



Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

(Departamento de Física)

**Propiedades Magnéticas de Nanoestructuras Fabricadas Sobre
Áreas Grandes Mediante Procesos de Autoorganización y
Litografía por Haz de Electrones**

Tesis Doctoral

(Programa de Doctorado de Física de la Materia Condensada y Nanotecnología)

Presentada por:

Fernando Valdés-Bango García

Director:

José Ignacio Martín Carbajo

Facultad de Ciencias

Oviedo, 2017



Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

(Departamento de Física)

**Propiedades Magnéticas de Nanoestructuras Fabricadas Sobre
Áreas Grandes Mediante Procesos de Autoorganización y
Litografía por Haz de Electrones**

Tesis Doctoral

(Programa de Doctorado de Física de la Materia Condensada y Nanotecnología)

Presentada por:

Fernando Valdés-Bango García

Director:

José Ignacio Martín Carbajo

Facultad de Ciencias

Oviedo, 2017



RESUMEN (en Inglés)

Systems with perpendicular magnetic anisotropy (PMA) are interesting in a broad range of applied areas like memory devices or spintronics. Achieving control of its properties has promoted the study of nanostructuring of this kind of systems, focusing on materials with a high perpendicular component of its magnetic moment. When this perpendicular component is smaller, those systems are called weak PMA as their perpendicular behaviour only manifests itself after a thickness threshold. Once its overpassed, magnetization is organised in a structure of magnetic stripes of constant magnetization, with equal in-plane component but an alternating perpendicular one. Rare Earth -Transition Metal alloys are one kind of materials that exhibit PMA. These magnetic stripes behaviour and its phenomenology have attracted interest from a topological point of view.

In this thesis, thin films of one of these weak PMA alloys (NdCo_5) have been fabricated by magnetron sputtering. The changes induced in its magnetic and morphologic behaviour due to local nanostructuring have been characterized depending on film thickness or the relative size of this modification with the system characteristic lengths.

Nanostructuring has been first carried by block-copolymer lithography. This kind of materials is made of two different polymer species that exhibit a chemical repulsion while, at the same time, are tied by a covalent bond. Therefore, these systems minimize their energy by spatially self-segregating themselves in a series of basic unit patterns.

In this thesis, we have used the copolymer polystyrene poly(4-vinylpyridine) (PS-P4VP), and the different structures that this system can achieve have been studied depending on parameters like speed of spin-coating or concentration. This copolymer exhibits an additional chemical reactivity that allows the assembly of particles through hydrogen or ionic bonding to P4VP. In our case, a small acid particle has been assembled in our structure to broaden its size range, and several magnetic particles of Co, Fe and Ni have been attached to it too.

Morphological characterization has been carried by Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES). Furthermore, magnetic characterization has been made by Magnetic Force Microscopy (MFM), Magnetic-Optical Transversal Kerr Effect (MOTKE), and, for the embedded particles, Alternate Gradient Magnetometry (AGM) and X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) have been employed.

The study of block copolymer lithography has led to the formation of metallic nanoparticles arrays with local order and also micellar or hollow cylinder networks within a range of sizes. These have been used as wafer for NdCo_5 films, allowing a controlled modification of their PMA depending on wafers structure. Continuous honeycomb networks have shown a potential in electronic areas. So far, these type of systems have been studied only for in plane magnetic materials. They exhibit some interesting collective magnetic behaviours due to frustrated magnetism, that are known as Spin Ice. In this thesis we have studied the behaviour that these networks manifest for amorphous NdCo_5 . For this purpose several hexagonal networks were fabricated by electro-beam lithography (EBL), for both NdCo_5 and Co thin films. The comparison of their magnetic behavior has been performed by MFM.

Both networks have shown Spin Ice behaviour within geometrical and boundary parameters that depends on the material. Multidomain cross-tie magnetic structures have been observed and analyzed for the Co case according to their topological behaviour. These structures have their origin in magnetostatic energy minimization by avoiding magnetic charges in its borders. As the magnetic stripes present in weak PMA relax this boundary condition, multidomain structures are not observed in NdCo_5 case for saturated states, but being achieved through disordering techniques.

Capítulo 1: Introducción

1.1 Introducción	3
1.2 Referencias Capítulo 1	9

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

T.1 Técnicas de Fabricación	15
T.1.1 Crecimiento de láminas-Pulverización Catódica Magnetron	15
T.1.2 Ataque seco: Bombardeo Iónico y Ataque Reactivo	18
T.2 Técnicas de Caracterización	20
T.2.1 Microscopía de Barrido de Punta	20
T.2.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica	21
A Fundamentos	21
B- Teoría de las Interacciones: Fuerzas de Van der Waals	22
C Modo Dinámico	25
D Artefactos de Medida	26
T.2.1.2 Microscopía de Fuerza Magnética	27
T.2.2 Magnetometría por Efectos Magneto-Ópticos: Efecto Kerr	29
T2.2.1 Efectos Magneto Ópticos	29
T2.2.2 Sistema Experimental	32
T.2.3 Magnetometría de Gradiente de Campo Alterno	33
T.3 Referencias Capítulo 2	37

Capítulo 3: Técnicas Litográficas

L.1 Introducción	41
L.1.1 Técnicas Top-Down. Litografía Electrónica (EBL)	41
L.1.2 Técnicas Bottom-Up: Copolímeros en Bloque	43
L.2 Litografía Electrónica (EBL)	45
L.2.1 Sistema experimental y sus componentes	45
L.2.2 Diseño de Patrones	47
L.2.3 Proceso de Exposición	49
L.2.4. Resolución y "Efecto de Proximidad"	50

L.2.5 Resina y Dosis	52
L.2.6 Revelado	55
L.2.7 Protocolo	55
L.2.8 Caso de Estudio: Fabricación de Redes Hexagonales	57
L.3 Copolímeros en Bloque	61
L.3.1 Copolímeros en bloque: Propiedades y dinámicas	61
L.3.2 Caso de Estudio: PS-P4VP	64
L.3.2.1. Propiedades del polímero	64
L.3.2.2. Estructuras Iniciales	65
L.3.2.3 Tratamiento de Superficie	69
L.3.2.4. Control de las dimensiones del sistema	69
L.3.2.5 Caracterización Complementaria: XANES y SAXS	74
L.3.3 Aplicaciones Litográficas	78
L.3.3.1 Máscara y Patrón de Crecimiento	78
L.3.3.2 Litografiado con Ataque Húmedo	80
L.4 Conclusiones	81
L.5 Referencias Capítulo 3	82

Capítulo 4: Enlazado Supramolecular y Nanoestructuración de Láminas Delgadas de NdCo₅

N.1 Introducción	87
N.2 Formación de Estructuras Supramoleculares	88
N.3 Láminas Magnéticas Delgadas sobre Bases Nanoestructuradas.	95
N.3.1 NdCo ₅ Comportamiento Magnético	95
N.3.2 Fabricación	97
N.3.3 Resultados Y Discusión	98
L.3.3.1 Caracterización Morfológica	98
N.3.3.2. Caracterización Magnética	99
N.3.3.3 Nanoestructuración de la lámina	105
N.4 Conclusiones	108
N.5 Referencias Capítulo 4	109

Capítulo 5: Propiedades Magnéticas de Redes Honeycomb de Cobalto

C.1 Introducción	115
C.1.1 Fenómenos Magnéticos Colectivos	115
C.1.2 Estudios de Imanación Frustrada	116
C.1.3 Topología	118
C.1.4 NdCo ₅ : Bandas Magnéticas y Estudios Previos	121
C.2 Fabricación	122
C.3 Resultados y Discusión	125
C.3.1 Casos Saturados	125
C.3.1.1 Región de Spin Ice	125
C.3.1.2 Región Multidominio	131
C.3.1.3 Fases del Sistema Saturado	133
A. Spin Ice	133
B Fase Multidominio	135
B.1 Con Elevada Relación de Aspecto	135
B.2 Con Baja Relación de Aspecto	138
C. Fase Red de Agujeros	142
C.3.1.4 Conclusiones del Sistema Saturado	144
C.3.2 Estados Desordenados	145
C.4 Referencias Capítulo 5	151

Capítulo 6: Propiedades Magnéticas de Redes Honeycomb de NdCo₅

A.1 Introducción	157
A.2 Resultados y Discusión	158
A.3.1 Casos Saturados	158
A.3.1.1 Región de Spin Ice	158
A.3.1.2 Región Anisotropía <i>Rotatable</i>	162
A.3.1.3 Región Red de Agujeros	166
A.2.2 Conclusiones en Casos Saturados	168
A.2.3 Estudio de los Estados Desordenados	169
A.2.3.1 Remanencia en Imanación Polar	170

A.2.3.2 Ciclos de Inversión	172
A.2.3.3 Estados Desordenados <i>As Grown</i>	179
A.2.3.4 Conclusiones en Estados Desordenados	184
A.3 Referencias Capítulo 6	185
<u>Conclusiones</u>	187
<u>Agradecimientos</u>	195

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1:

Introducción

Cuando un material magnético en forma de lámina delgada posee una tendencia a orientar sus momentos magnéticos fuera del plano donde se encuentra dispuesto se dice que posee una Anisotropía Magnética Perpendicular (PMA) [1]. Predichos teóricamente en la década de los 60 [2-3] y con unos primeros estudios experimentales de su comportamiento a finales de la misma década [4-7], este tipo de sistemas suelen clasificarse de acuerdo al llamado factor de calidad “Q”. Definido como $Q=K_N/2\pi Ms^2$, donde K_N es la anisotropía perpendicular presente, y Ms el valor de la imanación en saturación, representa una medida del valor relativo de la anisotropía perpendicular frente a la energía magnetostática del sistema.

Así, para valores del factor de calidad $Q>1$, son conocidos como materiales con anisotropía perpendicular fuerte, y su imanación tiende a disponerse en dominios que se encuentra orientados totalmente fuera del plano, independientemente del espesor de las muestras crecida (caso B en la Fig I.1-a), cuyo comportamiento es fácilmente explicable por una teoría de dominios clásica [7-13]. Por otro lado, para los casos de $Q<1$, los materiales se denominan sistemas con anisotropía perpendicular débil y con formación de imanación en bandas. En estos casos, la imanación recae inicialmente en el plano, únicamente orientándose fuera del plano únicamente a partir de un valor crítico del espesor de la lámina (caso A en la Fig I.1-a) [4-5,14].

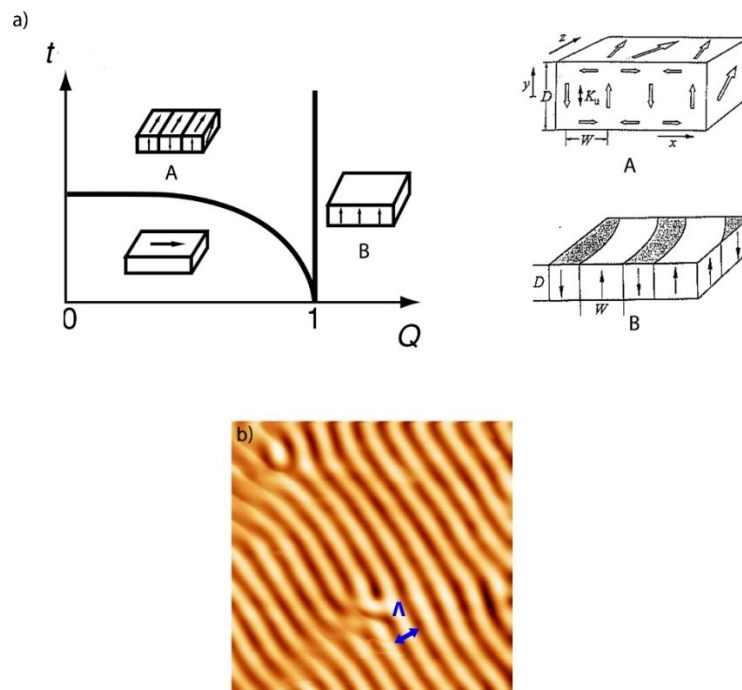


Fig I.1: (a) Esquema de la disposición de la imanación para los casos con anisotropía fuera del plano conforme al factor de calidad del material [1,15] (b) Medidas de la imanación fuera del plano en una muestra con $Q<1$, con un periodo $\Lambda \approx 220$ nm [16].

En los sistemas con $Q<1$, la orientación fuera del plano no es total, exhibiendo una componente en el plano notable, dando lugar a una interrelación significativa entre las componentes de imanación en el plano y fuera del mismo. Así el sistema se organiza como un conjunto de bandas de imanación constante a lo largo de la misma, con un periodo de banda constante Λ (Fig I.1-b). Estas bandas poseen una orientación idéntica en el plano, pero una orientación alterna fuera del plano, formándose unos dominios de cierre de flujo magnético entre las bandas [17-18].

Adicionalmente al crecimiento epitaxial u ordenado, la energía magnetoelástica y la energía de superficie han jugado un papel importante en la formación y estudio de este tipo de materiales [1,15,19-21]. Así según los materiales presentes, debido a la ruptura de la simetría de la red en las fronteras entre dos materiales, los orbitales de estos pueden sufrir un acoplo con sus vecinos que induzca una anisotropía local que favorezca la orientación de la imanación fuera de su plano de crecimiento, bien por su diferente naturaleza magnética o por una discordancia de los valores característicos de sus redes cristalinas, que introducen unas tensiones en los sistemas [19]. Así, por ejemplo, un material como el Co cristalino, con un valor de $Q \approx 0.4$ en muestras masivas pasa a poseer valores de Q superiores a la unidad en láminas ultradelgadas del orden del nanómetro de espesor [22].

Este tipo de fenómenos dominan el comportamiento magnético para un intervalo de espesor limitado (típicamente de varios nm de espesor), el cual se incrementa si se acoplan en sus dos caras formando “sándwiches” de materiales alternos [19,21], generalmente de un material ferromagnético y otro material no magnético. Esta es la base de las multicapas de Co/Pt,Pd o Fe/Pt,Pd, que exhiben elevados valores de Q [11-13].

Dentro de los materiales que presentan PMA se encuentran las aleaciones de Tierra Rara- Metal de Transición (RE-TM) en lámina delgada. Este tipo de materiales han suscitado su estudio desde su descubrimiento en la década de los 70 [23]. El origen de la anisotropía de este tipo de materiales se ha intentado justificar de diversas maneras, y en muchos casos, particularizado para cada aleación [24-25]. Por otro lado, sus propiedades, que comprenden un elevado valor de la imanación y de la temperatura de Curie, les han otorgado un rol importante en su uso como imanes de alto rendimiento. Aleaciones de estos materiales pueden exhibir igualmente PMA con elevados valores de Q [26].

En general los materiales con PMA han suscitado su interés para su uso en fenómenos como medios de almacenamiento, registros magneto-ópticos de alta densidad, o aplicaciones en spintrónica [27-30]. Este interés por sus propiedades ha llevado a un gran estudio de medios para su nanoestructuración y manipulación de sus propiedades cuando estas son confinadas o nanoestructuradas [31-36]. La mayoría de estos estudios ha recaído en la consecución de alterar la fenomenología o dimensiones en sus procesos de inversión, alterando los campos de nucleación o la coercitividad del sistema, principalmente centrándose en aleaciones de Co(Pt,Pd) y Fe (Pt,Pd).

Dentro de las distintas aleaciones que constituyen este conjunto también existen aleaciones con valores de $Q < 1$, y por ende un régimen de bandas débil. Entre ellas se encuentra la aleación amorfa de NdCo_5 [17,37]. Esta ha sido objeto de extenso estudio por parte del grupo de investigación, ya que incluso en su estado amorfo presenta considerables valores de la anisotropía perpendicular [17].

Como ya indicamos su magnetismo está dominado por una configuración de bandas con la imanación fuera del plano alterna, rotando de forma continua entre las dos orientaciones. La naturaleza de su anisotropía perpendicular se ha relacionado con una distribución anisótropa de los átomos del Nd con respecto al Co, aunque altamente dependiente de los entornos locales [16]. La configuración que estas bandas presentan es bastante diversa y enormemente dependiente de la historia de la historia magnética de las muestras. Así, se han observado comportamientos de bandas ordenadas, laberintos o disposición en forma de “burbujas” de orientación normal [38,39].

Una de las cuestiones de relevancia que presenta este tipo de estructura es la generación de la denominada anisotropía *rotatable* o rotatorio [40-41]. Esta anisotropía favorece la orientación de las bandas de acuerdo a la última dirección de aplicación del campo externo, debido a la fijación de la organización en el plano gracias a la nucleación de la componente normal al reducir el campo.

Todas estas cuestiones son relevantes en los procesos de inversión de la imanación, pudiendo observarse distintas vías de acuerdo a la orientación del campo con respecto a la configuración inicial: desde rotación de las bandas a una inversión directa de la imanación. Un rol importante en estos procesos se ha asociado al comportamiento de los defectos topológicos presentes en las estructuras formadas en las bandas. Así, la nucleación o desplazamiento de dislocaciones se ha podido relacionar con fenómenos de acomodación del periodo de las bandas debido a campos externos o desimanadores [42-46].

Adicionalmente, en este tipo de materiales se han podido observar otro tipo de defectos topológicos como *bubbles* o la acomodación de la estructura de la red de bandas de acuerdo a factores de forma o acoplos entre sistemas de bandas diferentes [47-48]. Se han pronosticado la formación de defectos topológicos multidominio, que han sido observados por parte del grupo experimental previamente [47].

El estudio de la topología en áreas del magnetismo ha sido un área de estudio de relevancia, debido a la forma en que las configuraciones multidominio de la imanación evolucionan mediante paredes de dominio se pueden entender como transformación de las topologías asociadas a estas estructuras. Uno de los sistemas donde este tipo de topología cobra especial relevancia es en los denominados sistemas de *spin ice* (o hielos de spin) artificial [49]. Nacidos en la década pasada [50], estos sistemas surgen como una manera de explorar y visualizar in situ la fenomenología de sistemas de interacciones frustradas. Éstas habían sido estudiadas previamente debido a su presencia en familias de materiales magnéticos con espines con interacciones antiferromagnéticas, que debido a la geometría de la red eran incapaces de ser satisfechas a la vez [51].

Así, los sistemas de *spin ice* artificial consisten en redes de elementos nanolitografiados de materiales con la imanación en el plano, que pueden modelizarse como monodominios magnéticos. La particularidad de las redes es que la orientación en el plano de estos elementos entre sí genera que no puedan minimizarse las interacciones magnetoestáticas de todos los elementos simultáneamente.

Inicialmente diseñadas como islas individuales monodominio en cuadrado (Fig 1.2-a, b), al mismo tiempo se investigó otro tipo de sistema que, igualmente, intentaba replicar este tipo de situaciones. En este caso, se trataba de un sistema continuo de permalloy en forma de panal de abeja o *honeycomb lattice* (Fig 1.2-c) [52]. Este sistema era análogo al caso de las familias de materiales con triadas de momentos interactuando antiferromagnéticamente pero trasladado a las dos dimensiones. Aquí, en los vértices de la red se produce la confluencia de los momentos magnéticos de tres ramas (modelizables como barras dipolares), viéndose minimizada su energía cuando uno de ellos es opuesto a los otros dos, lo cual constituía una semejanza con las reglas observadas para las familias de pirocloros en las que se habían inspirado [51].

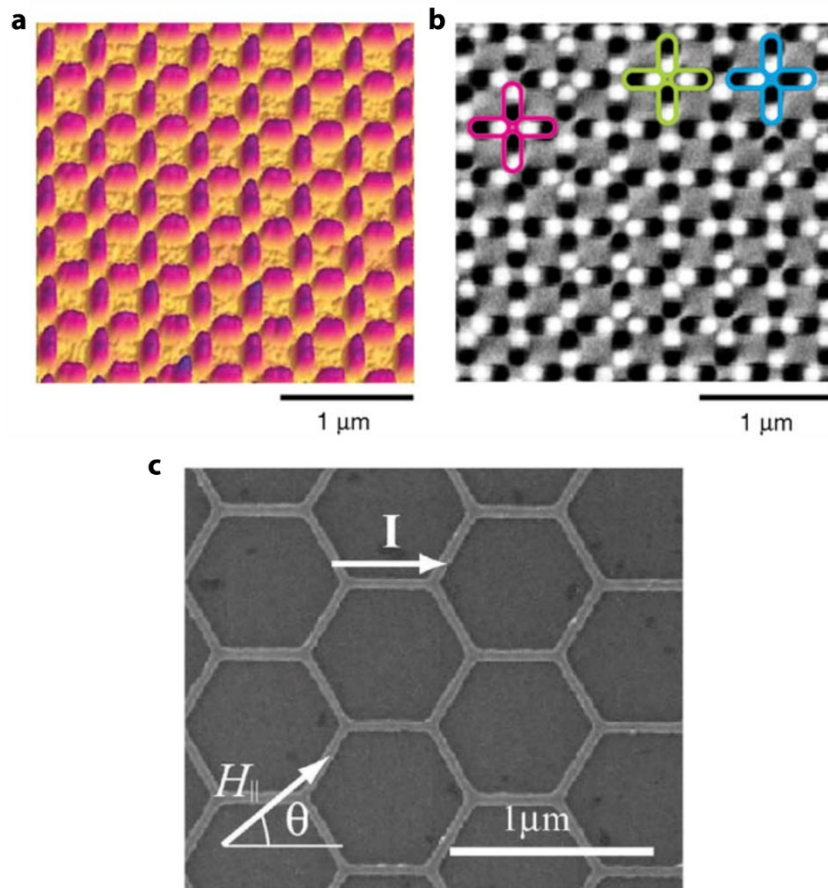


Fig 1.2: (a) Imagen de la topografía y (b) la imanación del sistema diseñado por Wang [50]: fabricado en permalloy el sistema estaba formado por pequeñas islas monodominio (c) Tanaka desarrolla otro sistema, en este caso una red hexagonal unida [52]: en donde se podía modelizar la imanación en las ramas de la red como monodominios magnéticos. En los dos casos se producía una frustración magnética en los vértices de unión.

En este tipo de redes las inversiones tienen lugar gracias a fenómenos colectivos de desplazamiento de las cargas en los vértices [52], lo cual se ve mediado por el desplazamiento a lo largo de las ramas entre los vértices de defectos topológicos, entre ellos vórtices magnéticos. Este último caso ha suscitado especial interés debido al control que se posee sobre la dirección del desplazamiento de la inversión de acuerdo a la quiralidad del propio vórtice [53].

El desplazamiento de las paredes en una cinta o la inversión con vórtices/antivórtices magnéticos poseen un interés no únicamente topológico sino magnético, ya que estos se han considerado como elementos posibles para los procesos de almacenamiento de información, debido a sus tamaños y estabilidad. Una variación de esta estructura con una componente fuera del plano constituye un defecto topológico conocido como *skyrmion*, el cual ha cobrado relevancia en los últimos años debido a razones semejantes [54-57].

En base a lo expuesto previamente, en la tesis se han obtenido y estudiado dos tipos de muestras de la aleación amorfa NdCo₅:

- i) Laminas delgadas nanoestructuradas: Como se mencionó previamente el NdCo₅ amorfo debe su comportamiento a fenómenos de organización anisotrópica local en los entornos atómicos de los momentos magnéticos. Por tanto, es esperable que los comportamientos exhibido sean especialmente sensibles a cambios generados por una nanoestructuración con tamaños comparables a las longitudes típicas.

La técnica usada para llevar a cabo la nanoestructuración ha sido la de los copolímeros en bloque [58]. Este tipo de materiales, debido a las propiedades químicas de los elementos que los conforman, se segregan espacialmente, de forma espontánea, cuando se disponen en forma de lámina delgada. La configuración adoptada por el sistema es en configuraciones unidad concretas, que son replicadas a lo largo de la lámina. En nuestro caso se crecieron laminas delgadas de la aleación amorfa para valores por encima del espesor crítico, para distintas plantillas de crecimiento poliméricas

- ii) Redes continuas *honeycomb*: La fenomenología estática y dinámica del comportamiento magnético que este tipo de sistemas pudieran presentar para el caso de materiales con PMA no ha sido estudiada. Por esto se fabricaron mediante litografía electrónica varios patrones de redes *honeycomb* de Cobalto y de NdCo₅, variando sus anchuras y relaciones de aspecto, con el objeto de analizar los procesos de frustración magnética presentes en ellos.

La tesis está estructura de la siguiente forma:

En el Capítulo 2 se hará una descripción de la mayor parte de los equipos y técnicas experimentales usados para la fabricación caracterización común de los dos sistemas de muestras estudiadas.

En el Capítulo 3 se detallará extensamente las dos técnicas litográficas desarrolladas a lo largo de la tesis: los copolímeros en bloque y la litografía electrónica. En el primer caso, se detallará la particularidad de la especie de copolímero usada, y los resultados del estudio con la misma a efectos litográficos, caracterizados a través de la Microscopía de Fuerza Atómica. En el caso de la litografía electrónica, se describirán los pasos llevados a cabo para la fabricación de las redes.

En el Capítulo 4 se expondrán los resultados obtenidos a través de la denominada técnica de enlazado supramolecular. Ésta consiste en el enlazado de varias partículas metálicas a la matriz polimérica de forma específica. Se estudiarán los resultados morfológicos de nuevo a través de la Microscopía de Fuerza Atómica, así como una caracterización del comportamiento magnético mediante Microscopía de Gradiente Alterno y XANES. Asimismo, se estudiarán los cambios provocados en el comportamiento de las láminas delgadas de NdCo₅ amorfo cuando son crecidas sobre matriz poliméricas ordenadas. Se estudiarán dos casos diferenciados: por un lado, cuando la nanoestructuración no induce una transformación global de la topografía de la lámina, y cuando sus cambios dimensionales para provocar el acoplo de la morfología a la estructura subyacente. En ambos casos se ha caracterizado su magnetismo a través de Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) y Efecto Kerr Magneto-Óptico Transversal (MOTKE).

En el Capítulo 5 se estudiará la fenomenología exhibida por las redes *honeycomb* de las redes de Cobalto, caracterizando sus respuestas magnéticas mediante Microscopía de Fuerza Magnética. Se estudiarán estados saturados mediante la aplicación de un campo externo, así como la fenomenología de un caso desordenado. La respuesta exhibida por las redes puede agruparse en un diagrama de fases de comportamiento similar, cuyos parámetros relevantes son la anchura de la barra unidad y la relación de aspecto. Asimismo, los estados desordenados permiten observar fenómenos colectivos de ordenación del sistema correspondientes a estados de menor energía.

Capítulo 1: Introducción

En el Capítulo 6 se realizará un estudio análogo sobre las redes de NdCo_5 amorfo, en los que además se han analizado de los procesos de inversión y desordenado de la misma. En el caso de la aleación amorfa aparecen dos fenómenos magnéticos añadidos: la anisotropía *rotatable*, es decir una anisotropía dependiente del campo aplicado, y el efecto de borde, que favorece ciertas orientaciones de las bandas magnéticas. Las respuestas pueden agruparse igualmente en un diagrama de fases, pero estos dos factores adicionales cambian la fenomenología que las muestras exhiben, alcanzando los estadios más complejos de la topología únicamente en los casos desordenados.

Referencias- Capítulo1: Introducción

- [1] A. Hubert, R. Schafer “Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures” Springer 1998.
- [2] M.W Muller Phys Rev 122 (1961) 1485-1489.
- [3] W.F. Brown Phys Rev 124 (1961) 1348-1353.
- [4] R.J. Spain Appl. Phys Lett 3 (1963) 208-209.
- [5] N Saito, H. Fujiwara, Y. Sugita, J. Phys Soc Japan 19 (1964) 421-422.
- [6] I.B. Puchalska, R.P. Ferrie, Thin Solid Films 1, (1967/68) 437-445.
- [7] R.P Ferrie, I.B Puchalska, Phys Status Solidi 28 335-347 (1968)
- [8] F. Yildiz, M Przybylski, X-D. Ma, J. Kirschner, Phys Rev B 80 (2009) 064415
- [9] C.J. Lin, G.L. Gorman, Appl Phys Lett 61 (1992) 1600
- [10] S Girod, M Gottwald, S.Andrieu, S. Mangin, J.McCord, Eric Fullerton, J-M. Beaujour, B.J. Krishnatreya, A.D. Kent, Appl Phys Lett 94 (2009) 262504.
- [11] J.H. Jung, S. H. Lim, S. R. Lee, Appl Phys Lett 96 (2010) 042503.
- [12] Q-Li, J.W. Cai, H. Pan, B Han, Appl, Phys Express 3 (2010) 093003.
- [13] T.Liu, Y.Zhang, J.W. Cai, H Pan Scientific Reports 4 (2014) 5895.
- [14] S. Voltan, C. Cirillo , H. J. Snijders , K. Lahabi , A. García-Santiago, J. M. Hernández, C. Attanasio , J. Aarts, Phys Rev B 94 (2016) 094406
- [15] J.M.D Coey “Magnetism and Magnetic Materials” 2009 Cambridge
- [16] R.Cid “Anisotropía Magnética Perpendicular en Láminas Delgadas Amorfas y Multicapas de Nd-Co” Tesis Doctoral Universidad de Oviedo. 2015
- [17] R. Cid, G. Rodriguez-Rodriguez, L. M. Alvarez-Prado, J. Diaz, and J. M. Alameda, J. Magn. Mater. 316 (2007) e446.
- [18] L.M Álvarez-Prado, J.M Alameda, Phys B: Cond Matt 299 (2001) 265
- [19] S Zhang, D. Zhao “Advances in Magnetic Materials: Processing, Properties and Performances” 2017 CRC Press
- [20] A. Braun, B. Feldmann, M Wutting, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 171 (1997) 16-28.
- [21] R. Jungblut, M.T Johnson, J. Aan de Stegge, A Reinders., Journal of Applied Physics 75, (1994) 6424
- [22] R. Allenspach Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3344-3347.
- [23] P. Chaudhary, J.J Cuomo, R.J. Gambino Appl Phys Lett 22 (1973) 337.
- [24] H.Fu, M. Mansuripur and P. Meystre , PRL 66 (1991) 1086
- [25] D. Mergel, H, Heitmann, P. Hansen, Phys REv B 47 (1993) 882.

Capítulo 1: Introducción

- [26] S Mangin,, M Gottwald, C-H Lambert, D Steil, V Uhler, L. Pang, M. Hehn, S Alebrand, M Cinchetti, G Malinowski, Y Fainman, M Aeschlimann, E.E. Fullerton *Nature Materials* 13 (2014) 286-292.
- [27] F. Magnus, R.Moubah, A.H.Roos, A.Kruk, V. Kapaklis, T.Hase, B. Hjörvarsson, G.Anderson , *Appl Phys Lett* 102 (2013) 162402
- [28] B.Dai, T.Kao, S.Iwata, S.Tsunashima, *IEEE Trans Mag* 49 (2013) 4359
- [29] R.Sbiaa, H.Meng, S.N. Piramanayagam *Physica Status Solidi (RRL)* 5 12 (2011) 413-419.
- [30] B. Tudu A. Tiwari, *Vacuum*, 131 (2017)
- [31] D. Ravelosona, T. Devolder, C. Chappert, H. Bernas, Y. Chen, J. P. Jamet, J. Ferré, E. Cambriil, V. Mathet, *Mater. Sci. Eng.* 15 (2001) 53 (2001).
- [32]D.G. Merkel, L. Bottyan, F. Tancziko, Z. Zolnai, N. Nagy, G. Vertesy, J. Waizinger, and L. Bommer, *J. Appl. Phys.* 109, 124302 (2011).
- [33] A. Aziz, S. J. Bending, H. Roberts, S. Crampin, P. J. Heard, and C. H. Marrows, *J. Appl. Phys.* 98, 124102 (2005).
- [34] S. Konings, J. Miguel, J. Goedkoop, J. Camarero, and J. Vogel, *J. Appl. Phys.* 100, 033904 (2006).
- [35] O. Hellwig, A. Moser, E. Dobisz, Z. Z. Bandic, H. Yang, D. S. Kercher, J. Risner, J. D. Amtgaard, D. Yaney, and E. E. Fullerton, *Appl. Phys. Lett.* 93, 192501 (2008).
- [36] Y. J. Oh, C. A. Ross, Y. Wang, and C. V. Thompson, *Small* 5, 860 (2009).
- [37] R. C. Taylor, J. R. McGuire, J. M. D. Coey, and A. Gangulee, *J. Appl. Phys.* 49, (1978) 2885.
- [38] M. Seul, D Andelman, *Science* 267 (1995) 478.
- [39] M Seul , R Wolfe, *Phys Rev A* 46 (1992) 7519.
- [40] M. S. Cohen, *J. Appl. Phys.* 33, 2968 (1962); N. Saito, H. Fujiwara, and Y. Suzita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19 (1964) 1116.
- [41] L. M. Alvarez-Prado, G. T. Perez, R. Morales, F. H. Salas, and J. M. Alameda, *Phys. Rev.* B56 (1997) 3306.
- [42] A.Berger, S.Mangin, J.McCord, O, Hellwing, E.E. Fullerton, *Phys Rev B* 82 (2010) 104423.
- [43] N. Saratz, A. Lichtenberger, O. Portmann, U.Ramsperger, A. Vindigni, D. Pescia, *Phys Rev Lett* 104 (2010) 0777203.
- [44] E. Ascitutto, C.Roland, C.Sagui, *Phys Rev E* 72 (2005) 021504.
- [45] Z.F. Huang, J.Viñals, *Phys Rev E* 75 (2007) 056202.
- [46] C Harrison, D.H. Adamason, Z.Cheng, J. Sebastian, S Sethuraman, D. Huse, R, Register, P.M. Chaikin, *Science* 290 (2000) 1558-1560.
- [47] A.Hierro-Rodriguez, R.Cid, M.Velez, G.Rodriguez-Rodriguez, J.I. Martin, L.M Álvarez-Prado, J.M Alameda, *Phys Rev Lett* 109 (2012) 117202.
- [48] C. Moufatis, S Komineas, C.A.F Vaz, J.A.C Bland, P.Eames, *Phys Rev B* 74 (2006) 214406.

- [49] C Nisoli, R. Moessner, P Schiffer, *Rev. Mod. Phys* 85 (2013) 1473.
- [50] R.F. Wang, C. Nisoli, R.S. Freitas, J. Li, W. McConville, B.J. Cooley, M.S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V.H. Crespi, P. Schiffer, *Nature* 439, 303, 2006.
- [51] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K. W. Godfrey, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2554.
- [52] M. Tanaka, E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, Y. Iye, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 052411, 2006.
- [53] A Pushp, T Phung, C Rettner, B P Hughes, S Yang, L Thomas, S Parkin, *Nature Physics* 9 (2013) 505-511.
- [54] D.A Allwood, G Xiong, C.C Faulkner, D Atkinson, D Petit, R.P Cowburn *Science* 309 (2005) 1688–92
- [55] K.A Omarti, T.J. Hayward, *Phys Rev Applied* 2 (2014) 044001
- [56] R Streubel, L Han, M. Im, F Kronast, U. K. Rössler, F Radu, R Abrudan, G Lin, O. G Schmidt, P Fischer, D Makarov, *Scientific Reports* 5 (2015) 8787
- [57] S Zhang, A A Baker, S Komineas, T Hesjedal, *Scientific Reports* 5 (2015) 15773
- [58] M.P. Stoykovich, P.F. Nealy, *Materials Today* 9 (2006)

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

T.1. Técnicas de Fabricación

Una parte importante del trabajo desarrollado durante esta tesis ha estado relacionado con la fabricación, principalmente, de láminas delgadas magnéticas, y en particular el estudio de las propiedades exhibidas cuando son modificadas topográficamente o bien en combinación con diversos materiales entre sí. Para todo es proceso, se han seguido diversas técnicas de fabricación y caracterización de las muestras. Se resumen a continuación las características en detalle de las mismas. Cabe indicar que, debido a la mayor importancia que han tenido en el trabajo, las técnicas de Litografía Electrónica (EBL) y la litografía mediante el uso de Copolímero en Bloque se han separado en un capítulo aparte (Capítulo 3).

T.1.1 Crecimiento de láminas - Pulverización Catódica Magnetron.

En una gran parte del desarrollo de la tesis se han fabricado láminas delgadas. Todas ellas han sido obtenidas mediante la técnica de pulverización catódica o *sputtering* [1] (Fig T.1-a)

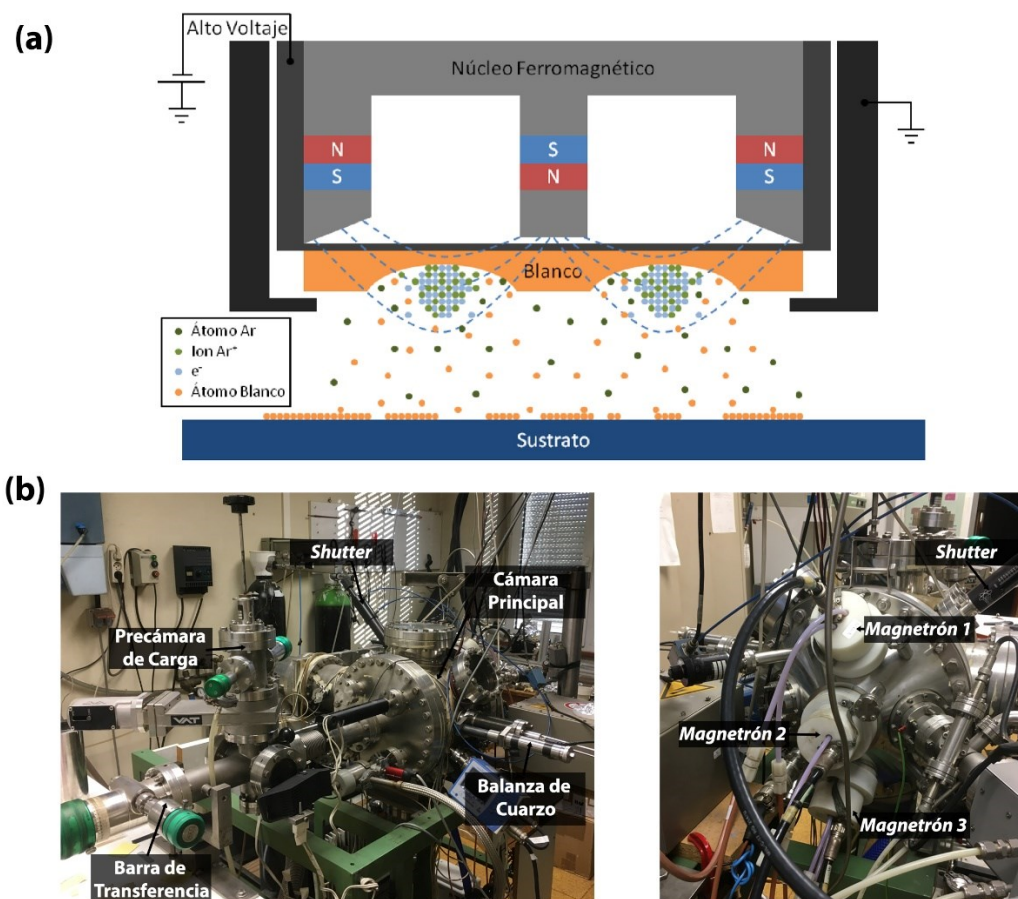


Fig T.1: (a) Esquema de la técnica de pulverización catódica [2]: los átomos ionizados de un gas, en este caso Argón (verde claro), son acelerados contra unos blancos de material que se desea depositar (en naranja). Sus colisiones provocan el arranque de los átomos de este material que se ven proyectados contra la superficie del sustrato (en azul), donde finalmente condensan y forman paulatinamente una lámina delgada. En el caso de la técnica magnetron, existe además un imán detrás de los blancos que gracias a las líneas de campo magnético (punteadas en azul) concentran los iones en la región cercana al blanco. (b) Imágenes del equipo del laboratorio. En nuestro sistema se cuenta con tres blancos diferentes, dando la posibilidad de crecer multicapas de elementos diferentes o aleaciones.

Esta técnica se basa en la producción de un gas de átomos del material que se desea depositar en un entorno de alto vacío. Éste se forma con la erosión y arranque de átomos de la superficie de un sólido del material a depositar (denominado blanco), al ser bombardeada su superficie con iones acelerados. Éstos provienen de un plasma que se forma con la introducción en la cámara de un gas (típicamente Argón) al que se somete a un voltaje que ioniza sus átomos. Los átomos arrancados del material conforman este gas que al encontrarse en ultra alto vacío viajan a través de la cámara, pudiendo condensarse sobre la superficie de un sustrato situado dentro de la misma.

En el caso de la técnica de pulverización catódica magnetrón, la principal diferencia es la existencia de un imán, o conjunto de imanes, situado detrás del blanco, que confina debido a su campo magnético a los iones y electrones del plasma en la región cercana a su superficie, lo que produce una mayor efectividad del ataque y en consecuencia una mayor tasa de crecimiento. Igualmente, la concentración de los electrones previene que éstos se dirijan hacia el sustrato evitando su calentamiento, y permite trabajar al sistema en presiones menores de gas ionizado.

El sistema de pulverización catódica de nuestro laboratorio ha sido diseñado y montado por el equipo de investigación (Fig T.1-b). Para su manipulación, las muestras son adheridas mediante grasa de vacío en unos portamuestras, diseñados para poder ser fijados mecánicamente a unas barras de transferencia que los desplazan a lo largo de los distintos compartimientos de vacío del sistema. En primer lugar, existe una precámara, donde se produce la introducción/extracción realizándose un primer vacío. Este compartimiento se encuentra separado de la cámara principal gracias a una válvula de sellado, y logra su vacío a través de una bomba rotatoria. Tras alcanzar el vacío, la bomba rotatoria se aísla de la precámara y esta se une a una extensión de la cámara principal, donde existe un área de intercambio de la muestra a otra barra que será la encargada de llevar la muestra a la región de depósito.

El vacío de la cámara principal, que llega a alcanzar valores de presión del orden de hasta 10^{-9} mBar, es llevado a cabo por una bomba turbomolecular, conectada a la cámara a través de otra válvula de sellado. El sistema dispone de tres blancos a partir de los cuales se puede realizar la pulverización catódica, y que están enfocados sobre el mismo punto, que es donde se dispone el portamuestras para el crecimiento de la lámina. Esto permite su uso para la obtención a multicapas de diferentes materiales, mediante depósito alterno de los blancos. El control del depósito preciso de cada material se garantiza al existir un sistema de *shutter* entre los blancos y el sustrato a depositar, que aísla el sustrato cuando se cambia el blanco en uso. Así mismo, permite el depósito simultáneo para la obtención de láminas de aleaciones, de hasta tres materiales

La geometría del depósito del sistema, con un blanco normal y los otros dos oblicuos, provoca que, a la hora de obtener láminas de aleaciones, se genere una anisotropía magnética uniaxial en el plano las muestras en la dirección ortogonal al plano de crecimiento [3] (Fig T.2-a).

Los ritmos de crecimientos del sistema (τ_i) son controlados mediante a dos parámetros: la presión del gas usado para el ataque y la potencia suministradas en los blancos. El gas ionizado, en nuestro caso Argón con el 99.999% de pureza, es introducido hasta alcanzar valores de 10^{-3} mBar, manteniéndose constante a lo largo del crecimiento. Si la presión se viese aumentada, la mayor cantidad de átomos no ionizados del gas darían lugar a una mayor cantidad de choques con los átomos extraídos del material a depositar, provocando una reducción de la tasa de crecimiento. Por otro lado, un incremento en la potencia suministrada a los magnetrones provoca un incremento lineal en la tasa de depósito (Fig T.2-b).

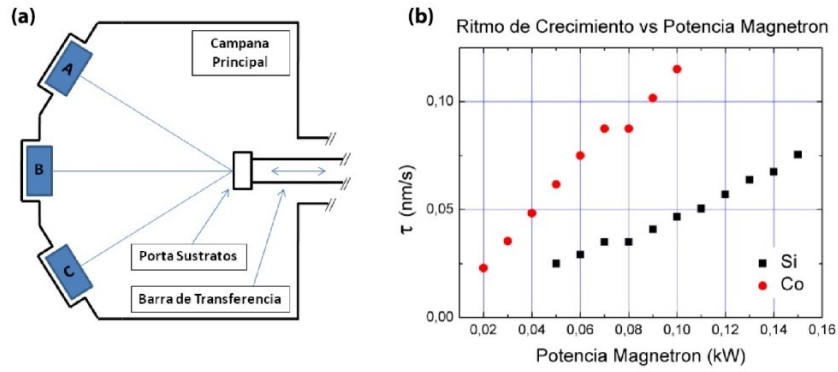


Fig T.2: (a) Esquema de la geometría de los blancos del sistema en el plano del crecimiento: esta disposición con un blanco normal y los otros dos en un ángulo de $\sim 32^\circ$, genera una anisotropía en el eje ortogonal al plano de crecimiento del conjunto (normal a la imagen) cuando se crecen aleaciones. (b) Ritmos de crecimiento para el silicio y el cobalto a diferentes valores de potencia suministrada a los magnetrones para una presión constante de $2.9 \cdot 10^{-3}$ mBar [2]. Como vemos el ritmo de crecimiento posee una dependencia lineal con respecto a la potencia suministrada.

Para medir y calibrar los ritmos de crecimiento de los materiales, el sistema dispone de una balanza de cuarzo que puede situarse en la misma posición donde se colocan los sustratos dentro de la cámara, para asegurar que se deposita la misma cantidad de material. Conocida la densidad del material y el denominado factor Z (un factor adimensional que guarda relación con los módulos de cizalla del cuarzo y el material depositado), la balanza es capaz de registrar el espesor depositado a lo largo de tiempo en la balanza y, por tanto, el ritmo de crecimiento.

Para el crecimiento de una lámina delgada de un único material, ya calibrado el ritmo de crecimiento, únicamente es necesario controlar el tiempo para lograr el espesor deseado. En el caso de las aleaciones, la composición relativa de cada uno de los elementos que lo conforman puede calcularse teóricamente de acuerdo a los ritmos de crecimientos de cada uno de los materiales que la componen.

$$\alpha_A = \frac{\rho_A M m_B}{M m_A \rho_B} \cdot \frac{\tau_A}{\tau_B} \quad (\text{T.1a}) \quad , \quad X_A = \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A} \quad (\text{T.1b}) \quad , \quad X_B = 1 - X_A \quad (\text{T.1c})$$

Si se supone una aleación de dos elementos A y B, deberemos calcular cuántos átomos de cada uno de los elementos son depositados simultáneamente para el mismo intervalo temporal. Sean ρ_i las densidades, $M m_i$ las masas molares y τ_i los ritmos de crecimiento de cada elemento y el parámetro α_A que representa el cociente entre los átomos depositados de cada especie por unidad de tiempo y superficie (Ec T.1a). De esta manera, al controlar las potencias suministradas a cada magnetron implicado, podemos regular los ritmos de crecimientos (recordemos que la presión del gas ionizado es constante), y realizando un calibrado de los ritmos para los dos elementos implicados en diferentes rangos, podemos seleccionar las concentraciones relativas deseadas X_i (Ec T.1b-c).

$$\rho_m = \rho_A X_A + \rho_B X_B \quad (\text{T.2a}) \quad , \quad \tau_m = \frac{\tau_A \rho_A + \tau_B \rho_B}{\rho_m} \quad (\text{T.2b})$$

Así mismo, conocida la proporción de la aleación, es necesario, igual que si fuera el caso de un material único, conocer el ritmo de crecimiento del conjunto para poder controlar el espesor depositado, algo que se obtiene a través de las densidades y ritmos individuales (Ec T.2).

De esta manera el sistema de pulverización catódica constituye un método preciso y versátil para el crecimiento de láminas delgadas de materiales, multicapas y aleaciones con una alta fiabilidad e induciendo una anisotropía magnética uniaxial en la lámina, en una dirección definible durante el proceso.

En nuestro caso los sustratos usados son de Si monocristalino pulido con la orientación cristalográfica (100), de forma que las direcciones de corte fácil son ortogonales entre sí. Después de ser cortados se sumergen en sucesivos baños en ultrasonidos de 15min de acetona e isopropanol, guardándose hasta su uso en un recipiente adicional con líquido de isopropanol para evitar contaminación posterior, y siendo secada su superficie con pistola de nitrógeno antes de ser introducidos en la cámara. Tras el crecimiento, las muestras se dejan 30 minutos en reposo en la cámara antes de ser extraídas.

T.1.2. Ataque seco: Bombardeo Iónico y Ataque Reactivo-Transferencia de patrones.

Una de los pasos tradicionales usados en la manipulación de un sistema con fines litográficos consiste en la transferencia de un patrón a otro medio. Una manera para llevar a cabo esta transferencia consiste en el uso del patrón como una máscara de ataque para un proceso abrasivo, de manera que se obtiene una estructura en el sustrato del patrón en resina.

Las técnicas de abrasión pueden clasificarse en ataques húmedos o secos en función de si el proceso usa inmersiones en productos químicos o se realizan en un entorno de vacío mediante iones. Dentro de las técnicas de ataque seco se encuentra el denominado Bombardeo Iónico (Ion Beam Etching, IBE) [4]. Esta técnica puede verse como una análoga a la empleada en el caso de la pulverización catódica, consistiendo en la ionización de un gas hasta la formación de un plasma (de nuevo, en nuestro caso, Argón), siendo posteriormente dirigido a través de una columna, mediante lentes electromagnéticas, contra una muestra a la que se desea erosionar. Esto genera un proceso de erosión del material de la muestra, con una componente de anisotropía en la dirección del eje de la columna (Fig T.3).

Dentro del diseño de nuestro equipo del laboratorio, coexiste otra técnica, el Ataque Iónico Reactivo (Reactive Ion Etching, RIE [5]): en este caso el proceso de nuevo se basa en iones interactuantes con el objeto de ataque, con la particularidad de que, además de la transferencia cinética por parte de los iones, el gas ionizado es químicamente reactivo. Esto dota al ataque de una selectividad, realizándose con mayor intensidad en aquellas regiones de la muestra que muestren una mayor reactividad química con el gas, aunque careciendo de una anisotropía direccional, al estar inmersa la muestra dentro del plasma (Fig T.3-b).

El sistema en nuestro laboratorio es una campana de Kenosistec, dentro de la cual se dispone una plataforma para depositar las muestras, una entrada de gases necesarios para los ataques y dos fuentes diferentes de radios frecuencias para la realización de cada uno de los dos procesos, pudiendo ser seleccionado su uso de forma alterna (Fig T.3-a). Para el caso del bombardeo iónico no reactivo, la fuente se encuentra en lo alto de una columna, siendo el plasma dirigido y focalizado en las muestras gracias a las lentes electromagnéticas existentes más abajo en la columna. Esto otorga una direccionalidad de ataque en la dirección normal al plano de la plataforma (y, por tanto, de las muestras). Para el proceso de ataque reactivo, el ataque no recae tanto en los iones acelerados, por lo que la otra fuente de plasma se encuentra bajo la plataforma. Esto implica que el plasma se forma entorno a la misma, sin que exista una direccionalidad del ataque, únicamente existiendo la selectividad debida a la reactividad química.

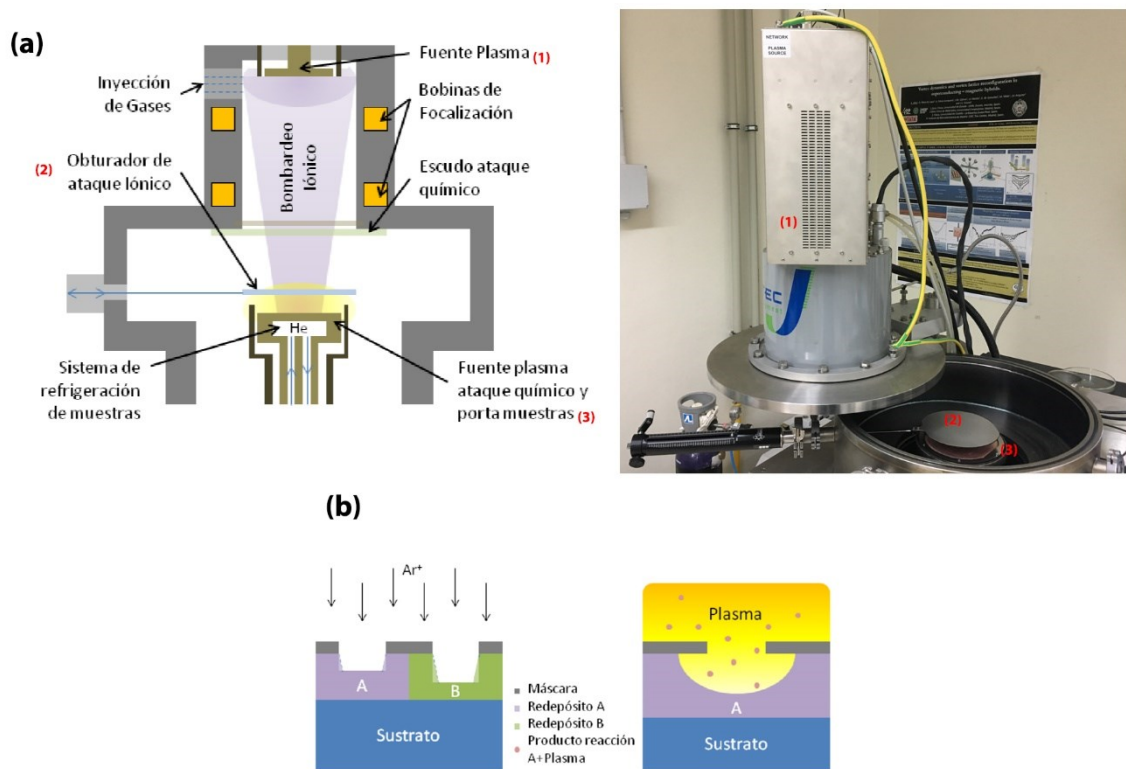


Fig T.3: (a) Diseño del equipo del laboratorio: el sistema cuenta con dos fuentes de plasma de radiofrecuencia independientes, siendo la superior usada para los ataques por bombardeo iónico, y la inferior para los ataques reactivos. En el primer caso, existen dos bobinas que actúan como lentes que focalizan el haz en el portamuestras de la muestra, regulándose esta focalización de acuerdo a la corriente suministrada para cada una de ellas. Previamente al ataque, un obturador se coloca sobre las muestras hasta que el plasma sea estable. Para el cambio entre las dos técnicas, existe un escudo que es colocado cuando se realiza el ataque reactivo para no dañar las regiones superiores de la campana. (b) Esquemas del proceso de ataque para el caso del bombardeo iónico (izquierda) y del ataque reactivo (derecha) [2]. En el bombardeo iónico, el ataque posee una clara anisotropía direccional, proporcionada por la aceleración de los iones a través de la columna. En iguales condiciones de ataque, los ritmos del mismo son dependientes del material atacado. Adicionalmente, en los procesos de ataque se produce un fenómeno de redeposito del material en la propia muestra a medida que se desarrolla el proceso. En el ataque reactivo, no existe dicha direccionalidad, al ya estar embebida la muestra en el plasma, siendo generalmente menor el redeposito, debido al carácter volátil de los productos del plasma.

La razón del uso de radiofrecuencia en las dos modalidades se debe a que las muestras pueden ser aislantes, y de no usarse la radiofrecuencia las muestras podrían cargarse, produciendo una desviación del plasma debido a los campos eléctricos inducidos.

En su uso como IBE, el sistema dispone de un obturador que protege las muestras hasta lograr una estabilidad del plasma en la región superior de la columna, siendo introducido manualmente de forma externa. Por otro lado, en la modalidad de RIE se monta un escudo metálico que aísla la columna de posibles daños generados por el plasma generado en la plataforma. Adicionalmente, en ambos casos se puede producir un aumento de la temperatura de las muestras debido al bombardeo, pudiendo generar procesos indeseados por ejemplo de vitrificación o recocido, para evitarlo el sistema cuenta con un sistema de refrigeración con un conducto de gas de He bajo la plataforma.

Ya que las muestras se depositan directamente en el centro de la cámara, esta actúa al mismo tiempo como precámara, gracias a un doble sistema de vacío con bomba rotaria y turbomolecular que, mediante a un sistema de válvulas independientes, permite que pueda encenderse y realizar el prevacío de forma autónoma la rotatoria, para luego asilarla de la cámara principal y continuar el vacío con la bomba turbomolecular. Así mismo, se protege la

cámara de contaminación externa mediante el uso continuado, mientras esta esté abierta, de la inyección de nitrógeno a presión, usada para romper el vacío de la misma.

El sistema de inyección de gases está directamente conectado a válvulas individuales de los gases de Ar, O₂ y SF₆, suministrados por el edificio. El primero de ellos es usado en los bombardeos iónicos y los dos siguientes en la modalidad reactiva.

Los procesos de ataque, al igual que en el caso de la pulverización catódica, dependen principalmente de la presión a la que se realiza el proceso y la potencia suministrada al plasma. En el primer caso, es equivalente a la cantidad de átomos de gas existentes en la cámara en un momento dado, y que viene proporcionado en nuestro caso por el flujo del gas (en ccm). En el segundo caso se controla a través de un software la potencia suministrada a las fuentes (y se monitorizada la potencia reflejada en cada momento).

Además de esto, hay que tener en cuenta que, en el proceso de ataque de una muestra, cada material es erosionado a ritmos distintos (algo especialmente pronunciado en los casos de un ataque reactivo), por lo que se hace necesario la calibración del proceso para cada material con el que trabajemos, siendo de especial relevancia en el caso de las muestras heterogéneas.

Por último, en los procesos de ataque se da un fenómeno denominado redeposito, en el que parte de los átomos erosionados a la superficie del material son depositados de nuevo en las regiones cercanas de la propia muestra, siendo por ello importante la caracterización de los perfiles de las muestras tras el proceso mediante algún sistema de medida.

T.2. Técnicas de Caracterización.

Durante la tesis, las muestras obtenidas han sido caracterizadas para determinar sus propiedades topográficas y magnéticas, para ello han sido necesarias técnicas de caracterización que no solamente nos den información del carácter global de la muestra, sino una información más local de la misma. A continuación, se describen las técnicas principales que han sido empleadas.

T.2.1 Microscopías de Barrido de Punta.

Las denominadas técnicas de Microscopia de Barrido de Punta (SPM) basan su funcionamiento en el uso de una sonda, en forma de punta, sensible a ciertas propiedades del sistema local que es desplazada a lo largo la superficie de una muestra obtenido un mapa de la interacción resultante con éstas. Han sido usadas en una variedad de sistemas, debido a los diferentes orígenes de las interacciones de interés que son capaces de resolver, y siendo su rango de resolución desde la escala atómica al orden de los pocos nanómetros [6]. En general, son capaces de mapear u operar en una sola medida hasta el rango de las decenas de micras. En algunos casos, estas técnicas incluso permiten la manipulación local de las propiedades mismas a las que son sensibles [7,8].

La primera de estas técnicas surge en 1981/1982 [9] Es la Microscopia Tunel de Barrido de efecto túnel (STM) y fue desarrollada por Binnig y Rohrer que recibieron el premio Nobel de Física por la misma pocos años después. La técnica consistía en una punta de metal muy afilada (en teoría terminando en un sólo átomo, en la práctica un grupo de los mismos) que al ponerse cerca de la superficie de una muestra conductora (en una distancia de 0.5-1nm), y aplicarse un voltaje entre ambas, permitía registrar un flujo de corriente entre las mismas (siendo la corriente de efecto túnel). Al incrementarse de forma monótonamente dicha corriente a medida que se acerca a la superficie, fueron capaces de asociar una distancia con una corriente concreta, y debido a

la sensibilidad de los cambios (de orden exponencial), mapearon la superficie de la muestra con una escala atómica, a medida que se escaneaba cada línea de superficie.

Dentro del estudio de esta tesis se usaron dos técnicas “hijas” de esta misma: la microscopía de fuerza atómica (AFM) [6,10] y la de fuerza magnética (MFM) [11].

T.2.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica.

A. Fundamentos

El esquema de funcionamiento de esta técnica es muy cercano al explicado para el caso del STM: por un lado, se dispone de una punta muy afilada (con radio de curvatura en el orden de los pocos nanómetros) en el extremo de una microplancha, que al ser acercada a la muestra es sensible a las fuerzas de Van der Waals surgidas entre los átomos de la punta y la superficie. Esta fuerza es proporcional a la distancia entre punta y muestra, siendo el usuario capaz de controlar el desplazamiento en el plano y en la dirección normal de la muestra (Fig T.4).

Con una filosofía similar a la del caso del STM, uno es capaz de realizar un perfil de la topografía a medida que se mueve sobre la muestra, al registrar los desplazamientos en el eje normal que son necesarios para mantener el valor registrado en el fotodiodo (equivalente a la fuerza percibida) constante.

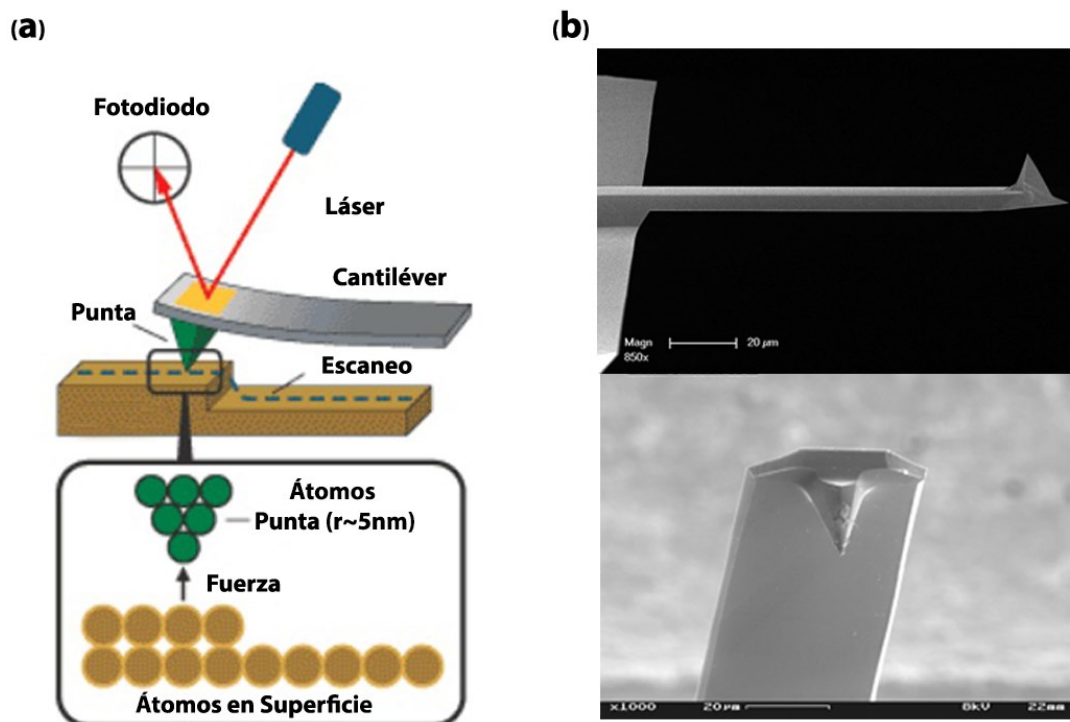


Fig T.4: (a) Esquema del funcionamiento del AFM. Una punta acabada en unos pocos nanómetros se desplaza sobre la superficie del material, debido a las fuerzas ejercidas por el material sobre la punta provocan que el cantilever de la punta se deforme. Esta deformación es registrada en un fotodiodo segmentado gracias a la reflexión de un láser, que al estar enfocado en la cabeza del cantilever experimenta variaciones (b) Imágenes mediante microscopía electrónica de una micropalanca o cantilever de silicio con la punta en el extremo del mismo [12]

La forma y procedimiento de operación difieren con respecto al caso del STM: en primer lugar, la micropalanca sobre la que se encuentra la punta de medición tiene un comportamiento mecánico análogo a un muelle con una cierta constante y se ve deformada de forma proporcional a la fuerza que actúa sobre la punta, pudiéndose medirse ésta gracias a la deformación. Cabe señalar, que a diferencia del caso del STM, aquí no se registra ninguna corriente, desapareciendo el requerimiento de que la muestra medida sea metálica.

Para medir la deformación se focaliza un láser sobre el extremo de la micropalanca, en la parte posterior de la punta, y se registra su reflexión en un fotodiodo segmentado en cuartos: éste usa las diferencias en corriente percibidas en cada uno de los cuartos para medir el desplazamiento del centro.

Así, en un primer lugar se focaliza el impacto de la reflexión del láser en el centro del fotodiodo cuando la punta está muy alejada de la muestra, que sirve de punto de referencia pues no existe una fuerza que actúe sobre la misma (ni por ende deformación). A medida que la punta se acerca a la superficie se registra la variación de la reflexión que es proporcional a la deformación de la micropalanca o cantilever.

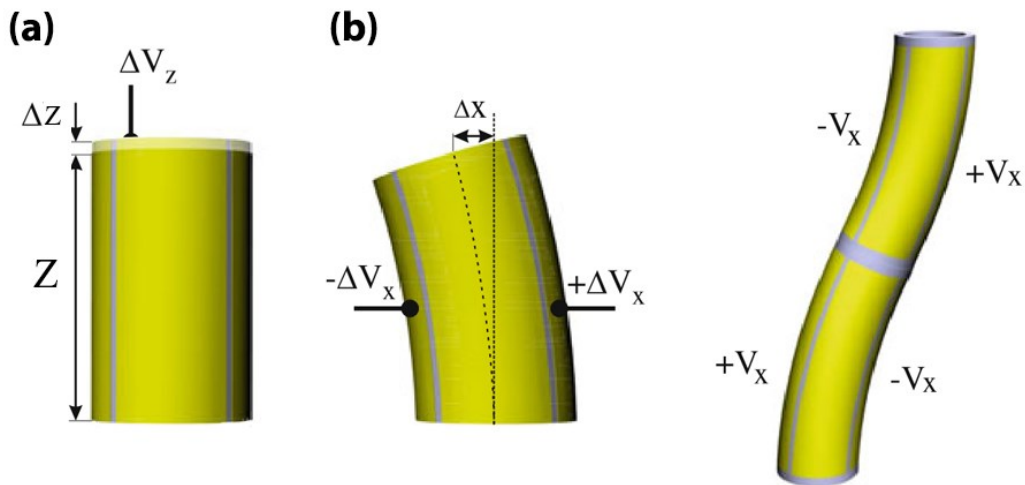


Fig T.5: (a) Esquema del control mediante el piezo del desplazamiento en el eje Z (b) Para el desplazamiento horizontal, se aplican voltajes opuestos en los lados del piezo tubo lo que provoca una inclinación del mismo, al concatenar dos inclinaciones opuesta se genera el desplazamiento puramente horizontal.

Para controlar el desplazamiento de la muestra con precisión, este tiene lugar gracias a un piezoeléctrico situado bajo la muestra. En este tipo de materiales, la geometría y las cargas eléctricas generadas en sus superficies guardan una estrecha relación: sufren un contracción o extensión en su forma debido a la aplicación de voltajes en su superficie. En el caso concreto del AFM lo que se tiene es un tubo-piezoeléctrico, que, mediante la aplicación de voltajes, es capaz de producir una extensión y contracción en el eje normal del mismo (y de la muestra), así como producir una flexión lateral del mismo: generando, mediante la consecución de dos flexiones laterales opuestas, el desplazamiento en el plano XY (Fig T.5).

B-Teoría de las Interacciones: Fuerzas de Van der Waals

Como hemos indicado, en el AFM este caso la medición tiene lugar gracias a la presencia de las fuerzas de Van der Waals. En este tipo de fuerzas agrupan a aquellas interacciones intramoleculares cuya naturaleza sea ajena al enlace químico o interacción electrostática iónica, refiriéndose principalmente a atracciones entre los dipolos (permanentes o instantáneos) de las

distintas moléculas. Esto implica su presencia en todo tipo de materiales y la ausencia de requisitos especiales de las muestras para su estudio.

Para entender algo más en profundidad la naturaleza de la interacción en el AFM, podemos estudiar cual es el potencial modelo asociado para esta interacción denominado Lennard-Jones que describe la interacción entre dos moléculas neutras (en rojo en Fig T.6-a), suma de las interacciones de van der Waals (de origen dipolar tiene una interacción dominante más allá de 1 nm de distancia punta-muestra, en verde en Fig T.6-a) y las interacciones de repulsión resultantes de la superposición de los orbitales diferentes (en azul en Fig T.6-a). Existen dos regiones diferenciadas, en base a la distancia punta-muestra, una de fuerza atractiva inicial y una posterior región de repulsión.

En el sistema del AFM, además de este potencial, podemos modelizar el caso del sistema punta-micropalanca como el clásico potencial parabólico asociado a un muelle, con mínimo energético en su valor correspondiente a la una distancia Z_0 (en marrón en la Fig T.6-a). Esta distancia correspondería a la distancia punta-muestra nominal que es introducida con el piezoeléctrico, y que, en el caso de que no hubiera fuerzas externas actuando sobre la punta (o caso de punta libre), cumpliría la condición de distancia con menor energía.

Sin embargo, en una situación de medida, estas fuerzas sí que actúan sobre la punta. Por lo tanto, el valor de Z (distancia punta-muestra) que minimiza energéticamente el sistema es aquel que hace que la derivada del potencial total se anule, esto es que la suma de fuerzas se anule. Si representamos las fuerzas derivada del potencial de Lennard-Jones (en rojo, en Fig T.6-b) y el inverso de la fuerza del cantiléver (en azul, en Fig T.6-b) para diferentes posiciones iniciales del cantiléver A-D (que, en el caso de que la punta no percibiese fuerzas externas, les corresponderían mínimos de distancia punta-muestra Z_0^{A-D}), el valor de Z que minimiza energéticamente el sistema es aquel dónde los dos se cortan (a-d).

Para un rango de valores iniciales de distancia punta-muestra (A-B), las distancias de mínimo energético (a-b) corresponden a la punta libre (es decir coinciden con Z_0^{A-B}) (Fig T.6-b). Sin embargo, a medida que acercamos el cantiléver llegamos a un valor de distancia inicial crítico (C), con un mínimo energético inestable que no está en contacto (c), pero que pronto cambia al mínimo estable en distancia (d), “en contacto” con la muestra, es decir un valor de Z más cercano a la región repulsiva.

A partir de una distancia inicial (D), el mínimo corresponde a valores de Z superiores al valor mínimo correspondiente a la punta libre (Z_0), es decir se produce la deflexión de la punta, correspondiendo a la región repulsiva, donde la deflexión es proporcional a la fuerza y ésta inversamente a la distancia Z relativa.

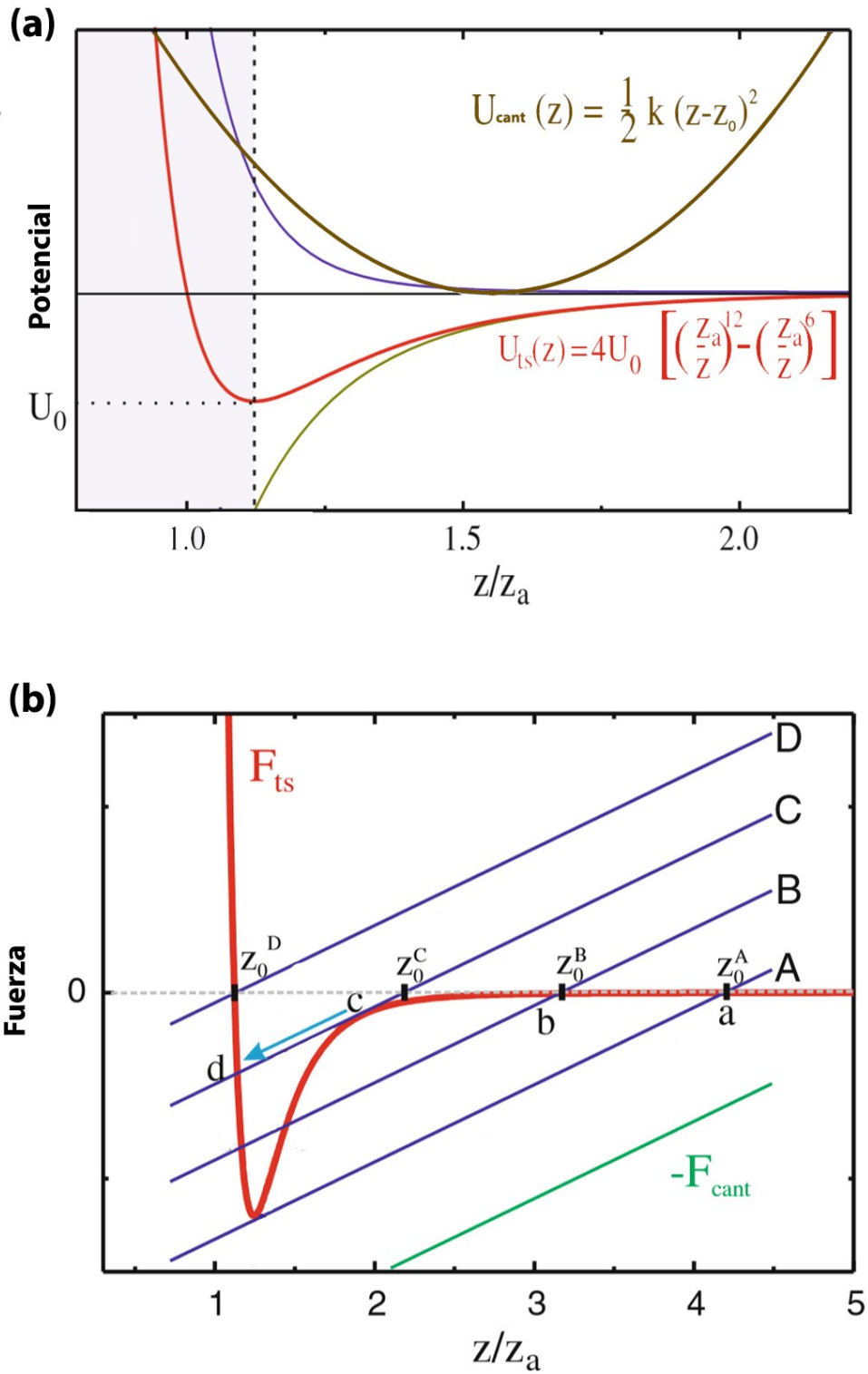


Fig T.6: (a) Superposición de los distintos potenciales energéticos del sistema. La suma de las componentes atractiva (fuerzas de Van der Waals, en verde) y repulsiva (debido a la superposición de los orbitales de los átomos, en azul) da lugar al potencial de Lennard-Jones, representado en rojo. La Z está normalizada a Z_a , valor para el que el potencial de Lennard-Jones es nulo. Por otro lado, el sistema punta-cantiléver experimenta un potencial adicional modelizable como el propio de un muelle con constante k , representado en marrón, dependiente de la posición inicial de punta sin fuerza externa Z_0 . (b) Perfiles de fuerza (derivada del potencial) del potencial de Lennard-Jones (en rojo) y el inverso de la fuerza del cantilever (en azul) para diferentes posiciones iniciales de Z_0 . El valor de Z que minimiza energéticamente el sistema es aquel dónde los dos se cortan [13].

C. Modo Dinámico

Esta manera de operar se denomina “modo contacto”, siendo una forma adecuada de trabajo en la mayoría de las ocasiones. Sin embargo, en este modo la punta está en contacto directo con la muestra, y de forma repulsiva, lo cual resulta poco adecuado para los casos en que los cambios de topografía pueden ser muy abruptos, o el material estudiado es susceptible de verse afectado (arrastrado o deformado) por el contacto con la punta. Por ello, existe otro modo operativo denominado “dinámico” [11,14], más adecuado en estos casos, al no entrar en contacto con la muestra.

En este modo de trabajo, la micropalanca se encuentra conectada a un piezoeléctrico propio en la base que se hace excitar oscilatoriamente a cierta frecuencia w_{set} , provocando la oscilación de la punta de medida con la misma frecuencia y una amplitud proporcional A_0 (dependiendo de la amplitud máxima alcanzada de la frecuencia de resonancia de la micropalanca w_0).

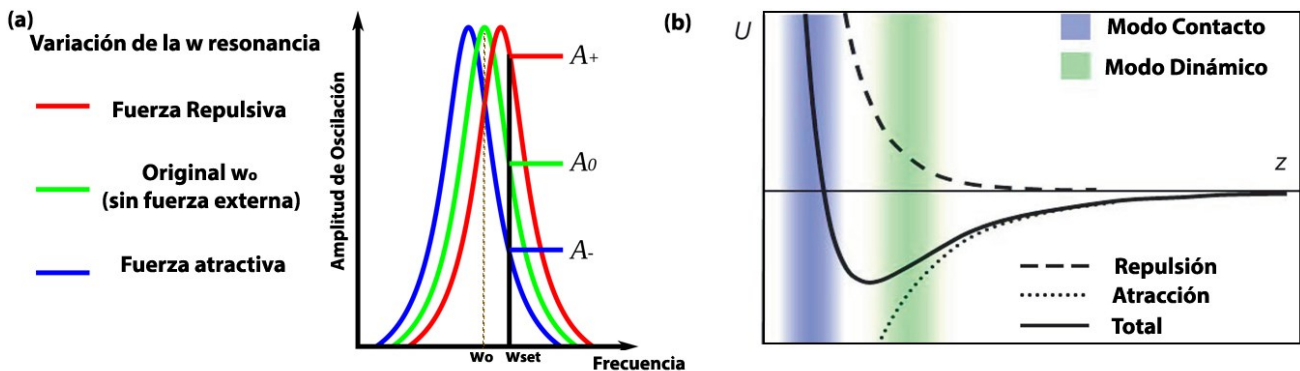


Fig T.7: (a) Representación del desplazamiento de la frecuencia de resonancia w_0 que sufre el sistema del cantilever por el efecto de una fuerza externa sobre el sistema. Como la frecuencia con la que oscila no varía esto implica un cambio en la amplitud de oscilación original, creciente o decreciente de acuerdo a la naturaleza repulsiva/attractiva de la fuerza. (b) Un esquema de las regiones del potencial energético de interacción donde se mide según el modo operativo [15].

Tras caracterizar la vibración de la punta libre (muy alejada de la muestra), y situarse en una frecuencia cercana a la de resonancia, se acerca la punta a la muestra. En este caso se trabaja en la región de fuerza atractiva de interacción, más alejada de la muestra.

El efecto de una fuerza externa sobre la oscilación de la micropalanca es un cambio en la constante efectiva “ k ” de interacción de la micropalanca, lo que genera un leve cambio en la frecuencia de resonancia del sistema y con ello de la amplitud de la señal (Fig T.7-a). Al ser este cambio en amplitud proporcional con respecto a la distancia (dentro del régimen de trabajo de las fuerzas considerado), se puede seguir una filosofía para mapear la topología manteniendo el sistema a amplitud de oscilación constante. Para la captura de la señal se utiliza un sistema de lock-in que filtra las señales de frecuencias distintas a la inducida mediante el piezo.

Nuestro sistema es un sistema de microscopía de campo cercano Cervantes de la empresa Nanotec© con puntas como modo dinámico y contacto con frecuencias de resonancia libre típicas de 330kHz fabricadas por la empresa Nanosensors, con coberturas de Cr para una mejor reflectividad. Se ha usado el software WSxM [14] para el adquisición y tratamiento de las imágenes de la sonda.

D. Artefactos de Medida.

A la hora de la visualización de las imágenes, se ha de tener especial cuidado de que lo visualizado corresponde con la realidad, por ello es relevante el estudio de ciertas cuestiones:

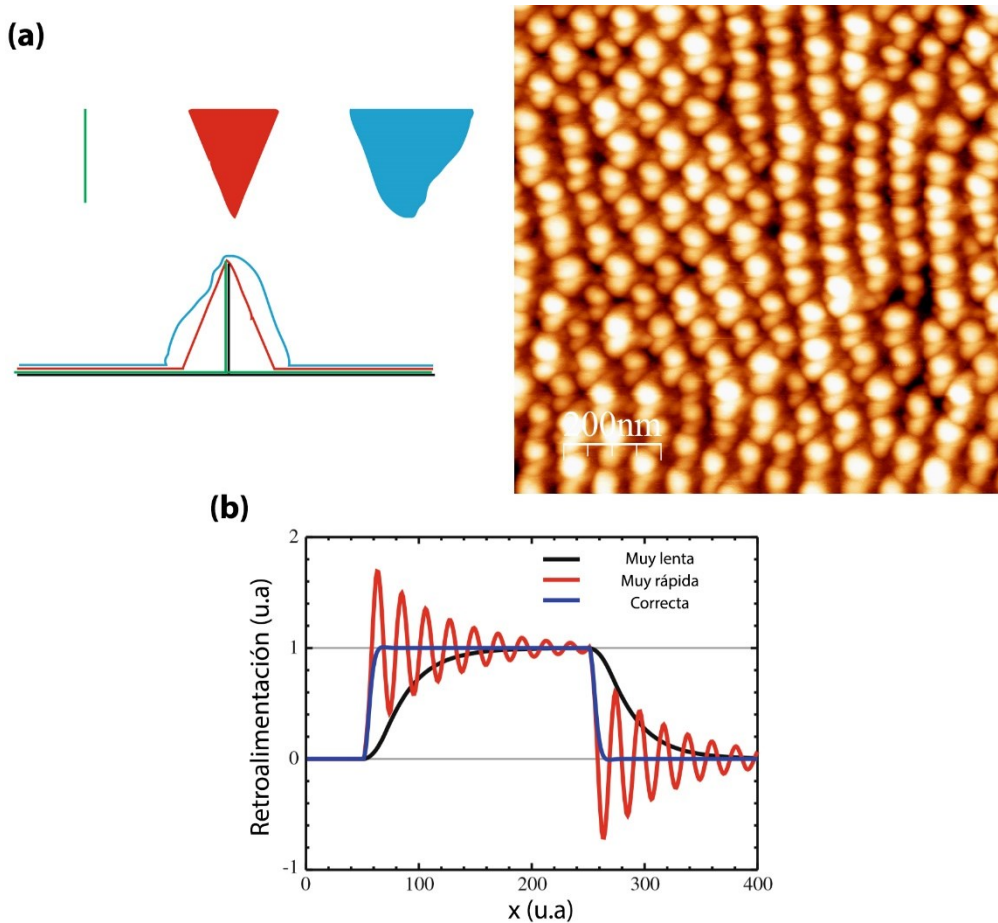


Fig T.8: (a) Esquema de cómo es la imagen obtenida de un mismo elemento puntual de acuerdo a la forma original de la punta, mostrando que la imagen obtenida es una convolución de la punta y el objeto observado. A su derecha una imagen de micelas distribuidas sobre una superficie. Al tener todas la misma forma irregular, nos da idea de que la punta ha perdido su calidad y vemos la deformación de la propia punta (b) Comportamiento de la señal registrada en función del ajuste incorrecto o correcto en la retroalimentación [13].

En primer lugar, la buena definición de la punta determina la calidad de la resolución obtenida. Sin embargo, daños inesperados o la interacción con ciertos materiales puede provocar alteraciones en la forma de la misma, que den lugar a artefactos (Fig T.8-a): por adición de material sobre la punta, ensanchando y con ello reduciendo la resolución efectiva, además de alterar las formas observadas, puesto que la imagen observada es al final una convolución de las formas de la punta y del objeto estudiado.

Por otro lado, el equipo cuenta con una electrónica de control que realiza el proceso de retroalimentación con respecto al piezoeléctrico, ajustando el valor en el eje Z necesario para mantener la fuerza constante a medida que se registran las variaciones cuando la punta se desplaza sobre la muestra. Las condiciones con la que se ajusten la intensidad del seguimiento de la señal, pueden dar lugar a visualizaciones incorrectas de un patrón, dando lugar a imágenes borrosas cuando hay defecto en la rapidez de seguimiento, o bien, generando una remanencia en la punta, cuando hay un exceso (Fig T.8-b).

