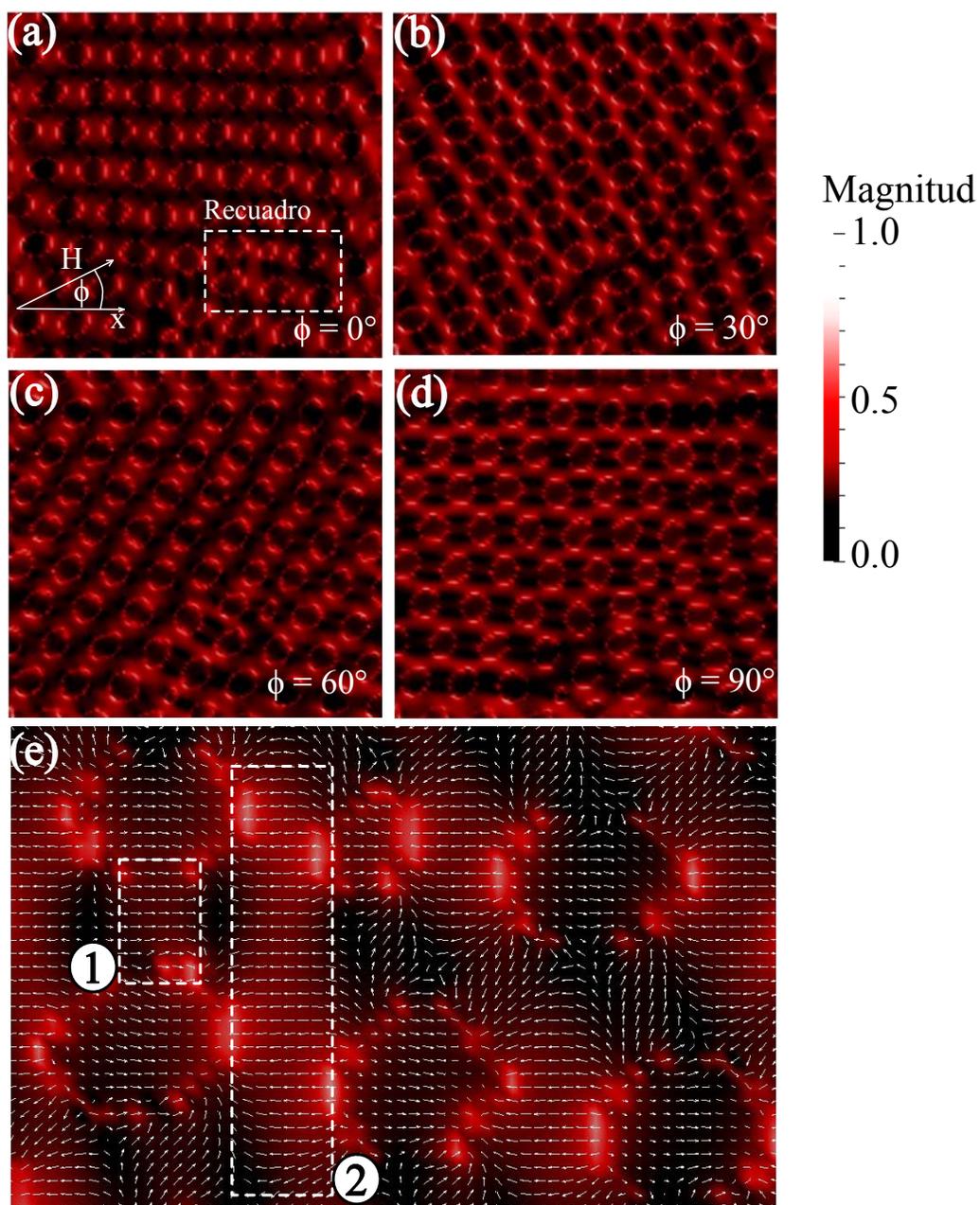


Figura 5.8: Simulación micromagnética del campo desmagnetizante para un sistema de la geometría real de la muestra de (R2) 70 nm de diámetro, con un campo externo aplicado de 1,8 kOe en la dirección del ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$ (a), 30° (b), 60° (c) y 90° (d) respecto a la dirección \hat{x} . La figura (e) muestra un acercamiento del recuadro marcado en la figura (a), donde se observa que la muestra es dividida en dos regiones (1 y 2) en términos de la orientación del campo desmagnetizante.

decir, que considera los defectos de la red además de la no circularidad de los elementos (apartado 4.2.1). La figura 5.8 muestra las imágenes de las configuraciones de campo desmagnetizante obtenidas de las simulaciones de un sistema real de antidots con diámetro medio de 70 nm . Las simulaciones se efectuaron en las mismas condiciones que en la figura 5.7. La figura 5.8 (e) muestra un mapa de la magnitud y de la dirección del campo dipolar cuando el campo externo se aplica en la dirección \hat{x} ($\phi = 0^\circ$). Se observa, tal como en el sistema real, que existen dos regiones entre los antidots las cuales están vinculadas a campos dipolares distintos que revelan la aparición de dos modos de resonancia distintos. La región (2) del sistema ideal que está limitado por la zona entre los antidots vecinos más cercanos (figura 5.7 (e)) ahora se extiende entre otros antidots (figura 5.8 (e)) debido a la diferencia entre los diámetros de los agujeros y las imperfecciones en la distribución de poros. Además, como el campo dipolar generado por la muestra apunta en dirección contraria al campo aplicado, esta zona tiene un valor alto para el campo de resonancia. Para la región (1), la cual tiene un área similar a la de la figura 5.7 (e), donde ahora el campo dipolar apunta en la dirección del campo magnético externo aplicado, se espera que el campo de resonancia tenga un valor menor. Esto evidencia un acuerdo con los datos experimentales observados en la figura 5.6 (b), donde el primer campo de resonancia aparece para un valor más bajo que para el caso de la película continua (figura 5.6 (b)). En consideración con la aparente simetría-doble en el plano, del espectro de FMR, la figura 5.8 (a) - (d) muestra que existe un quiebre en la simetría hexagonal esperada debido a los defectos en la red. También se observa que las direcciones $\phi = 0^\circ$ y $\phi = 30^\circ$ ($\phi = 60^\circ$ y $\phi = 90^\circ$) ya no son direcciones equivalentes. La dependencia angular de los campos de resonancia reflejan la simetría de la energía magnética y entonces, de los resultados mostrados en la figura 5.6, se concluye que las muestras en estudio presentan un estado de mínima energía, correspondiente a un eje de fácil magnetización.

5.5. Conclusiones

En resumen, la técnica de resonancia ferromagnética fue utilizada para investigar las propiedades magnéticas de películas de antidots de permalloy con diámetros de 18 y 70 *nm*. Los espectros de resonancia ferromagnética con el campo aplicado en el plano dependen de la orientación relativa del campo magnético externo aplicado a la orientación de la red hexagonal de antidots.

Aunque las imágenes SEM muestran un arreglo hexagonal con un ordenamiento alto, no se observa la simetría-séxtuple esperada. Es más, para el barrido angular del campo de resonancia se observa una simetría-doble para todos los casos estudiados. Para explicar los resultados obtenidos se realizaron simulaciones micromagnéticas las cuales, desde un punto de vista cualitativo, están en acuerdo con los resultados experimentales. Las simulaciones de un sistema ideal de antidots revelan que existen dos tipos de regiones donde el campo dipolar generado por la muestra contribuyen al campo de resonancia. Debido a estas regiones se espera que los campos de resonancia para las películas de antidots aparezcan a valores mayores. Sin embargo, las simulaciones reales de los sistemas de antidots muestran que, debido a los defectos de la red, existen regiones de campo dipolar las cuales apuntan en dirección del campo externo aplicado. Esto permite dar una explicación cualitativa al hecho de que aparezca un campo de resonancia menor para el caso de las películas de antidots que para el caso de la película continua de permalloy.