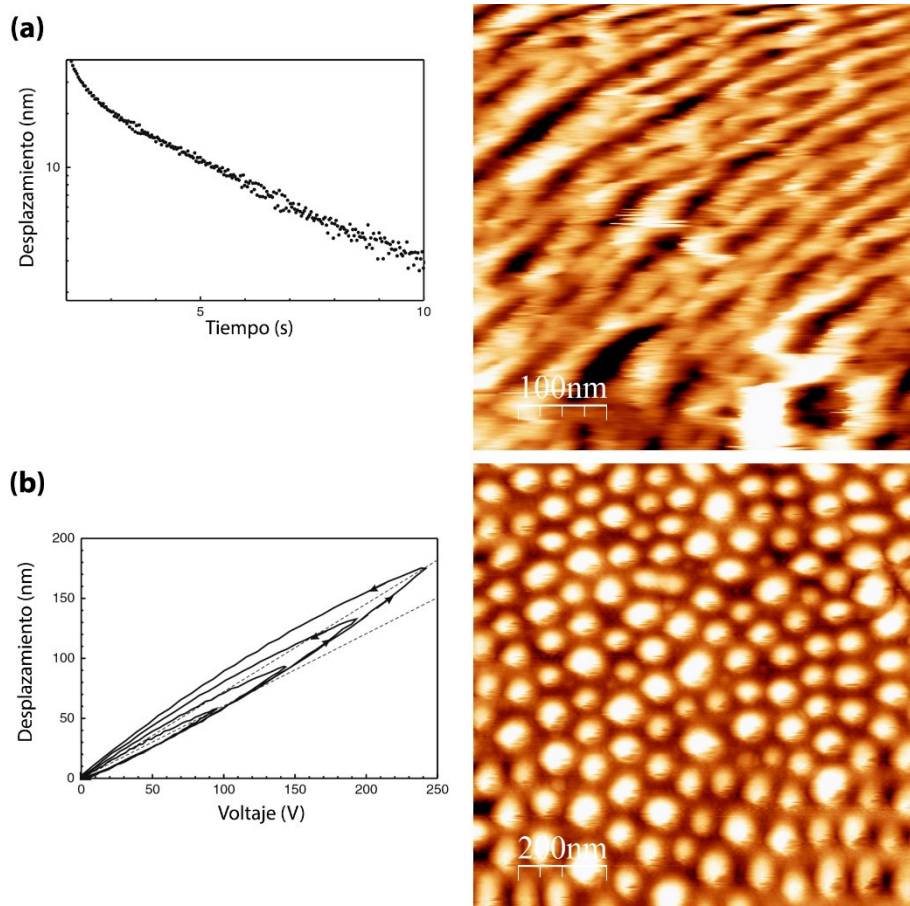


Fig T.9: (a) Al desplazarse lateralmente sobre la muestra, el piezo posee un tiempo de relajación, por lo que, aunque en teoría hubiese alcanzado su destino, aun presenta un desplazamiento que se refleja en las medidas iniciales en la nueva región como un estiramiento en la imagen, generalmente curva. (b) El desplazamiento del piezo es histórico, y tanto más cuanto mayor es el valor del voltaje aplicado o equivalentemente la distancia recorrida, esto es especialmente relevante en las medidas de áreas muy grandes, donde la imagen puede no ser exactamente idéntica al escanear cuando la punta las recorre de abajo hacia arriba o a la inversa.

Además de esto último, también existen defectos de deformación de imagen cuando se producen desplazamientos de posición de una región de medida a otra, ya que los desplazamientos estructurales del piezo conlleva un cierto tiempo de relajación dando lugar a una deriva en la imagen. Para los casos en que el área escaneada es muy grande puede tomar relevancia el desplazamiento histórico del piezoelectrico (Fig T.9).

T.2.1.2 Microscopía de Fuerza Magnética.

Otra configuración del sistema basada en el AFM y usada así mismo en esta tesis es la denominada Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) [13,14]. Esta técnica se fundamenta en el uso de una punta de silicio que ha sido recubierta de material magnético, otorgándole un cierto momento magnético (que debido a la geometría de la punta es paralelo a la punta), y haciéndola sensible por tanto a las configuraciones magnéticas del sistema. Basado en el funcionamiento dinámico del AFM, utiliza la técnica del retrazo magnético.

En esta técnica se realiza el escaneado doble de cada una línea: en un primer trazado la punta se dispone en la forma habitual del modo dinámico rastreando la topografía del sistema, ya que dicha región de distancia punta-muestra se encuentra dominada por las fuerzas de Van der Waals. Una vez se obtiene la información topográfica, se vuelve a realizar un segundo trazado, pero en esta ocasión separándose varias decenas de nanómetros de la muestra, ya que al ser el

decaimiento de las fuerzas magnéticas con respecto a la distancia más suave que el de las fuerzas de Van der Waals, hace que las primeras dominen la interacción y por tanto sean las que detectemos.

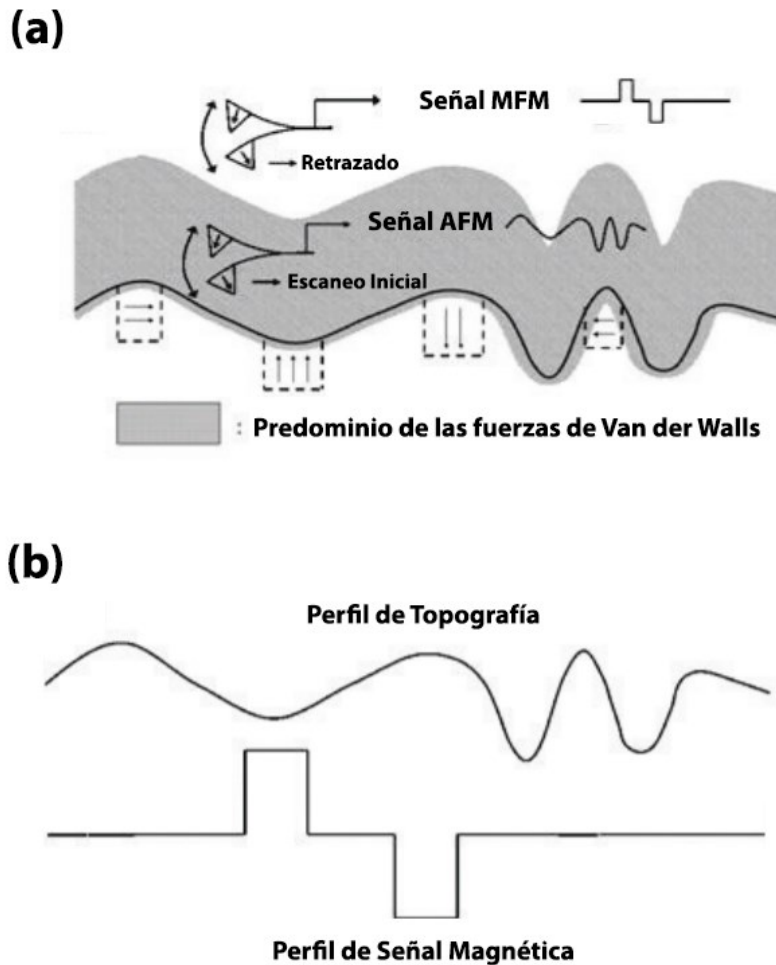


Fig T.10: (a) En la técnica de retrazado se realiza un primer escaneo de la superficie, en la región donde las fuerzas de Van der Waals son las predominantes, registrándose por tanto la topografía de la muestra, para a continuación volver a realizarse un escaneo, a una distancia mayor, donde el predominio corresponde a las fuerzas magnéticas, y se sigue el perfil topográfico registrado en el primer escaneo. Como resultado, cualquier variación registrada corresponde únicamente a las fuerzas magnéticas, pudiendo registrarse al final los dos perfiles al finalizar la medida (b) [16].

Es importante haber registrado la topografía primero pues, en este segundo escaneo, además de alejarse, se sigue el perfil topográfico ya registrado en el desplazamiento, asegurándose que la distancia sea siempre la misma con respecto a la topografía que se sobrevuela y que, por ello, la señal percibida sea puramente magnética (Fig T.10-a). Esta señal es registrada debido a las diferencias de fase de la oscilación registradas con respecto al estado de reposo.

Es relevante mencionar que puesto que el momento de la punta está orientado fuera del plano de la muestra, serán precisamente a estas orientaciones magnéticas a las que la técnica es más sensible, registrando apenas contraste de las orientaciones en el plano, salvo en las regiones de paredes magnéticas, donde la imanación fuera del plano no es necesariamente nula.

En nuestro caso, poseemos dos sistemas para este tipo de medidas, el mencionado previamente y otro, también diseñado por la empresa Nanotec, optimizado para este tipo de experimentos, que cuenta con la posibilidad de la aplicación de un campo externo, longitudinal o normal al

plano, al mismo tiempo que se hace la medida. Las puntas, en este caso PPP-MFMR, son de nuevo de la empresa Nanosensors con frecuencias de resonancia de 75kHz.

Para la aplicación del campo magnético en el plano, el sistema de generación del campo consta de un electroimán con refrigeración líquida, cuyo tamaño de entrehierro es ajustable llegando a un tamaño mínimo de ~ 3 mm, si bien en la medición de las muestras se ha trabajado normalmente con una distancia de entrehierro de ~ 6 mm, la cual permite alcanzar campos de hasta ~ 1000 Oe en la región central. Por otro lado, la aplicación del campo magnético normal al plano se hace de forma pulsada, por lo que no es posible realizar medidas con el campo aplicado simultáneamente.

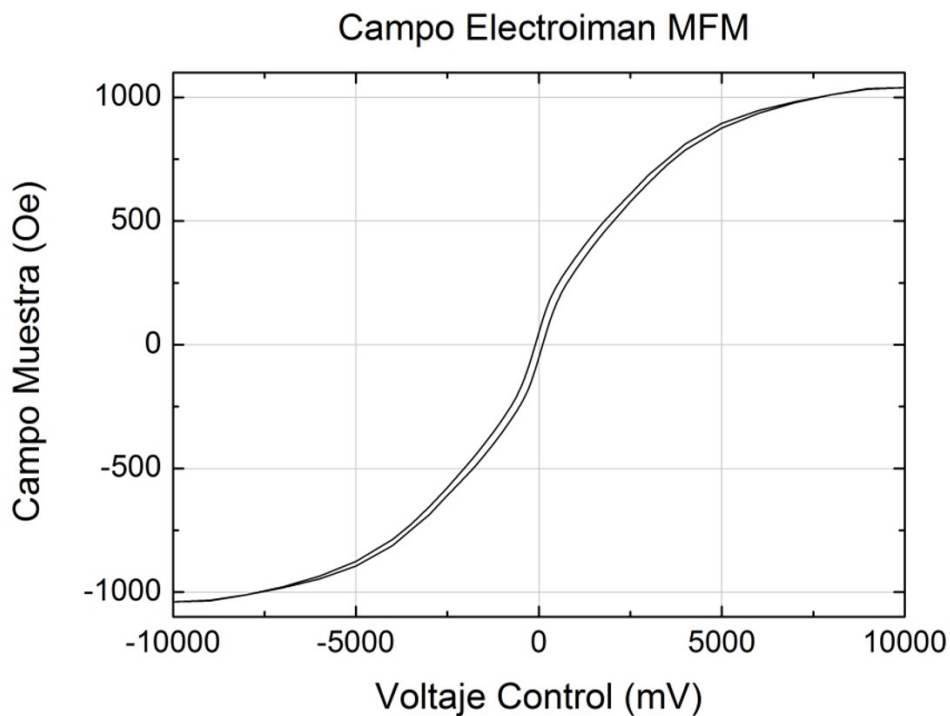


Fig T.11: Campo magnético de respuesta del electroimán del sistema con tamaño de entrehierro de ~ 6 mm (usado en la toma de medidas), mediado a través de una sonda Hall en la posición donde se encuentra la muestra a medir.

El ciclo de respuesta del electroimán presenta un campo remanente del orden de ~ 62 Oe, llegando a alcanzar para el tamaño del entrehierro típico un valor de ~ 1051 Oe. La fuente de corriente que alimenta el dispositivo se encuentra regulada en voltaje debido a utilizada una salida de la electrónica de control del sistema de microscopía, que a su vez se encuentra estabilizada en voltaje. Esto provoca que, para campos intensos, incluso con el sistema de refrigeración activo, el campo decaiga del orden un 1% debido al calentamiento del bobinado.

T.2.2 Magnetometría por Efectos Magneto-Ópticos: Efecto Kerr.

T.2.2.1 Efectos Magneto-Ópticos

En ocasiones no resulta de tanto interés el comportamiento magnético local de la muestra, sino su comportamiento global. Dentro de la amplia variedad de familias de técnicas existentes para la medida de las propiedades magnéticas de un sistema, en la tesis se han usado principalmente las basadas en los fenómenos magneto-ópticos: este tipo de fenómenos, con origen en la interacción de los electrones de un material con una radiación incidente, provocan que, al ser

atravesado un material con una luz en presencia de un campo magnético, o en su reflexión en un material ferromagnético, el estado de polarización o la intensidad sufran cambios.

Una de las principales ventajas de estas técnicas es que permiten una rápida caracterización de los comportamientos magnético y especialmente los procesos de inversión, al poder realizarse ciclos de histéresis de forma directa y sencilla, Por el contrario, la cuantificación de la imanación neta de las muestras resulta difícil [17-19]

Siendo descubierto el primero de ellos por Faraday en 1846 [20] cuando éste vio que al colocar un vidrio entre los polos de un imán provocaba que la luz linealmente polarizada que lo atravesaba viera rotada su polarización, los efectos magneto-ópticos suelen agruparse en procesos ocurridos en la trasmisión de la luz a través de un material (Voight [19] y Faraday [20]) o en los procesos de reflexión de un material (Kerr [22]). Es este último el fenómeno usado en el desarrollo de las medidas de esta tesis.

Dentro del efecto Kerr, las alteraciones sobre la onda incidentes reflejada dependen de la configuración del sistema, concretamente la orientación de la imanación de la muestra, la polarización de la radiación entrante y el plano de incidencia del haz. Basándose en esto, se llegan a distinguir tres configuraciones distintas:

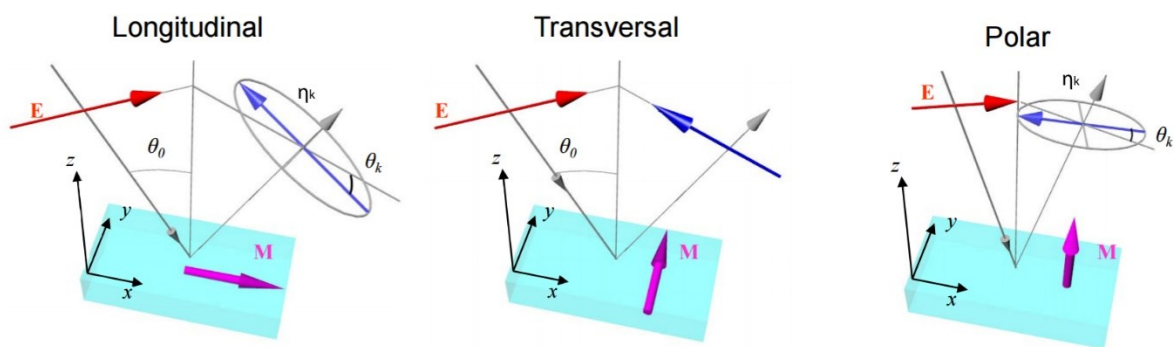


Fig T.12: Distintas configuraciones del efecto Kerr, en función de la dirección de la imanación con respecto al plano de incidencia del haz, mostrándose las consecuencias sufridas por un haz linealmente polarizado en su haz reflejado, donde Θ_k η_k δ_k representan rotaciones en el plano de la luz, un cambio en la elipticidad y cambios en la intensidad del haz.

Efecto Kerr Longitudinal (L-MOKE): En esta configuración la imanación se encuentra en el plano y en la dirección paralela al plano de incidencia de la luz. Un haz linealmente polarizado, al reflejarse, sufre una rotación Θ_k en su plano de polarización y una elipticidad η_k añadida.

Efecto Kerr Transversal (T-MOKE): En esta configuración, de nuevo la imanación está en el plano, pero en este caso es perpendicular al plano de incidencia del haz. Un haz linealmente polarizado que se vea reflejado, sufre un cambio en su intensidad reflejada y en la fase de la onda

Efecto Kerr Polar (P-MOKE): Finalmente, en el caso polar, la imanación se encuentra perpendicular al plano de la muestra y paralela al plano de incidencia del haz. En este caso, la luz linealmente polarizada incidente sufre un giro en su plano de polarización, y una elipticidad añadida.

Particularmente nos centraremos en el efecto Kerr Transversal que ha sido el usado durante el desarrollo de esta tesis.

El origen de todas estas alteraciones puede obtenerse a través de la resolución de las ecuaciones de la teoría del electromagnetismo clásica de Maxwell, únicamente añadiendo en la resolución

la incorporación de las propiedades de los materiales (de permeabilidad magnética y eléctrica) como tensores [24-26].

$$\varepsilon = \varepsilon_R \begin{pmatrix} 1 & -iQm_z & iQm_y \\ iQm_z & 1 & -iQm_x \\ -iQm_y & iQm_x & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{T.3})$$

Si prestamos atención a la forma que posee el tensor de permeabilidad eléctrica, a primera aproximación, en un medio magnético-óptico para las muestras magnéticas, vemos que este depende de la permeabilidad relativa del medio ε_r , las imanaciones reducidas del material m_i y de un parámetro Q que se denomina *constante magneto óptica del material*: y en primera aproximación es dependiente de la imanación del material. Para el caso de la permeabilidad magnética el resultado es análogo, pero sustituyendo μ por ε y P por Q .

La resolución de las ecuaciones de Maxwell, incluyendo dichos tensores, desemboca en la obtención de la variación de los campos eléctricos resultantes en función de los incidentes, si parametrizamos los campos como paralelos y perpendiculares (campos E_p y E_s) al plano de incidencia óptico, se puede escribir su dependencia de una forma matricial, denominada matriz de Fresnell [27].

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^r = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}^i \quad (\text{T.4})$$

Podemos obtener un desarrollo de las expresiones para cada cociente, centrándonos en el caso del efecto Kerr Transversal, ya que el que se ha usado durante el desarrollo de la tesis. Siendo $\mu_{1,2}$ las permeabilidades de los medios 1 y 2 (medio del material magnético), que para el rango óptico pueden aproximarse por la unidad. Por otro lado $n_{1,2}$ y $\theta_{i,r}$ son los índices de refracción de los dos medios, así como el ángulo de la onda incidente y de la onda reflejada.

$$\underline{\text{T-MOKE:}} \quad m_x = m_z = 0, m_y = 1$$

$$r_{pp}^{Trans} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} + i \frac{2n_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 Q}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (\text{T.5a})$$

$$r_{ps}^{Trans} = r_{sp}^{Trans} = 0 \quad (\text{T.5b})$$

$$r_{ss}^{Trans} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (\text{T.5c})$$

Por otro lado, la rotación (θ_k), elipticidad(η_k) e intensidad(δ_k) de cada uno de los campos se definen como:

$$\theta_{ks} = -\text{Re}(r_{ps}/r_{ss}) \quad (\text{T.6a})$$

$$\theta_{kp} = \text{Re}(r_{sp}/r_{pp}) \quad (\text{T.6b})$$

$$\eta_{ks} = \text{Im}(r_{ps}/r_{ss})\text{Re}(r_{ps}/r_{ss}) \quad (\text{T.6c})$$

$$\eta_{kp} = \text{Im}(r_{sp}/r_{pp})/\text{Re}(r_{sp}/r_{pp}) \quad (\text{T.6d})$$

$$\delta_{ks} = \frac{R_s^+ - R_s^-}{R_s} = \frac{|r_{ss}^+|^2 - |r_{ss}^-|^2}{|r_{ss}|^2} \quad (\text{T.7a})$$

$$\delta_{kp} = \frac{R_p^+ - R_p^-}{R_p} = \frac{|r_{pp}^+|^2 - |r_{pp}^-|^2}{|r_{pp}|^2} \quad (\text{T.7b})$$

Donde $R_{s,p}$ son los denominados cociente de reflexión de la intensidad y se obtiene mediante la multiplicación de sus análogos en la matriz de Fresnell por sus conjugados. Adicionalmente, r^{+-} hacen referencia a los valores del mismo con la imanación en valores de saturación opuestos, significando la ausencia de superíndice su valor en remanencia.

Teniendo todo esto cuenta, si analizamos las expresiones obtenidas para el caso del efecto Kerr Transversal, podemos ver que la dependencia magnética, que viene dada por el elemento Q, únicamente aparece para el cociente r_{pp} , por lo que sólo se producirá una variación en la intensidad para el campo E_p . Adicionalmente no se produce ningún fenómeno de rotación o elipticidad.

En nuestro caso, el sistema de medida usado está configurado para la medición de estas diferencias de intensidad, de manera que la señal registrada corresponde a dicha variación δ_{kp} , denominado δ_{Kerr} , por lo que las variaciones registradas si bien son linealmente proporcionales a la imanación a través de $Q(M)$ no nos otorgan, al menos de una forma directa, un valor de la imanación del sistema de forma cuantitativa, si no su comportamiento cualitativo.

Adicionalmente, cabe indicar que la penetración de la luz visible en los metales es del orden de los 40-50nm, y por tanto será la caracterización de éstos la que se observará, y si bien en general se asume su extensión al resto, en función de la estructura de la muestra, podrían tener comportamientos diferentes. Por otro lado, cabe señalar que la dependencia de Q, produce que a veces el método no sea sensible a la imanación neta del conjunto, sino a subredes de materiales dentro del conjunto, por lo que las señales obtenidas pueden ser muy distintas a los casos obtenidos con respecto a lo logrados con otros magnetómetros.

T.2.2.2 Sistema Experimental

El sistema experimental de medida dispuesto en el laboratorio está basado en el efecto Kerr Transversal, por lo que está diseñado para medir las variaciones de intensidad registradas para el campo P.

Como origen de la luz incidente se utiliza una luz blanca sin estado de polarización definido para iluminar la muestra, incidiendo sobre ella en un ángulo de 45 sobre su normal. Esta puede descomponerse como suma de dos componentes P, contenida en el plano óptico, y otra componente S, normal al mismo. La luz reflejada tendrá en su componente P, la información magneto óptica correspondiente a la proyección de la imanación según la dirección trasversal al plano óptico, y por ello su intensidad se habrá visto modificada debido a los fenómenos magneto-ópticos. Por el contrario, la componente S no tendrá una contribución en intensidad relacionada con el magnetismo. Así, somos capaces de obtener la variación en intensidad provoca por el magnetismo, ya que cuando ambas señales son introducidas en un amplificador diferencial, este realiza la resta de ambas señales y la amplifica.

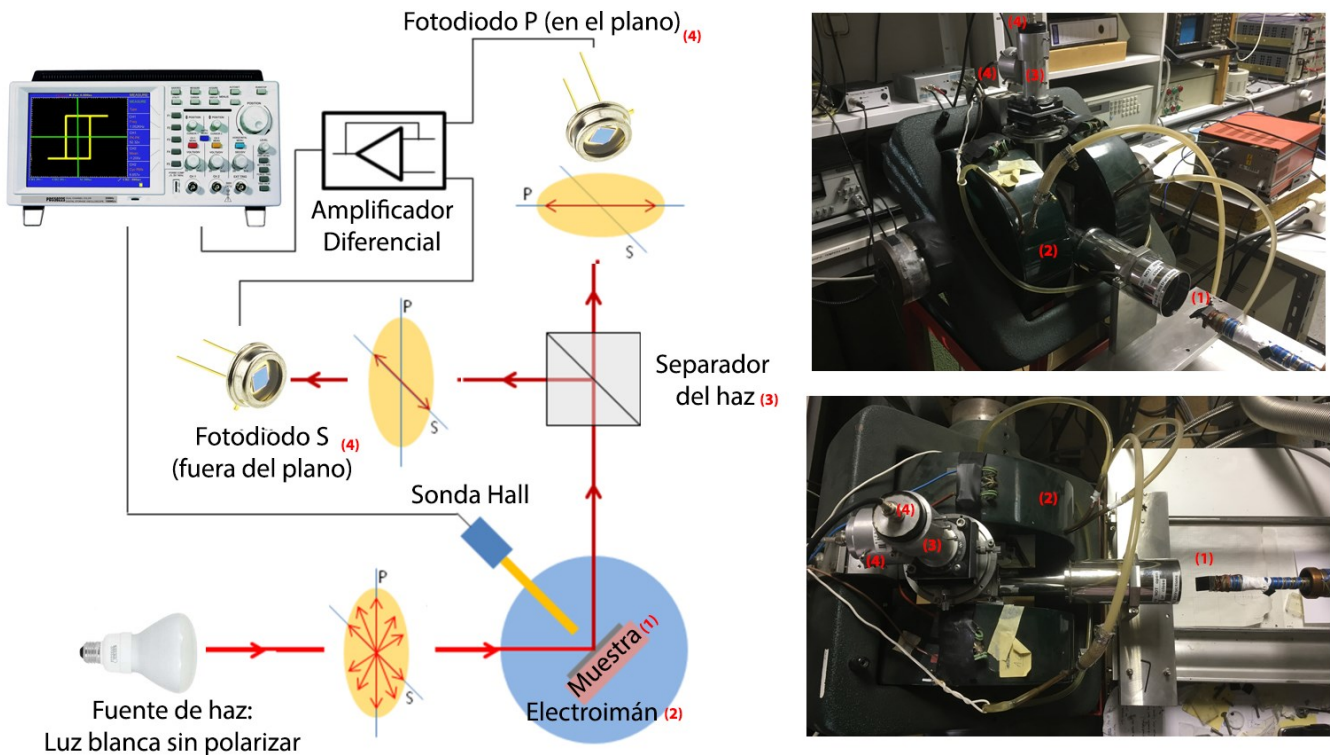


Fig T.13: Esquema del sistema de medida del efecto MOTKE en el laboratorio. La luz incidente inicial no está polarizada, sino isotrópicamente distribuida, pudiéndose descomponerse como suma de una contribución en P y otra en S. Los cambios que sufre en la intensidad de la señal, debidos al magnetismo de la muestra perpendicular al haz de incidencia, se producen únicamente en la componente P. Estos son extraídos a través del amplificador diferencial. Junto a la señal de la sonda Hall somos capaces de obtener un ciclo de histéresis de la muestra.

Por su parte la muestra se encuentra entre las piezas polares de un electroimán con capacidad de aplicar campos de hasta 3KOe (en la dirección perpendicular al plano de incidencia), y junto a él una onda Hall que registra el campo aplicado. Representando la señal obtenida a través del amplificador frente a la proporcionada por la sonda Hall se obtienen los ciclos de histéresis de la muestra. Al poder girar la muestra, el sistema ofrece un método sencillo y rápido de caracterizar la respuesta magnética de las muestras, y gracias a la caracterización en todas las orientaciones, conocemos consecuentemente la anisotropía magnética de la muestra.

T.2.3 Magnetometría de Gradiente de Campo Alterno.

A lo largo esta tesis se midieron muestras con un bajo momento magnético. En estos casos se contaba en el laboratorio con un equipo de Magnetometría de Gradiente de Campo Alterno (Alternating Gradient Magnetometer, AGM). Esta técnica consiste en aplicar un gradiente de campo magnético alterno a una muestra con momento magnético neto. La fuerza o el

desplazamiento producido por la fuerza alterna se convierte a voltaje y se analiza usando un amplificador “lock-in” para eliminar el ruido de fondo. La señal detectada es proporcional a la imanación de la muestra [28-30].

En nuestro laboratorio disponemos de un AGM MicroMag-2900 de la casa Princeton Measurements Corporation. El campo máximo del magnetómetro es dependiente de la distancia de separación de sus piezas polares, que para nuestro caso es de 20mm, alcanzándose valores de 10 kOe a temperatura ambiente. La sensibilidad es de 10^{-6} emu, siendo esta la razón de su uso en la medición de las muestras de partículas magnéticas que se realizaron en la tesis.

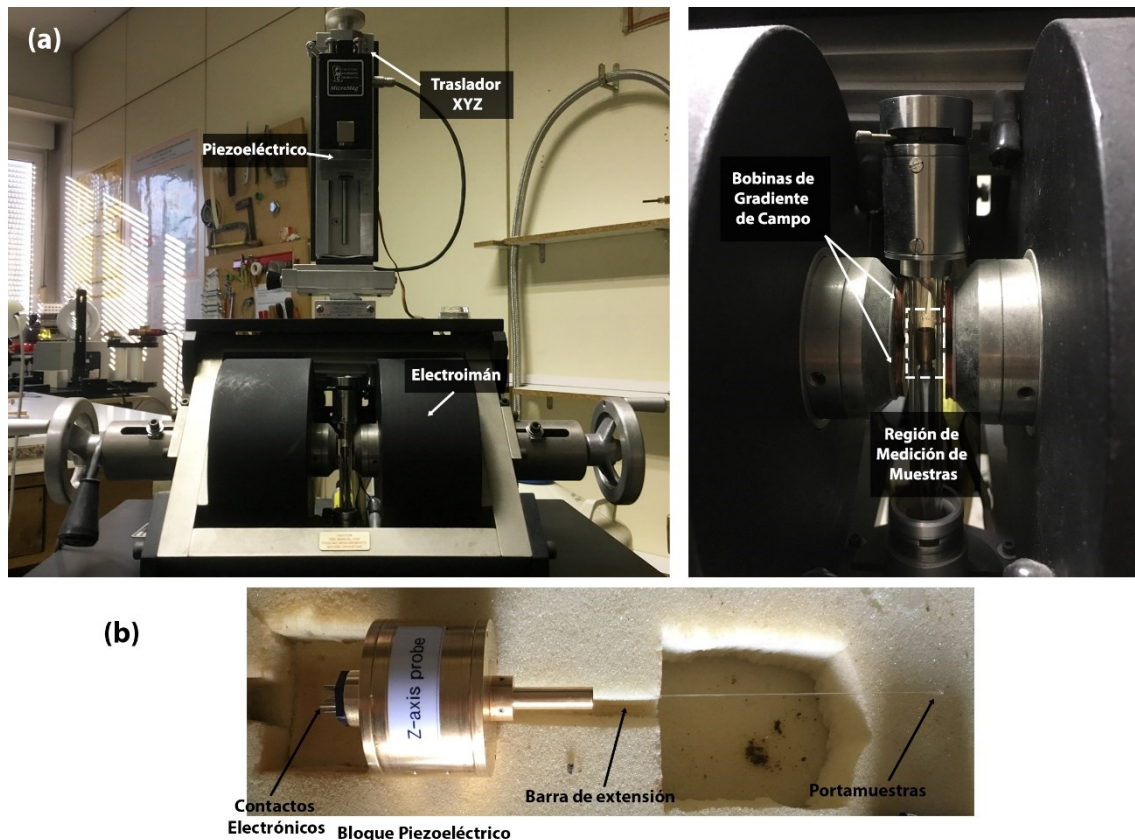


Fig T.14: (a) Esquema de los componentes del sistema del magnetómetro de gradiente alterno del laboratorio. (b) Esquema de la sonda usada para realizar las medidas: su funcionamiento se basa en la dependencia lineal del voltaje registrado por el piezo eléctrico con respecto a las vibraciones experimentadas por la barra, y por ende la componente magnética de la muestra. El tamaño máximo soportado por el portamuestras es de $3 \times 3 \text{ mm}^2$

El esquema básico de funcionamiento es el siguiente (Fig T.14): la muestra se adhiere a una fina barra vertical mediante grasa de vacío, sujeta en su otro extremo a un piezoeléctrico, que posee unos electrodos conectados al mismo que transmiten un voltaje proporcional a la fuerza que hace oscilar la barra. Por otro lado, el electroimán genera un campo magnético externo constante en el eje x (H_x), que es el responsable de la imanación de la muestra en los ciclos de histéresis. Sujetas a las piezas polares están las pequeñas bobinas que aplican el gradiente de campo alterno (h_x), el cual es el responsable de hacer vibrar la muestra imanada.

La detección se realiza con un amplificador lock-in, sincronizando la salida del piezoeléctrico con el campo gradiente de las bobinas. La amplitud del voltaje es proporcional a la magnitud del momento magnético de la muestra, el cual puede cambiarse aplicando un campo externo H_x . El bloque piezoeléctrico y la barra se encajan en una unidad de traslación xyz que permite colocar

correctamente la muestra entre las bobinas. Es importante, en medidas de precisión, situar bien la muestra en el espacio de gradiente de campo donde h_x es nulo.

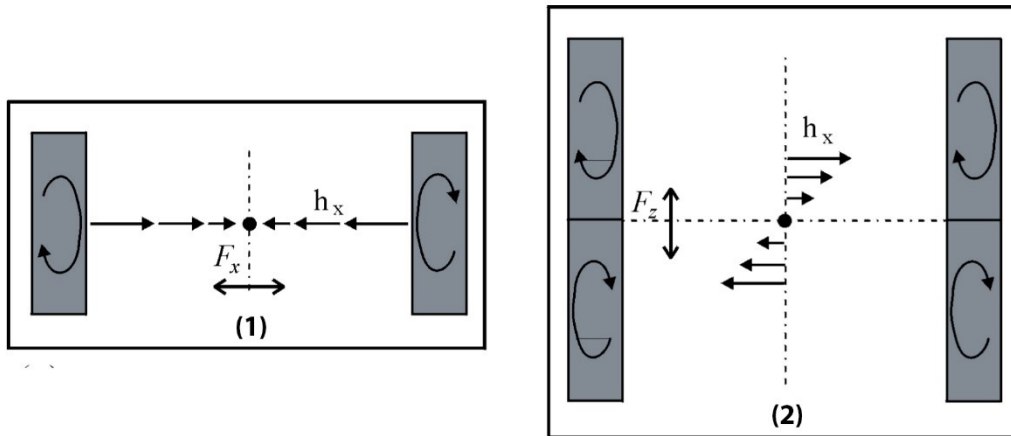


Fig T.15: (a) Disposición del sistema y sentido de giro de las bobinas usadas para las dos configuraciones de trabajo que el sistema posee para crear gradientes magnéticos (1) o bien usando dos bobinas para dar lugar a una variación del campo h_x la dirección del eje X, dando lugar a una fuerza en el mismo o (2) con cuatro bobinas se genera un gradiente del campo h_x pero esta vez en la dirección vertical Z [30].

El MicroMag-2900 dispone de dos configuraciones (Fig T.15-a) para crear un gradiente de campo magnético sobre la muestra. En la disposición con dos bobinas (1), el gradiente se produce en la dirección horizontal del eje x, por lo que la fuerza resultante apunta también en esta dirección:

$$F_x = M_x \frac{dh_x}{dx} \quad (T.8)$$

donde M_x es la proyección de la imanación de la muestra en la dirección del campo externo del electroimán (H_x). En la disposición con cuatro bobinas (2) se genera un gradiente del campo h_x en la dirección vertical (eje z). La fuerza es también vertical, pero depende únicamente de la componente horizontal de la imanación M_x :

$$F_z = M_x \frac{dh_x}{dz} \quad (T.9)$$

En ambos casos las bobinas se alimentan con una corriente alterna, normalmente a la frecuencia de resonancia del conjunto barra-muestra y la magnitud del gradiente puede elegirse por software dependiendo de la distancia entre las piezas polares. Para una separación de 20 mm se utiliza la sonda-z y los gradientes pueden ser: 8 Oe/mm, 1.6 Oe/mm, 160 mOe/mm y 16 mOe/mm. Con gradientes más elevados tendremos más señal, pero hay que tener cuidado de que estos valores no alteren las propiedades que estamos midiendo.

El modo de operación de la sonda (Fig T.14-b) se basa en la detección de la fuerza alterna F_z que actúa sobre la muestra con imanación M_x y que hace vibrar la barra a través del piezoeléctrico, ya que la diferencia de potencial en los electrodos del mismo es proporcional al valor de la fuerza

$$V = CGF \quad (T.10)$$

Sustituyendo (Ec T.9) tendremos para la sonda-z:

$$\frac{V}{M_x} = CG \frac{dh_x}{dz} \quad (T.11)$$

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

La constante C depende de las características geométricas de la barra. G se conoce como “ganancia mecánica” y depende del “factor de calidad” Q de la oscilación forzada y de la frecuencia del gradiente alterno. Las ecuaciones (T.10) y (T.11) demuestran la relación lineal que existe entre el voltaje V medido con el lock-in y la componente de la imanación Mx de la muestra, y permiten calibrar el sistema si se conocen las constantes del material de las sondas.

En la práctica, el software del sistema realiza un calibrado en frecuencias y campos para determinar los valores del factor de calidad y de la frecuencia de resonancia (típicamente en los 100-1000 Hz) de la sonda en cada medida, y se realiza una medida de calibración sobre una muestra patrón de Niquel para determinar la relación entre V y Mx, antes de realizar las medidas con cualquier otra muestra.

T.3. Referencias-Capítulo 2: Técnicas Experimentales

- [1] P. Sigmund. Phys. Rev. 184 (1969) 383.
- [2] A. Hierro-Rodríguez. “Efectos de confinamiento por nanoestructuración en láminas magnéticas con anisotropía perpendicular” Tesis Doctoral Universidad de Oviedo 2012.
- [3] J.M. Alameda, F. Carmona, F.H. Salas, L.M. Álvarez-Prado, R. Morales, G.T. Perez, J. Magn. Magn. Mat, 154 (1996) 249.
- [4] P. Norgate, V.J Hammond, Physics in Technology 5 (1974) 186.
- [5] H.Jansen, H. Gardeniers, M. Boer, M. Elwenspoek, j. Fluitman, J. Micromech. Microeng. 6 (1996) 14.
- [6] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
- [7] J.A Strocio, D.M. Eigler, Science 254 (1991) 1319.
- [8] M. Calleja, J. Anguita, R.García, K.Birkelund, F. Péres-Murano, J.A. Dagata, Nanotechnology 10 (1999) 34.
- [9] G.Binning, C.F. Quate. Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [10] E.Meyer, Progress in Surf. Sci 41 (1992) 3.
- [11] D.Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lamvert, J.E. Stern, I.McFadyen, T. Yogi, J. Appl. Phys. 68 (1990) 1169.
- [12] Keysight Technologies “AFM What is it? “
- [13] B. Voigtländer, “Scanning Probe Microscopy”, Springer-Verlag (2015).
- [14] I.Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705.
- [15] Spark Systems “Basic Concepts of AFM”.
- [16] Spark Systems “Basic Concepts of MFM”.
- [17] R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye, M.E. Welland, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3947.
- [18] C. Dehesa-Martínez, L.Blanco-Guitierrez, M. Vélez, J.Díaz, L.M . Álvarez-Prado, J.M Alameda, Phys. Rev. B 64 (2001) 024417.
- [19] A. Hubert, R Schäfer, “Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures”, Springer-Verlag (1998)
- [20] M. Faraday, Trans. Roy. Soc. 5 (1846) 592.
- [21] W. Voigt, Magneto Und Elektroptik. Teuner, Leipzig (1908).
- [22] J. Kerr, Phylos. Mag. 3 (1877) 321.
- [23] A.V Sokolov, “Optical properties of metals”. Blackie Son, London (1967)
- [24] Z. J. Yang, M.R. Scheinfein, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6810.
- [25] C.Y. You, S.C. Shin, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1315.

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

[26] U. Tiwari, R. Ghosh, P.Sen, Phys Rev.B 49 (1994) 2159.

[27] H. Zijlstra, Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 1241.

[28] K. O'Grady, V.G. Lewis, D.P.E. Dickson, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5608.

[29] P.J. Flanders, J. Appl. Phys. 63 (1988) 3940.

[30] R. Morales "Evolución térmica del acoplamiento magnético de multicapas de Gd_xCo_{1-x} y propiedades magnéticas de láminas nanoestructuradas 1D de aleaciones de MT-Met (MT: Fe, Co; Met: Si)" Tesis Doctoral Universidad de Oviedo 2002.

Capítulo 3

Técnicas Litográficas

Capítulo 3:

Técnicas Litográficas

L.1 Introducción

Una gran parte de la evolución del conocimiento científico, especialmente en las últimas décadas, ha estado enormemente influenciada por la aparición de nuevas propiedades en los materiales cuando estos son reducidos, en alguna de sus dimensiones, a escalas cada vez más cercanas a la atómicas. Esto ha hecho de la capacidad de control y diseño de la nanoestructuración de las dimensiones de un sistema una cuestión cada vez más crucial, siendo relevante para el desarrollo de áreas de conocimiento tan dispares como la medicina o la electrónica.

Precisamente, en esta última rama tecnológica la búsqueda de crear dispositivos cada vez más pequeños ha impulsado el desarrollo paralelo de diversas técnicas de nanoestructuración de materiales en superficie [1-9]. Su interés no radica únicamente en un aumento de la densidad de estos, sino que, en ocasiones, estas nuevas propiedades dependen especialmente de la estructuración que poseen los materiales, pudiendo generar fenómenos colectivos que surgen de interacciones locales. Un ejemplo es la distribución de los circuitos en la industria de la electrónica, siendo distribuidos espacialmente de forma selectiva de acuerdo a un patrón que conecta los distintos elementos operativos del diseño. El conjunto de estas técnicas se denominan técnicas de litografía.

Dentro de las distintas técnicas que existen para la estructuración de un material estos pueden clasificarse a grandes rasgos dentro de dos categorías [9-11]: las denominadas técnicas *top-down* y las *bottom-up*.

L.1.1 Técnicas Top-Down: Litografía Electrónica (EBL)

La primera de las familias se refiere a técnicas basadas en la alteración de forma selectiva de un material mediante un medio externo que provoca la eliminación parcial del mismo, hasta reducir las dimensiones del mismo a la escala nanométrica. A continuación, este es usado como una máscara para el depósito de materiales que adquieren la forma del molde realizado, o es usado como instrumento para otras técnicas que permiten alterar el material objetivo final.

En la actualidad existe una gran variedad de técnicas nanolitográficas dentro de este ámbito: nanoimpresión, litografía óptica, litografía de interferencia, litografía electrónica o de iones, etc [1,11-17]. Estas técnicas han constituido la base de gran parte del desarrollo de la electrónica moderna, como en el caso de la litografía óptica. A lo largo de la tesis se realizaron varias muestras basándose en la litografía electrónica (EBL) [11,17].

La técnica de litografía electrónica viene ligada a las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo de microscopía electrónica usado en nuestro caso para llevar a cabo la litografía durante la tesis es un Leo EVO™ 60 de la compañía Carl Zeiss (Fig L1). Estas técnicas de microscopía se basan, de forma resumida, en la irradiación de un material con un haz de electrones acelerados y dirigidos para, posteriormente, obtener información de la superficie irradiada (principalmente topográfica, aunque se puedan realizar otros análisis). La información es registrada a través de los electrones secundarios recolectados tras la interacción con la misma (estos electrones son generados gracias a la ionización del material por el haz).



Fig L.1: Equipo usado en los procesos de litografía electrónica de este trabajo: *Leo EVO™ 60* de la compañía *Carl Zeiss* con la columna y cámara principal a la izquierda y a la derecha el sistema electrónico de control de la litografía *Elphy Plus* de la compañía *Rait*.

En el uso de la microscopía como una técnica de litografía lo que se realiza es el depósito de una resina electrosensible sobre la superficie del material sobre el que queremos litografiar una estructura (Fig L.2). Ésta se distribuye en la superficie mediante la técnica de *spin-coating*, a una velocidad de rotación de trabajo de 4800 rpm, que permite una distribución de una lámina homogénea con espesor constante. Posteriormente, se expone la misma a un tratamiento de calentado o “curado” que mejora la homogeneidad. En nuestro caso, se curan en un *hot plate* a 185°C durante 85s, dando lugar a un espesor de lámina final, tras los dos procesos, de entorno a los 200nm (Fig L.2-a).

Esta resina, debido a la interacción con los electrones que irradian la misma, sufre una transformación química favoreciendo (o desfavoreciendo, según el tipo de resina) la solubilidad de aquellas partes de la misma irradiadas por los electrones. Así logramos obtener un patrón en resina directo (o negativo) de la estructura que queremos litografiar. En nuestro caso, la resina es PMMA 950K A4 y es positiva, por lo tanto, obtenemos un patrón directo con el irradiado.

Una vez tenemos este patrón en resina, podemos continuar el proceso mediante dos vías. Por un lado, se puede obtener una estructura directa del patrón mediante diversas técnicas de deposición de materiales y posterior eliminación de la resina, ya que actúa como una máscara para las mismas (Fig L.2-c). Por otro lado, es posible el uso de la misma como máscara para técnicas de ataque, obteniendo un negativo de nuestro patrón en el sustrato (Fig L.2-b).

Puesto que la electrónica del microscopio permite un control del haz electrónico, una de las grandes ventajas de esta técnica litográfica es la ausencia de necesidad de una máscara previa del diseño deseado, pudiéndose combinarse formas de líneas, áreas geométricas o puntos. Esto otorga una gran versatilidad y libertad a la hora de diseñar nuestro patrón a voluntad.

Esta ventaja conlleva, sin embargo, un precio asociado: a diferencia de las técnicas de litografía óptica, la exposición del patrón implica un mayor tiempo de litografiado para la misma área. Este tiempo es suma de la exposición en sí misma y el desplazamiento del haz de electrones. Por cuestiones prácticas de producción y técnicas (estabilidad del haz), este incremento temporal acarrea que el área máxima de exposición promedio se vea reducido. En nuestro caso, las áreas de trabajo más grandes usadas fueron de 200x200 μm^2 .

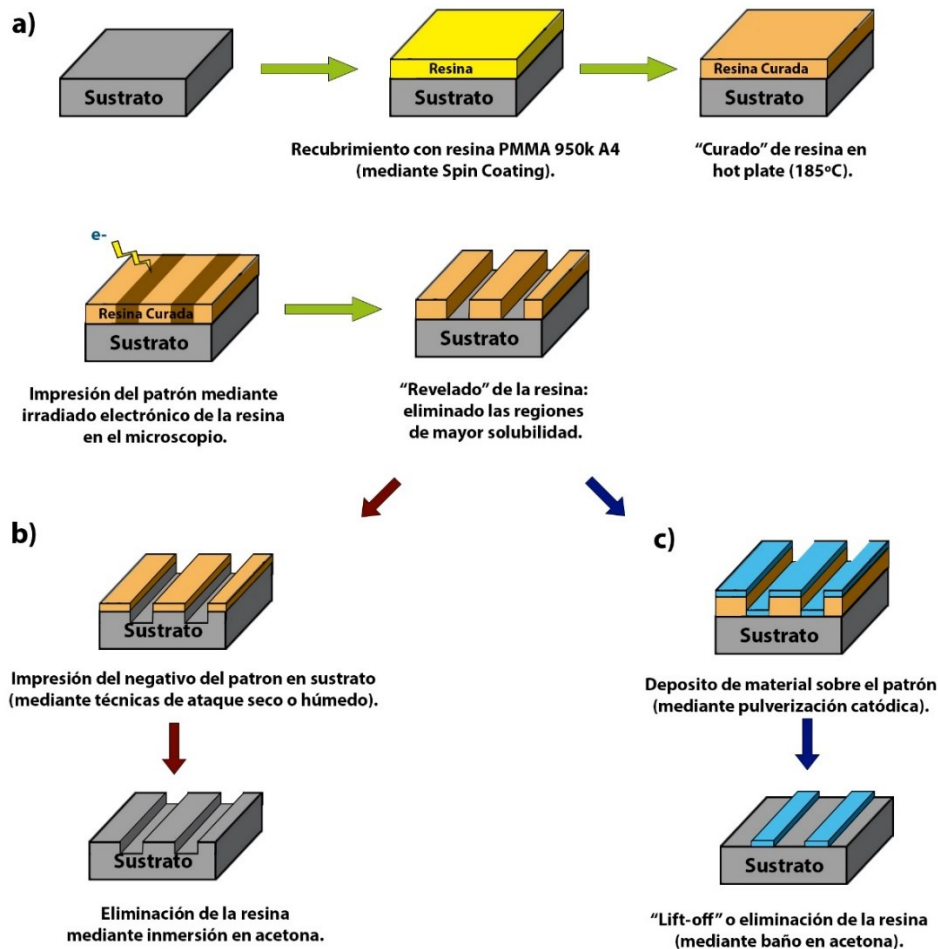


Fig L.2: Esquema del protocolo de litografía electrónica: en un primer paso (a) se realiza el depósito de la resina mediante *spin-coating*, la cual se somete a un posterior calentamiento o "curado" para lograr una mejor homogeneidad. Esta resina posee enlaces químicos especialmente sensibles a los electrones en el rango de energías del SEM. Debido a esto, la región de interés (o patrón) se transfiere a la misma mediante la irradiación electrónica o "exposición". Tras ello, se sumerge la muestra en un disolvente que afecta selectivamente a las áreas más solubles: en el ejemplo, y en nuestro sistema, la resina se dice positiva pues éstas son las áreas expuestas. El proceso deja un patrón o máscara que puede ser usada posteriormente, bien como máscara de técnicas de ataque imprimiendo el negativo en el sustrato [esquema b)] o para depositar un material y posterior lit-off [como en el esquema c)].

Así mismo, es necesario que el proceso de la muestra se lleve a cabo en vacío, cuya calidad necesaria mínima depende del origen del haz de electrones, generalmente filamentos de distinta naturaleza, siendo necesarios vacíos mejores a medida que queramos optar por fuentes electrónicas de mayor calidad.

Finalmente, la resolución del equipo es suma de distintos fenómenos: la calidad del haz (densidad electrónica), la calidad del enfoque del haz y las distintas interacciones ocurridas con la resina cuando es irradiada. Es, por tanto, importante para el proceso el control de cada uno de los pasos.

L.1.2 Técnicas Bottom-Up: Copolímeros en Bloque

Otra estrategia en la manera de proceder para obtener nanoestructuras ordenadas, son los sistemas que buscan obtener el diseño de un patrón mediante la organización de forma local de las propiedades de un sistema de forma local para que den lugar, de forma colectiva, a una organización global, denominados técnicas o métodos "*bottom-up*". Éstas han sido consideradas

como una posible y necesaria alternativa en la sustitución de las técnicas de resina sensibles en el diseño de los circuitos electrónicos, especialmente, para los casos de dimensiones menores a las decenas de nanómetros [18].

Dentro de la realización de esta tesis se trabajó con un caso particular dentro de estas técnicas, denominados sistemas auto-organizados: éstos se denominan así pues son sistemas donde las propiedades de interacción intrínsecas de los elementos individuales que los componen dan lugar a distribuciones locales. Esta distribución local se replica de forma generalizada, expandiéndose hasta lograr una organización global. De acuerdo al carácter espontáneo del fenómeno se dice “auto-organizada”.

En particular, se han empleado los denominados copolímeros en bloque [19-21]: elementos compuestos por al menos dos especies de polímeros que poseen una repulsión de carácter químico entre sí, responsable de la segregación espacial de los mismos.

Este tipo de estructuras han suscitado interés debido a que los tamaños de sus estructuras se encuentran en el ámbito de la frontera de interés litográfico, con tamaños 10-100nm [22-23], mostrando su utilidad en diferentes ámbitos, generalmente en disolución, especialmente como *drug delivery systems*. [24].

En cuanto a su uso como técnicas nanolitográficas, debido a su comportamiento químico diferenciado distribuido, la capacidad de alterar sus estructuras, suprimir una de las componentes dando lugar a estructuras huecas, o la capacidad de funcionalizar de forma individual sus componentes han dado lugar a su uso en gran cantidad de ámbitos [25-32].

Este tipo de sistemas presentan una serie de ventajas que les hace interesantes. Suelen ser métodos rápidos en relación a la cantidad de tiempo empleado para organizar grandes superficies de material. Normalmente, constituyen una forma relativamente barata en cuanto a componentes materiales se refiere, en comparación con otras técnicas clásicas (como la misma litografía electrónica) y, en general, resultan más fáciles de implementar en una producción industrial o en cadena. Por último, su resolución máxima es proporcional al tamaño de los polímeros que usemos, siendo por tanto capaz de alcanzar valores de pocas decenas de nanómetros [33].

Por el contrario, su mayor desventaja es la limitación de la organización local a una serie de geometrías básicas proporcionadas por el sistema unidad usado. Aunque esto puede ampliarse, requiere del uso complementario de otras técnicas más clásicas para la implementación con éxito de geometrías más útiles (giro de 90°, curvas controladas, control de orientación, etc) para áreas de aplicación como la electrónica [19,34-37]. Otro elemento que supone una cierta desventaja es la necesidad ocasional de solventes o altas temperaturas para realizar un paso de recocido [38-39]], con objeto de mejorar la organización, cuyos tiempos pueden ser excesivamente prolongados, aunque una mejora en el control, y la capacidad de poder realizar el proceso de forma simultánea sobre varias muestras, reduce el tiempo efectivo por oblea y con ello el impacto de este fenómeno.

L.2 Litografía Electrónica (EBL)

A continuación, se va a detallar con mayor extensión cada uno de los pasos, especificando las características y condiciones empleadas en el caso de nuestro sistema (*Leo EVO™ 60* de la compañía *Carl Zeiss*, con un sistema de litografía *Elphy Plus* de la compañía *Raith*).

L.2.1 Sistema experimental y sus componentes

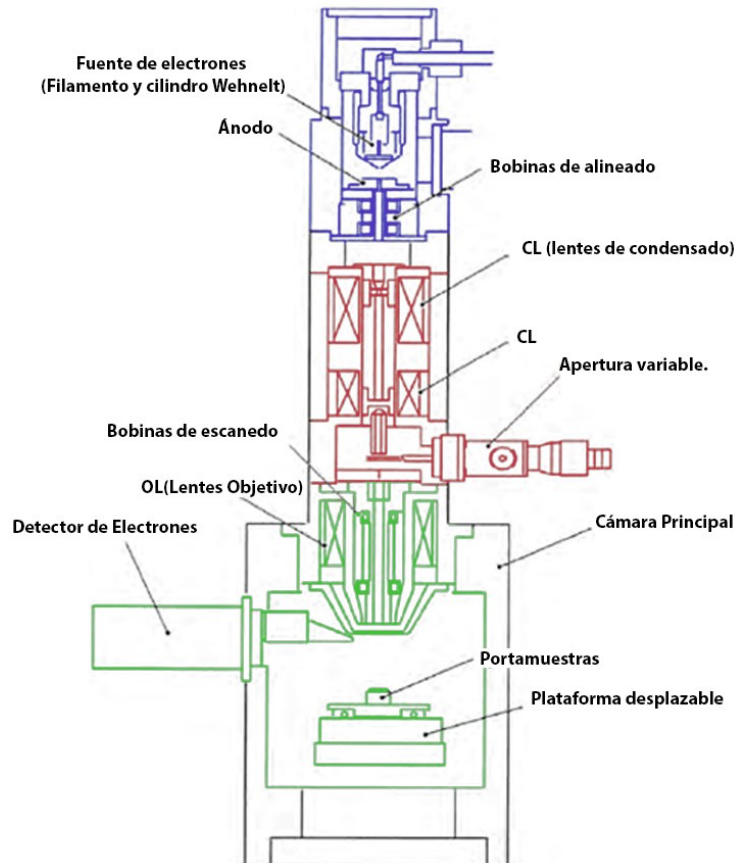


Fig L.3 Esquema de un microscopio electrónico. El microscopio electrónico está conformado a grandes rasgos por una fuente de electrones (en azul), una columna del sistema a través del que es dirigido y focalizado el haz electrónico (en rojo) y una cámara de introducción de muestras donde tiene lugar la irradiación de las muestras (en verde).

El microscopio electrónico está conformado formado por tres partes principales (Fig L.3): (en azul) La fuente de electrones del equipo es la generadora del haz. Ésta posee dos sistemas de alineación del haz, uno mecánico y el otro mediante una bobina, y una primera apertura que colima los electrones; (en rojo) la columna electrónica, formada por varias bobinas que condensan y enfocan el haz de electrones entorno al eje principal de la misma, y que dispone así mismo de una segunda apertura (de tamaño regulable por el usuario); (en verde) la cámara principal del equipo de barrido, que contiene tanto las bobinas que permiten el enfoque final y la desviación angular del haz para el barrido controlado de la superficie de la muestra, como una cámara donde depositar la muestra sobre una plataforma, desplazable por el usuario. Así mismo, también posee un colector de electrones que permite la función del sistema como microscopio (visualización).

En nuestro caso, la fuente de electrones es un filamento de Wolframio o Tungsteno (recuadrado en azul en Fig L.4). El método de extracción se basa en el efecto de Joule. Al pasar una corriente a través del filamento (i_f en el esquema, en torno a 2.65 A en nuestro caso) esta lo calienta y excita a los electrones del mismo. Cuando éstos alcanzan un nivel de excitación suficiente para sobrepasar la función de trabajo del material, escapan al vacío circundante.

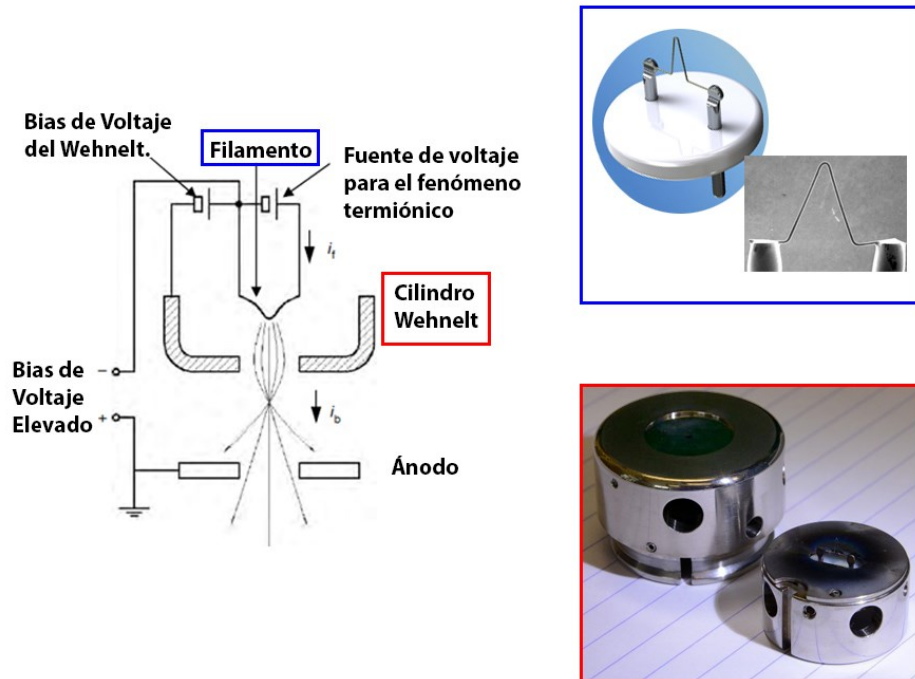


Fig L.4: Esquema de un cabezal de filamento de Wolframio: El filamento se somete al paso de una corriente de electrones, que por efecto Joule lo calienta, excitando a los electrones del mismo. El filamento se encuentra rodeado por una coraza metálica, denominada cilindro Wehnelt, que funciona como una primera apertura de facto provocando el colimado de los electrones que salieron eyectados [40].

Debido a la geometría del filamento y a la aplicación de un voltaje entre éste y un ánodo frente al mismo, los electrones ven facilitada su extracción del material. Adicionalmente, este potencial favorece que los electrones que escapan se vean acelerados anisótricamente en la dirección del ánodo, formándose así el haz inicial de electrones. Alcanzando aceleraciones de hasta unas pocas decenas de kV. En nuestro caso trabajamos habitualmente a 10kV.

El filamento se encuentra a su vez rodeado por un cabezal, con un orificio circular que es atravesada por los electrones al ser acelerados, denominado cilindro Wehnelt (en rojo en la Fig L.4). Este cabezal se encuentra al mismo tiempo sometido a un voltaje negativo respecto al filamento, siendo en valor absoluto menor que la diferencia de potencial filamento-ánodo. Esto genera una repulsión en los electrones que se acercan a sus paredes, haciendo que el orificio del cilindro actúe como una primera apertura óptica “de facto”.

Este tipo de fuente de electrones es la más convencional del mercado por cuestiones económicas, debido a que las presiones de vacío de trabajo que requiere son mayores (10^{-7} - 10^{-8} mBar) a los de otro tipo de fuentes. Sin embargo, sus tiempos de vida promedio (cerca de las 50-70h de uso) son más cortos. Esto únicamente supone un problema para series de exposiciones prolongadas.

En nuestro caso, el vacío en la cámara principal de las muestras es alcanzado con una bomba turbomolecular que se encuentra debajo de la misma. Adicionalmente existe una bomba iónica en la región del filamento que permite obtener un mejor vacío en esa parte del equipo.

Tras su extracción, los electrones son dirigidos y enfocados secuencialmente través de la columna del microscopio mediante lentes magnéticas hasta alcanzar la muestra. Las lentes están formadas por bobinas magnéticas, actuando como las lentes ópticas, que focalizan en un haz, en un microscopio convencional. La diferencia radica en que el principio usado aquí es la fuerza de Lorentz, ejercida por un campo magnético sobre los electrones en movimiento. Así mismo, su intensidad es colimada a través de las distintas aperturas o diafragmas de la misma, siendo las aperturas superiores fijas mientras que el diámetro de la apertura final objetivo es regulable. Aquí pueden ser colocadas, a discreción del usuario, tres aperturas con diámetros de 40, 20, y 10 μm .

Además de todo esto, existen unas bobinas al final que regulan el barrido de la incidencia del haz sobre la muestra. En el caso de los microscopios preparados para la escritura pueden ser controladas mediante un hardware electrónico, que, a su vez, es regulado por el usuario mediante software en el ordenador. Como elemento adicional para el control apropiado del litografiado, existe además un obturador del haz que permite, a discreción, cortar o permitir el flujo de electrones. Los dos elementos unidos garantizan el control espacial preciso de exposición de la muestra.

Finalmente, la mayor parte de la cámara principal se encuentra ocupada por la plataforma donde se disponen las muestras en el sistema. Ésta es desplazable a voluntad por parte del usuario, tanto en los ejes X e Y, como pudiendo regularse su inclinación. Todo ello es controlado por un sistema de motores electromecánicos de desplazamiento micrométrico, adjuntos en una parte lateral de la cámara.

L.2.2 Diseño de Patrones

La resina usada en este tipo de técnica es altamente sensible a la interacción con el haz de electrones, produciéndose exposiciones indeseadas si no se tiene lugar una respuesta rápida del obturador del haz cuando pasamos por regiones que no queremos exponer. Esto lleva a la monitorización del proceso mediante un software de diseño de patrones y una electrónica de control, que permiten obtener una respuesta rápida del obturador para evitar el fenómeno.

La incidencia del haz sobre la resina se puede aproximar a la forma de un punto con cierto diámetro en el orden de las decenas de nanómetros. Por ello, la manera en la que el microscopio barre las áreas sobre las que se desea escribir/irradiar para formar el patrón viene dada por la discretización del área a escribir en puntos-área unidad. Estos pueden estar distribuidos, bien como una serie de puntos sobre una línea, o bien de forma matricial como series de líneas de puntos sobre un área. De esta forma, mediante la concatenación de irradiaciones individuales sobre los mismos se cubra el conjunto resultante con la exposición deseada.

Las distancias interpuntos deberán ser, por tanto, del orden del tamaño de irradiación que uno es capaz de producir, y por ello, requiriendo que el sistema sea capaz de posicionar el haz con dicha precisión. La manera en la que el sistema de litografiado posiciona su haz consiste en la aplicación de voltajes proporcionales a unas bobinas de deflexión en X e Y del haz. Idealmente situado en una incidencia normal, el haz sufre unas variaciones angulares en función de los voltajes aplicados, las cuales corresponden, de acuerdo a la distancia desde las bobinas a la muestra de incidencia, a diferentes desplazamientos laterales. La electrónica de control es la encargada de traducir las dimensiones espaciales del software en los impulsos de voltaje adecuados.

Puesto que la discretización en voltaje, y por tanto en ángulo deflectado, es finita y constante, el valor mínimo de la discretización de las distancias laterales sobre la muestra que el sistema es capaz de resolver dependerá de la distancia de trabajo (WD, distancia desde la última apertura hasta la muestra). Esta es una distancia que el propio SEM tiene internamente correlacionada con la magnificación con la que se observa la muestra.

Así, a mayor magnificación se corresponden las resoluciones mayores. Puesto que el ángulo deflectado máximo también es constante, esto supone que el campo máximo de visualización y exposición se reducen cuando aumentamos la magnificación. La estrategia seguida consiste en trabajar con la mayor magnificación posible que permita abarcar el patrón completo a exponer.

Por razones de reproducibilidad y ante la posibilidad de necesitar exponer diferentes patrones en una misma serie, es necesario un método que permita al usuario estar seguro que las condiciones de trabajo para exponer un cierto patrón son siempre constantes. Para lograr esto se realiza la calibración del llamado campo de trabajo (WF): tras realizarse una imagen por el microscopio a una magnificación dada, se marcan sobre la misma un conjunto de tres coordenadas en las esquinas del campo sobre el que queremos trabajar y cuyas distancias interpuntos conozcamos. Al introducir éstas en el sistema, este es capaz de calibrar numéricamente la razón de correspondencia entre las distancias espaciales que diseñemos cuando hagamos el patrón y el ángulo de deflexión (o voltaje) que es necesario imprimir a las bobinas.

Para este propósito se utiliza la muestra de *Chessy*, muestra patrón formada por cuadrados de $1\mu\text{m}$ de lado dispuestos en forma de damero de ajedrez, que su vez conforman “cuadrados de ajedrez mayores” de $10\mu\text{m}$ y así sucesivamente permitiendo por tanto conocer la distancia entre puntos en una imagen de la misma, necesaria para la calibración, así como la disposición ortogonal de los ejes, igualmente adecuada para la disposición de los tres puntos de referencia.

En ocasiones, es posible que un patrón se extienda sobre un área grande, pero con necesidad de alta resolución: para estos casos la estrategia ideal sería la de fragmentar el diseño lo máximo posible, exponiendo cada zona contigua de forma independiente, con los campos de trabajo más pequeños posibles (de varios centenares de micras). Para ello el sistema cuenta con la capacidad de realizar una serie de litografías distintas dentro de un mismo proceso de exposición y disponerlas así mismo en coordenadas precisas de acuerdo a un sistema de coordenadas relativo (U, V). Éste ha de ser calibrado previamente, pero es capaz de generarse a partir de cualquier punto dentro del sistema real (X, Y). Por tanto, el proceso habitualmente realizado es la calibración del eje de coordenadas relativo (U, V) a partir de las esquinas del propio sustrato, tomando como origen una de éstas. El error máximo de desplazamiento del sistema con respecto a las posiciones fijadas es del orden de la micra.

Sabemos que la resina es altamente sensible y que el haz incide sobre la resina en una forma que puede modelarse como un punto. Sin embargo, esto se trata de una modelización ideal y, por tanto, es adecuado el estudio en detalle de estas afirmaciones, ya que precisamente las desviaciones de este comportamiento dan lugar a errores de fabricación. Adicionalmente, existen otra serie de fenómenos asociados a la irradiación que afectan a la calidad del patrón expuesto y que son necesarios considerar.

L.2.3 Proceso de Exposición

El diámetro del “spot” del haz de electrones en la resina es de especial relevancia para una exposición de calidad, afectando tanto a la cantidad de alteración química de la resina (dosis recibida) como a la resolución mínima. Este diámetro viene determinado, en primer lugar, por el tamaño del haz original extraído. Este depende, en gran medida, del filamento usado, pero, a su vez por las distintas modificaciones sufridas en su tránsito por la columna durante el proceso de focalización. La causa de las mismas son las condensaciones de las lentes magnéticas y las aperturas, donde existe una mayor regulación por parte del usuario.

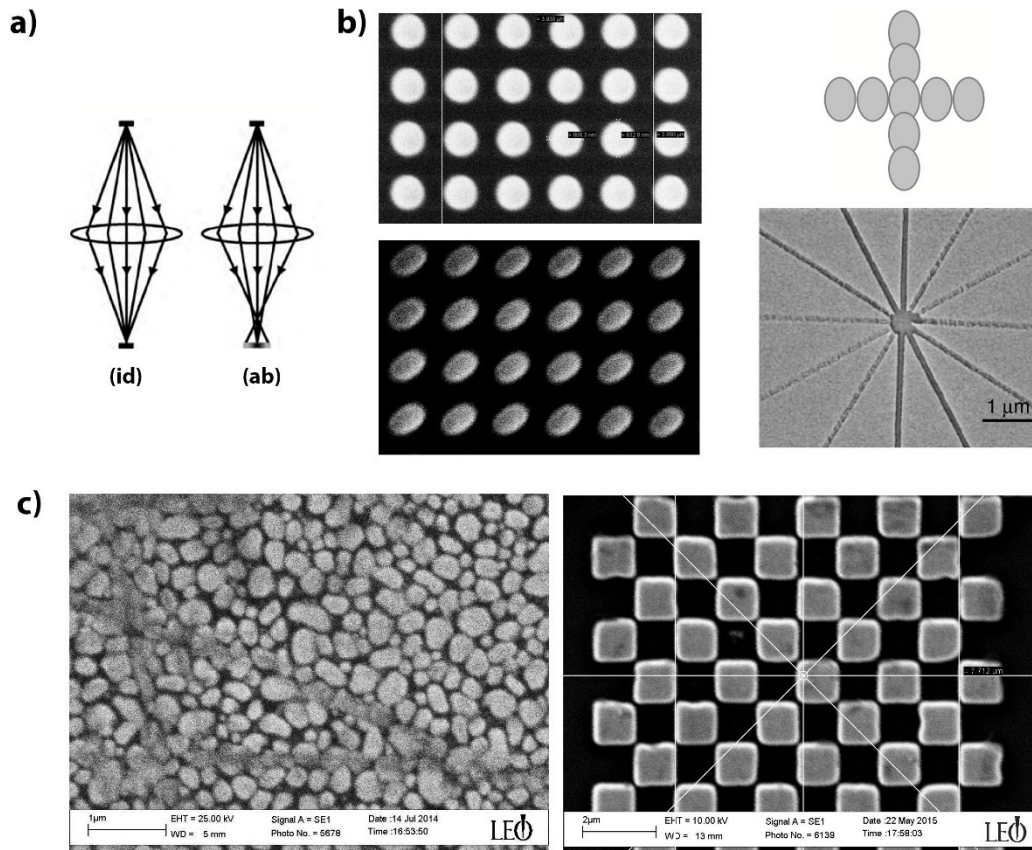


Fig L.5: a) Ejemplo de contraste de la modificación de un haz sufrido en el paso a través de una lente ideal (id) frente a un caso en el que existen aberraciones geométricas (ab) dando lugar a la asimetría del haz sobre el objeto [40]. b) Izquierda: Ejemplos de patrones de discos expuestos en resina, fabricados durante la tesis mediante un único punto de exposición. Se puede observar la diferencia en elipticidad entre ambos. Esta se debe al astigmatismo sufrido por el haz, que causa asimetría en el haz afectando a la calidad del patrón expuesto. Derecha: Ejemplo de cómo afecta esta elipticidad en el caso de un patrón más complejo. Se produce una exposición irregular de ciertas regiones que se alinean paralelas u ortogonales a la propia elipticidad del haz original. c) Muestras patrón usadas para la calibración, previa a la exposición, de las aberraciones sufridas por el haz: a la izquierda una muestra con partículas de tamaños inferiores a la micra con formas irregulares; a la derecha, la muestra patrón *Chessy* conformada por cuadrados regulares de una micra formando un damero de ajedrez de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Este damero conforma la unidad básica de dameros de ajedrez de ordenes crecientes de forma iterativa.

Estas modificaciones afectan no sólo al tamaño sino, también, a la calidad del haz (Fig L.5): la forma, geometría y homogeneidad en intensidad. La acumulación de defectos debido a las imperfecciones variadas de los distintos elementos de focalización de la columna pueden dar lugar a una asimetría en el desplazamiento de la trayectoria de los electrones, formándose aberraciones en la forma final del “spot” en la resina.

Las aberraciones más habituales se deben a imperfecciones geométricas en las lentes y producen la elipticidad del haz (Fig L.5- b) alejando el spot de un círculo ideal. Esto afecta a la calidad final del visualizado (como microscopio) y por ende del litografiado. El fenómeno es entendible si recordamos que tanto la visualización como la exposición se basan en la irradiación de supuestos puntos circulares ideales individuales, por lo que su asimetría provoca que se exponga de manera desigual el patrón que diseñásemos, ensanchando el área expuesta en un eje e infra exponiendo en el otro. Para corregir estos fenómenos existe un conjunto de bobinas destinadas a la corrección de aberraciones y focalizado, a calibrar por parte del usuario, siendo su optimización un paso importante previo a la exposición de la muestra.

Para ambos procesos se usa la muestra patrón *Chessy* (fig L.5 c)) cuya geometría regular y esquinada así como sus dimensiones mínimas permiten al examinarla una calibración doble; Por un lado, alcanzar una focalización correcta, al ir corrigiéndose a medida que aumenta la magnificación y se desciende en las dimensiones de cada cuadrado del damero; Por otro lado, las correcciones de las aberraciones del haz: bien el astigmatismo ,debido a una asimetría del propio haz incidente, que se mantiene a lo largo de todo el desplazamiento en el eje de incidencia, o bien, el denominado efecto wobble, una asimetría generada gracias a un desplazamiento de la apertura con respecto al eje central de simetría del haz.

En una segunda comprobación existe a su vez una muestra de partículas de tamaños inferiores a la micra sobre la que se realiza un segundo enfoque con el deseo de afinar estas correcciones.

L.2.4 Resolución y “Efecto de Proximidad”

Hasta el momento hemos hecho mucho hincapié en la forma del haz y su relevancia en el proceso de exposición y, si bien se podría pensar que la resolución litográfica obtenida depende únicamente del tamaño del haz, existen una serie de fenómenos adicionales, asociados principalmente a la interacción de los electrones con la resina, que afectan a la misma. Éstos dan como consecuencia un ensanche efectivo del área de interacción electrónica del haz con respecto al original, siendo el fenómeno conocido como “efecto de proximidad”.

En primer lugar, es necesario comprender el comportamiento de la resina electro sensible. Este tipo de materiales, cadenas poliméricas principalmente, basan su función como máscara patronable en la capacidad de alterar su solubilidad localmente mediante la interacción con los electrones. Siendo su solubilidad inversamente proporcional al número de enlaces del material, en este tipo de interacciones los electrones de un cierto intervalo de energías, propias del SEM, son capaces de alterarlos mediante procesos de ionización. En nuestro caso, siendo una resina positiva, las interacciones favorecen su destrucción.

Por esto es relevante conocer el comportamiento de los electrones cuando interactúan con la materia. Cuando un electrón libre que se desplaza interactúa con los átomos de un material cualquiera puede experimentar una serie de interacciones, siendo desviada su trayectoria en los dos casos, pero diferenciándose en elásticas o inelásticas, en función de que exista o no, transferencia de energía a los átomos interactuantes.

Además de verse desviada su trayectoria, en las interacciones inelásticas el electrón puede, en ocasiones, producir la expulsión de un electrón por parte del átomo excitado. Este pasará, a su vez, a interactuar con su entorno, de la misma manera que el electrón que lo generó, aunque con su energía propia. Estos electrones son los denominados electrones secundarios; En general, debido a sus bajas energía de excitación (entorno a 50eV) suelen tener un recorrido libre medio, bastante reducido $\approx 10 \text{ \AA}$).

Así, cuando un haz de electrones alcanza la resina, cada uno de los electrones continúa su trayectoria a través de la misma hasta que individualmente interactúan con parte del material polimérico. Una vez ahí, bien tengan lugar una interacción elástica o inelástica, sus trayectorias se desvían y el haz se ve ramificado. La concatenación de este fenómeno sucesivas veces genera un cono de trayectorias a partir del punto de partida de interacción.

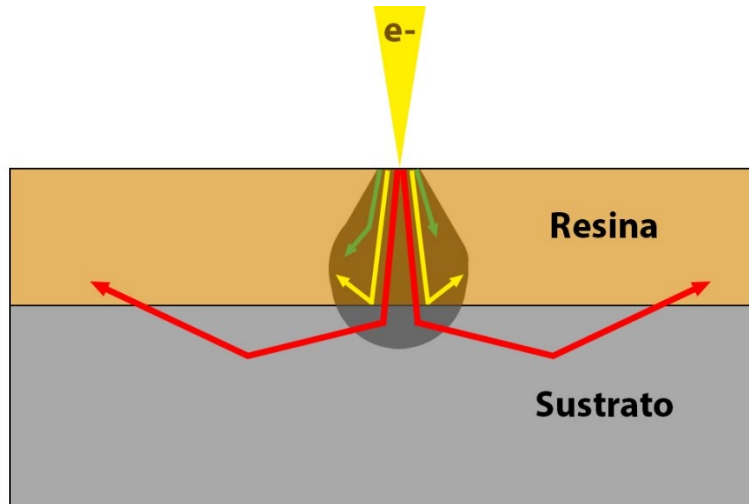


Fig L.6: Las trayectorias seguidas por los electrones dependen de las interacciones que cada uno de los electrones individuales sufren con la resina. Los electrones prosiguen sus trayectorias penetrando en la resina hasta alcanzar una energía cercana a la energía de activación de la resina, provocando su alteración química. Las trayectorias, por simplicidad, se han mostrado rectas. Si el haz es suficientemente energético existirán una serie de electrones que será capaz de alcanzar la intercara del sustrato, incluso atravesarla dispersándose a su vez dentro del sustrato. Éstos pueden ver sus trayectorias desviadas de nuevo hacia el interior de la resina, a distancias mucho mayores que la principal región de interacción, activando zonas lejanas. Este fenómeno se denomina efecto de proximidad

Cada electrón continúa sufriendo desviaciones hasta que: o bien es capaz de escapar del material a través de los múltiples cambios de trayectoria, o bien, éste ha perdido suficiente energía a través de las interacciones y es captado por algún átomo cercano. En este último caso, el electrón ha reducido su energía lo suficiente para entrar en el rango de activación y genera la ionización y activación de la resina.

Si un electrón es suficientemente energético (trayectorias en rojo en Fig L.6) continuara penetrando en la muestra sin llegar a ser captado por los átomos con los que interactúe hasta sobrepasar la intercara resina-sustrato. Dentro del sustrato el electrón será igualmente capaz de dispersarse en su interior, pudiendo darse el caso en que, a través de las sucesivas interacciones con el último, el electrón resulte rebotado hacia la resina. Este rebote puede ocurrir incluso a varios cientos de nanómetros del punto inicial, alterando su solubilidad en dicha posición. Este fenómeno es lo que se denomina efecto de proximidad.

Por los fenómenos expuestos previamente vemos que, en realidad, el área de activación del haz original sufre una ampliación espacial efectiva debido a la dispersión electrónica. En conjunto, esto empeora la resolución.

Se sabe que el recorrido libre medio, la probabilidad o frecuencia de tipo de interacción (elástica o inelástica) y el grado de desviación en su trayectoria sufrido por el electrón, son fenómenos dependientes de la energía del electrón. Adicionalmente, la activación de la resina ocurre a un rango de energía electrónicas concreto (de unos pocos eV). Por todo ello, la forma del volumen de región interactuante en la resina resulta también dependiente de la energía del haz.

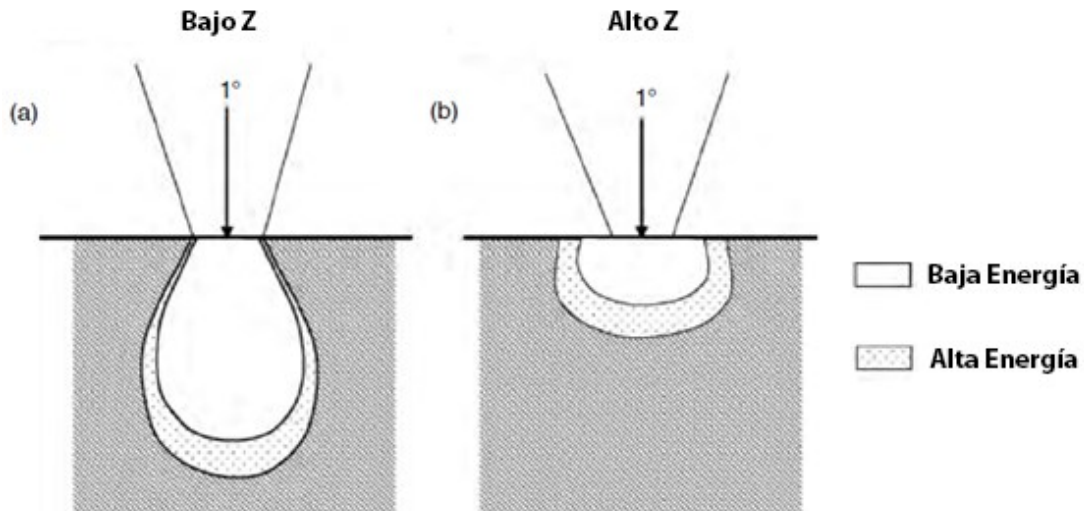


Fig L.7: Volúmenes de interacción del haz electrónico para dos casos con bajo número atómico, propio de la resina, (a) y alto (b) número atómico. Además del número atómico con el que interactúa, su volumen es también dependiente de la energía que posea el haz, favoreciéndose una penetración más profunda a mayores energías. En relación con el efecto de proximidad esto implica un aumento de su presencia, pues dichas energías permiten que los electrones alcancen el sustrato y desde ahí se retrodispersen [40].

La distancia máxima que es capaz de penetrar el electrón es suma de los distintos recorridos libres promedio de todas sus interacciones. En general, a menores energías, la distancia máxima es menor, ya que las energías electrónicas se ven rápidamente reducidas, mediante interacciones inelásticas, a niveles energéticos de activación. Esto dificulta o inhibe a su vez el efecto de proximidad. A altas energías el comportamiento es el opuesto, dando lugar a una pronunciación del volumen de activación, con un ensanchamiento del mismo. Inicialmente pequeño, este es creciente a medida que se penetra en la resina y la desviación angular crece.

Así mismo, el volumen también depende del número atómico (Z) del material que se irradia. En los casos de Z bajo se dan ángulos de dispersión menores y penetraciones mayores, invirtiéndose la situación a Z crecientes [Fig L.7 (a) frente a (b)]

L.2.5 Resina y dosis

Si recordamos, la idea general de funcionamiento de la litografía electrónica es emplear la alteración localizada de la solubilidad del material resinoso. Por lo que hemos visto hasta el momento, esta alteración depende de la ionización y alteración de los enlaces de la resina tras su interacción con nuestro haz. Puesto que normalmente cada electrón es capaz de alterar únicamente un enlace, se puede decir que la efectividad en la alteración vendrá dada o será proporcional a la cantidad de electrones que alcanzan la resina en dicha región. Este concepto se denomina dosis.

Puesto que el cambio de solubilidad no posee un carácter binario (soluble o no soluble) sino cuantitativo, su valor es de gran relevancia, ya que una cantidad incorrecta de dosis da lugar a problemas cuando, en el proceso de revelado, se desean eliminar las regiones expuestas. En general, hablando en términos de resina positiva, en donde la irradiación favorece su solubilidad, existe un rango umbral en el valor de la dosis (D_r); Así, por debajo de este valor, la resina permanece sin disolverse en los procesos de revelado, y, por encima de él, es eliminada. Así mismo, existe un segundo valor umbral en la dosis por encima del cual se produce una sobreexposición (Fig L.8): en este caso la alteración de la resina ha llegado al punto de cristalizarla, provocando el efecto contrario al deseado, ya que hace que se adhiera en el proceso de revelado.

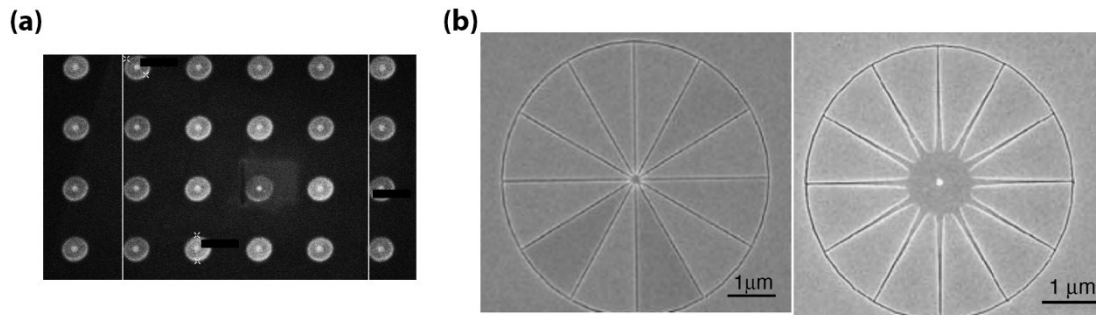


Fig L.8: (a) Redes de discos realizados con una exposición singular con alta dosis. Se puede observar el centro de cada elemento con un contraste diferente al haber sido sobreexposto, generando la cristalización de la resina, y con ello, no haberse disuelto. (b) Un fenómeno análogo muestra la diferencia entre un patrón normal y un patrón sobreexposto, llegando de nuevo a producirse la cristalización de la resina central.