Capítulo 6

Arreglos Hexagonales de Nanodomos

***Resumen:** En este capítulo se muestra una investigación acerca de sistemas nanoestructurados compuestos por elementos simples con forma de domo, sintetizados a partir de un material magnético. Estos sistemas presentan una dependencia de sus propiedades magnéticas con la geometría. Las muestras se caracterizaron morfológicamente utilizando microscopía SEM, AFM y MFM. Las propiedades magnéticas se estudiaron a temperatura ambiente utilizando magnetometría del tipo AGFM. Además se realizaron simulaciones micromagnéticas de un elemento aislado en busca de conocer los modos de reversión que poseen estos sistemas. Las simulaciones muestran que existen diferentes tipos de reversión para estos sistemas los cuales dependen de la geometría y de la dirección del campo magnético aplicado. Uno de estos tipos de reversión corresponde a un estado de vórtice el cual tiene una estructura con un núcleo estable durante la reversión. Mediante las técnicas utilizadas fue posible encontrar los parámetros geométricos para poder controlar las propiedades magnéticas de este tipo de nanoestructuras.*

6.1. Introducción

Los sistemas magnéticos de grabación del tipo perpendicular son interesantes ya que ofrecen una mayor densidad de almacenamiento [98–103]. Los arreglos de nanodomos son un candidato potencial para un sistema magnético perpendicular, es más, se observará que los sistemas de nanodomos magnéticos presentan una reversión del tipo vórtice (con el núcleo bien definido en dirección perpendicular al plano que contiene el arreglo) cuando se aplica un campo magnético perpendicular a los elementos. Además, estos sistemas se sintetizan utilizando un método de auto-ensamblado, que ha demostrado ser más sencillo y de menor costo que los sistemas litográficos. Uno de los sustratos más utilizados para este propósito son las películas porosas de alúmina anódica (PPAA), las cuales permiten obtener una estructura ordenada de *nano-colinas* y *nano-volcanes* por el método de réplica anti-réplica [104–109]. Mediante esta técnica y utilizando un polímero (PMMA), *Rosa et. al.* sintetizaron este tipo de estructuras [107–109]. Además un sistema muy similar fue estudiado por *Albrecht et. al.*, sin embargo este último fue sintetizado a partir de una suspensión coloidal [104]. Los modos de reversión y los estados de equilibrio aún no han sido estudiados para este tipo de sistemas, lo que nos llevó a la realización de un estudio más completo de este tipo de estructuras. Dentro de este trabajo de tesis se enmarca el estudio de nanodomos sintetizados a partir de un material magnético utilizando una técnica de réplica - anti-réplica. El sustrato base utilizado fueron PPAA con diferentes geometrías, y el material utilizado para realizar las réplicas fue un metal no magnético (cobre, oro, plata). Este tipo de sustrato no se había sintetizado con metales no magnéticos, por lo que resulta interesante desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas.

6.2. Síntesis del Sistema de Nanodomos

La estructura se sintetiza a partir de aluminio con nano-valles ordenados hexagonalmente. También se puede utilizar como substrato base una película de PPAA, pero la estructura que se encuentra es como un volcán [110] (figura 6.3 (c)). Para la caracterización de sistemas de nanodomos se prestará enfoque al resultado obtenido con plantillas de aluminio con nano-valles. Para obtener esta estructura se necesita remover la primera capa de aluminio anodizado de la PPAA (figura 3.2 (c)). Sobre esta estructura se deposita, por medio de pulverización catódica en alto vacío, un metal no magnético, de tal manera que adopte la estructura del aluminio con nano-valles. Podemos referirnos a este proceso como *nano-moldeamiento*. El esquema de este proceso se muestra en la figura 6.1. Para asegurar la baja adherencia del metal depositado sobre el aluminio nano-estructurado se utilizó una tasa de deposición muy alta ($\sim 1 - 3 \text{ nm/s}$), y a una distancia muy corta entre el substrato y el cañón de pulverización ($\sim 10 \text{ cm}$). Las condiciones de deposición se enuncian en la tabla 6.1, donde todas las deposiciones fueron realizadas en el modo de corriente directa (D. C.). El hecho de que las muestras estén muy cerca del cañón de pulverización produce un calentamiento local el cual impide una buena adherencia de la capa de metal depositado en el substrato.

Tabla 6.1: Parámetros usuales utilizados para la deposición de oro, cobre y plata (99,99% de pureza) sobre aluminio nanoestructurado. La presión de argón fue 5 mTorr para todos los casos y la potencia fue de 50 W .

Material	Vacío $\times 10^{-6} \text{ Torr}$	Flujo Ar (sccm)	Tiempo (s)	Espesor (nm)	Tasa (nm/min)
Au	0,11	15	900	$\sim 885,00$	$\sim 59,0$
Ag	5,00	15	300	$\sim 633,00$	$\sim 126,6$
Cu	0,11	20	600	$\sim 912,70$	$\sim 91,3$
Py	0,70	15	1242	60,00	2,9
Co	0,72	15	1125	60,00	3,2

Para retirar la estructura metálica de la superficie de aluminio nanoestructurado,

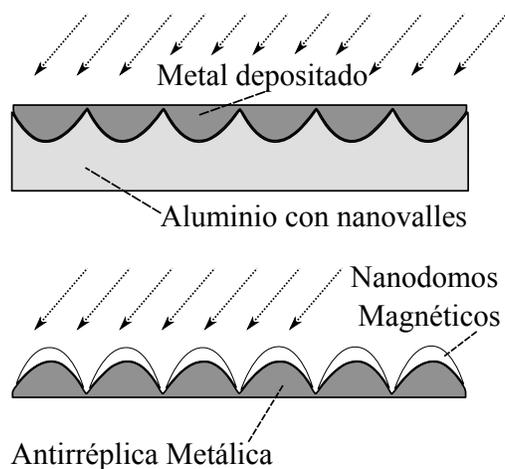


Figura 6.1: Esquema de la síntesis de nanodomos magnéticos. En la parte superior se muestra la deposición de material metálico no magnético. En la parte inferior se muestra la deposición de material magnético sobre la estructura de colinas una vez retirada de la matriz de aluminio con nanovalles.

simplemente se retira utilizando una cinta adhesiva. Además se puede pegar un substrato rígido a esta lámina de tal manera de obtener una superficie plana. En este punto se tiene una nanoestructura compuesta por elementos como colinas. Sobre esta estructura se depositó material magnético con las condiciones especificadas en la tabla 6.1. Las muestras fueron recubiertas con 5 nm de titanio (*Ti*) para evitar la oxidación. El blanco de permalloy está compuesto por 80% de *Ni*, 5% de *Mo* y balanceado con *Mn* y *Fe* (Permalloy *HYMU80*) con 99% de pureza. El blanco de *Co* tiene una pureza de 99,95%¹. La figura 6.4 muestra algunas de las estructuras conseguidas para el caso de los nanodomos de permalloy.

¹Los blancos utilizados son de la compañía Kurt J. Lesker.

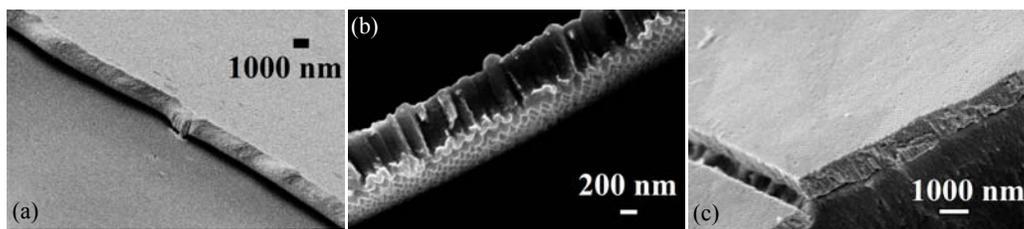


Figura 6.2: Estructuras de nanocolinas obtenidas con una anti-réplica de (a) oro, (b) plata y (c) cobre. Las imágenes corresponden a las deposiciones especificadas en las tabla 6.1.

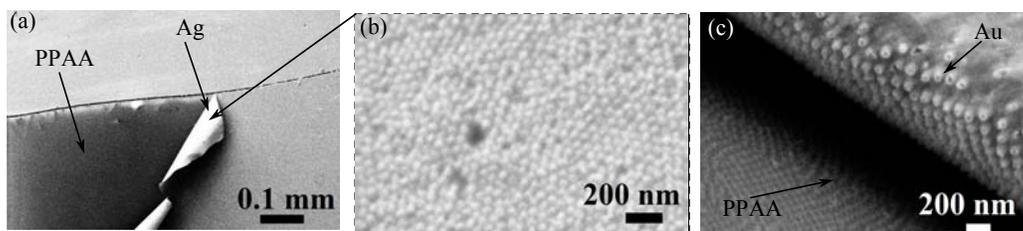


Figura 6.3: La figura (a) muestra la lámina de plata despegándose de la PPAA. La figura (b) muestra un acercamiento a la lámina de plata que se encontraba en la interfaz plata-PPAA. La figura (c) muestra la interfaz oro-PPAA de la figura 6.2 (a). Se puede observar la estructura de nano-volcanes obtenida a partir de una anti-réplica realizada en una PPAA.

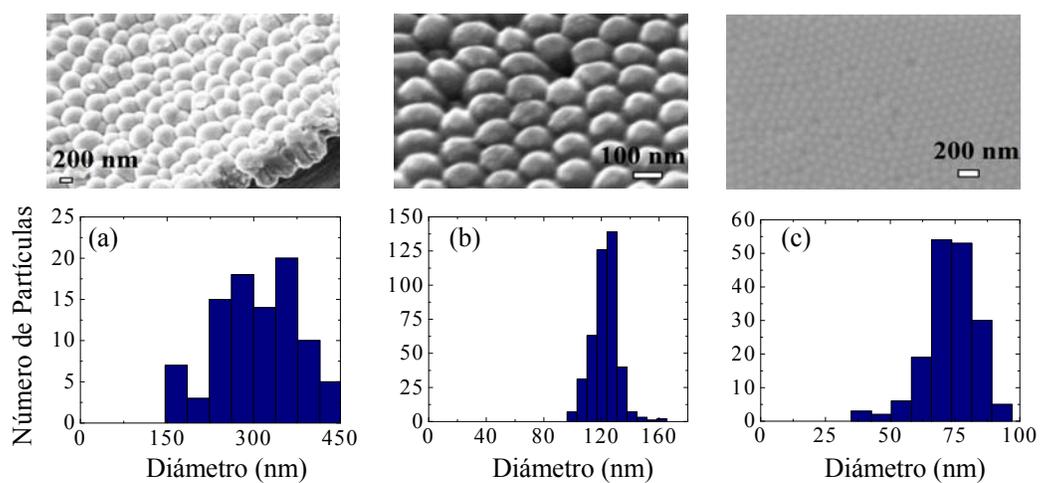


Figura 6.4: Nanodomos de permalloy fabricados a partir de una plantilla de aluminio anodizado en (a) ácido fosfórico con diámetro cercano a los ~ 300 nm pero con alta dispersión en el tamaño, (b) y (c) óxalico con diámetros de 120 y 75 nm.

6.3. Descripción Geométrica del Sistema de Nanodomos

La geometría de un elemento aislado se muestra en la figura 6.5, en donde se observa un radio exterior (b), un radio interior (a) y un radio basal (r). Los elementos están ordenados hexagonalmente, en el caso ideal, debido a la simetría impuesta por la lámina de aluminio anodizado. El parámetro de red para la red hexagonal lo denotamos D , y corresponde a la separación entre elementos individuales. La estructura se puede pensar como dos medios cascarones de esferoides que tienen un semieje mayor (a para el esferoide interno y b para el esferoide externo) y los dos semiejes menores (r) son comunes a ambos esferoides.

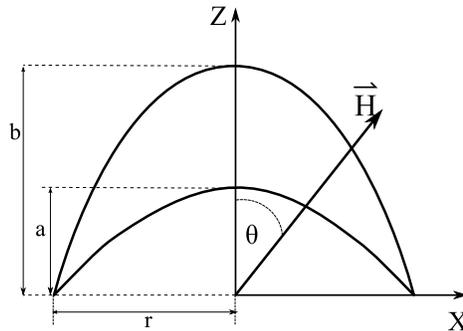


Figura 6.5: Esquema de la geometría de un nanodomo aislado. La figura muestra un radio externo (b), un radio interno (a) y un radio basal (r). La convención para el campo aplicado (H) a la estructura es; perpendicular cuando el campo está aplicado en un ángulo $\theta = 0^\circ$.

Diferencia de Flattening

Para poder comparar las geometrías de cada uno de los arreglos de nanodomos, se utilizará un parámetro adimensional que tenga relación con la estructura estudiada. Ya que la estructura corresponde a un esferoide se utilizará el factor *flattening*

(*aplanamiento*), el cual está descrito por:

$$f = \frac{r - a}{r}. \quad (6.1)$$

Donde a corresponde al semieje mayor de un esferoide. Este parámetro da cuenta de que tan plana es la estructura. Si el flattening de un esferoide es $f = 1$ implica que la estructura es un círculo en el plano (en dos dimensiones), si $f = 0$ implica que la estructura es una esfera, si $f < 1$ la estructura es un esferoide del tipo prolato y finalmente si $1 < f < 0$ es un esferoide del tipo oblató. El parámetro final que describirá la geometría de cada arreglo será la diferencia de flattening (δF) entre el flattening del esferoide externo (f_b) y el del esferoide interno (f_a), y viene dado por la expresión:

$$\delta F = f_a - f_b = \frac{b - a}{r}. \quad (6.2)$$

Este factor entrega información de la razón de aspecto de la geometría. Además es proporcional a la masa de material magnético de la que se compone la estructura. La diferencia de flattening es siempre positiva ($b > a$), lo cual refleja que el esferoide interno es siempre más plano que el esferoide externo.

6.4. Caracterización Magnética

Para investigar las propiedades magnéticas de los arreglos de nanodomos se utilizó magnetometría del tipo AGFM. Los arreglos se midieron con el campo aplicado perpendicular a la película que contiene los nanodomos ($\theta = 0^\circ$ según el diagrama de la figura 6.5) y con el campo aplicado paralelo a la película que contiene los nanodomos ($\theta = 90^\circ$). La figura 6.6 muestra los ciclos de histéresis que se obtienen en este tipo de muestras. Se infiere de la figura 6.6 que este tipo de muestra tiene un eje fácil de magnetización en el plano del substrato, es decir, cuando el campo se aplica en $\theta = 90^\circ$. Las curvas de histéresis que se midieron con el campo aplicado en dirección $\theta = 0^\circ$ saturan cerca de los 7 kOe en ambos casos (nanodomos de permalloy y de cobalto). Desde un punto de vista macroscópico, se encontró una dependencia geométrica limitada por la geometría de un elemento aislado, donde el parámetro de red D no juega un rol importante en el proceso de magnetización, al menos para las geometrías estudiadas.

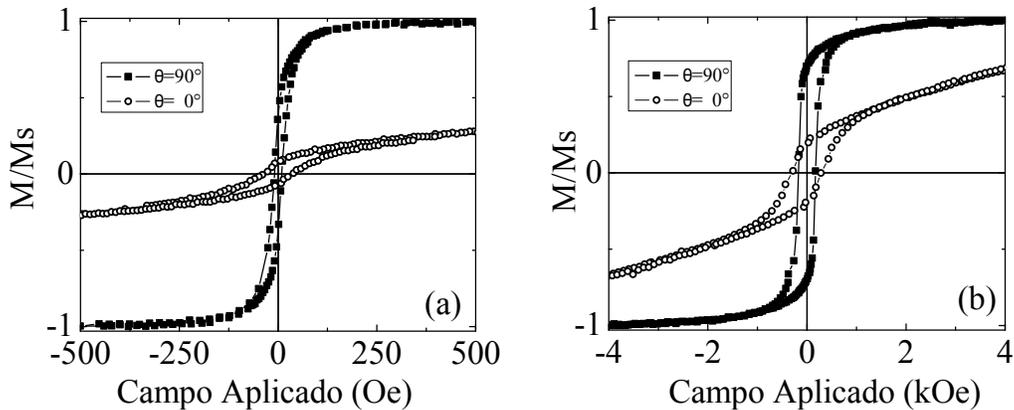


Figura 6.6: Ciclo de histéresis para nanodomos de (a) permalloy (b) cobalto. Para la figura (a) la nanoestructura se compone de domos de permalloy con diámetro $d = 100 \text{ nm}$, distancia entre elementos $D = 120 \text{ nm}$ y espesor en el punto más alto de $t = 60 \text{ nm}$ ($\delta F = 1,20$). Para la figura (b) los parámetros geométricos son $d = 124 \text{ nm}$, $D = 165 \text{ nm}$ y espesor en el punto más alto de $t = 60 \text{ nm}$ ($\delta F = 0,97$).