Por todo esto es importante en términos de reproducibilidad y fiabilidad tener una capacidad de control de la cantidad la dosis aplicada a la resina. Manteniendo una forma o volumen interactuante invariado (algo dependiente de la energía de los electrones y el material), se puede generalizar que la dosis depende: primero, de la cantidad de electrones que alcanzan la resina en un momento dado y, segundo, de la cantidad de tiempo que el haz permanece sobre dicha posición.

Normalmente el primer parámetro no es constante a lo largo del uso del microscopio: cada vez que se instala un nuevo filamento en el microscopio es frecuente que el valor de corriente del haz presente una variación, ya que, aunque cercanas las posiciones geométricas y condiciones no son exactamente iguales. También suelen darse unas pequeñas derivas en la corriente del haz (cantidad de electrones por segundo) cada vez que se enciende de nuevo el haz para exponer un patrón, o incluso si se ha mantenido el filamento en uso durante un largo tiempo.

Debido a esta variabilidad se regula la dosis expuesta con la cantidad de tiempo que el haz permanece en una posición dada. Para este propósito, en la plataforma de la cámara principal existe una copa de Faraday que permite medir la corriente del haz promedio en cualquier momento. Así el usuario enfoca el haz sobre la misma, para que tomando este valor como referencia, el software de litografiado recalcula los tiempos que el haz debe permanecer en un punto para dar lugar al valor de dosis constante que se le introduzca al sistema.

Existe una complejidad añadida a la forma del volumen interactuante y el efecto de proximidad: si nos fijamos en la distribución de dosis cuando hacemos una exposición puntual, la región central del volumen recibe una mayor cantidad de dosis, y esta se va reduciendo cuando nos acercamos a la periferia del mismo, pudiendo ser modelizable su perfil como una gaussiana (Fig L.9-a). En una exposición general, esto se traduciría en un perfil de patrón más reducido “de facto” que toda la zona teórica de volumen irradiado, ya que existirán regiones alrededor que, si bien han sido irradiadas, su valor de dosis efectivo es menor que el valor umbral necesario.

Es posible modelizar espacialmente la dosis sobre un punto como una gaussiana centrada en el mismo. Superponiendo sobre este modelo el valor umbral de dosis sobre la resina necesario para la disolución (D_r) (en azul Fig L.9), podemos apreciar mejor el efecto de proximidad.

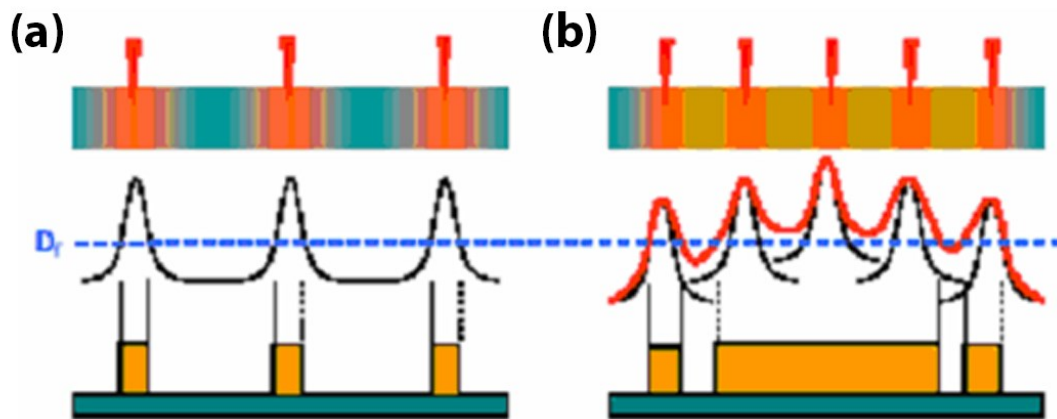


Fig L.9: (a) Si realizamos dos exposiciones puntuales separadas existirá una región que se activará, y un área intermedia que será irradiada al realizar las dos exposiciones, sin llegar a activarse. Si acercamos estas exposiciones lo suficiente, (b) en la práctica llegará un momento en que la dosis total intermedia recibida sea suficiente para pasar el valor del umbral de dosis necesario (D_r), produciendo su solubilidad [41].

En los casos de exposición de elementos aislados (a), podemos ver que la disolución se produce únicamente de la región central de los mismos, pese a existir una región toroidal que también recibe una dosis menor. (b) Las consecuencias en la resolución del efecto de proximidad son más relevantes a medida que exponemos diferentes elementos cercanos unos a los otros. En estos casos las dosis producidas por cada elemento individual se apilan, apareciendo regiones entre los patrones expuestos que se activan igualmente de forma inintencionada, dando lugar a un patrón *de facto* diferente del original.

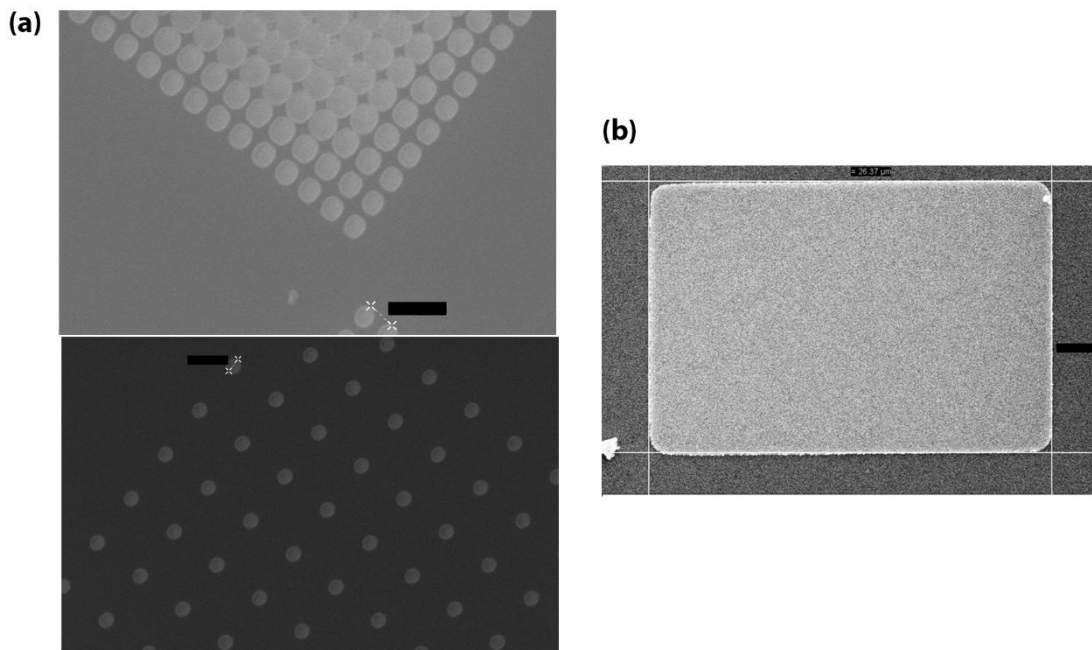


Fig L.10: (a) El efecto de proximidad se evidencia en redes al comparar dos casos. (Arriba) En una red cuadrada de elementos individuales, podemos ver que, al disponerse en distancias muy cercanas entre sí, el tamaño de estos varía. Éste es mínimo en las esquinas mientras que va aumentando a medida que se posicionan más céntricas en la red, hasta que alcanza un tamaño máximo estable. Este fenómeno se debe a la contribución acumulada del efecto de proximidad generado por los elementos circundantes. Por el contrario, cuando la distancia con respecto a los siguientes vecinos que pudieran contribuir excede la distancia promedio de su efecto de proximidad, el tamaño se mantiene estable. (b) Un fenómeno análogo al caso de las redes tiene lugar con patrones continuos. En este caso, en un rectángulo, sus esquinas se ven suavizadas al no recibir suficiente dosis.

Este fenómeno está presente en todo tipo de estructuras, generando especialmente problemas en patrones con un gran número de exposiciones puntuales cercanas (fig L.10), aumentando más de lo deseado el radio de la región que pudiera ser soluble, incluso varios cientos de nanómetros.

Así, elementos que desearíamos que estuvieran separados pero cercanos pueden unirse, o patrones unidos tienden a presentar formas ensanchadas en las regiones centrales. Generalmente, el fenómeno se corrige mediante una variación de dosis progresiva en las bordes del elemento, o asumiendo la presencia del fenómeno de antemano en los patrones a exponer, haciendo necesaria una calibración de la anchura en función de la dosis.

L.2.6 Revelado

Una vez se finaliza una exposición, se retira la muestra de la cámara y se sumerge en un líquido revelador, el cual disolverá aquellas partes que muestren mayor solubilidad. En nuestro caso, al usar resina positiva, coinciden con las regiones en las que se ha irradiado con el haz de electrones, provocando la ruptura de sus enlaces.

Una cuestión importante relativa al disolvente y la resina es el grado de solubilidad mínimo. El umbral de dosis antes mencionado (D_r). Este es dependiente del grado de irradiación que el disolvente es capaz de afectar, siendo necesario encontrar un equilibrio entre ser capaz de disolver de forma efectiva las áreas afectadas pero cuya capacidad de disolución no afecte también a aquellas áreas que han recibido dosis menores de exposición que la óptima.

En nuestro caso una mezcla de Metil-isobutil-acetona:Isopropanol (MIBK:IPA) en proporción 1:3 asegura un buen revelado de las zonas expuestas sin empeorar la calidad del patrón para un tiempo de 60s.

L.2.7 Protocolo

Al igual que en todas las técnicas mencionadas previamente, la reproducibilidad en el microscopio es de gran importancia. Por ello, la preparación de los sustratos ha de seguir también unas pautas. Así, el protocolo habitual para preparar los sustratos ha sido el siguiente:

1. Se parte del corte de los sustratos procedentes de una oblea de silicio monocristalino pulida sobre la cara (100). Posteriormente, se realiza su posterior limpieza de la siguiente manera:
2. Se realiza una inmersión en acetona en un baño con ultrasonidos durante 15 minutos, lo que ayuda a eliminar la suciedad orgánica presente en los mismos.
3. Sin secar el sustrato se sumerge en isopropanol (IPA) en un baño con ultrasonidos durante 15 minutos, lo que ayuda a eliminar los restos de suciedad que pudieran restar del proceso previo.
4. Se secan mediante un flujo de nitrógeno seco y se preservan del ambiente en un contenedor con IPA, evitando cualquier contaminación de los mismos hasta que se recubren con resina.
5. La resina usada en nuestro caso es PMM 950K A4 y para el recubrimiento de la superficie de los sustratos ésta se deposita con pipeta sobre los mismos y su distribución se realiza mediante la técnica de "*spin-coating*". Las muestras son sacadas del baño de IPA y secadas con flujo de nitrógeno inmediatamente antes del proceso. Esta técnica consiste en la rotación de la muestra a grandes velocidades lo que produce la homogenización del espesor de la resina, siendo regulable según a la velocidad de rotación. A 4800 r.p.m. durante 60 segundos se obtiene un espesor típico del orden de los 200 nanómetros.

6. Acto seguido, la resina sufre un proceso de curado en el “hot plate” a 185°C durante 85 segundos. Este proceso produce la evaporación del disolvente (en nuestro caso anisol) y pretende una mayor homogenización de la resina.

7. Las muestras preparadas se guardan en una caja oscura y se usan únicamente en los dos días posteriores, siendo descartadas a posteriori para desechar problemas relacionados con el degradado de la misma.

Con el sustrato ya listo, y con el deseo de exponer un patrón ya diseñado, continuamos el proceso de acuerdo a los siguientes pasos, evitando la exposición no intencionada de la resina en todo momento:

8. Se realizan una serie de marcas en las esquinas del sustrato con un lápiz de diamante y se sopla la superficie de nuevo con flujo de nitrógeno. Para una litografía correcta del patrón, estas marcas serán usadas como marcas de referencia para enfocar el microscopio electrónico en la superficie del sustrato.

9. Tras esto, se montan en el portamuestras del sistema, y se hace vacío en la cámara principal.

10. Simultáneamente, se preparan los patrones a exponer y su distribución espacial teórica en el sistema de referencia relativo (U,V).

11. Tras encender el haz, éste se deja funcionando varios minutos con el deseo de garantizar su estabilidad y evitar fluctuaciones por calentamiento.

12. A continuación, se comprueba la calidad del haz y, de ser necesario, se calibra a través de *Chessy* y la muestra de partículas la corrección de astigmatismo y efecto wobble. En el caso del astigmatismo, esta se lleva a cabo mediante iterativos enfoques y correcciones alternas en el eje X e Y). En el segundo caso, recordamos que tiene que ver con el incorrecto alineamiento de la apertura, por ello, a través de unos desplazadores milimétricos, se procede a posicionar adecuadamente la apertura final en plano perpendicular al haz.

13. Se mide la corriente del haz de electrones en la copa de Faraday (de unas pocas decenas de pA) . Se introduce el valor medido en el software de control de exposición, cuyos cálculos permiten mantener la dosis unidad teórica constante.

14. Se determinan los ejes del sistema de coordenadas relativo tomando de referencia las esquinas de la muestra.

15. Se enfoca el sistema a la altura de la muestra, usando para ello las marcas realizadas en las esquinas previas a su introducción en el sistema.

16. Finalmente, finalizado todo el proceso de enfoque, se bloquea el haz a través del obturador, y se disponen las condiciones de trabajo en el software de escritura. Antes de comenzar la exposición, nos aseguramos que el sistema se dispone en las condiciones de campo de trabajo y magnificación adecuadas.

A lo largo de la tesis se realizaron distintas muestras que sirven como ejemplos de las distintos fenómenos y procedimientos de actuación en la fabricación mediante la litografía electrónica.

L.2.8 Caso de Estudio: Fabricación de Redes Hexagonales

Una de las principales tareas consistió en la creación de redes de barras dipolares, con anchuras y relación de aspecto variables, que están interconectadas de forma continua, formando una red hexagonal. Este tipo de estructuras, cuando están conformadas por materiales magnéticos, siendo su estudio de interés (Capítulos 5 y 6).

Puesto que las observaciones previas de este tipo de estructuras ligan los comportamientos de cada interacción a fenómenos supra estructurales, lo deseable, por tanto, es estudiar casos lo más cercanos al que tuviera una red infinita de elementos o estructuras unidad, donde exista un número suficientemente grande para proporcionar comportamientos colectivos observables y establecer valores promedio. Adicionalmente, cuando la red es finita, en este tipo de estructuras la fenomenología puede verse truncada o alterada debido a una desviación en el comportamiento causada por bordes del conjunto. Esto se traduce, en litografía, en el estudio de redes finitas que tengan el mayor tamaño posible para cumplir ambos requisitos.

Dado que los valores mínimos dentro de los rangos de anchura son de pocos cientos de nanómetros, esto por el contrario requeriría que el campo de trabajo sea lo más pequeño posible para asegurarnos una buena resolución de la red.

Antes se ha mencionado que una combinación de estas condiciones suele ser abordada con la partición del patrón y exposición individual de los elementos, sin embargo, en este caso es necesario que la estructura sea continua y los errores introducidos por el desplazamiento automático de la plataforma, aunque menores a una micra, son suficientemente grandes para provocar la desunión o sobreexposición de tramos de la red (Fig L.11-a). Por esto, se llegó a un compromiso de usar un campo de trabajo (WF) de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ siendo el valor mínimo que redujese el efecto de los bordes en la región central.

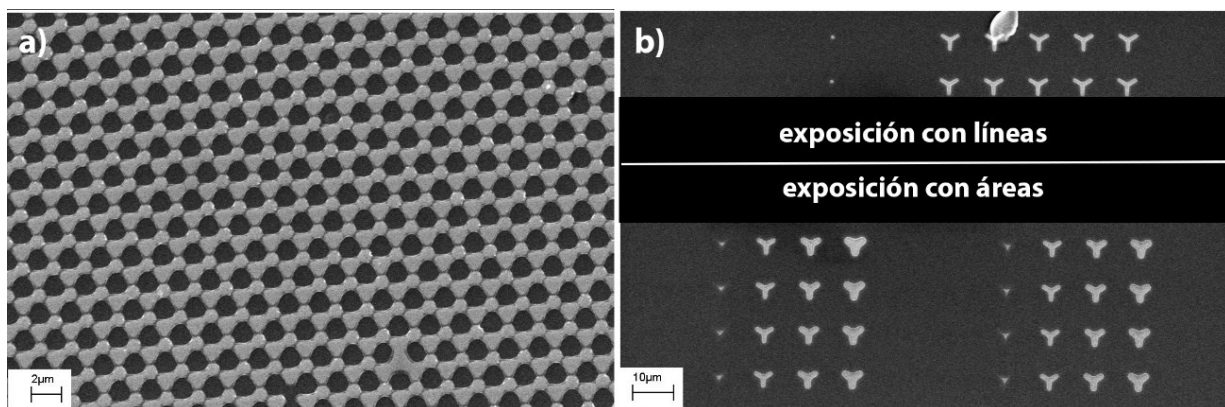


Fig L.11: (a) En esta exposición se produjo el misalineamiento del patrón debido a un defecto en el desplazamiento de la plataforma. Este fallo dio lugar a una asimetría en la exposición de los patrones y por ende el fenómeno de frustración magnética. Aunque de menor grado, ejemplifica el tipo de defectos que una exposición a trozos del array podría causar. (b) Ejemplo de un estudio de dosis comparando los resultados ofrecidos al diseñar un vértice de la red y exponer mediante tres tipos distintos de construcción: mediante líneas (arriba a la derecha) o mediante geometrías independientes o interconectadas (abajo izquierda y derecha respectivamente).

La cantidad de memoria requerida por un ordenador para el diseño de patrones continuos tan grandes y huecos es demasiado grande. Para evitarlo, se realizó la creación de un patrón de estructura unidad que se repitiese matricialmente (siendo un método de trabajo estándar). Pese a que el diseño deseado tiene una periodicidad de *honeycomb*, el software sólo permite una multiplicación matricial ortogonal, adaptándose el patrón de estructura unidad para esta condición.

A la hora de decidir la forma de un patrón unidad, la exposición puede realizarse mediante:

- A) Un conjunto de líneas individuales tocándose en los vértices de la red.
- B) Un diseño del patrón como un área a exponer de forma continua.

Para estudiar las ventajas de cada caso se realizaron las pruebas iniciales con patrones piloto de ambos casos para diferentes dosis. (Fig L.11-b)

Una exposición con líneas presenta la ventaja de una notablemente mayor rapidez en el fabricado, debido al menor tiempo de exposición y escasa memoria del ordenador. En este caso, la anchura del patrón sería controlada, a priori, en base a la dosis aplicada sobre éstas.

La rapidez del método posee la ventaja adicional de reducir el impacto de posibles defectos imprevistos sobre éstas, ya que el tiempo de realización de varias exposiciones de un mismo patrón, dentro de un mismo sustrato es razonable, aumentando la probabilidad de que al menos una de ellas resulte óptima.

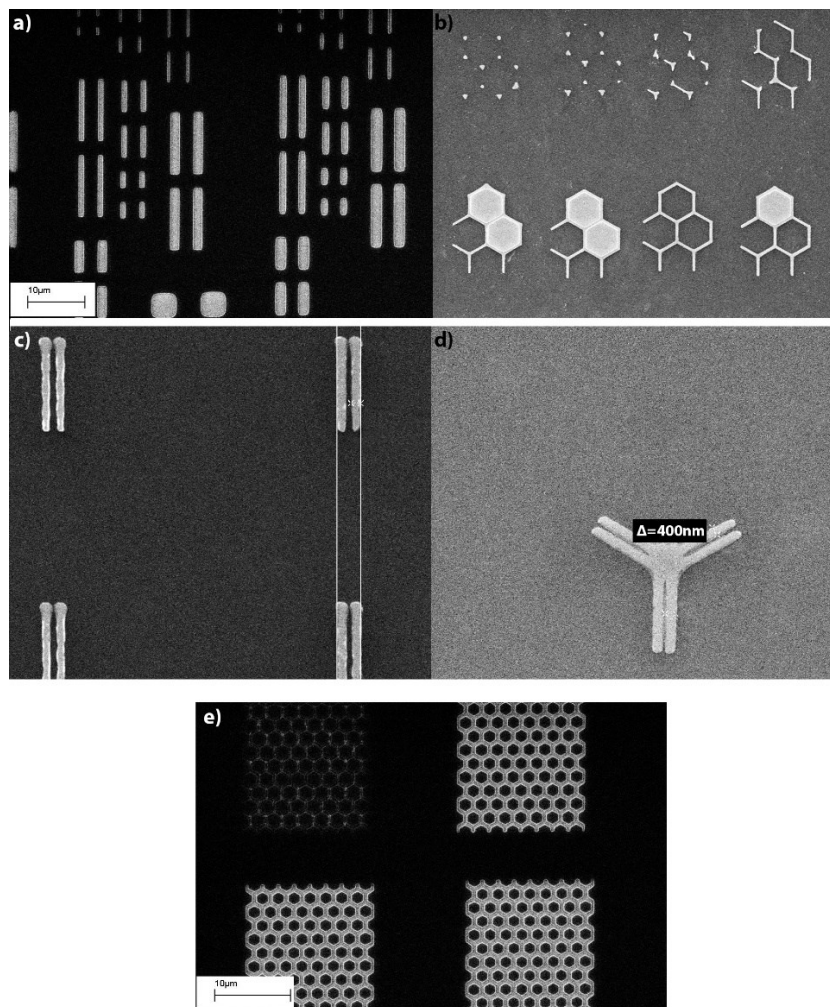


Fig L.12: (a) Estudio del cambio de anchura de una línea y rectángulos en función de la dosis y la longitud de la mismas a distintas distancias. Esto permite obtener una primera estimación de los valores de anchura alcanzables (b) Estudios de pequeños clusters de hexágonos mediante líneas para diferentes valores de dosis. Con esto, se observa el efecto de dosis del conjunto sobre cada barra y en los vértices. (c) Pruebas de dosis de exposición combinada de dos líneas paralelas a distintas dosis e interdistancias: Se ha de buscar la distancia óptima en la que ambas barras logren exponer la zona central, evitando tanto la sobreexposición como aumentar la anchura central y transformar la figura en un elipse (d) Estudio similar para una unión simple en un vértice. (e) Patrones de red (con anchuras $\Delta \leq 0.5 \mu\text{m}$) para ver el efecto conjunto final a diferentes dosis.

Sin embargo, este método tiene un doble límite superior en cuanto a la dosis que podemos aplicarle para aumentar su anchura; Por un lado, a partir de cierto valor de saturación, las regiones que recibirían más dosis con respecto al caso de una dosis menor ya se encuentran activadas. Adicionalmente, existe un valor de distancia límite que los electrones de cierta energía son capaces de alcanzar. Por otro lado, aumentar la dosis supondría arriesgarse a la sobredosis y quemado.

Para suplir esto se puede realizar la disposición en paralelo de varias líneas. Esto aumenta la anchura que somos capaces de irradiar, sin embargo, puesto que la anchura mínima de cada línea no es puntual, esto supone que el aumento de anchura que somos capaces de realizar está parcialmente cuantizado.

En principio esto podría ser una desventaja, pero, al ser la anchura máxima lograda con una línea individual en torno a 350-400nm, podríamos alcanzar anchuras cercanas a las deseadas para los tamaños superiores sin demasiada problemática. La mayor dificultad del método, sin embargo, lo representa el diseño del patrón para aquellos casos con más de una línea expuesta. Este método necesita de la variación de prácticamente todos los parámetros de altura y disposición de cada línea con cada cambio de relación de aspecto y tamaño de anchura, hace el proceso de calibración menos práctico a la hora de poder realizar cambios y adaptarse a los resultados observados.

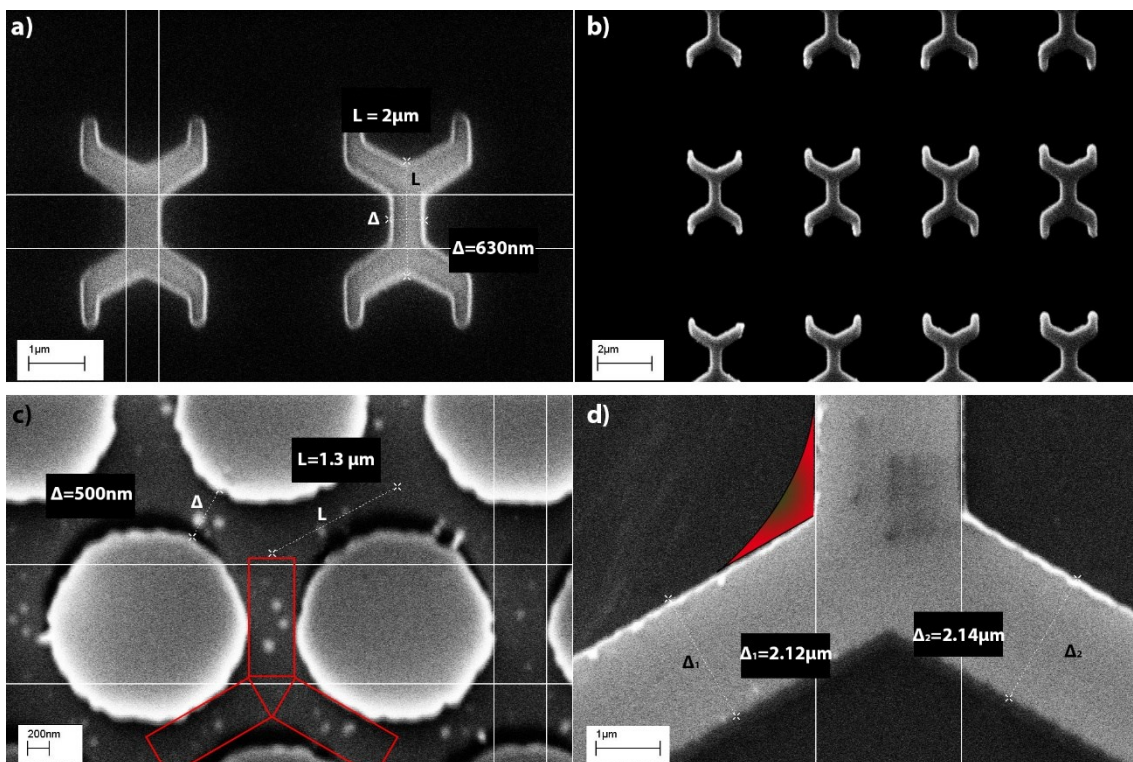


Fig L.13: (a) Estudio del cambio de dimensiones en función de la dosis, para uno de los patrones unidad geométricos que luego se expanden matricialmente (b) Caso dentro del estudio donde se exploran también las variaciones en función de la relación de aspecto. (c) y (d) Ejemplos de cómo el efecto de proximidad afecta a la curvatura de la intersección de las barras, lo que al final repercute en la calidad de la frustración simulada. En (c) se sobreponen las figuras de barras ideales rectas en la intersección, observándose cómo se ha expuesto una región curva entre las mismas debido al efecto de proximidad. En (d) se presenta otro caso donde las barras si son rectas al haberse ajustado la dosis y se representa en rojo como un hipotético efecto de dosis de proximidad podría haber afectado a la calidad de la figura de no haber sido así.

Por otro lado, optando por la exposición del patrón con áreas, ésta requiere una mayor cantidad de tiempo, y los valores de ancho menor son más difíciles de alcanzar de forma precisa sin la

presencia de fenómenos de proximidad en los huecos centrales de los hexágonos. Por el contrario, el diseño del patrón unidad consiste en un patrón básico unido, capaz de ser expandido matricialmente de forma rectangular (Fig L.13-a y b), y su modificación, al estar compuesto de rectángulos con dimensiones escalables, resulta más práctica de llevar a cabo.

En ambos casos hubo que prestar especial atención al efecto de proximidad (Fig L.13-c y d):

A efectos litográficos el efecto de proximidad del patrón producido por dos puntos cercanos uno al otro, y por ende cuya irradiación puede afectar al otro, dependerá de la dosis que cada uno tuviese originalmente. Así, si ambos poseen dosis baja, tendrán regiones intermedias menos irradiadas no activadas que al solaparse puedan dar lugar a su activación local, produciéndose un cambio en la forma del patrón resultante de cada una de forma individual. Esto ocurre en la Fig L.13-c, donde se presentan las formas individuales de cada patrón en rojo, y se evidencia una exposición adicional en las zonas de intersección de las esquinas.

Por el contrario, si ambos tuvieran una dosis suficientemente alta, sin alcanza la sobreexposición, sus regiones ya máximas estarían prácticamente totalmente activadas y, aunque estas solapasen parcialmente, el patrón equivalente sería prácticamente la suma de los individuales.

De esta forma, a la hora de diseñar el patrón hexagonal hubo que buscar un caso de dosis alto más cercano al segundo, que diera lugar a que no existiese un ensanchamiento del patrón por efecto de proximidad de las esquinas en las regiones próximas a dos “barras” diferentes del mismo vértice (caso de la Fig L.13-d).

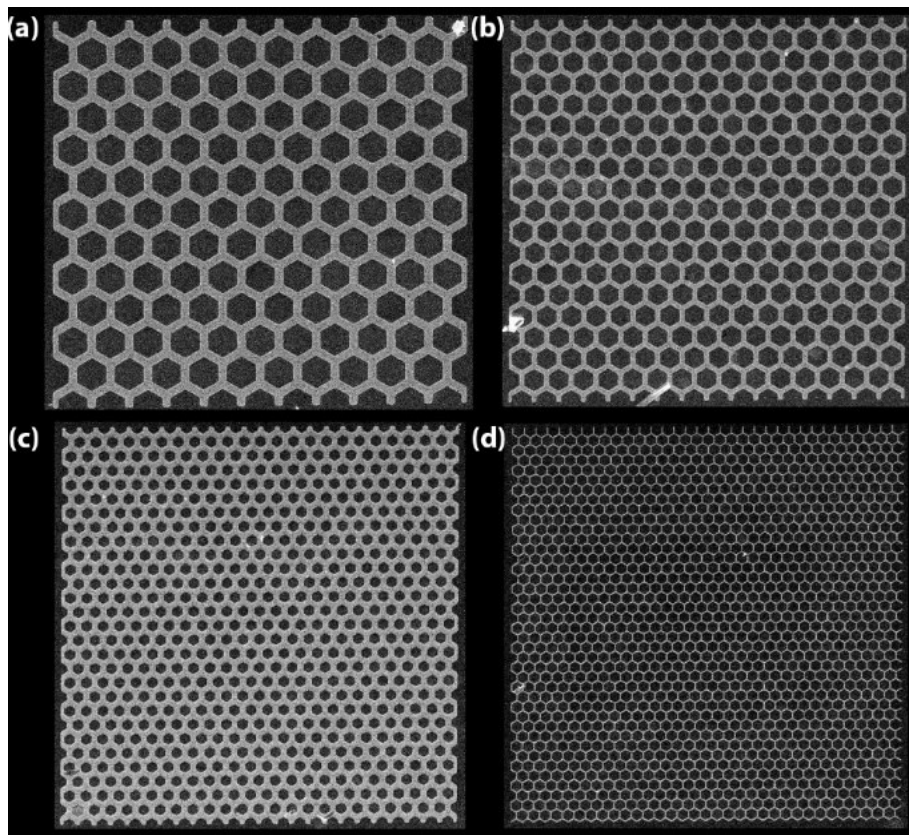


Fig L.14: (a)-(d): Imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de las redes litografiadas para diferentes anchuras y relaciones de aspecto.

Finalmente, en base a todo lo observado se optó por la utilización de un método mixto en el que los valores de anchura menores ($\Delta \leq 0.5 \mu\text{m}$) fueron realizados por exposición de líneas singulares, con anchura modificada por dosis, mientras que los valores mayores de anchura fueron realizados mediante patrones geométricos por exposición de área, obteniéndose redes para cinco anchuras distintas y en tres regiones de relación de aspecto para cada una de ellas (como se ve más abajo Fig L.14).

L.3 Copolímeros en bloque

La otra técnica usada en esta tesis encaja dentro de la rama de las técnicas *bottom-up*, y es el uso de los copolímeros en bloque. Por tanto, a continuación, describimos las características típicas de estos materiales de forma general, y particularizando en el tipo de polímero usado durante nuestros estudios, así como los resultados obtenidos con él.

L.3.1 Copolímeros en bloque: Propiedades y dinámicas

Un copolímero es una macromolécula compuesta por la unión de dos o más polímeros diferentes (de ahí la notación co-polímeros). Cada uno de estas está a su vez constituido por la repetición de una unidad química repetida, estando todas ellas unidas entre sí mediante enlaces covalentes y en serie (Fig L.16-a). La naturaleza y comportamiento químico de estos puede ser muy diversos, dependiendo principalmente de los grupos funcionales de cada unidad química repetida [33, 42-43].

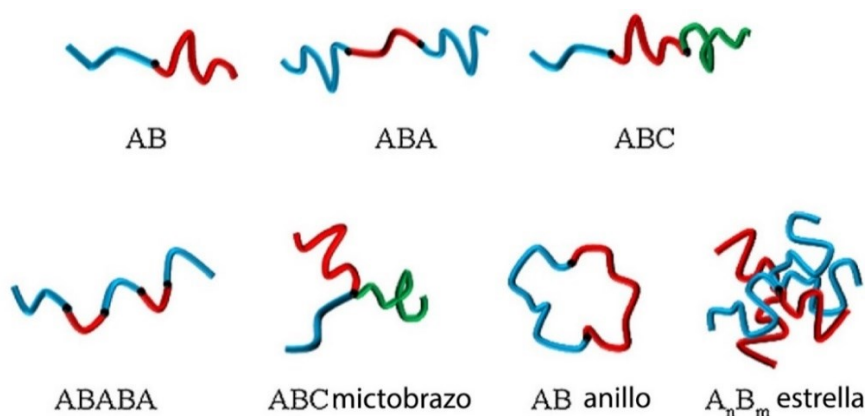


Fig L.15: Varios tipos de configuraciones geométricas posibles de copolímeros en bloque [30].

De forma general existirían muchas formas de agrupar espacialmente esta asociación de unidades; Por un lado, respecto al orden en la serie, siendo la forma de agrupación más simple su disposición de forma aleatoria en la cadena polimérica (así, para el caso dos especies a y b, una cadena heterogénea aleatoria sería por ej: aabababbaab).

Los copolímeros en bloque constituyen un caso particular dentro de los copolímeros. En ese caso, la separación de las dos especies químicas es en grupos, situándose todos las unidades de la primera especie primero, luego los dos de la segunda, y así sucesivamente, formando cada uno "bloques" de especies químicas (ej: Sea A=aaaaa...; B=bbbbbb...; C=ccccc...; A-B-C). Nótese que, a la hora de esta consideración, el número de constituyentes de cada bloque se considera independientes entre sí a la hora de esta consideración.

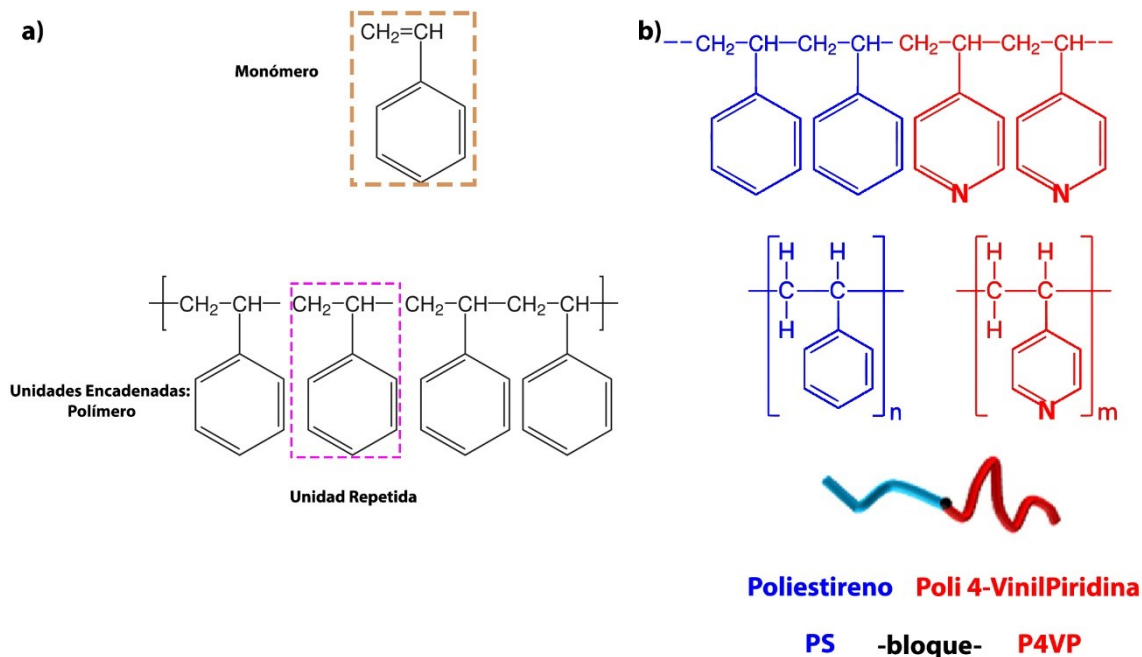


Fig L.16: (a) Diferencia, para el caso del estireno, que existe entre monómero $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]$, polímero $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ y la unidad que se repite $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]$. (b) Estructura química del copolímero con el que vamos a trabajar a lo largo de la tesis, de forma desarrollada (arriba) y condensada (en medio), el poliestireno (PS) y la poli-4-vinilpiridina (P4VP). Su estructura es similar, residiendo la diferencia en el nitrógeno existente dentro del anillo, que está situado en la posición del cuarto carbono en relación a la unión con la cadena.

Por otro lado, respecto a su configuración geométrica, existen muchos tipos de copolímeros en bloque (Fig L.15): de dos bloques A-B, de tres bloques (A-B-A, ABC) o de más bloques (ABABA). Además, varios bloques pueden tener un mismo punto en común: ABC mictobrazo o A_nB_m estrella. También puede ocurrir que dos bloques se unan por ambos extremos formando un anillo.

Este es el caso del copolímero usado en esta tesis (fig L16-b): el poliestireno-bloque-poli-4-vinilpiridina (o PS-b-P4VP). El poliestireno está constituido, mayoritariamente, por un anillo benzenico (remarcado en naranja en la imagen). Aunque en este tipo de representación simplificada no se muestran los elementos, cada esquina del anillo está constituida por un carbono, que dispone de cuatro enlaces, lo que supone que todos ellos poseen además de sus enlaces con otros carbonos vecinos, un H enlazado (siendo la fórmula de la unidad química repetida $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]$). Su diferencia con respecto a la P4VP radica en el Nitrógeno dentro del anillo /y por tanto su fórmula es $[\text{CH}_2-\text{CH}-4-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$. Los dos bloques están unidos por un enlace C-C y, mientras que el poliestireno es hidrófobo, la reactividad del N hace de la estructura la P4VP hidrófila (equivalentemente, de no polar a polar). A esta unión de una especie hidrófoba y otra hidrófila se la denomina molécula anfifílica.

Por otro lado, la elección del PS-b-P4VP fue debido a que la presencia del grupo de la piridina dota de mucha versatilidad al copolímero, pues esta especie química posee del potencial de ligarse con centros metálicos o moléculas ácidas, un fenómeno conocido como enlazado supramolecular [44 a,b], lo que ofrecía al grupo una perspectiva futura más interesante. Normalmente, para los fines litográficos la elección más habitual suele ser Poliestireno- Poli-Metil-Metacrilato (PS-PMMA), debido a la familiaridad en otras ramas litográficas con el comportamiento de estas especies, así como la facilidad de la PMMA de ser eliminada por irradiaciones convencionales o UV, siendo usado el esqueleto restante como máscara de ataque, o directamente silicizado.

El uso de los copolímeros con fines litográficos se fundamenta en el hecho de que sus especies constituyentes presentan una repulsión química debido a su carácter anfílico [19]. Esto supone que entálpicamente es favorable que cada una de las especies esté en contacto con elementos de su misma especie y alejada de los del otro.

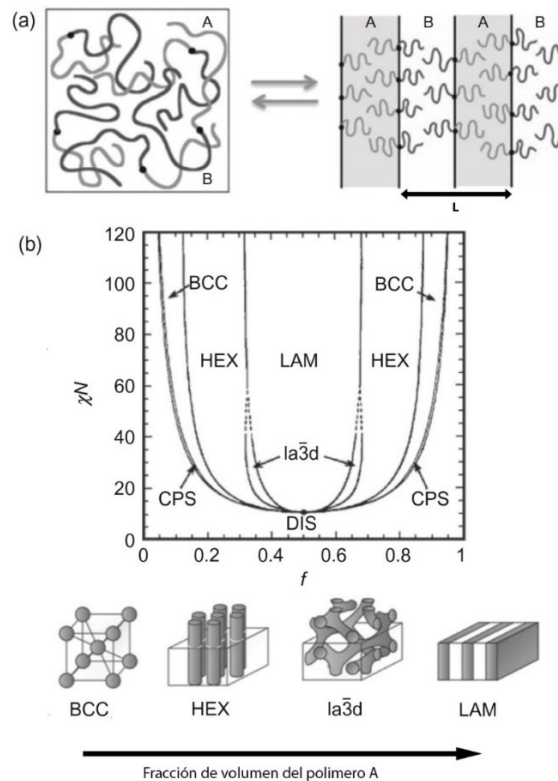


Fig L.17: (a) Esquema entre un estado ordenado y desordenado de varias cadenas del copolímero en bloque debido a la repulsión entre sus especies químicas. En este caso al ordenarse pasa a formar una nanoestructura denominada laminar (LAM) con un periodo L , tratándose de la estructura más sencilla, y correspondiente a una fracción en volumen pareja de las dos especies ($f \approx 0.5$). (b) Diagrama de fases para el caso de un copolímero en bloque de dos especies como el estudiado en esta tesis. Sus diferentes formas dependen de: el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ), la polimerización del sistema (N) y a la fracción en volumen (f) propia de una de los componentes [43].

La movilidad que poseen las cadenas poliméricas para desplazarse geoméricamente es proporcional a la temperatura, existiendo un valor crítico de la misma, denominada transición vítrea (T_g), por debajo de la cual el comportamiento de los polímeros cambia, y sus desplazamientos son prácticamente nulos [39].

De esta forma, las copolímeros en bloque que poseen suficiente movilidad intentan ajustar su configuración geométrica minimizando las intercaras de interacción entre cadenas de especies diferentes. Esto cobra especial relevancia cuando se disponen varias cadenas de polímeros en bloque cercanas, ya que su preferencia energética particular se traduce en una preferencia global. Consecuentemente, esto provoca la segregación geométrica relativa de las cadenas entre sí en dominios de formas geométricas concretas [33]. El ejemplo más sencillo de ver es el denominado "laminar", donde la distribución de las cadenas es de forma paralela, formando una "pared" clara entre dos regiones (Fig L.17-a).

La forma geométrica adoptada depende de: (i) la intensidad de miscibilidad entre las especies. Esta viene dada por el parámetro de Flory-Huggins " χ " que representa el coste energético de mezclar homogéneamente dos especies. (ii) De la cantidad de unidades que se repiten totales del conjunto A+B (o grado de polimerización) " N " y (iii) de la fracción de volumen ocupada por

cada una de las especies constituyentes. Su comportamiento puede ajustarse a un diagrama de fases o regímenes dando como resultado una miríada de opciones (más de 13 posibilidades para los casos de tres o más especies), pudiendo reducirse a cuatro regiones o estadios concretos (Fig L.16-b) para el caso de dos especies dispuestas linealmente, como es el PS-b-P4VP. En grado ascendente de simetría en volumen, cada una de las fases se denominan: esferas (las cuales en volumen ocupan posiciones de red BCC), cilindros (HEX), gyroide (Ia3d) y laminar (LAM).

El tamaño del dominio geométrico es así mismo dependiente del tamaño de la propia molécula. Concretamente de acuerdo a la proporción $aN^{2/3}\chi^{1/6}$ [33] donde “a” es la longitud promedio del isómero. Así mismo, esta distribución espacial es más marcada a medida que la repulsión es más elevada, siendo los tamaños de pared proporcionales a $a\chi^{-1/2}$. Puesto que el parámetro de repulsión χ es inversamente dependiente de la temperatura, existe un valor crítico de la misma que dictamina el tránsito entre un estado favorablemente ordenado o desordenado (de forma simplificada que se cumpla que $N\chi > 10.5$), siendo, estos últimos valores, bastante por encima de la temperatura ambiente.

Para su uso en el área de las láminas delgadas, al igual que una resina litográfica, este tipo de materiales se diluyen en un disolvente para poder ser distribuidos de forma homogénea en la lámina delgada a través del proceso de *spin-coating*. El disolvente dota de movilidad a las cadenas de polímeros para que éstas se distribuyan de forma favorable energéticamente, disminuyendo de forma efectiva tanto la Tg como el factor de repulsión existente entre las cadenas χ . Esto implica que tanto las características del disolvente, como su proceso de evaporación, selectividad del disolvente (global o particular de una de las especies) o las condiciones de distribución, juegan un papel importante en la conformación de la geometría obtenida finalmente. Dado que el disolvente se evapora rápidamente, es normal que no se alcance el equilibrio térmico (descrito por el diagrama de fases en Fig L.17-b) y, por tanto, se obtengan estructuras metaestables controladas cinéticamente [38, 45-46].

L.3.2 Caso de estudio: PS-P4VP

L.3.2.1 Propiedades del polímero.

A lo largo de esta tesis, se usó siempre el mismo tipo de copolímero, en cuanto a especies químicas se refiere. Éste fue adquirido en dos fases, siendo el segundo lote lo más cercano posible a la composición estructural de cada una de las dos especies químicas del primero.

Concretamente los polímeros fueron, en orden de adquisición, PS 41.5kg- P4VP 17.5kg y Ps 47 – P4VP 15 kg. En este caso las cifras representan los pesos moleculares, o cantidad de material, de cada especie por unidad de polímero.

De acuerdo a los pesos molares de cada una de las especies usadas (104g/mol para el PS, y 105g/mol para la P4VP), esto se traduce en una cantidad de monómeros respectivamente de ~400-150 y 450-145. Tomando valores promedio de interacción de Flory-Huggins a temperatura ambiente ($\sim\chi_{PS-P4VP}:0.3$), estas cantidades implican que nos encontramos en un régimen de segregación fuerte del copolímero ($N\chi > 10.5$) y, por tanto, es adecuado usar el modelo de segregación previamente descrito.

Si, por otro lado, tenemos en cuenta los valores de densidad de cada una de las especies: 1.06 g/cm³ del poliestireno y 1.15g/cm³ de la poli-4-vinilpiridina, esto da lugar una proporción en volumen del PS de ~ 0.68 y 0.74. Por ello, de acuerdo al diagrama de fases de estructuras (Fig L.16), los copolímeros se encuentran en la región de cilindros embebidos en una matriz, cerca de la frontera de la fase laminar. Esto dota de una flexibilidad de trabajo sobre el polímero, ya

que, posteriormente, pueden ser modificados por medios externos para alternar sus estructuras. Además, de acuerdo al modelo de la teoría el valor promedio del dominio es de ~ 20nm.

Por otro lado, a efectos del proceso de recocido, los valores de las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los polímeros son T_{g-PS} : 100°C y T_{g-P4VP} : 140°C, son alcanzables en el laboratorio en el propio horno o *hot plate*, con amplio margen de operación respecto a sus temperaturas de destrucción, de 212°C y 260°C respectivamente. Cabe señalar, sin embargo, que en el caso de mezclas de polímeros como en el caso de un copolímero, los valores del conjunto se encuentran en un valor intermedio entre ambos, dependiente de la proporción de cada uno.

Para la extensión del polímero en superficie se usa la técnica de *spin-coating*, siendo necesaria la realización de una disolución del polímero en un disolvente. Para la mayoría de los casos estudiados el disolvente usado fue el tolueno, que es un disolvente relativamente neutro, aunque ligeramente preferencial por el PS. Debido a esto, al disolverse las cadenas poliméricas en el disolvente, éstas tienen a formar micelas con el exterior de PS y el núcleo de P4VP.

Para la preparación de las disoluciones un extracto del copolímero sólido es inmerso en la cantidad adecuada del disolvente necesaria para obtener la proporción de la disolución en peso adecuada (wt%), en nuestro caso con valores siempre inferiores al 1%wt. Esto es calculado en función del peso de la muestra de polímero extraída, ya que extracción cuantizada resulta más difícil. Para una adecuada disolución la disolución se deja en un agitador magnético y deja agitando la disolución durante 12-24h a una temperatura de 70°C. Adicionalmente las disoluciones son filtradas con filtros Milipore microporosos (0.45µm) y son preparadas con pocos días de antelación al depósito

L.3.2.2 Estructura Iniciales.

Una de las cuestiones más relevantes para el tema de los polímeros en lámina delgada son las energías de superficie de las especies que los componen, tanto con el sustrato de silicio como con el aire. Éstas son relevantes hasta el punto de poder llegar a condicionar la morfología manifestada en el estado de menor energía.

Debido a las proporciones en volumen de los copolímeros, la morfología manifestada es la denominada HEX, esta estructura está formada por cilindros de la especie en menor proporción, en nuestro caso el P4VP, embebidos en una matriz del polímero con mayor proporción, en nuestro caso PS. Una preferencia de adhesión superficial del poliestireno sobre el sustrato, es decir, una energía de superficie menor, favorecería el posicionamiento de los cilindros de P4VP paralelos a la superficie del sustrato.

Aunque esto pudiera resultar de interés según el estudio, para nuestra primera aproximación buscamos la configuración de los cilindros de P4VP normales a la superficie, de manera que se desearía buscar una mayor afinidad del PS4VP por la superficie del silicio, tratando de establecer un protocolo de trabajo para ello.

Para que esto sea así lo adecuado es fomentar una superficie polar, idealmente cubriendo la superficie del Si con enlaces -OH, que tienen la tendencia a formar puentes de hidrógeno con el Nitrógeno presente en la P4VP, preferenciando su adhesión [47].

Una de las rutas convencionales para obtener este proceso ha consistido en la inmersión de los sustratos de silicio en una disolución de piranha (una mezcla de agua oxigenada concentrada

(30%), H_2O_2 , y ácido sulfúrico concentrado (97%), H_2SO_4 en proporción 1/3 en volumen) y someterla a ultrasonidos durante 30 min. La piraña genera grupos silanol, Si-OH, presentes en la superficie del Si.

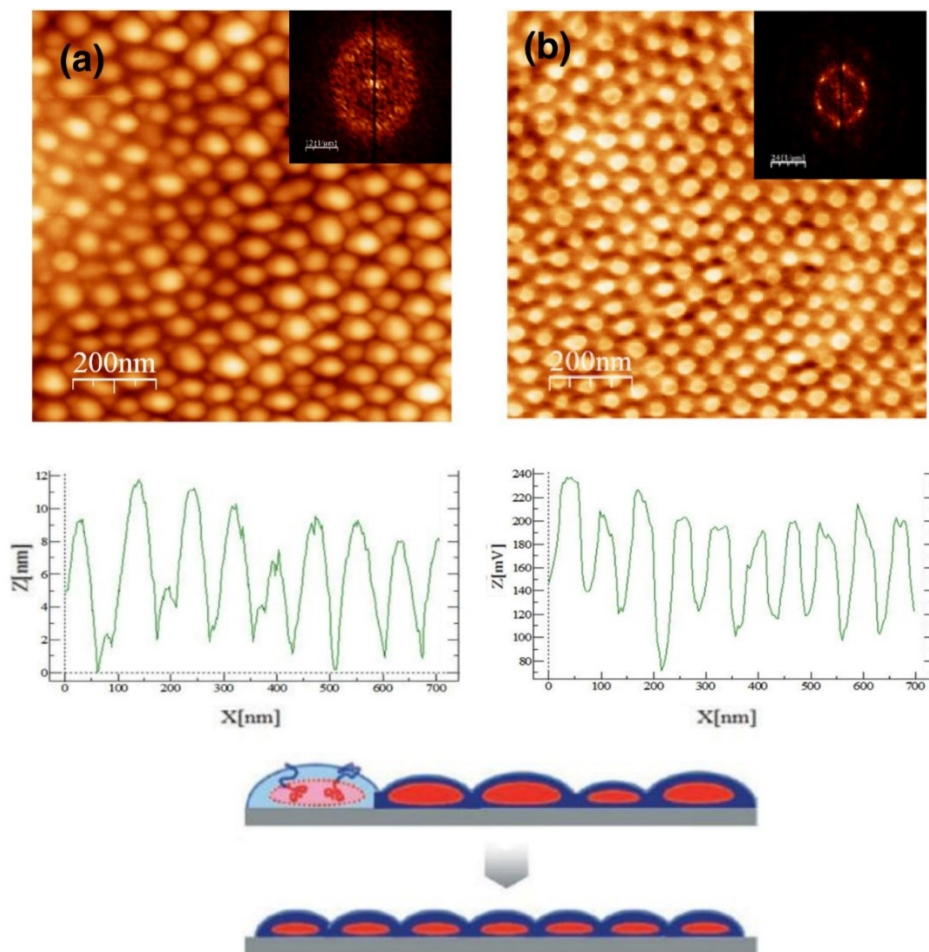


Fig L.18: (a) Imagen de AFM y su perfil topográfico resultante de la distribución mediante spin-coating de la disolución inicial de 0.5% wt en Tolueno/THF. La estructura resultante es una distribución isotrópica en el plano de estructuras micelares, con orden a primeros vecinos, con interdistancias de $\sim 65\text{nm}$ y radios de $\sim 27\text{nm}$ (b) Reordenación del sistema tras la exposición del sistema a vapor de un disolvente del conjunto, concretamente tetrahidrofurano o THF. Este otorga movilidad al conjunto y permite un ordenamiento mayor del sistema y su homogeneización. Así, se forman áreas de micelas ordenadas en red hexagonal, no únicamente a primeros vecinos, lo que se ve en la FFT como una red hexagonal de puntos de intensidad. Abajo: Esquema de perfil del proceso con el PS representado en azul y la P4VP en rojo.

Los resultados se pueden resumir en la imagen de AFM que se obtuvo de la muestra tras seguir estos protocolos para los sustratos y las disoluciones (Fig L.18-a). Las muestras presentan una estructura micelar con distancias intermicelares de $\sim 65\text{nm}$ y radios de 27nm . Estos son medidos respectivamente a través de las imágenes de transformada de Fourier de la imagen (FFT) y usando el sistema de *flooding* del AFM para determinar el diámetro central. Dichos valores encajan con el orden de magnitud esperado por la teoría de la segregación fuerte [33], calculado anteriormente, de 20nm . El espesor, medido por elipsometría, posee un valor de $\sim 26\text{nm}$.

Se observa, así mismo, la existencia de orden lateral local (a primeros vecinos), poco anisótropo en la orientación de las micelas, sin un orden global de la estructura. La estructura micelar manifestada es la que posee el copolímero en el disolvente, y no la esperada por la proporcionalidad en volumen de las especies. Estas dos cuestiones nos dan idea de que el sistema se ha quedado fijado tras la evaporación del disolvente, sin haber alcanzado la ordenación de mínima energía, en parte debido a la no coalescencia de las micelas en su depósito. Es necesario, por tanto, el empleo de métodos de recocido para poder registrarlos.

Por lo mencionado anteriormente respecto a la movilidad del polímero, un método común para el recocido de éstos es el calentamiento de la muestra por encima de valores de las T_g de las especies implicadas [38], ya que la sobrepasar la transición vítrea los polímeros comienzan a adquirir cierta movilidad. Otro método igualmente usado, consiste en la exposición de los polímeros a un vapor de disolvente, lo que produce la disolución parcial de los mismos, generando una variación efectiva del parámetro de repulsión y la movilidad general.

En nuestro caso, se optó por este segundo método: para su realización se depositaron las muestras sobre un cilindro de teflón dentro de una cámara sellada que contiene algo del disolvente usado en el fondo, y que se va evaporando a un ritmo dependiente de la temperatura. Para el proceso el disolvente usado es el tetrahidrofurano (THF), un buen disolvente general, ligeramente selectivo por el PS, que dota de movilidad al conjunto, y cuyo punto de ebullición es de 66°C . Las muestras se dejaron 3h a 23°C , y posteriormente se dejaron secar al aire durante otras 3h, guardándose en vacío estático durante 12h.

Si observamos la imagen obtenida tras la exposición al vapor del disolvente (fig L.18-b) vemos que el ordenamiento lateral alcanzado es notoriamente mejor, observándose la extensión del mismo con idéntica orientación a lo largo de la totalidad de extensión de la imagen ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Si hacemos la FFT se ve claramente una anisotropía marcada en la orientación de la disposición de las micelas, en una forma de red hexagonal, repitiendo valores de distancias y anchos promedio análogos a los antes medidos. En algunos casos las distancias intermicelares tras el proceso de *spin-coating* son algo mayores y el recocido además de fomentar el orden iguala sus valores a los promedios.

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos de recocido son dependientes: del tipo de disolvente, la presión de vapor o los tiempos de recocido, entre otros. Como ejemplo de ello, las muestras fueron igualmente expuestas a otros disolventes como cloroformo. Pese a su menor tiempo de exposición, el cambio de disolvente fomenta la movilidad del sistema lo suficiente para alcanzar una estructura de cilindros paralelos a la superficie (Fig L.19-d)

Sin embargo, una de las rutas más directas para la obtención de los cilindros huecos consiste en la exposición del copolímero a un disolvente con una alta preferencia por la especie química en el interior del cilindro [49]. Esta exposición provoca la disolución parcial del mismo, generando que este se expanda y las cadenas de P4VP busquen disponerse lo más extenso posible. Éstas se extenderán en dirección a la superficie externa, donde está el disolvente, y por ello resulta energéticamente más favorable. Por otro lado, el polímero no disuelto actúa como anclaje de la posición del conjunto, manteniendo las paredes externas del cilindro en su lugar de partida. La P4VP al absorber el disolvente se hincha saliendo de la micela original, expandiéndose por encima de la superficie del PS, generando así un poro en mitad del lugar que antes estaba la micela. Al sacar la muestra del disolvente y dejarla secar, la P4VP no vuelve a ocupar su lugar originario sino que mantiene esta nueva estructura nanoporosa.

En nuestro caso el disolvente usado fue el etanol, un disolvente polar con alta afinidad por el P4VP. Tras sumergir las muestras en etanol durante 20 minutos se dejaron secar al aire durante 3h y en vacío estático durante 12h. El resultado (Fig L.19) es la transformación de la estructura previa en una lámina porosa que guarda las mismas dimensiones de orden lateral que para las muestras previas (gracias al anclaje ejercido por el PS), con radios de poro en el rango de 10-20nm.

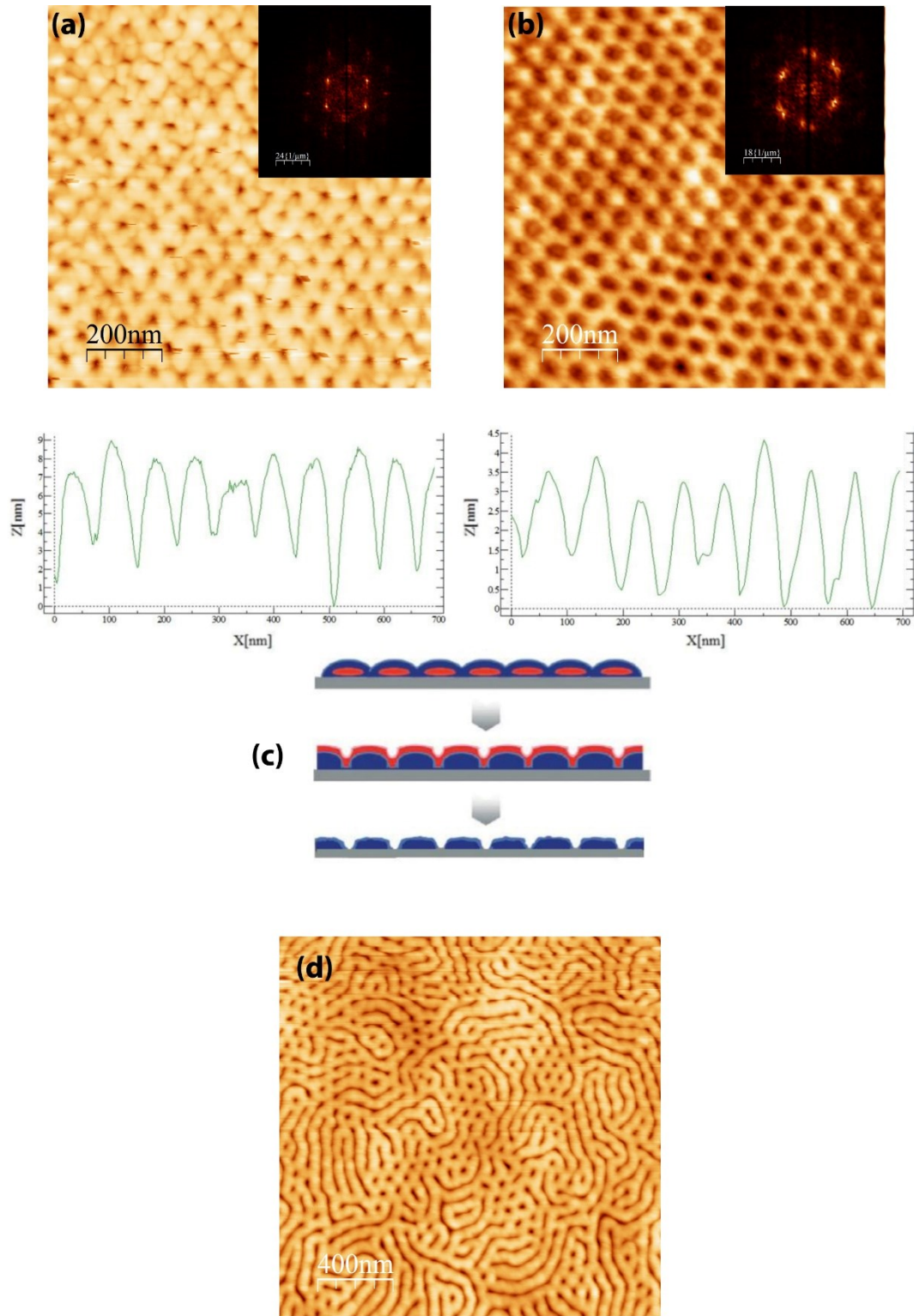


Fig L.19: (a) Imagen de AFM y perfil topográfico resultante de la construcción del sistema ordenado al ser inmersa la muestra en un disolvente selectivo para el P4VP, concretamente etanol. Esto provoca la expansión del elemento interior de la micela y con ello la ruptura de la misma, generando huecos donde antes se encontraba el centro micelar. Así, una estructura de cilindros sustituye como un negativo de la estructura previa (b) Expansión de la estructura del poro obtenida por el proceso de la reconstrucción debido a la exposición de la estructura a un ataque mediante plasma de oxígeno. (c) Esquema de perfil del proceso realizado (d) Recocido de la muestra en cloroformo durante 90min.

Llegados a este punto se abrieron varias vías de investigación sobre las que desarrollar nuestro trabajo:

L.3.2.3. Tratamiento de Superficie.

El uso de la metodología clásica de la bibliografía acerca del tratamiento de la superficie con piraña para la formación de los silano resultaba adecuado en la consecución de los resultados buscados (Fig L.20-a). Sin embargo, este método, aunque eficaz, presentaba un riesgo a la hora de trabajar de forma cotidiana con él, debido a la reactividad y peligrosidad del método, por ello se buscaron maneras alternativas a esta manera de trabajar. Una de las primeras fue el uso del RIE para la formación de un plasma de oxígeno que genere la oxidación de la superficie.

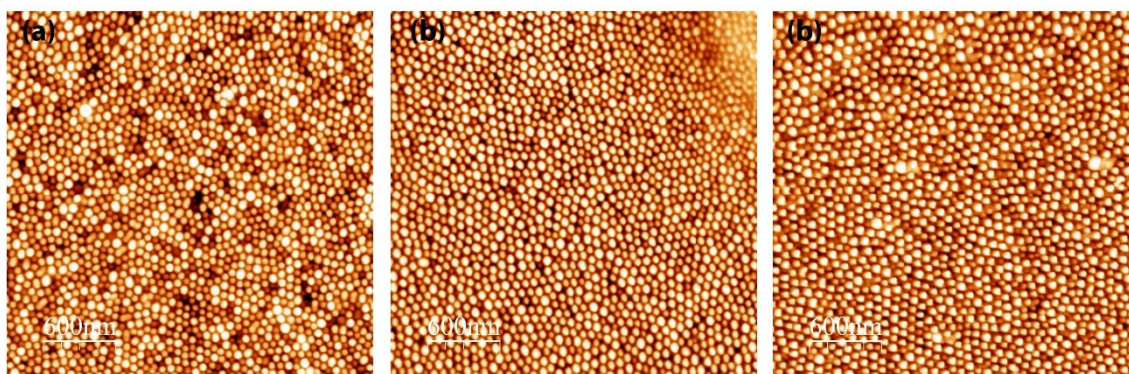


Fig L.20: Estructuras similares resultantes de la distribución por *spin-coating* de disoluciones análogas obtenidas de acuerdo a los distintos tratamientos de superficie seguidos en el estudio: (a) tratamiento clásico en la bibliografía mediante baño con piraña (b) Uso del ataque de superficie con oxígeno como medio alternativo oxidativo (c) Tratamiento no oxidativo con inmersión en baños sucesivos de acetona y agua miliQ.

Por un lado, este método permitía la oxidación simultánea de varios sustratos reduciendo el tiempo necesario para la preparación, mientras que, por otro lado, constituía una vía más segura de operar. Tras la primera prueba inicial se comprobó que el método resultase fiable (Fig L.20-b), obteniéndose estructuras análogas, en morfología y dimensiones, a las obtenidas mediante el método de la piraña. Se trabajó en adelante con los parámetros usados para el IBE en estas pruebas: $P_{inicial}: 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mBar}$; $Pot: 50W$; $t: 60s$ y $Flujo(O_2): 15 \text{ ccm}$.

Aunque el método constituía una forma segura de operar, aun requería el manejo de vacío y plasma, por lo que se buscaron maneras más sencillas de operar, y se comprobó que el tratamiento de la muestra con métodos no oxidativos era suficiente para lograr resultados análogos (Fig L.20-c). Así, las muestras que se sometieron a baños consecutivos de acetona y agua miliQ (agua especialmente destilada), destinados a eliminar la suciedad orgánica en superficie, resultando ser suficiente para que se manifestaran las estructuras observadas con los métodos previos, debido probablemente al óxido nativo de las propias placas de Si, por lo que optó por trabajar de esta manera en adelante.

Este comportamiento se comprobó así mismo en otros sustratos de vidrio y en membranas de nitruro de silicio Si_3N_4 , de nuevo indicando que una pequeña oxidación nativa es más que suficiente para la formación de las micelas.

L.3.2.4 Control de las dimensiones del sistema.

Una de las cuestiones de mayor relevancia para el uso de los polímeros consiste en la capacidad de manipulación de las propiedades morfológicas del sistema. Por ello, a continuación, se abordó la investigación sobre los cambios en la morfología del sistema que éramos capaces de controlar.

Puesto que ya se había abordado la transformación morfológica de micelas en cilindros a través del etanol, la primera de las cuestiones recaía en la capacidad de controlar no tanto la estructura si no sus dimensiones.

El primer estudio realizado para investigar estos parámetros fue un seguimiento del proceso de *spin-coating* de la disolución variando la velocidad y aceleración de la deposición (manteniendo siempre una relación de 2:1), para varias concentraciones en masa de la disolución.

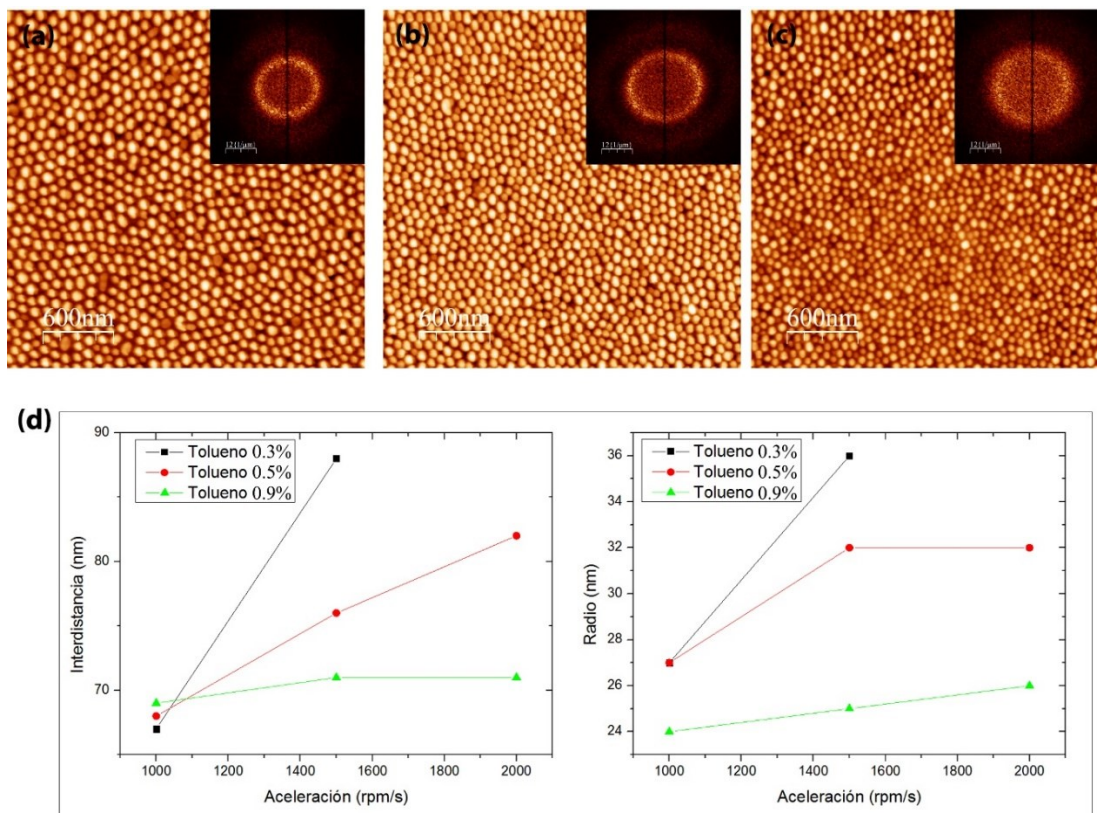


Fig L.21: Imágenes de AFM para las condiciones de aceleración de 1500rpm/s, en los casos de (a) 0.3%wt, (b) 0.5%wt y (c) 0.7%wt. (d) Evolución de los valores de interdistancias y radios registrados en función del cambio en el par de la velocidad: aceleración (en este caso siempre en una relación constante de 2:1), para los distintos valores de concentración de la disolución.

Los valores registrados (fig L.21) muestran un comportamiento prácticamente idéntico para las concentraciones de 0.3 y 0.5 %wt en cuanto a las distancias intermicelares, mostrándose un pequeño incremento de hasta 12nm en los valores de la distancia intermicelar a medida que se aumenta la velocidad/aceleración, mientras que, para la muestra más concentrada de 0.9 wt%, los valores son constantes.

En cuanto al radio registrado, muestra un valor menor a los ~ 26nm para los valores de velocidad y aceleración más bajos, y para la concentración más alta, siendo en estos casos las alturas máximas ~ 8nm. Sin embargo, esto no encaja con los valores observados por elipsometría. Por el contrario, los valores registrados para los valores de velocidad y aceleraciones mayores de las muestras menos concentradas, presentan radios mayores, y alturas totales de la micela con valores ~ 28nm, los cuales son bastante más próximos a los esperados.

Estas dos informaciones nos dan idea de que para los valores de interdistancia más cercanos no somos capaces de ver la profundidad total de la lámina, produciéndose una contracción lateral de la estructura a una forma más proloide, aunque sin variar considerablemente en sus dimensiones.

Así mismo, el hecho de que un aumento de concentración en disolución no implique un aumento del tamaño de la partícula da idea de que las micelas se constituyen en torno a un tamaño crítico promedio, de manera que una variación en concentración afecta principalmente a la cantidad de las mismas que se forman en disolución, y no a sus tamaños.

Con la intención de tener un mayor control sobre el tamaño de la micela se procedió al uso de una técnica conocida como *supramolecular assembly*, o enlazado supramolecular [50]. Esta técnica se basa en la introducción de una molécula huésped, relativamente pequeña con respecto al copolímero original, dentro de la estructura del mismo. Estas moléculas se mantienen unidas a las especies poliméricas mediante una serie de enlaces no covalentes. La estabilidad de estos enlaces depende de la reactividad de las moléculas implicadas, o de los tamaños de la propia molécula huésped.

Este tipo de interacciones eran originalmente conocidos dentro de la mezcla de polímeros entre sí [52-53], actuando como estabilizadores de ciertas mezclas, produciéndose varias de estas interacciones entre dos moléculas. Posteriormente, se comenzó a trabajar con la idea de usar este tipo de interacciones en proporciones de uno a uno de molécula huésped-monómero, siendo el P4VP una de las principales especies empleadas a tal efecto [51,54-56]. La naturaleza de estas interacciones es diversa habiéndose usados el enlace de hidrógeno, el enlace de halógeno, interacciones de origen iónico o complejo de transferencias de carga, entre otras [50-58].

Dependiendo de sus dimensiones, éstos pueden afectar a su morfología y propiedades: por un lado, pueden dotar de una mayor movilidad al conjunto, permitiendo ordenamientos de la red más rápidos. Por otro lado, la selección de la molécula puede aportar nuevas propiedades al conjunto de la estructura del copolímero. En general poseen una mayor facilidad para poder ser extraídas o remplazadas del conjunto del copolímero, dando lugar a estructuras porosas, pero además permitiendo eliminar las propiedades añadidas a voluntad, o dependiente del entorno. Finalmente, pueden generarse una segunda segregación de fase dentro de la especie con la que se enlazan, y con ello un segundo grado adicional independiente de nanoestructuración. Todas estas propiedades convierten al método en una manera más versátil de operar con los copolímeros, frente a la sintetización de nuevas especies, cada vez que se desea un cambio en su funcionalidad.

En nuestro caso, la molécula introducida fue el ácido acético (CH_3COOH) [59]. La elección de esta molécula se justifica debido a la capacidad de la misma para formar enlaces de Hidrogeno con el Nitrógeno existente en la P4VP, que constituye el elemento del núcleo micelar, adicionalmente esta molécula es capaz de formar consecutivos enlaces de H de las moléculas entre sí, permitiendo por tanto encadenarse entre sí varias moléculas del mismo. La introducción del ácido se realiza en la preparación de la disolución misma, introduciendo la cantidad necesaria para alcanzar la proporción molar ácido acético: P4VP buscada, debido a que éste es soluble en tolueno la disolución se realiza únicamente con este disolvente.

Si miramos los tamaños micelas obtenidos a medida que se va introduciendo el ácido acético para un valor constante de velocidad y aceleración, concretamente 2000 rpm y 1000rpm/s, se observa un incremento efectivo del radio y de la distancia intermicelar (Fig L.22). Cabe esperar que esto sea debido al aumento del material aportado por el ácido en el centro de la micela. Este efecto se observa hasta un valor de relación molar de 10:1 del ácido con respecto a la P4VP, a partir del cual se obtiene un valor de saturación de los valores, sin cambios para incrementos de adición del ácido.

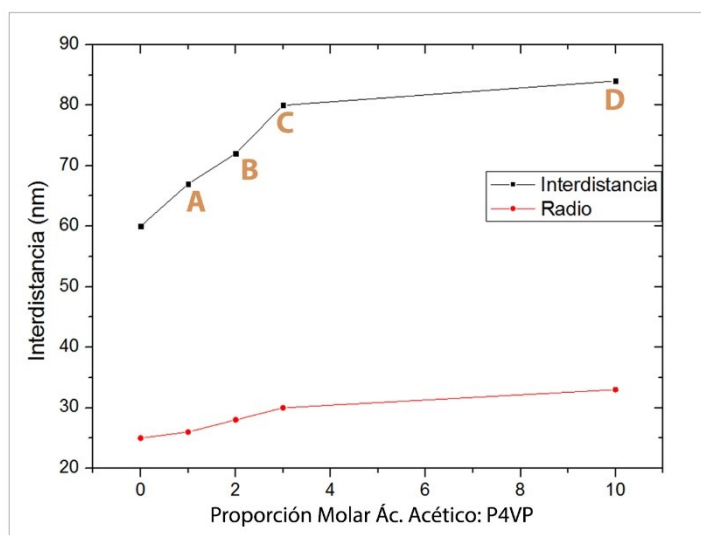
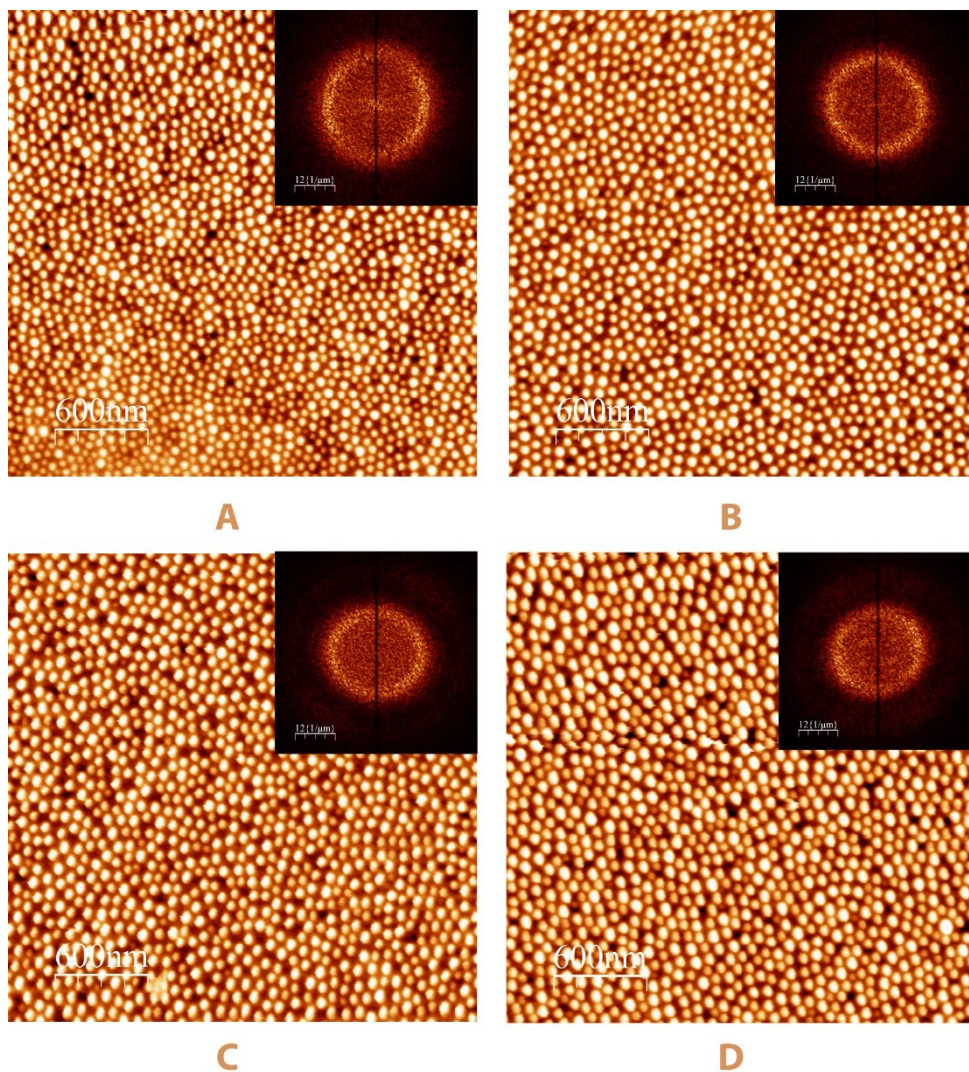


Fig L.22: Evolución de las distancias intermicelares y el radio medido para las distribuciones micelares resultantes de la adición del ácido acético a la preparación de la disolución: se observa una dependencia directa entre las mismas, con un incremento proporcional a la cantidad de ácido añadida, alcanzándose un valor de saturación entorno a la adición en proporción molar de ácido:piridina de 10:1, sin observarse cambios para mayores proporciones de acético.

Una vez logrado este control sobre el tamaño existió un renovado interés por la variación de las dimensiones del sistema, y cómo podía afectarlas el cambio de la molécula huésped, así como la estabilidad de esta unión a lo largo del espectro de velocidades y aceleraciones. Por ello, se realizó un estudio análogo al realizado anteriormente, aunque variando de forma independiente la velocidad y la aceleración de la deposición.

Para realizar el estudio se realizaron varias deposiciones para un rango de velocidades desde las 2000rpm hasta las 10.000rpm, con aceleraciones con valores de 500 rpm/s hasta un valor máximo idéntico al de la velocidad. Esto último implica que se logra alcanzar la velocidad máxima en el primer segundo del centrifugado. Así mismo, se promedian los valores obtenidos para cada velocidad y para cada aceleración en función de la proporción de ácido y de concentración de la disolución.

En primer lugar, los datos observados muestran la existencia de un régimen por encima de los 3000rpm/s donde se produce un *dewetting* (Fig L.23-c) en la muestra; Es decir, existen regiones de superficie ausentes de material. Por esta razón, los promedios en velocidad únicamente se realizaron hasta las 3000rpm/s. La tendencia en velocidad observada (Fig L.23-a) arroja una invariancia práctica de las dimensiones del sistema con respecto a la misma, con un valor promedio de 110nm de distancia intermicelar constante a lo largo del espectro.

En el caso del promedio del tamaño en función de la aceleración (Fig L.23-b) se observa una tendencia constante de incremento en los valores de distancias intermicelares, constituyendo por tanto el verdadero parámetro relevante en la preparación. Este aumento es inversamente proporcional a la concentración de la disolución a lo largo de todo el rango de aceleraciones, desde los valores iniciales de partida de 70nm y 85nm a 500rpm/s hasta sus valores máximos de 90nm y 120nm a 3000rpm/s. Además, para cada concentración, el aumento de las distancias es directamente proporcional a la cantidad de ácido acético introducida

Por otro lado, el radio observado, al igual que en el caso sin molécula huésped, el radio observado se mantiene sin grandes variaciones a lo largo de las aceleraciones observadas. Al igual que en el caso de las distancias intermicelares, se produce un aumento proporcional a la adición de ácido acético (como ya se comprobó inicialmente) pero inversamente proporcional a la concentración de la disolución.

De acuerdo a la teoría de la técnica, el espesor de la lámina depositada viene regulado principalmente por la velocidad, siendo la aceleración un factor que afectaría al tiempo en que el grosor de la lámina tarda en disminuir desde su valor inicial, dado por las tensiones superficiales de la gota de la disolución, al valor final objetivo. Cabe pensar, en función de lo observado, que la formación de la estructura, debido probablemente a una ausencia de coalescencia de las micelas de la disolución de la muestra tenga lugar por tanto en estos primeros segundos de la aceleración [48,60].