La coercitividad y la remanencia como función del parámetro adimensional δF se muestran en la figura 6.7 para nanodomas de permalloy y cobalto, respectivamente. Para los nanodomas de permalloy se observa que, cuando el campo magnético se aplica fuera del plano de la estructura, existe un máximo en el valor de campo coercitivo cuando la diferencia de flattening es pequeña ($\delta F \sim 0,5$) y tiene un mínimo cuando $\delta F \sim 2,5$. Los valores de campo coercitivo se mantienen casi constantes para el caso cuando el campo magnético se aplica en el plano del substrato. Para el caso de los nanodomas de cobalto se observa un comportamiento distinto al caso anterior, en donde aparece un valor mayor para el campo coercitivo a medida que la diferencia de flattening va aumentando. Para todos los casos la magnetización remanente tiene un comportamiento lineal que se mantiene casi constante. Además, los valores de la magnetización remanente son mayores cuando el campo se aplica en el plano del substrato.

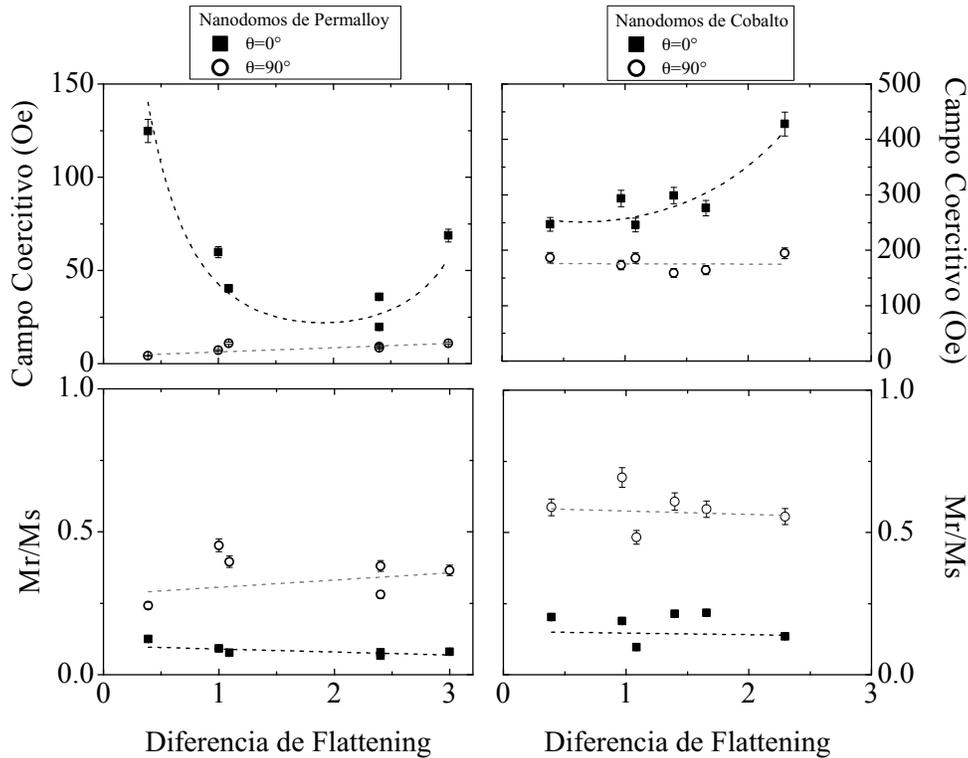


Figura 6.7: Comportamiento del campo coercitivo y de la magnetización remanente en función de la diferencia de flattening para arreglos de nanodomos de (izquierda) permalloy y (derecha) cobalto.

El valor máximo para el campo coercitivo corresponde al caso cuando el campo magnético se aplica en $\theta = 0^\circ$, en todos los casos estudiados. Como el campo coercitivo, al medir la magnetización fuera del plano, es mucho mayor que el campo coercitivo al medir la muestra en el plano se espera que exista una anisotropía magnética perpendicular al plano del substrato ($\theta = 0^\circ$) para el proceso irreversible de magnetización. Esto denota la existencia de una anisotropía que no es uniaxial [111]. La existencia de una anisotropía magnética distribuida en varias direcciones, y particularmente con una contribución significativa en la dirección fuera del plano se puede atribuir a diferentes factores, tales como: el crecimiento granular de la película

delgada depositada o la forma de cada elemento individual. Para obtener más información acerca de estos sistemas se realizaron microscopías de fuerza atómica y magnética (AFM, MFM). La figura 6.8 muestra las micrografías realizadas para una muestra de cobalto con diámetro $d = 124 \text{ nm}$, distancia entre elementos $D = 165 \text{ nm}$ y 60 nm de espesor de material depositado en el punto más alto. La micrografía de fuerza magnética se realizó en el estado de remanencia magnética de la muestra, y se puede observar en la figura 6.8 (b) y (c) que los dominios magnéticos se forman sólo en elementos aislados, dicho de otra manera, los elementos corresponden a monodominios en la estructura. Debido a la configuración de medición de un sistema MFM, la configuración magnética que se observa corresponde a un campo aplicado perpendicular al plano del substrato. En este punto, no se conoce la configuración de los momentos magnéticos en los elementos. Para conocerlos se realizaron simulaciones micromagnéticas de un elemento aislado.

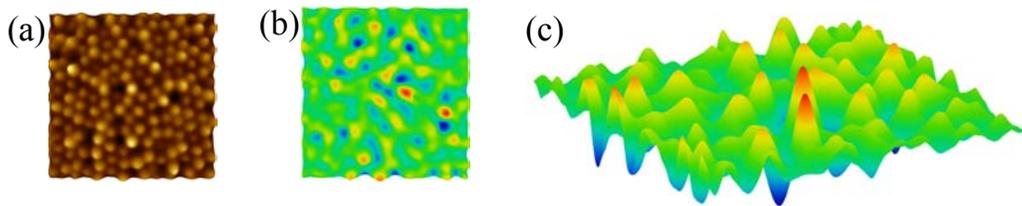


Figura 6.8: Micrografías (a) AFM y (b) MFM de una muestra de nanodomos de cobalto. La muestra corresponde a las mediciones magnéticas de la figura 6.6. Se muestra en (c) la vista en tres dimensiones de la micrografía MFM.

6.5. Simulación Micromagnética

Para los casos en que la geometría es compleja, como es el caso de los nanodominos, no se pueden usar cálculos analíticos. Sin embargo, se pueden abordar estas estructuras por medio de cálculos numéricos [32]. A continuación se presentan cálculos numéricos realizados en OOMMF. Ya que el programa divide a la estructura en celdas cúbicas, se necesita definir el tamaño de cada celda de magnetización uniforme de tal manera que sea menor que la longitud de intercambio del material utilizado (ecuación 2.17). Para este caso $l_{ex} = 5,1 \text{ nm}$ [112], correspondiente al permalloy. Se eligió este material debido a que no presenta una anisotropía cristalina, y así se puede observar más directamente el efecto de la geometría sobre las propiedades magnéticas. Se utilizó una celda cúbica de arista 2 nm ($< l_{ex}$) la cual define bien la geometría de estudio.

Para realizar un estudio sistemático se fijó el radio del esferoide externo (b), definido en la figura 6.5, el cual corresponde al radio de una semiesfera (con esto se fija $r = b$). El radio del esferoide interno sigue siendo a y su valor se encuentra entre $0 < a < b$. Además, el esferoide definido por el radio a siempre corresponde al caso de un elipsoide del tipo oblató. Con estos valores la diferencia de flattening queda definida entre los valores $0 < \delta F < 1$, donde el valor $\delta F = 0$ corresponde a una semiesfera sólida y $\delta F = 0,2$ corresponde a un cascarón delgado.

Para los cálculos se consideró un valor para el radio externo de $b = 50 \text{ nm}$, una constante de rigidez de $A = 1,07 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, una magnetización de saturación $M_s = 813 \text{ emu/cm}^3$ [112]. En todos los casos la constante de amortiguación (*damping*) es $\alpha = 0,5$, el cual corresponde al valor estandarizado del programa OOMMF. Aunque el programa trabaja a temperatura $T = 0 \text{ K}$, se pueden simular numéricamente las estructuras a temperatura ambiente utilizando los valores de las constantes a esta

temperatura. El campo máximo aplicado para todos los casos fue de $H_{aplicado} = 7,5$ kOe , y el intervalo de menor campo (cerca del valor de campo coercitivo) fue de $\Delta H_{min} = 5$ Oe .

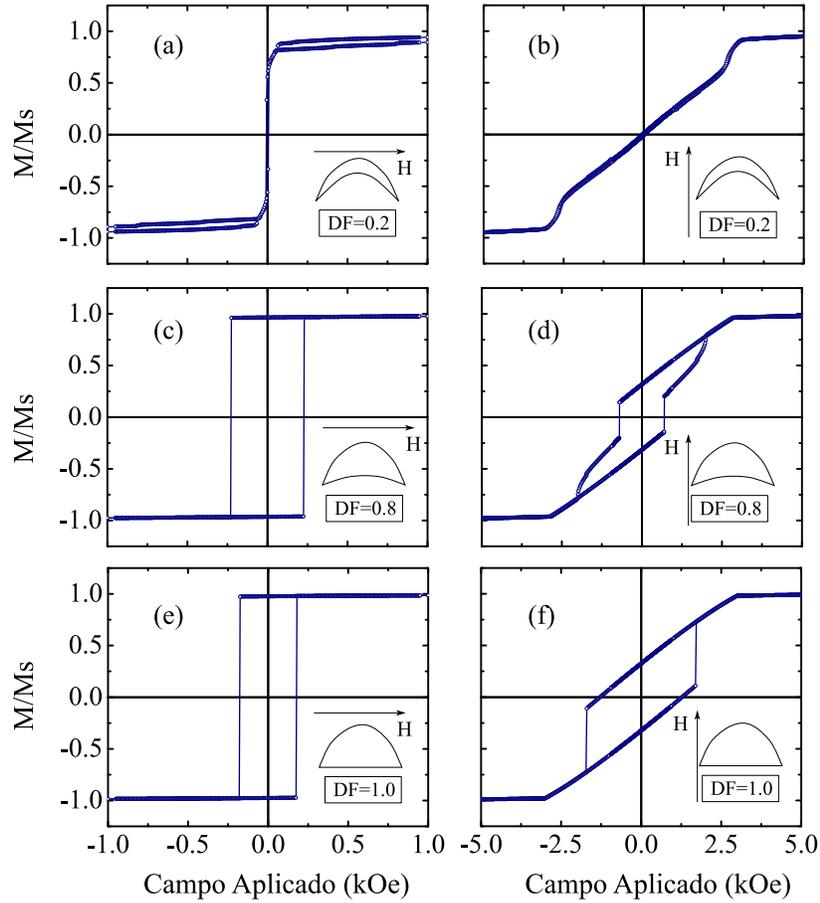


Figura 6.9: Curvas de histéresis para tres geometrías de domos magnéticos. En los casos (a), (c) y (e) el campo fue aplicado paralelo al radio basal ($\theta = 0^\circ$). En los casos (b), (d) y (f) el campo magnético fue aplicado en dirección perpendicular al radio basal ($\theta = 90^\circ$).

En la figura 6.9 se observa un eje fácil de magnetización cuando el campo magnético se aplica en el plano basal. Para este caso la mayoría de las curvas de histéresis son cuadradas y se observa una reversión muy rápida para casi todos los casos (ex-

ceptuando el caso $\delta F = 0,2$). La figura 6.10 muestra que los parámetros de la curva de histéresis son fuertemente influenciados por la geometría, en donde se encuentra un máximo en el valor de campo coercitivo para el caso $\delta F = 0,8$. Además, la magnetización remanente se mantiene prácticamente constante para los casos en que la curva de histéresis es cuadrada.

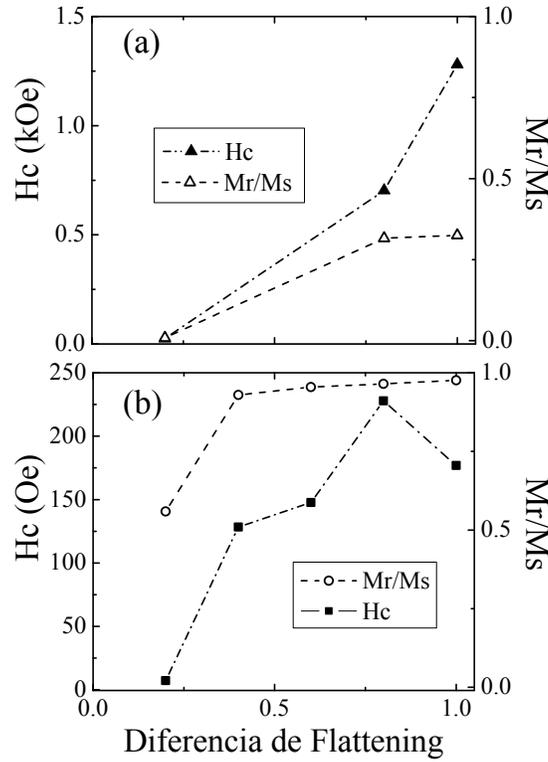


Figura 6.10: Comportamiento del campo coercitivo y de la magnetización remanente en función del parámetro δF cuando el campo está aplicado (a) fuera del plano y (b) en el plano de la muestra.

Existe una transición en el modo de la reversión magnética entre $0,4 < \delta F < 0,2$ el cual se refleja en el ciclo de histéresis mostrado en la figura 6.9. La curva de histéresis pasa de ser cuadrado y brusco a ser mas suave en su transición. Para entender lo que ocurre en este proceso se efectuaron capturas de pantalla para observar las con-

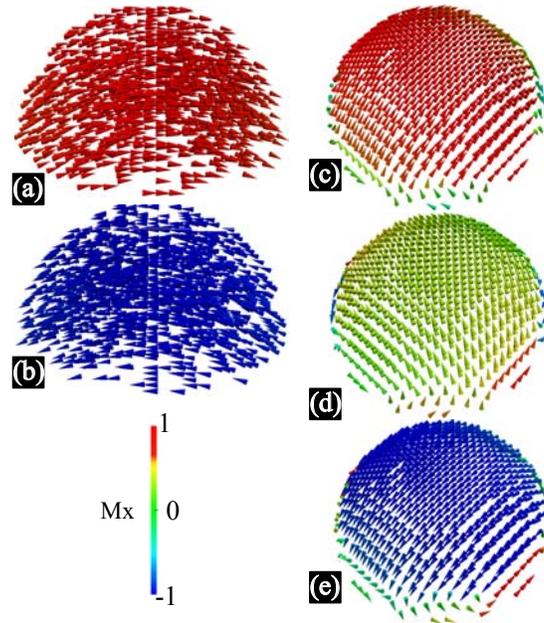


Figura 6.11: Imágenes de la configuración de la magnetización en el plano basal para un nanodomo con $\delta F = 1$ (a), (b) . La figura muestra el (a) estado de remanencia y (b) la configuración magnética justo después de revertir. Las figuras (c),(d) y (e) corresponden a una estructura con $\delta F = 0,2$, donde se observa una reversión del tipo coherente. Además, la figura (d) corresponde al estado de remanencia.

figuraciones de cada caso. Para los casos en donde la curva de histéresis es cuadrada, la estructura es biestable y la magnetización realiza un salto desde un valor positivo a un valor negativo. La figura 6.11 (c)-(e) muestra que para el caso $\delta F = 0,2$ la reversión es del tipo coherente. En las partes más delgadas de la muestra se observa un cierre de dominios el cual disminuye la contribución magnetostática, que tiene una relación directa con el campo desmagnetizante que es necesario disminuir para evitar la aparición de polos magnéticos en estas zonas [32]. Por la misma razón la estructura comienza a revertir por estas zonas. Además se observa que no existe un estado estable para el valor de campo coercitivo. La competencia entre las energías magnéticas es la responsable de que aparezca este tipo de estructuras complejas en la configuración de magnetización.