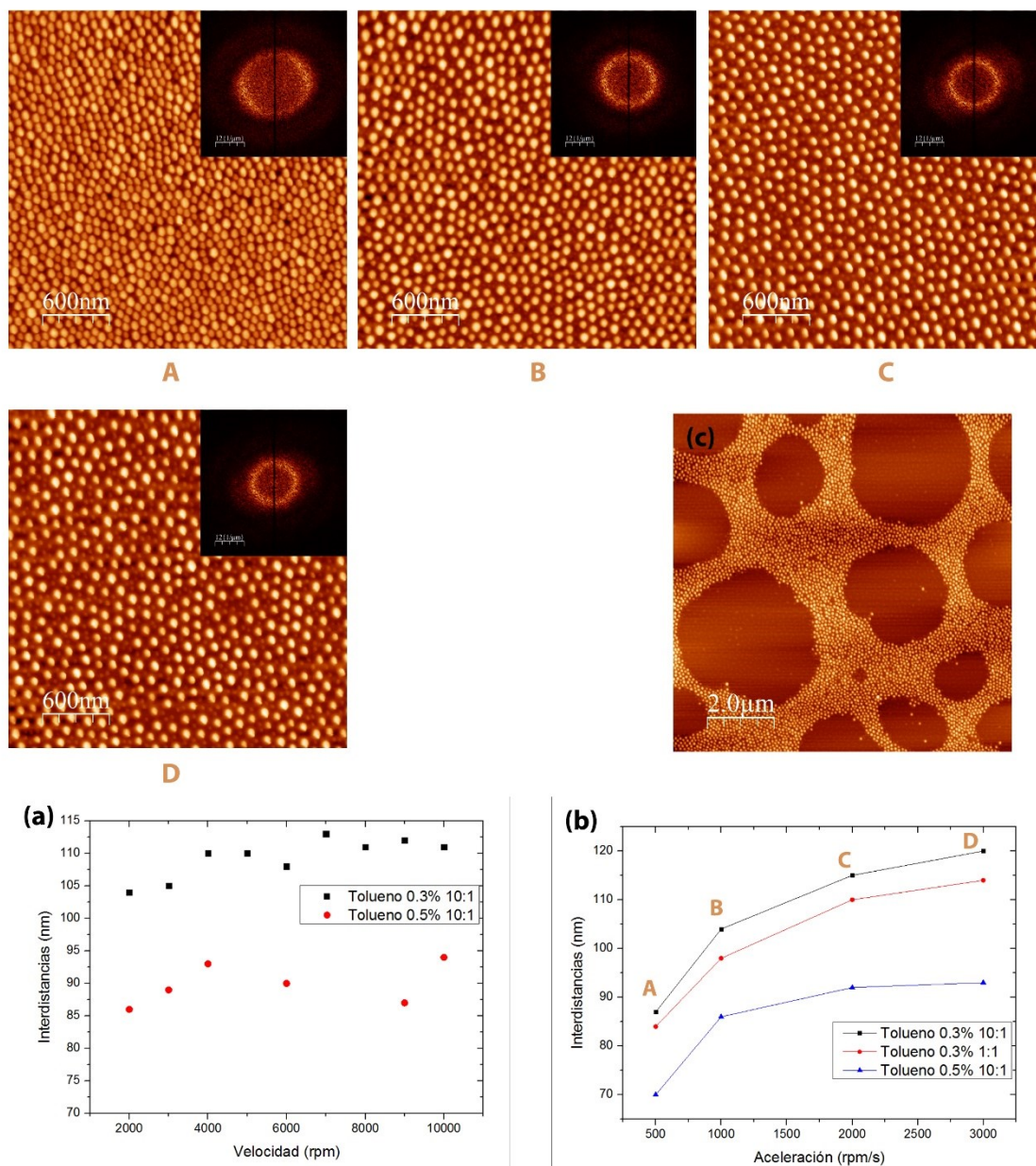


Fig L.23: (a) Evolución de la interdistancia para distintos valores de velocidad fija y un promedio de distintas aceleraciones para cada velocidad: se observa un valor constante independientemente de la velocidad, que depende de la concentración de la disolución (b) Evolución de la interdistancia para distintos valores de aceleración fija y un promedio de distintas velocidades para cada aceleración. Existe una tendencia creciente en función de la aceleración y la cantidad de ácido acético introducido, pero de nuevo inversamente proporcional a la concentración de la disolución (c) Para valores superiores a 3000rpm/s se observa dewetting en la muestra, en este caso se muestra una imagen a 6000rpm/s.

L.3.2.5. Caracterización Complementaria: XANES y SAXS

La mayor parte de la caracterización realizada de las muestras de copolímero ha sido a través de la técnica del AFM. Ésta permite una caracterización de la distribución de la morfología, tanto cuantitativa como cualitativamente, de una forma rápida. Adicionalmente, permite el seguimiento de las muestras a través de distintos procesos, sin existir gran preparación previa de la muestra. Por el contrario, este tipo de caracterización no deja de ser de carácter local. Además, la cercanía en composición de las especies de polímeros, no permite una caracterización de la distribución individual de cada una de las mismas, más allá de lo inducido mediante el análisis de la topología

Para complementar las medidas, y contrastar estos aspectos, se pensó en la caracterización del sistema mediante Espectroscopia de Absorción cerca del Borde (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) y la Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS). Este tipo de métodos permiten la caracterización del sistema de una forma global, ya que permiten estudiar una amplia región de la muestra, así como la caracterización con sensibilidad química. Ambos estudios fueron llevados a cabo en la línea BOREAS del sincrotrón ALBA.

En los dos casos la técnica se basa en la interacción de fotones, con una energía fijada por parte del usuario, con la muestra. La forma en que éstos interactúan es dependiente de las propiedades del material irradiado y, por tanto, pueden ser inferidas a través del estudio de las consecuencias de la interacción.

En el caso del XANES [61-63], la muestra es irradiada con un haz de fotones y se mide la absorción de estos por parte de la muestra. La frecuencia de absorción que sufren los fotones es dependiente de la energía del mismo, existiendo un gran incremento de ésta entorno a un valor denominado borde de absorción, propio de cada elemento y nivel electrónico. Esto permite, al irradiar en un rango de energías concreto, distinguir entornos químicos diferentes dentro de una muestra, como la presencia de enlaces o estados de oxidación. Ello es observado gracias a la variación en las energías de borde de absorción registradas con respecto a los valores patrón tabulados.

Aunque existen varias maneras de poder caracterizar este fenómeno, en nuestro caso se depositan muestras de copolímero sobre un sustrato de silicio (que, a su vez, es pegado a la plataforma de medida con tintura de plata) y se midió la corriente inyectada en la muestra para compensar las vacantes electrónica en los átomos. Estas se generan cuando, al excitarse mediante la absorción, un electrón es expulsado del mismo. Al igual que en la microscopía electrónica, el recorrido libre de los electrones está en el orden de decenas de angstroms, por lo que la caracterización por tanto nos aporta información principalmente de las primeras capas de interacción con la muestra.

En el caso del SAXS [64-66] se trata de una técnica que se basa en un fenómeno distinto: la dispersión de los fotones al interactuar con los elementos de la muestra y el análisis del posterior patrón de interferencia registrado al desplazarse el detector angularmente en el plano. La forma registrada en el patrón es dependiente de varios factores, entre otros el contraste de los elementos interactuantes con su entorno, la forma y volumen de estos, así como también su disposición espacial relativa. De este modo, la técnica permite una caracterización morfológica promediada de las partículas que componen un conjunto, así como la distribución del conjunto. Cabe señalar que la técnica es sensible a las distribuciones en el plano perpendicular al desplazamiento del haz. De nuevo, esta caracterización posee una sensibilidad química.

Al registrarse el patrón de interferencia en transmisión el espesor de la muestra debe ser menor que un valor crítico para evitar la absorción total del haz. En nuestro caso, para poder estudiar las muestras de copolímero, éstas fueron depositadas sobre membranas de nitruro de silicio de μm de espesor, Si_3N_4 , compradas a la casa Aldritch.

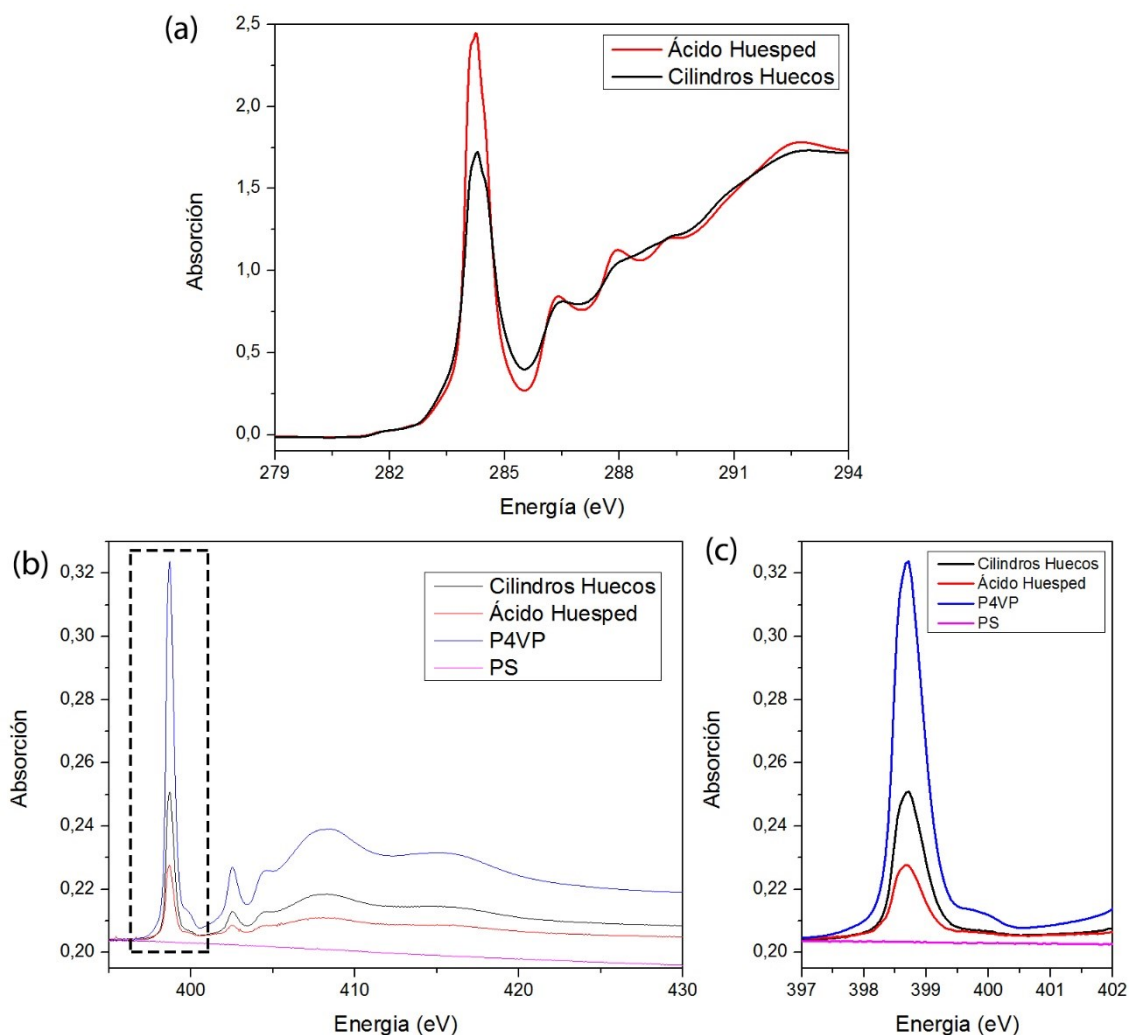


Fig L.24: (a) Espectros de absorción en el borde K del carbono para dos tipos distintos de estructuras presentados en las muestras, de micelas anfitrión con una molécula ácida dentro (en rojo) y una red de cilindros huecos, con la P4VP en superficie (en negro). (b) Espectro de absorción de las mismas muestras para el borde K de absorción del nitrógeno. En este caso únicamente el P4VP posee un nitrógeno en su estructura, lo que hace el perfil de su absorción es más directo de interpretar. (c) Ampliación entorno al borde principal de absorción del Nitrógeno.

En estas medidas, gracias a la sensibilidad química de la técnica de XANES, se pudieron corroborar los modelos de distribución química planteados previamente. Esto se logró mediante el estudio de la variación de las proporciones relativas de cada una de las especies de los polímeros a lo largo de los pasos del enlazado supramolecular, usando patrones de absorción previamente registrados como referencia de energías [66-68], así como muestras patrón propias de cada polímero. En la Fig L.24 se observan los espectros en las energías cercanas al borde del carbono (a) y al borde del nitrógeno (b) y (c) dos de los tipos de muestras estudiados mediante la técnica: una disposición de micelas con una molécula ácida en su núcleo (en rojo), frente a un caso de cilindros huecos con la P4VP en superficie (en negro), situación propia a la obtenida tras la exposición a etanol de la muestra.

La similitud de la estructura química entre las dos especies poliméricas respecto al carbono (a) hace de este rango de energías menos deseable de analizar. El pico principal del carbono, en el caso del PS corresponde a la excitación de los electrones del anillo bencénico, y posee un valor entorno a los 285 eV [67]. Para el caso de la piridina, de nuevo la mayor excitación corresponde a la excitación del anillo, pero en su caso debido a la ruptura causada por el nitrógeno, corresponden a dos picos gemelos en valores entre los 284 y 285 eV, con menores absorciones

[69]. En nuestro caso, únicamente se evidencia un pico principal que recae en los 284.4 eV. Esto da idea de que existe una mezcla de las dos especies, debido a que la profundidad de escape de los electrones secundarios (en el orden de las pocas decenas de nm [70]) es capaz de atravesar la capa de la especie exterior en los dos casos.

Aparte de registrarse una menor intensidad de pico en el caso de los cilindros huecos (un 70% de la intensidad del caso micelar), las oscilaciones posteriores al pico principal también son menos intensas para el mismo caso. Esto es consistente con el hecho de que el espectro de la piridina depositada sobre un sustrato de silicio patrón y en referencia [69] tampoco presenta dichas variaciones, mientras que el PS si lo hace [67].

La interpretación del pico de absorción del nitrógeno es, a priori, más directa al encontrarse únicamente en una de las especies. La P4VP, principal contribuyente de nitrógeno de nuestra muestra, se encuentra en el núcleo de las micelas y, por ende, en el caso de las micelas anfitrión, los electrones que escapan de esta especie son absorbidos principalmente por las capas de PS de la corona exterior, salvo para la corteza más externa. En el segundo caso, cabe pensar que la P4VP, debido a su expansión durante la exposición al etanol, se encuentre distribuida sobre la superficie, y por ende su contribución aumente.

Si observamos la intensidad registrada vemos que existe una concordancia con los valores esperados la variación del pico en el caso de las micelas es un 52% de la del caso de los cilindros huecos.

Por otro lado, en las medidas de SAXS (Fig L.25), que exhiben información sobre la distribución en el plano de las estructuras micelares, registraron distancias propias a las encontradas durante las mediciones por AFM. Así la estructura de micelas iniciales (en rojo) da unas distancias promedio entorno a 60nm, mientras que las micelas anfitrión arrojan un valor de 110nm de distancias intermicelares.

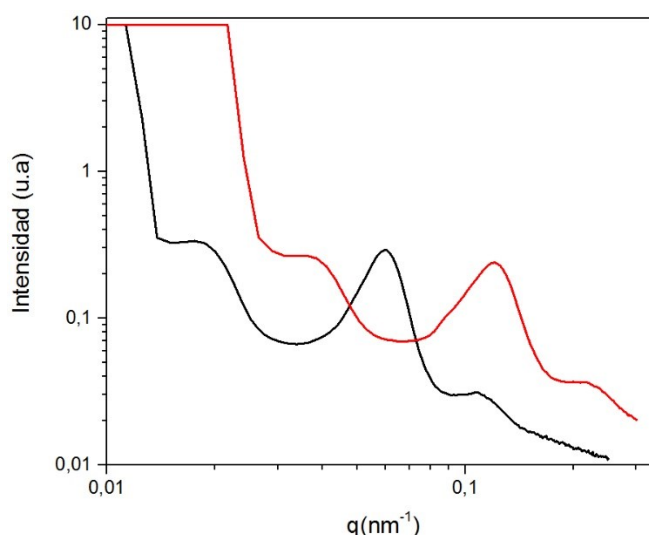


Fig L.25: Perfiles de ejemplo de las medidas de dispersión, medidos en el pico K del carbono, para dos muestras de copolímero sometidas a distintas escalas de aceleración. En rojo, la muestra de PS-P4VP sin molécula huésped, en negro, con la molécula de ácido en su interior.

L.3.3. Aplicaciones Litográficas:

L.3.3.1. Máscara y Patrón de Crecimiento.

Con interés en el uso de los polímeros como elementos de nanoestructuración, una de las primeras estrategias abordadas consistió en la ampliación de los poros realizados a través de la reconstrucción mediante inmersión de la muestra en etanol. Si recordamos, este proceso provoca la expansión de la P4VP en el interior de la micela mientras el PS permanece quieto sirviendo como anclaje. Esto provocaba la transformación de red de micelas a red de agujeros.

A la hora de ser usadas como máscaras para la formación de puntos de material este tamaño de poro (entorno a los 10-20nm) resultaba sin embargo ser pequeño. Adicionalmente, presentaba ciertos problemas para ser empleados en el proceso de *lift-off* del copolímero, al estar aún presente en el fondo del agujero la P4VP, por lo que al eliminar el copolímero se quitaría todo lo depositado.

Para intentar solventar estos problemas se hizo uso del RIE para atacar con plasma de O₂ las muestras (Fig L.26).

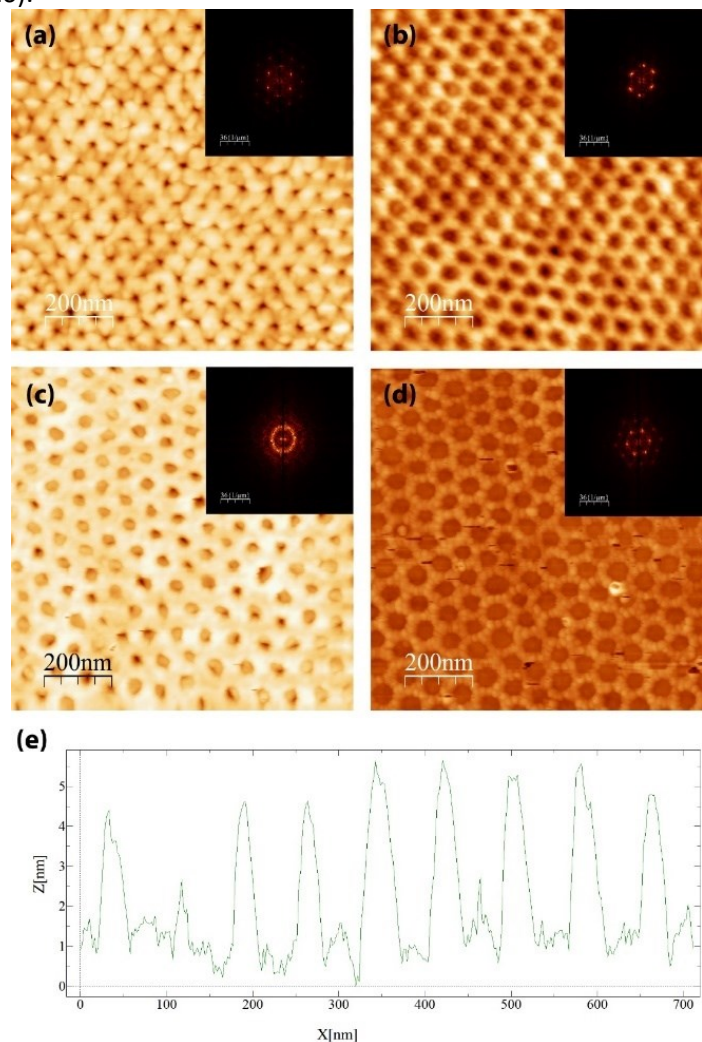


Fig L.26: (a-b), (c-d) Dos casos de la transformación de la estructura porosa obtenida mediante el ataque reactivo con plasma de oxígeno. En general, se produce un ensanchamiento del tamaño de poro, sin que se produzca una pérdida en la estructura subyacente del copolímero, conservándose sus distancia y grado de ordenamiento. Así mismo, al estar el P4VP originalmente en contacto directo con el sustrato en el fondo de los poros se espera su absoluta erosión. (e) Perfil topográfico de una de las muestras ya atacadas. Se observa un descenso claro en la altura máxima total, frente al registrado por elipsometría y por otras medidas de AFM valores de 30nm. Por una parte, esto apunta a la erosión notable del material polimérico, y la totalidad del P4VP (algo buscado mediante el procedimiento)

Uno de los problemas observados fue el rango de alturas capaz de alcanzarse tras la aplicación del plasma. Siendo la altura promedio de las paredes exteriores de PS de $\sim 4-7\text{nm}$ (Fig L.26-e), esto limitaba el espesor de la lámina que se puede crecer en un proceso como la pulverización catódica hasta menos de la mitad de esto.

Se efectuaron unas primeras pruebas de depósito de material metálico, creciéndose $\sim 2\text{nm}$ de Co sobre las muestras para observar el comportamiento topográfico. Al medirlas, se observó una correspondencia de la topografía al patrón presentado por el copolímero original (véase Fig L.27 c, d frente a sus estructuras iniciales a, b). Adicionalmente el perfil promedio observado (Fig L.27-e) también se correspondía con el visto anteriormente para el polímero (Fig L.26-e).

Se esperaba que una posterior retirada de la estructura de máscara que constituye el polímero, dejase únicamente una estructura de red de puntos metálicos. Esto es así, pues se supone un comportamiento análogo al de una máscara de resina en los procesos de lift-off, dando lugar a que únicamente quedase material magnético en la región de los agujeros.

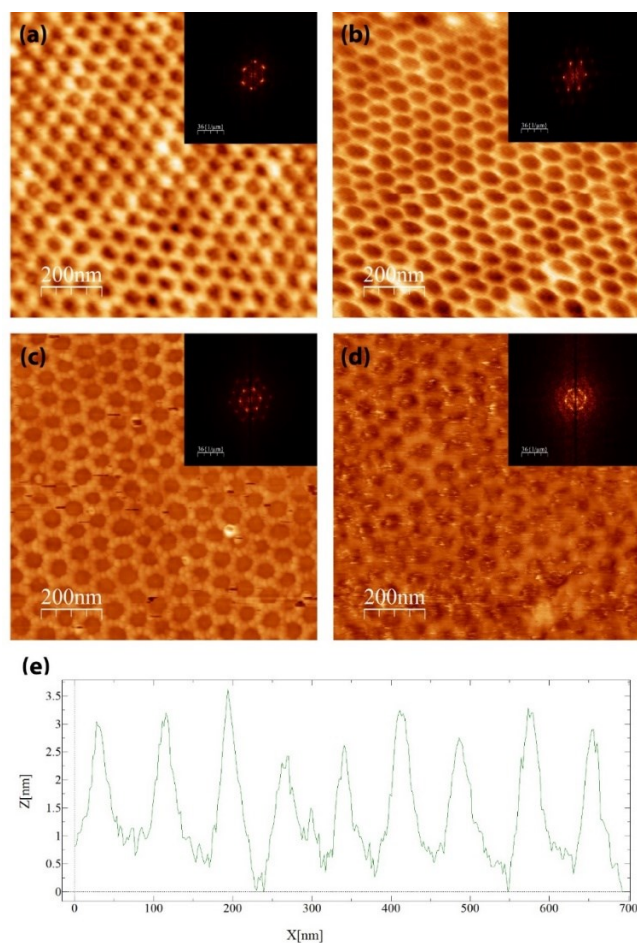


Fig L.27: (a-b),(c-d) Deposición, mediante la técnica de pulverización catódica, de láminas delgadas de 2 y 4nm de cobalto respectivamente sobre la matriz polimérica obtenida, de nuevo se registra que para estos valores de depósito no se observa una pérdida en la estructura subyacente del copolímero. (e) Perfil topográfico de una de las muestras tras el crecimiento de la lámina.

Partiendo de esto se amplían las pruebas a mayores rangos de espesor. Al medir la topografía de las muestras, tras los procesos de lift-off realizados, se constató que valores superiores al espesor de material depositado de 2nm provocaban que la estructura polimérica subyacente quedase fijada, sin posibilidad de ser eliminada mediante tratamientos posteriores, en baños de acetona o tolueno en ultrasonidos. Por el contrario, valores inferiores producían que se

eliminase por completo la estructura, siendo a veces eliminada irregularmente en toda la superficie de la muestra y por tanto de forma poco reproducible.

En el Capítulo 4 se describe como estas redes de copolímeros han servido como base de crecimiento de nuestras láminas delgadas para observar como la periodicidad de la nanoestructuración y las tensiones mecánicas inducidas afectan a su comportamiento magnético.

L.3.3.2. Litografiado con Ataque Húmedo.

Debido a que las estructuras obtenidas a través de la aplicación de un plasma de oxígeno sobre la red de copolímeros presentaban problemas debido a su altura, una de las distintas vías exploradas para solventar este problema fue el cambio de naturaleza y filosofía en el proceso de ataque realizado sobre los copolímeros. Así una alternativa añadida consistía en la ausencia de una estructura polimérica previa al crecimiento de una lámina delgada sobre ella.

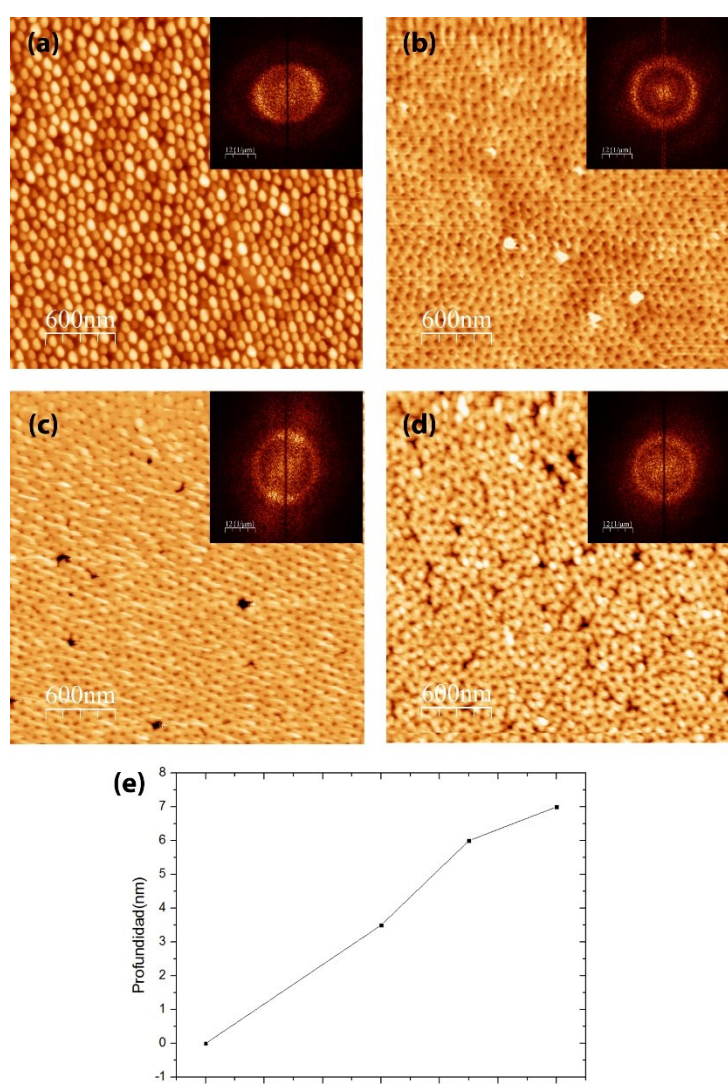


Fig L.28: (a) Muestra de micelas y su evolución tras la inmersión de la muestra en HF durante (b) 30 min, (c) 45min y (d) 60min, se observa una preferencia del ataque en los originarios centros micelares, transformando una red de micelas en una lámina de silicio porosa, con una red hexagonal idéntica a la red micelar, (e) con una profundidad dependiente del tiempo de exposición al HF, alcanzándose unos valores de saturación entorno a la hora de exposición.

Con esto en mente la alternativa es el uso de los copolímeros para la obtención de una máscara de agujeros sobre el sustrato, aunque, en este caso, cambiado la naturaleza del ataque a un

denominado ataque húmedo. Al hacer una inmersión de una red micelar en ácido fluorhídrico (HF), P4VP presenta una afinidad este genera que el ácido se concentre en las regiones nucleares de las micelas, generando consecuentemente un incremento relativo del ataque químico en dichas regiones con respecto al resto [71], un proceso que continúa hasta el sustrato de silicio, provocando la formación de una red de agujeros en el mismo (Fig L.28).

Para probar los efectos del fenómeno se sumergen muestras obtenidas de disoluciones de 0.5wt% en HF. Se comprueba que podemos obtener un litografiado de la superficie de silicio subyacente sin una pérdida en el orden previo de la muestra, algo que se evidencia de las transformadas de Fourier en las imágenes. Al sumergir las muestras durante distintos tiempos se obtuvo una dependencia de la profundidad del agujero logrado con respecto al tiempo de inmersión en HF (Fig L.26-e), alcanzándose los 7.5 nm promedio para la inmersión de las muestras durante una hora.

L.4 Conclusiones.

A lo largo de la tesis se han usado extensamente dos tipos de técnicas litográficas complementarias. En un primer lugar, partiendo de la filosofía top-down de las técnicas litográficas se ha usado la litografía electrónica. En un segundo, para el caso de las técnicas bottom-up se han utilizado los copolímeros en bloque.

En el caso de la litografía electrónica se lograron litografiar redes hexagonales continuas, distribuidas a lo largo de superficies de hasta $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Se siguieron dos tipos de procedimiento para su realización, Por un lado, la litografía mediante líneas, controlando la anchura de la línea a través de la dosis. Por el otro, mediante la extensión matricial de un patrón básico unidad, realizado mediante una exposición de objetos geométricos. En ambos casos se prestó especial atención al efecto de proximidad generado, siendo necesario para el control de las dimensiones. En conjunto se lograron patrones con anchuras entre los $0.5 \mu\text{m}$ y las $3 \mu\text{m}$ de anchura con relaciones de aspecto 1:1-1:3.

En el caso de los copolímeros en bloque el estudio se centró en la especie concreta de copolímero: el PS-P4VP. Esta especie permitía un rol litográfico doble: por una parte, mediante una nanoestructuración directa, por otra, su reactividad química permitía la manipulación de sus dimensiones, gracias al uso de la técnica de enlazado supramolecular. En nuestro caso, el elanzado se llevó a cabo con una pequeña molécula ácida, ácido acético, unida a nuestro copolímero anfitrión mediante enlace de hidrógeno.

Así, se consiguieron estructuras micelas con radios y distancias intermicelas regulables en el rango de los 25-35nm y 60-120nm respectivamente. Estos valores son dependientes de la concentración de la disolución, la aceleración en el proceso de depósito y la concentración de la molécula huésped.

Así mismo, a través de un proceso de recocido mediante exposición a etanol o cloroformo, somos capaces de alcanzar estructuras de cilindros huecos normales a la superficie o cilindros paralelos a la misma.

Estas estructuras han sido usadas como bases nanoestructuradas para el depósito de láminas delgadas metálicas. Adicionalmente, se ha logrado litografiar láminas de silicio, a través del uso de los polímeros como medios de guiado para el ataque húmedo de ácido fluorhídrico. Esto genera en el silicio una estructura de agujeros, ordenados a primeros vecinos. Con una profundidad de agujero regulable a través del tiempo de exposición al ácido.

L.5. Referencias-Capítulo 3: Técnicas Litográficas.

- [1] T. Ito, S. Okazaki, *Nature* 406 (2000) 1027-1031
- [2] L. Liebman, *Proc. SPIE* 4409 (2001) 23-32.
- [3] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1171–119.
- [4] Y-K Choi, J Zhu, J Grunes, J Bokor, G.A Somorjai , *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3340-3343.
- [5] V. Truskett, M. P.C. Watts, *TRENDS in Biotechnology* 24 7 (2006) 312-317.
- [6] B. Wu, A. Kumar, *J. Vacuum Sci Tech. B* 25 (2007) 1743.
- [7] R.F Pease, S.Y. Chou, *Proc. IEEE* 96 2 (2008) 248-270.
- [8] H. Schiff, *J. Vacuum Sci Tech. B* 26 (2008) 458.
- [9] A. Pimpin, W. Srituravanich, *Engineering Journal* 16 1 (2012) 37-56.
- [10] A. Biswas, I. S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Advances in Colloid and Interface Science* 170 (2012) 2-27.
- [11] C. Vieu, F Carnenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejia, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzom L. Couraud, H. Launois, *Appl. Surf. Sci* 164 (2000) 111.
- [12] C.Kuan, C.D Chen, K.J. Ma, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* 26 (2003) 141.
- [13] F.Watt, A.A Bettiol, J.A. Van Kan, E.J Teo, M.B.H Breese, *Int. J. Nanosci.* 4 (2005) 269.
- [14] J.I.Martín, J Nogués, K. Liu, J.L Vicent, I.K Schuller *J.Mag.Mag.Mat.* 256 (2003) 449
- [15] L. Jay Guo, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) R123.
- [16] K.Wiesauer, G.Springholz, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 7289.
- [17] N. Samoto, R.Shimizu, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3855.
- [18] International Technology Roadmap for Semiconductors 2013.
- [19] M.P. Stoykovich, P.F. Nealy, *Materials Today* 9 (2006) 9.
- [20] D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel, A. Van den Berg, *Lab on a Chip* 5 (2005) 492-500.
- [21] C. J. Hawker, T.P. Russell, *MRS Bulletin* 30 (2005) 952-966.
- [22] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* 276 (1997) 1401.
- [23] C. M. Bates, T. Seshimo, M. J. Maher, W. J. Durand, J. D. Cushen, L. M. Dean, G. Blachut, C. J. Ellison, C. G. Willson, *Science* 338 (2012) 775.
- [24] G. Gaucher, M-H. Dufresne, V. P. Sant, N. Kang, D. Maysinger, J-C. Leroux, *Journal of Controlled Release* 109 (2005) 169–188.
- [25] G.J. A.A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi , D. Grosso , C. Sanchez, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 109–12

- [26] S. Y. Yang, J. Park, J Yoon, M. Ree, S.K. Jang, J.K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1371–1377.
- [27] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D.S. Kercher, T.R. Albrecht, J.J. de Pablo, P.F. Nealey, *Science* 321 (2008) 936.
- [28] C. He, S.W. Kim, D.S. Lee, *Journal of Controlled Release* 127 (2008) 189–207.
- [29] S.C. Warren, L.C. Messina, L.S. Slaughter, M. Kamperman, Q. Zhou, S.M. Gruner, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Science* 320 (2008) 1748.
- [30] J. K Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y Kim, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 1325–1349.
- [31] A. E. Javier, S. N. Patel, D. T. Hallinan Jr, V. Srinivasan, N. P. Balsar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 9848–985.
- [32] B. Xue, L. Gao, Y. Hou, Z. Liu, L. Jiang, *Adv. Mater.* 25 (2013) 273–27.
- [33] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev.Phys. Chem* 41 (1990) 525-557.
- [34] J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1–24.
- [35] D. J.C. Herr, *J. Mater. Res.* 26 2 (2011) 122.
- [36] M.A. Morris, *Microelectronic Engineering* 132 (2015) 207–217.
- [37] C. A. Ross, K. K. Berggren, J. Y. Cheng, Y. S. Jung, J-B. Chang, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4386-96.
- [38] a- J. N. L. Albert, T. H. Epps III, *Materials Today* 13 6 (2010) 24. b- D.W. Schubert, T. Dunkel, *T. Mat Res Innovat* 7 (2003) 314.
- [39] I. Hamley, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 1161–1210
- [40] W Zhou, Z.L. Wang “Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications”, Springer 2006.
- [41] Gemma Rius Suñé, “Electron beam Lithography for fabrication” Tesis Doctoral Universidad Autònoma de Barcelona 2008.
- [42] I. Hamley, “The Physics of Block Copolymers”, Oxford University Press 1998.
- [43] I. “Hamley, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*”, Wiley 2004.
- [44] a- O Ikkalla, G. ten Briken, *Science* 295 (2002) 2408. b- J. P. Spatz, T. Herzog, S. Mössmer, P Ziemann, M. Möller.
- [45] D Posselt, J. Zhang, D. Smilgies, A.V. Berezkin, I. I. Potemkin, C. M. Papadakis, *Progress in Polymer Science* 66 (2017) 80-115
- [46] a- W. van Zoelen, T. Asumaa, J. Ruokolainen, O. Ikkala, G. ten Brinke, *Macromolecules* 41 (2008) 3199. b- H. Ogawa, M. Takenaka, T. Miyazaki, A.Fujiwara, B. Lee, K. Shimokita, E. Nishibori, M. Takata, *Macromolecules*, 49 (2016) 3471-3477.
- [47] X.Wu, E. Sacher, M. Meunier, *J. Appl. Phys.* 86 3 (1999) 1747.
- [48] D.W. Schubert, T.Dunkel, *Mat Res Innovat* (2003) 7:314–321.
- [49] J. Yin, X. Yao, J.-Y. Liou, W. Sun, Y.-S. Sun, and Y. Wang, *ACS Nano* 7 (2013) 9961–997.

- [50] B. Bharatiya, J. Schumers, E Poggi, J Gohy, *Polymers* 5 (2013) 679-69.
- [51] B. Nandan B. K. Kuila, M. Stamm, *European Polymer Journal* 47 (2011) 584–599.
- [52] J. Ruokolainen, G ten Brinke, O. Ikkala, M. Torkkeli, R Serimaa, *Macromolecules* 29 (1996) 3409-3415.
- [53] J. Ruokolainen, J.Tanner, G ten Brinke, O. Ikkala, E.L. Thomas, *Macromolecules* 31 (1998) 3532.
- [54] J Hong, J Hong, *Journal of Polymer Research* 11 (2004) 89–97.
- [55] S. Valkama, T. Ruotsalainen, A. Nyka, A. Laiho, H. Kosonen, G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, *Macromolecules* 39 (2006) 9327-9336.
- [56] S. Tung, N. C. Kalarickal, J. W. Mays, T. Xu, *Macromolecules* 41 (2008) 6453-6462
- [57] R. Milani, N. Houbenov, F. Fernandez-Palacio, G. Cavallo, A. Luzio, J. Haataja, G. Giancane, M. Saccone, A. Priimagi, P. Metrangolo, O. Ikkala, *Chem* 2 (2017) 417–426.
- [58] D. Hagaman, T. P. Enright, A. Sidorenko, *Macromolecules* 45 (2012) 275–282.
- [59] A. Álvarez “Obtención de Películas Nanoporosas con Tamaño y Formato de Poro Variable” Trabajo Fin de Master Universidad de Oviedo 2013
- [60] H. Ogawa, M. Takenaka, T. Miyazaki, A. Fujiwara, B. Lee, K. Shimokita, E. Nishibori, M. Takata, *Macromolecules* 49 (2016) 3471-3477.
- [61] G. Henderson, F. Groot, B. Moulton, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 78 (2014) 75-138.
- [62] S. Calvin, “XAFS for Everyone”, CRC Press 2013.
- [63] J. Yano, V. Yachandra, *Photosynth Res.*102(2-3) (2009) 241–254.
- [64] B. Pauw, *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (2013) 383201.
- [65] T. Li, A. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* 116 (2016) 11128–11180
- [66] H. Schnablegger, Y. Singh, “The SAXS Guide”, Anton Paar GmbH 2013.
- [67] P. Theato, M. Brehmer, L. Conrad, C. W. Frank, L. Funk, D.Y. Yoon, J. Luning, *Macromolecules* 39 (2006) 2592-2595.
- [68] H. Lee, K. Kim, J. Han, T. Kang, J. W. Chung, B. Kim, *Phys. Rev B* 77 (2008) 115324
- [69] R. Coustel, N. Witkowski, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14102–14107
- [70] A. G. Xie, S. R. Xiao, H.Y. Wu, *Indian J Phys* 87 (2013) 11.
- [71] Y. Qiao, D. Wang, J.M. Buriak, *Nano Lett.* 7 (2007) 2.

Capítulo 4

Enlazado Supramolecular y Nanoestructuración de Laminas Delgadas de NdCo₅

Capítulo 4:

Enlazado Supramolecular y Nanoestructuración de Láminas Delgadas de NdCo₅

N.1 Introducción

Los métodos *bottom-up* basados en métodos auto-organizativos, como ya se mencionó en el Capítulo 3, constituyen una forma excelente de inducir modificaciones con resoluciones submicrométricas a lo largo de una gran área [1-5]. Su aplicación en el ámbito de Magnetismo se ha centrado en su uso como método para el control de algunas propiedades magnéticas de los materiales. Por ejemplo, se ha empleado alúmina porosa para la fabricación de redes de antidots cuya coercitividad puede ser ajustada [6-8].

Por otro lado, dentro de estos métodos, los copolímeros en bloque han sido usados para la fabricación de plantillas de crecimiento para lámina metálicas [1-3,5,9-11]. En particular, en el caso de sistemas magnéticos, se han usado para modificar la coercitividad de láminas de permalloy [9], la interacción de canje de bicapas Fe/FeF₂[10], o en válvulas de espin [11].

Adicionalmente, a través del enlazado supramolecular [12], los copolímeros en bloque han mostrado la capacidad de realizar depósitos selectivos de partículas ordenadas de distintos materiales. Así, han suscitado su interés para ámbitos como la Óptica o para la fabricación de redes de bits [1]. En ocasiones, estas mismas estructuras son utilizado como plantillas de crecimiento sucesivas para la alteración de un tercer material a través de las propiedades de los elementos depositados [13].

Uno de los sistemas magnéticos que ha atraído interés en el estudio de la modificación de sus propiedades magnéticas mediante la nanoestructuración de la topografía lo representan las aleaciones tierra rara-metal de transición. Las láminas delgadas de este tipo de aleaciones exhiben en muchos casos una anisotropía magnética perpendicular al plano (PMA), siendo esta dependiendo de las condiciones de fabricación y la composición relativa de cada elemento [11]. Todo ello, las hace interesantes para un amplio rango de aplicaciones.

Así, la necesidad por controlar las propiedades magnéticas en el orden de la nanoescala ha llevado al desarrollo de diferentes métodos para la modificación de material con PMA a una escala local [1-8,14-21]. Una línea de investigación ha consistido en el uso de métodos de modificación química local mediante la irradiación iónica de la muestra bien mediante máscara litográfica [16-17], o con haz de iones focalizado [18-19]. Otra filosofía ha consistido en la alteración de la topografía de las láminas mediante sustratos previamente modificados [20-21].

Hasta el momento, la mayor parte de los estudios de modificación de materiales con PMA se han centrado en aleaciones de Co (Pt,Pd) o Fe (Pt,Pd) [2,4,16-18,20] debido a sus fuertes anisotropías perpendiculares y grandes factores de calidad Q (siendo el factor Q una medida del valor energético relativo de la energía de anisotropía perpendicular del sistema frente a la magnetostática, $Q=K_N/2\pi Ms^2$). Sin embargo, pocos estudios se han realizado sobre muestras de aleaciones de tierra rara - metal de transición [3,19], las cuales exhiben un comportamiento de dominios a bandas (dominios de bandas débiles, típicos de este tipo de materiales con bajo Q), en los que la imanación únicamente se orienta fuera del plano a partir de un valor de espesor crítico [22,23], y por tanto hay una inter-relación significativa entre las componentes de

imanación en el plano y fuera del mismo, que puede ser modificada de acuerdo a procesos de nanoestructuración.

Dentro de este tipo de aleaciones, el NdCo₅ amorfo es un material conocido dentro del equipo de investigación. La débil anisotropía fuera del plano [24,25] de esta aleación se ha explicado en términos de un modelo de anisotropía magnética aleatoria [11], en el cual anisotropías en los entornos atómicos locales de los átomos magnéticos son responsables de la PMA [26,27], por lo que es esperable que sea especialmente sensible a cambios inducidos en los procesos de nanoestructuración, especialmente en las regiones cercanas al tránsito de la imanación en el plano a fuera del mismo.

Por otra parte, el copolímero usado en los estudios para litografía, el PA-P4VP, ofrecía una reactividad química que permitía el uso de la técnica de enlazado supramolecular. Así, se había logrado la unión, mediante enlaces de hidrógeno, de moléculas de ácido acético a la estructura principal de los polímeros. Siguiendo una filosofía similar, es posible extender este procedimiento a la unión de partículas metálicas o magnéticas.

Como se analizó en el Capítulo 3, el estudio de los copolímeros de PS-P4VP nos habían conducido a la obtención de estructuras micelares distribuidas sobre la superficie de la muestra con un orden a primeros vecinos isótropo angularmente. Tras la exposición de las muestras a vapor de un disolvente poco preferencial (Tetrahidrofurano, THF), éramos capaces de inducir en la distribución de las micelas una ordenación de red hexagonal, con distancias unidad promedio de 55-65nm y con orientación de red constante a lo largo de dominios que poseían varias micras de extensión.

La inmersión de éstas en etanol, un disolvente preferencial de la P4VP, pero no del PS, producía que la estructura de PS no se alterase, manteniendo así el orden logrado en la distribución, mientras que la P4VP, se expandiese desde el dentro de la micela, provocando ruptura de la misma y dejando una estructura porosa, con tamaños de poro de 10-20nm.

Este tipo de estructuras se presentan como un buen caso de partida para ser usada como base de crecimiento para muestras de NdCo₅.

N.2 Formación de Estructuras Supramoleculares.

Las distintas reactividades químicas de las especies poliméricas usadas generan una preferencia de enlace de cada polímero frente a muchas partículas metálicas. Esto abre la posibilidad de transferir la distribución topológica de los polímeros a una distribución de partículas metálicas. Asimismo, el proceso de reconstrucción que sufre la lámina cuando es inmersa en etanol, y que produce el cambio de una red de micelas a una red de agujeros, es un proceso reversible. Así, una exposición de la muestra ya reconstruida a un método de recocado revierte la estructura de a una red de micelas como la original.

Por esta razón, el primero de los estudios consistió en la del crecimiento de finas capas metálicas de oro (Fig N.1) (varios valores de espesor en un rango de 0.8-10nm) sobre muestras de micelas ya ordenadas, y posteriormente reconstruidas mediante inmersión con etanol. Se espera que al tener el oro una preferencia de enlace con el P4VP [28-29], que en la red reconstruida ocupa toda la superficie, el oro se viese introducido en el núcleo de la micela cuando se realice el proceso de reversión a la red original [30].

Las láminas fueron crecidas mediante pulverización catódica con un ritmo de 1.7 Å /s. Para el proceso de inversión de la reconstrucción, las muestras se calentaron en el horno a 180°C,

temperatura situada por encima de la Tg, hasta periodos de 24h. Adicionalmente, se las expuso a vapor de THF. En los casos del recocido por temperatura, independientemente del espesor depositado, no se observó cambio alguno en la estructura de la muestra. Para el caso del THF, únicamente en la muestra del menor espesor depositado de 1nm (Fig N.1-c) se apreció una cierta ordenación micelar tras 150min de recocido. En conjunto esto sugiere que, debido al espesor y al método de depósito, el material crecido es capaz de anclar la forma de la estructura.

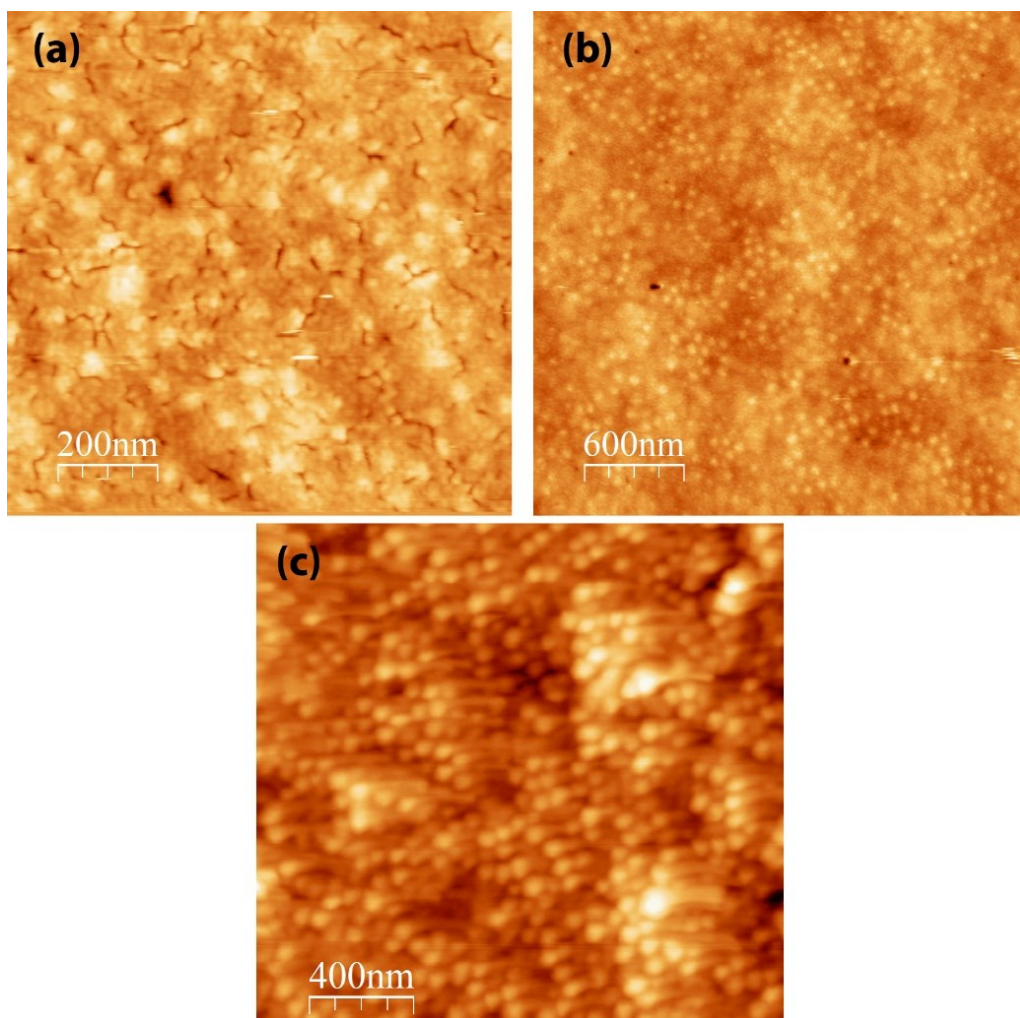


Fig N.1: Resultados tras el depósito de láminas delgadas de (a) 100 Å y (b) 10 Å de Au, depositado mediante pulverización catódica, sobre las muestras de polímero originarias (c) misma muestra tras 150 min de recocido en vapor de THF.

Ante este resultado se optó por estudiar el enlazado supramolecular de partículas metálicas en disolución. Dentro de esta técnica son comunes dos tipos de estrategias: el recubrimiento de partículas mediante coberturas orgánicas, que al igual que en el caso de la molécula ácido que habíamos usado, formen puentes de hidrogeno con la matriz anfitriona o mediante la unión de la molécula metálica directamente, gracias a una unión iónica o transferencia de carga [31-32]. En nuestro caso optamos por este segundo método.

Así, se comenzó con la introducción del cobalto (mediante CoCl_2) en la disolución de copolímero tras haberla filtrado. Este tipo de unión viene dada por la unión iónica del cobalto con el nitrógeno de la piridina [31]. Al observar las consecuencias del proceso se observó un crecimiento en el tamaño unidad, sin embargo, se apreció una formación irregular de la estructura micelar previamente lograda (Fig N.2): aparecían aglomeraciones de material formando estructuras elongadas a lo largo de la superficie escaneada.

Cuando se miden estas formaciones, se observa un aumento de la altura, y un cambio de contraste en los extremos de las estructuras elongadas, y en ocasiones en puntos intermedios. Teniendo en cuenta que las variaciones de altura registradas para estos elementos son en torno a 8nm da idea de que se trata de las partículas metálicas introducidas, que podrían causar la aglomeración de las partículas micelares originales, y material polimérico circundante. Los anchos registrados mediante

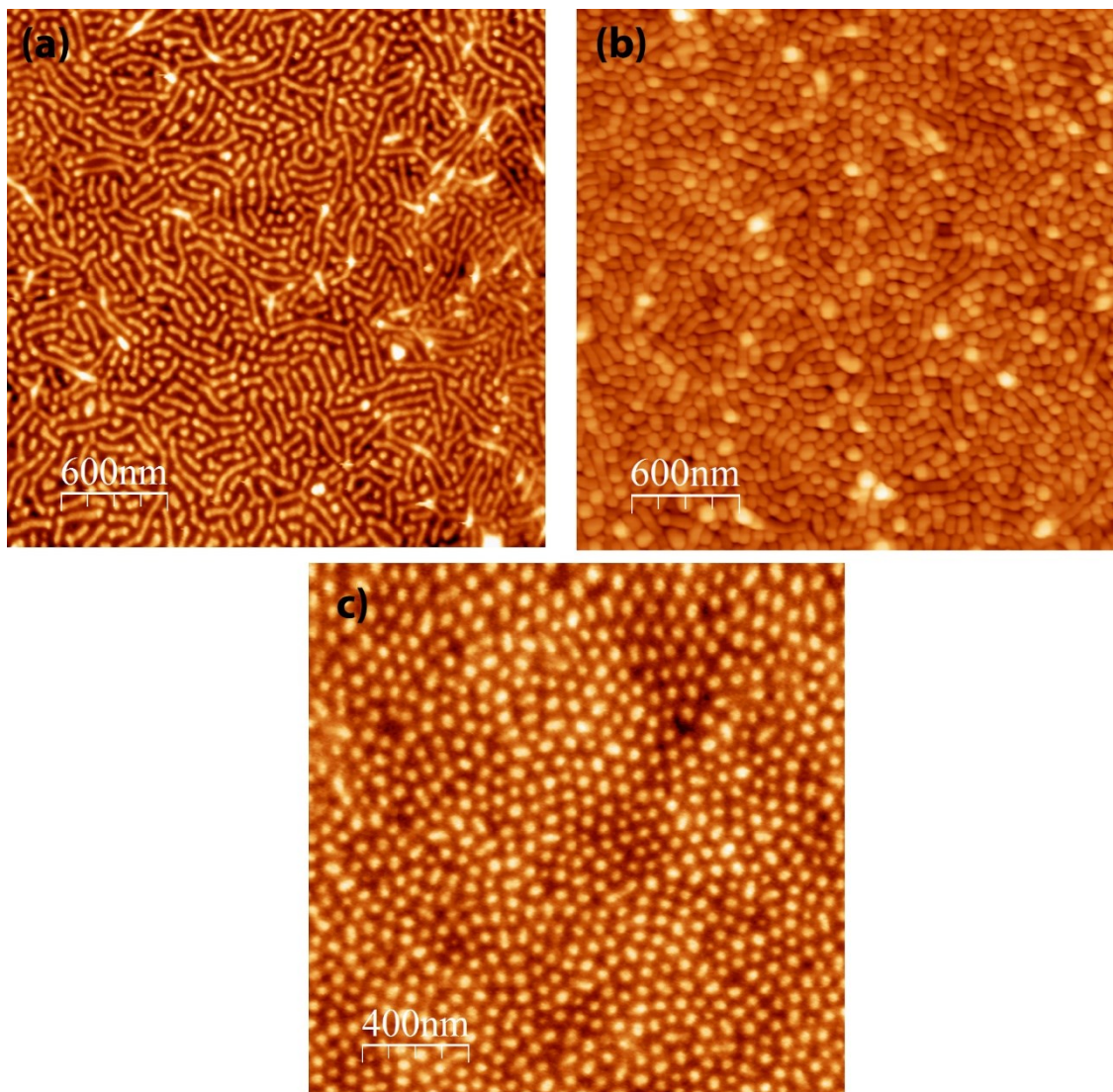


Fig N.2: Topografías obtenidas tras la introducción del cobalto en las disoluciones para dos casos distintos de (a) 0.3%wt y (b) 0.5%wt respectivamente. En ambas disoluciones el comportamiento resulta similar, apareciendo la formación de unas estructuras elongadas similares a gusanos. Tras la exposición de las muestras a plasma de oxígeno, éstas últimas se revelan como agregaciones de las unidades micelares originales. (c) Estructura lograda a partir de una muestras de la disolución de 0.5%wt tras su exposición durante 30min a vapor de cloroformo.

Al exponer estas muestras al plasma de oxígeno, obtuvimos un resultado positivo al poder visualizar agrupaciones puntuales de material. Éstas se situaban en los lugares ocupados previamente por las micelas, y el haber eliminado todo el material orgánico intermedio entre las posiciones indicaba su correspondencia con el cobalto introducido. Por otro lado, se confirmó la idea de que las estructuras elongadas correspondían a la coalescencia de micelas en disolución, al disponerse varios puntos de material metálico restante con el mismo patrón elongado, pudiéndose ser identificadas como una agrupación de estructuras micelares de tamaños dispersos.

A priori, esto indicaría la necesidad de un método organizativo de las muestras previa a la exposición al plasma de oxígeno. Con esta intención se sometió a las muestras a los mismos dos métodos de recocido previamente expuestos para el caso del oro. De nuevo, en el caso del recocido térmico no se observaron resultados: por otro lado, para el caso del recocido mediante exposición a vapor de cloroformo se logró organizar ciertas láminas (Fig N2-c), para proporciones de cobalto bajas (en proporción molar de <math><0.3:1</math> con la piridina), aunque la irregularidad de sus resultados lo descartaba como un método estable de trabajo.

Ante este resultado se optó por la introducción del material magnético de una forma alternativa: partiendo de dos disoluciones, una del polímero y otra de las sales en un disolvente polar, y tras filtrar la disolución de la sal, introducirla en la disolución del polímero. Adicionalmente, en ciertos casos, se exponía a la muestra a la disolución partícula metálica a un entorno ácido que protonaba la piridina del P4VP [32], permitiendo un mayor enlace iónico con la partícula introducida. En este punto se probaron varios materiales: cobalto, níquel, hierro y magnetita.

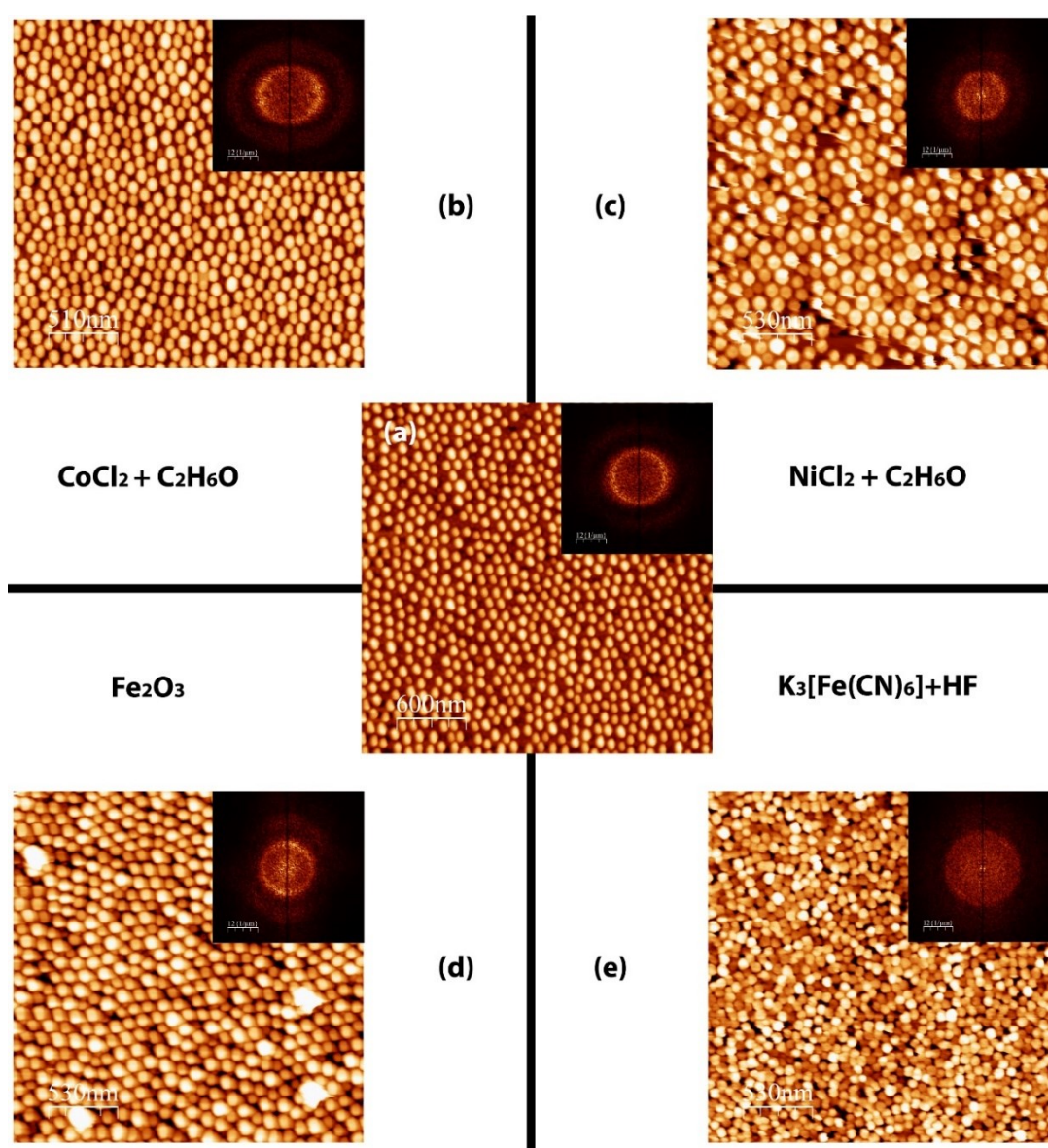


Fig N.3: Distintas rutas químicas seguidas para la obtención de partículas metálicas embebidas en la estructura de los polímeros. (a) Muestra de micelas con ácido acético de partida (b) Obtención de partículas de cobalto embebidas (c) Partículas de Níquel embebidas (d) Partículas de magnetita en la matriz polimérica (e) Partículas de Fe embebidas.

En todos los casos (Fig N.3) se logró la introducción de la partícula de forma exitosa dentro del material polimérico, y al distribuirlo sobre la superficie se obtuvieron estructuras micelares similares a las de partida. Se registraron valores de radio de partícula metálica en el rango de los 25-40 nm y alturas de partícula con valores promedio de 4-12nm.

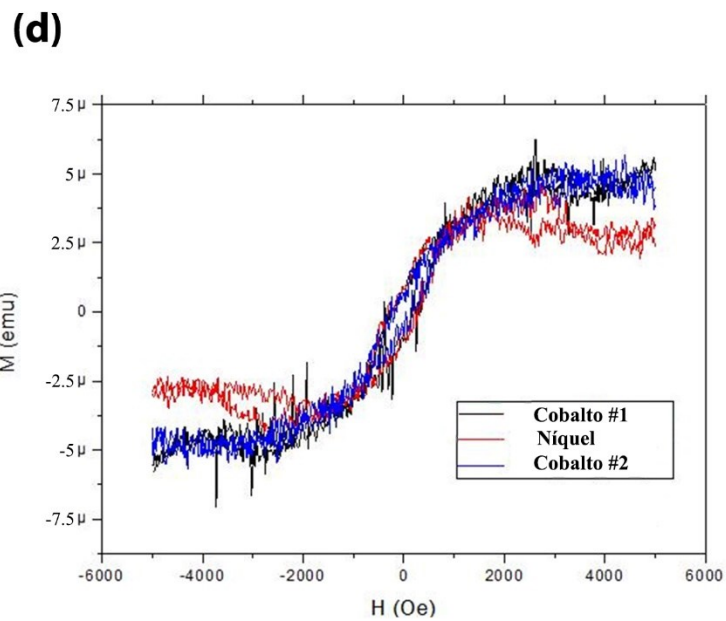
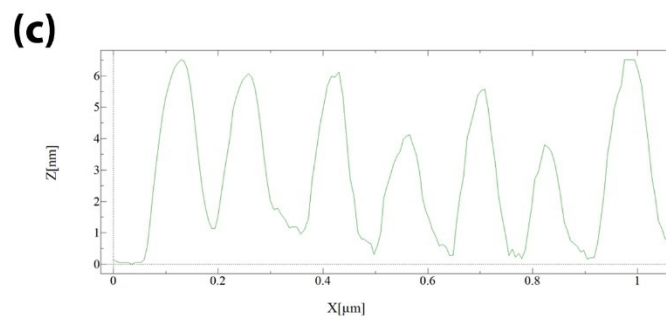
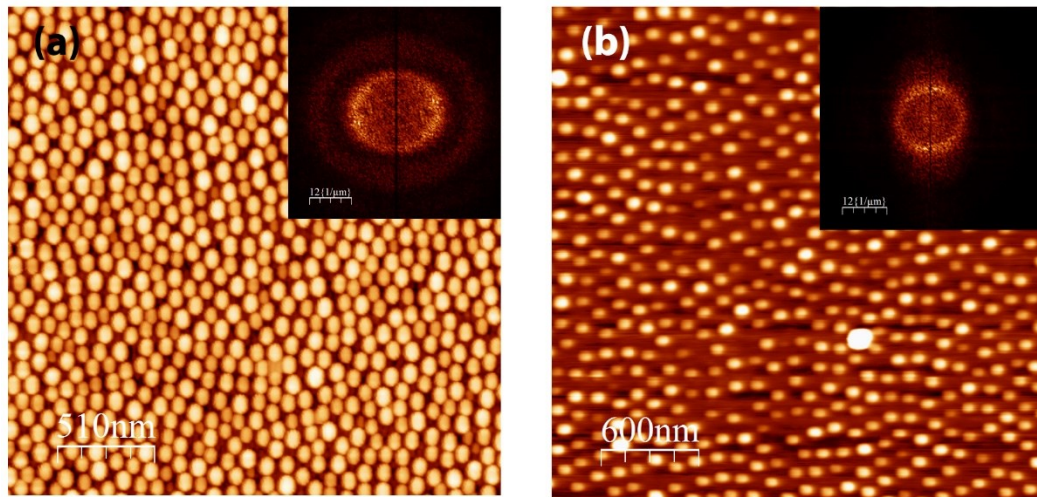
El siguiente paso recaía en el estudio de la señal magnética de las muestras: de acuerdo con la esperable una señal magnética baja debido al tamaño de las micelas se opta por medirlas mediante el uso de un AGM. No obstante, el tamaño máximo de muestra medible para el AGM es de $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Por tanto, las muestras habitualmente usadas en el *spinner* resultaban demasiado grandes. Esto implicaría la necesidad de cortarlas manualmente en algún momento posterior al depósito. Si bien la estructura del polímero pudiera ser estable a la manipulación y exposición de superficie en contacto con otras superficies durante el proceso, para las partículas magnéticas esto podría ser más crítico. A su vez, tamaños tan pequeños de los sustratos podrían dar problemas de montaje en el *spinner*, por lo que hubo que disponerlas sobre una muestra grande de silicio. Estas se adhirieron en su parte posterior con una cinta de carbono, de tamaño menor que la superficie total de la muestra pequeña. Posteriormente, se realizó el proceso de *spin-coating* cubriendo el conjunto con una gota mayor que la superficie de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, para evitar la formación de grandes terrazas irregulares de material, acumuladas por fenómenos de tensión superficial.

En todo el proceso se usaron pinzas de plástico para evitar la contaminación de las mismas. Adicionalmente se midieron dos sustratos de silicio y cuarzo como muestras patrón para la respuesta magnética de los sustratos.

Las primeras medidas magnéticas se adquirieron a partir de las muestras de partículas embebidas dentro de la red de copolímero (Fig N.4), Se realiza un cálculo estimativo de la cantidad de material magnético esperado, tomando, por ejemplo, como valor teórico el de un cobalto no oxidado (100-162 emu/g), y la densidad del material demás de un cálculo estimativo como una red de cilindros, con valores de red propios de las interdistancias, radios y alturas registradas, se estiman unos valores esperados en la medida en el rango de los $\sim 30\text{-}90 \mu\text{emu}$, como señal global de una lámina de $3 \times 3 \text{ mm}^2$.

Se observa una señal magnética (Fig N.4-d), pero de un orden de magnitud menor al esperado, dando una idea de que el material se oxida en el proceso de introducción. Se calcularon los valores de imanación correspondientes (Fig N.4-d), que arrojan valores de nuevo un orden de magnitud inferior al esperado para una lámina no oxidada, en el orden de los 1300 emu/cm^3 [33] y más cercano a los valores registrados para óxidos del material [34-36].

Este fenómeno se estudió igualmente mediante Dicroísmo Circular Magnético (XMCD) [37] en ALBA. Esta técnica está basada en las diferencias de absorción que exhibe un material magnético debido a su magnetismo cuando la radiación incidente circular está polarizada a izquierdas o a derechas. En nuestro caso se volvió a observar la presencia de diferencias en absorción, pero fruto de un magnetismo muy débil (entorno al 5-10% del que se observa, por ejemplo, en el comportamiento típico de una lámina de NdCo_5 [27]) (Fig N.5-a).



$\times 10^2$	$M_s(\text{emu/cm}^3)_O$	$M_s(\text{emu/cm}^3)_{IBE}$	$M_s(\text{emu/cm}^3)_{BH}$
Cobalto	2.3	0.3	0.9
Níquel	1.2	-	-
Hierro	0.9	-	-
Magnetita	5.2	1	1.6

Fig N.4: (a) Topografía de la muestra con partículas de cobalto embebidas (b) Evolución tras la exposición al plasma de oxígeno: se observa una supervivencia de estructuras en los centros micelares, frente a una desaparición del resto del material orgánico de la muestra. Las dimensiones del sistema y el ordenamiento previamente logrados son conservados (c) Perfiles obtenidos de una muestra de partículas tras la exposición al RIE mostrando partículas de radios 25-30nm (d) Señales magnéticas para distintas muestras de cobalto y níquel, así como valores de M_s para distintos caminos seguidos para la obtención de muestras de partículas.

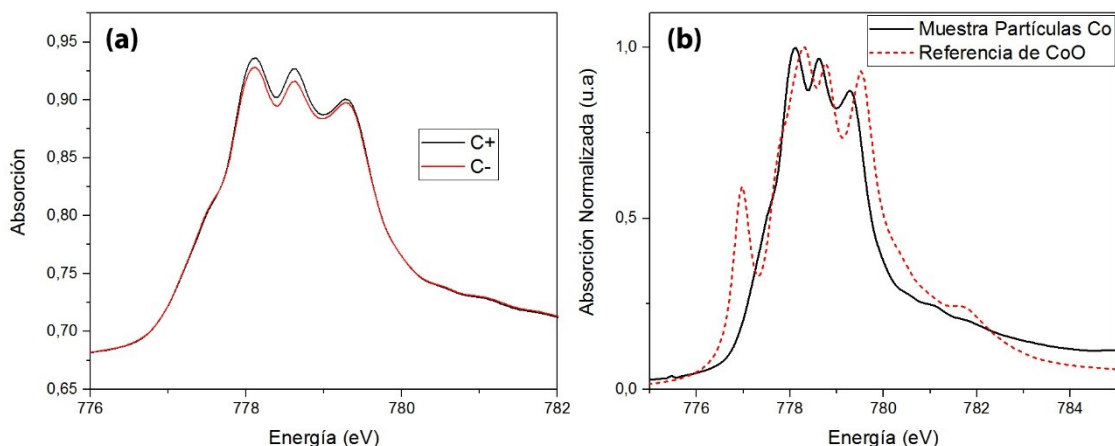


Fig N.5: (a) Perfiles de absorción entorno al borde L del Cobalto en polarización circular a izquierdas (en negro) y a derechas (en rojo). La diferencia entre ambas señales es indicativa del magnetismo de la muestra. (c) Comparativa del perfil de absorción obtenido para nuestra muestra de partículas y el de una muestra de referencia de óxido de cobalto. Cabe señalar que la absorción de ambas ha sido escalada, de forma que se puedan comparar sus perfiles, y no la señal absoluta.

Por otro lado, mediante la técnica de XANES [38], se puede observar la presencia mayoritaria de cobalto oxidado. Este rasgo es identificable debido a que en el caso del cobalto no oxidado el espectro de absorción presenta un único pico, mientras que para el caso de los óxidos estos provocan la formación de un multiplete de estados electrónicos, que se manifiesta en la formación de múltiples picos en el espectro [39].

En la Fig N.5-b se muestra el perfil de absorción en el borde del cobalto de una de las muestras comparado con un perfil escalado de una muestra de referencia de cobalto oxidado. El primer pico del patrón, ausente en el caso de nuestra muestra guarda relación con la presencia de iones Co^{2+} aislados organizados en una forma octaédrica [40]. Aunque su ausencia podría estar ligada con estados de mayor oxidación, pues los estados de Co^{3+} o Co^{4+} no posee picos con valores tan bajos en energía, el desplazamiento entre los espectros de 0.2 eV no debería, a priori, suponer un cambio en el grado de oxidación presente en la muestra con respecto al patrón de referencia (estimándose necesario un cambio de al menos 1 eV [40,41]), por lo que cabe pensar que el enlazado con el polímero sea lo que produce este fenómeno, ya que la geometría impuesta al estar enlazadas con el polímero no permita que los iones se autoorganicen en una estructura octaédrica

Si, posteriormente, son expuestas al plasma de oxígeno para la retirada del material orgánico que las recubre, se observa que en todos los casos estudiados salvo para el cobalto y la magnetita el comportamiento magnético posterior es nulo.

Con la intención de mejorar estos resultados, se sometió a las muestras a una inmersión en borohidruro, un potente reductor. El proceso tiene lugar tanto al aire como en atmósfera de nitrógeno: en primer lugar no se evidencian grandes diferencias entre los dos tratamientos, dando lugar a valores análogos por las dos vías. En ambos casos, las muestras recuperan el comportamiento magnético presentando previamente, aunque su valor de M_s es menor al presentado por las muestras previas a la exposición de retirada con el plasma de oxígeno.

N.3 Láminas Magnéticas Delgadas sobre Bases Nanoestructuradas.

N.3.1 NdCo₅ Comportamiento Magnético

La aleación de NdCo₅ permite la obtención de láminas magnéticas que presentan anisotropía magnética fuera del plano (PMA), dando lugar, a partir de un cierto espesor umbral, a una estructura de dominios a bandas. Así, entre dominios se produce la alternancia periódica en el signo de la componente perpendicular de la imanación (Fig N.6) [24,42].

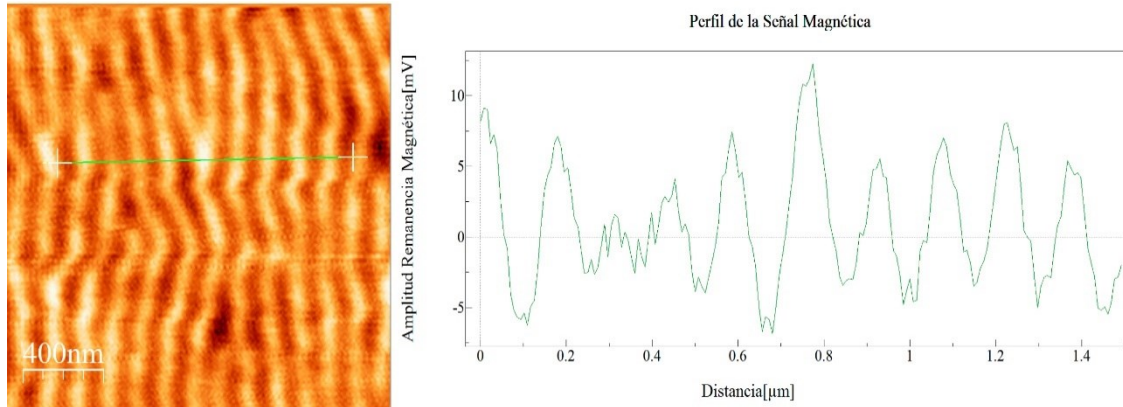


Fig N.6: Imagen obtenida mediante MFM de la imanación en una lámina delgada de NdCo₅ por encima del espesor umbral, donde se aprecian claramente la periodicidad de las bandas con imanación alterna fuera del plano. A la derecha un corte de la misma.

Esta configuración de la imanación es debida a la competición existente entre los términos asociados a las distintas energías magnéticas involucrados en el sistema, y cuyo resultado se traduce en que la configuración más estable sea la alternancia periódica de la imanación fuera del plano:

Término de Anisotropía: Término de la energía que tiende a su minimización cuando la imanación de la muestra se encuentra alineada de acuerdo a una cierta dirección del material (en cuyo caso se dice uniaxial) o varias, siendo un término local que actúa sobre cada momento de forma independiente.

Término de Canje: Término energético dependiente del entorno próximo de cada momento magnético. Su contribución se minimiza en función de cuanto de antiparalelos o paralelos se encuentren los momentos contiguos, dependiendo de si se tiene un comportamiento antiferromagnético o ferromagnético respectivamente, siendo este último caso el que corresponde a la aleación de NdCo₅.

Término Desimanador: Se trata de un término global que depende de la configuración de la imanación en el volumen de la muestra, dependiendo de los polos magnéticos en superficie y la configuración interior, siendo minimizado a la par que se minimizan los polos en la muestra, generando normalmente la ruptura del sistema en dominios magnéticos.

Término Zeeman: Término de la energía proveniente de la interacción del magnetismo presente con un campo magnético externo, siendo minimizado cuando la imanación se alinea con el campo aplicado.

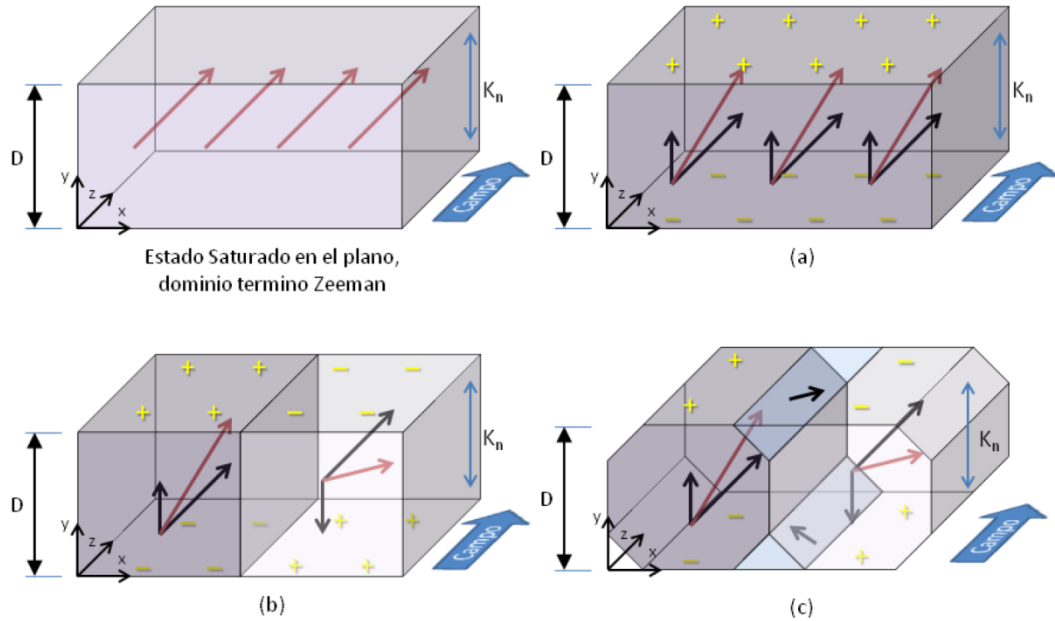


Fig N.7: Esquema de las posibles disposiciones de la imanación en una lámina con anisotropía perpendicular al plano. Partiendo del estado saturado por la aplicación de un campo externo podemos alcanzar diferentes disposiciones: (a) Caso donde la energía de anisotropía es dominante, pero se forman una gran cantidad de polos magnéticos opuesto a la minimización de la energía desimanadora. (b) Suponiendo que la energía desimanadora domina sobre la anisotropía, se rompe el sistema en dominios con imanación perpendicular de sentido alterno. (c) Según la diferencia en energía entre la energía desimanadora y de anisotropía, puede darse el caso donde la primera domine lo suficiente para crear dominios de cierre en el plano. [43]

Supongamos que tenemos una lámina delgada de espesor D con una anisotropía perpendicular K_n en la dirección Y (Fig N.7), tal que su contribución energética es menor que la de término desimanador $2\pi Ms^2$, donde M_s es la imanación de saturación de la muestra (situación donde se dice que el factor de calidad Q es menor a la unidad).

Inicialmente esta muestra se encuentra saturada debido a la acción de un campo externo aplicado, y por tanto podemos decir que la energía de Zeeman es la dominante. Cuando procedemos a reducir el campo otros factores empiezan a tomar relevancia y determinar la configuración de la imanación.

Si suponemos que la dominante fuera la energía de anisotropía, una configuración razonable podría ser la descrita en el caso (a), lo cual además favorecería la energía de canje pues toda la imanación es paralela. Sin embargo, el coste de esta configuración es que toda la superficie se llene de polos, lo cual se opone a la energía desimanadora. Así, es más razonable que la imanación se distribuya en las formas (b) o (c), donde se rompe el sistema en dominios que minimicen la energía desimanadora.

Como vemos esta disposición da lugar a un *sistema de bandas*, en el que la imanación fuera del plano se alterna de sentido de forma periódica. Con el objetivo de minimizar los polos las paredes que separan los dominios deben recaer en el plano YZ , y por tanto son paredes de Bloch. Cabe notar que para el término de canje esta configuración es desfavorable con respecto al caso previo (a).

La diferencia entre los casos (b) y (c) radica en como de predominante sea la energía desimanadora con respecto a la energía de anisotropía. Si el término desimanador es relativamente elevado, entonces se crean los dominios de cierre intermedios en la superficie de la lámina delgada. Éstos tienen como propósito reducir la energía de los polos, cerrando el flujo magnético en la muestra, y por ende minimizar la energía desimanadora.

En este tipo de muestras, es el espesor el que determina el peso de la energía desimanadora, siendo, por tanto, el factor relevante que dicta, no solo el comportamiento a bandas, sino su aparición. Existe un cierto valor umbral por encima del cual la contribución energética desimanadora es suficientemente pequeña para que la orientación perpendicular se favorezca [44].

Además de la dependencia de la energía desimanadora con respecto al espesor, el comportamiento magnético este tipo de aleaciones es sensible a las variaciones locales introducidas debido a las tensiones estructurales [45]. La combinación de estos dos factores resalta la importancia de un adecuado control sobre las condiciones en la fabricación de las láminas a la hora de poder ajustar la anisotropía del sistema. Nuestro objetivo, por tanto, es el uso de las estructuras obtenidas mediante la litografía de copolímeros para modificar las propiedades magnéticas del sistema. Estas estructuras se consideran un método óptimo para ello, ya que son capaces de afectar tanto al espesor crecido como de introducir tensiones en la lámina.

Cabe resaltar que la imanación de los dominios de bandas cuenta también con una componente parcialmente en el plano, siendo la orientación de las bandas la propia de la imanación planar. Esto implica que la visualización de las bandas por MFM permite simultáneamente observar la imanación fuera y dentro del plano, habiéndose visualizado estructuras de defectos topológicos multidominio de forma clara a través de dicha técnica [46].

N.3.2. Fabricación

Partimos por tanto de muestras porosas obtenidas a través del protocolo seguido previamente: mediante disoluciones 0.5%wt de PS-P4VP en tolueno (que se dejan agitando durante 12h a 70°C), éstas son distribuidas en superficie mediante la técnica de *spin-coating* a 2000 rpm. A continuación, se expone a las muestras a vapor de THF, en un recipiente sellado a 23°C durante 3 horas, y se les deja secar al aire otras 3h y en vacío estático durante la noche. Tras esto se sumerge las muestras en etanol durante 20 min, y se le deja secar al aire.

Previo al crecimiento de las láminas de NdCo₅ crecemos una lámina de 10nm de aluminio (Al) sobre la estructura polimérica (Fig N.8-d) para evitar cualquier cambio en el comportamiento magnético que tuviera origen en la oxidación de la lámina por el contacto con el polímero. Al medirse mediante AFM se observa una estructura resultante que mantiene el orden logrado para el caso anterior, sin embargo, muestra una estructura de micelas en lugar de poros.

A continuación, se crecen varias láminas delgadas de NdCo₅ amorfo: éstas fueron crecidas como una aleación de dos blancos puros independientes de cada material, cuyos ritmos de crecimiento son ajustados para lograr la proporción adecuada de la aleación. La presión base es de $4 \cdot 10^{-8}$ mBar y con presiones de trabajo de $2.9 \cdot 10^{-3}$ mBar. Con potencias de Pot_{Co} (kW) = 0.18, Pot_{Nd} (kW) = 0.04, y ritmos de crecimiento promedio de $\tau_{aleación} = 3.25$ Å/s.

A efectos de comparación, se crecieron de forma simultánea en cada caso las láminas crecidas sobre sustratos de Si con la estructura polimérica y sus referencias de control sin polímeros. De forma rutinaria se crecen posteriormente 5nm de Aluminio sobre la lámina de NdCo₅ para prevenir su oxidación, con Pot_{Al} (kW) = 0.04 y $\tau_{Al} = 0.42$ Å/s.

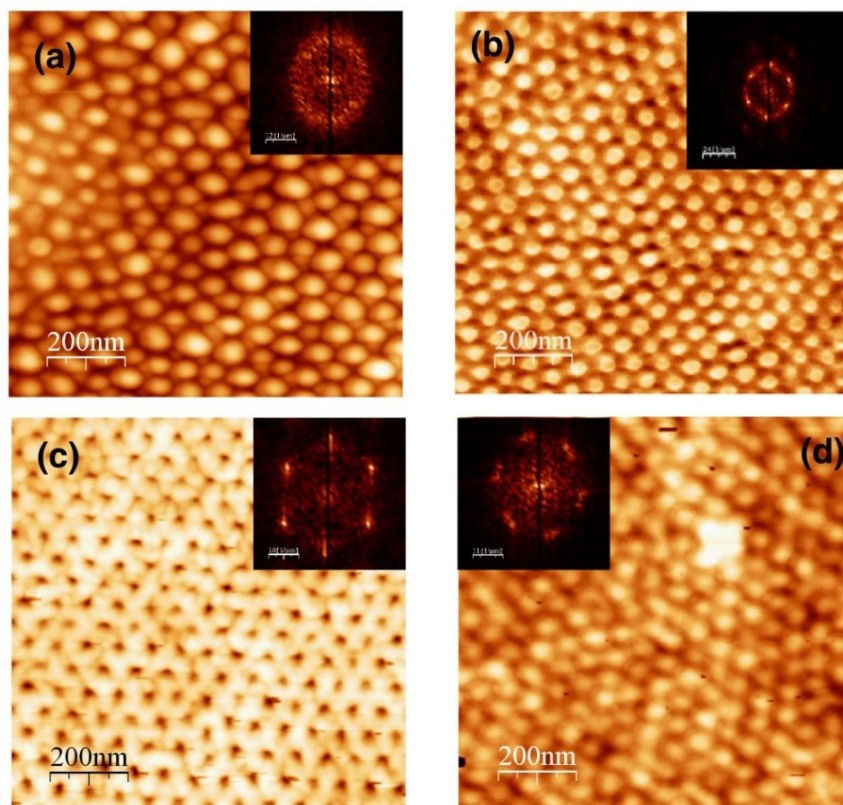


Fig N.8: Evolución de la morfología de la plantilla de crecimiento formada por la distribución de la disolución 0.5wt en tolueno del PS-P4VP a través de los distintos tratamientos (a) Red micelar inicial tras la distribución superficial (b) Ordenamiento de la red tras la exposición a vapor de THF (c) Reconstrucción de la estructura mediante inmersión de etanol, paso de red de micelas a red de poros (d) Depósito mediante pulverización catódica de una lámina de 10nm de Aluminio como base protectora, se registra de nuevo una estructura más cercana a la micelar. En todo el proceso el orden de la red se conserva.

A temperatura ambiente, este material tiene imanaciones de saturaciones $M_s=1100 \text{ emu/cm}^3$ y anisotropías perpendiculares del orden de $\sim 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [24]. Ello supone un material con factor $Q \sim 0.1$, que es bajo. Cabe añadir que, debido a la geometría del crecimiento de la aleación, las muestras también exhiben una anisotropía uniaxial en el plano, adicional a la exhibida fuera del plano por el material, comparativamente menor en el orden de $\sim 10^2 \text{ erg/cm}^3$.

Este tipo de aleaciones con Q bajo presentan un valor de espesor crítico a partir del cual se produce la nucleación del comportamiento de bandas, es por ello que las muestras se crecen en un rango de valores de 30-75nm, que abarcan espesores por encima y por debajo del valor transcrito para las mismas de $\sim 40\text{-}45\text{nm}$.

N.3.3 Resultados y Discusión

N.3.3.1 Caracterización Morfológica

Al caracterizar las muestras con la base polimérica por AFM (en modo dinámico) se observa en una superficie que es bastante plana (Fig N.9-a), con una rugosidad promedio (rms) $\sim 1.2\text{nm}$ esperables para los granos del recubrimiento de Aluminio de la parte superior, sin que se muestre estructuración alguna por parte del polímero, lo que indica la pérdida paulatina a través del espesor de la nanoestructuración marcada en la base por la estructura polimérica.

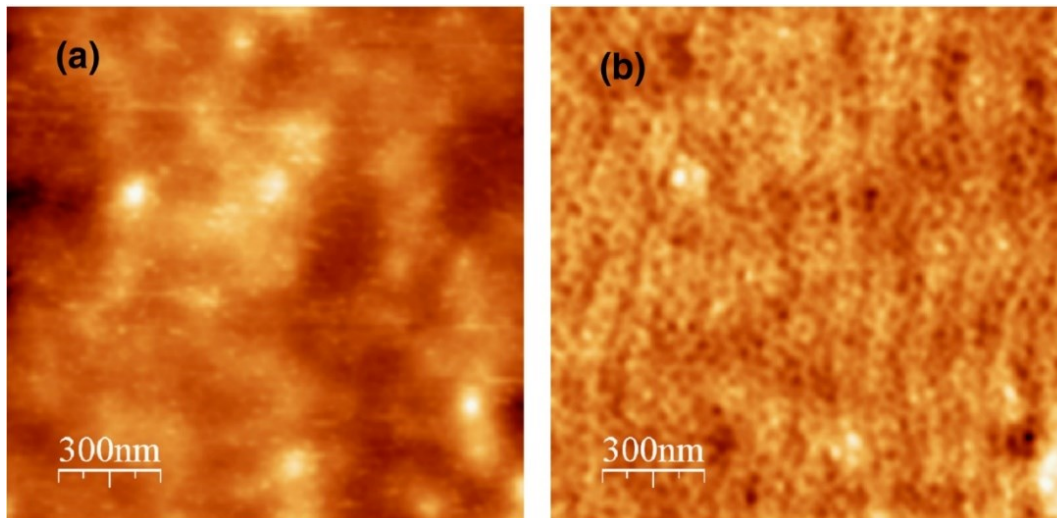


Fig N.9: Imágenes obtenidas por AFM de la superficie de las muestras con la base polimérica (a) La imagen de topografía muestra una superficie plana sin nanoestructurar. (b) La imagen en fase de la misma muestra sin embargo una clara estructura subyacente. Este contraste puede entenderse como un mapa de interacciones inelásticas.

Sin embargo, cuando registramos la señal de fase (Fig N.9-b) las muestras con la base polimérica presentan una estructura análoga a la de la red micelar subyacente: con estructuras circulares con distancias promedio entre sí de 54nm, y con una distribución en el plano muy similar a la polimérica.

Se ha estudiado que las imágenes de fase pueden interpretarse como mapeados de disipación de energía ocurridos gracias a interacciones inelásticas de la punta y la muestra [47,48], y el hecho de que su contraste sea dependiente de la amplitud y el *setpoint* da una idea de que son originados por cambios en las propiedades micromecánicas locales de la misma [49]. Esto da idea de que la base polimérica afecta estructuralmente a las láminas de dos maneras relacionadas: la primera, y más directa, es la nanomodulación sufrida por la región superficial inferior de la muestra debido a la corrugación del polímero, y la segunda, es la inducción de tensiones en el resto de la lámina por los cambios locales mecánicos.

N.3.3.2 Caracterización Magnética

A la hora de la caracterización magnética, se hizo un primer estudio mediante medición por MOTKE de las propiedades magnéticas globales de las muestras [50], midiéndose los ciclos de histéresis en el plano promediados para cada uno de los espesores crecidos. Tanto en las muestras que posee una base polimérica como en las muestras crecidas sobre silicio, para valores superiores a los del espesor crítico, se observan comportamiento típicamente asociados a las muestras con un magnetismo con anisotropía fuera del plano débil [22,51]: la existencia de una baja remanencia en el plano, seguida de una región casi reversible de la imanación acercándose a saturación.

Cabe recordar que la imanación de estos materiales se caracteriza por la nucleación de dominios magnéticos con la imanación fuera del plano alterna, y una imanación en el plano conjunta (las denominadas “bandas”) que se nuclean a partir del valor de espesor crítico y que tienden a alinearse en la dirección del último campo de saturación: al reducirse el campo aplicado la nucleación de las bandas en la dirección perpendicular al campo fija la componente en el plano. Esto da lugar a que se produzca un comportamiento prácticamente isotrópico en el plano, siendo este tipo de comportamiento denominado anisotropía *rotatable* (pues es modificable con el campo aplicado) [52,53].

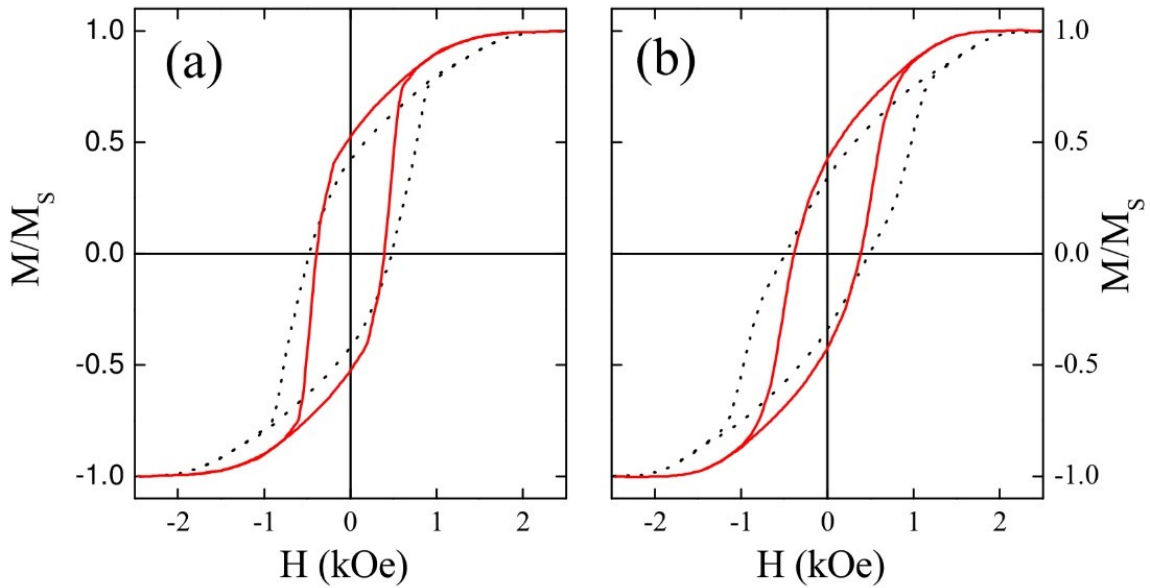


Fig N.10: Ciclos medidos para la pareja de muestras de 52nm de espesor mediante MOTKE para (a) el eje de fácil imanación en el plano (EA) y (b) el eje de difícil imanación en el plano (HA). La muestra con plantilla de polímero en línea roja, la muestra de silicio en línea punteada azul. El efecto del polímero es aumentar la remanencia y disminuir la coercitividad del sistema.

En la Figura N.10 se comparan los ciclos de histéresis medidos por MOTKE para el caso de una lámina de 52 nm de espesor (por encima del espesor crítico) depositada sobre la estructura del copolímero y sobre un sustrato de Si directamente. En ambos casos el campo se ha aplicado en el plano, tanto en la dirección del eje fácil como del eje difícil (recordamos que existe una anisotropía uniaxial en el plano inducida durante el crecimiento).

Así, en el caso de la lámina crecida sobre silicio, las remanencias observadas en los ejes fácil (EA) y difícil (HA) son similares $Mr_{Si}^{EA}/Ms=0.43$ y $Mr_{Si}^{HA}/Ms=0.34$, respectivamente, valores que aumentan para la muestra con base polimérica $Mr_{COP}^{EA}/Ms=0.52$ y $Mr_{COP}^{HA}/Ms=0.42$. Asimismo, por lo que se refiere al campo coercitivo, en el caso del silicio se obtienen los valores de $H_{c_{Si}}^{EA}=480$ Oe y $H_{c_{Si}}^{HA}=490$ Oe, que disminuyen para las láminas de NdCo₅ depositadas sobre el polímero $H_{c_{COP}}^{EA}=390$ Oe y $H_{c_{COP}}^{HA}=380$ Oe. Esta tendencia se observa en todo el rango de espesor estudiados tan y como se muestra en la Fig N.11.

En primer lugar, cabe señalar que en todos los casos se observa que, a medida que se aumenta el espesor de la lámina, y por tanto se favorece la anisotropía fuera del plano, los ciclos de histéresis adoptan progresivamente una forma más propia de los materiales con bandas de imanación fuera del plano, con la aparición de regiones de rotación reversibles.

Por otro lado, el aumento de la componente de la imanación en el plano debido a la muestra polimérica, es contrastable igualmente en todos los casos. Los ciclos muestran, incluso para las muestras de 30nm, y por ende menor componente fuera del plano, un comportamiento más cercano al de una muestra uniaxial ideal.

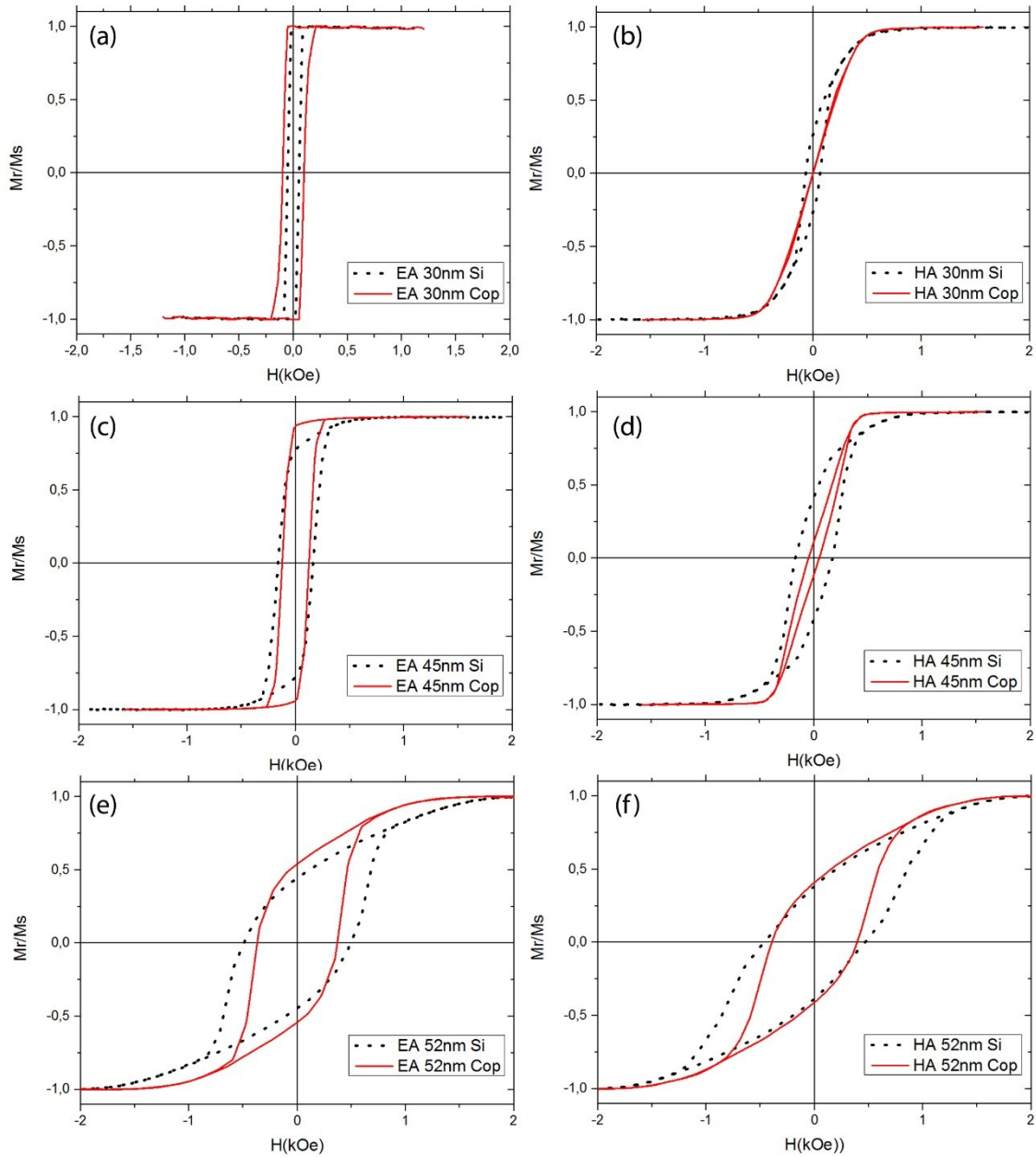


Fig N.11: Ciclos medidos para la pareja de muestras de (a-b) 30nm, (c-d) 45nm y (e-f) 52nm de espesor mediante MOTKE para (a,c,e) el eje de difícil imanación en el plano (HA) y (b,d,f) el eje de fácil imanación en el plano (EA). La muestra con plantilla de polímero en línea roja, la muestra de silicio en línea punteada azul. El efecto del polímero es aumentar la remanencia y disminuir la coercitividad del sistema.

En la Fig N.12 se presenta la dependencia de la imanación de remanencia en el eje fácil en función del espesor de la lámina para ambos tipos de muestras. En el caso del espesor más bajo, la remanencia es prácticamente unitaria, lo que indica que la imanación se encuentra todavía en el plano. Sin embargo, a medida que el espesor se incrementa, la remanencia se ve reducida progresivamente hasta que, para el máximo espesor de 75 nm, alcanza su mínimo de $M_{r_{Si}^{EA}}/M_s=0.4$, lo que nos da una idea del incremento de la componente de la imanación fuera del plano, a medida que el término magnetostático de la energía decrece.

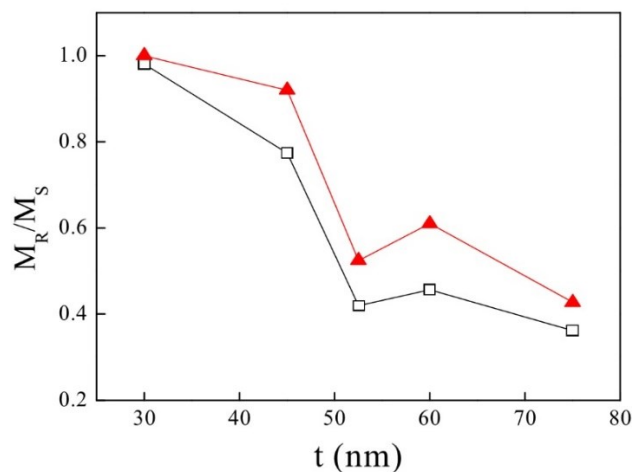


Fig N.12: Valores de remanencia en el eje fácil para todas las parejas de muestras a lo largo de los espesores crecidos. En rojo las muestras con base polimérica, en negro las láminas crecidas sobre silicio. Cabe ver que el primer espesor de 30nm se encuentra en su totalidad en el plano, algo esperable pues queda por debajo el espesor crítico en el que aparecen las bandas. Se observa que la remanencia descende a medida que se aumenta el espesor, encontrándose la remanencia de la muestra polimérica siempre con valores superiores a los de las láminas crecidas en silicio.

No obstante, en todos los espesores los valores de la remanencia son mayores en las láminas con la estructura polimérica, lo que refleja que su anisotropía magnética fuera del plano es menor.

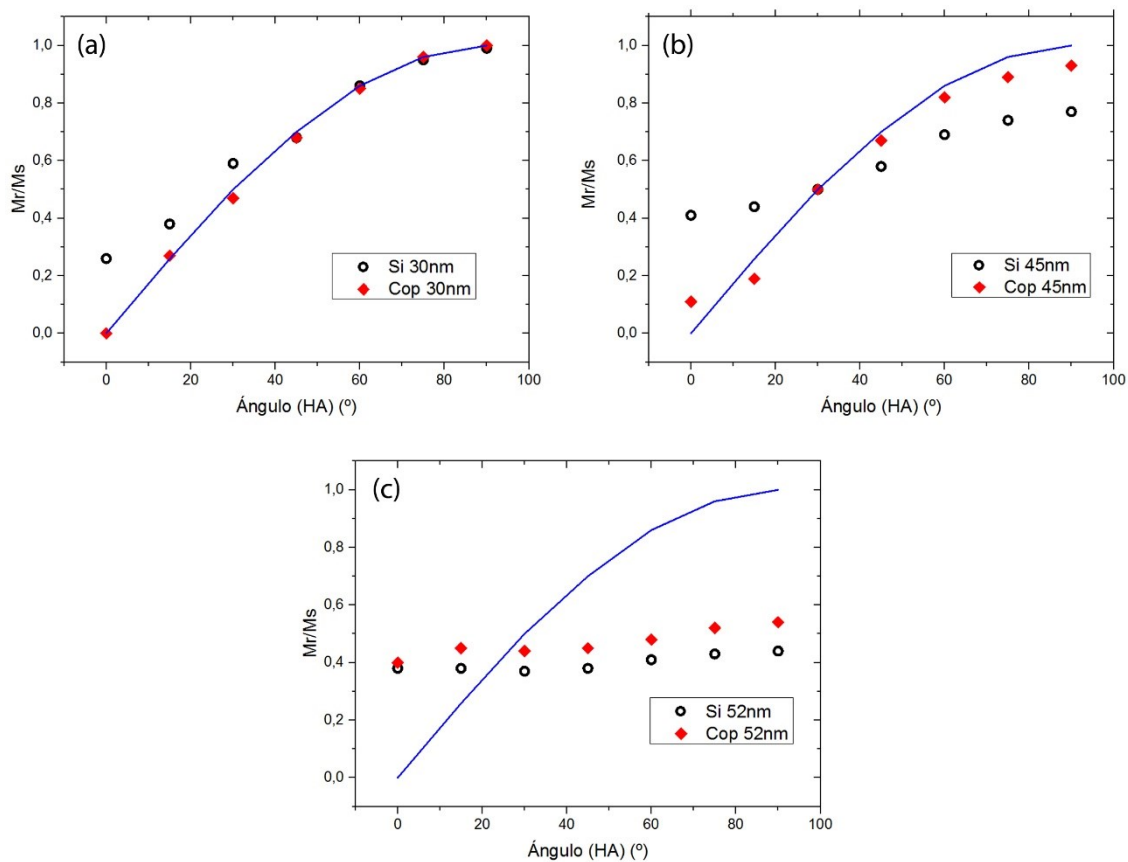


Fig N.13: Dependencias de la remanencia en el plano en función del ángulo para la muestra para los espesores de (a) 30nm, (b) 45nm y (c) 52nm. En rojo las muestras con base polimérica, en negro las láminas crecidas sobre silicio. En azul la dependencia teórica de un material con una anisotropía uniaxial ideal.

El caso de mayor divergencia en comportamiento es para el espesor de 45nm, que coincide además en el valor de espesor más cercano al espesor crítico. Ello se hace aún más evidente cuando se estudia la dependencia angular de la imanación de la pareja de muestras con el mismo espesor en la lámina de NdCo₅ (Fig N.13). En el caso de 45nm (Fig N.13-b), el comportamiento de la lámina depositada directamente sobre silicio es bastante isótropo, con poca variación a lo largo del espectro, correspondiente al comportamiento *rotatable* de la anisotropía. Sin embargo, en el caso de la muestra con la base polimérica, ésta puede asemejarse razonablemente con un comportamiento correspondiente al caso ideal de una lámina con anisotropía uniaxial, esto es siguiendo una ley $M_r/M_s = \cos(\Theta)$. Para el espesor inferior (Fig N.13-a), ambos comportamientos son más cercanos al comportamiento uniaxial, mientras que para valores superiores (Fig N.13-c) los dos se acercan al comportamiento isótropo.

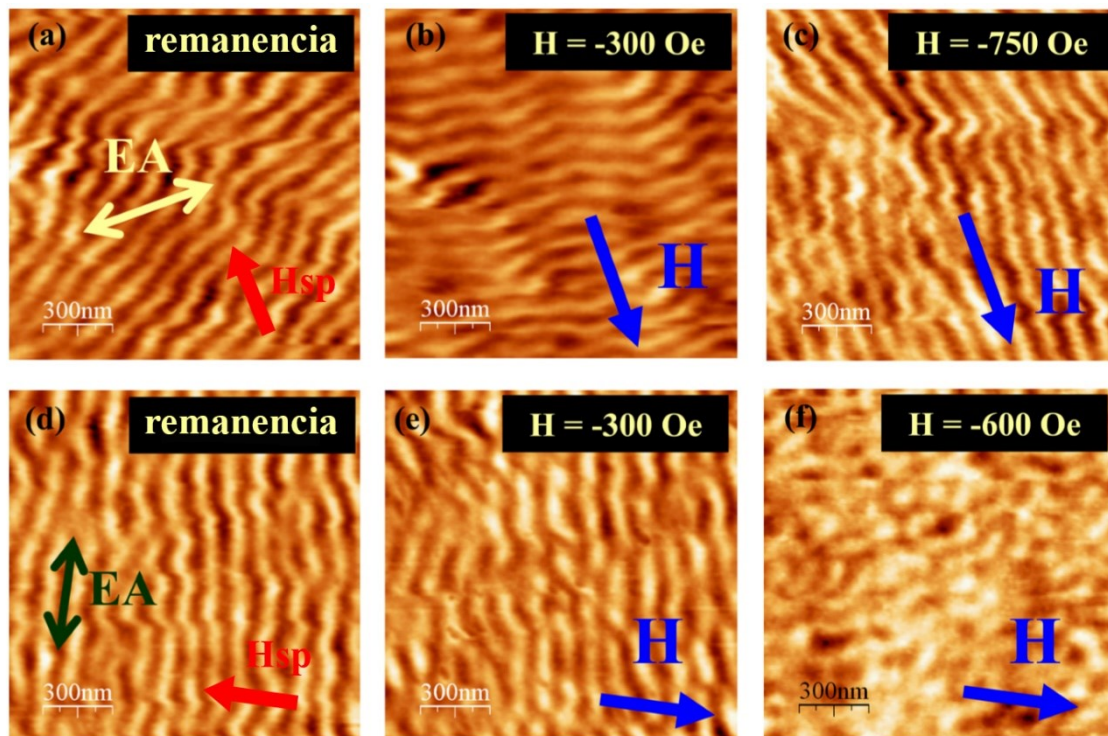


Fig N.14: Imágenes de MFM de la pareja de muestra de 45nm, en un proceso de inversión tras haber saturado en la dirección del eje difícil (marcada en rojo en la imagen original de remanencia Hsp) (a-c) láminas sobre silicio (d-f) láminas crecidas sobre copolímero.

Resulta, por tanto, de interés indagar con más detalle acerca del proceso de inversión de la imanación. Para ello se llevan a cabo medidas de MFM empleando el modo en el que se aplica un campo magnético externo constante mientras se realiza la medida.

En la Fig N.14-a se puede observar el estado de remanencia de la muestra de la lámina de NdCo₅ de 45nm sobre silicio a la que se ha saturado previamente en el plano, en la dirección perpendicular al eje fácil. Se observa aun patrón de bandas con periodo de $\Lambda=115\text{nm}$, cuya dirección recae en un punto intermedio entre la dirección del eje fácil y el eje difícil (en torno a 28° con respecto al eje fácil), lo que está de acuerdo a su valor no nulo de remanencia, pero que además concuerda con el comportamiento asociado a la anisotropía *rotatable*. A medida que se aplica un campo de inversión en el sentido opuesto del eje difícil (Fig N.14-b,c), lo que se observa es que las bandas rotan de una forma continua, pasando por el eje fácil (Fig N.14-b, H-300 Oe), hasta la dirección del campo aplicado, alcanzado dicha dirección para un valor de 750 Oe, un valor cercano al obtenido en los ciclos de histéresis (H_{Si}^{HA} 820 Oe).

Para el caso de la muestra sobre la base polimérica el comportamiento es diferente (Fig N.14-d,e,f). En primer lugar, el periodo de las bandas es algo mayor, $\Lambda=125\text{nm}$. Por otro lado, en el estado remanente, las bandas se disponen a lo largo del eje fácil, independientemente de la dirección del último campo de saturación. Adicionalmente, en los procesos de inversión, las bandas no rotan de forma continua, sino que, poco a poco, pierden la continuidad hasta que alcanza un estado de “mar de *bubbles*”, para campos cercanos a los de saturación del eje difícil ($H_{s_{p_0}}^{\text{HA}} 650 \text{ Oe}$).

Podemos interpretar estos resultados de acuerdo a una competición entre las energías de anisotropía existentes en la muestra: la anisotropía uniáxica generada en el crecimiento y la anisotropía *rotatable* asociada a la configuración de bandas. Para entender esta competición, comparamos las energías relativas de cada una, que se pueden calcular de forma indirecta a través de su campo de anisotropía asociado. Para el caso de un espesor de 45 nm, el campo de anisotropía uniáxica en el plano se puede obtener a través de la pendiente del ciclo de eje difícil, siendo $H_K^{\parallel} (45\text{nm}) = 380\text{Oe}$. Por otro lado, la anisotropía *rotatable* produce un campo de anisotropía con carácter pseudouniáxico [53], que viene dado por:

$$H_K^{\text{rot}} \approx \frac{8MsJ_2^2(\alpha)}{J_0^2(\alpha)} \left(\pi - \frac{\Lambda[1-\exp(-2\pi t/\Lambda)]}{2t} \right) \quad (\text{N.1})$$

En esta expresión, J_0 y J_2 son las funciones de Bessel del primera especie y orden 2, y α es la amplitud angular de la oscilación de la imanación fuera del plano dentro del patrón de bandas, que puede determinarse a través del promedio de la componente en el plano de la imanación a lo largo de la dirección de las bandas como

$$\langle M_{\text{plano}} \rangle \approx MsJ_0(\alpha) \quad (\text{N.2})$$

Teniendo esto en cuenta, y que, para los casos de ciclos en el eje fácil, al coincidir la dirección de la anisotropía *rotatable* con el eje fácil, las bandas se sitúan en la dirección del campo, es posible usar los valores de la remanencia M_r^{EA} y los periodos medidos de las bandas para estimar los valores de campo de la anisotropía, dando lugar a $H_K^{\text{rot}_{\text{cop}}} (45\text{nm}) \approx 30\text{Oe}$ y $H_K^{\text{rot}_{\text{si}}} (45\text{nm}) \approx 300\text{Oe}$.

Al compararlas, vemos que, en el primer caso, $H_K^{\text{rot}_{\text{cop}}}/H_K^{\parallel} \approx 0.08$, por lo que la anisotropía *rotatable* es únicamente una pequeña perturbación de la anisotropía uniáxica inducida en la lámina. De esta manera, el comportamiento de la misma se encuentra dominado por esta última, disponiéndose la imanación siempre en el eje de fácil imanación en la remanencia. Para el segundo caso, $H_K^{\text{rot}_{\text{si}}}/H_K^{\parallel} \approx 0.79$ así los valores son comparables entre sí, lo que explica el comportamiento mixto observado en las imágenes de remanencia e inversión de las bandas (Fig N.14), así como la cuasi isotropía exhibida angularmente (Fig N.13).

Si comparamos las escalas marcadas por las distancias características de estructura de desorden local inducidas por la base polimérica de 50-55nm frente al periodo de las bandas de 115-125nm, vemos que los dominios magnéticos son mayores que las modificaciones locales, por lo que cabe pensar que la interacción dominio magnético - desorden inducido no se produzca en una relación unitaria, sino que sea un efecto colectivo en el incremento de los efectos de anclaje de los dominios. Así, para profundizar más en el análisis, se obtuvieron ciclos de histéresis mediante Efecto Hall Extraordinario (EHE) a baja temperatura (10K) [54,55], con el campo aplicado perpendicularmente al plano de la muestra.

Los ciclos medidos en ambos tipos de lámina de NdCo_5 (sobre silicio y sobre el copolímero) presentan el comportamiento típico de materiales con una anisotropía perpendicular débil (Fig N.15), con una histéresis a campos elevados y un estrechamiento a campos bajos [56-58]. Este comportamiento, se debe a que, a medida que el campo baja desde la saturación positiva, se nuclean dominios con imanación perpendicular opuesta, lo que sucede para campos positivos de $H_{N_{\text{Po}}} \approx 3.5\text{KOe}$ y $H_{N_{\text{Si}}} \approx 4\text{KOe}$, respectivamente. A continuación, la inversión progresa mediante la propagación de los dominios invertidos, hasta que la imanación se invierte totalmente con la aniquilación del último de los núcleos remanentes de la orientación original de la imanación, lo que tiene lugar a elevados campos negativos, específicamente a $H_{\text{Ann}_{\text{Po}}} \approx -7.6\text{KOe}$ y $H_{\text{Ann}_{\text{Si}}} \approx -8.2\text{KOe}$.

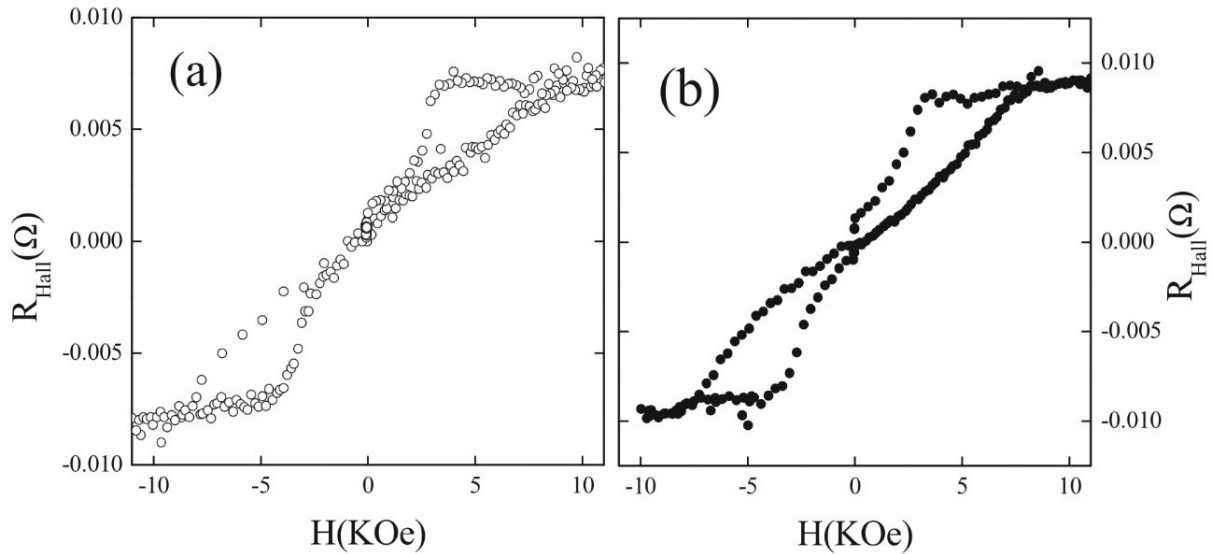


Fig N.15: Ciclos de histéresis con el campo aplicado fuera del plano, medidos por EHE a 10K, de la pareja de muestras de 45nm: (a) lámina sobre silicio (b) lámina crecida sobre polímero.

Así, los campos característicos son de nuevo menores para las muestras nanoestructuradas, lo cual está en acuerdo con la idea antes desarrollada de una menor anisotropía perpendicular efectiva. La otra diferencia exhibida en las medidas corresponde a la región de bajos campos, donde la histéresis exhibida es mucho mayor para el caso de la muestra nanoestructurada. Aquí existe una región reversible en el caso de la muestra crecida sobre silicio, con un ancho aproximado de 4KOe, que desaparece en el caso nanoestructurado. Esto da idea de que la propagación para el último caso está desfavorecida, asociado con un mayor número de centros de anclajes generados con el desorden estructural local inducido por la base polimérica.

N.3.3.3 Nanoestructuración de la lámina.

Con el deseo de explorar con mayor profundidad el rol de la nanoestructuración, se fabricaron una serie de muestras de copolímero con una topografía más pronunciada, gracias a la técnica de enlazado supramolecular en su formación. En concreto, los poros obtenidos tienen alturas de 35-40 nm, y diámetros promedio de ~ 90 nm, cuyas distancias interporo son de ~ 230 nm.

En esta ocasión, para eliminar la contribución de la anisotropía uniaxial producida durante el depósito de las muestras, se crecieron láminas delgadas provenientes de un único blanco de la aleación de NdCo_5 colocado en la posición central del conjunto de magnetrones y, por tanto, normal al sustrato. Al igual que en el caso previo, se creció un espesor por encima del valor crítico del blanco.

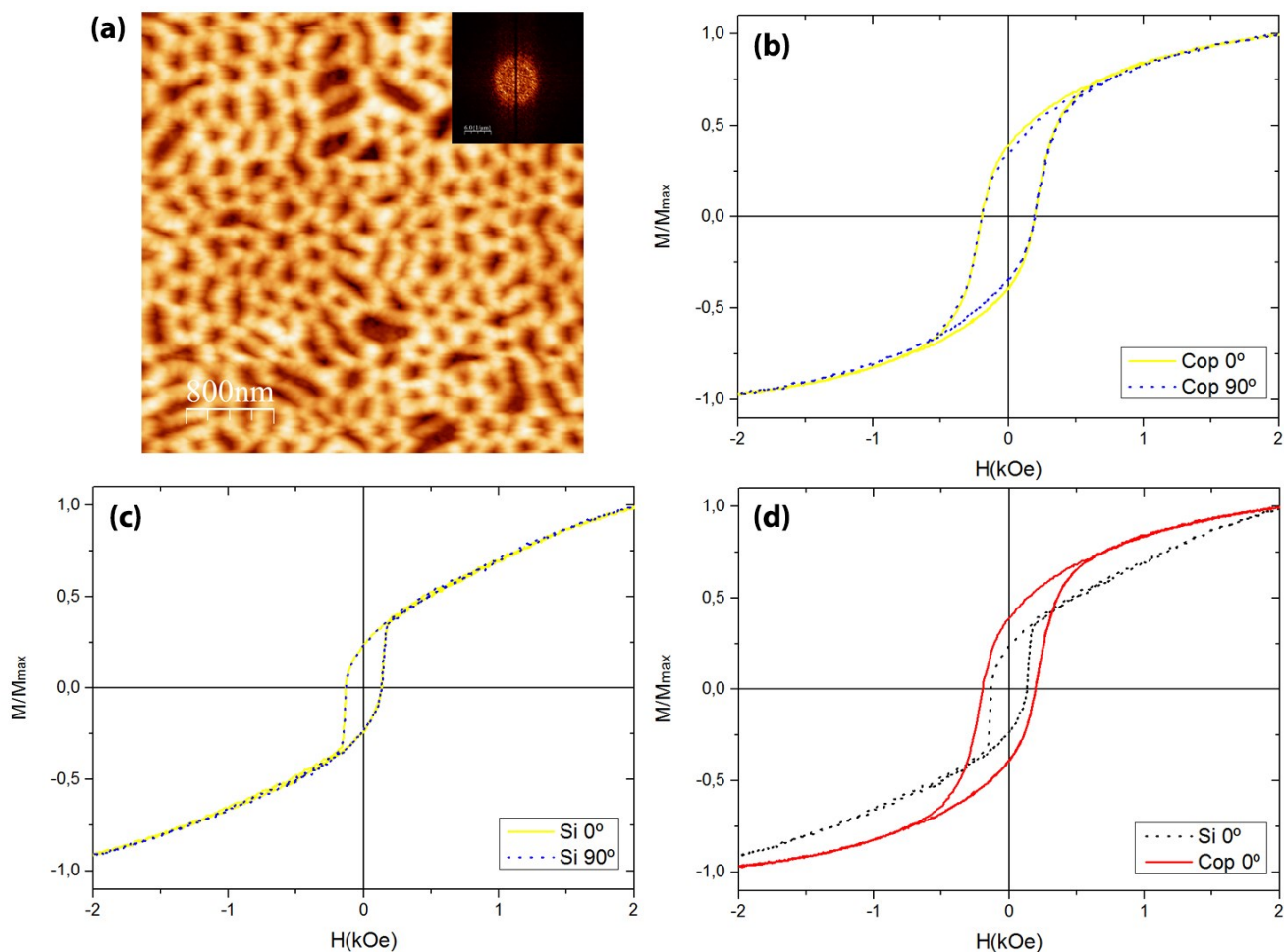


Fig N.16: (a) Imagen de AFM de la muestra con la lámina del NdCo₅ ya depositada. Ciclos de histéresis en el plano medidos por MOTKE para las láminas de NdCo₅ depositadas sobre (b) Si y (c) la base polimérica. (d) Comparativa de los ciclos para un ángulo de aplicación del campo.

Así, se midieron los ciclos de histéresis en el plano mediante MOTKE (Fig N.16). Se observó tanto para la muestra de silicio como para la crecida sobre la base polimérica, un comportamiento isótropo en el plano (Fig N.16-b, c). En los dos casos no fue posible la saturación en el plano para el campo aplicado. Por otro lado, cuando comparamos ambas muestras se vuelve a observar una mayor remanencia para el caso con la base polimérica, $M/M_{max}(H=0)_{Si}=0.20$ y $M/M_{max}(H=0)_{Si}=0.36$, teniendo además igualmente un mayor valor del campo coercitivo $H_{cSi}=140$ Oe y $H_{cCop}=180$ Oe.

En base a lo observado nos interesamos por la región histerética de la muestra con base polimérica, caracterizándola mediante MFM (Fig N.17). En esta ocasión, no se registran bandas mediante el MFM, exhibiendo unas tenues facciones propias de la topografía. Puesto que los valores de anchura del copolímero son comparables a los anchos del periodo de bandas, esto nos da idea de que no poseen el ancho suficiente para nuclearse y por ello se han extinguido. Adicionalmente, no somos capaces de ver paredes magnéticas en la muestra.

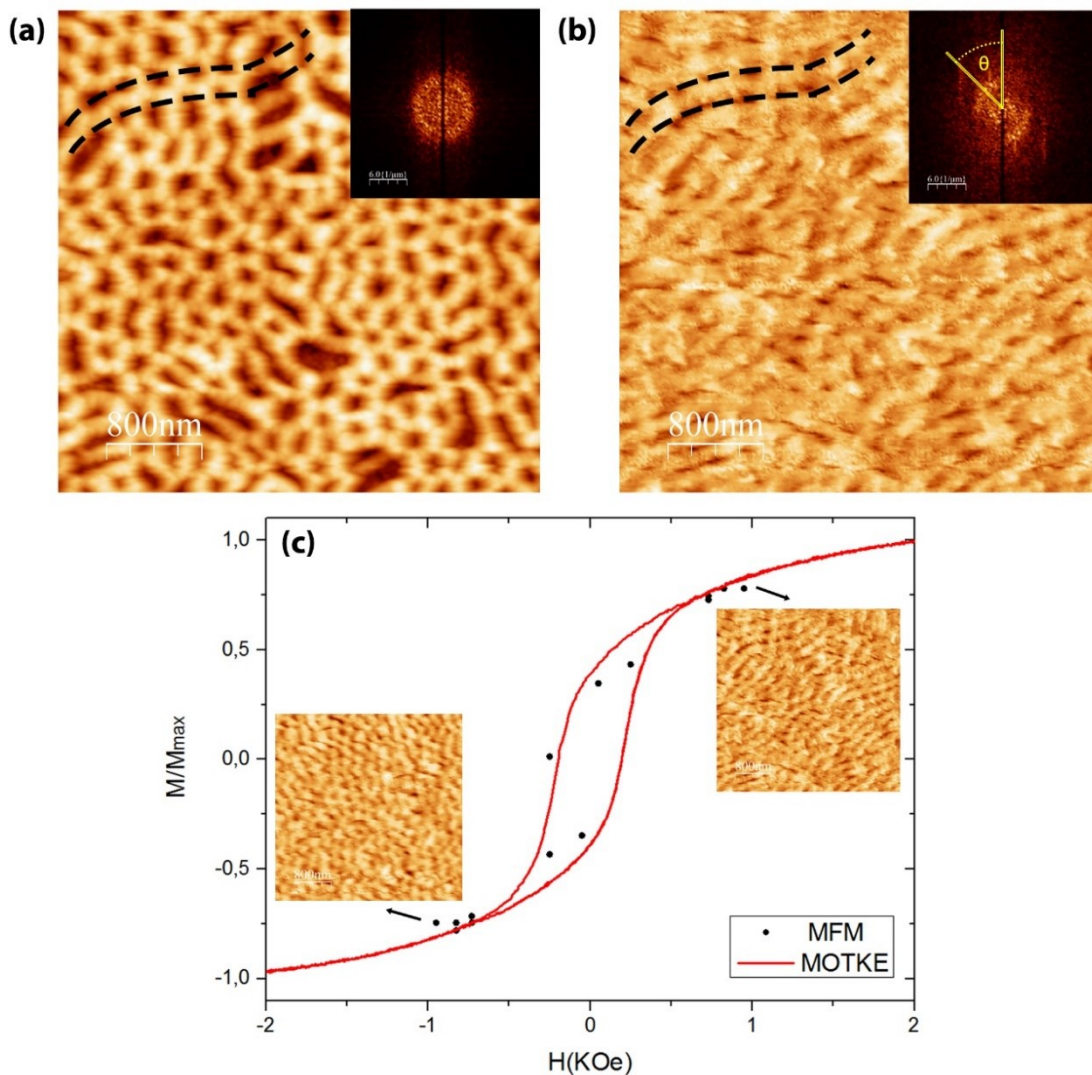


Fig N.17: (a) Imagen de AFM de la topografía de la lámina de NdCo₅ ya de depositada (b) Imagen de imanación asociada, correspondiente a la aplicación de un campo externo de ~ 950 Oe. Se observa como la transformada de Fourier es distinta para las dos medidas, mientras que se pueden identificar rasgos comunes de la topografía, con un ejemplo delimitado por líneas punteadas negras (c) Superposición del ciclo de histéresis con el campo aplicado en el plano medido por MOTKE (en rojo) y los valores de la imanación, tras normalizarse, asociados a los ángulos de la imanación medidos por MFM (puntos en negro).

Sin embargo, si realizamos un ciclo de inversión, se aprecian variaciones en las imágenes de MFM a medida que se varía el campo aplicado. Se observan una serie de líneas en la imagen que tiene correspondencia directa con la topografía marcada por la estructura polimérica (delimitadas en líneas negras discontinuas en la Fig N17-a, b). Lo mismo ocurre cuando se aplica el sentido inverso del campo, siguiendo a su vez otras líneas distintas marcadas por la topografía. Esto nos da idea de que la imanación, con el deseo de minimizar la energía desimanadora, es forzada a disponerse continua a las líneas marcadas por la topografía, evitando ponerse perpendicular a las líneas de agujeros que marca el polímero.

Si se mira la transformada de Fourier de la imagen de imanación, se registran unos arcos que rotan a medida que variamos el campo aplicado (Fig N.17-b). Midiendo los ángulos que forman dichos arcos frente al campo, se pueden normalizar en unidades de M/M_{max} , adjudicando al ángulo máximo el valor correspondiente medido en los ciclos de histéresis. Al representar ambas medidas superpuestas, podemos ver que existe una correspondencia entre las dos (Fig N.17-c), lo que refleja que, efectivamente, la inversión de la imanación se produce mediante la rotación de las bandas.

N.4 Conclusiones.

Para lograr la adición de partículas metálicas (Fe, Ni Co) en las estructuras poliméricas alcanzadas previamente, se ha explorado la técnica del enlazado supramolecular. Por un lado, se ha estudiado la adición de partículas a posteriori de la formación de la estructura. Este método arrojó resultados positivos cuando se expone la estructura polimérica a un entorno ácido junto a la sal metálica. Este entorno produce una protonación de las piridinas de la P4VP, favoreciendo un enlace iónico con las sales metálicas.

En ausencia de un ambiente ácido, la adición ha de ser llevada a cabo mediante la introducción en disolución. Ésta se lleva a cabo en dos fases: primero, de forma independiente, el polímero y las sales metálicas, y, posteriormente, estas se unen previamente al depósito, previo filtrado de la disolución de sales. Este proceso evita la formación de agrupaciones de micelas poliméricas observadas.

Al caracterizar magnéticamente las muestras se observa una débil señal magnética. Esta se ve reducida debido a la oxidación presente en las muestras, especialmente tras la exposición de la misma a un plasma de O₂ para retirar la matriz polimérica.

Tras el crecimiento de láminas delgadas de la aleación amorfa de NdCo₅ sobre una plantilla polimérica se comprobó que esta red afectaba a la lámina de dos maneras: en primer lugar, mediante la nanoestructuración en la base inferior de la misma, debido a la corrugación de la superficie, y en segundo lugar mediante la inducción de tensiones en la misma, debida a variaciones mecánicas de carácter local, con una ordenación análoga a la del polímero base.

Estas variaciones poseen unas longitudes características inferiores a las del periodo de las bandas (la mitad aproximadamente), dando idea de que la interacción con ellas no es de forma unitaria, sino que su modificación es de carácter colectivo y global, actuando como centros de anclaje de dominios magnéticos. En el caso de los ciclos de histéresis fuera del plano esto se refleja en un aumento de la irreversibilidad de la histéresis de los mismos.

En el caso de las medidas con el campo aplicado en el plano, esto se observa mediante una disminución de la anisotropía fuera del plano efectiva de la muestra, siendo el valor del campo de anisotropía asociado a la anisotropía *rotatable* un orden menor que en el caso de las láminas crecidas sobre silicio. Esto da lugar a remanencias mayores y coercitividades menores, así como una dependencia de la imanación en el plano más cercano al que le correspondería si únicamente gobernase el proceso de inversión la anisotropía uniáxica inducida en el crecimiento de las láminas.

Cuando la base polimérica de red de agujeros posee un perfil topográfico más espaciado la lámina conserva la topografía subyacente. En dichos casos, puesto que la anchura de la matriz entorno a los agujeros es menor al periodo de las bandas magnéticas, impide que estas se lleguen a nuclear. Esto provoca que la imanación recaiga en el plano. Sin embargo, la estructura condiciona la disposición de la imanación, favoreciendo su orientación en líneas paralelas de imanación continua, que siguen la dirección de la estructura polimérica. En conjunto esto aumenta el campo coercitivo de las muestras, y da lugar a una remanencia aumentada frente a una lámina crecida sobre silicio (aunque reducida con respecto a una lámina puramente en el plano), siendo necesarios campos elevados para forzar su orientación.

N.5 Referencias-Capítulo 4: Enlazado Supramolecular y Nanoestructuración de Láminas Delgadas de NdCo₅

- [1] C. A. Ross, J. Y. Cheng, MRS Bull. 33 (2008) 838.
- [2] J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, C. J. Hawker, Adv. Mater. 21 (2009) 4769.
- [3] S. Park and T. P. Russell, Nano 5 (2010) 1.
- [4] B. D. Terris and T. Thomson, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R199.
- [5] S. B. Darling and S. D. Bader, J. Mater. Chem. 15 (2005) 4189.
- [6] M. T. Rahman, N. N. Shams, C. H. Lai, J. Fidler, and D. Suess, Phys. Rev. B 81 (2010) 014418.
- [7] M. T. Rahman, X. Liu, and A. Morisako, J. Appl. Phys. 99 (2006) 08G904.
- [8] D. Navas, F. Ilievski, and C. A. Ross, J. Appl. Phys. 105 (2009) 113921.
- [9] A. Baruth, M. D. Rodwogin, A. Shankar, M. J. Erickson, M. A. Hillmyer, and C. Leighton, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 3472.
- [10] K. Liu, S. M. Baker, M. Tuominen, T. P. Russell, and I. K. Schuller, Phys. Rev. B 63 (2001) 060403(R).
- [11] V. P. Chuang, W. Jung, C. A. Ross, J. Y. Cheng, O.-H. Park, and H.-C. Kim, J. Appl. Phys. 103 (2008) 074307.
- [12] B. Bharatiya, J. Schumers, E Poggi, J Gohy, Polymers 5 (2013) 679-69.
- [13] C. A. Ross, K. K. Berggren, J. Y. Cheng, Y. S. Jung, J-B. Chang, Adv. Mater. 26 (2014) 4386-96.
- [14] J. A. Fernandez-Baca and W.-Y. Ching, "The Magnetism of Amorphous Metals and Alloys" (World Scientific, Singapore, 1995).
- [15] M. Mansuripur, "The Physical Principles of Magneto-optical Recording" (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [16] D. Ravelosona, T. Devolder, C. Chappert, H. Bernas, Y. Chen, J. P. Jamet, J. Ferré, E. Cambril, V. Mathet, Mater. Sci. Eng. 15 (2001) 53.
- [17] D.G. Merkel, L. Bottyan, F. Tancziko, Z. Zolnai, N. Nagy, G. Vertesy, J. Waizinger, and L. Bommer, J. Appl. Phys. 109 (2011) 124302.
- [18] A. Aziz, S. J. Bending, H. Roberts, S. Crampin, P. J. Heard, and C. H. Marrows, J. Appl. Phys. 98 (2005) 124102.
- [19] S. Konings, J. Miguel, J. Goedkoop, J. Camarero, and J. Vogel, J. Appl. Phys. 100 (2006) 033904.
- [20] O. Hellwig, A. Moser, E. Dobisz, Z. Z. Bandic, H. Yang, D. S. Kercher, J. Risner, J. D. Amtgaard, D. Yaney, E. E. Fullerton, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 192501.
- [21] Y. J. Oh, C. A. Ross, Y. Wang, and C. V. Thompson, Small 5 (2009) 860.
- [22] A. Hubert and R. Schafer, "Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures" (Springer, Berlin, 1998).

- [23] Y. Murayama, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 2253.
- [24] R. Cid, G. Rodríguez-Rodríguez, L. M. Álvarez-Prado, J. Díaz, and J. M. Alameda, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e446.
- [25] R. C. Taylor, J. R. McGuire, J. M. D. Coey, and A. Gangulee, J. Appl. Phys. 49 (1978) 2885.
- [26] Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino, and N. Ohta, IEEE Trans. Magn. 23 (1987) 2275.
- [27] R. Cid, J. Díaz, L. M. Álvarez-Prado, J. M. Alameda, S. M. Valvidares, J. C. Cezar, and N. B. Brookes, J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 072017.
- [28] W. Leong, P.S. Lee, A. Lohani, Y. Lam, T. Chen, S. Zhang, A. Dodabalapur, S. Mhaisalkar Adv. Mater. 20 (2008) 2325–2331
- [29] C. Mendoza, T. Pietsch, J. S. Gutmann, D. Jehnichen, N Gindy, A. Fahmi, Macromolecules 42 4 (2009) 1203-1211.
- [30] S. Park, J.Wang, B. Kim, T. Russell, NanoLetters, 8 6 (2008) 1667-1672.
- [31] H. Boyen, G Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Zienmann, O. Mayer, C. Jrome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier, P Oelhafen, Adv Func. Mater. 13 5 (2003) 359-364
- [32] S. Valkama, T. Ruotsalainen, A. Nykanen, A. Laiho, H Kosonen, G. ten Brinke, O. Ikkala, J Ruokolainen, 9327Macromolecules 39 (2006) 9327-9336
- [33] J-M. L. Beaujour, W. Chen, A. D. Kent, J. Z. Sun, J. Appl. Phys. 99 (2006) 08N503.
- [34] G.C.P Leite, E.F. Chagas, R. Pereira, R.J. Prado, A.J. Terezo, M. Alzamora, E. Baggio-Saitovitch, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 18 (2012) 2711-2716.
- [35] L.M. Parkes, R. Hodgson, Le T. Lu, Le. D. Tung, I. Robinson, D.G. Fernig, Nguyen T. K. Thanh, Contrast Media Mol. Imaging 3 (2008) 150-156.
- [36] J.E. Atwater, J. R. Akse, G. N. Jovanovic, R. R. Wheeler Jr, T. Sornchamni, Materials Research Bulletin 38 (2003) 395-407.
- [37] T. Funk, A. Deb , S. J. George, H. Wang, S. P. Cramer, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 3–30
- [38] G. Henderson, F. Groot, B. Moulton, Reviews in Mineralogy & Geochemistry 78 (2014) 75-138.
- [39] F de Groot, A. Kotani “core Level Spectroscopy of Solids” CRC Press 2008.
- [40] S. Ya. Istomin, O. A. Tyablikov, S. M. Kazakov, E. V. Antipov, A. I. Kurbakov, A. A. Tsirlin, N. Hollmann, Y. Y. Chin, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, L. H. Tjeng Z. Hu , Dalton Trans. 44 (2015) 10708-10713
- [41] C. F. Chang, Z. Hu, Hua Wu, T. Burnus, N. Hollmann, M. Benomar, T. Lorenz, A. Tanaka, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 116401
- [42] L.M Álvarez-Prado J.M Alameda, Phys B: Cond Matt 299 (2001) 265
- [43] A. Hierro-Rodríguez. “Efectos de confinamiento por nanoestructuración en láminas magnéticas con anisotropía perpendicular” Tesis Doctoral Universidad de Oviedo 2012.

- [44] G. Suran, K. Qunadjela, F. Machizaud, *J Appl Phys* 61 (1987) 3658
- [45] S Zhang, D. Zhao “Advances in Magnetic Materials: Processing, Properties and Performances” 2017 CRC Press
- [46] A. Hierro-Rodriguez, R. Cid, M. Velez, G. Rodriguez.Rodriguez, J.I. Martín, L.M. Álvarez-Prado, J.M Alameda, *Phys Rev Lett.* 109 (2012) 117202.
- [47] J. Tamayo and R. García, *Langmuir* 12, 4430 (1996); *Appl. Phys. Lett.* 73, 2926.
- [48] M. J. Fasolka, A. M. Mayes, and S. N. Magonov, *Ultramicroscopy* 90 (2001) 21.
- [49] B. Bhushan and J. Qi, *Nanotechnology* 14 (2003) 886.
- [50] F. Valdés-Bango, F.J. García Alonso, G.Rodríguez-Rodríguez, L.Moran Fernández, A .Anillo, L. Ruiz-Valdepeñas, E.Navarro, J.L. Vicent, M.Vélez, J.I Martín, J.M. Alameda.
- [51] D. H. Shin, G. Suran, D. Chumakov, R. Schafer, and Y. Henry, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8237.
- [52] M. S. Cohen, *J. Appl. Phys.* 33, 2968 (1962); N. Saito, H. Fujiwara, Y. Suzita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19 (1964) 1116.
- [53] L. M. Alvarez-Prado, G. T. Perez, R. Morales, F. H. Salas, J. M. Alameda, *Phys. Rev.* B56 (1997) 3306.
- [54] C. L. Canedy, X. W. Li, G. Xiao, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 508.
- [55] G. Rodriguez-Rodriguez, J. L. Menéndez, A. Perez-Junquera, A. Hierro-Rodriguez, N. Montenegro, D. Ravelosona, J. M. Alameda, and M. Velez, *J. Phys.: Conf. Ser.* 200 (2009) 042021.
- [56] M. Hehn, S. Padovani, K. Ounadjela, and J. P. Bucher, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3428.
- [57] O. Hellwig, G. P. Denbeaux, J. B. Kortright, and E. E. Fullerton, *Physica B* 336 (2003) 136.
- [58] E. A. Jagla, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 094406.

Capítulo 5

Propiedades Magnéticas de Redes *Honeycomb* de Cobalto

Capítulo 5:

Propiedades Magnéticas de Redes *Honeycomb* de Cobalto

C.1-Introducción

Con la aparición y la consagración de las nuevas técnicas de litografía y nanofabricación, dentro del magnetismo ha sido de especial interés el estudio de sistemas nanoestructurados, tanto de un punto de vista fundamental, como aplicado o de enfoque tecnológico.

Las capacidades de estas técnicas posibilitan la fabricación de conjuntos de elementos con tamaños de hasta centenares o decenas de nanómetros, y con formas arbitrarias a la carta, lo cual ha permitido el estudio del magnetismo desde sus bloques más elementales.

C.1.1. Fenómenos Magnéticos Colectivos

En el ámbito del magnetismo, esta capacidad de controlar con precisión la geometría a fabricar de un sistema ha dado lugar a un amplio esfuerzo por dominar, mediante su diseño, la contribución de cada una de las energías participantes. Así, a través del conocimiento de las dimensiones críticas establecidas por las energías de canje, la anisotropía o magnetostática se pueden obtener elementos mono o multidominio, con el magnetismo dentro o fuera del plano, en estado vórtice o con unas anisotropías definidas, etc. [1-5]

Parte de estos estudios han derivado en la implementación de redes de nanoelementos en sistemas energéticos, catalíticos, o la expansión de circuitos eléctricos o magnéticos cada vez más reducidos, entre otros [6-8].

Otra rama de estudios se ha enfocado en estudiar los fenómenos colectivos que aparecen en redes de nanoelementos [9-11], condicionando el comportamiento total de un sistema a raíz de las interacciones de acoplamiento entre los elementos aislados constituyentes (Fig C.1).

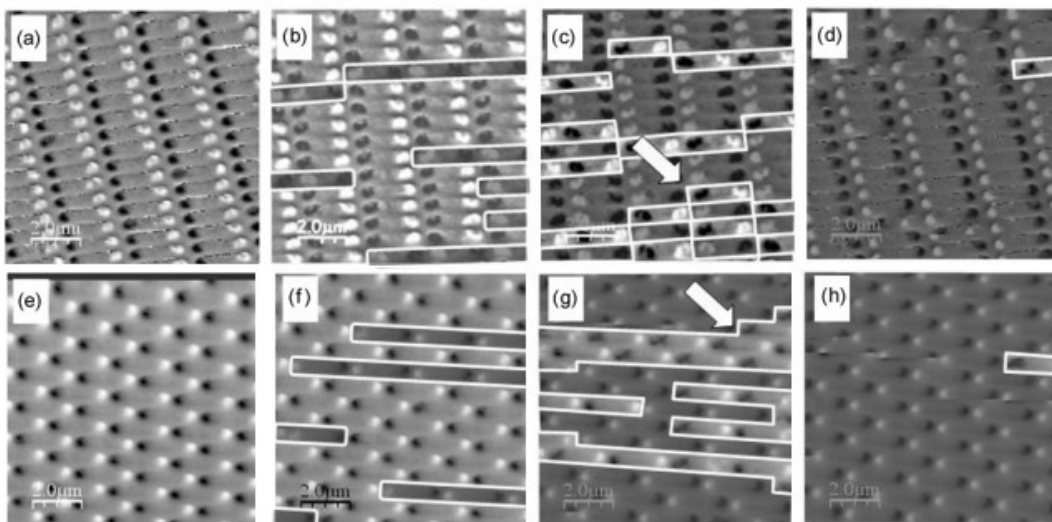


Fig C.1: Procesos de inversión de la imanación en redes de barras elipsoidales de Co dispuestas en forma rectangular (a)-(d) o romboidal (e)-(h). Las áreas de inversión se encuentran remarcadas, mostrando una tendencia diferente en cada caso: de intercalación o antiferromagnetismo lineal para los primeros y ferromagnetismo en los segundos [10].

Debido a que, en la mayoría de estos sistemas, este tipo de acoplamiento tiene un origen magnetostático, ello conlleva la predilección por ciertos comportamientos, tanto en la conformación geométrica de los elementos constituyentes, como la distribución espacial de los mismos (en redes de cuadrado, rectángulo, red hexagonal, etc).

Así, se han observado fenómenos como la inversión conjunta de grupos de elementos acoplados ferromagnéticamente, desplazamientos en los campos coercitivos por influencia de los campos de los vecinos, lo cuales oponen una interacción antiferromagnética, o transiciones de un comportamiento superparamagnético a ferromagnético entre otras [2].

C.1.2. Estudio de Imanación Frustrada

Un sistema alternativo a estos estudios lo constituyen los llamados *artificial spin ice* o “*sistemas de espin frustrado artificiales*”, que tienen su origen en la idea de replicar una configuración de frustración, es decir una situación donde las distintas interacciones energéticas no pueden verse minimizadas simultáneamente debido a restricciones del sistema [12].

Históricamente, el primer sistema frustrado identificado fue el hielo cristalino, que exhibe un desorden congelado incluso a bajas temperaturas, lo que se ha denominado entropía residual. Este fenómeno fue explicado por Pauling [13]: el hielo consiste en átomos de oxígeno rodeados en primeros vecinos por cuatro átomos de hidrógeno. Sin embargo, estos últimos no se encuentran a medio camino de los átomos de oxígeno, si no que encuentran sus mínimos de energía desplazados parcialmente del centro a un lado u otro. Ello implica, por tanto, que no todas las interacciones oxígeno-hidrógeno pueden ser minimizadas simultáneamente y por tanto están frustradas.

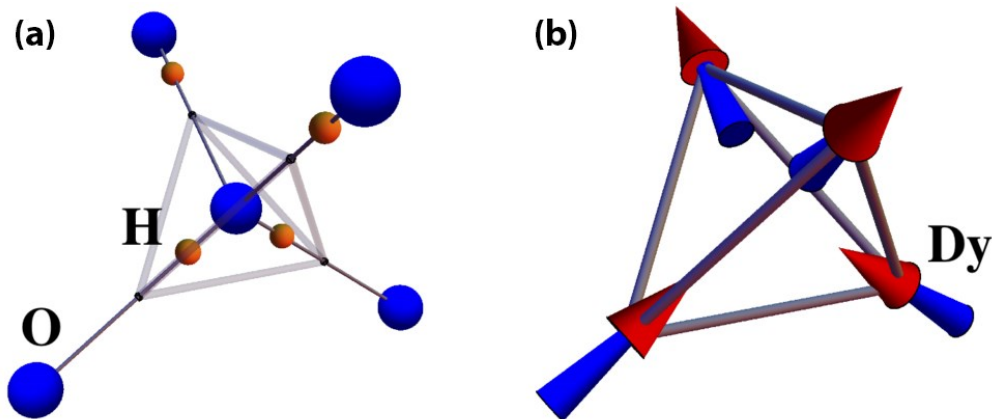


Fig C.2: Ilustración del paralelismo entre la frustración del hielo (a) y el caso de los spines dispuestos en un pirocloro (b): En el primer caso la frustración proviene de la asimetría de las interacciones oxígeno-hidrógeno-oxígeno. En el segundo la interacción es ferromagnética, pero su disposición geométrica implica que la orientación hacia un centro lo aleje del vecino. En ambos casos se imposibilita la minimización simultánea de todas las interacciones, y las reglas que siguen éstas son “dos dentro-dos fuera” [14].

Pauling encontró, sin embargo, que este tipo de distribución obedecía un comportamiento o distribución en la que dos de los hidrógenos permanecía cercanos a cada oxígeno y otros dos se mostraban alejados, lo que se denominaron las *ice rules* “*two-in, two-out*”, dando un estado no ordenado sino macroscópicamente degenerado en energía (Fig C.2- a).

Un renovado interés surge sobre este tipo de sistemas en la década de los 90 con la aparición de ciertos materiales magnéticos que exhiben un comportamiento inusual marcado por la ausencia de orden magnético a bajas temperaturas, debido a la interacción frustrada por

razones geométricas de sus momentos magnéticos. Algunos presentaban comportamiento de *spin-glass* o comportamiento de spin líquido, la mayoría de ellos con interacciones de carácter antiferromagnético entre espines vecinos.

Entre estos trabajos, Harris [15] inicia una serie de estudios sobre los pirocloros como $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que son materiales que exhiben una interacción ferromagnética entre sus espines, parcialmente debido a interacciones dipolares, y cuya frustración proviene de una disposición espacial análoga al caso el hielo. Ello se comprobó experimentalmente al repetirse las mismas reglas de “*two-in, two-out*”, pasando a denominarse este tipo de materiales como *spin ices*” (Fig C.2- b).

El estudio de este tipo de sistemas planteaba ciertas dificultades debido a: la limitación en opciones de materiales, las condiciones experimentales de temperatura o los campos para su visualización en materiales naturales. No obstante, gracias a los avances litográficos mencionados en los capítulos precedentes (particularmente, la EBL del Capítulo 3), es actualmente posible intentar replicar estos fenómenos de frustración en sistemas magnéticos de nanoelementos interactuantes en el plano. En particular, en redes cuadradas de islas monodominio de permalloy, que son posteriormente visualizadas por MFM (Fig C.3). Tras realizar una estadística de su disposición, se comprobó que efectivamente la adherencia a las *ices rules* se veía favorecida, con la única excepción de que existía una mayor interacción entre los momentos perpendiculares que paralelos, rompiendo parcialmente la degeneración dentro de los casos que estaban en concordancia con las *ice rules* [16].

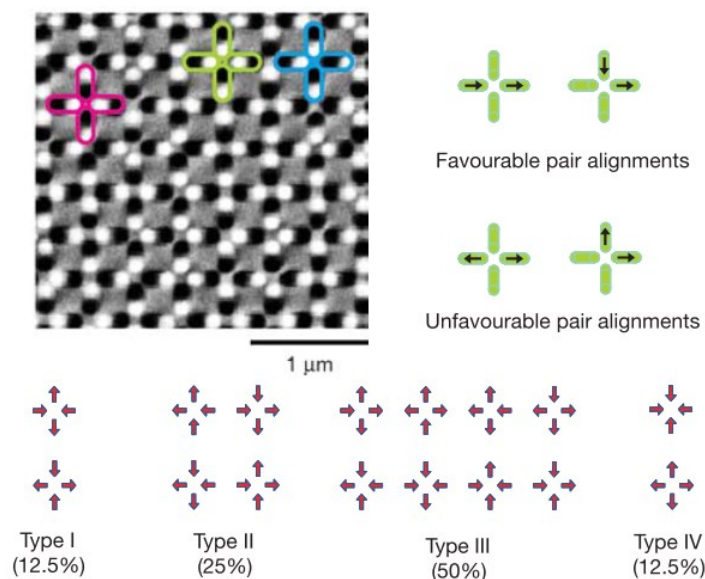


Fig C.3: Imagen de MFM del sistema frustrado “artificialmente” ideado por Wang de islas monodominio de permalloy dispuestas en el plano en una red cuadrada. La existencia de un alineamiento ferromagnético provoca que se den interacciones frustradas. Al realizarse una estadística sobre las 16 configuraciones, se comprobó que las interacciones de tipo I y II poseían una frecuencia mayor a la que le correspondería en el caso degenerado, siguiendo una disposición aleatoria (que son las frecuencias mostradas en la imagen). Esto daba idea de que dichas interacciones estaban favorecidas y, por tanto, se había roto la degeneración [16].

Paralelamente al mismo tiempo, se investigó otro tipo de sistema que igualmente intentaba replicar este tipo de situaciones: en este caso se trataba de un sistema continuo de permalloy en forma de panal de abeja o *honeycomb lattice* (Fig C.4) [17].

Este sistema era análogo al caso del pirocloro o el hielo trasladado a las dos dimensiones. De esta manera, si las líneas de la red eran suficientemente pequeñas, la imanación de las ramas o barras que componían la red podían considerarse monodominio y, por tanto, modelizarse como dipolos magnéticos (a), cumpliendo el papel de los espines en los pirocloros. Dentro de las

distintas configuraciones en que cada imanación se orienta con respecto al vértice que los une, se obtiene un sistema en cuyos vértices se produce la confluencia de los momentos magnéticos de tres líneas, viéndose minimizada su energía cuando uno de ellos es opuesto a los otros dos (b). A este patrón de ordenación del sistema se le denominó pseudo-ice rules, y la consecuencia de dicha configuración es la acumulación de cargas magnéticas positivas o negativas unidad en los vértices de la red, registrándose ambos fenómenos en las medidas (c).

Las dinámicas de ambos sistemas, han sido especialmente estudiadas, junto a otros nuevos sistemas de nanoelementos análogos, haciendo énfasis a los procesos de desordenación mediante campos externos que dan lugar a una variedad de estados de fase según el grado de degeneración o restricción impuesta, y las dinámicas de inversión asociada a los vértices, puesto que se encuentran dominadas por la transmisión en cadena de las cargas de los mismos a través del sistema [18-25].

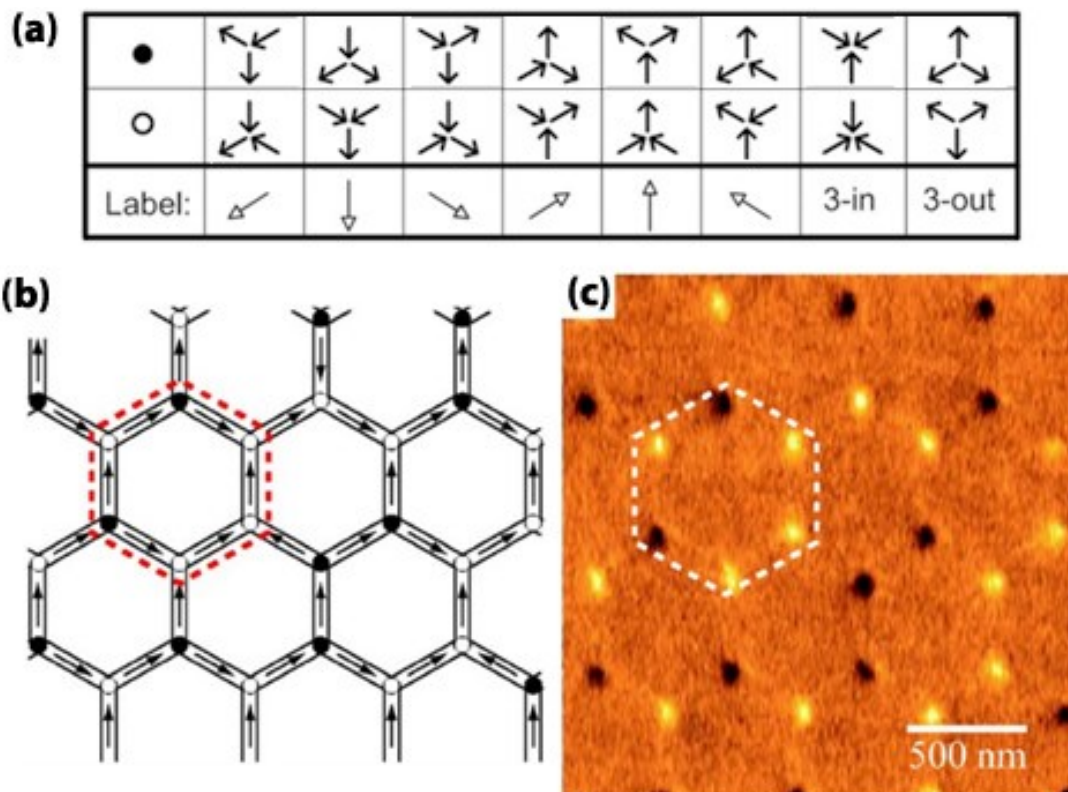


Fig C.4: Imagen de MFM de la red magnéticamente frustrada honeycomb. En este caso la interacción de los ejes de cada vértice provoca la acumulación de carga magnética en los mismos, viéndose minimizada cuando la imanación en una rama se opone en sentido a las otras dos. A esta disposición se la denominó pseudo-spin ice rules [17].

C.1.3. Topología

Dentro de este campo de los procesos de inversión, han sido de relevancia estudios recientes, tanto teóricos como prácticos, relativos a la relación de la topología magnética del sistema con su formación y transmisión.

La teoría de los defectos topológicos ha sido usada ampliamente en varias ramas de la Física como ayuda para explicar ciertos fenómenos [26-28]. Dado un medio continuo ordenado, como ocurre en el caso de un ferromagnético, uno puede describir el espacio de acuerdo a una función que asigne a cada punto del mismo un valor concreto. Este parámetro, que se denomina parámetro de orden, permite describir la configuración del sistema en dicho punto, y el conjunto de valores que puede tomar forman, matemáticamente hablando, un espacio propio.

En una lámina delgada magnética, este parámetro es asociado típicamente al vector unidad de la imanación que descansa en el plano, pudiendo ser descrito por el valor θ del ángulo que forma el vector con respecto a una dirección del plano. Esto conlleva que, si se desea representar el espacio del parámetro de orden, éste puede ser representando en la forma de una circunferencia, asociando a cada punto su valor θ correspondiente.

Por su parte, en un medio no uniforme, este parámetro varía de forma continua en el espacio excepto en una singularidad, que se denomina defecto, donde el parámetro de orden no está bien definido. La presencia del defecto, sin embargo, puede ser observada a una distancia lejana con respecto a esta singularidad, debido a las implicaciones en el parámetro de orden que genera en su entorno [27].

Teniendo esto en mente, la manera de clasificar un defecto es asignándole el denominado número entero *winding number*. Para su obtención, primero se registran los valores que toma el parámetro de orden en un mapeado que rodee al defecto en el espacio real, que en nuestro caso de 2D es una línea que encierre el defecto. Tras esto, el valor absoluto asociado al defecto es la cantidad de veces que el valor de parámetro de orden recorre la totalidad de los valores de su espacio propio al completar dicho mapeado. Y su signo es asociado con el sentido relativo en que se recorren los valores en el espacio del parámetro de orden a medida que recorremos el espacio real. En el caso de defectos en los bordes, este valor entero puede adquirir valores fraccionarios.

Una de las principales conclusiones de esta teoría es que permite la clasificación de los defectos topológicos dentro de grupos estables, pero topológicamente equivalentes, identificados de acuerdo a un dicho valor entero denominado *winding number* (n), que dicta el orden del mismo. Así, aquellas configuraciones equivalentes en orden se pueden intercambiar dentro del mismo grupo mediante una leve deformación continua del sistema. A su vez, no es posible evolucionar de uno a otro sino de una forma discontinua. Trasladado a términos físicos, esta condición implica una estabilidad energética de la estructura de un defecto topológico frente a un estímulo que intente alterar su configuración topológica de un grupo a otro.

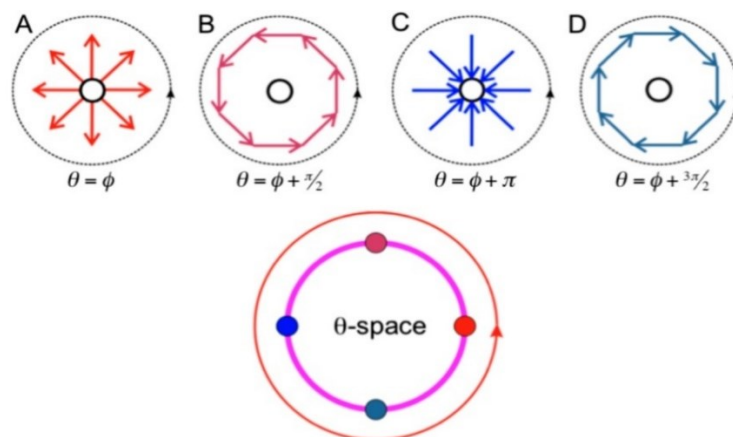


Fig C.5: Para el caso de la imanación en el plano puede identificarse el parámetro de orden como el ángulo θ que el vector unidad de la misma forma con una dirección dada para el espacio real. En la imagen se presentan cuatro disposiciones magnéticas entorno a un defecto con winding number +1. El valor del defecto viene debido a que, en todos los casos si se mapea la imanación entorno al defecto central se da una única vuelta al espacio del parámetro de orden. Se comparan simultáneamente los valores del ángulo ϕ de la circunferencia trazada entorno al defecto central y el valor del parámetro de orden en cada caso, siguiendo una relación únicamente diferenciada en su desfase. Esto implica que los casos son topológicamente equivalentes y por tanto intercambiables, algo que puede comprobarse ya que la transición entre ellos implica una rotación global de la imanación en el sistema (equivalente a dicho desfase) [29]

Por ejemplo, si tomamos de nuevo el caso del Magnetismo, es posible ver que, si trazamos una circunferencia entorno a un defecto, mapeando el valor del parámetro de orden, γ , a continuación, comparamos el valor del ángulo del trazado circunferencial ϕ con el del parámetro de orden en cada punto θ , podemos obtener cuatro configuraciones topológicamente equivalentes (Fig C.5), que únicamente se diferencian en el desfase entre estos dos valores.

Otra de las conclusiones de la teoría, y que resulta de ayuda en el ámbito del Magnetismo, es la idea de que la sumatoria de valores del *winding number* u orden de un defecto es constante para un sistema dado, de manera que se puede explicar la evolución dentro de una región de los defectos como la evolución de sus valores o intercambio de los mismos.

Para el caso del magnetismo, es muy relevante que la descripción de las paredes de dominio de un sistema puede ser abordada desde esta perspectiva, siendo identificadas las paredes de 180° como la conformación también de dos defectos $n = +1/2$ y $n = -1/2$ (Fig C.6-A) o la descripción de un estado vórtice/antivórtice como defectos topológicos de orden $n = +/- 1$ (Fig C.6-B) [27-28].

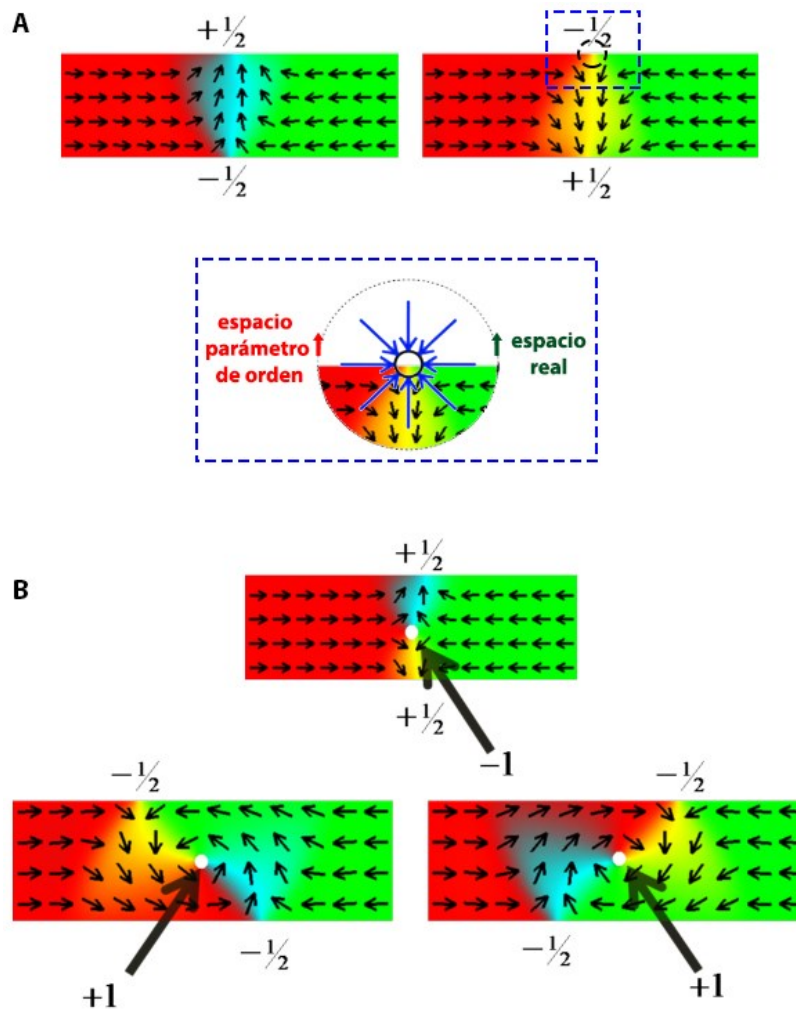


Fig C.6: Ejemplo de los órdenes asociados a las paredes magnéticas: (A) en el caso de las paredes transversales (A) se encuentran compuestas por una pareja de defectos de borde de signo opuesto $\pm 1/2$ mientras que, (B) los antivórtices o vórtices, poseen órdenes de defecto de grado -1 y $+1$ respectivamente, unidos a defectos de borde $1/2$ de signo opuesto. Se puede visualizar la introducción de un vórtice como la inclusión de un defecto del borde al centro que deja en el borde un defecto $1/2$ de carga opuesta para mantener la equivalencia topológica total de 0 . Encuadrado en azul se superpone el sentido de desplazamiento entorno a sus valores del parámetro de orden dentro de su espacio propio (en rojo) frente al caso del sentido de giro del espacio real (en verde) [29]

Para entender los defectos topológicos de borde mejor, se han explicado en el insert de la Figura C.6 A, enmarcado en azul. Si se acota con una circunferencia en torno al defecto, y se desplaza en el espacio real en el sentido indicado por la flecha verde, el valor que toma el parámetro de orden, dentro de su propio espacio, se desplazada en sentido inverso al caso real, lo que este caso da el carácter negativo al defecto de borde. Por otro lado, al únicamente recorrer la mitad del espacio del parámetro de orden cuando se completa la vuelta en el espacio real, su valor absoluto de orden es $1/2$. En conjunto el valor resultante del defecto es $n = -1/2$.

De acuerdo a esto, los defectos $n = +1$ ó $n = +1/2$ pueden interpretarse como aquellos puntos donde la imanación posee un carácter isótropo en torno al mismo (bien converge, diverge o rota con respecto al mismo). Por otro lado, los defectos $n = -1$ y $n = -1/2$ implican la coexistencia de dos comportamientos de carácter opuesto (convergencia y divergencia).