Cuando el campo magnético se aplica perpendicular al plano basal se encuentran valores del campo coercitivo mucho mayores que cuando se aplica el campo en la dirección del radio basal. Se desprende de la figura 6.10 que el mayor valor del campo coercitivo y de la magnetización remanente se encuentran cuando la estructura es una semiesfera. A medida que se adelgaza la estructura estos valores son menores. Los valores extremos de campo coercitivo que se encuentran son $H_c(\delta F = 1) = 1,279 \text{ kOe}$ y $H_c(\delta F = 0,2) = 24,547 \text{ Oe}$, lo cual demuestra la fuerte dependencia de las propiedades magnéticas con la geometría. Cuando el campo se aplica perpendicular al plano basal la estructura revierte por medio de un vórtice. Esto ocurre para los casos $\delta F = 1$ y $0,8$. El vórtice se comienza a formar en la estructura con el núcleo en el centro, tal como lo muestra la figura 6.12. El vórtice se estabiliza para el valor de campo coercitivo en el plano $x-y$ con quiralidad positiva y con el núcleo apuntando en dirección \hat{z} . Para el caso de la semiesfera el vórtice se propaga por la estructura desde un campo aplicado de $\sim 3 \text{ kOe}$ hasta un campo de $\sim -2 \text{ kOe}$, y en la curva de histéresis de la figura 6.9 (f), este rango corresponde a la línea recta con pendiente positiva. Además existe un cambio en la forma de reversión el cual está determinado por el parámetro δF . Cuando $\delta F = 0,2$ la reversión magnética ocurre por medio de un modo coherente, al igual que para el caso cuando el campo se aplica en el plano basal de la estructura. En las partes más delgadas de la muestra se ve un cierre de los dominios magnéticos en pro de disminuir la contribución magnetostática. Cuando el campo se aplica en la dirección perpendicular al plano basal, se pueden controlar los valores de campo coercitivo y magnetización remanente junto con el modo de reversión magnética, con más precisión que para el caso en el que el campo se aplica en dirección del radio basal.

Los resultados de los cálculos numéricos están en acuerdo con los resultados experimentales desde un punto de vista cualitativo. El campo coercitivo medido fuera del plano es mayor que el medido en el plano. Además, se observó en las simulaciones que las estructuras solo albergan a un dominio magnético, tal como se concluyó de la

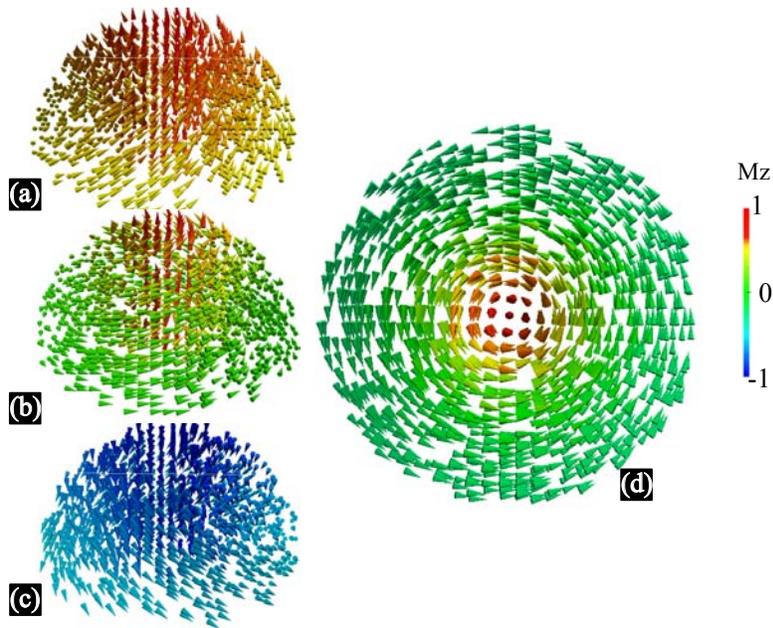


Figura 6.12: Imágenes de la configuración de la magnetización para un nanodomo con $\delta F = 1$. Para la figura con un vórtice bien definido (b) (d) el campo aplicado fue $H_c(\delta F = 1) = 1,279 \text{ kOe}$.

micrografía de fuerza magnética (MFM), y en relación a esto se observó que el tipo de dominio en el estado de remanencia, cuando el campo se aplica perpendicular a la muestra, corresponde a un estado de vórtice con un núcleo bien definido. Tomando en cuenta los resultados de la simulación y la micrografía MFM, se puede concluir de la figura 6.8 (b) y (c) que estos elementos tienen una interacción magnetostática de tal manera que se minimiza la energía del arreglo. Esto se clarifica ya que se observan elementos que apuntan en una dirección (elementos de color rojo en la figura 6.8) y elementos que apuntan en la dirección contraria (elementos de color azul).

6.6. Conclusiones

Se presentó una técnica simple para sintetizar arreglos de nanoestructuras compuestas por elementos simples de colinas mediante la técnica de nano-moldeamiento, con la cual se puede replicar la geometría de aluminio nanoestructurado después la anodización. Se obtuvo un compuesto metálico-magnético nanoestructurado con elementos de domos ordenados hexagonalmente.

La nanoestructura tiene una fuerte dependencia con la dirección del campo aplicado e indica una fuerte anisotropía en el plano de la nanoestructura. Además, se observa una contribución a la anisotropía perpendicular la cual viene dada por los núcleos de los vórtices que se generan cuando el campo es aplicado perpendicular a la estructura.

De las simulaciones micromagnéticas se observa que existen modos de reversión distintos que son fuertemente influenciados por la geometría. Cuando el campo magnético se aplica perpendicular a la estructura aparece una reversión magnética por medio de un vórtice cuando existe suficiente material en la muestra. Si la estructura es muy delgada el modo de reversión es coherente.

En conclusión, se pueden controlar las propiedades magnéticas y controlar los modos de reversión a partir del diseño de la geometría de los arreglos de nanodomos.

Capítulo 7

Conclusiones Generales

El control de la geometría de una nanopartícula permite controlar las propiedades magnéticas y los modos de reversión magnética de esta. Dependiendo de la geometría en estudio, se pueden controlar los parámetros críticos con los cuales una nanopartícula tiene un comportamiento magnético diferente. Por medio de la síntesis de plantillas nanoestructuradas (PPAA) fue posible obtener arreglos de nanoestructuras, y dependiendo del proceso químico y condiciones de síntesis se pudo obtener arreglos con distintas geometrías.

Acerca de la anodización de aluminio...

En base a los resultados obtenidos; concluyo que se pudo replicar el método de anodización de aluminio para la obtención de películas porosas de alúmina anódica. Con esto fue posible la optimización de las PPAA, en base a procesos electroquímicos e ingeniería de poros a nivel nanométricos, con el fin de utilizar estas plantillas en la síntesis de sistemas magnéticos donde se puedan controlar las geometrías necesarias para estudiar sus propiedades magnéticas. Las PPAA obtenidas presentan carac-

terísticas comparables a las encontradas en la literatura expuestas en este capítulo.

Acerca de los arreglos de antidots...

Controlando el diámetro del antidots, se pueden modificar las propiedades magnéticas. En particular se observó que el valor de campo coercitivo aumenta a medida que aumenta el diámetro del antidot cuando el campo se aplica paralelo a la película. La magnetización remanente tiene un valor muy bajo y casi constante cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la película, y cuando el campo se aplica paralelo a la película de antidots los valores de magnetización remanente crecen, debido a la anisotropía presente en la película.

De las simulaciones micromagnéticas se observa que existen dominios de laberinto cuasi-estables cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la película de antidots. Además, existe una reversión coherente de la magnetización fuera del plano. La magnetización en el plano revierte por medio de propagación de vórtices que se generan alrededor de los antidots para disminuir la energía magnetostática. Estos vórtices no presentan un núcleo debido a que generarlos requiere un costo energético mayor. La geometría puede utilizarse para controlar las propiedades magnéticas y los modos de reversión en este tipo de muestras para aplicaciones específicas.

La técnica de resonancia ferromagnética fue utilizada para investigar las propiedades magnéticas de películas de antidots de permalloy con diámetros de 18 y 70 nm. Los espectros de resonancia ferromagnética con el campo aplicado en el plano dependen de la orientación relativa del campo magnético externo aplicado a la orientación de la red hexagonal de antidots. Aunque las imágenes SEM muestran un arreglo hexagonal con un ordenamiento alto, no se observa la simetría-séxtuple esperada. Es más, para el barrido angular del campo de resonancia se observa una simetría-doble para todos los casos estudiados.