Este tipo de perspectiva ha supuesto una revisión de la forma de entender, y potencialmente controlar, el desplazamiento y creación de paredes de acuerdo a sus órdenes [29-30], especialmente en los casos en que la estructura del sistema da lugar a bifurcaciones o codos (Fig C.7).

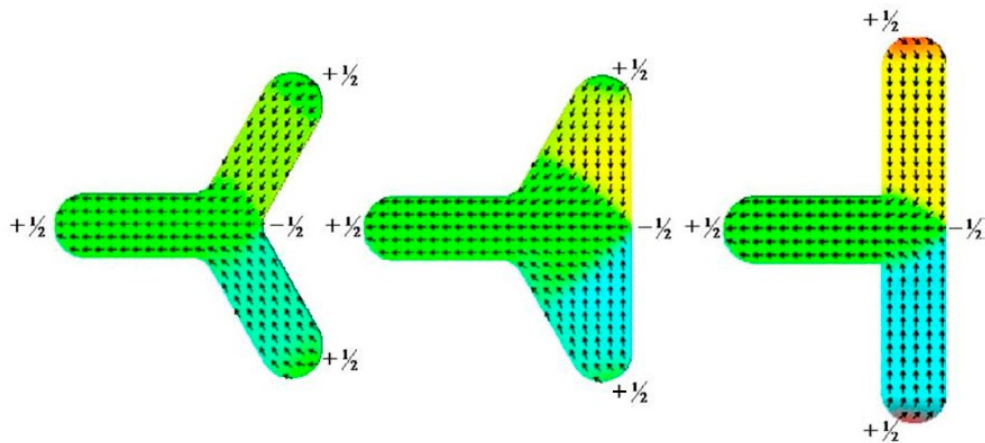


Fig C.7: Una de las conclusiones de la teoría topológica es que la deformación continua y leve del sistema da lugar a sistemas topológicamente equivalentes. De esta forma, las tres imágenes superiores tienen el mismo comportamiento topológico [29]

C.1.4 NdCo₅: Bandas Magnéticas y Estudios Previos

Como se vio en el Capítulo 4, la aleación amorfa de NdCo₅ permite la obtención de láminas magnéticas que presentan anisotropía magnética fuera del plano (PMA), dando lugar, a partir de un cierto espesor umbral, a una estructura de dominios a bandas [31]. Así, entre dominios se produce la alternancia periódica en el signo de la componente perpendicular de la imanación. Ésta cuenta también con una componente en el plano, siendo la orientación de las bandas la propia de la imanación planar. Ya se ha visto que esto implicaba que la visualización de las bandas por MFM permite simultáneamente observar la imanación fuera y dentro del plano, habiéndose visualizado estructuras de defectos topológicos multidominio de forma clara a través de dicha técnica anteriormente en el grupo experimental [32]

En este trabajo se ha buscado aprovechar esta ventaja para investigar el comportamiento que este tipo de aleación puede adoptar al disponerse en un tipo de estructura de red honeycomb, debido al poco estudio con materiales con PMA sobre el mismo, así como al interés que las estructuras topológicas presentadas en estas estructuras suscitan al añadirseles una componente fuera del plano.

Para poder entender mejor los comportamientos que puedan aparecer en las redes de nuestra aleación amorfa de NdCo_5 , se ha comenzado por establecer un adecuado marco de referencia en un sistema sobre el que poder realizar analogías y paralelismo en el comportamiento.

Así, puesto que nuestro interés radica en observar las particularidades que la adición de la imanación fuera del plano pueda aportar al sistema, se ha realizado previamente el estudio en un sistema con la configuración geométrica análoga, pero de Cobalto. De esta manera, el comportamiento se limita al caso de dos dimensiones, o lo que es lo mismo se reduce el problema a un material con imanación en el plano.

C.2. Fabricación

Para hacer el estudio del sistema con imanación perpendicular y, a su vez, poder realizar una comparación directa con la imanación en el plano se han fabricado series análogas de conjuntos ordenados (*arrays*) de redes con nanoestructura *honeycomb* tanto para el NdCo_5 como el Co. Para este objetivo, como se detalló en el Capítulo 3, se han usado las técnicas de litografía electrónica y posterior depósito de láminas delgadas por pulverización catódica tipo magnetrón.

Para nuestro objetivo de estudiar la frustración magnética se han diseñado diferentes casos de la misma estructura unidad *honeycomb* variando sus dos parámetros fundamentales:

- 1) La relación de aspecto de las líneas constituyentes ($\alpha=L/D$)
- 2) La anchura (D) y, por ende, el tamaño de las mismas.

Para la formación de las redes, se realizaron una serie de patrones individuales para cada una de las condiciones de relación de aspecto y anchura, creándose un patrón de motivo base (encuadrado en azul en Fig C.8) y replicándose matricialmente a lo largo de la superficie del diseño. En el caso de los valores de anchura inferiores a la micra, los patrones constaban de líneas mientras que, para anchuras iguales o superiores a la micra, se usaron formas geométricas con área definida.

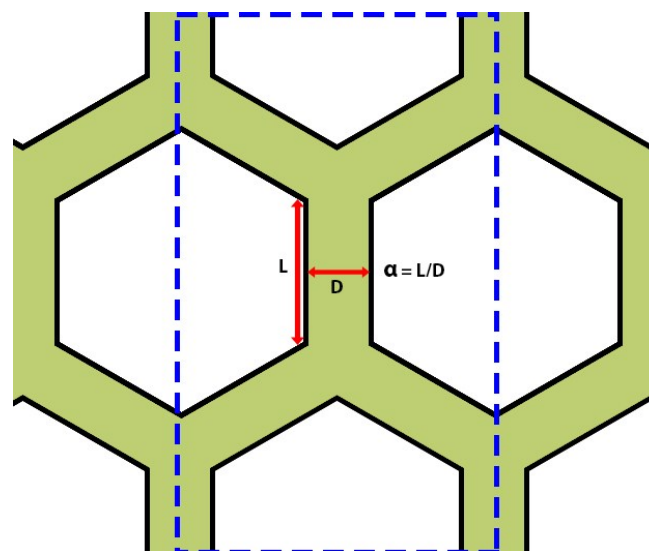


Fig C.8: Esquema de la estructura general de la *honeycomb*. Se litografiaron varios *arrays* en los que se variaron los parámetros de cada una de las barras constituyentes de anchura (D) e, indirectamente, longitud (L), a través de la relación de aspecto $\alpha=L/D$. Se resalta en azul la unidad que se repite matricialmente en cada *array* para ser expuesto.

Con el objetivo de que el material fuera homogéneo en todos los patrones a comparar (*arrays*) éstos se dispusieron en forma de matriz en un mismo sustrato, separándose entre sí $500 \mu\text{m}$ en

ambas direcciones. De esta manera, el material depositado se crece simultáneamente todos los patrones, con un único proceso de crecimiento. En el caso del NdCo₅, los valores con anchuras inferiores a la micra tuvieron que ser crecidos por separado, debido a problemas relacionados con la tasa de supervivencia de estos tamaños en la muestra de los patrones originales.

Los valores de exposición fueron los siguientes:

Tamaño del paso de Área (Area Step Size): 28nm

Densidad de Dosis Superficial (Area Dose): 100 μ As/cm²

Tamaño del paso de Línea (Line Step Size): 12nm

Densidad de Dosis Lineal (Line Dose): 1500pAs/cm

Para el crecimiento de los materiales, las muestras son introducidas en el sistema de *sputtering* con blancos en los magnetrones de Co, Al y Nd siendo los dos últimos colocados en las fuentes de incidencia oblicua, y el primero en la configuración normal a la muestra. Debido a que la configuración geométrica del equipo induce una anisotropía uniaxial en el plano durante el crecimiento, se procede al depósito de las muestras rotando el soporte de las mismas al mismo tiempo que se crece, de forma que se obtenga una isotropía en el plano. Así mismo, se realiza una limpieza previa de los blancos por *presputtering* durante 2 minutos antes del depósito.

Para el caso del NdCo₅ se crecieron dos espesores diferentes, de 60 y 30nm (por encima y por debajo del espesor crítico entorno a 45nm), con un recubrimiento de 5nm de Aluminio para proteger de la oxidación, mientras que en el caso del Co se creció un único espesor de 40nm. Junto a las muestras se depositaron láminas sobre sustratos limpios que sirviesen como películas continuas de referencia. Los potencias de crecimiento fueron Pot_{Co} (kW) = 0.18 , Pot_{Nd} (kW) = 0.16, y ritmos de crecimiento promedio de $\tau_{\text{aleación}} = 3.07 \text{ \AA/s}$, y en el caso del Cobalto en solitario $\tau_{\text{Co}} = 2.08 \text{ \AA/s}$. Para el recubrimiento se toman los valores de Pot_{Al} (kW) = 0.1 y $\tau_{\text{Al}} = 0.83 \text{ \AA/s}$.

Para el proceso de *lift-off* se sumergen las muestras nanoestructuradas en acetona durante 12 horas, tras las cuales se introducen en un sistema de ultrasonidos durante 1 minuto. La configuración de *honeycomb* favorece que la resina interelementos quede adherida por tensión a la estructura, requiriendo por tanto procesos de *lift-off* tan prolongados para asegurarse de que la acetona penetre adecuadamente en la resina y provoque su arranque. A continuación, la muestra se introduce en un baño de IPA para eliminar los restos de acetona y, posteriormente, es secada con flujo de nitrógeno seco.

Nominalmente, los valores diseñados para cada caso fueron los siguientes:

- 1) Para la anchura (D) y, por ende, tamaño de las barras: 0.25 μm (D₁), 0.5 μm (D₂), 1 μm (D₃), 2 μm (D₄) y 3 μm (D₅).

Como se analizará posteriormente, la razón detrás de estos valores tiene que ver con el tamaño crítico necesario para la existencia y/o preferencia del sistema por formar estructuras multidominio o permanecer como un monodominio. En nuestro caso, las estimaciones numéricas, si se emplea la teoría de Riedel and Seeger [33-34], arroja un valor de ancho de pared de $\approx 200\text{nm}$.

2) Para la relación de aspecto (α) de las líneas constituyentes 1:1 (α_1), 1:2 (α_2) y 1:4 (α_4).

Para el tipo de material usado, y al ser crecidas rotando, es esperable que la anisotropía cristalina se vea reducida, tomando un papel relevante, por tanto, las anisotropías que derivan de la magnetostática. En nuestro caso concreto, estas son las asociadas a la geometría de la nanoestructura. Así, un incremento en la relación de aspecto supondrá un aumento de una anisotropía magnética a lo largo de la barra unidad, generando ejes de fácil y difícil imanación. También juegan un papel en el tipo de comportamiento esperable, bien favoreciendo la disposición de la imanación a lo largo de la barra como un monodominio, o bien permitiendo ciertas estructuras multidominio frente a otras [22].

Por otra parte, las redes de elementos se distribuyen en un área suficientemente grande como para poder reducir los efectos de los elementos de borde, de manera que su contribución es pequeña, alcanzando, en el peor de los casos, el 20%.

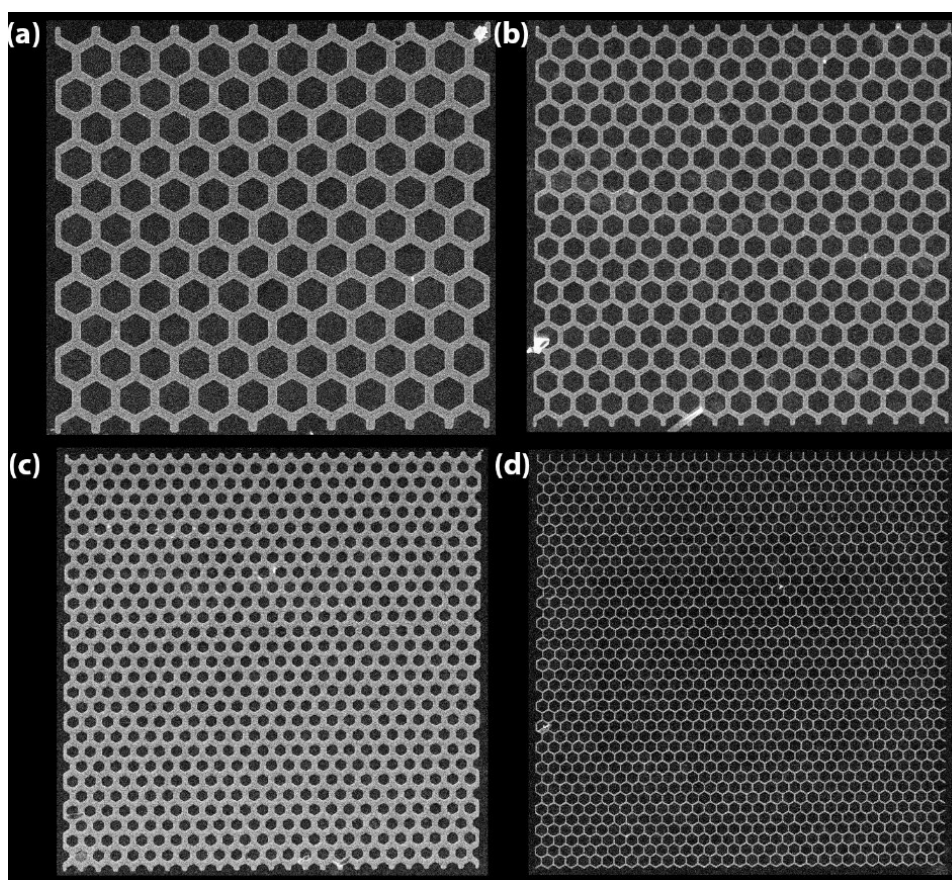


Fig C.9: (a)-(d): Imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de las redes litografiadas de NdCo_5 para diferentes anchuras (D) y relaciones de aspecto (α) (a) $D_3\alpha_2$ (b) $D_4\alpha_2$ (c) $D_3\alpha_1$ (d) $D_2\alpha_4$.

Tras los procesos de fabricación, las muestras son analizadas mediante el SEM y el AFM para comprobar que los parámetros estructurales son adecuados para el estudio magnético. Las imágenes de topografía muestran unos parámetros que se aproximan a los diseñados originalmente (Fig C.9), y cuyos valores se presentan abajo, siendo los valores finales algo mayores a los proyectados en los patrones.

Finalmente, los valores reales obtenidos para cada caso se encuentran resumidos en la tabla siguiente (tabla C.1):

Cobalto	D ₁ (0.25μm)	D ₂ (0.5μm)	D ₃ (1μm)	D ₄ (2μm)	D ₅ (3μm)
α ₁ (1:1)	D:0,35/L:0,3μm	D:0,8/L:0,7μm	D:1,55/L:1,5μm	D:2,3/L:2,5μm	D:3,9/L:3,5μm
α ₂ (1:2)	D:0,4/L:0,6μm	D:0,8/L:1,3μm	D:1,3/L:2,3μm	D:2,2/L:4,3μm	
α ₄ (1:4)	D:0,4/L:1,2μm	D:0,65/L:2,5μm	D:1,5/L:4,6 μm		

NdCos	D ₁ (0.25μm)	D _{2*} (0.5μm)	D ₂ (0.5μm)	D ₃ (1μm)	D ₄ (2μm)	D ₅ (3μm)
α ₁ (1:1)	D:0,35/L:0,3μm	D:0,45/L:0,9μm	D:0,8/L:0,7μm	D:1,3/L:1,7μm	D:2,2/L:4,5μm	D:3,7/L:3,5μm
α ₂ (1:2)	D:0,4/L:0,6μm	D:0,50/L:1,3μm	D:0,8/L:1,4μm	D:1,7/L:2,6μm	D:2,4/L:2,3μm	
α ₄ (1:4)	D:0,4/L:1,3μm	D:0,50/L:2,75μm	D:0,7/L:2,7μm	D:1,7/L:4,5μm		

Tabla C.1: Resumen de los valores promedio medidos por AFM de ancho (D) y largo (L) para cada una de las redes litografiadas. Se da así mismo el valor nominal patronado para las anchuras y relaciones de aspecto (α). En el caso del NdCos, al ser litografiada doblemente y de forma independiente los valores de anchuras menores, se registraron dos valores diferentes de ancho real para un mismo ancho nominal D₂.

C.3 Resultados y Discusión

C.3.1 Casos Saturados

Con el deseo de entender el comportamiento magnético del sistema comenzaremos por el caso donde la modelización del sistema resulta la más sencilla posible ante de escalar en complejidad. Por ello, empezaremos el estudio tras haber provocado, mediante la aplicación de un campo magnético, una ordenación del sistema magnético en las direcciones paralela y perpendicular a uno de los ejes de las barras de la red que nos sirvan como guías de los comportamientos encontrados en el estado desordenado.

Para este proceso, se sitúa a las muestras en el centro de un par de bobinas y se las somete a sucesivos ciclos de histéresis con campo máximo de +/- 0.55T, dejando la muestra en estado de remanencia para llevar a cabo las medidas por MFM.

C.3.1.1 Región *Spin Ice*

El caso más sencillo es aquel dónde cada uno de los lados de la red *honeycomb* pueda considerarse un dipolo unidad de orientación definida y monodominio, lo que permite aproximarse al estado de *spin ice*. Este tipo de régimen se obtiene cuando tenemos un pequeño valor de la anchura del elemento (D₁) así como una elevada relación de aspecto en el mismo (α₄).

Así, si observamos el caso de la remanencia longitudinal al caso D₁α₄ (Fig C.10-a), podemos ver que la divergencia de la imanación se encuentra concentrada en los vértices, donde se aprecia la presencia de nodos de carga blancos/positivos o negros/negativos, los cuales tiene su origen en la contribución acumulada en las intersecciones de los dipolos entrantes o salientes respectivamente de las barras participantes en el vértice.

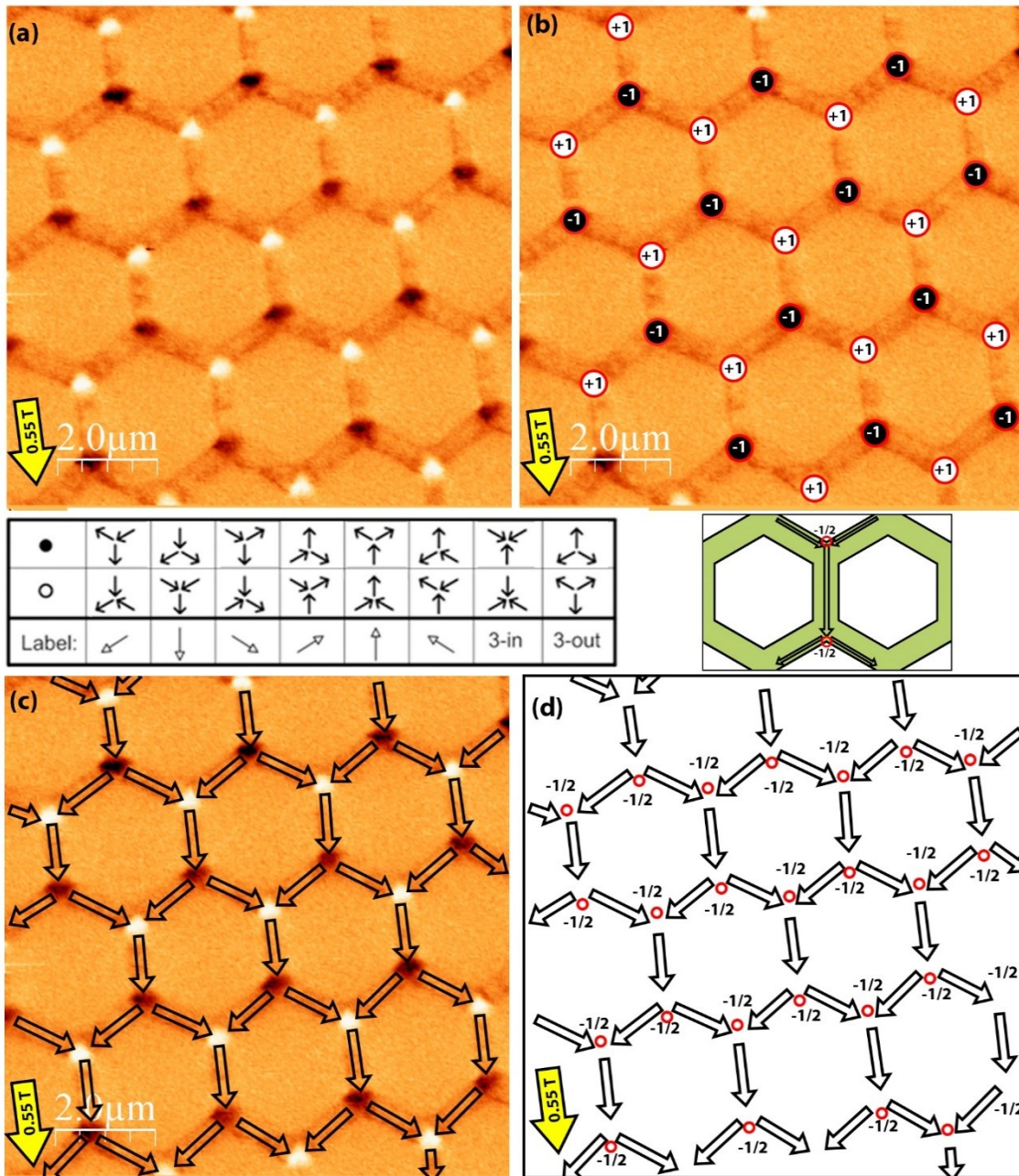


Fig C.10: (a) Imagen de MFM de la red Cobalto D_1O_4 en remanencia longitudinal. La flecha amarilla indica la dirección del campo de saturación aplicado por las bobinas. (b) Se aprecia la acumulación de cargas magnéticas en los vértices de la red debidas a la contribución de los tres ejes, que, de acuerdo a las reglas pseudo-spin ice con dos dipolos opuestos al tercero (como en el esquema del centro) corresponden a cargas +1 (blancas) y -1 (negras). La ordenación que exhiben con cargas de signo opuesto rodeando cada uno implica una ordenación mayor, denominada Ice II [18-19]. (c) Tomando como referencia la dirección del campo podemos transformar la imagen en un mapa de direcciones de la imanación. (d) Topológicamente los vértices de las red se encuentran constituidos por defectos topológicos $-1/2$ (señalados por los círculos rojos huecos) en el borde de la bifurcación.

Si tomamos la aportación del dipolo de cada barra como un valor unitario, y siendo todas equivalentes, podemos ver el sistema como una red de cargas magnéticas positivas y negativas cuyo valor provienen de su contribución total.

Si bien esto último daría lugar a la posibilidad de una variedad de cargas magnéticas de valores entre +3 y -3, si miramos la imagen parece existir una homogeneidad en el contraste tanto en los casos positivos como negativos de carga. Esto se debe a que, como se mencionó en la introducción, este tipo de sistemas sigue las denominadas reglas pseudo-spin ice, minimizando

su energía cuando uno de los tres dipolos participantes se opone a los otros dos en sentido con respecto al vértice “dos dentro-uno fuera”

Traducido a la visión del sistema en forma de cargas, esto implica que la acumulación de cargas magnéticas en los vértices es mayoritariamente de $q=+1/-1$, según sea un nodo positivo o negativo respectivamente (Fig C.10-b). Este tipo de situación, donde únicamente existen cargas unitarias, implica cierta ordenación del sistema, y es denominada Ice I [18].

Dentro de nuestro caso (Fig C.10-b) es bastante directo discernir un carácter ordenado aún mayor dentro del sistema: la presencia de cargas de signo opuesto que se alternan en las cadenas, siendo rodeada cada carga por vecinos de carga opuesta. Este tipo de situación se denomina Ice II [18] y constituye un estado de menor energía del sistema, al minimizarse las interacciones dipolares entre las cargas $|q|=1$. La razón de alcanzar dicho estado se debe, en este caso, a la saturación del sistema mediante el campo externo.

Otra forma de ver el sistema es como una red de dipolos orientados (Fig C.10-c y d). Tomando como referencia la dirección del campo aplicada, y las regla de “dos dentro-uno fuera” podemos transformar la imagen de MFM en un conjunto de dipolos orientados. Cabe destacar la importancia del conocimiento previo del campo aplicado para poder realizar este proceso en las imágenes parciales de la red, ya que la información binaria de los polos no proporciona información suficiente relativa a la dirección de la imanación de los dipolos en cada barra, siendo válidas todas aquellas direcciones que mantengan el valor de las cargas constante (Fig C.11).

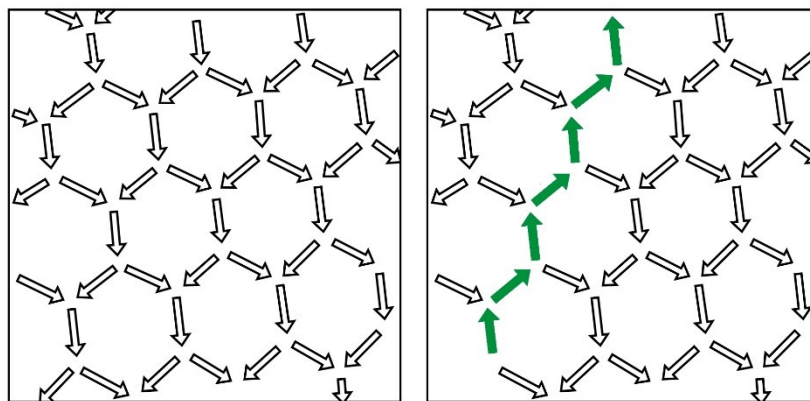


Fig C.11: (Izquierda) Estructura de dipolos asociada a la imagen de MFM en concordancia con el campo aplicado. (Derecha) Estructura alternativa de dipolos que cumple con las pseudo-reglas y con el signo de carga de los vértices, pero en discordancia con el campo aplicado.

Si deseamos ver la topología magnética en el sistema, las imposiciones dadas por el pseudo-spin ice implican la constitución del sistema de *honeycomb* como una estructura que magnéticamente posee una orientación constante a lo largo de la longitud de cada barra, encontrándose la única perturbación en los vértices, donde se da una bifurcación de la imanación, en donde uno de los sentidos de la imanación se opone a las otros con respecto al centro. Este tipo de configuración constituye un defecto de orden $n= -1/2$ en el borde donde la imanación se divide o une respectivamente. Puesto que esta disposición es ubicua en el sistema, da lugar a una red de defectos $n= -1/2$ (representados como círculos rojos huecos en (Fig C.10-d).

Si ahora observamos la remanencia tras aplicar un campo transversal a la barra (por tanto, perpendicular a la dirección anterior), volvemos a ver la existencia de cargas en los vértices con un contraste similar (Fig C.12-a). En este caso, sin embargo, se puede ver que el estado presenta una ordenación menor: si bien solo hay cargas magnéticas $q= +/- 1$, no se encuentran

distribuidas con cargas de signo opuesto a primeros vecinos (estado Ice II), si no que en ocasiones existen cargas adyacentes del mismo signo.

El campo aplicado nos hace suponer la dirección de la imanación en las cadenas conforme a la del campo. Éste no restringe, en teoría, el sentido preferencial de la imanación en el eje normal al campo, dando lugar a un multiplete de estados degenerados con equivalente probabilidad. De esta manera, se alcanza la denominada ordenación Ice I que mencionamos antes: configurándose el sistema como un conjunto de cargas magnéticas $q = \pm 1$, pero siendo la configuración local de las cargas mismas la que induce mediante repulsión/atracción entre las primeras cargas formadas un estado organizado regional (Fig C.12-b).

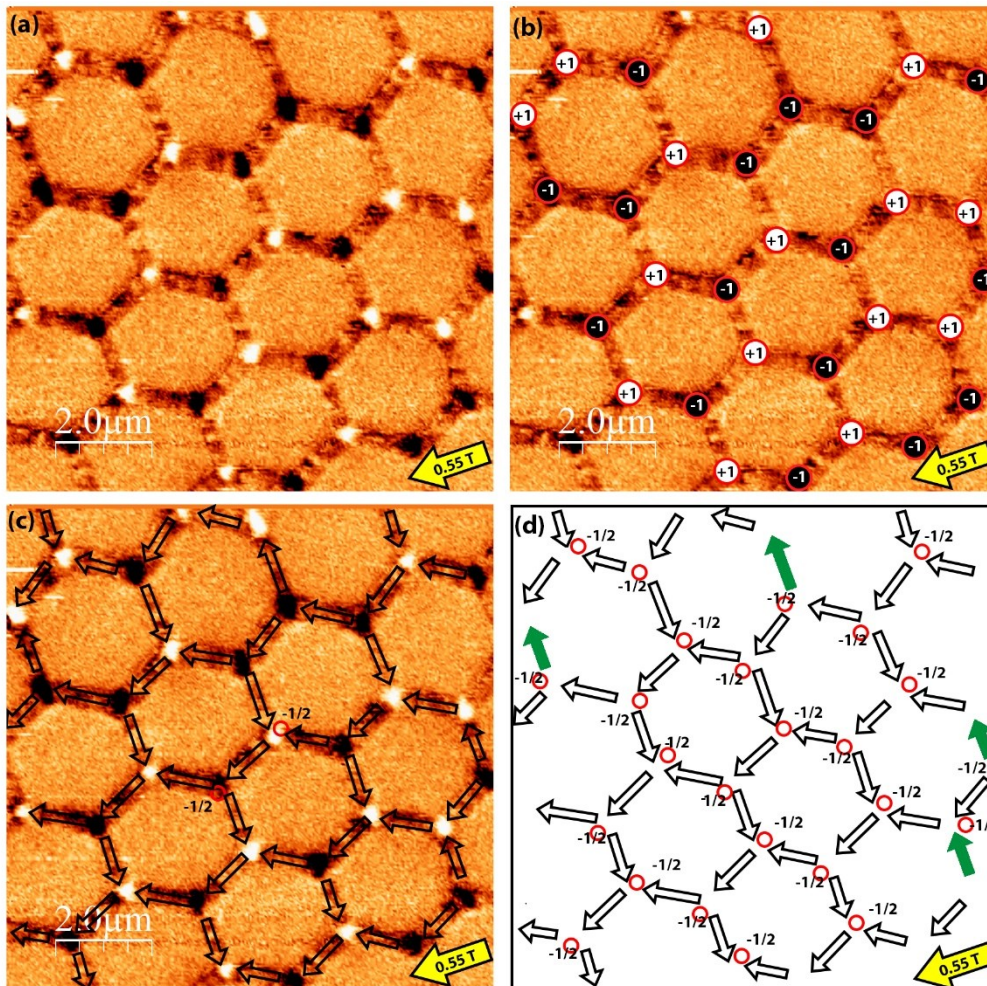


Fig C.12:(a) Imagen de MFM de la red de Cobalto D_1O_4 en remanencia transversal. (b) Se aprecia la acumulación de cargas magnéticas en los vértices de la red debidas a la contribución de los tres ejes, que de acuerdo a las reglas pseudo-spin ice con dos dipolos opuestos al tercero (centro) corresponden a cargas magnéticas +1 (blancas) y -1 (negras). En este caso no existe una ordenación de signo global a primeros vecinos, siendo un estado menos ordenado denominado Ice I. (c) Imponiendo la condición de sentido de la imanación en las cadenas horizontales como la del campo aplicado, asignamos la dirección de las barras perpendiculares de acuerdo a la carga magnética de sus vértices. (d) De nuevo topológicamente los vértices de la red se encuentran constituidos por defectos topológicos $-1/2$ (círculos rojos huecos) en el borde de la bifurcación. En verde se resaltan las barras que se alejan de la tendencia general.

Si analizamos la disposición posible de los monodominios en la red, imponiendo la dirección de la imanación de las cadenas igual a la del campo externo (Fig C.12-c) vemos que sólo una pequeña fracción contradice la tendencia general (resaltados en verde en (Fig C.12-d)).

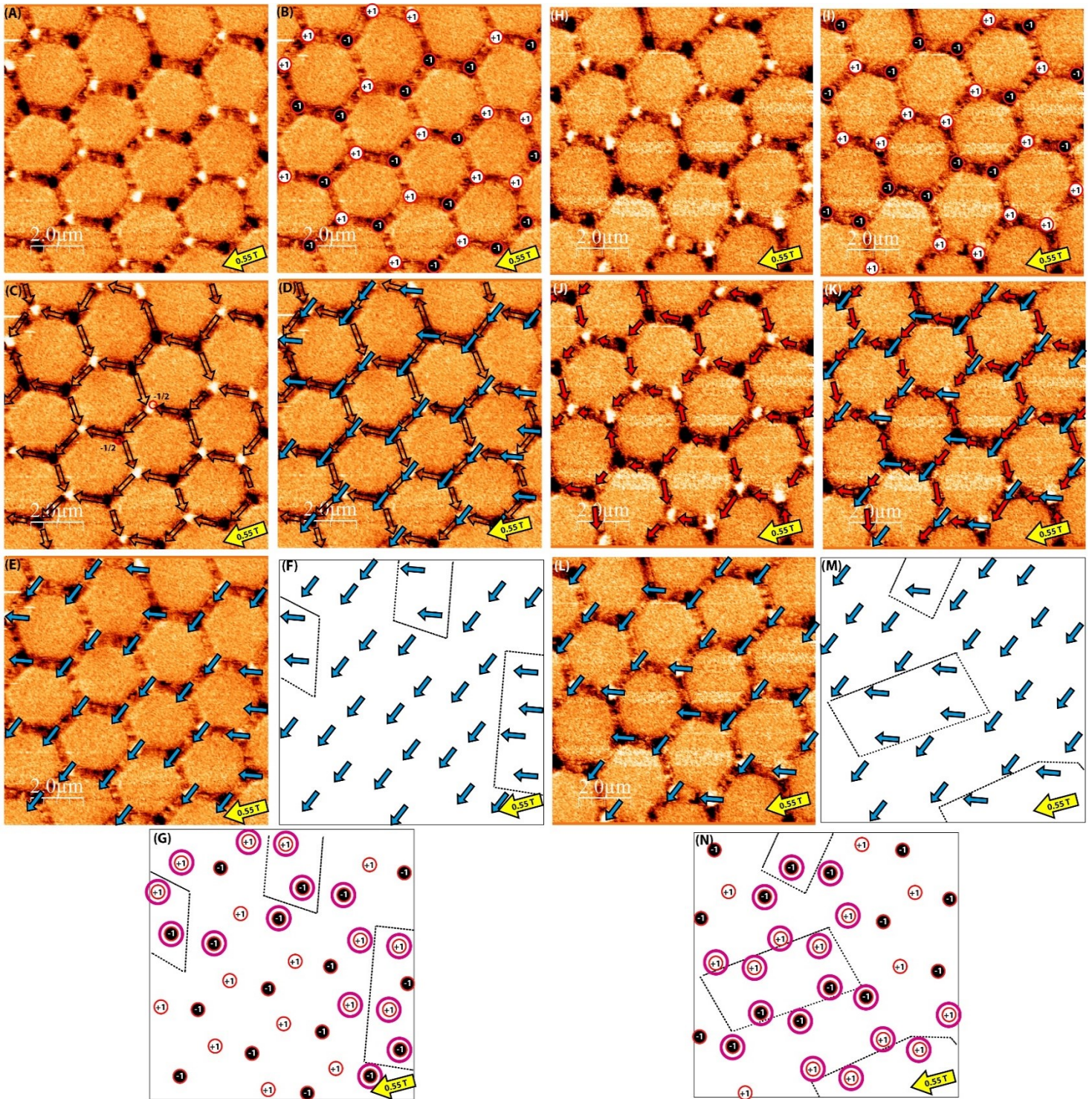


Fig C.13: Comparación de dos regiones diferentes del array (A y H): estudio de las mismas como redes de cargas magnéticas +/-1 (B e I) así como redes de dipolos magnéticos en cada barra (C y J), que siguen las reglas del “dos dentro-uno fuera”. Representación de la orientación neta en cada vértice suma de las imanaciones que convergen en el mismo (representando el sumatorio en azul en cada caso) (D-E y K-L). Esquema de la distribución en las dos orientaciones más cercanas a la aplicación del campo, agrupándose por dominios (F y M). Comparación de la localización de la acumulación de cargas del mismo signo con la configuración de dominios (G y N).

Si estudiamos mejor esta distribución local de cargas podemos comparar diferentes regiones de la muestra para tener una mayor información al respecto (Fig C.13-A y H, que representan dos regiones de la misma red separadas 30 μm). Teniendo en cuenta la orientación de cada uno de los dipolos convergentes en un vértice (Fi C.13 B-C, I-J), podemos obtener una imanación neta

del vértice, combinación de la imanación de los tres dipolos contribuyentes. Si analizamos este sumatorio neto en cada vértice (Fig C.13 D-E y K-L), obtenemos que la imanación tiende a dos tipos de orientaciones, que corresponden a las orientaciones más cercanas a la dirección del campo que son capaces dada la restricción en orientación de las barras, distribuyéndose en regiones o dominios con dichas orientaciones (Fig C.13-F y M).

Si de nuevo estudiamos la presencia de las cargas magnéticas de acuerdo a la disposición de los dominios de orientación, podemos ver que, mientras que existen regiones intradominio donde las cargas se distribuyen de la forma más energéticamente favorable, alternándose cargas de signo opuesto (propio del caso Ice II), es precisamente en la frontera entre dominios donde este orden desaparece y se produce la acumulación de cargas de igual signo (Fig C.13- Gy N).

La existencia de dichos dominios en la red es algo que ha sido observado con anterioridad en otros casos [35]. Este tipo de fragmentación tiene lugar debido a la degeneración del estado de menor energía a primeros vecinos de las cargas magnéticas $q = \pm 1$ (de nuevo el estado ice II, que tiene una degeneración de dos estados equivalentes).

Debido a la no saturación del sistema, este tiende a la “fragmentación” en dominios con las dos posibles configuraciones de cargas $q = \pm 1$ Ice II, siendo la densidad de dominios (y, por ende, de cargas acumuladas) una propiedad inherente al sistema y dependiente de la temperatura o estados de desorden del sistema [36].

En el caso de la remanencia transversal, se impone al sistema una restricción en una dirección al sistema debido a la aplicación del campo exterior, lo que implica que las dos direcciones de la imanación que satisfagan al mismo tiempo la restricción y los dos posibles estados de Ice II se correspondan con las dos direcciones observadas en remanencia.

Energéticamente, sin embargo, sería más favorable tener amplios dominios, con la menor frontera posible de carga acumulada, frente a dominios pequeños donde la acumulación de las cargas domina la estructura. Esto unido a la preponderancia de una de las orientaciones (abajo e izquierda) frente a la otra, hace pensar que existe un pequeño ángulo en la aplicación del campo que favorece dicha orientación, pero que, en ocasiones, no es capaz de sobrepasar el campo local de las cargas, manteniendo por tanto la existencia de los dominios con la otra orientación. Tendríamos pues, por el momento, para el caso de *spin ice*, que existe una ordenación mayor con la aplicación del campo paralelo a los ejes de la red.

Antes se indicó que precisamente la causa del comportamiento *spin ice* se fundamenta en que la imanación dentro de la barra puede considerarse como si se comportase como un monodominio. Sin embargo, esto es únicamente cierto para un rango de valores de anchura de la barra.

Así, conviene estimar cual es dicho rango. Teniendo en cuenta que, dado que el espesor del material $\approx 40\text{nm}$ es suficientemente fino en nuestras muestras, podemos considerar que la imanación se encuentra confinada en el plano. Por tanto, la longitud de canje relevante es la magnetostática (δ_{ex}) (Ec C.1) y el tipo de paredes a tener en cuenta son las de Néel o las Cross-tie [37]. En estos casos:

$$Kd = \mu_0 Ms^2 / 2 ; \delta_{ex} = \sqrt{A / Kd} . \quad (C.1)$$

Donde Kd es el denominado coeficiente energético magnetostático, A es la constante de canje del sistema y Ms la imanación de saturación. De acuerdo a la teoría de Riedel and Seeger [34], que separa las paredes en una componente de núcleo y otra de cola a cada lado de la pared,

podemos hacer una estimación de las dimensiones de una pared magnética de 180° y, por tanto, de la aparición de dominios:

$$W_{\text{core}} = 2\sqrt{A(1-h^2)/[(K_u + K_d)(1-c_0)^2]}. \quad (\text{C.2})$$

$$W_{\text{tail}} = e^{-\gamma}DK_d/K_u \approx 0.56DK_d/K_u$$

Donde h es el campo exterior normalizado ($h = HMs/2Ku$, que, al calcularse en remanencia, tomamos como nulo), c_0 el coseno del ángulo crítico que separa el núcleo y la cola (y que generalmente se asume con un ángulo en torno a 45° para una pared magnética de 180°) K_u la constante de anisotropía cristalina (suponiéndola uniáxica) y D el espesor. Usando en nuestro caso como valores del Cobalto $A=1.3 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}$, $M_s= 1.4 \cdot 10^6 \text{ A/m}$, K_u (anisotropía cristalina) = $5.20 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ y $D= 40 \text{ nm}$, se obtienen los valores $W_{\text{core}}=\delta_{\text{ex}} \approx 16 \text{ nm}$ y $W_{\text{tail}} \approx 97 \text{ nm}$ dando por tanto un $W_{\text{total}} \approx 210 \text{ nm}$.

En nuestro caso la anchura medida a través de MFM en la que aparecen dominios es algo mayor (400nm), sin embargo, es del orden de la estimación, y debido a la elevada relación de aspecto el comportamiento monodominio se puede ver favorecido.

C.3.1.2 Región Multidominio

Por el contrario, al aumentar el tamaño del sistema unidad (D_2), la complejidad del mismo crece, ya que se entra en un régimen de multidominios dentro del elemento unidad, tomando un papel relevante la minimización de la energía magnetostática.

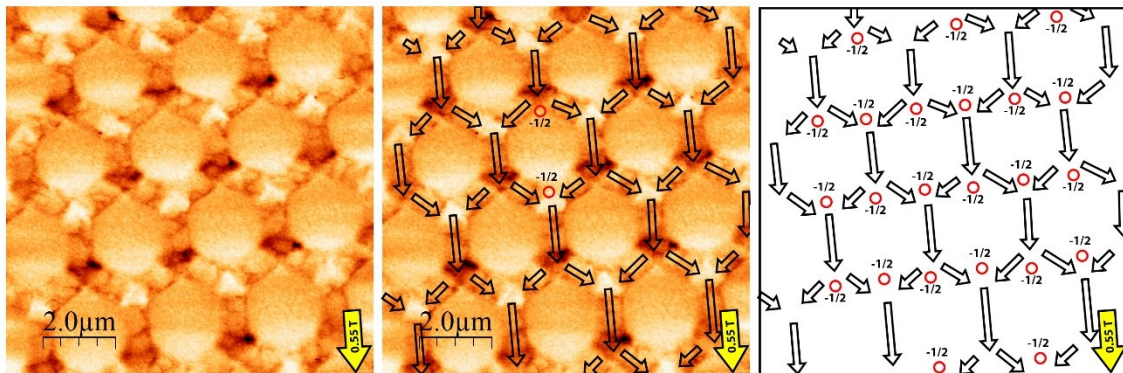


Fig C.14: Imagen de MFM de la red Cobalto D_2O_2 ($0.8\mu\text{m} \times 1.3\mu\text{m}$) en remanencia tras aplicar un campo longitudinal. El comportamiento es similar al de caso D_1O_4 , siendo la principal diferencia la visualización de las paredes de dominio.

Si se analiza el caso del estado de la remanencia longitudinal de la muestra D_2O_2 (fig C.14) se obtiene una situación análoga al caso del *spin ice* de estructura Ice II, ya que la energía magnetostática sigue un comportamiento similar. La principal diferencia se refiere sobre todo a la capacidad de visualizar en este rango las paredes de dominio, haciendo posible la deducción de la orientación sin necesidad de conocer el campo aplicado externo, de acuerdo a los contrastes magnéticos a los dos lados de la pared. Debido al incremento en anchura, no es propio ya hablar de una carga en los vértices de una forma tan puntual, ya que ésta se encuentra realmente distribuida a lo largo de las paredes magnéticas formadas.

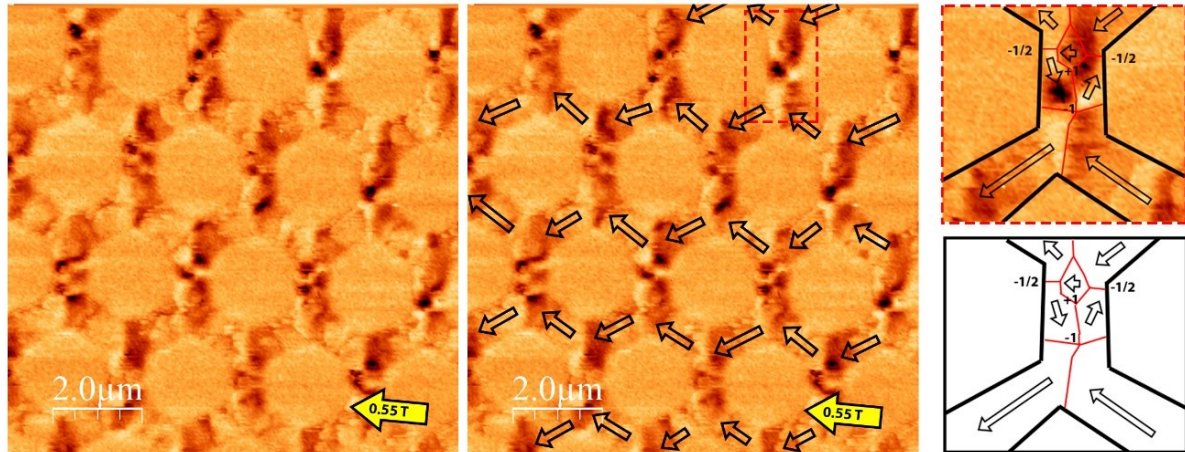


Fig C.15: (Imagen de MFM de la red Cobalto D_2O_2 en remanencia transversal. La condición de sentido de la imanación en las cadenas horizontales igual a la del campo aplicado es deducible a partir de las cargas en las paredes. La carga en los vértices han desaparecido y el sistema resuelve la frustración a través de la creación de estructuras multidominio en las barras perpendiculares. (Resaltado). Análisis de la configuración de una de estas estructuras, la anchura ha permitido la aparición de vórtices y antivórtices.

Esta diferencia es notable en la remanencia en el caso del campo aplicado en el plano pero transversal (que corresponde al eje de difícil imanación asociado a la relación de aspecto de las barras). Aquí la frustración acumulada por las cadenas alineadas gracias al campo se ha desplazado de los vértices hacia las barras con orientaciones normales a la cadena, ya que, debido al incremento de anchura, en este caso puede resolverse dicha frustración a través de la creación de estructuras multidominio (Fig C.15): concretamente un par vórtice y antivórtice que dan lugar a paredes de 360° entre las cadenas (encuadrado en rojo y ampliado en la Fig C.15).

Topológicamente el vórtice y el antivórtice corresponden a defectos topológicos de orden $n=+1$ (como vemos la imanación gira isotrópicamente entorno al defecto) y $n=-1$ (formando un punto de silla) respectivamente, que son introducidos en la barra junto con el desplazamiento de los defectos $n=-1/2$ de los vértices a los lados de la línea.

El hecho de que aparezcan los vórtices y no paredes perpendiculares a la estructura de la línea es debido al deseo de minimizar la energía magnetostática, viéndose priorizados los vórtices a partir de unos ciertos valores críticos de espesor y anchura ya que se reduce la cantidad de polos magnéticos en los bordes al cerrarse el flujo magnético [38].

Ello pone en evidencia la desaparición de la imanación frustrada propia del spin ice, ya que el sistema es capaz de resolver su frustración a través de la ruptura del sistema en dominios magnéticos.

Si medimos el tamaño de las paredes de 90° a través de los perfiles de las imágenes podemos estimar un valor promedio de $W_{\text{pared}} \approx 240\text{-}270\text{nm}$ para el ancho de la pared. Sin embargo, para que la estructura de tipo vórtice se produzca en el interior de la barra son necesarias al menos dos paredes de 90° en su configuración más sencilla, en la que ambas se encuentren en valores próximos a 45° con respecto al borde y a 90° entre sí (caso que correspondería al vórtice de la Fig C.15 si las paredes se expandiesen hasta los bordes de la barra). Ello implica una anchura mínima entre bordes de $\sqrt{2} W_{\text{pared } 90^\circ}$ y por ende de $\approx 370\text{nm}$, algo que explica mejor porque para los valores previos cercanos a 400nm no se observaran estas estructuras.

C.3.1.3 Fases del Sistema Saturado

Hemos visto que los cambios en alguno de los dos parámetros analizados inducen variaciones significativas en el comportamiento del sistema cuando se alcanzan ciertos valores críticos. Así, conviene describir el resto de los resultados en términos de un diagrama de fases, agrupando aquellos casos en los que el comportamiento tiene un carácter similar, en función de los dos parámetros analizados (anchura (D) y relación de aspecto (α)).

C.3.1.3-A Spin Ice $D_1\alpha_{2-4}$

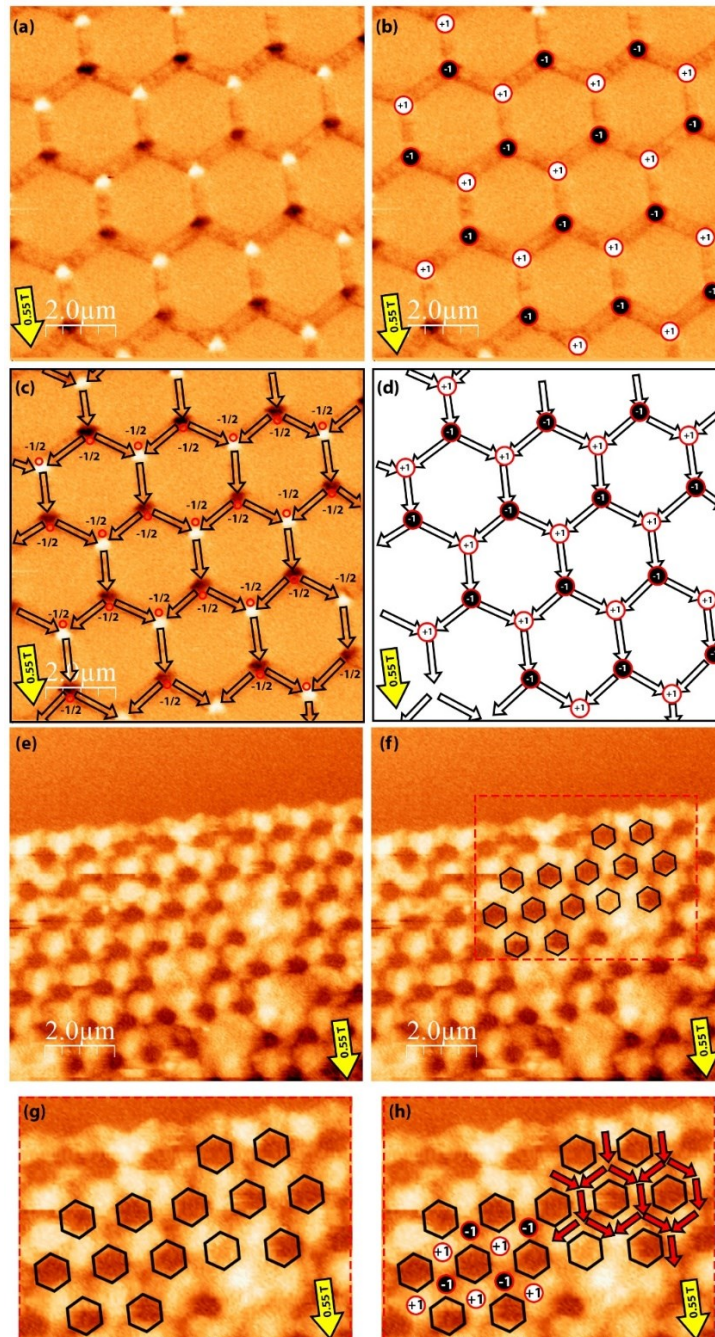


Fig C.16: Remanencias longitudinales de las redes $D_1\alpha_4$ (a-d) y $D_1\alpha_2$ (e-h). Este grupo de redes sigue un comportamiento propio a los asociados a las estructuras de *spin ice*: La imanación de la barras se dispone como monodominios que se comportan como dipolos, siguiendo las reglas pseudo-spin ice, generando una red de cargas magnéticas $q=+1$ (blancas) o -1 (negras). Para el caso de menores dimensiones se ha ampliado una región (h) para apreciar mejor el comportamiento.

La primera región es aquella donde los comportamientos del sistema pueden modelizarse como una red de *spin ice* (Fig C.16 y Fig C.17): en esta fase el sistema se puede modelizar como una red de “dipolos” monodominio, cuya intersección en los vértices de la red produce una frustración de su interacción magnética, minimizando su energía cuando uno de los tres ejes del vértice se opone en sentido a los otros (las denominadas reglas *pseudo-spin ice*) (Fig C.16- c,d,h; Fig C.17- b,c,g).

Puesto que la contribución magnética de cada barra en el vértice es idéntica, si la modelizamos como unitaria, la sumatoria genera una red de cargas $q=+1/-1$ en los vértices, que, mediante su interacción dipolar y con el campo externo, establecen la configuración del sistema (Fig C.16- b,h; Fig C.17-c,g).

Desde un punto de vista topológico los bordes de las bifurcaciones en las que la dirección de la imanación se divide o confluye en cada uno de los vértices constituyen defectos de borde $n=-1/2$, pudiéndose ver como una red de defectos $n=-1/2$ (resaltados como círculos rojos huecos en las imágenes).

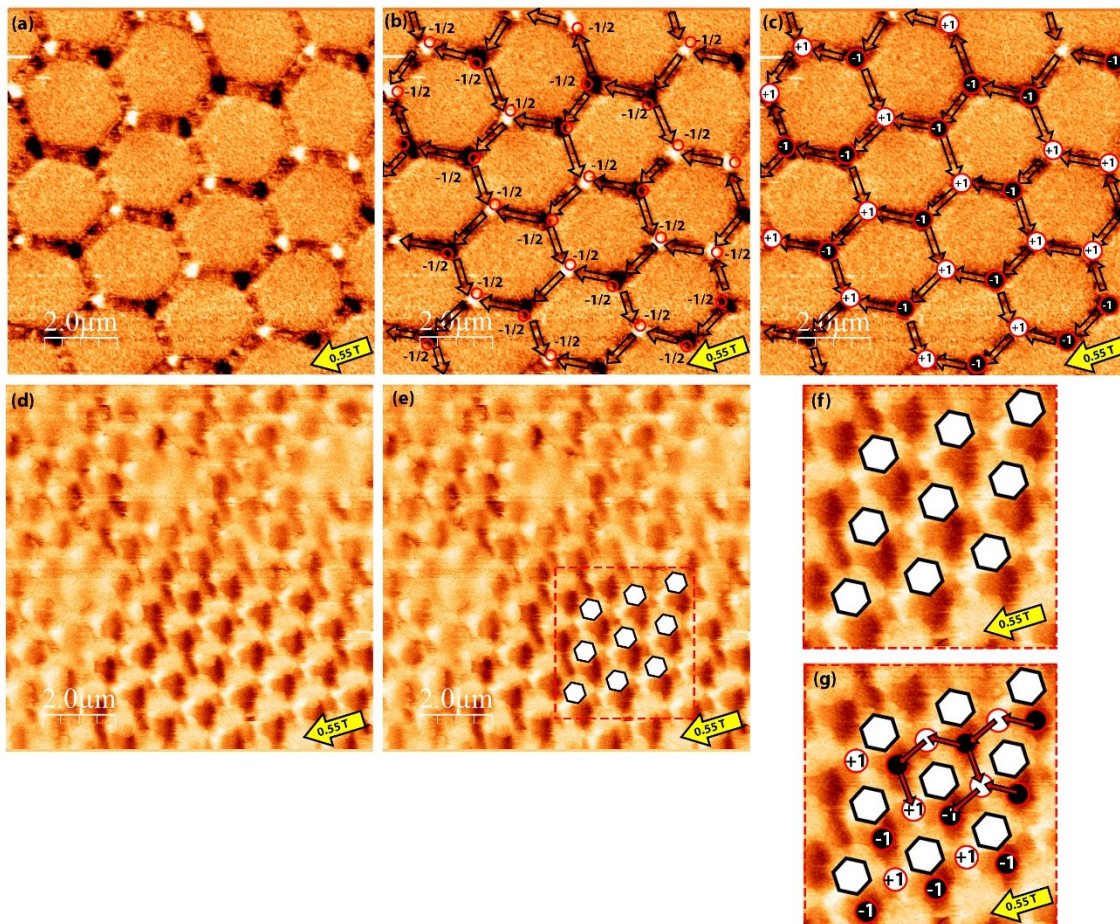


Fig C.17: Remanencias transversales de los arrays D_1O_4 (a-c) y D_1O_2 (d-g). Este grupo de *arrays* sigue un comportamiento propio de los asociados a las estructuras de *spin ice*, las reglas *pseudo-spin ice* con dos dipolos opuesto al tercero, constituyéndose como una red de cargas $q=+1$ (blancas) o $q=-1$ (negras).

Este tipo de comportamiento se produce para (i) un pequeño valor del tamaño del elemento (D_1) que es inferior cercano al valor de anchura crítico estimado para estructuras multidominio,

y permite poder caracterizarlos como monodominio; (ii) así como para una elevada relación de aspecto en el mismo (α_2, α_4) que los haga comportarse como dipolos.

C.3.1.3 -B Fase Multidominio

Como ya se estimó anteriormente, por encima de $D = 400\text{nm}$ el tamaño de las barras es lo suficientemente grande como para dejar de ser considerado un monodominio, y permiten la creación de estructuras multidominio para resolver la frustración del sistema. Por tanto, para valores de anchura superior a este umbral, las diferencias en el comportamiento del sistema están asociadas a las variaciones en el otro parámetro α , la relación de aspecto. Se puede distinguir entre aquellas redes donde la relación de aspecto es superior a la unitaria o aquellas cuya relación de aspecto es cercana a la misma.

C.3.1.3-B.1- Fase Multidominio con Elevada Relación de Aspecto $D_{5-2}\alpha_{2-4}$

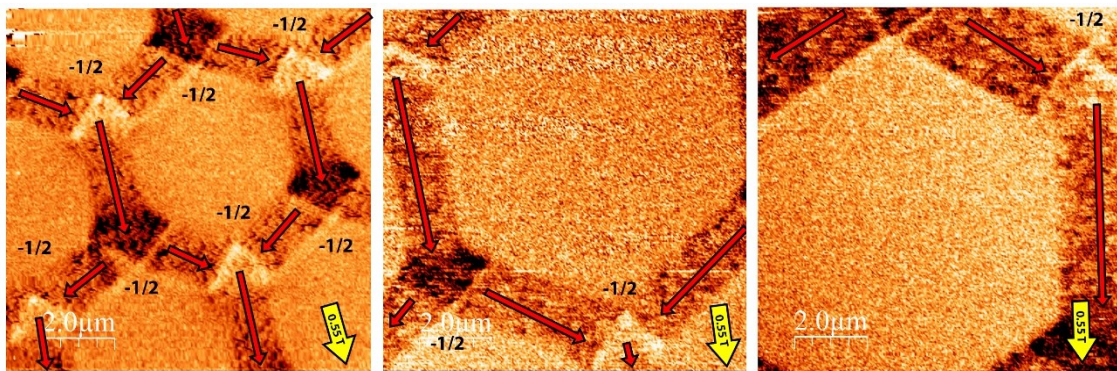


Fig C.18: Remanencias longitudinales de los arrays $D_3\alpha_2$ (izquierda), $D_3\alpha_4$ (centro), $D_4\alpha_2$ (derecha). La imanación de las barras mantiene una configuración dipolar con la orientación a lo largo de la barra debido a la alta relación de aspecto.

Si estudiamos en primer lugar el caso de remanencia longitudinal, se puede observar que la configuración de las líneas de la red sigue permaneciendo como monodominio debido a la elevada relación de aspecto de las mismas (Fig C.18), y los defectos topológicos $n = -1/2$ de los vértices siguen el mismo comportamiento que en el caso *spin ice*.

En el caso de aplicar el campo en la configuración transversal a estas redes (Fig C.19), se observa que el comportamiento de las barras más paralelas a la dirección del campo sigue un comportamiento de tipo monodominio, orientándose la imanación en la dirección de la barra con el sentido del campo externo en forma de zig-zag o “escalera”, pero siendo multidominio en las barras perpendiculares al campo. A diferencia del *spin ice*, en donde se asocia una carga a los vértices en función de la orientación de la barra vertical, en esta otra fase, el sistema resuelve esta frustración mediante la creación de estructuras complejas de dominios.

En todas las estructuras de paredes que se observan, el sumatorio final de su configuración de imanaciones es la de una pared de 360° , o, dicho de otra manera, permiten mantener la orientación paralela de dos cadenas de bandas contiguas evitando la creación de polos magnéticos en las bandas verticales.

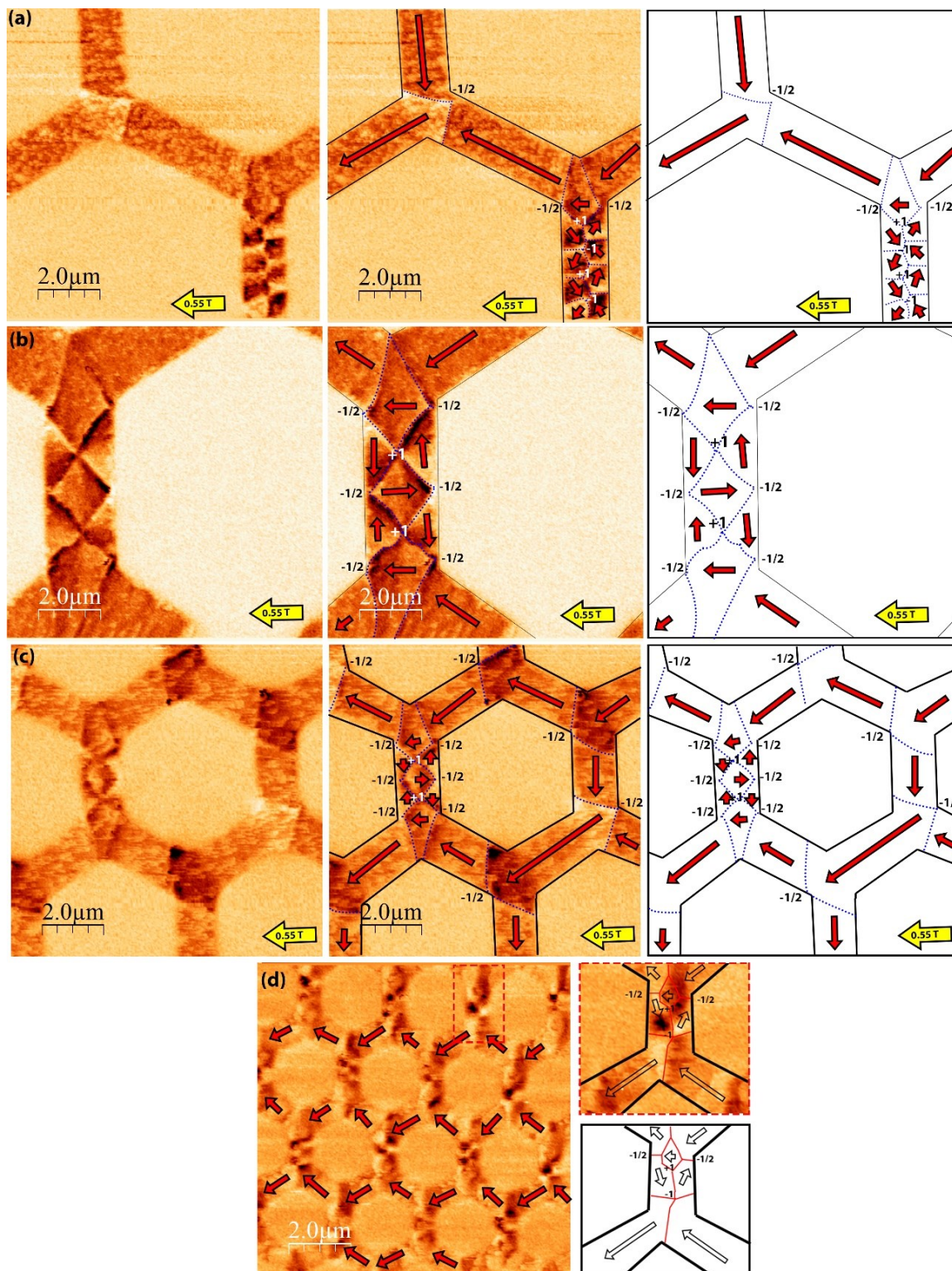


Fig C.19: Remanencias perpendiculares de los *arrays* D_3O_4 (a), D_4O_2 (b), D_3O_2 (c), D_2O_2 (d). La imanación de las barras horizontales (aproximadamente paralelas a la dirección del campo) mantiene una configuración dipolar con la orientación a lo largo de la barra, sin embargo, el sistema resuelve la frustración de los vértices a través de la creación de estructuras multidominio en las barras perpendiculares. El tipo de estructura depende de la anchura y la relación de aspecto de las barras de la red.

La forma en la que ello tiene lugar, sin embargo, es algo que depende de la anchura y de la relación de aspecto de la red:

- 1) Para aquellas bandas con la relación de aspecto más elevada ($\approx \alpha=3.1$) (Fig C.19-a) la forma de resolverse es mediante paredes en las que se intercalan vórtices (defectos topológicos de orden $n=+1$) y antivórtices (defectos topológicos de orden $n=-1$).
- 2) Para una relación menor ($\approx \alpha=1.95-1.77$), el sistema resuelve la frustración mediante la creación de parejas de vórtices para las anchuras mayores (o estado “diamante” [39]) (Fig C.19-b) y (Fig C.19-c) o de vórtice y antivórtice en las menores ($\approx \alpha=1.62$) (Fig C.19-d).
- 3) Existe una última posibilidad, de aparición general, y es que exista una transición o “escalón” entre las dos bandas paralelas de la imanación, en cuyo caso la barra vertical dispone su imanación de forma monodominio con un volumen de dominio menor (como en la barra derecha en la Fig C.19-c).

Cabe señalar que topológicamente en todas las estructuras se conserva, tras el sumatorio de los defectos el orden total o *winding number* de $n= -1$ (Fig C.20) (correspondiente en el caso de la barra monodominio con la suma de los defectos $n= -1/2$ de sus extremos). Así, en el caso (a) podemos ver que la suma de los defectos de borde ($2x - 1/2 = -1$) junto a los vórtices ($2x +1= +2$) y antivórtices ($2x -1= -2$) da lugar a $n= \Sigma =-1 -2 +2= -1$, exactamente el mismo valor que para los casos (b) y (c) $\Sigma= (2 x +1) +(6 x - 1/2)= -1$ o en el caso (d) $\Sigma= (-1) + (+1) + (2x - 1/2)= -1$. En resumen, desde el punto de vista topológico, esto los hace globalmente equivalentes para el sistema.

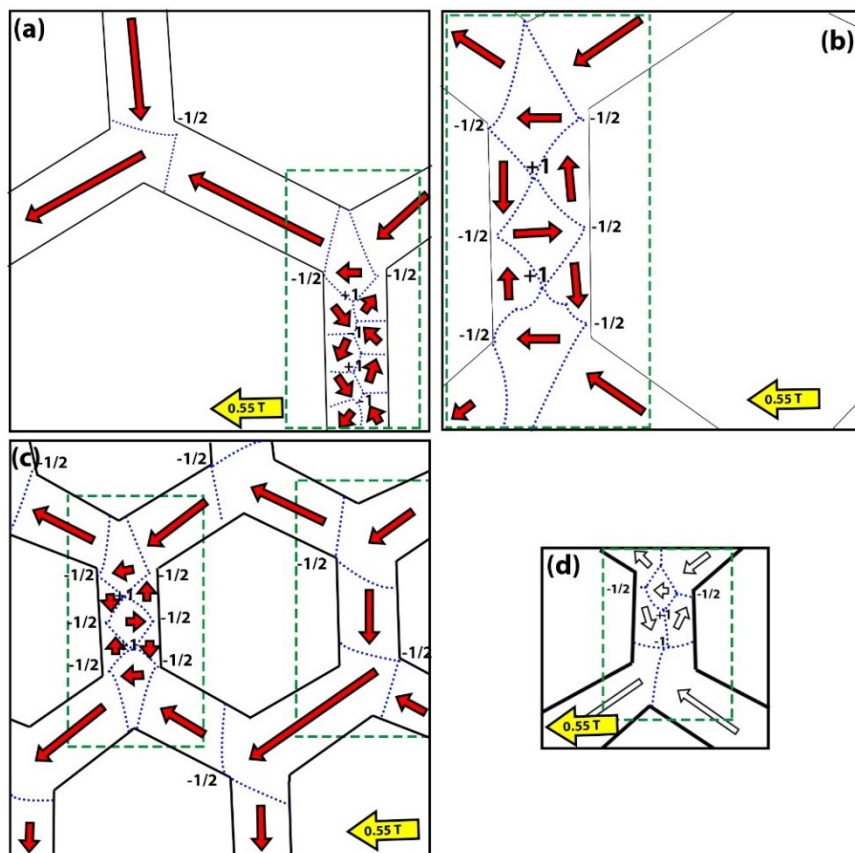


Fig C.20: Análisis del sumatorio (Σ) de los valores de los defectos topológicos por barra (encuadrado en verde) en cada una de las redes estudiadas, se aprecia que el número total de orden se conserva y es $n= -1$, haciéndolas topológicamente equivalentes.

C.3.1.3-B.2 Fase Multidominio con baja relación de aspecto $D_{5-3}\alpha_1$

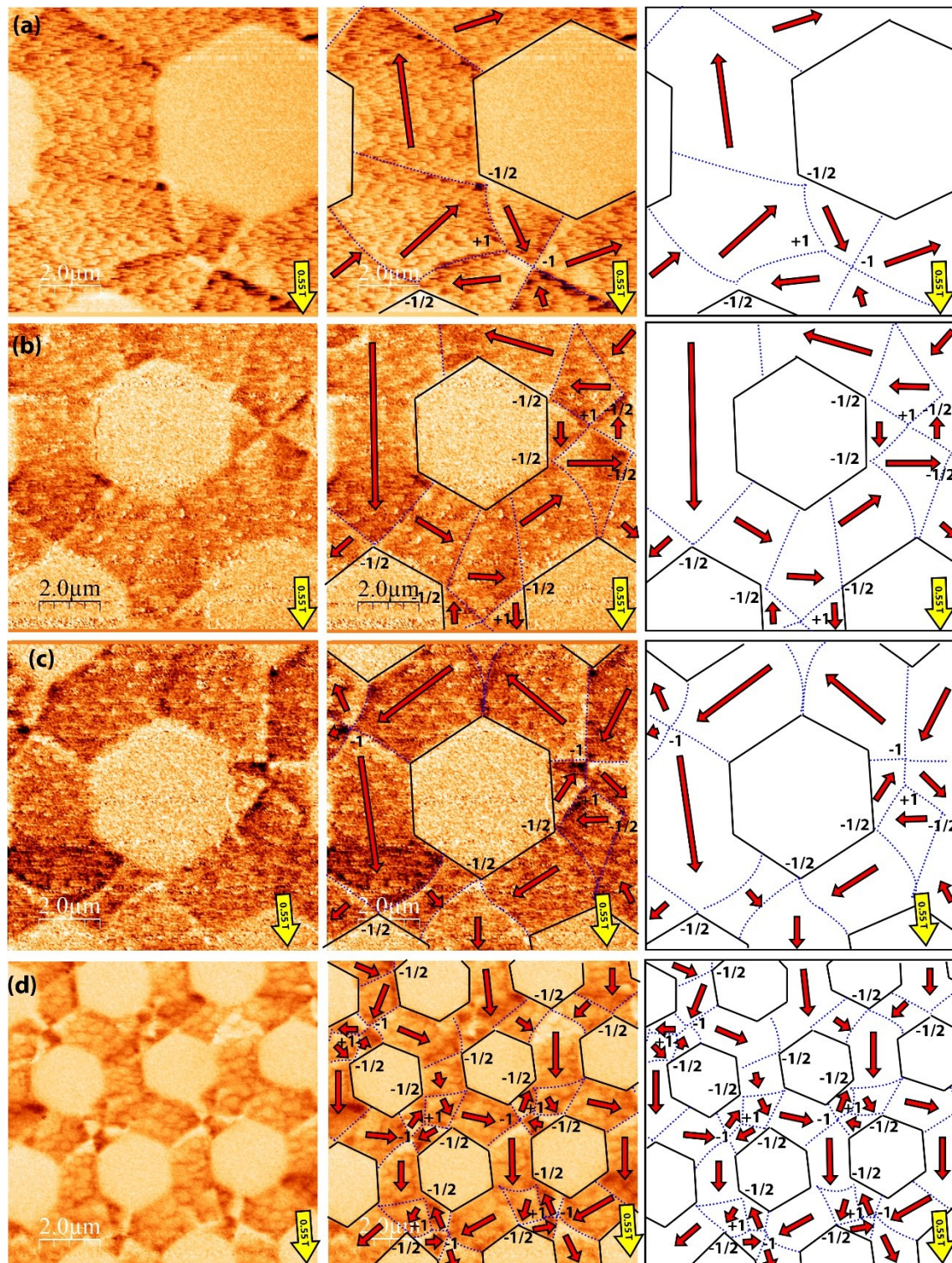


Fig C.21: Remanencias de las redes $D_5\alpha_1$ (a), $D_4\alpha_1$ (b) y (c), $D_3\alpha_1$ (d) tras aplicar un campo longitudinal a las barras de 0.55T . La anisotropía de forma en las barras se ve reducida y la imanación en el sistema prefiere disponerse en forma de cadenas de imanación paralelas. De nuevo, la frustración de los vértices se ve sustituida por paredes de dominio complejas entre las cadenas. Se evidencia en el caso (b) que la transición entre dos cadenas opuestas se realiza mediante un vórtice, actuando como pared de 180° .

El comportamiento de estas redes nanoestructuradas en remanencia longitudinal cambia cuando su relación de aspecto disminuye (Fig C.21) y, en consecuencia, la anisotropía de forma asociada a las barras también decrece. Esto reduce la preferencia de la orientación monodominio longitudinal a las barras, vista en los casos de alta relación de aspecto (Fig C.18), causando que la energía magnetostática prefiera resolver la frustración a través de creaciones de “cadenas dipolares” con imanación continua (Fig C.18-d).

Las cadenas de imanación se disponen en direcciones que forman un ángulo de $\pm 60^\circ$ con respecto a la aplicación de un campo de saturación longitudinal, dando prioridad a una continuidad de la imanación y evitando bifurcaciones de dirección en los extremos de la barra (con su correspondiente defecto topológico de borde $n = -1/2$). Estas resuelven la continuidad magnética entre cadenas diferentes a través de los mecanismos de creación de multidominios, concretamente por la creación de un par vórtice-antivórtice o regiones monodominio (Fig C.21-a, c, d).

Se aprecia también que el mecanismo para resolver la frustración en el caso de dos bandas antiparalelas (Fig C.21-b), es mediante la creación de un vórtice en el centro de la barra, que resulta una estructura energéticamente más favorable para un elemento elipsoidal [38], pero que apenas parece en nuestro caso debido a la condición de cadenas paralelas que domina energéticamente el sistema.

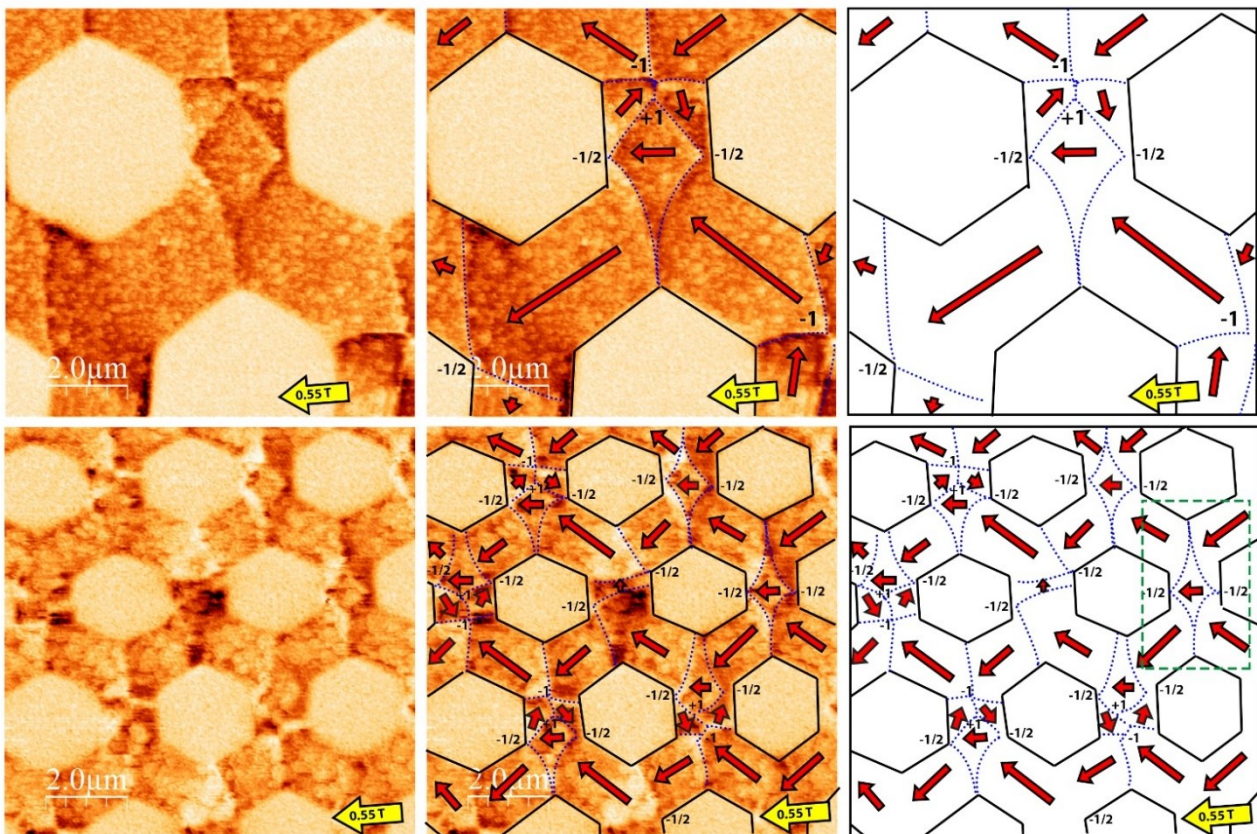


Fig C.22: Remanencias perpendiculares de las arrays D_4O_1 (arriba), D_3O_1 (abajo). Vuelven a repetirse las estructuras de dominio entre las cadenas, con la aparición de un estado perpendicular a la longitud de la barra para el segundo caso (encuadrado en verde), favorecido por la reducción de las cargas magnéticas en los bordes al anclarse las paredes del mismo a los lados centro de la barra.

Si estudiamos el caso de la remanencia en el plano pero transversal (Fig C.22), las estructuras que se forman son análogas, con la salvedad de la aparición de un último mecanismo entre cadenas de imanación paralela, consistente en la disposición de la imanación en un dominio trasverso a la dirección de la barra intermedia (encuadrado en verde en la figura), una evolución de la configuración del par vórtice-antivórtice ($n= +1$ y $n= -1$ en defectos topológicos) en la que éstos se han aniquilado entre sí, y que se ha desplazado el anclaje de las paredes (con su correspondiente defecto topológico) al centro de los lados de la barra, reduciendo así las cargas magnéticas en los bordes.

El hecho de que las diferentes configuraciones magnéticas multidominio observadas, para cualquier valor de la relación de aspecto, estén constituidas por las mismas estructuras magnéticas unidad (vórtice y antivórtices), radica en que en el fondo son manifestaciones de un mismo fenómeno, las denominadas paredes cross-tie [40]. Así, si bien estas paredes tienen como elemento común el encontrarse constituidas por dichas estructuras unidad, sin embargo, el tipo o secuencia de estructuras que las conforman, así como la anchura periódica que minimizan la energía de la estructura es algo que depende de la anchura (D) y longitud de la región donde se forman (l , por tanto, de la relación de aspecto (α) [41,42].

Su dependencia analítica ha sido estudiada mediante simulaciones por M.J.Donahue [42], en función de la anchura y de la relación de aspecto de las barras. En su estudio modelizaba una barra indefinida en el eje longitudinal en la que disponía una estructura cross-tie y mediante la simulación de relajación del sistema al estado de menor energía, estudiaba los valores de periodo (es decir, el par vórtice - antivórtice) que satisfacían dicho estado en función de los valores de espesor y ancho de la barra.

Tomando en cuenta los valores obtenidos en su estudio de los periodos correspondientes a los espesores cercanos a nuestro caso y para las distintas anchuras (Fig C.23-a), podemos ver que existen líneas de valores críticos de anchura y relación de aspecto para la admisión de un número entero de periodos de pares vórtice-antivórtice. Éstas siguen un comportamiento logarítmico, ligeramente variable con el espesor de la muestra.

Si miramos la situación de nuestros casos (Fig II.14-(b)) en el mismo tipo de gráfico podemos rápidamente identificar regiones de comportamiento similar que se corresponden a la capacidad de la barra unidad del albergar debido a sus dimensiones:

1. Un único periodo de vórtice-antivórtice (casos $D_{4.3}\alpha_1$ y $D_2\alpha_2$, resaltado en azul).
2. Dos periodos vórtice-antivórtice (casos $D_2\alpha_4$ y $D_3\alpha_4$, resaltado en rojo).
3. Un caso intermedio, permitiendo albergar un número intermedio de periodos con dos vórtices. Ello da lugar a una preferencia por la estructura de diamante, en la que cada vórtice actúa como dominio de cierre en cada extremo de la barra, por lo que resulta energéticamente más favorable (casos $D_3\alpha_2$ y $D_4\alpha_2$, resaltado en violeta).

Por tanto, es consistente englobar todas las estructuras de la fase multidominio como distintas manifestaciones de un mismo fenómeno.