Las simulaciones de un sistema ideal de antidots revelan que existen dos tipos de regiones donde el campo dipolar generado por la muestra contribuyen al campo de resonancia. Debido a estas regiones se espera que los campos de resonancia para las películas de antidots aparezcan a valores mayores. Sin embargo, las simulaciones reales de los sistemas de antidots muestran que, debido a los defectos de la red, existen regiones de campo dipolar las cuales apuntan en dirección del campo externo aplicado. Esto permite dar una explicación cualitativa al hecho de que aparezca un campo de resonancia menor para el caso de las películas de antidots que para el caso de la película continua de permalloy.

Acerca de nanodomas...

Se obtuvo un compuesto metálico-magnético nanoestructurado con elementos de domos ordenados hexagonalmente, donde la nanoestructura tiene una fuerte dependencia con la dirección del campo aplicado e indica una anisotropía en el plano de la nanoestructura. Además, se observa una contribución a la anisotropía perpendicular la cual viene dada por los núcleos de los vórtices que se generan cuando el campo es aplicado perpendicular a la estructura.

De las simulaciones micromagnéticas se observa que existen modos de reversión distintos que son fuertemente influenciados por la geometría. Cuando el campo magnético se aplica perpendicular a la estructura aparece una reversión magnética por medio de un vórtice cuando existe suficiente material en la muestra. Si la estructura es muy delgada el modo de reversión es coherente.

Bibliografía

- [1] A.P. Guimarães, From Lodestone to Supermagnets: Understanding Magnetic Phenomena. Wiley, Berlin, (2005).

- [2] Biochimica et biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research, Volume 763, 2, 147-159, (1983).

- [3] Journal of Physics: Conference Series, 17, 4549, (2005).

- [4] Applied Surface Science, 255, 11001103, (2008).

- [5] S. Okayama, \langle <http://www.nh.cas.cz/people/safarik/Safarik-Okayama-2004.ppt> \rangle , (2004).

- [6] A.-H. Lu et. al., Angewandte Chemie International Edition 43 (33): 43034306.

- [7] A. K. Gupta et. al., Biomaterials 26 (18): 39954021.

- [8] B. Gleich et. al., Nature 435 (7046): 12141217.
- [9] T. Hyeon (2003). Chem. Commun.: 927.
- [10] D. W. Elliott et. al. Environ. Sci. Technol. 35: 4922.
- [11] J. Philip et. al., (2006), Applied Physics Letters 92: 043108.
- [12] J.Philip et. al., Measurement Science & Technology 14: 1289-1294.
- [13] Scarberry KE et. al., Journal of the American Chemical Society 130 (31): 1025862.
- [14] \langle <http://www.newswise.com/articles/view/542665> \rangle
- [15] Parera Pera N. et. al., Organic & Biomolecular Chemi 8 (10): 24252429.
- [16] Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 311, Issue 1, April 2007, Pages 436-444
- [17] M. Koehler et. al., Chem. Commun. 32 (32): 48624.
- [18] A. Schatz et. al., Chem. Eur. J. 16 (30): 895067.
- [19] Xiaoting Meng et. al. Nanoscale 3 (3): 977984.

- [20] [http://www.nanoscienceworks.org/publications/just-in-print/K10915_chapter3%20\(2\).pdf](http://www.nanoscienceworks.org/publications/just-in-print/K10915_chapter3%20(2).pdf)
- [21] JMMM, 260 (2003) 282-294
- [22] J. Escrig, R. Lavín, J. L. Palma, J. C. Denardin, D. Altbir, A. Cortés y H. Gómez, *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 7 , 075713, (2008).
- [23] A. Cortés, G. Riveros, J. L. Palma, J. C. Denardin, R. E. Marotti, E. A. Dalchiele y H. Gómez, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 9, No. 3, 1992-2000, (2009).
- [24] R. Lavín, C. Gallardo, J. L. Palma, J. Escrig y J. C. Denardin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2360-2362, (2012).
- [25] J. L. Palma, C. Gallardo, L. Spinu, J. M. Vargas, L. S. Dorneles, J. Escrig y J. C. Denardin. (para ser sometido, 2012).
- [26] R. L. Rodríguez-Suárez, J. L. Palma, S. Michea, J. Escrig, J. C. Denardin y C. Aliaga. *Journal of Applied Physics*, En Referato, (2012).
- [27] J. L. Palma, C. Gallardo, J. Escrig y J. C. Denardin. (para ser sometido, 2012).
- [28] J. L. Palma, C. Morales-Concha, B. Leighton, D. Altbir y J. Escrig. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 637-641, (2012).

- [29] Nave, Carl L. Magnetic Properties of Solids. HyperPhysics. Retrieved 2008-11-09.

- [30] Alberto P. Guimarães. Nanoscience and Nanotechnology, Principles of Nanomagnetism. Springer. New York (2009).

- [31] J. M. D. Coey. Magnetism and magnetic Materials. Cambridge University Press. New York (2009).

- [32] Amikam Aharoni. Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Second Edition. Oxford Science Publications. New York, reprinted (2007).

- [33] Stephen Blundell. Magnetism in Condensed Matter, Oxford, New York, (2001).

- [34] B. D. Cullity, C. D. Graham. Introduction to Magnetic Materials, Second Edition. IEEE Press and John Wiley & Sons, Inc., Publication. United States of America (2009).

- [35] E. du trémolet, D. Gignoux, M. Shlenker, Magnetism: Materials and Applications. Springer. United States of America (2005).

- [36] W. F. Brown Jr., Micromagnetics, Interscience Publishers (1963).

- [37] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 2nd Ed. (Wiley, New York, 1975).

- [38] P. Weiss, L' Hypothèse du champ Moleculaire et de la Propriete Ferromagnetique, J. de Phys. theorique et appliquee 6, 666-690 (1907).
- [39] Nicola A. Spaldin, Magnetic Materials Fundamentals y Aplications, 2nd Ed. (Cambridge University Press, 2003).
- [40] M. J. Donahue, D. G. Porter, OOMMF User's Guide, Version 1.2a3, (<http://math.nist.gov/oommf>), (2002).
- [41] F. Keller, M. S. Hunter y D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100, 411-419 (1953).
- [42] J. W. Diggle, T. C. Downie y C. W. Goulding. Anodic Oxide Films on Aluminum. England, Newcastle upon Tyne, Rutherford College of Technology, 41p. (1968).
- [43] A. P. Li, F. Müller, A. birner, K. Nielsh y U. Gösele, Adv. Mater., 6, 483-487, (1999).
- [44] G. Hass, J. Opt. Soc. Amer, 39, 532 (1949).
- [45] S. Setoh y A. Miyata, Sci. Pap. Ind. Phys. Chem. Res. Tokio, 17, 411 (1932).
- [46] G. C. Wood, J. P. O'Sullivan y B- Vaszko, J. Electrochem. Soc., 115, 618-620 (1968).

- [47] J. P. O' Sullivan y G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. Lond. A 317, 511-543 (1970).
- [48] G. Bailey y G. C. Wood, Trans. Inst. Met. Finish., 52, 187-199 (1974).
- [49] G. E. Thompson, G. C. Wood, Nature, 290, 230-232 (1981).
- [50] R. C. Furneaux, W. R. Rigby y A. P. Davidson, Nature, 337, 147-149 (1989).
- [51] H. Masuda y K. Fakuda, Science, 268, 1466-1468 (1995).
- [52] H. Masuda, K. Yoda y O. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., 37, L1340-L1342 (1998).
- [53] R. Lizarbe, Teoria y practica de la lucha contra la corrosi ´on, ed. CSIC, Madrid, Cap. 16-17, (1984).
- [54] O. Jessensky, F. Müller y U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 72, 1173-1175 (1998).
- [55] A. B. D. Cassie y S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40, 546 (1944).
- [56] D. Oner y T. J. McCarthy, Langmuir, 16, 7777 (2006).
- [57] A. Mohammad, Supren R. Das, Yong P. Chen, Timothy D. Sands y David B. Janes, IEEE, 978-1-4244-4732-9/10, (2010).

- [58] Y. Li, Z. Y. Ling, S. S. Chen y J. C. Wang, *Nanotechnology* 19, 225604 (6pp), (2008).

- [59] K. Schwin, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsh y U. Gösele, *ACS-NANO* vol. 2, No. 2, 302-310 (2008).

- [60] Song-Zhu Chu, K. Wada, A. Inoue, M. Isogai y A. Yasumori, *Adv. Materials*, 17, 2115-2119, (2005).