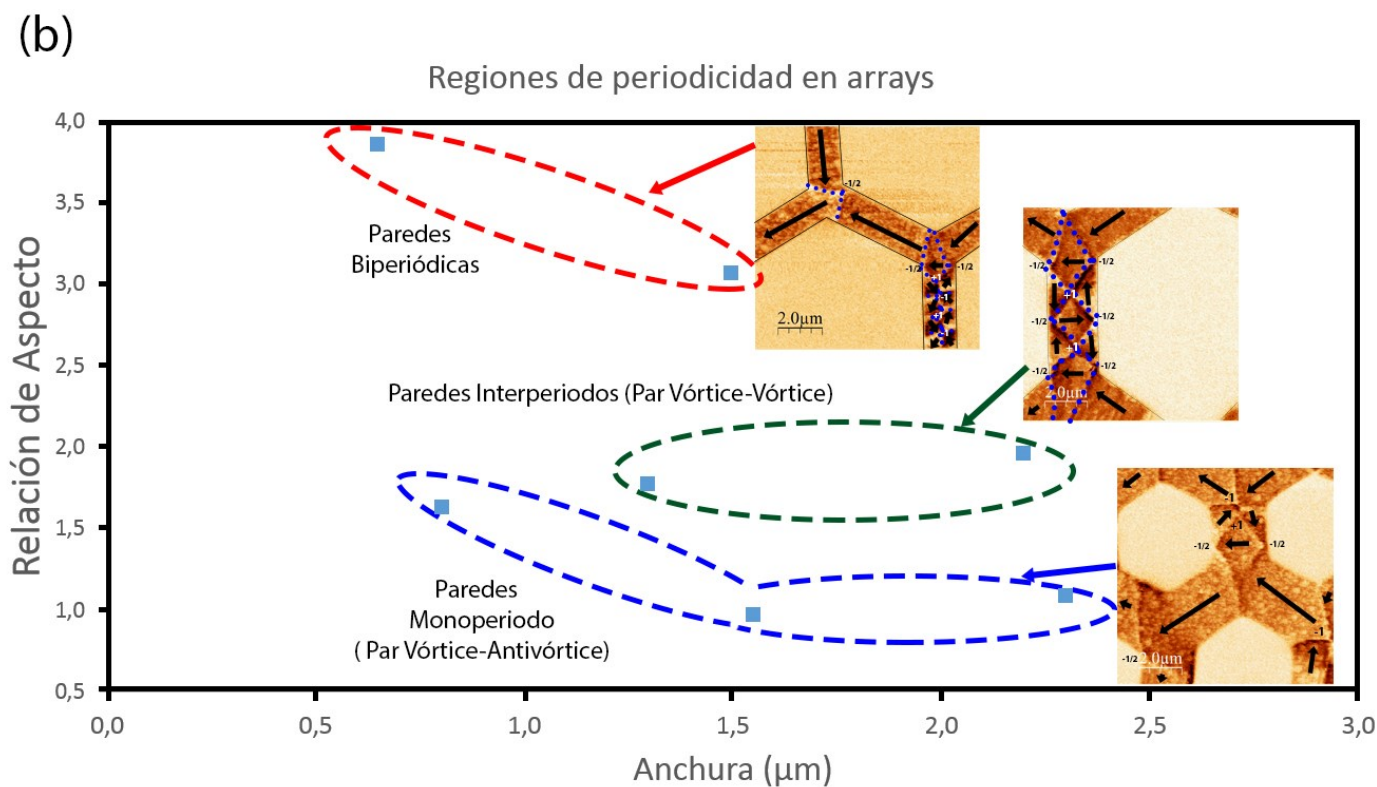
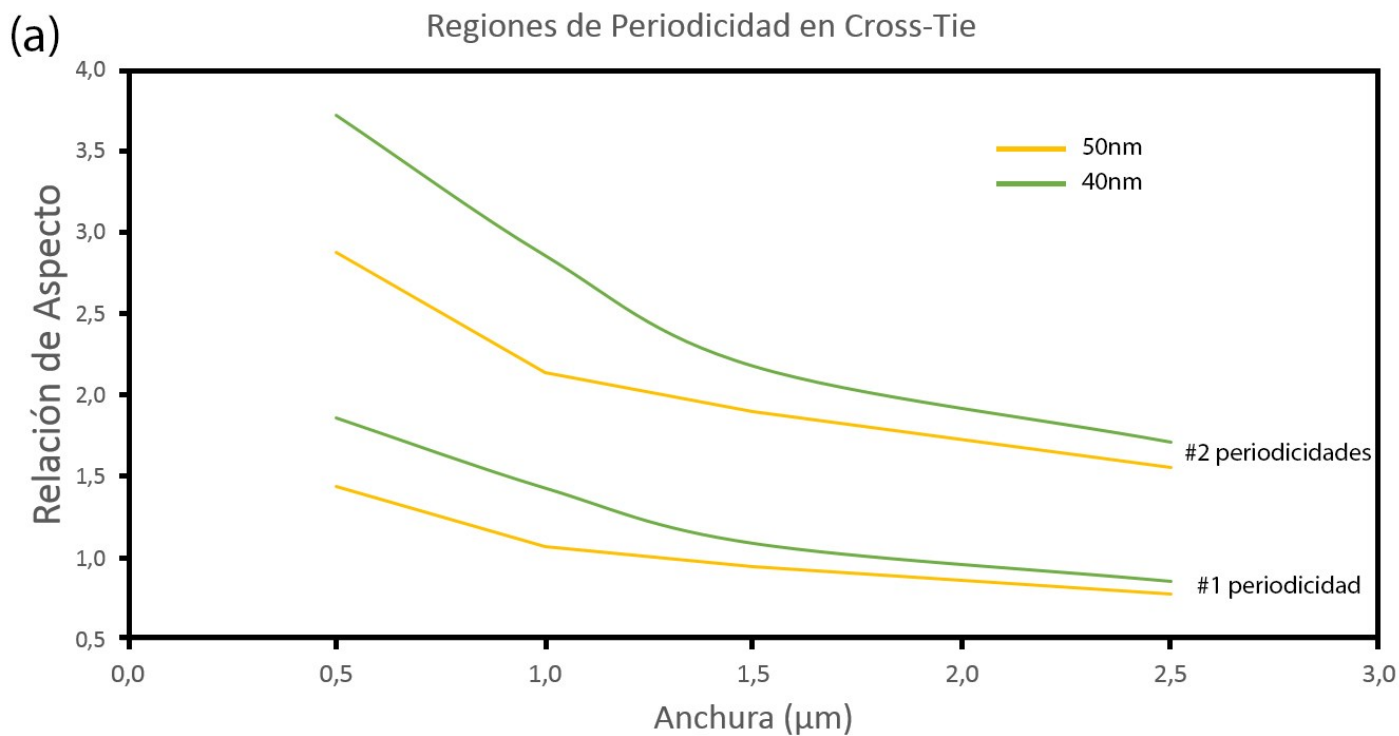


Fig C.23: (a) Líneas de valores críticos de anchura y relación de aspecto de una barra correspondientes a distintos valores enteros de periodos vórtice-antivórtice de una pared cross-tie, en función del espesor del material. (b) Comparación del comportamiento magnético de las nanoestructuras en función de los pares vórtice-antivórtice que se forman. Se indican con cuadrados azules las dimensiones de las barras en los casos estudiados, y se agrupan por su comportamiento similar. Este muestra una buena correspondencia con su capacidad de albergar periodos de *cross-tie*.

C.3.1.3-C Fase de Red de Agujeros $D_{2-1}\alpha_1$

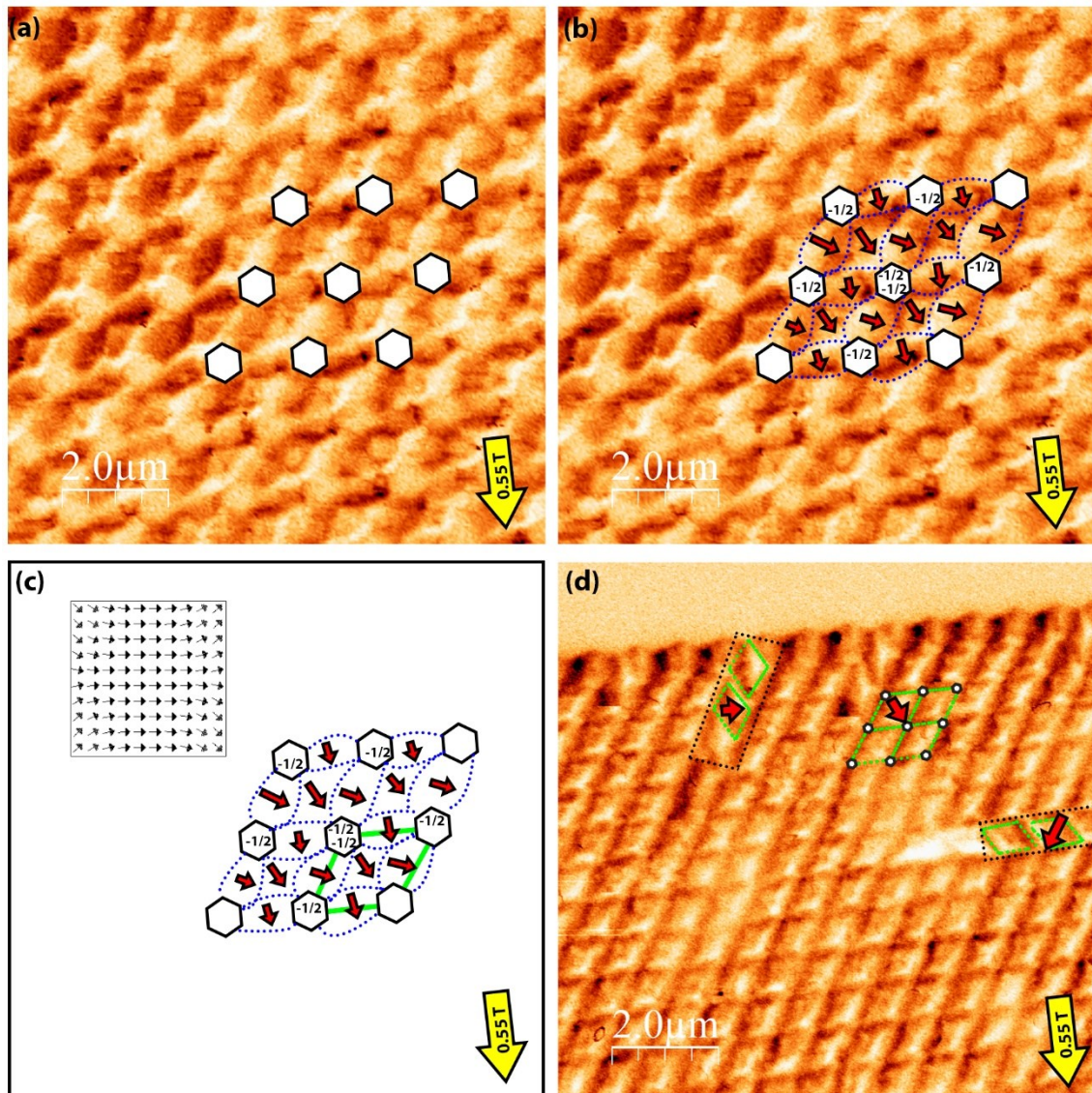


Fig C.24: Remanencia longitudinal de las redes $D_{2-1}\alpha_1$ (a)-(c) y $D_{1}\alpha_1$ (d). En ambos casos la imanación tiene el comportamiento de una lámina con una red de agujeros, donde ésta rodea los huecos de la red. Así, se forman regiones que constituyen una unidad básica (resaltadas en verde en (c) y (d)) donde la imanación se dispone en la llamada forma de “flor” [39], transversal a los agujeros y con la imanación rotada en los extremos. En (c) se muestra la estructura de “flor” para una estructura de cuadrado, obtenida mediante una simulación micromagnética, y que puede ajustarse a lo observado en nuestro caso tras una rotación de 45° . Se aprecia así mismo que existen dominios con imanación colectiva en una dirección (d), algunos ejemplos resaltados en negro.

La última de las regiones es aquella donde la baja relación de aspecto y anchura provocan que el comportamiento del sistema ya no se pueda asociar tan asemejable al de una estructura de *honeycomb* sino a una red de agujeros en una lámina (Fig C.24 y C.25). Se aprecian los comportamientos propios de la misma, donde la imanación se rompe en estructuras de paredes tratando de rodear los agujeros, dando lugar a regiones inter agujeros donde la imanación se dispone en una forma denominada “flor”, con la imanación transversal a los agujeros más cercanos y rotando en los extremos de la misma [39].

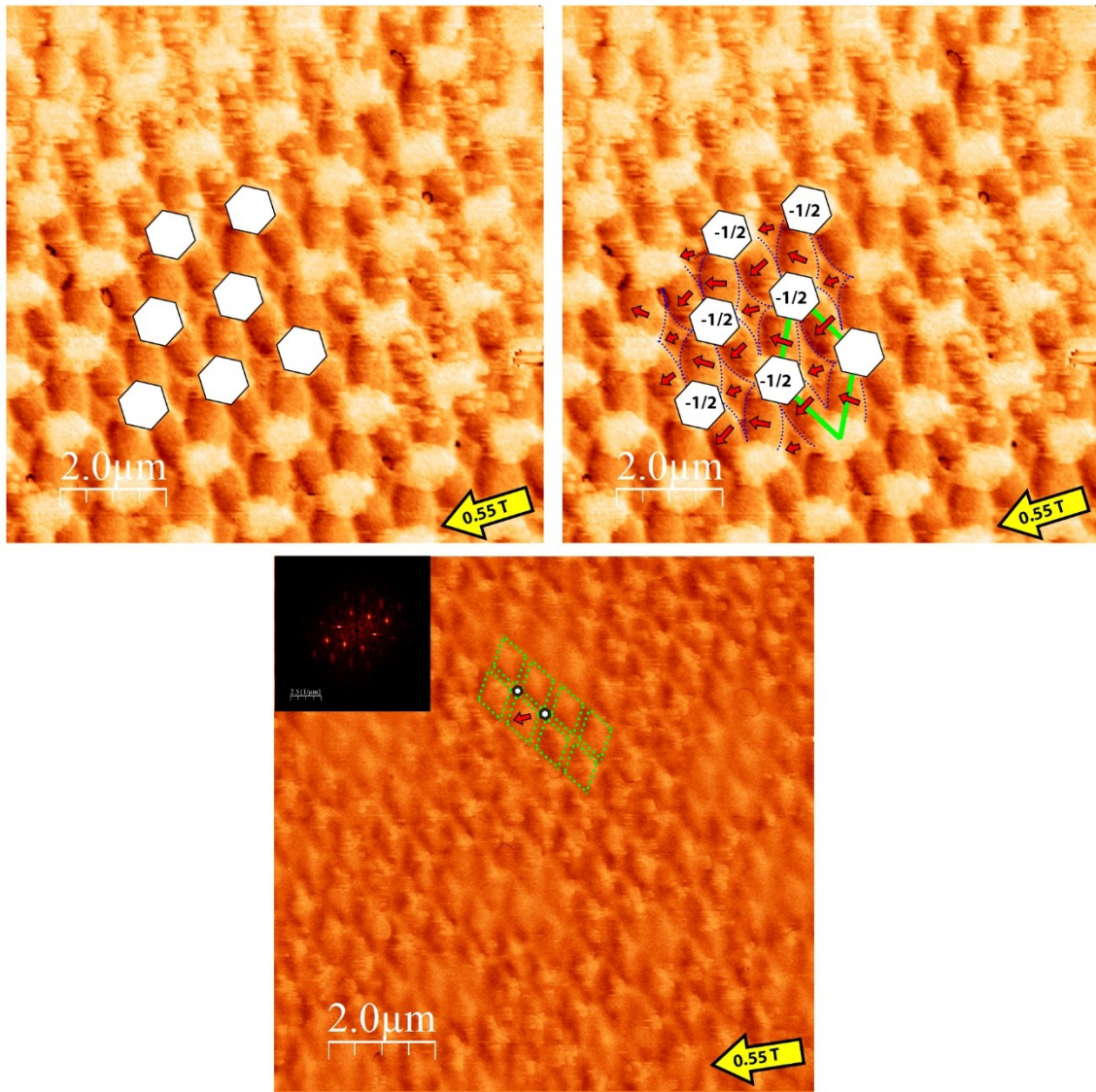


Fig C.25: Remanencia perpendicular de las redes $D_2\alpha_1$ (arriba) y $D_1\alpha_1$ (abajo). En ambos casos la imanación se comporta como si fuese una red de agujeros rodeando los huecos de la red, formándose regiones (resaltadas en verde) donde la imanación se dispone en la llamada forma de “flor” transversal a los agujeros y con la imanación rotada en los extremos.

Este es un comportamiento cercano al visto para la fase previa, donde la imanación se distribuye en cadenas paralelas. Sin embargo, en este caso, debido a la reducción de la anchura, que no permite ya albergar estructuras periódicas de paredes *cross-tie* (ver Fig C.23-a), la única manera de, simultáneamente, mantener la continuidad de la imanación de las cadenas paralelas y reduzca la carga, resulta en esta disposición en la región intermedia de la imanación transversal al agujero (lo que en los casos con anchuras mayores era la dirección de la barra).

Al igual que en el caso anterior, en la remanencia longitudinal cobran preferencia la creación de cadenas con una orientación rotada con respecto a la del campo aplicado, al ser energéticamente más favorable la continuidad de la imanación.

Así mismo, la aparición de las paredes para el caso de menor anchura al caso umbal ($D=0.35\mu\text{m}$), y por tanto modelizable como monodominio, se debe a que estas paredes se forman en las regiones de los vértices comunes, dónde la anchura efectiva es mayor, permitiendo la coexistencia de las mismas.

C.3.1.4 Conclusiones: Comparativa y Aspectos Característicos del Sistema Saturado

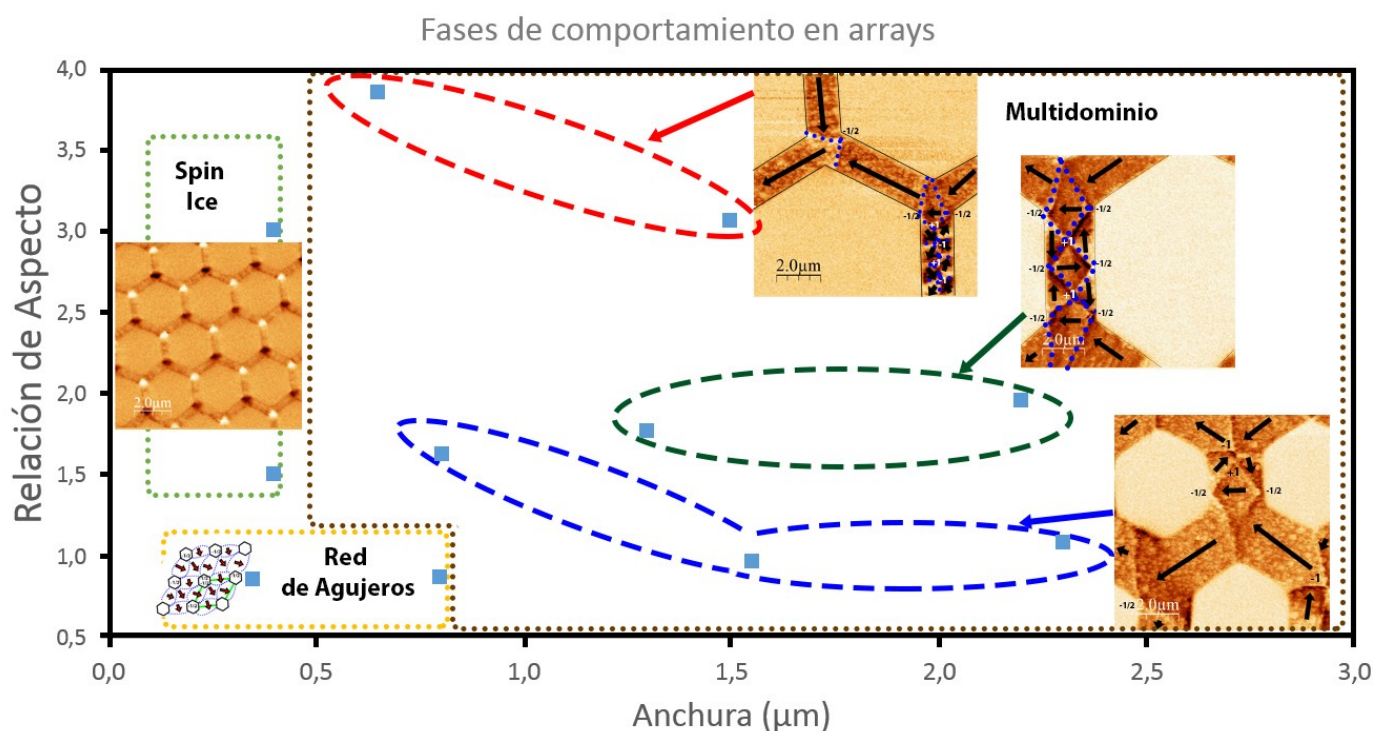


Fig C.26: Diagrama de fases para las redes *honeycomb* en los estados saturados. Los cuadrados azules indican la posición de cada uno de los *arrays* de acuerdo a los valores reales obtenidos al medirse por AFM, mientras que las regiones rodeadas con líneas discontinuas indican las regiones con comportamiento similar.

La figura C.26 recoge el diagrama de fases resumen del sistema, en estado saturado, en función de los parámetros variados. Podemos sacar las siguientes conclusiones:

- (a) La primera de las fases observada corresponde a aquella donde que podemos modelizar el comportamiento de las barras como monodominios, y cuya convergencia en los vértices de la red genera una frustración magnética. La energía del sistema se minimiza, cuando se configura como una red de cargas magnéticas $q = \pm 1$, y verificando a la regla de “dos dentro-uno fuera”. Esta fase de *spin ice* (resaltada en verde en línea verde en el diagrama) se manifiesta cuando la anchura es baja (D_1) y la relación de aspecto elevada, favoreciendo ambos el comportamiento de la barra como una región monodominio.

Estimando mediante la teoría de paredes de dominio la anchura de la pared, se obtiene un valor aproximado de 200nm, que está en un razonable acuerdo con el resultado de 270 nm observado experimentalmente. Así, para anchuras de las barras de nanoestructura inferiores a este valor la presencia de paredes está restringida, mientras que, por encima, se forman configuraciones multidominio.

No obstante, el tipo de estructuras generadas implica la coexistencia de, al menos, dos paredes, elevando, por tanto, la anchura necesaria para su formación a un valor cercano a 400nm, lo que proporciona una estimación de la cota máxima de la anchura en la que nos podemos encontrar esta fase.

- (b) Por encima de este valor de anchura umbral, se observa la disposición del sistema en cadenas de imanación continua en zig-zag, separadas normalmente por una barra intermedia y disponiéndose paralelas entre sí. Éstas “rodean” el hexágono interior, resolviendo la frustración magnética que aparecía en los vértices de la fase previa de una forma más favorable energéticamente al desplazarla a las barras intercadenas donde se produce ruptura de la imanación monodominio en estructuras multidominio. Éstas están constituidas por vórtices y antivórtices, cuya cantidad y combinatoria de menor energía resulta en función de su anchura y relación de aspecto. En todos los casos el resultado de las estructuras generadas es una pared magnética de 360° , que permite la continuidad de la imanación entre las cadenas.

En el caso de la remanencia longitudinal se aprecian dos comportamientos dentro de esta fase de acuerdo a la relación de aspecto. Para valores de la misma suficientemente superiores a la unidad ($\alpha \geq 1.5$) la anisotropía de forma de las barras provoca que el sistema se disponga con la imanación “monodominio” orientada con respecto al campo del mismo modo que en el caso *spin ice*. Sin embargo, al reducirse la relación el aspecto y por tanto la anisotropía de forma, el sistema prefiere disponerse en cadenas continuas giradas 60° con respecto a la dirección del campo, de forma que la imanación se configura continua con el mismo mecanismo intercadenas que en el caso transversal.

- (c) Finalmente, para una relación de aspecto ($1 \leq \alpha$) y anchuras bajas menores a la micra, el sistema se puede describir como una red de agujeros en una lámina continua. En este caso, la imanación vuelve a disponerse en cadenas que rodean los agujeros como en el caso multidominio con menor relación de aspecto. Sin embargo, debido a sus reducidas dimensiones, la barra unidad no es capaz de albergar un periodo de cross-tie y, por tanto, la pared de 360° necesaria para la continuidad de la imanación en este caso consiste en la formación de un dominio transversal a la barra, generando la denominada estructura de “flor”.

La existencia de esta estructura para valor de ancho cercano al límite de los 400nm establecido previamente cuando se definió el límite del caso del *spin ice* se debe, por un lado, a la reducción de la anisotropía de forma del sistema y, por otro, al aumento efectivo de la anchura al extenderse las paredes fuera de la barra.

C.3.2 Estados Desordenados

Un área de gran interés en este tipo de sistemas es el análisis de estados desordenados: este tipo de estudios pretende arrojar información más completa sobre el propio sistema que los estados saturados, y son una forma adicional para explorar las vías de alcanzar de forma más natural o espontánea al mismo el estado de mínima energía.

La lista de los métodos empleados o estudiados con anterioridad para estudiar el desorden magnético incluyen la aplicación de diversos protocolos de desimanación [43-44], la relajación térmica de las muestras [45] o estudiar el sistema *as-grown* [19].

Recurriendo precisamente a este último caso, podemos estudiar las redes nanoestructuradas en su estado magnético tras haberlas crecido y, sin alterarlas mediante ningún método, evaluando las diferencias en comparación con sus respectivos casos saturados, que servirán de referencia para su comprensión.

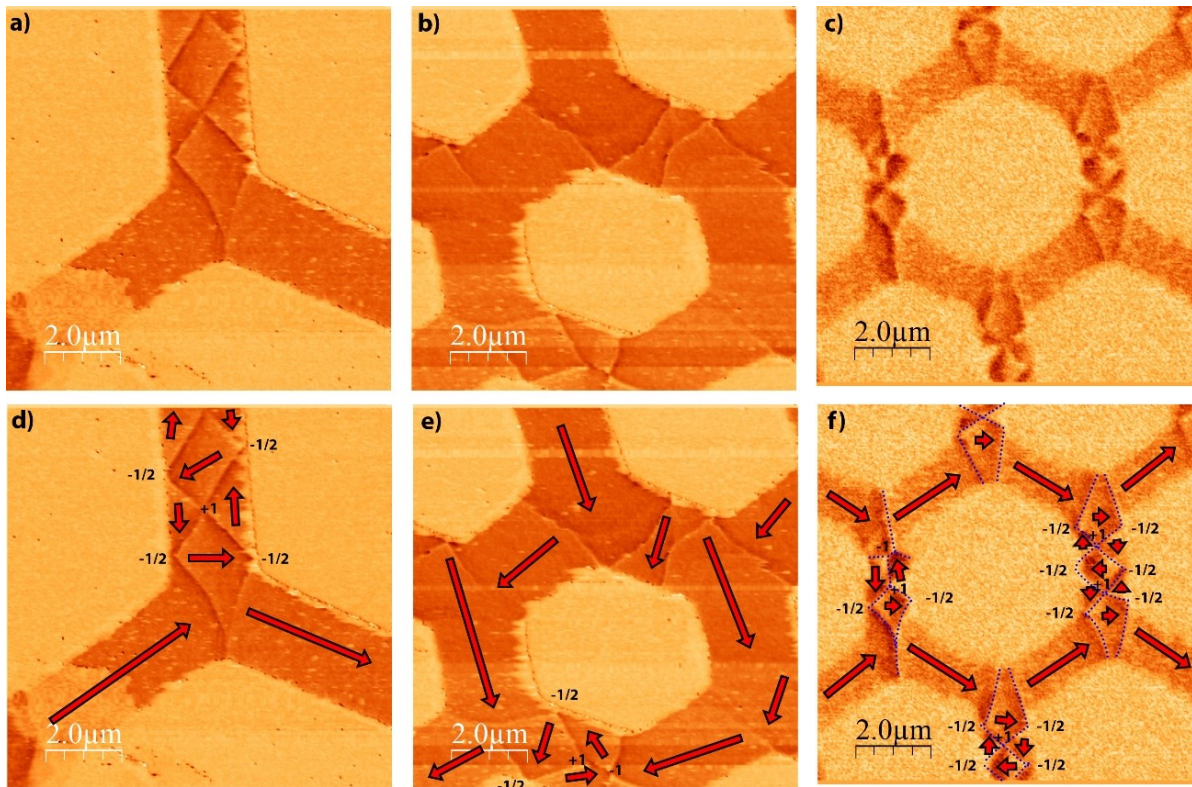


Fig C.27: Remanencias *as grown* de las redes (a,d) $D_3\alpha_4$ (b,e) $D_4\alpha_1$, (c,f) $D_4\alpha_2$. Se observan configuraciones magnéticas análogas a las observadas en los casos saturados, mostrando una fenomenología relativa a los defectos topológicos similar.

Comenzando a estudiarlos por los casos de la región multidominio del diagrama de fases (ver Fig C.26), aquí, nos encontramos con estructuras multidominio (Fig C.27) iguales a las observados en los casos de las saturaciones longitudinal y transversal (Fig C.26), pudiendo explicarse todas ellos con las conclusiones obtenidas para las redes en sus respectivas saturaciones: cadenas de imanación continua separadas por estructuras cross-tie formadas por vórtices y/o antivórtices, cuya estructura depende de las dimensiones del sistema.

Únicamente observamos una excepción para la red $D_2\alpha_4$ (Fig C.28 -c y f). Este caso si presentó la formación de estructuras cross-tie en sus barras en la remanencia de saturación transversal, registrándose estructuras más numerosas o complejas. Sin embargo, para el caso desordenado resulta energéticamente más favorable para el sistema (o al menos más accesible) contener la frustración magnética en los nodos, asemejándose por tanto a un sistema *spin ice*. Esto hace suponer que la anisotropía de forma sea dominante para la red y que, en general, sea un estado de menor energía que el estado multidominio.

Si estudiamos los casos correspondientes a la red de agujeros (Fig C.28-b y e), se observan estados iguales a los del caso tras la aplicación del campo de saturación. Así, se registra la partición del sistema en cadenas de imanación continua separadas por la disposición de la imanación en los llamados estados “flor” (resaltadas en verde dos estructuras unidad “flor” de la imagen). La única diferencia es una mayor diversidad de orientaciones de la imanación diferentes agrupadas en dominios con la misma orientación (enmarcado por la línea de puntos azules uno de estos dominios, constituidos por bloques unidad flor).

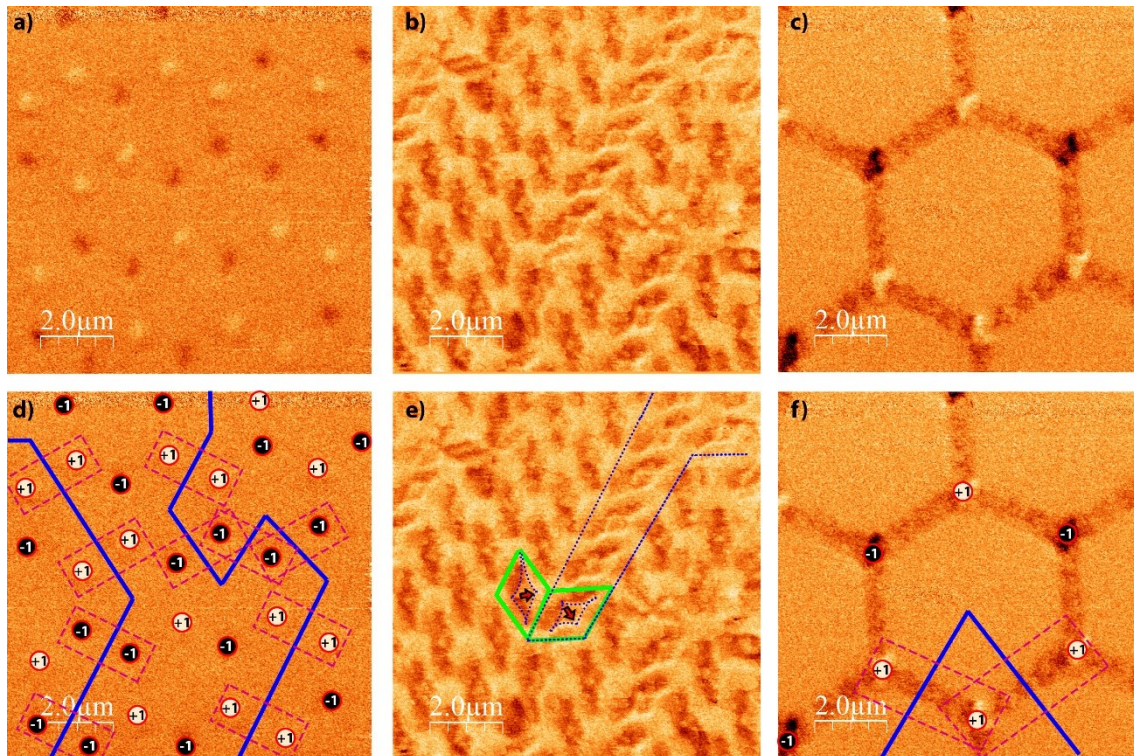


Fig C.28: Remanencias *as grown* de las redes (a,d) D_1O_4 (b,e) D_2O_4 , (c,f) D_2O_4 . (a,d) Se vuelve a observar la aparición de cargas magnéticas en los vértices propio del spin ice. La disposición de cargas magnéticas adyacentes (resaltadas en magenta) con el mismo signo nos da idea de la fragmentación del sistema en estados Ice II diferentes (delimitados en azul). (b,e) Las redes presentan estructuras "flor" (en verde) análogas a los casos saturados, exhibiendo la organización de estos en dominios con orientaciones similares (delimitados en azul) (c,f). Pese a presentar una estructura multidominio en el caso saturado transversal, esta red parece disponerse de acuerdo a las reglas del *spin ice*

Finalmente, en la región que mostraba comportamiento de *spin ice* (Fig C.28-a y d), podemos observar otra vez el fenómeno de la "fragmentación" del sistema en dominios alternos de las dos disposiciones del estado ice II (señalados en azul en la imagen), encontrándose zonas intradominios con alternancia de las cargas magnéticas $q = \pm 1$ y regiones de borde en donde se acumulan las cargas de igual signo (remarcadas en magenta las parejas de cargas)

Cabe recordar de nuevo que la fragmentación tiene su origen en la degeneración energética de los dos estados de menor energía a primeros vecinos [19,35] (Fig C.29-c), configurándose el sistema de forma local en uno de los dos casos.

Se produce así mismo una degeneración en la orientación de la imanación que satisface cada uno de los estados de ice II, ya que dada la simetría rotacional del sistema de 120° , dan lugar a la existencia de tres configuraciones distintas de la imanación que satisfacen cada uno de los casos de cargas magnéticas (Fig C.29-d).

En los estados saturados (Fig C.10, C.13), las orientaciones magnéticas (y, por consiguiente, el sumatorio de la imanación en cada vértice) que se observaron, para cada uno de los estados Ice II, fueron aquellas que satisfacían las orientaciones magnéticas de sus barras impuestas por campo. Si tomamos el caso *as-grown*, sin embargo, no existen limitaciones o imposiciones de orientación debidas al campo.

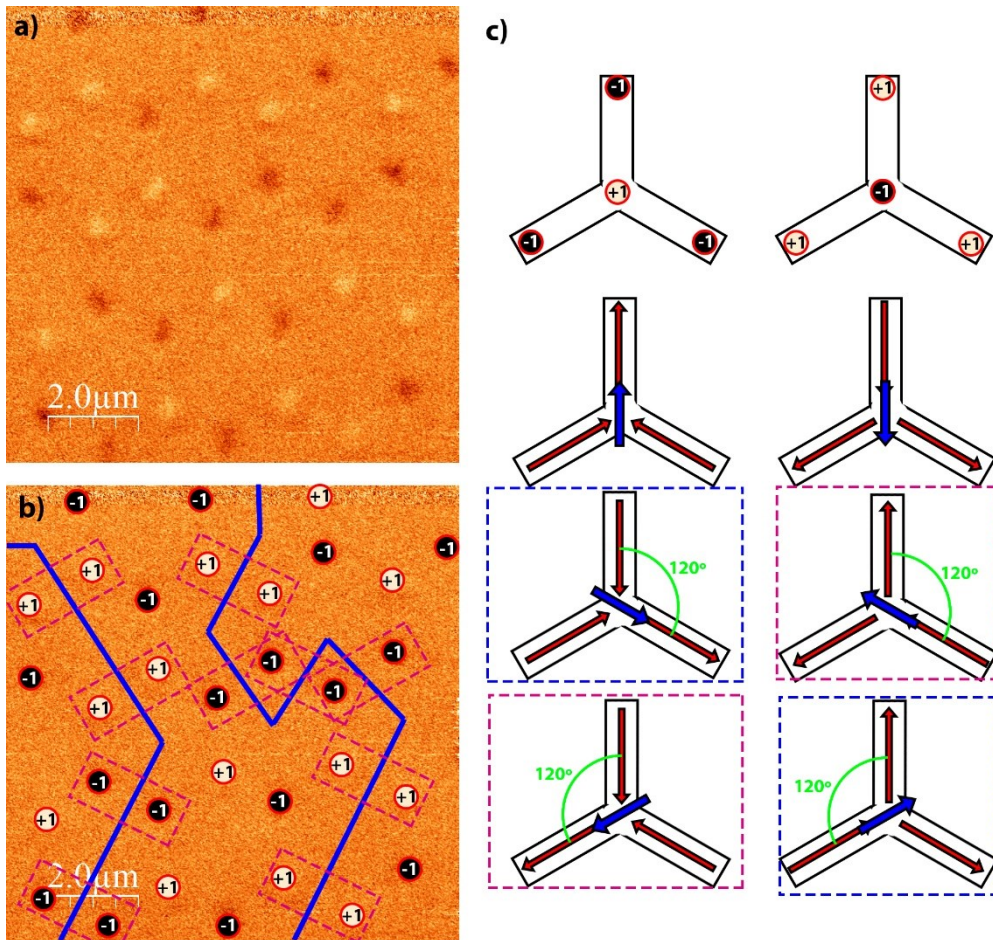


Fig C.29: (a,b) Remanencia *as grown* de la red D_1Q_4 . En magenta se encuadras las parejas de cargas magnéticas unidad adyacentes con idénticos signo. Estas marcan la división entre regiones Ice II (fronteras en azul). (c) Configuraciones equivalentes energéticamente de las imanaciones en las barras (en rojo) y su sumatorio (en azul), correspondientes a los dos estados, igualmente degenerados en energía, de Ice II.

Debido a la degeneración energética en la orientación de la imanación de las barras para cada estado de Ice II, se puede suponer la orientación de la imanación a lo largo de los dominios Ice II observados, con igual probabilidad para cada una de las tres configuraciones.

Si, sobre el mapa de cargas, asumimos la disposición de la imanación dentro del dominio Ice II, correspondiente a cada una de las tres configuraciones, vemos que dos de ellas son equivalentes para el sistema y por ende equipotenciales. Una de ellas es la representada en la Fig C.30-b: esta corresponde a las orientaciones remarcadas en magenta de los dos estados Ice II de la Fig C.29-c. Cabe señalar que la imposición de una orientación global para un dominio de Ice II condiciona inmediatamente la de los estados Ice II opuestos colindantes. La otra configuración sería la obtenida por inversión horizontal de la orientación, correspondiente a los casos enmarcados en azul.

Por otro lado, al suponer la tercera configuración equivalente a lo largo del dominio (Fig C.30-c), se incurre en una incompatibilidad que hace descartarla, ya que la distribución de la imanación en dicha orientación provocaría un cambio en el signo de algunas cargas magnéticas situadas en la frontera (caso encuadrado en rojo en la imagen).

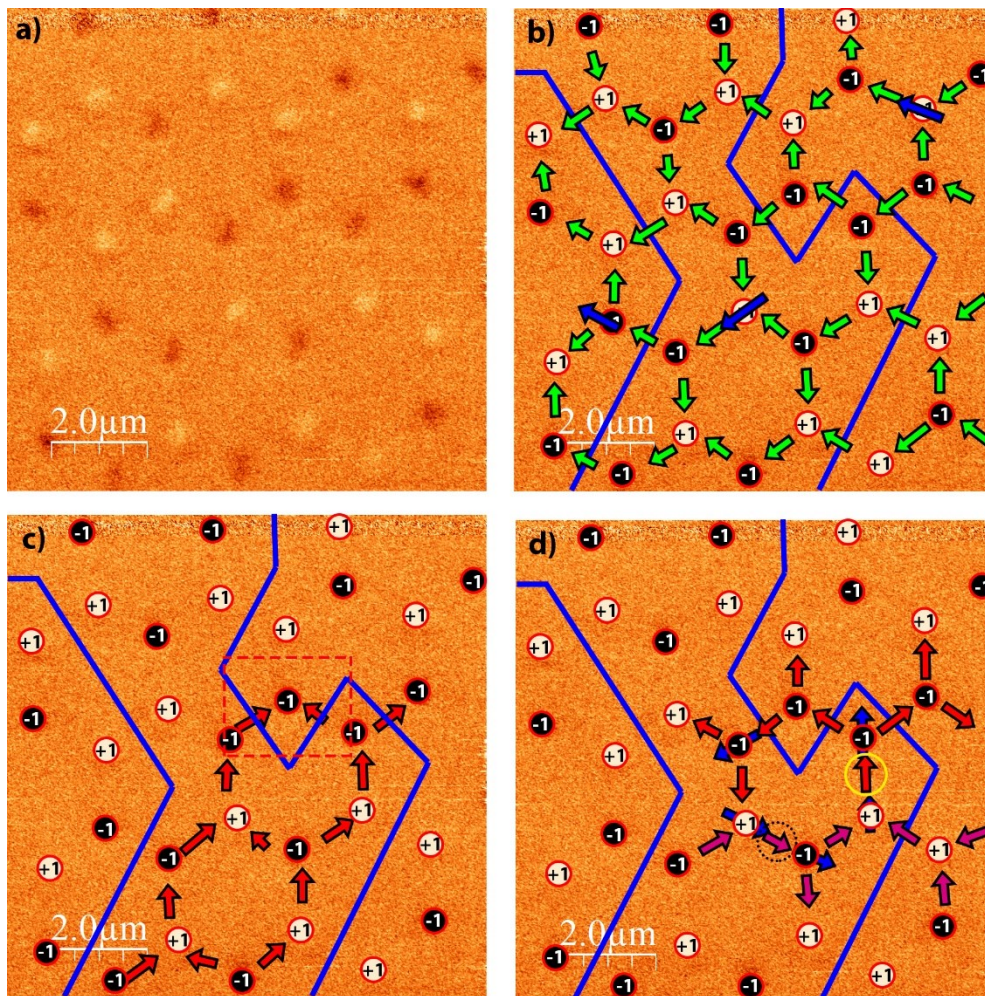


Fig C.30: (a) Remanencia *as grown* de la red D_1O_4 . (b) Distribución de la imanación asumiendo una de las orientaciones equivalentes energéticamente para el dominio Ice II (c) Una de las tres orientaciones se descarta como posible orientación global, al incurrir en una incompatibilidad con la distribución de cargas presente en la frontera de dominios. (c) Esquema de la viabilidad de una coexistencia de distintas orientaciones de la imanación equivalentes dentro del mismo dominio Ice II..

Sin embargo, otra consecuencia de la existencia de degeneración, es la posibilidad de una coexistencia de las orientaciones magnéticas diferentes equivalentes para el mismo estado de configuraciones de cargas magnéticas, es decir, dentro de cada dominio Ice II (Fig C.30 -d).

Como ejemplo, si imponemos la dirección de la imanación en una de las barras correspondiente a la tercera orientación descartada (rodeada en amarillo) ello define, por coherencia con la configuración de cargas, la orientación de la imanación de las barras circundantes (flechas rojas). Sin embargo, no impone restricción alguna sobre el resto de la imanación. Continuando con la suposición de la existencia de diversas orientaciones equivalente en el mismo dominio, podemos seleccionar una orientación diferente de la imanación (rodeada en negro), que defina la imanación local (flechas magenta) y que, al mismo tiempo, sea coherente con la distribución de cargas magnéticas presente.

Por tanto, que posible sin ninguna restricción del campo ni otra condición similar, no es posible adjudicar una configuración magnética a la imagen con la mera información de la distribución de cargas magnéticas, haciendo la descripción del estado desordenado una cuestión mucho más compleja con respecto al caso saturado.

Cabe señalar, igualmente, que la coexistencia de orientaciones magnéticas diversas intradominio, permite que éstas puedan organizarse en configuraciones que resultan en estados energéticos, a priori, más favorables que en el caso saturado. Esto se constata cuando se incorporan al modelo energético de la red las interacciones dipolares de largo alcance y no, únicamente, las interacciones a primeros vecinos [19, 46]. De esta manera la imanación es capaz de formar estructuras de cierre de flujo con orientación “continua” o “circular” alrededor de las estructuras hexagonales, como la que forman en la imagen C.30-d con las flechas rojas y magenta.

C.4. Referencias-Capítulo 5: Propiedades Magnéticas de Redes *Honeycomb* de Cobalto

- [1] Bader, S. D., Rev. Mod. Phys. 78 1 (2006) 1-15.
- [2] J.I. Martín, J Nogués ,K Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, J. of Magnetism & Magnetic Materials 256 (2003) 449
- [3] G. Xiong, D. A. Allwood, M.D. Cook, R.P Cowburn, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3461.
- [4] A. Imre, G. Csaba, L.Ji, A. Orlow, G.H: Bernstein, W. Porod, Science 311 -82006) 205-208.
- [5] Y. Takamura, R.V. Chopdekar, A. Scholl, A. Doran, J.A. Liddle, Y. Suzuki, Nano Letters 6 (2006) 1287-1291
- [6] A Gomez, J del Valle, E. M. Gonzalez, C. E. Chilotte, S.J. Carreira, V. Bekeris, J.L. Prieto, I. K. Schuller, J.L. Vicent, Superconductors Science and Technology 27 (2014) 065017.
- [7] Y Ito, A Miyazaki, K. Takai, V Sivamurugan, T Maeno, T. Kadono, M Kitano, Y Ogawa, T Enoki, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 11470–11473
- [8] D.A. Allwood, G. Xiong, C.C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, R.P. Cowburn, Science 309 (2005) 1688.
- [9] X. Ke, J. Li, S Zhang, C. Nisoli, V. H. Crespi, P. Schiffer, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 252504
- [10] Y. G. Pogorelov, G. N. Kakazei, J. M. Teixeira, A. Hierro-Rodriguez, F. Valdés-Bango, M. Vélez, J. M. Alameda, J. I. Martín, J. Ventura, J. B. Sousa, Phys Rev B (2011) 052402.
- [11] F. Valdés-Bango, A. Hierro-Rodriguez, JM Teixeira, G. N Kakazei, Y.G Pogorelov, G. Rodriguez-Rodriguez, M Vélez, JM Alameda, JB Sousa, JI Martín, J. Nanoscien & Nanotech 12 (2012) 7510.
- [12] J. Cumings, J.L. Heyderman, C.H. Marrows, R.L. Stamps, New Journal of Physics, 16 (2014) 075016.
- [13] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2680.
- [14] C. Castelnovo, R. Moessner, S.L. Sondhi, Annual Review of Condensed Matter Physics 3 (2012) 35-55.
- [15] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 2554 (1997).
- [16] R.F. Wang, C. Nisoli, R.S. Freitas, J.Li, W.McConville, B.J. Cooley, M.S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V.H. Crespi, P. Schiffer, Nature 439 (2006) 303-306, 2006.
- [17] M. Tanaka, E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, Y. Iye, Phys. Rev. B 73 (2006) 052411.
- [18] G. Möller, R. Moessner, Phys. Rev. B 80, 140409, 2009
- [19] C. Nisoli, R. Moessner, P. Schiffer, Reviews of Modern Physics 85 (2013) 1473-1490.
- [20] E. Mengotti, L. Heyderman, A. Rodriguez, F. Nolting, R.V. Hügli, H-B. Braun, Nature Physics 7 (2011) 68-74.
- [21] I. Gilbert, C Nisoli, P Schiffer, Physics Today 69 (2016) 55-59

- [22] S. Zhang, J. Li, I. Gilbert, J. Bartell, M. J. Erickson, Y. Pan, P. E. Lammert, C Nisoli, K. K. Kohli, R. Misra, V.H. Crespi, N. Samarth, C. Leighton, P. Schiffer, *Phys Rev Lett.* 109 (2012) 087201.
- [23] M. J. Morrison, T. R Nelson, C. Nisoli, *New Journal of Physics* 15 (2013) 045009.
- [24] R.V. Chopdekar, G Duff, R.V Hügli, E. Mengotti, D.A. Zanin, L.J. Heyderman, H.B. Braun, *New Journal of Physics* 15 (2013)
- [25] S. Ladak, D.E. Read, G.K. Perkins, L.F. Cohen, W.R. Branford, *Nature Physics* 6 (2010) 359.
- [26] N. D. Mermin, *Reviews of Modern Physics* 51 (1979) 591-648.
- [27] H.-B. Braun, *Advances in Physics*, 61 (2012) 1-116
- [28] Arno Holz and Claudio Scherer *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6209.
- [29] A. Pushp, T. Phung, C. Rettner, B. P. Hughes, S-H. Yang, L. Thomas, S.P. Parkin, *Nature Physics* 9 (2013) 505-511.
- [30] C. Murapaka, P. Sethi, S. Goolaup, R. Maddu, Y. Chen, S.H. Leong, W.S Lew, *Appl Phys Express* 7 (2014) 113003.
- [31] R. Cid, G. Rodriguez-Rodriguez, L.M Álvarez-Prado, J. Diaz, J.M Alameda, *J. Magn Magn Mat* 316 (2007) e446-449
- [32] A. Hierro-Rodriguez, R. Cid, M. Vélez, G.Rodriguez.Rodriguez, J.I. Martín, L.M Álvarez-Prado, J.M. Alameda, *Phys Rev Lett* 109 (2012) 117202.
- [33] A. Hubert, R. Schäfer, "Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures" Springer 1998
- [34] H. Riedel, A. Seeger, *Phys Status Solidi B* 46 (1971) 377-384.
- [35] S. Zhang, I. Gilbert, C. Nisoli, G-W. Chern, M. J. Erickson, L. O'Brien, C. Leighton, P. E. Lammert, V. H. Crespi, P. Schiffer, *Nature* 500 (2013) 553–557).
- [36] B. Canals, I-A. Chioar, V-D. Nguyen, M. Hehn, D Lacour, F. Montaigne, A. Locatelli, T. O. Montes, B. S. Burgos, N. Rougermaille, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11446.
- [37] K.L. Metlov, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 2609.
- [38] R. D. McMichael, M. J. Donahue, *IEEE Trans Magn* 33 (1997) 4167-4169.
- [39] W. Rave, A. Hubert, *IEEE Trans Magn* 36 (2000) 3886-3899.
- [40] S. Felton, K.Gunnarsson, P.E. Roy, P. Svedlindh, A. Quist, *J. of Magnetism & Magnetic Materials* 280 (2004) 202-207.
- [41] N. Wiese, S. McVitie, J.N. Chapman, A. Capella-Kort, F. Otto, *Europhysics Letters*, 80 (2007) 57003
- [42] M.J. Donahue *Advances in Condensed Matter Physics* 2012 (2012) 908692.
- [43] R. F. Wang, J. Li, W. McConville, C. Nisoli, X. Ke, J. W. Freeland, V. Rose, M. Grimsditch, P. Lammert, V. H. Crespi, and P. Schiffer, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 09J104.

- [44] J.H. Rodrigues, L.A.S. Mól, W.A. Moura-Melo, A.R. Pereira, *Appld, Phys Lett* 103 (2013) 092403.
- [45] J.M Porro, A.Bedoya-Pinto, A.Berger, P.Vavassori, *New journal of Physics* 15 (2013) 055012.
- [46] E. Mengotti, L.J Heyderman, A. Fraile Rodriguez, A.Bisig, L. Le Guyader, F. Nolting, H.B. Braun, *Phys Rev B* 78 (2008) 144402

Capítulo 6

Comportamientos Magnéticos de Redes *Honeycomb* de NdCo_5

Capítulo 6:

Propiedades Magnéticas de Redes *Honeycomb* de NdCo₅

A.1-Introducción

Tras analizar las redes de Cobalto podemos abordar mejor los resultados obtenidos en las nanoestructuras de NdCo₅, que, al tener anisotropía magnética perpendicular débil, su imanación presentará una estructura de bandas magnéticas. Hay que recordar que, en el caso de las bandas, la imanación fuera del plano es sólo una componente de la imanación, que se encuentra acoplada a la componente de la imanación en el plano, de manera que la dirección de las bandas visible a través del MFM tiene una correspondencia directa con la imanación en el plano (Fig A.1) [1,2].

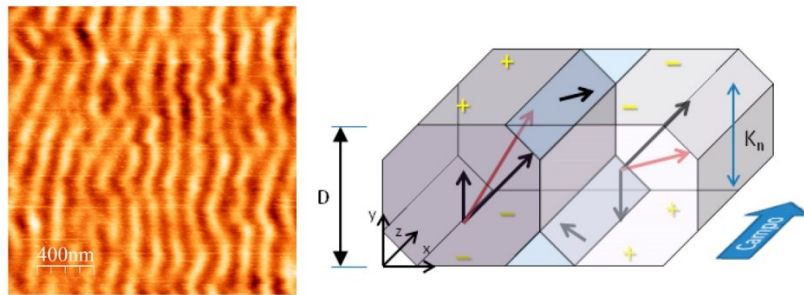


Fig A.1: Esquema de la imanación para el caso del NdCo₅[3]. La imanación se puede descomponer en sus componentes fuera del plano y en el plano encontrándose relacionadas entre sí. Así, mientras que en la medida de MFM, el contraste blanco y negro nos indica la imanación fuera del plano, mientras que la dirección de la banda en el plano está asociada a la componente de la imanación en el mismo.

En este caso existirá además una nueva longitud característica, que será la asociada al periodo de las bandas de la aleación. En nuestro caso es aproximadamente $\Lambda \approx 165\text{nm}$. Por ello, a partir de valores de anchura similares a Δ es esperable que se observen bandas en la muestra, mientras que por debajo estas se extingan.

En analogía con el caso del cobalto, podemos estudiar los resultados del NdCo₅ agrupándolos por regiones en las que su comportamiento similar entre sí. Para analizarlas se llevó a cabo el mismo procedimiento de saturación de la muestra en las direcciones longitudinal y transversal a la dirección de las barras. A continuación, se muestran nuevamente los valores de anchura (D) y relación de aspecto (α) de las redes en el caso del NdCo₅ (Tabla A.1)

NdCo ₅	D ₁ (0.25 μm)	D _{2*} (0.5 μm)	D ₂ (0.5 μm)	D ₃ (1 μm)	D ₄ (2 μm)	D ₅ (3 μm)
α_1 (1:1)	D:0,35/L:0,3 μm	D:0,45/L:0,9 μm	D:0,8/L:0,7 μm	D:1,3/L:1,7 μm	D:2,2/L:4,5 μm	D:3,7/L:3,5 μm
α_2 (1:2)	D:0,4/L:0,6 μm	D:0,50/L:1,3 μm	D:0,8/L:1,4 μm	D:1,7/L:2,6 μm	D:2,4/L:2,3 μm	
α_4 (1:4)	D:0,4/L:1,3 μm	D:0,50/L:2,75 μm	D:0,7/L:2,7 μm	D:1,7/L:4,5 μm		

Tabla A.1: Resumen de los valores promedio medidos por AFM de ancho (D) y largo (L) para cada una de las redes litografiadas. Se da así mismo el valor nominal patronado para las anchuras y relaciones de aspecto (α). En el caso del NdCo₅, al ser litografiada doblemente y de forma independiente los valores de anchuras menores, se registraron dos valores diferentes de ancho real para un mismo ancho nominal D₂.

A.2-Resultados y Discusión

A.2.1 -Casos Saturados

A.2.1-A Región de *Spin Ice*

Comenzado a estudiar los casos en el mismo orden que en el caso del cobalto: si estudiamos la remanencia longitudinal en el caso del NdCo_5 para los casos de menor anchura y elevada relación de aspecto (caso $D_2 \times \alpha_1$ en Fig. II 23) la red evidencia una disposición de las bandas (y, por ende, de la imanación en el plano) paralela al eje de las barras. Ese tipo de comportamiento de la imanación como monodominios magnéticos en el plano indica que la anisotropía de forma de las barras domina el conjunto y, por tanto, es asemejable al caso del *spin ice* antes contemplado para el cobalto.

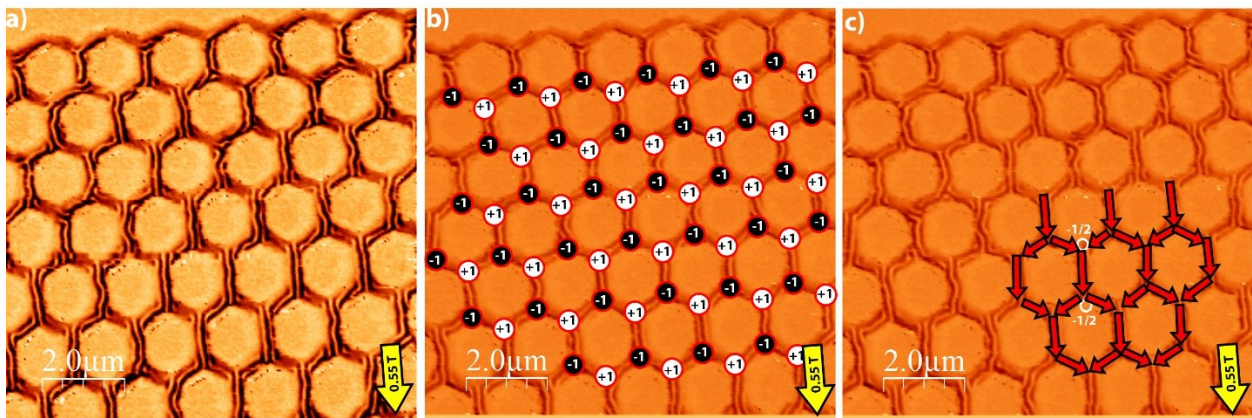


Fig A.2: a) Remanencia longitudinal para el caso $D_2 \times \alpha_1$, dónde se ha aumentado el contraste en pos de una mejor visualización. Se evidencia la disposición de las bandas longitudinales al eje de las barras, lo cual indica que la imanación en el plano se comporta como monodominios magnéticos, siguiendo un comportamiento análogo con el caso del *spin ice*, b) Igual que en el caso del *spin ice* puede verse el sistema como una red de cargas magnéticas $q = \pm 1$ en los nodos de la red. c) Al pintar la disposición de la imanación en el plano en el sistema vemos que, topológicamente, tiene el mismo comportamiento que en el caso de *spin ice*.

Se pueden observar en las imágenes (Fig A.2-a) la presencia de regiones de contraste más oscuro y más claro en los nodos de unión de la red que corresponden a las cargas magnéticas $q = \pm 1$ que se estudiaron previamente derivadas de la contribución de los momentos magnéticos de las barras confluyentes en el nodo (Fig A.2-b). De nuevo, para un caso saturado, éstas se distribuyen mayoritariamente en una configuración de mínima energía, con la alternancia de cargas positivas y negativas los nodos vecinos (estado Ice II).

El hecho de que el contraste de las cargas en los nodos sea menos intenso que en el caso del cobalto es atribuible a diversas cuestiones: i) La presencia de bandas con un mayor contraste magnético en la distancia en que se tomaron las imágenes enmascara la señal más tenue proveniente de la carga en los nodos. ii) Así mismo, las bandas contribuyen a relajar la frustración magnética existente en el nodo al acomodar la existencia de la imanación fuera del plano

Por otro lado, la clasificación topológica de las redes (Fig A.2-c) es idéntica al caso *spin ice* con defectos topológicos de borde $n = -1/2$ en aquel vértice del nodo donde la imanación converja o diverja según el caso.

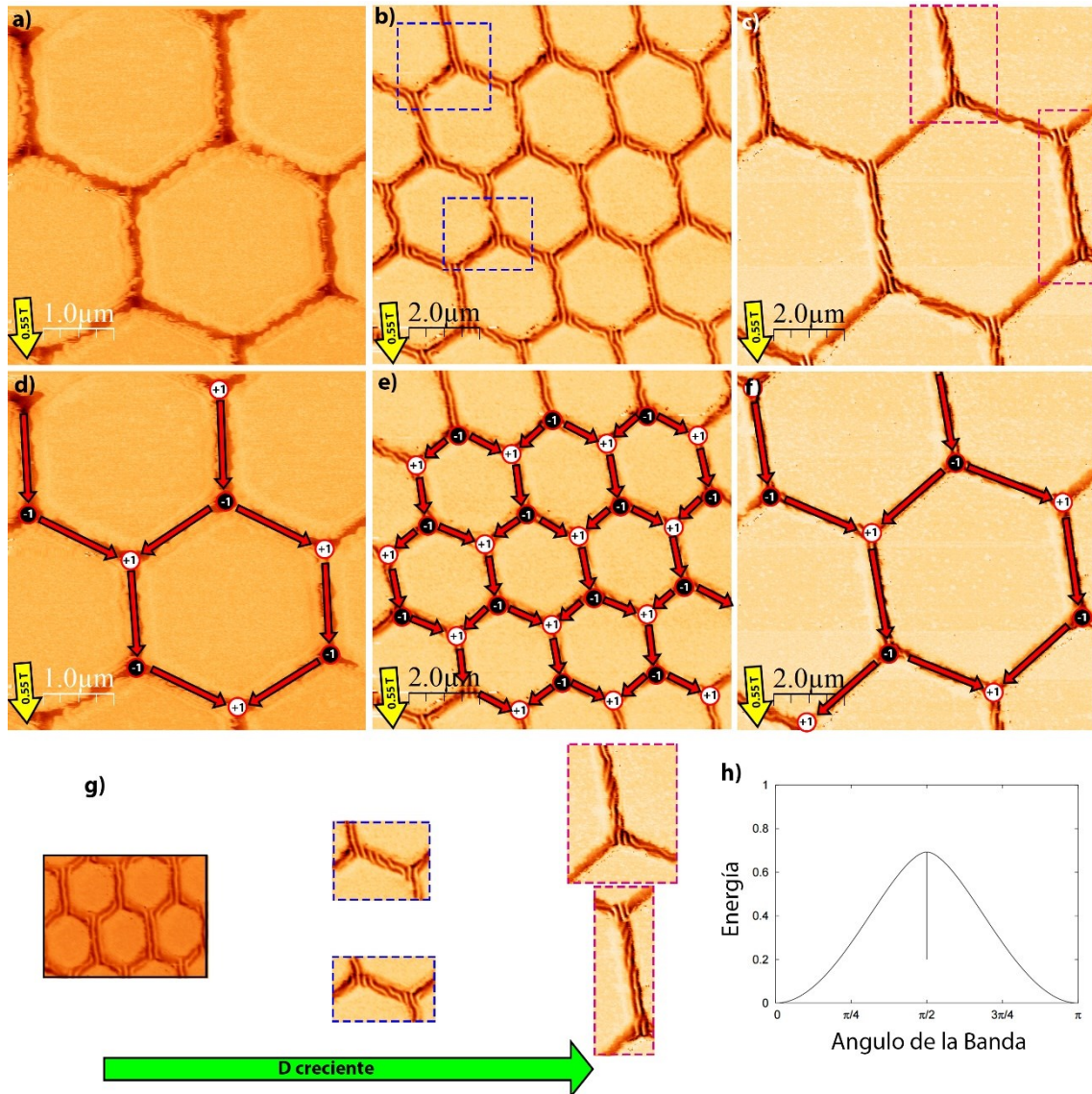


Fig A.3: Imágenes de MFM tomadas en remanencia longitudinal de los casos $D_1\alpha_4$ (a,d), $D_2\alpha_2$ (b,e), y $D_2\alpha_4$ (c,f), siguiendo todos ellos comportamientos análogos al spin ice. Exploración del efecto de los parámetros de anchura y relación de aspecto en la región modelable a spin ice. a) Al reducirse la anchura (D) y aumentar la relación de aspecto (α), únicamente se ve señal magnética en los nodos propia de las cargas magnéticas, evidenciando la extinción de las bandas. b) y c) Cuando aumentamos la anchura comienzan a aparecer fenómenos como los enmarcados en los cuadrados, donde las bandas se alejan de la dirección longitudinal a la barra. d), e) y f) Distribución de la imanación en el plano y las cargas magnéticas para cada uno de los casos. g) y h) Este tipo de sistemas se encuentran dominados por la energía magnetostática asociada a las bandas en los bordes. Para valores inferiores a $D=600\text{nm}$ la anisotropía de forma domina y las bandas se alinean con el eje de la barra. A medida que esta aumenta su anchura, el sistema pasa a tener dos mínimos de energía, correspondientes a los ángulos de 0° y 90° de las bandas con respecto a la normal del borde [4], de manera que las bandas comienzan a rotar hasta hacerse transversales a la barra.

Cuando analizamos el efecto de la anchura y de la relación de aspecto dentro de la región, podemos ver que, para los valores de anchura menores (D_1) y relaciones de aspecto mayores ($D_1\alpha_4$, Fig A-3 a y d) se llega a producir la extinción de las bandas. Esto da lugar a una imagen idéntica al caso del Co, donde sólo se veía contraste magnético en los nodos de la red proveniente de las cargas magnéticas acumuladas.

La extinción se observa para un valor de anchura crítico algo superior al valor de periodo medido a través de las imágenes del MFM ($D \approx 400\text{nm}$ frente a un periodo de 165nm). Cabe pensar, por

tanto, que la propia anisotropía de forma es suficientemente grande para forzar a la imanación a caer en el plano para estas nanoestructuras de relación de aspecto $\alpha \approx 3.25$.

Por otro lado, a medida que aumentamos la anchura (Fig A.3 b-e y c-f) se puede ver que, en ocasiones, existen regiones de las bandas (y, por ende, la imanación en el plano), dónde éstas no se encuentran paralelas al eje de la barra, sino que se disponen ligeramente giradas o incluso transversales a la misma (casos resaltados en los cuadrados azules y magenta).

Este fenómeno ya ha sido observado en barras individuales en otros sistemas con bandas magnéticas [5]. En este tipo de sistemas, el peso energético de los bordes en el comportamiento del conjunto puede llegar a ser dominante y dependiente de la anchura de la misma. Las bandas tienden a orientarse paralelas a las barras para valores de ancho de barra menores, debido al dominio de la anisotropía de forma, hasta un cierto valor de anchura crítica ($\approx 0.6 \mu\text{m}$), a partir de la cual surge una competición entre una situación paralela y transversal al borde como mínimo de energía para la configuración de las bandas.

Así, en un estudio paralelo previo [4], Clarke realizó un cálculo de la energía de dicho sistema (Fig A.3-h), en donde se observó para este rango que la energía total del sistema encuentra dos mínimos que se corresponden a los casos de las direcciones de bordes longitudinales y transversales a la barra. No obstante, el caso longitudinal, pese a presentarse cómo un mínimo global, se encuentra rodeado por regiones máximas en energía, siendo por tanto menos accesible, a priori, frente al caso trasversal en el estado desordenado.

Por tanto, a medida que aumentamos la anchura del sistema nuestros casos empiezan a caer en dicho régimen de competencia, provocando la aparición de los fenómenos de transversalidad de las bandas y tomando un papel relevante en la rotación hacia la dirección transversal a la barra proporcionalmente al aumento de anchura.

Para el estudio del cobalto se pudo observar que, al aplicar la imanación transversal a las barras, debido a que la imanación se encontraba confinada en el plano, la magnetostática del sistema provocaba que la imanación evitase disponerse transversal al borde, generándose para la minimización de la energía global unas estructuras magnéticas multidominio.

Por el contrario, si analizamos las imágenes de la remanencia transversal para la aleación del NdCo₅ (Fig A.4), vemos una de las consecuencias directas de este fenómeno: para todos los casos, al haber sido imanado en la dirección de un mínimo energético no se dan estructuras multidominio si no que la imanación se dispone transversal a la barra.

Cabe señalar que, tanto para el caso de barras no paralelas como el de barras no perpendiculares a la aplicación del campo (formando un ángulo de 60° y 30° con respecto al eje de la barra para los casos de campo longitudinal y trasversal respectivamente) su imanación se dispone a lo largo de su eje de sus barras. Esto sugiere que el mapa energético más realista en este caso sea más suavizado que en estudio de Clarke: con máximos de menor valor y con el mínimo global a lo largo de la barra siendo más accesible, teniendo un peso energético mayor la anisotropía de forma. De hecho, para aquellos casos de mayor relación aspecto, algunas barras con saturación transversal presentan así mismo una imanación rotada hacia el eje de la barra (Fig A.4-g)

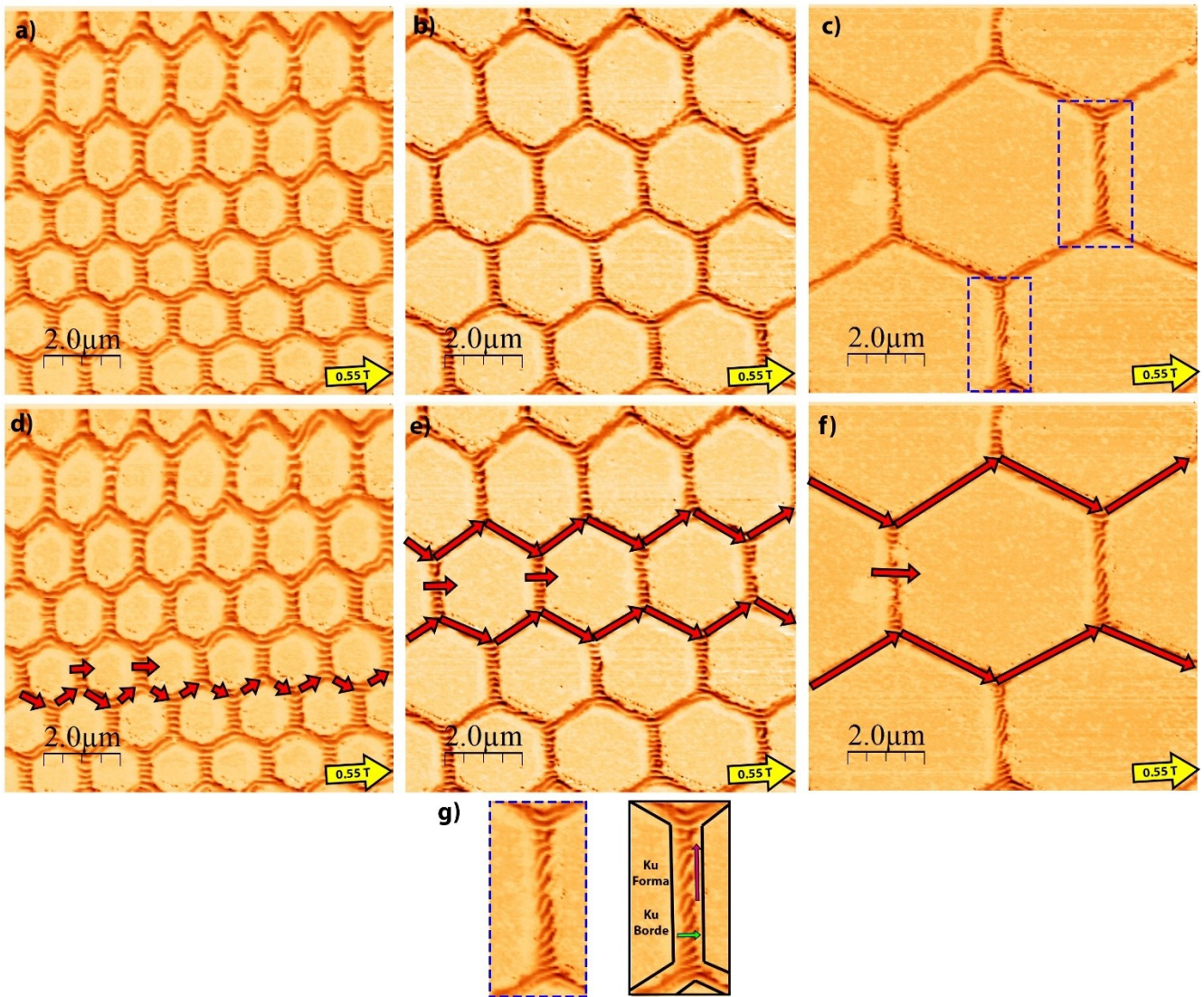


Fig A.4: Remanencias transversal de los casos $D_{1\alpha_4}$ (a,d), $D_{2\alpha_2}$ (b,e), y $D_{2\alpha_4}$ (c,f). En ellos se forman cadenas de imanación (y por ende bandas) continuas en las barras no transversales al campo. Por otro lado, en las barras transversales el efecto de borde provoca que ahora la imanación se pueda disponer perpendicularmente a la barra. c) y g) En algunos casos con anchura reducida, no obstante, existe una competición entre la configuración del borde y la anisotropía de forma.

Para descubrir más acerca del estado preferentemente energéticamente del sistema, examinamos la imanación de las muestras en su estado *as-grown* (Fig A.5), que como hemos visto permite acceder a estados del sistema más desordenados. La disposición de las bandas se muestra paralela a las barras como en un estado de *spin ice* en la mayoría de los casos, incluso en aquellos donde la remanencia longitudinal muestra la mayor frecuencia de orientaciones transversales al borde (Fig A.5-d), lo que de nuevo parece apuntar a la preferencia del sistema por la disposición longitudinal frente a la transversal en esta aleación, algo que coincide con la disposición en la saturación fuera del plano.

En este estado se observaron comportamientos de la red idénticos a los observados para los casos de *spin ice* en cobalto (estudiado con detalle más adelante en Fig A.22), en donde la red se “fragmenta” en regiones o dominios continuos de cada uno de los estados degenerados de Ice II (donde las cargas magnéticas de los nodos se ven rodeada por cargas de signo opuesto).

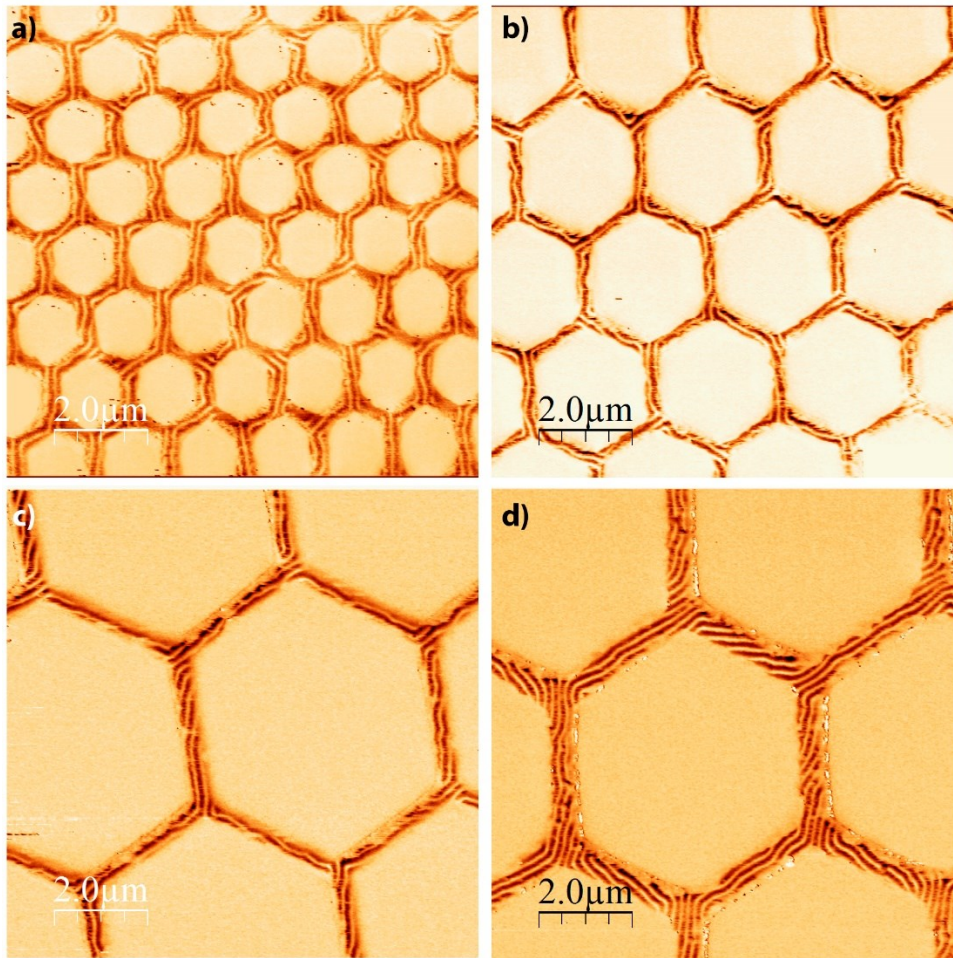


Fig A.5: Remanencias *as grown* de los casos $D_2\alpha_1$ (a), $D_2\alpha_2$ (b), $D_2\alpha_4$ (c) y $D_2\alpha_2$ (d). En todos los casos, incluso aquellos con anchuras mayores como en $D_2\alpha_2$ (d), presentan un comportamiento propio del caso *spin ice* con la imanación disponiéndose mayoritariamente a lo largo de las barras. Se observan de nuevo regiones ligeramente rotadas, aunque la disposición longitudinal domina el comportamiento.

Resumiendo, en esta región, si estudiamos la imanación transversal a la barra, los resultados que se observan son análogos en todos los casos con la imanación de las barras en transversales a la dirección del campo orientada transversal al borde, mientras que las otras barras siguen la forma de las barras longitudinalmente, aunque formando cadenas en a lo largo de la dirección de aplicación del campo.

En las condiciones de saturación longitudinal, *as grown* o fuera del plano, la imanación se dispone longitudinalmente a las barras, de una forma equivalente al estado de *spin ice*. En estos casos existen regiones con la dirección de la imanación transversal a la barra que genera, en ocasiones, un truncamiento del comportamiento *spin ice*, lo que lleva a diferenciar entre los casos de “*spin ice*” normal (Spin Ice A) y “*spin ice* - truncado” (Spin Ice B). Cabe, por tanto, considerar como la principal diferencia su frecuencia de aparición, que viene determinada por la energía transversal a la barra dependiente de la anchura de la barra unidad.

A.2.1-B Región de Anisotropía Rotatable o Rotatoria

Los fenómenos observados para el régimen anterior, guardan una importante relación con el peso de los bordes de las barras en el comportamiento global, por ello es esperable que a medida que aumentamos la anchura su peso energético disminuya.

Sin embargo, la anisotropía *rotatable*, típica de estas muestras, comienza a ser relevante junto con las dos energías antes contempladas (la anisotropía de forma y el efecto de borde): recordamos que esta anisotropía guarda relación con el historial magnético de la muestra y favorece la disposición de la imanación en el plano en la dirección del último campo aplicado.

Como guía al ojo se han pitado en los casos observados las direcciones favorecidas por la anisotropía de forma (violeta), la energía de borde (verde) y la anisotropía *rotatable* (azul) en las imágenes de MFM de las siguientes figuras.

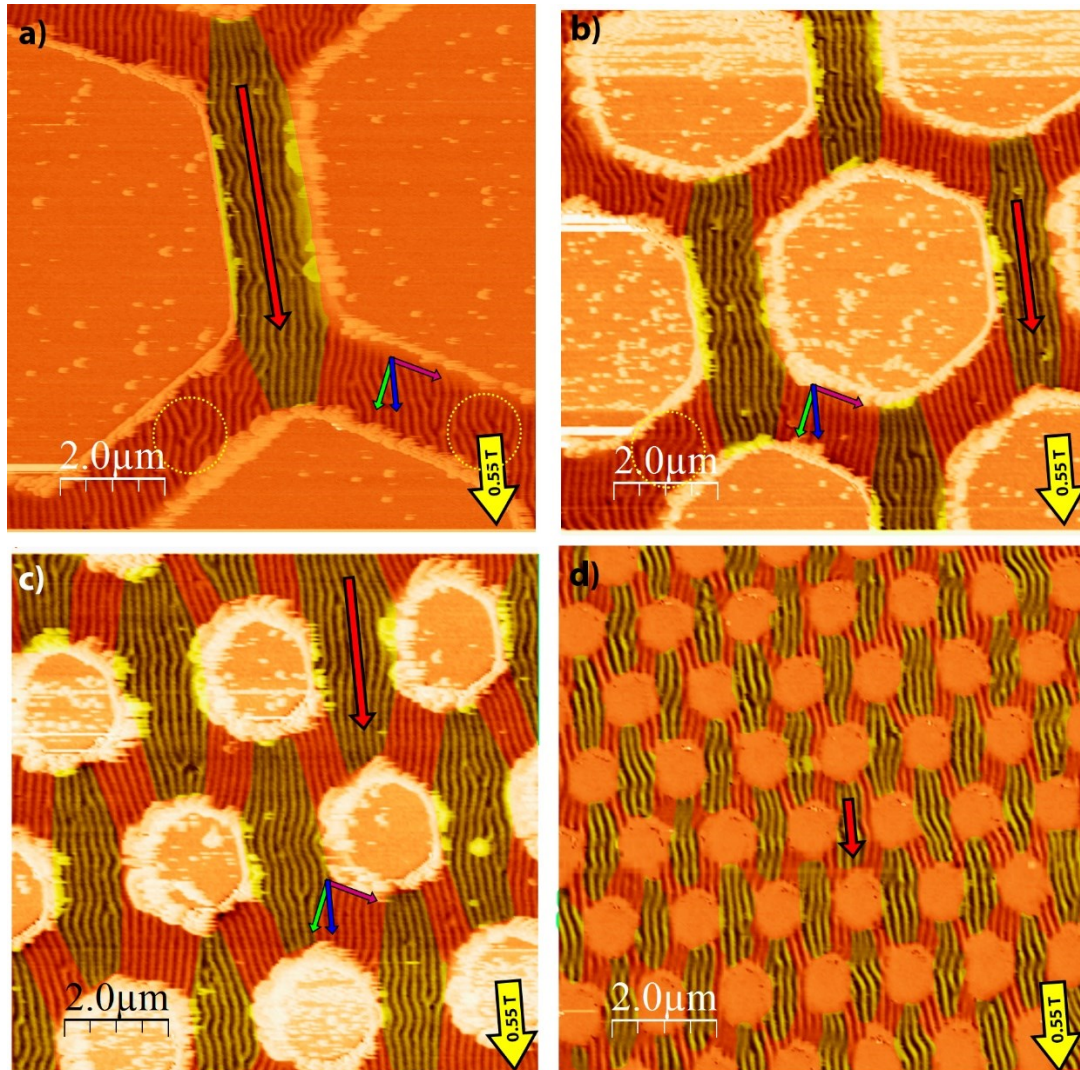


Fig A.6: Remanencia longitudinal de los casos $D_{3\alpha_1}$ (a), $D_{3\alpha_2}$ (b), $D_{3\alpha_1}$ (c) y $D_{2\alpha_1}$ (d). Figuran las direcciones favorecidas por la anisotropía de forma (violeta), la energía de borde (verde) y la anisotropía *rotatable* (azul), y se ha sombreado la región central de las barras longitudinales paralela al campo. El efecto de borde junto con la anisotropía *rotatable* dominan el comportamiento magnético de las redes. Las bandas de las barras no longitudinales tienden a ser perpendiculares al borde en sus cercanías y más orientadas en la dirección del campo aplicado hacia el centro de la barra. Se observa cierto peso energético de la anisotropía de forma que genera escalones en la forma de las bandas (enmarcadas en amarillo en a, b).

Si estudiamos las remanencias longitudinales (Fig A.6 y A.7), se observa que la anisotropía *rotatable* junto con el efecto de borde dominan el comportamiento de la imanación. En todos los casos las bandas de las barras no longitudinales tienden a orientarse a 90° con respecto al borde en las cercanías de estos (encuadrado en verde en Fig A.7-b) y más orientadas en la dirección del campo aplicado hacia el centro de la barra.

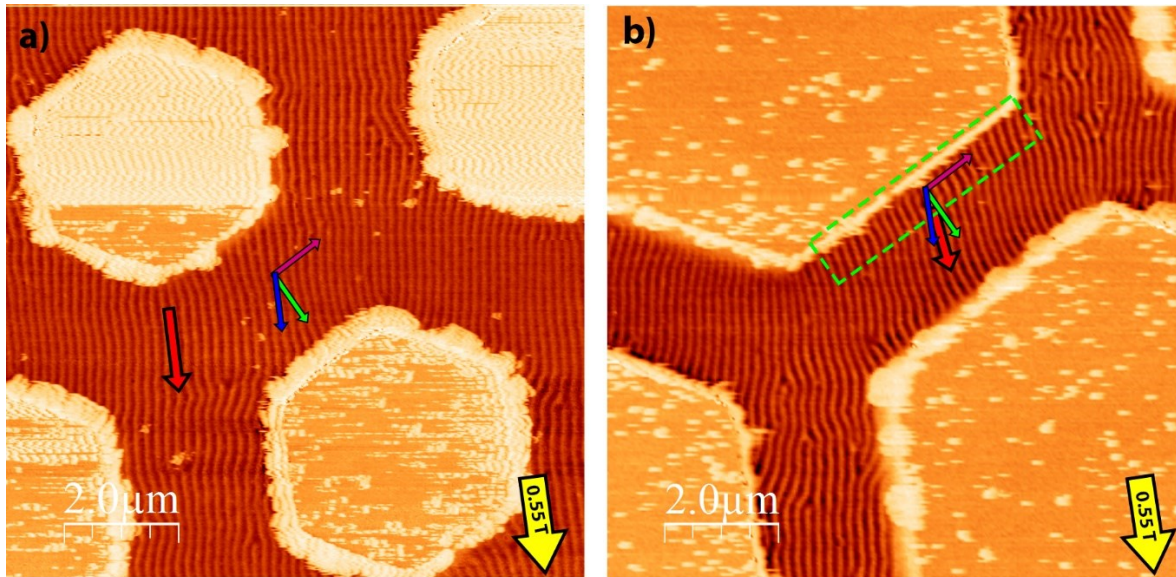


Fig A.7: Remanencia longitudinal de los casos $D_4\alpha_1$ (a) y $D_4\alpha_2$ (b). Figuran las direcciones favorecidas por la anisotropía de forma (violeta), la energía de borde (verde) y la anisotropía *rotatable* (azul). El efecto de borde junto con la anisotropía *rotatable* dominan el comportamiento magnético de las redes. Las bandas de las barras no longitudinales tienden a ser perpendiculares al borde en sus cercanías y más orientadas en la dirección del campo aplicado hacia el centro de la barra. La anisotropía de forma no parece tener relevancia para los casos estudiados.