- [61] W. Lee, Jae-Cheon Kim y U. Gösele, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 21-27, (2010).

- [62] Lindsay S. Moore y David Goldhaber-Gordon, *Nature Physics* 3, 295-296 (2007).

- [63] Durgamadhab Misra, *IEEE Journal of Solid State Circuits* 25, 623-625 (1990).

- [64] Vincent Beroulle, Yves Bertrand, Laurent Latorre y Pascal Nouet, *Sensors and Actuators A* 103, 23-32 (2003).

- [65] Shen-Iuan Liu, Jian-Fan Wei y Guo-Ming Sung, *IEEE transactions on Circuits and Sistem II* 46, 370-375 (1999).

- [66] K. Seemann, H. Leiste y C. Ziebert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316, e879-e882 (2007).

- [67] L. J. Heyderman, F. Nolting, D. Backes, S. Czekaaj, L. Lopez-Diaz, M. Kläui, U. Rüdiger, C. A. F. vaz, J. A. C. Bland, R. J. Matelon, U. G. Volkmann y P. Fischer, *Phys. Rev. B*, 73, p. 214429, (2006).
- [68] I. Ruiz-Feal, L. Lopez-Díaz, A. Hirohata, J. Rothman, C. M. Guertler, J. A. C. Bland, L. M. Garcia, J. M. Torres, J. Bartolome, F. Bartolome, M. Natali, D. Decanini y Y. Chen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 242?245, p. 597, (2002).
- [69] P. Vavassori, G. Gubbiotti, G. Zangani, C. T. Yu, H. Yin, H. Jiang y G. J. Mankey, *J. Appl. Phys.*, 91 (10), p. 7992, (2002).
- [70] Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. wang, V. K. Vlasko-Vlasko, W. K. Kwok, D. J. Millar, J. M. Hiller, R. E. Cook, G. A. Willing y G. W. Crabtree, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (15), p. 2869, (2002).
- [71] A. Vovk, L. Mlakinski, V. Golub, S. Whittenburg, C. O? Connor, J. J. Jung y S. H. Min, *J. Appl. Phys.*, 97, p. 101506, (2005).
- [72] F. Pigazzo, F. García Sánchez, F. J. Palomares, J. M. Gonzáles, O. Chubycalo-Fesenko, F. Cebollada, J. M. Torres, J. Bartolomé y L. M. García Vinuesa, *J. Appl. Phys.* 99, 08s503, (2006).
- [73] R. P. Cowburn, A. O. Adeyeye y J. A. C. Bland, *Appl. Phys. Lett.* 70 (17), (1997).

- [74] M. Mino, H. Yamazaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276, e509-e510, (2004).
- [75] A. M. Portir, *Phys. Rev.* 91, 1071 (1953).
- [76] M. Weger, *Bell Sys. Tech. J.* 39, 1013 (1960).
- [77] R. Rodríguez Suárez, *Fenómenos Magnéto-Electrónicos en Interfaces Metálicas*, Tesis de Grado, Univ. Federal de Pernambuco, Brasil, (2006).
- [78] F. Béron, K. R. Pirola, V. Vega, V. M. Prida, A. Fernández, B. Hernando, y M. Knobel, *New J. Phys.* 13, 013035 (2011).
- [79] A. Manzin, y O. Bottauscio, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 095001 (2012).
- [80] K J Merazzo, D C Leitao, E Jiménez, J P Araujo, J Camarero, R P del Real1, A Asenjo, y M Vázquez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 505001 (2011).
- [81] X. K. Hu, S. Sievers, A. Müller, V. Janke, y H. W. Schumacher, *Phys. Rev. B* 84, 024404 (2011).
- [82] N. G. Deshpande, M. S. Seo, X. R. Jin, S. J. Lee, Y. P. Lee, J. Y. Rhee, y K. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 96, 122503 (2010).
- [83] C. C. Wang, A. O. Adeyeye, y N. Singh, *Nanotechnology* 17, 1629 (2006).

- [84] M. T. Rahman, N. N. Shams, y C. H. Lai, *Phys. Rev. B* 81, 014418 (2010).
- [85] C. -L. Hu, R. Magaraggia, H. ?Y. Yuan, C. S. Chang, M. Kostylev, D. Tripathy, A. O. Adeyeye, y R. L. Stamps, *Appl. Phys. Lett.* 98, 262508 (2011).
- [86] S. Neusser, B. Botters, M. Becherer, D. Schmitt-Landsiedel, y D. Grundler, *Appl. Phys. Lett.* 93, 122501 (2008).
- [87] S. Neusser, B. Botters, y D. Grundler, *Phys. Rev. B* 78, 054406 (2008).
- [88] C. P. Mu, W. W. Wang, B. Zhang, Q. F. Liu y, J. B. Wang, *Physica B* 405, 1325 (2010).
- [89] V. N. Krivoruchko, y I. Marchenko, *J. Appl. Phys.* 109, 083912 (2011).
- [90] J. Ding, D. Tripathy, y A. O. Adeyeye, *J. Appl. Phys* 109, 07D304 (2011).
- [91] S. Martens, O. Albrecht, K. Nielsch, y D. Görlitz, *J. Appl. Phys.* 105, 07C113 (2009).
- [92] C. Yu, y M. J. Pechan, *Appl. Phys. Lett.* 83, 19 (2003).
- [93] E. V. Brigneti, C. A. Ramos, E. B. Ureña, K. Pirota, M. Vázquez, P. Prieto, y J. M. Sanz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 320, e257 (2008).

- [94] S. Tacchi, M. Madami, G. Gubbiotti, G. Carlotti, A. O. Adeyeye, S. Neusser, B. Botters, y D. Grundler, *IEEE Trans. Magn.* 46, 2 (2010).
- [95] O. N. Martyanov, V. F. Yudanov, R. N. Lee, S. A. Nepijko, H. J. Elmers, R. Hertel, C. M. Schneider, y G. Schönhense, *Phys. Rev. B* 75, 174429 (2007).
- [96] C. Yu, y M. J. Pechan, *Appl. Phys. Lett.* 83, 19 (2003).
- [97] C. Kittel, *Phys. Rev.* 73, 155 (1948).
- [98] M. T. Rahaman, N. N. Shams y C. H. Lai, *Phys. Rev. B* 81, 014418 (2010).
- [99] M. T. Rahaman, X. Liu y A. Morisako, *J. Appl. Phys.* 99, 08G904 (2006).
- [100] M. T. Rahaman, C. H. Lai, D. Vokoun y N. N. Shams, *IEEE Trans. Magn.* 43, 2133 (2007).
- [101] J. Zhu y Y. Tang, *J. Appl. Phys.* 99, 08Q903 (2006).
- [102] D. Suess, J. Fidler, K. Porath, T. Schrefl y D. Weller, *J. Appl. Phys.* 99, 08G905 (2006).
- [103] M. T. Rahaman, N. N. Shams, Y. C. Wu, C. H. Lai y D. Suess, *Appl. Phys. Lett.* 91, 132505 (2007).

- [104] Manfred Albretch, Guoham Hu, Ildico L. Guhr, Till c. Ulbrich, Johannes Bonneberg, Paul Leiderer y Gunter Shatz, *Nature Mater.* 4, 203-206 (2005).

- [105] U. C. Fisher y Zingsheim, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 881-885 (1981).

- [106] H. W. Dickman y Dunsmuir, *Appl. Phys. Lett.* 41, 377-379 (1982).

- [107] W. O. Rosa, M. Jaafar, A. Asenjo y M. Vázquez, *J. App- Phys.* 105, 07C108 (2009).

- [108] W. O. Rosa, L. Martinez, M. Jaafar, A. Asenjo y M. Vázquez, *J. App. Phys.* 106, 103906 (2009).

- [109] W. O. Rosa, M. Jaafar, A. Asenjo y M. Vázquez, *Nanotechnology* 20, 075301 (2009).

- [110] Shiyong Zhao, Helene Roberge, Arthur Yelon y Teodor Veres, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12352-12353 (2006).

- [111] Ulbrich T. C., Makarov D, Hu G., Guhr I. L., Suess D., Schrefl T. y Albretch M., *Phys. Rev. Lett.* 96, 077202 (2006).

- [112] *Rep. Prog. Phys.* 71, 056501, p. 7, (2008).