La zona del borde permite realizar una primera estimación de la anchura sobre la que el efecto de borde ejerce su influencia, siendo $\approx 375\text{nm}$ en cada borde: esto supone una estimación de $0.7\text{-}0.8\mu\text{m}$ de tamaño de ancho crítico a partir del cual fenómenos como la anisotropía *rotatable* se pueden manifestar y dominar en la zona central de la misma, algo que coincide con lo observado siendo las barras de ancho D_2 un caso en la frontera del fenómeno.

Únicamente se observa una contribución de la anisotropía en la dirección de las bandas a lo largo de la barra para el caso de la mayor relación de aspecto ($\alpha=2.65$) (Fig A.6-a). El hecho de que ésta no resulte apenas visible para el resto de casos, da idea de que la contribución energética de la anisotropía de forma empieza a ser relevante en la saturación longitudinal para valores elevados de la relación de aspecto (>2.65).

Para los casos de la remanencia horizontal, las direcciones de la anisotropía de forma y el campo aplicado son más cercanas entre sí (30° frente a los 60° del caso previo) lo que favorece que las bandas se dispongan longitudinales a la barra para los casos de alta relación de aspecto (Fig A.8), formándose escalones en ocasiones con la dirección del campo aplicado (Fig A.8-a).

En los casos de la relación de aspecto baja (Fig A.9) su efecto no es apreciable, siendo únicamente el borde y la anisotropía *rotatable* las que dictaminan el comportamiento de las bandas.

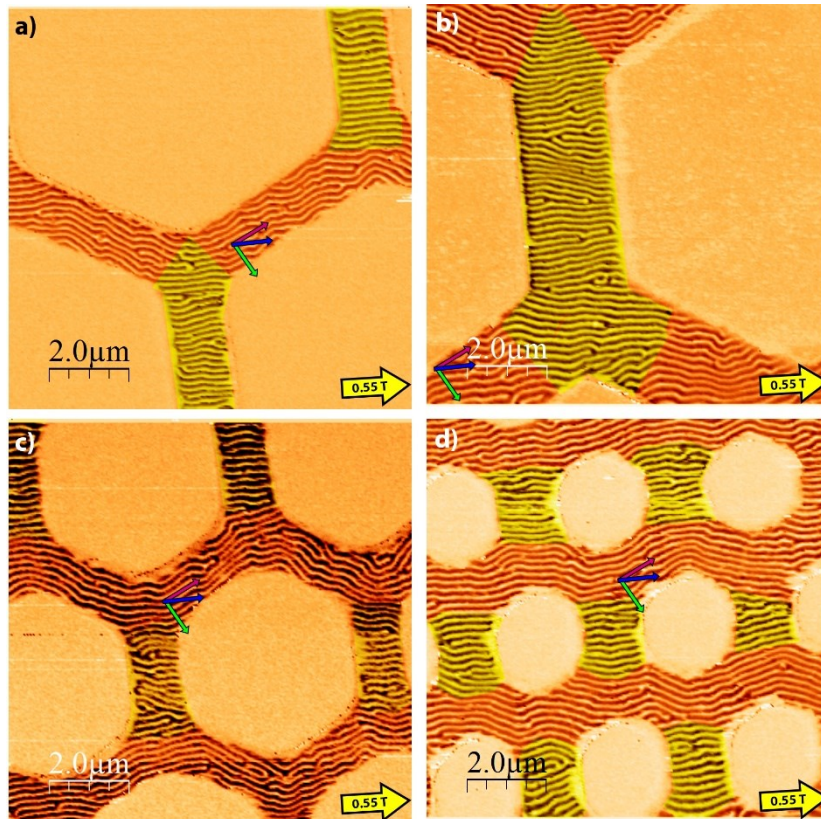


Fig A.8: Remanencia transversal de los casos $D_{3\alpha_4}$ (a), $D_{4\alpha_2}$ (b), $D_{3\alpha_1}$ (c) y $D_{3\alpha_1}$ (d). Figuran las direcciones favorecidas por la anisotropía de forma (violeta), la energía de borde (verde) y la anisotropía *rotatable* (azul) y se ha sombreado la región central de las barras transversales paralela al campo. La anisotropía de forma junto con la anisotropía *rotatable* dominan el comportamiento magnético de las barras no transversales.

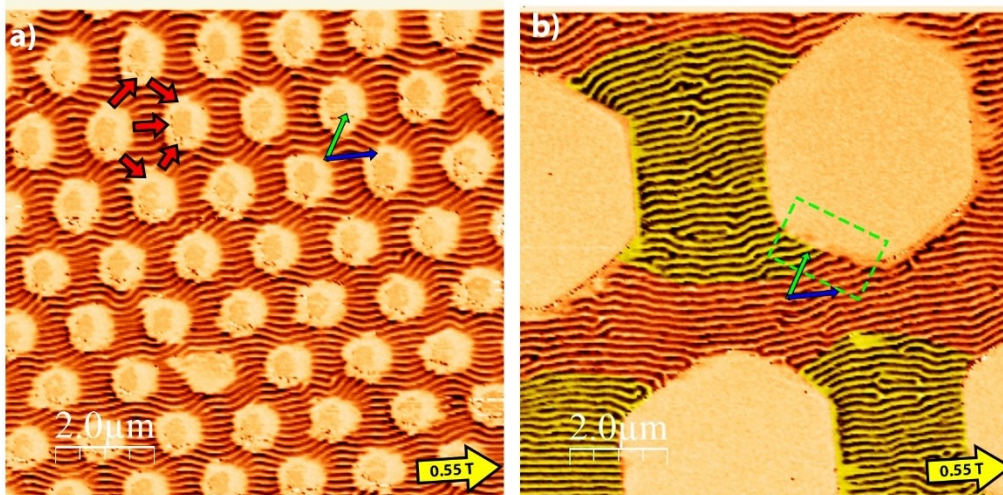


Fig A.9: Remanencias transversal de los casos $D_{2\alpha_1}$ (a) y $D_{4\alpha_1}$ (b). Figuran las direcciones favorecidas por la energía de borde (verde) y la anisotropía *rotatable* (azul). La anisotropía de forma no tiene un peso energético relevante, siendo dominado de nuevo el conjunto por el efecto de borde y la anisotropía rotatable.

A.2.1-C Región de Red de Agujeros

Si observamos las remanencias en saturación (a,b) y *as grown* (c) para el caso $D_1\alpha_1$ (Fig A.10) nos encontramos con que el sistema tiene un comportamiento colectivo más cercano de nuevo a una red de agujeros.

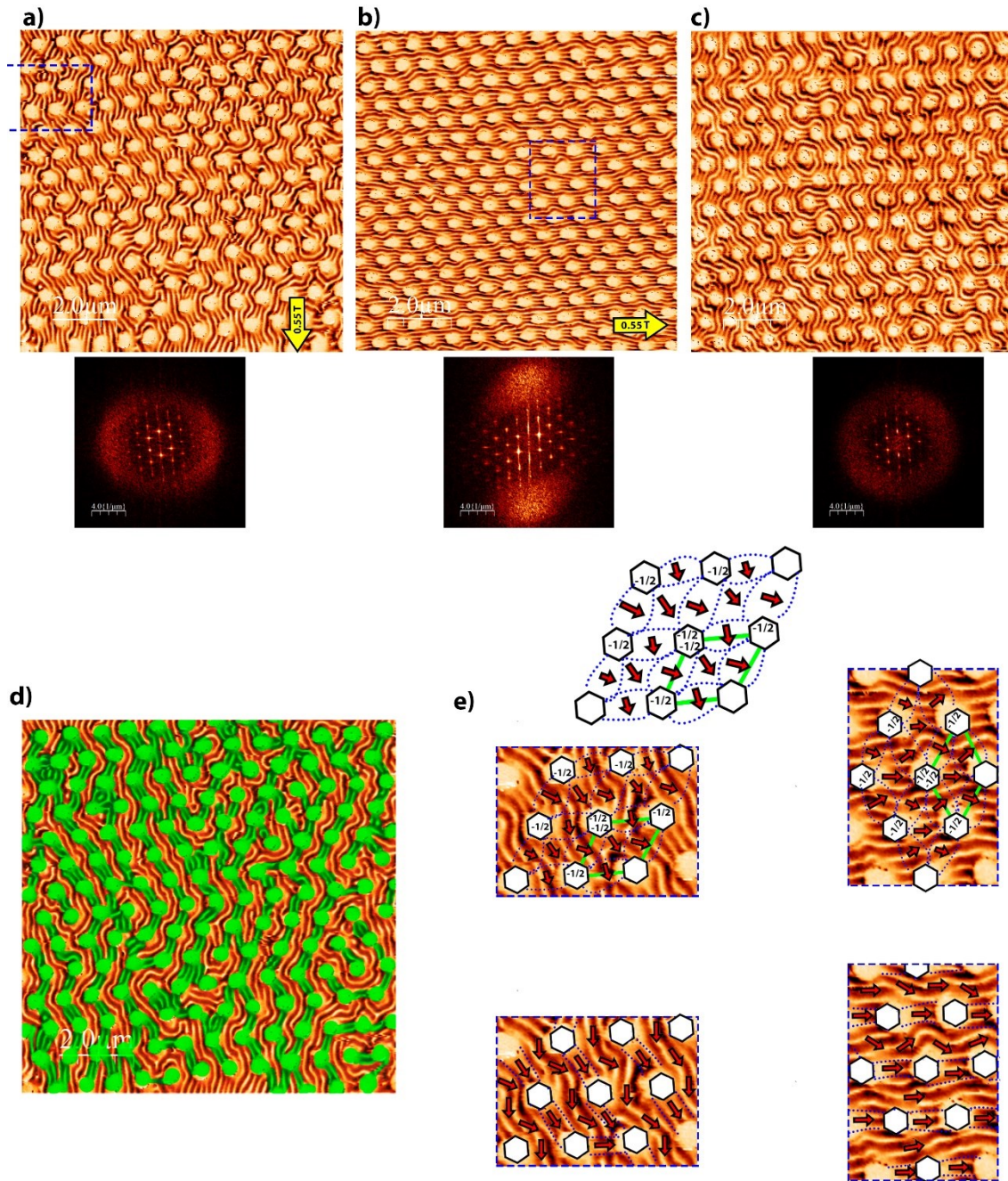


Fig A.10: Remanencias del caso $D_1\alpha_1$ en saturaciones longitudinal (a), transversal (b) y *as grown* (c) y sus respectivas transformadas de Fourier. d) Resaltado en verde las estructuras creadas mediante bandas perpendicular a los agujeros de la red, mostrando una estructura de “cadenas de imanación perpendicular a los agujeros”, con regiones continuas en la dirección de la imanación. e) Estructura observada previamente para el caso del cobalto, donde regiones de imanación continua estaban si separadas por estructuras con imanación en forma de “flor”: al superponerse al caso actual vemos que la estructura cambia debido al efecto de borde, desapareciendo dicha estructura de flor y con ella los defectos topológicos $-1/2$.

En los casos del cobalto, esto suponía que la imanación se disponía a lo largo de cadenas magnéticas en zig-zag, que mantenían la continuidad de la imanación. Para asegurarse esta última en la región entre cadenas y minimizar la energía magnetoestática, el sistema se configuraba con unas estructuras denominadas estados “flor”, que minimizaban la imanación perpendicular al borde de las barras, con defectos topológicos de borde $n = -\frac{1}{2}$ en la dirección de la imanación (C.24, C.25).

Si superponemos dicha estructura al caso del NdCo_5 (Fig A.10-e) vemos que la disposición de la imanación es muy similar. No obstante, hay una importante diferencia: en el caso de la aleación no se da en el sistema una tendencia a minimizar la disposición de la imanación perpendicular al borde, ya que para el NdCo_5 resulta favorable energéticamente. Esto produce la desaparición de los defectos topológicos de borde $n = -\frac{1}{2}$ observados con anterioridad en el Co. Así mismo, la imanación intercadenas no muestra unas paredes magnéticas y rotaciones de la dirección promedio de la imanación tan marcadas como en el caso del cobalto, especialmente en la saturación transversal. Esto es, puede decirse que el efecto de borde domina el orden la imanación, a nivel local, por lo que ésta se dispone o bien paralela o bien perpendicular a los bordes, manteniendo una continuidad en su dirección.

Por otro lado, si estudiamos las regiones que forman la imanación, tanto paralela como perpendicular a los bordes, prestando atención separadamente a las regiones con dirección de la imanación inter-agujeros perpendicular al borde (resaltado en verde en Fig A.10-e) y la dirección paralela a este, podemos ver que conforman dominios con orientación continua.

En el caso de la saturación transversal (Fig A.10-b) la orientación de la imanación es clara y paralela a la dirección del campo. Si, en cambio, resaltamos la estructura que forman estos para el caso de la imanación longitudinal (Fig A.10-d), lo que obtenemos es una disposición de cadenas con las direcciones con respecto a la aplicación del campo longitudinal rotadas 60° o 120° .

Estas orientaciones ya se manifestaron para el caso del cobalto, y permiten la continuidad de la imanación, por lo que no es sorprendente que sean las orientaciones de fácil imanación de una lámina de agujeros en el plano [6]. Que se replique la misma estructura en el caso de la aleación nos habla de un dominio de la anisotropía de forma en el plano a una escala regional.

Cuando se estudia el comportamiento en el desorden observado en la muestra recién crecida (Fig A.10-c) esta únicamente muestra una mayor isotropía en la dirección de la conexión interagujeros, aunque favoreciendo las mismas orientaciones que el caso longitudinal.

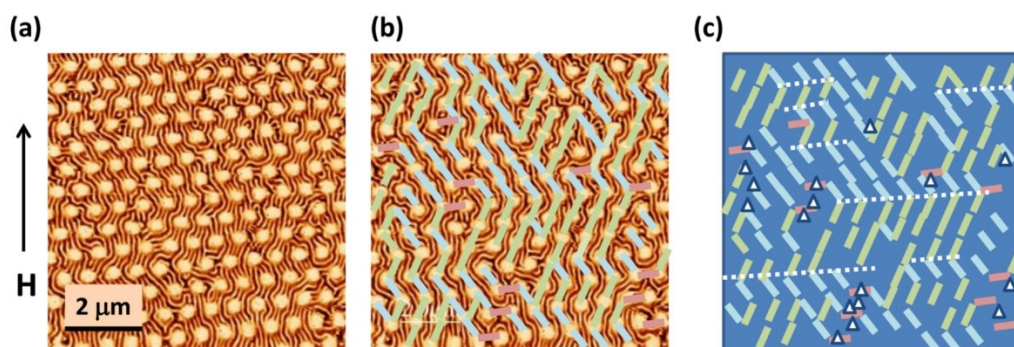


Fig A.11: (a) Remanencia del caso $D_1\alpha_1$ en saturaciones longitudinal (b) Resaltado en rojo, azul y verde las orientaciones de la imanación perpendicular a los bordes para los casos de 0° , 60° y 120° respectivamente (c) Esquema de las regiones de imanación continua. Punteado en blanco se muestra el plano favorecido para la pared de dominio. Se han marcado las disclinaciones y dislocaciones presentes en la muestra mediante triángulos blancos. [7]

Si se estudia la estructura de estas regiones con imanación continua, resaltando en diferente contraste las diferentes orientaciones (Fig A.11-b), se observa que éstas forman “superdominios” que favorecen la formación de paredes de dominio en un plano que permita la continuidad de la dirección de la imanación (líneas blancas punteadas), y no una bifurcación de la misma (caso normal a estas). En nuestro caso, a diferencia de las láminas con imanación en el plano, no se produce una notable acumulación de carga magnética en las paredes de dominio desfavorecidas, gracias a la estructuración de bandas magnéticas que permite disminuir este efecto. Sin embargo, este proceso es llevado a cabo mediante la formación de dislocaciones y disclinaciones en dichas regiones (marcadas como triángulos en Fig A.11-c).

A.2.2 Conclusiones en Casos Saturados: Diagrama de Fases de Comportamiento

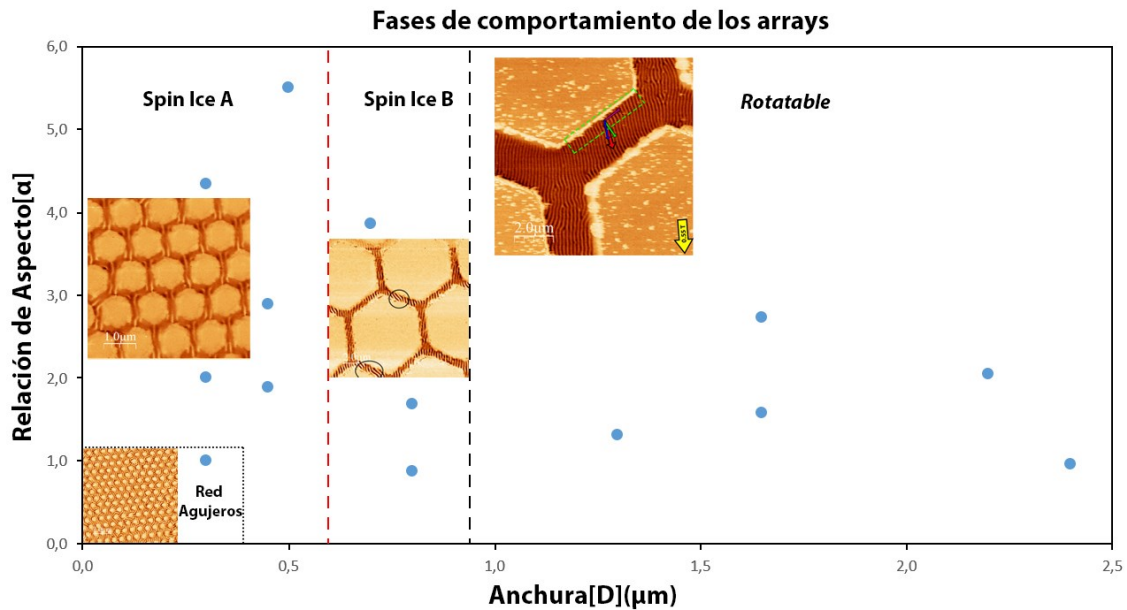


Fig A.12: Fases de comportamiento para el caso de los *arrays* de NdCo_5 tras aplicar un campo de saturación. Cada uno de los puntos indica un caso de estudio. El efecto de borde establece una diferenciación dentro de las fases que tienen un comportamiento análogo al *spin ice* entre tipo A y B (línea divisoria roja), distorsionando en el segundo localmente el comportamiento del *spin ice* aunque en global conserve gran parte del comportamiento. Para $D > 800$ nm el efecto mayoritario de la fase es el de la anisotropía *rotatable*, dependiente del historial de imanación de la muestra.

En la Figura A.12 se muestra el diagrama resumen de los comportamientos observados hasta ahora en los *arrays* del NdCo_5 , en los que juegan un papel importante los dos fenómenos característicos del sistema: el efecto de borde y la anisotropía rotatable.

El primer caso es un fenómeno relacionado la minimización de la energía del sistema, que aparece debido a la energía magnetostática introduce, a través de las bandas generadas en un sistema con una anisotropía fuera del plano débil, favoreciendo la orientación de la imanación bien longitudinal a la forma de las barras o bien transversal a las mismas de dependiendo de la anchura.

Para los casos de anchura menor (los casos con $D < 800$ nm presentan esta comportamiento), este efecto promueve la orientación longitudinal a la barra, manteniendo al sistema en un comportamiento análogo al caso del *spin ice* observado para el caso del cobalto,: El sistema se puede modelizar como una red de monodominios magnéticos que siguen unas reglas de orientación de acuerdo a los nodos de la red que los une, dando lugar a una frustración

magnética en los mismos, generando por tanto una red de cargas magnéticas que ven minimizada su energía cuando las cargas de signo opuesto ocupan las posiciones a primeros vecinos. Esta fase es la denominada Spin Ice A.

De hecho, el uso de la aleación de NdCo₅ permite conocer, a través de la medida de MFM, la dirección de la imanación el plan. Esta información se desconoce para el caso del cobalto, y en los casos más complejos o desordenados conduce a una incógnita sobre el sistema debido a la degeneración en posibles estados equivalentes.

Cuando aumentamos la anchura ($D \approx 800\text{nm}$) el efecto de borde comienza a favorecer la disposición de las bandas transversales al borde la barra, de modo que se observan, de forma esporádica, zonas dentro de una barra donde la imanación se dispone transversal a la dirección de la misma. Este tipo de comportamiento puede, en ocasiones, distorsionar el comportamiento de *spin ice* al reducir la frustración acumulada en los nodos, así como permitir dos sentidos opuestos en una barra debido a la formación de defectos de borde $n = -\frac{1}{2}$, en mitad de la barra (o pared transversal). Puesto que el comportamiento no es exactamente el de un Spin Ice, pero guarda gran cantidad de similitudes con él, la denominamos Spin Ice B.

Cabe mencionar que, en los casos de saturación, siempre existe alguna de las orientaciones de las barras sobre la que el campo externo se encuentra aplicado en una dirección alejada de la situación longitudinal o incluso favoreciendo la disposición transversal, promoviendo la aparición de dicho fenómeno con más frecuencia de la que en un estado desordenado tendría lugar.

A medida que el sistema aumenta su anchura ($D > 800\text{nm}$) el efecto de borde no tiene un alcance sobre toda la anchura de la barra. Por ello, se observa otra fenomenología típica en este tipo de sistemas, que es la asociada a la anisotropía *rotatable* del sistema. Esta depende del historial de imanación de las muestras, y que se observa en todas las muestras.

En esta fase, denominada *Rotatable* coexisten, por tanto, tres energías de relevancia: el efecto de borde (de origen magnetostático), la anisotropía rotatable y la anisotropía de forma. La acción combinada de las dos primeras no favorece la aparición y, en última instancia, provoca la desaparición de las estructuras multidominio observadas en el cobalto, puesto que, para la configuración de bandas magnéticas, la orientación de la imanación transversal a la barra no resulta energéticamente desfavorable.

Por otro lado, la anisotropía de forma únicamente toma un papel relevante para valores de relación de aspecto $\alpha > 1$, siempre y cuando la orientación de saturación está cercana ($\theta \leq 30^\circ$) a la orientación longitudinal de la barra, en cuyo caso la orientación de la imanación se dispone a lo largo de la barra y no de acuerdo a la anisotropía *rotatable*.

A.2.3 Estudio de los Estados Desordenados

Al igual que en el caso anterior del cobalto, nuestro deseo es el de explorar estados desordenados en esta aleación, no sólo con el deseo de obtener mayor información del sistema, sino, también, tratando de obtener nuevas configuraciones de la imanación que pueda ser de interés. Para ello se llevaron a cabo diferentes procesos de desorden de la configuración magnética de acuerdo con los métodos aplicados en las redes *spin ice* [8-10], cuyo estudio detalle se presenta a continuación.

A.2.3.1 Remanencias en Imanación Polar.

Una de las formas de explorar nuevos estados más complejos consiste aplicar un campo magnético intenso perpendicular al plano de la muestra, dejando el historial magnético en el plano, a priori, isótropo.

Para ello se imanó la muestra a saturación polar de la misma manera que en los casos de la saturación en el plano, pero disminuyendo la velocidad a la que se aplica el campo (se aplicaron tres ciclos de imanación a 0.55T, tomando cinco minutos por rama) con el deseo de favorecer las estructuras de bandas frente a las *bubbles* [11].

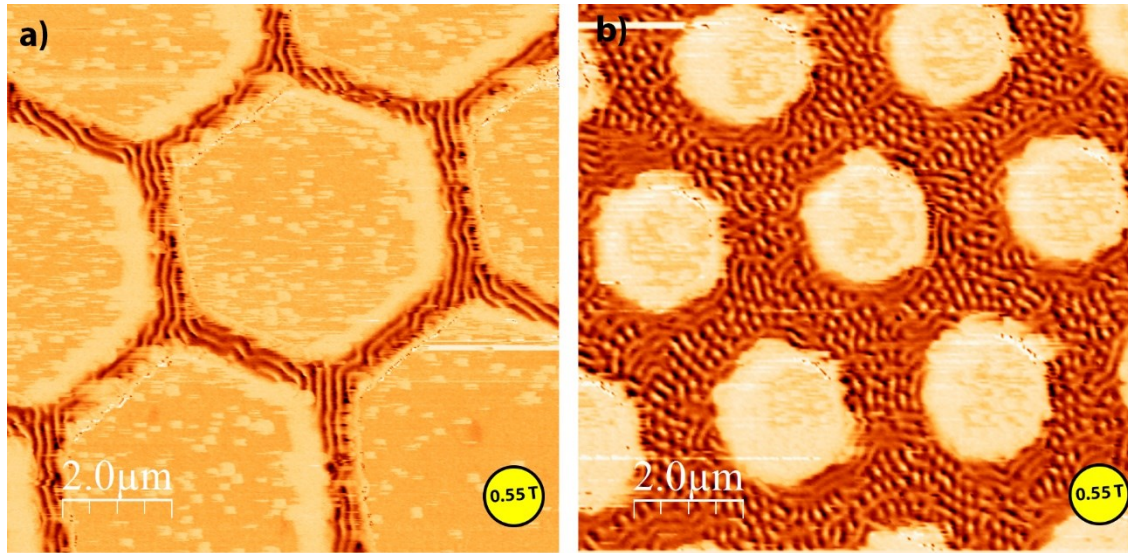


Fig A.13: Remanencias polar de los casos (a) $D_2\alpha_4$ (b) $D_1\alpha_1$. (b). El comportamiento adoptado por las redes ante la saturación polar se resume en dos tipos de comportamientos: a) En las anchuras menores distribución de la imanación longitudinal a las barras con un comportamiento propio del spin ice o b) para anchura mayores la imanación se dispone como un mar de *bubbles* magnéticas. Pequeñas zonas de bandas en el plano aparecen en los bordes, debido a la reducción de la energía magnetostática en estas zonas.

Los resultados pueden resumirse en dos tipos de comportamientos dependientes de la anchura: en un primer caso, para anchuras menores (D_1 - D_2^*) (Fig A.13-a) el comportamiento de las bandas es el de disponerse longitudinales a la barra, mostrando comportamientos propios del caso *spin ice*.

Para anchuras mayores (D_2 - D_4) (Fig A.13-b) el comportamiento es el de un mar de *bubbles* magnéticas [12] con cierta presencia de bandas magnéticas en los bordes, debido al peso del efecto de borde que ve favorecida su energía si las bandas se encuentran confinadas en el plano.

En la misma línea de exploración, e intentado reducir el efecto de saturación producido por la aplicación del campo exterior, se realiza un segundo proceso de imanación fuera del plano pero, en este caso, el protocolo es desimanador: es decir, se aplicaron sucesivos ciclos de histéresis en la dirección polar con el campo máximo en valor absoluto decreciente hasta extinción.

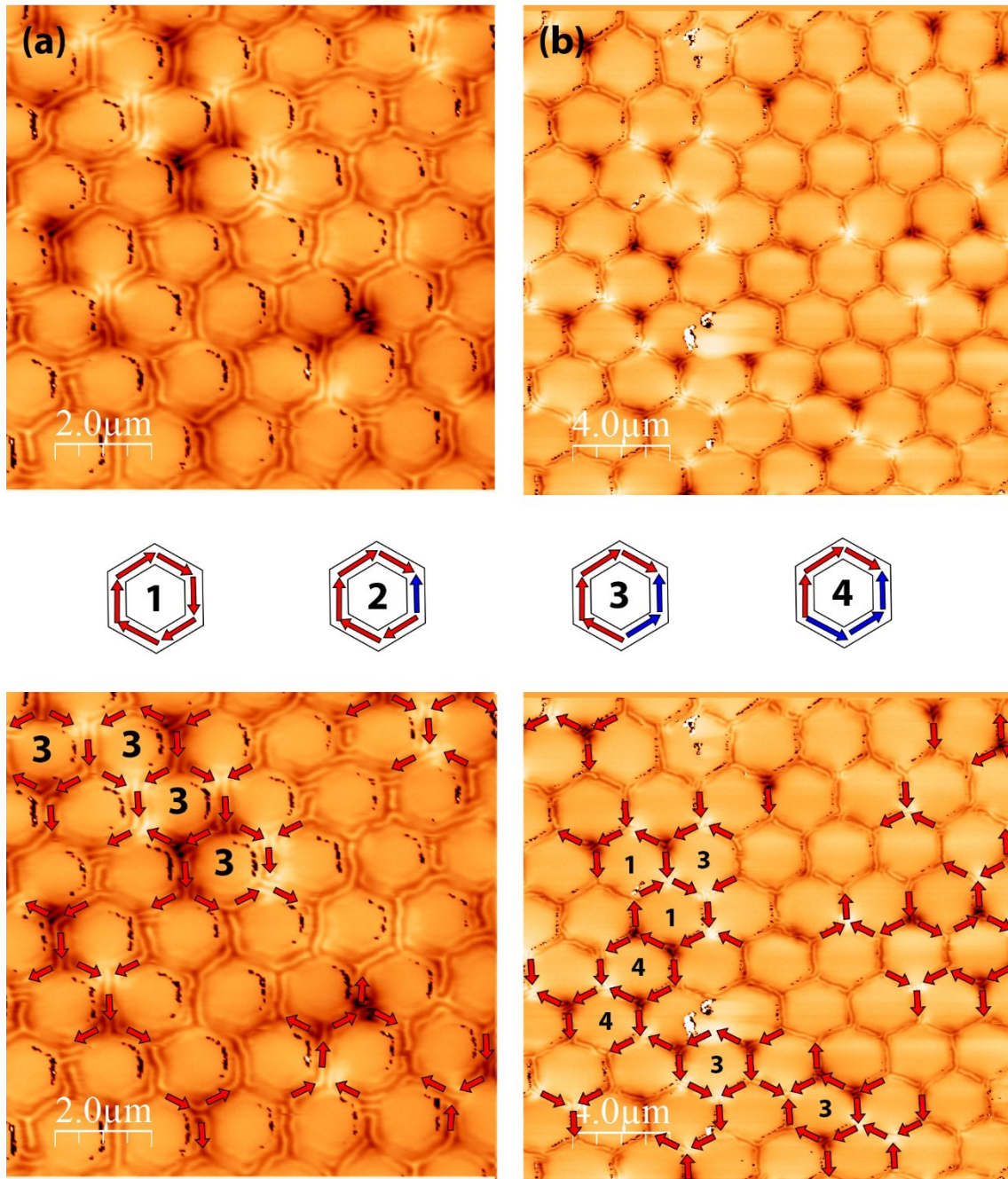


Fig A.14: Remanencias tras el protocolo de desimación polar en los casos $D_2 \times a_1$ (a) y $D_2 \times a_2$ (b). Se observa una disposición más desordenada del sistema. La presencia de cargas con mayor señal magnética podría indicarían a priori que fueran cargas $q = \pm 3$. Sin embargo, su distribución adyacente descarta este caso. Se muestran también en la zona central los esquemas de los niveles energéticos para un hexágono en relación a la energía magnetoestática (cierre de flujo magnético) en función de la orientación de la imanación en las barras que lo conforman. Al dibujarse las direcciones de la imanación que satisfacen las condiciones marcadas por las cargas magnéticas, y la disposición de las bandas en los nodos de la red, se observan casos (indicados por número el nivel energético de cada caso) donde la energía dipolar correspondiente a un hexágono unidad de la red se ven reducida con respecto a los casos vistos en saturación: la imanación se dispone cerrando el flujo de la red.

En la remanencia resultante (Fig A.14), se puede observar que el comportamiento de las bandas de nuevo se asemeja a un caso de *spin ice* desordenado. Así mismo, se ve la presencia de señales magnéticas claramente más intensas que sus vecinas, lo que, a priori, podría sugerir la formación de defectos de carga magnética $q = \pm 3$ en las mismas. Sin embargo, al encontrarse varias de estas cargas de igual signo a primeros vecinos, eso implicaría que la imanación de la barra que las une debiera tener una imanación con doble sentido, lo que descarta dicha posibilidad.

Si se considera la energía dipolar de largo alcance en la descripción del sistema, los estados de la red que dispongan las imanaciones de las barras cerrando el flujo alrededor de los hexágonos poseerán una preferencia energética frente a aquellas que no lo hagan. Así, siendo el cierre completo del flujo magnético el correspondiente al nivel más bajo de energía (nivel 1 en la imagen), ésta aumenta a medida que cada barra invierte su imanación, para el caso, eso supone que la primera excitación desde el nivel menos energético es con una barra en dirección inversa (nivel 2), después dos barras en sentido inverso (nivel 3) y el caso más energético corresponde al caso de spin ice obtenido en los casos de saturación longitudinal (Fig A.2) (con la mitad de la imanación en una dirección de giro y la otra en la opuesta, correspondiente al nivel 4 de energía de la Fig A.14) [12-14].

Considerando la dirección y sentido de la imanación en las barras en torno a dónde se aprecian las cargas magnéticas más intensas, podemos observar hexágonos donde la imanación forma un flujo cerrado entorno a él, de manera que la energía dipolar se ve reducida con respecto a las situaciones de saturación que habíamos observado anteriormente (incluidos los casos del cobalto).

A.2.3.2 Ciclos de Inversión.

Otro de los métodos a la hora de evaluar los estados desordenados ha consistido en la aplicación en el plano de campos en el plano de ángulo variable que, mediante la activación de procesos de inversión colectivos, puedan dar lugar a un estado más complejo [8].

Con el deseo de explorar este caso, comenzamos por el proceso de saturación de la muestra en la dirección longitudinal a las barras y una posterior aplicación de un campo transversal a las mismas mediante el sistema del MFM con valores crecientes de intensidad.

Realizamos este proceso para el caso $D_2 \times \alpha_2$ (Fig A.15). Tomando como referencia una barra longitudinal con el campo (Fig A.15-a), esta posee un campo desimanador "Hd" con la dependencia espacial mostrada en la imagen. Asumiendo esta configuración a lo largo de la red, esto genera que algunas de las barras a 60° , vecinas de las barras longitudinales, posean un Hd con una componente alineada a la del campo aplicado externo (definidas como ramas "procampo", resaltadas en magenta) y, por tanto, haciendo su valor efectivo mayor. Por otro lado, el campo desimanador sobre las otras ramas vecinas presenta una componente con el sentido opuesto al campo, reduciendo su valor efectivo (ramas "anticampo", sombreadas en verde). En la secuencia del proceso de inversión de las cadenas vemos este efecto, ya que la inversión ocurre primero para el caso de las ramas procampo.

La inversión en ambas ramas tiene lugar en dos fases: en un primer lugar se produce la formación de estructuras magnéticas (y topológicas) complejas con disclinaciones y defectos topológicos de $n = +1/2$ (círculos azules y verdes, resumidos en Fig A.16), así como un aumento del zig-zag de las barras laterales (más longitudinales a la dirección del campo), orientándose la imanación, por tanto, más transversal a la barra. Posteriormente, parte de estas estructuras evolucionan a estructuras circulares que acaban colapsando en bandas longitudinales a la barra en el sentido del campo externo aplicado (círculos rojos y amarillos).

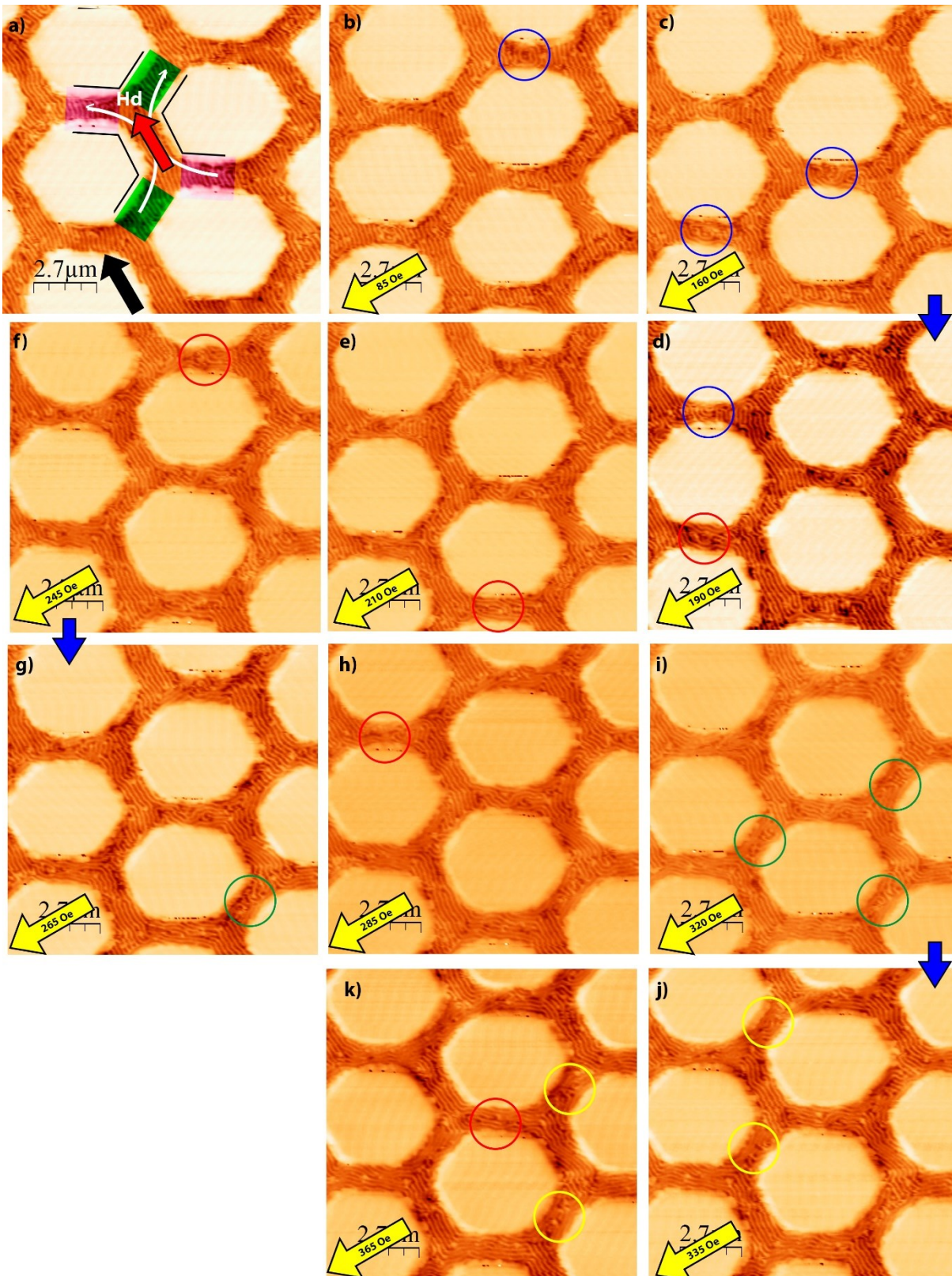


Fig A.15: Ciclo de inversión de la imanación transversal sobre la red $D_{3\alpha_2}$ en remanencia tras una saturación longitudinal (flecha negra). Se definen las ramas procampo como las zonas sombreadas en magenta, y las anticampo a aquellas sombreadas en verde. Las medidas se realizan mediante la aplicación constante de un campo externo (en amarillo) al tiempo que se realiza la medida con el MFM. Se observa que la inversión tiene lugar primero en el ramal procampo debido a que el campo desimanador del sistema se alinea con el campo externo favoreciendo el proceso. La presencia de defectos de disclinaciones favorecen la disposición de la imanación transversal a la barra, evolucionando en ocasiones a campos mayores en estas formaciones circulares (círculos azules/verdes para la inversión pro/anti campo). La orientación de las bandas en la dirección del campo se marca con círculos rojos/amarillos para la inversión pro/anti campo.

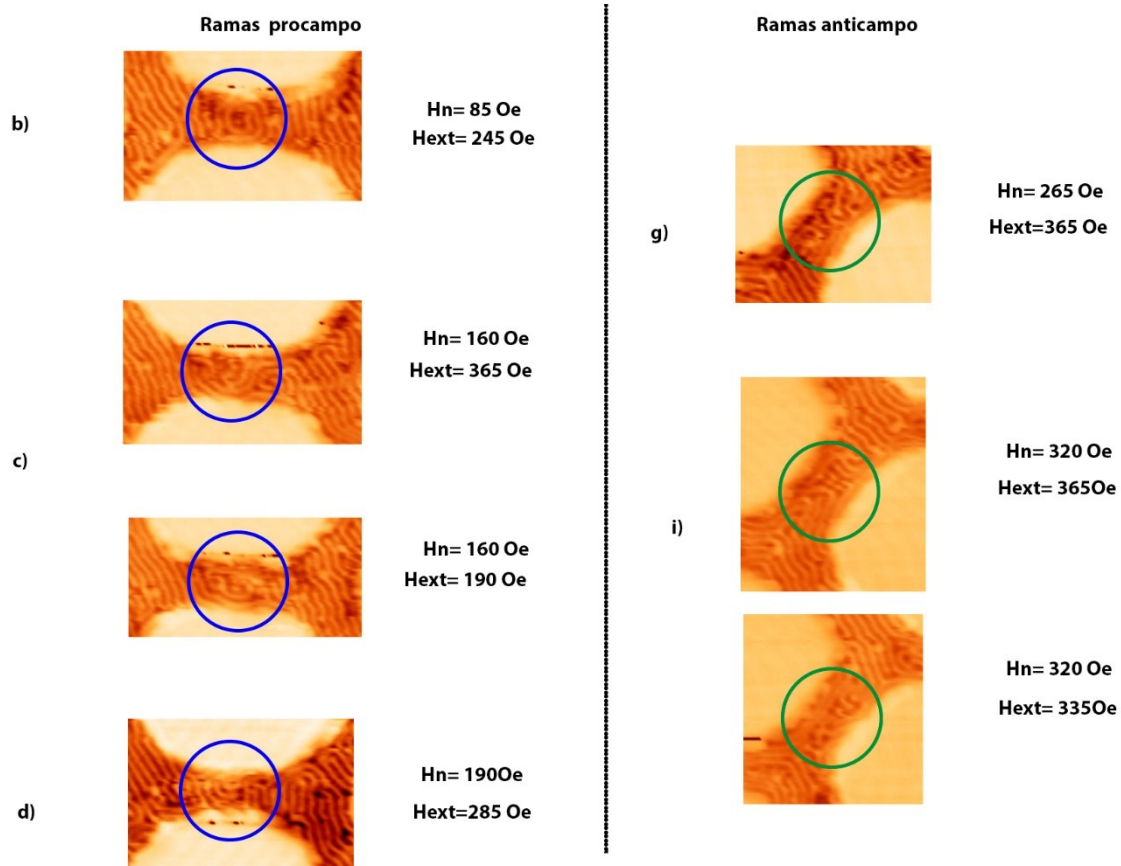


Fig A.16: Resumen de las estructuras con defectos topológicos que se forman en los procesos de inversión para ambas ramas, junto a la letra correspondiente a la imagen en que aparece en A.15. H_n , representa el primer valor de campo en que aparecieron y H_{ext} el campo para el que la estructura deja de observarse.

Cuando estudiamos el estado de las otras redes del sistema tras la aplicación del campo de inversión, no se observa cambio alguno en las mismas con respecto a su situación de saturación longitudinal inicial, por lo que suponemos que el campo de la punta del MFM contribuye a facilitar la inversión de las barras al sumarse al campo exterior en su paso sobre la muestra.

Con el deseo de evitar esto se realizó un segundo proceso de inversión de la red tras haberla saturado de nuevo previamente en las mismas condiciones longitudinales. Esta vez no mide la imagen al mismo tiempo que un campo externo está siendo aplicado. En su lugar, se procedió, a, primero, aplicar la magnitud de campo deseado, a continuación, llevar el campo externo a cero y, posteriormente, tomar una imagen de la configuración magnética de la remanencia tras el proceso, repitiéndose el proceso para cada paso del campo creciente.

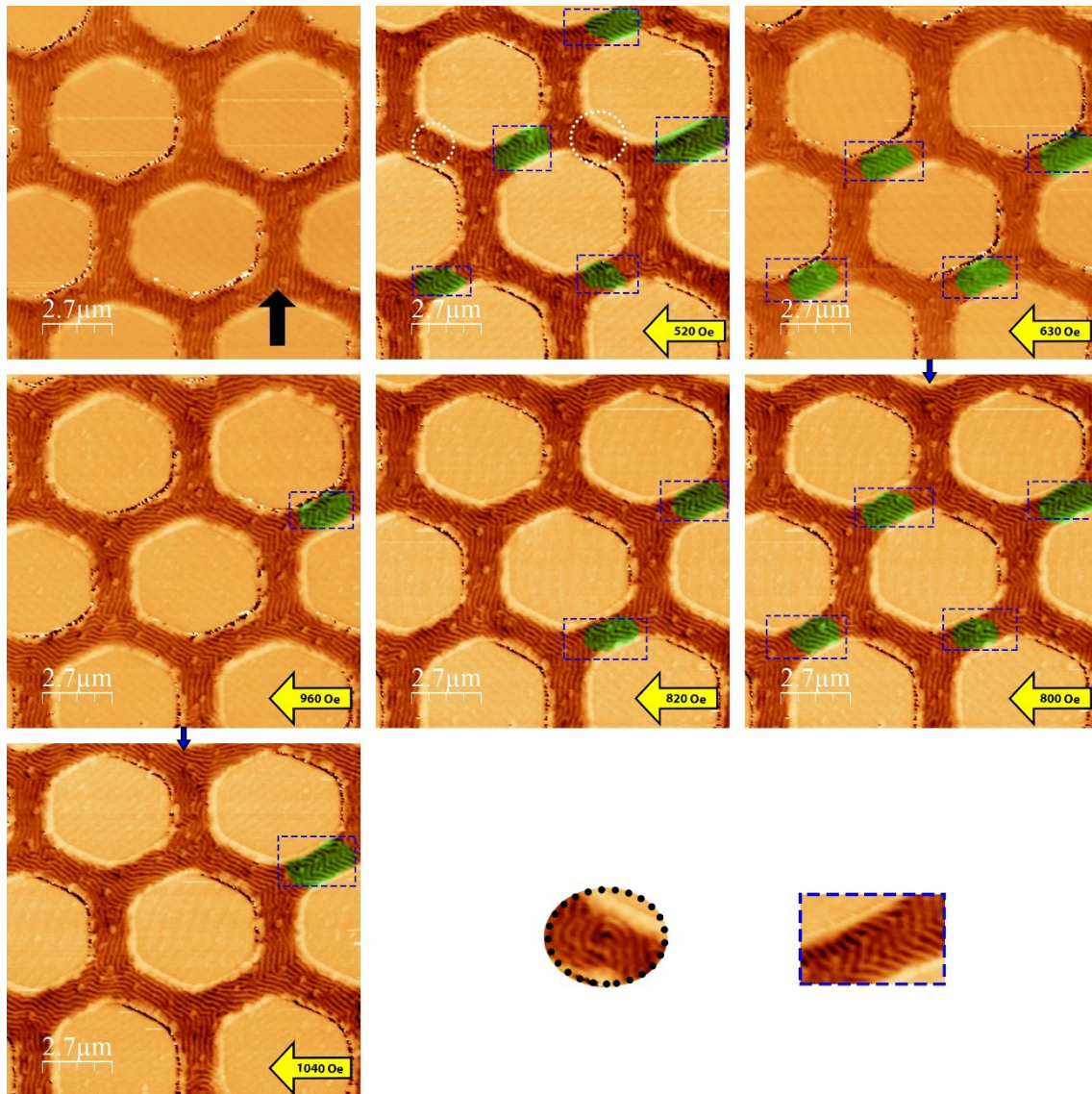


Fig A.17: Segundo Ciclo de inversión de la imanación transversal sobre la red $D_3\alpha_2$ en remanencia tras una saturación longitudinal (flecha negra). En blanco se resaltan las estructuras complejas observadas en el primer ciclo de inversión. Se enmarcan en azul y resaltan en verde las estructuras tipo *chevron* [16]. Abajo se muestran ampliadas un ejemplo de cada tipo de estructura.

Si analizamos la inversión de la misma red para este segundo proceso, éste resulta análogo al anterior, mostrándose una fenomenología similar, aunque para campos más elevados, (Fig A.17), con la ausencia de estructuras intermedias tan marcadas como en el caso previo (redondeadas en magenta). Se aprecia el favorecimiento de la disposición de las bandas en una estructura de zig-zag denominada *chevron* (recuadradas en azul), propia de los sistemas con imanación de bandas, como medio para acomodar una tensión acumulada en el sistema [11, 16].

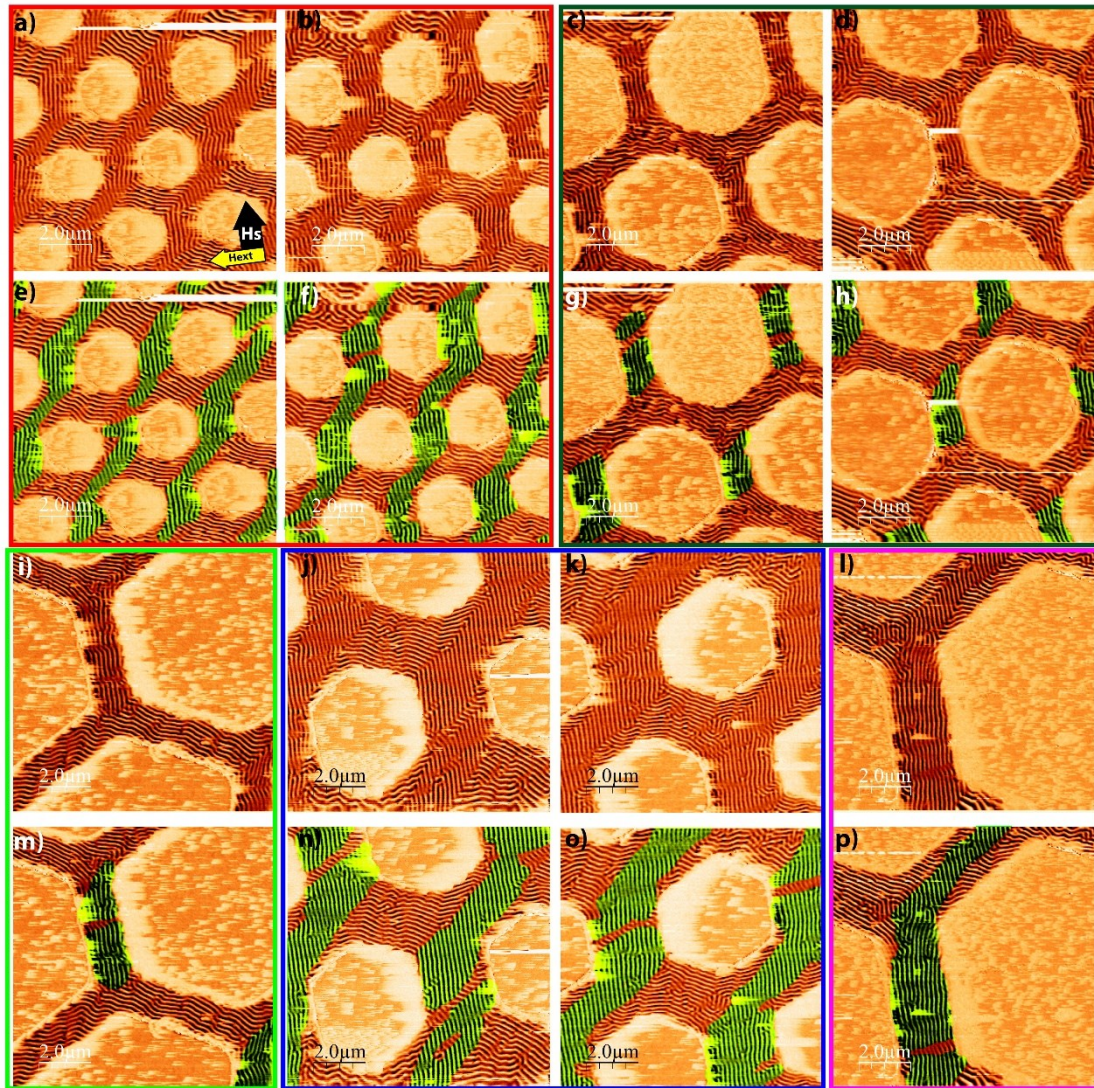


Fig A.18: Remanencia de las redes tras la aplicación del segundo ciclo de inversión (a,b,e,f)- $D_3\alpha_1$, (c,d,g,h)- $D_3\alpha_2$, (i,m)- $D_3\alpha_4$, (j,k,n,o)- $D_4\alpha_1$, (l,p)- $D_4\alpha_2$. Primero se aplicó un campo de saturación en la dirección de la flecha negra, y después se aplicó un campo externo, con el equipo del MFM, en la dirección de la flecha amarilla. La imanación (resaltada en verde en una misma imagen de cada pareja) se dispone de manera paralela a la de las barras verticales con las bandas conectando varias de estas barras de manera continua. Por otro lado, en los bordes de estos dominios la imanación se dispone formando paredes en ángulos próximos a los 90° , en una estructura de zig-zag propia de sistemas con frustración acumulada. El hecho de que la imanación en las barras procampo sea paralela a la misma, mientras que en las anticampo se formen dichos patrones hace sospechar que la disposición en el caso anticampo represente una disposición metaestable del proceso de inversión.

En las Figuras A.18 y A.19 se observan las remanencias tras la aplicación del ciclo de inversión en las otras redes (se realizaron dos medidas con puntas distintas para asegurarse que los fenómenos observados no fueran artefacto alguno causado por las mismas). Vemos, de nuevo, un dominio de la estructura *chevron* a lo largo de las estructuras.

De esta manera la imanación prefiere disponerse en forma de regiones de imanación paralela (y continua) a lo largo de varias barras (en analogía con los sistemas de barras con imanación continua para la remanencia transversal del spin ice).

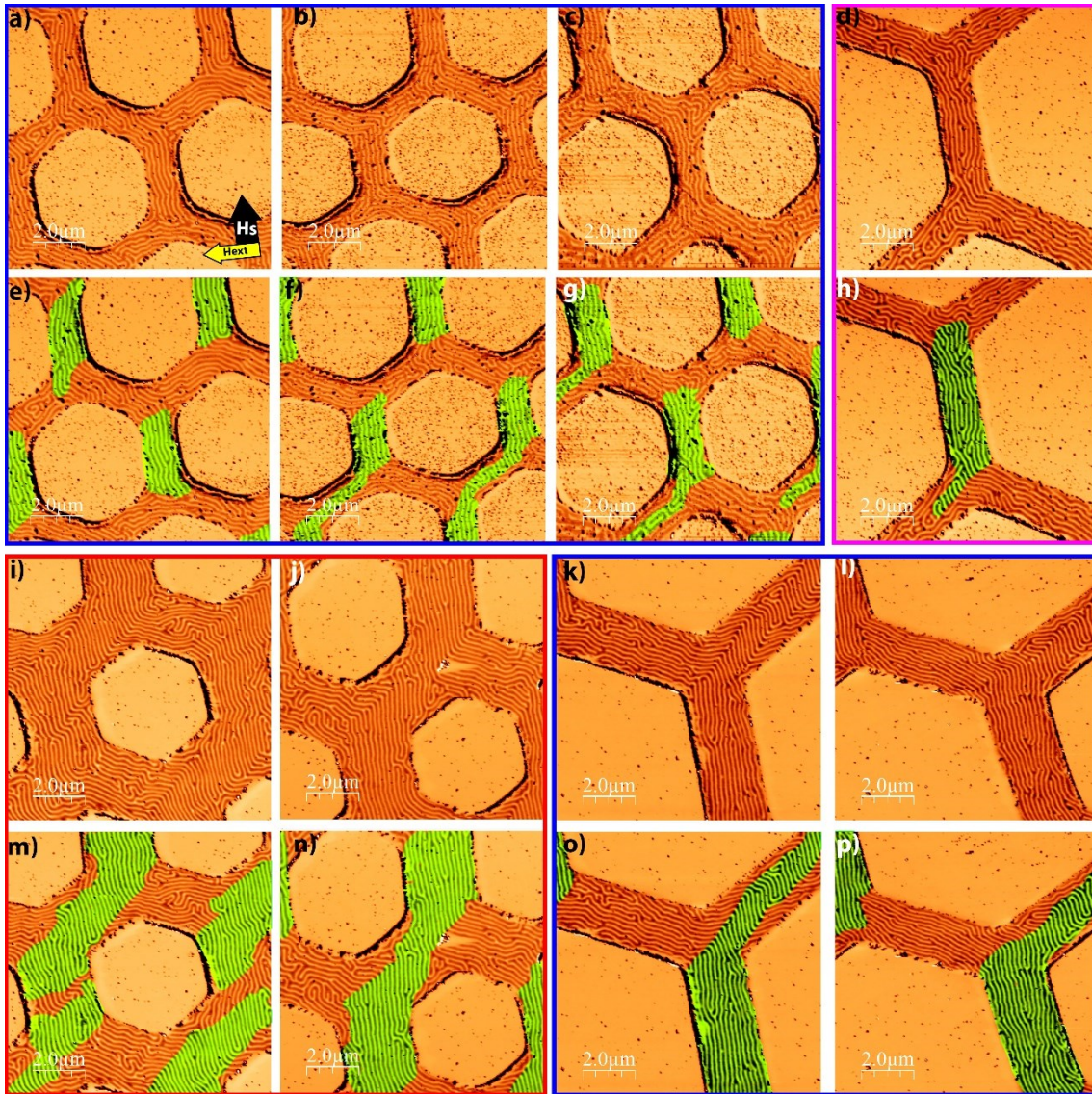


Fig A.19: Remanencia de las redes tras la aplicación del segundo ciclo de inversión (vuelta a medir con una segunda punta) (a,b,c,e,f,g)- $D_3\alpha_2$, (d,h)- $D_3\alpha_4$, (i,j,m,n)- $D_4\alpha_1$, (k,l,o,p)- $D_4\alpha_2$. Primero se aplicó un campo de saturación en la dirección de la flecha negra, y después se aplicó un campo externo, con el equipo del MFM, en la dirección de la flecha amarilla. El comportamiento se mantiene, siendo la principal diferencia la visualización más nítida de la conformación también de disclinaciones y dislocaciones [ej: p)] en la región de imanación paralela, en concordancia con los procesos de inversión antes mencionados.

El hecho de que la imanación con configuración paralela siempre se conecte mediante el mismo vértice (rama anticampo), mientras que el otro vértice disponga su imanación longitudinalmente a su propia forma, parece indica que nos encontramos en un proceso intermedio de la inversión, donde se ha logrado la inversión de un grupo de barras (ramas procampo) mientras que en las otras únicamente se conseguido rotar la imanación parcialmente, justificándose la dirección de la imanación en los bordes (que forma un ángulo claro con respecto a la central) como acción conjunta del efecto de borde y el campo externo aplicado.

A su vez, cabe ver que la tendencia a disponer la imanación longitudinalmente con la imanación de la barra central, y por ende formar una estructura *chevron*, es más preferente a medida que la anchura aumenta (por lo que efecto de borde es proporcionalmente menor) y disminuye la contribución de la anisotropía de forma (ej: m,n frente a h).

Un paso más en esta línea de analizar la formación de estructuras complejas, fue el sometimiento de la muestra a un campo externo aplicado mientras esta es rotada, constituyendo un protocolo común para los sistemas de tipo *spin ice*.

Así, se aplicaron diferentes protocolos de rotación:

1) Inicialmente se aplica un campo constante de 0.55 T y la muestra se rota en su presencia, hasta que en un momento dado se apaga bruscamente el campo. A continuación, se realizan las medidas de MFM en función de la velocidad de rotación de la muestra (Fig A.20).

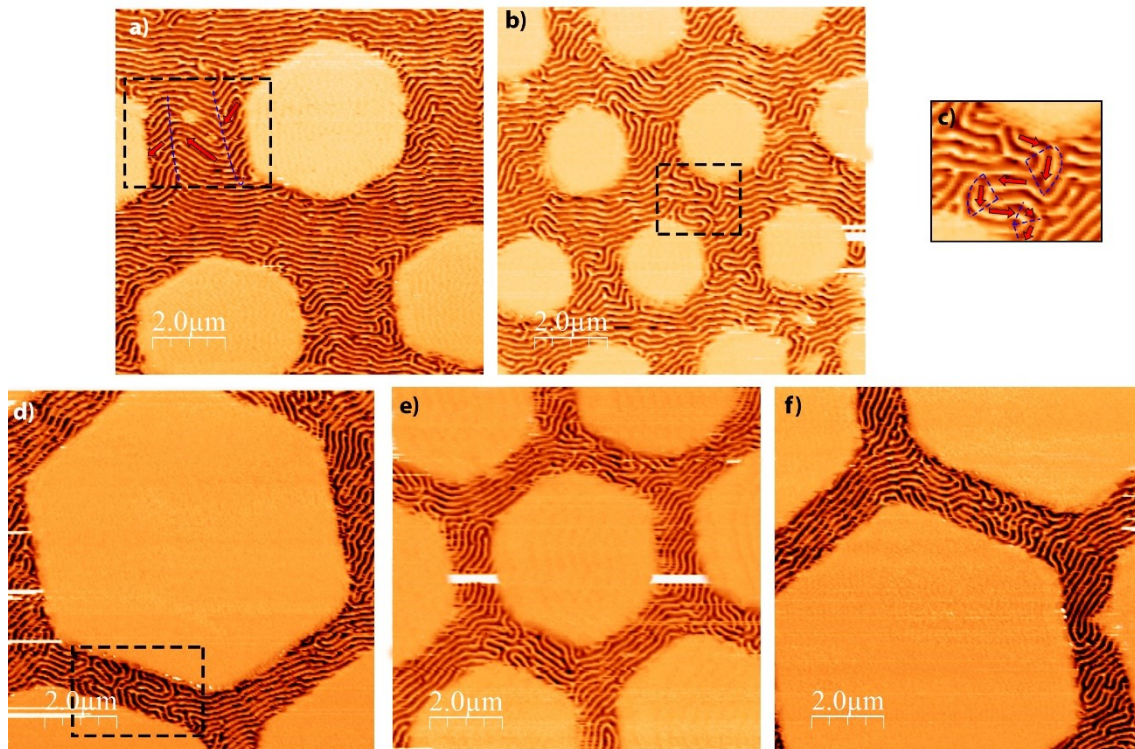


Fig A.20: Remanencia de las redes tras el primer protocolo de rotación (a)- $D_4\alpha_1$, (b,c)- $D_3\alpha_1$, (d,f)- $D_3\alpha_4$, (e)- $D_3\alpha_2$. Se constata la presencia de estructuras *chevron* (enmarcadas en las imágenes) en distintos grados de frustración. Así se pasa de una estructura básica de zig-zag, en los casos de mayor anchura (a), a una estructura marcada por la proliferación de polos de disclinaciones (c) en los de baja anchura.

La presencia de estructuras diferentes a la saturación únicamente se presentó para las velocidades de rotación superiores. Así, se observó la presencia de estructuras *chevron* de zig-zag presentes en las barras medias indicativas de la acumulación de una frustración en las mismas (Fig A.18-a). En los casos de menor anchura estas estructuras evolucionan a patrones con polos de disclinación (b, c, d), típicos de una creciente frustración en los patrones *chevron*, algo a lo que conduce la “compresión” de la estructura observada a anchuras mayores.

2) Se repitieron las condiciones del caso precedente, pero ahora el campo aplicado se reduce paulatinamente hasta su extinción mientras se rotaba la muestra (Fig A.21).

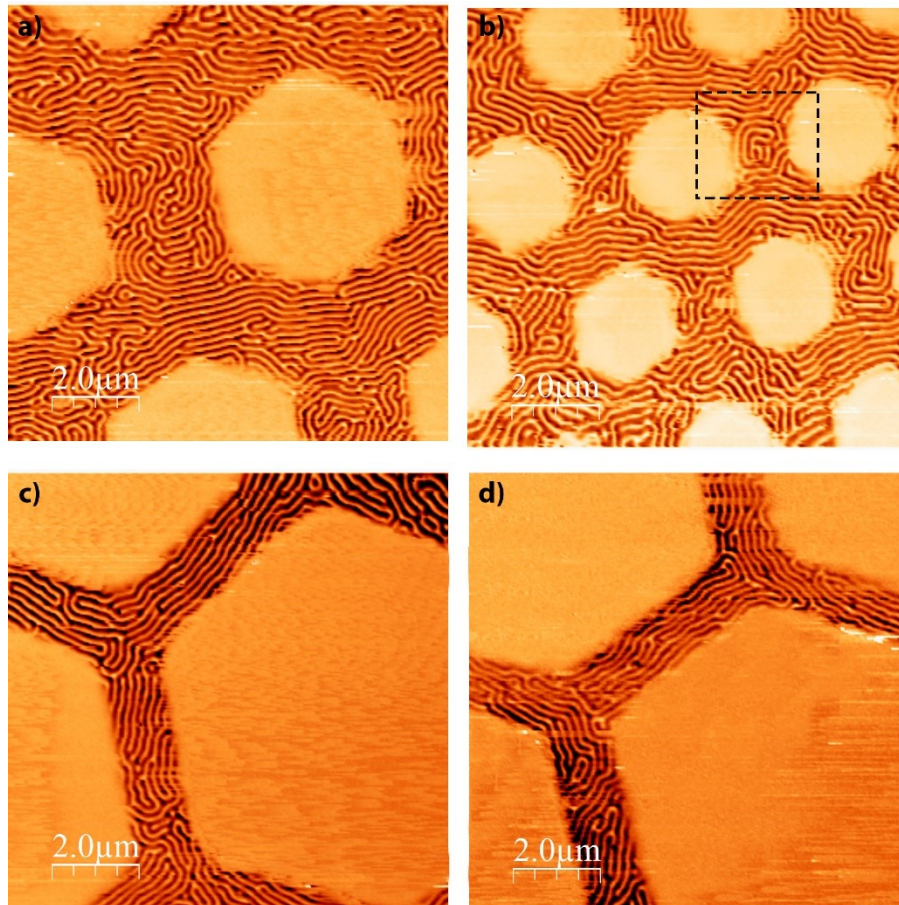


Fig A.21: Remanencia de las redes tras el segundo protocolo de rotación (a)- $D_4\alpha_1$, (b)- $D_3\alpha_1$, (c,d)- $D_3\alpha_4$. La imanación resultante se encuentra formada por disclinaciones y dislocaciones que forman en ocasiones estructuras de tipo vórtice sin tener un comportamiento generalizado claro.

En este caso no se observan los patrones *chevron* con una frecuencia tan marcada como en el caso previo, sino que aparece una estructura aún más compleja, con predominio de la formación de disclinaciones que, en ocasiones, conllevan incluso la formación de estructuras propias de defectos tipo vórtice (enmarcada en negro en la figura).

A.2.3.3 Estados Desordenados *As Grown*

Finalmente, el último método consistió, al igual que en el caso del cobalto, en la exploración de los estados magnéticos del sistema en su configuración de remanencia inmediatamente después de ser obtenidos los *arrays*, y sin aplicar ningún campo adicional.

En las redes con menor anchura (Fig A.22) se observó un comportamiento de *spin ice* similar al observado con anterioridad para la muestra en desimanación polar (Fig A.13). En este caso, el comportamiento resulta uniforme sin la apreciación de vértices con contrastes magnéticos más intensos al promedio de la red.

Se han separado las regiones con diferente orientación de imanación mediante líneas magenta. Se puede asimismo constatar la existencia de dominios alternos de las dos disposiciones de Ice II, resaltados en verde y amarillo en (f). En este último caso, los dominios de cada Ice II comprenden, dentro de su propio seno regiones con diferentes orientaciones de la imanación en los nodos de la red, y no una orientación idéntica y continua para todo el dominio de Ice II (c).

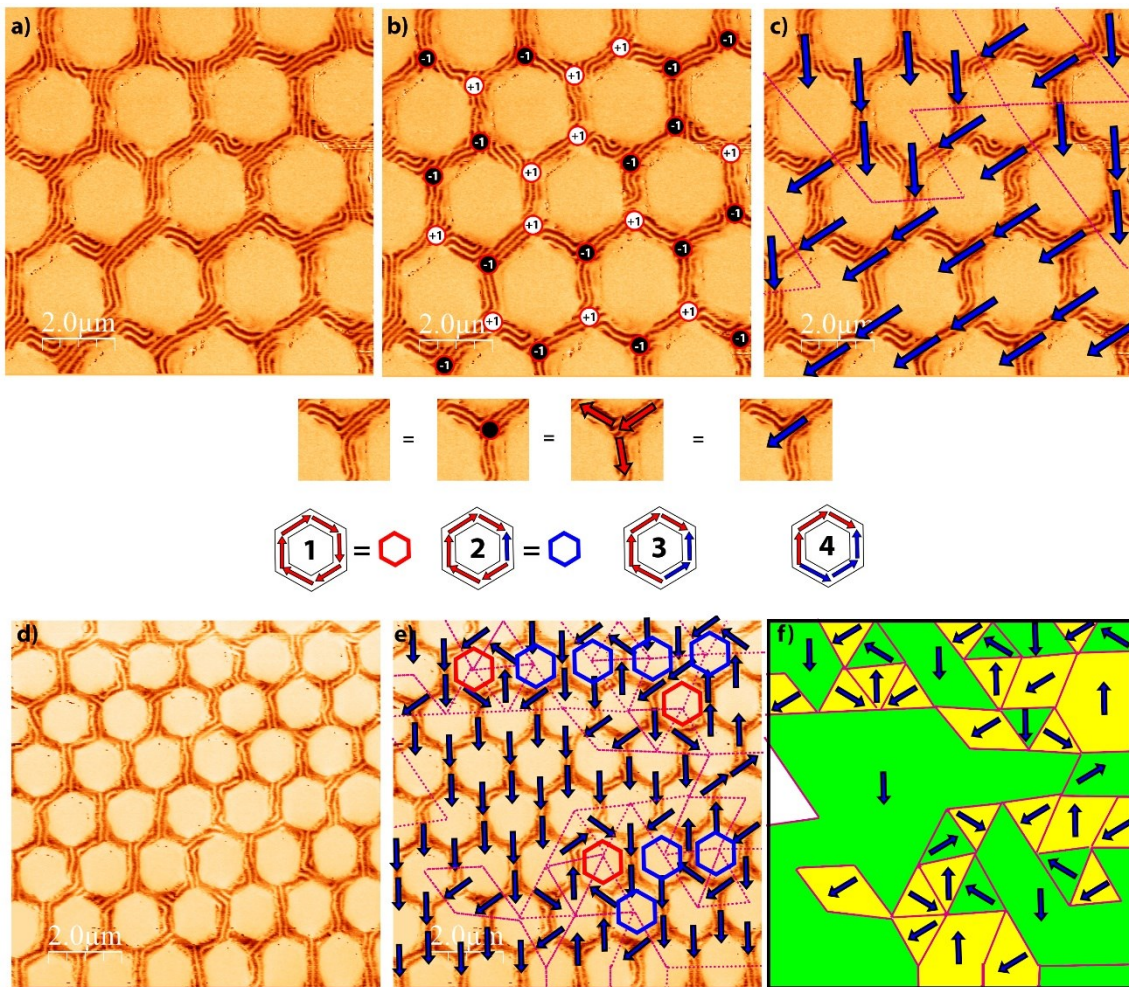


Fig A.22: Remanencias *as grown* de los casos $D_2\alpha_2$ (a-c) y $D_2\alpha_1$ (d-f). El comportamiento adoptado por las redes de menor anchura se asemeja al caso del comportamiento *spin ice*. Se aprecian en los dos casos (c y f) la fragmentación del sistema en dominios de tipo Ice II. Se representa las divisiones debidas a la orientación magnética señaladas por el color magenta y en (f) los dominios tipo Ice II alternos se resaltan con el color verde y amarillo. Éste último presenta orientaciones magnéticas diferentes cercanas que permiten configuraciones de la imanación en torno a los hexágonos de maneras que reducen la energía magnetostática de largo alcance (señalados en rojo y azul).

En este sentido, es conveniente recordar los términos que compiten en el sistema:

La configuración geométrica y la interacción a primeros vecinos produce la acumulación de carga magnética en los nodos de la red. La configuración de las imanaciones confluyentes más favorable energéticamente es aquella con la menor acumulación de carga (generando solo cargas $q = \pm 1$ o el denominado estado Ice I), de acuerdo con la pseudo regla del 2-1.

Debido a la interacción magnetoestática, estas cargas $q = \pm 1$ prefieren verse rodeadas por cargas de símbolo opuesto (estado Ice II). Por ello, un estado desordenado en los procesos de formación de la configuración magnética del sistema genera su orden a partir de nodos o regiones “semilla” con una de las dos disposiciones de Ice II a lo largo de la red, y que se expanden paulatinamente. El número de regiones y el tamaño de las mismas sigue una ley logarítmica [17]

Finalmente, si se consideran las interacciones de largo alcance dipolares de las barras, éstas rompen la degeneración de estados energéticos únicamente dada por la interacción a primeros vecinos, resultando en niveles energéticos de acuerdo a la satisfacción de la interacción dipolar

(relativa en este caso a cierres del flujo magnético en los anillos hexagonales), que se encuentran a su vez degenerados debido a las simetrías rotacionales de la red [18,19].

Así pues, un estado de mínima energía sería aquel constituido por un único dominio de Ice II en el que se satisficiera el mayor número de cierres de flujo acomodables por la red. Sin embargo, variación básica del estado del sistema, constituido por la inversión de un monodominio de la red, hace que esta configuración sea prácticamente inviable de alcanzar, siendo por tanto más común la formación de estructuras en anillo.

Si suponemos una región o dominio grande de Ice II con imanación constante, la creación de estructuras con flujo cerrado dentro del centro del mismo resulta desfavorable una vez el dominio es constituido, ya que se requieren varias inversiones continuadas de la imanación, que conllevan la creación de cargas de signo igual al de sus primeros vecinos, constituyendo un camino de sucesivas inversiones que transitan una región energéticamente desfavorable hasta alcanzar a un estado energéticamente más estable.

Todo ello en conjunto provoca que las disposiciones de la imanación correspondientes a los niveles energéticos más bajos de la energía dipolar [13] (donde las imanaciones que rodean el hexágono cierran el flujo [hexágonos rojos o nivel 1] o sólo una las barras se opone al sentido general [hexágonos azules o nivel 2]) tienen lugar mayoritariamente en la frontera de regiones de Ice II.

Al comparar la imagen con otros casos anteriormente analizados podemos constatar este hecho, a priori, como la indicación de la existencia de un mayor orden en la red que los obtenidos mediante los anteriores métodos para producir estado desordenados.

Si analizamos los resultados en las redes de anchuras mayores ($D > D_2$) (Fig A.23 y A.24), lo que se aprecia es que las bandas y, por tanto, la imanación, forman estructuras multidominio que somos capaces de identificar con estructuras topológicas de las bandas magnéticas de tipo vórtice (Fig A.23-d). Delimitando los dominios a través de líneas punteadas en amarillo en podemos reconocer los defectos topológicos asociados ($n = \pm 1$, vórtice/antivórtice) a las mismas e identificar estructuras formadas por la presencia adyacente de dos vórtices (a-d) o de lo que se identifica con un antivórtice (e,g).

Estas estructuras tienen una correlación directa con las formadas en las redes de cobalto para resolver la frustración (recuadradas en la Fig A.23): dónde se observaron paredes de cross-tie formadas por parejas de vórtices y antivórtices, vórtice-vórtice o vórtices aislados [17-18]. En los casos de mayor anchura se aprecian estructuras multivórtices más complejas aún que en los casos del cobalto.

Al igual que en el caso del cobalto los defectos topológicos permanecen en el centro de las barras, observándose para los casos de menor relación de aspecto (α_1 , Fig A.23-a y b) la presencia de algunos de ellos en los nodos de la red.

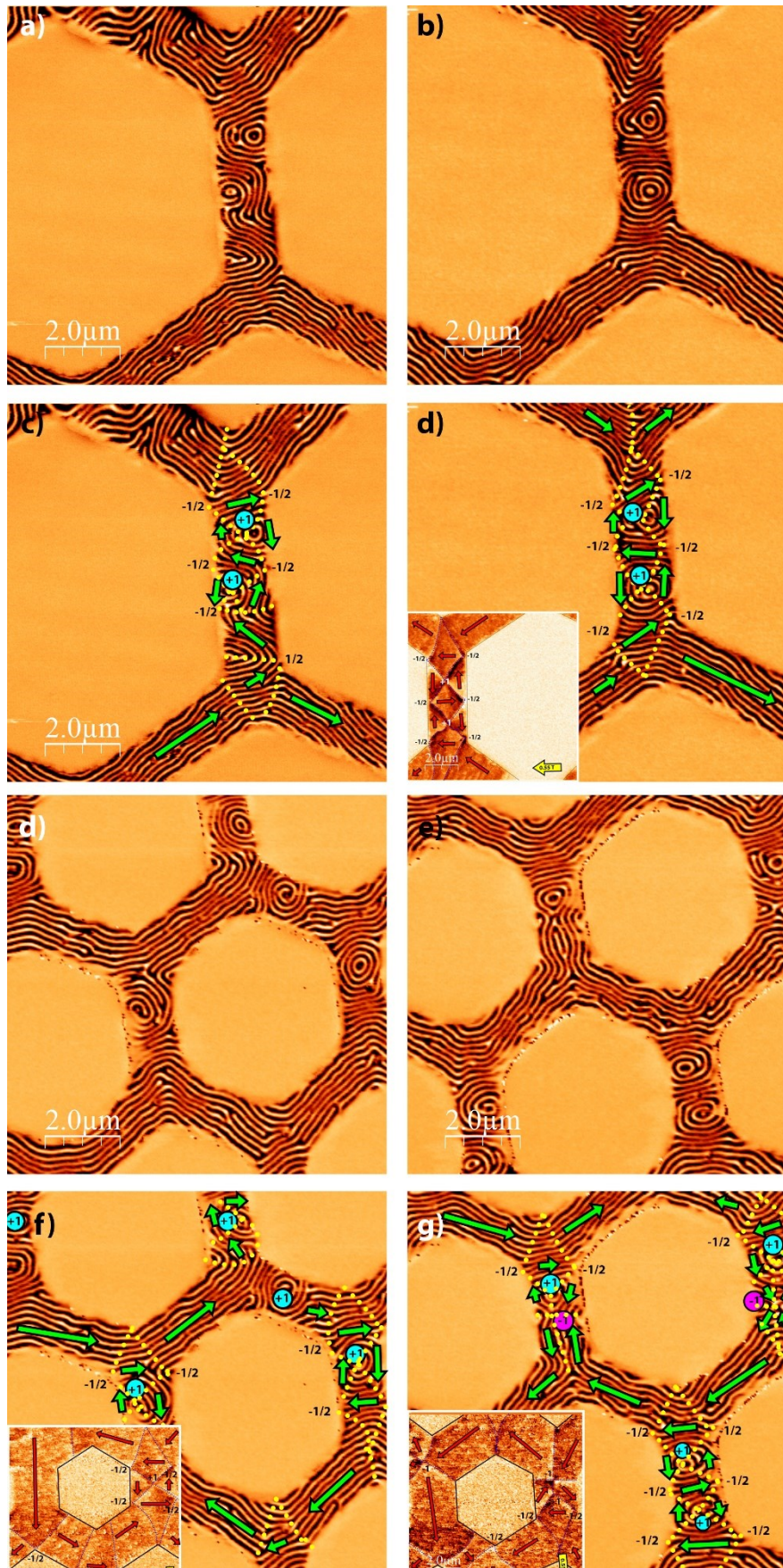


Fig A.23: Remanencias *as grown* de los casos $D_2\alpha_2$ (a-c) y $D_2\alpha_1$ (d-f). El comportamiento adoptado por las redes exhibe estructuras multidominio con presencia de defectos topológicos $n=+1$ y -1 que pueden ser asociadas con las estructuras observadas en el caso del cobalto (y que figuran como insert en cada caso).

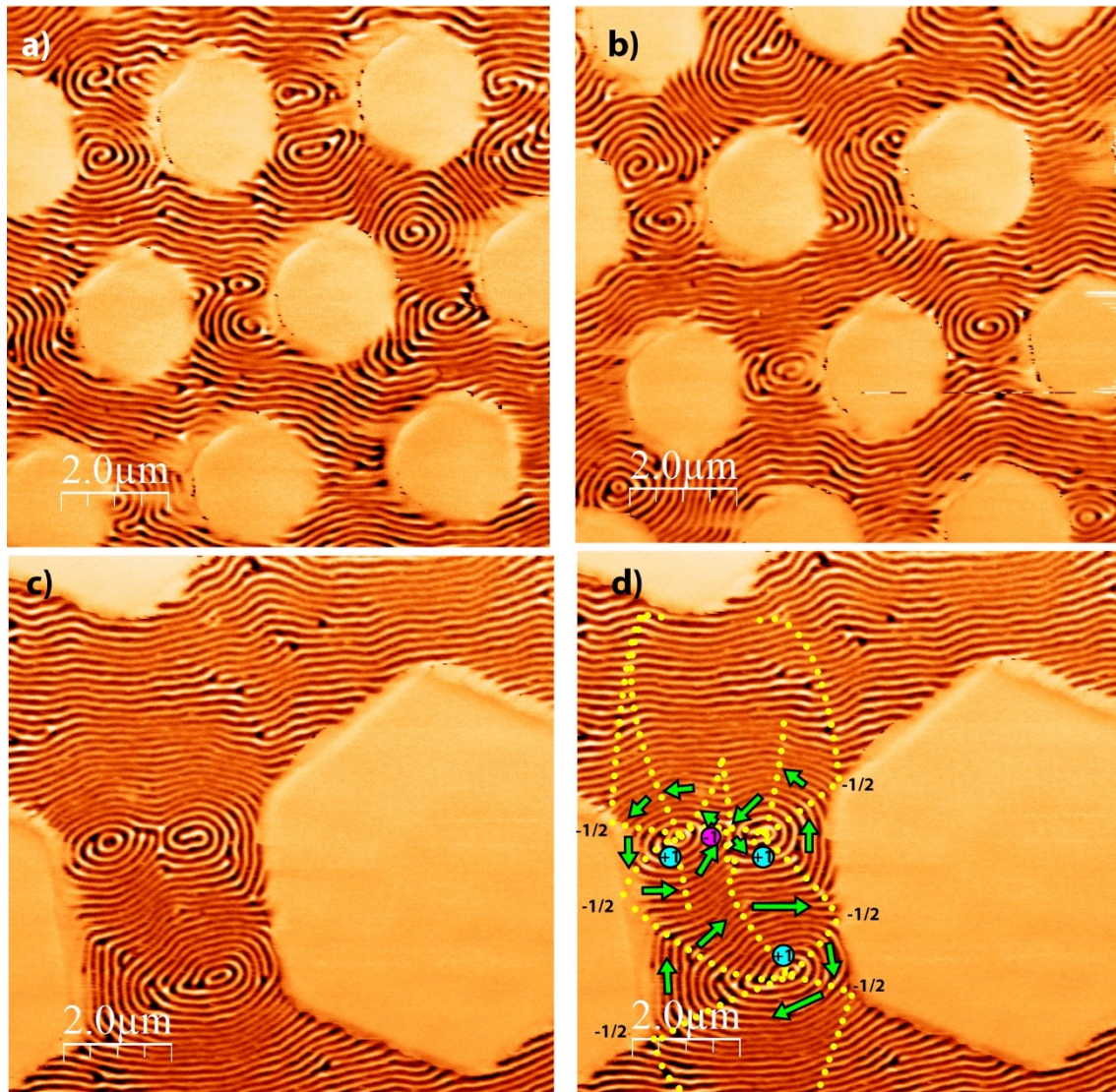


Fig A.24: Remanencias *as grown* de los casos $D_2\alpha_1$ (a-b) y $D_4^*\alpha_1$ (c,d). En los casos de menor relación de aspecto (a-b) se observan los defectos topológicos también fuera del centro de la barra, pudiendo darse en los casos de mayor anchura (c,d) estados más complejos con varias estructuras tipo vórtice en lo ancho de la barra, no observadas en el cobalto.

A valores de anchura creciente (Fig A.24-c,d), se observan estados más complejos donde existe la presencia de más de una estructura tipo vórtice para la misma anchura, siendo estados no observados en el cobalto.

Si analizamos las estructuras (Fig A.23-c,d) vemos que la quiralidad de los vórtices viene marcada, así mismo, por la disposición de la imanación en el eje fuera del plano, ya que, las parejas de vórtices (a,b), siempre viene acompañadas con una oposición en el sentido normal en el centro del vórtice.

A.2.3.4 Conclusiones en Estados Desordenados: Diagrama de Comportamientos

Es oportuno analizar las consecuencias (Fig A.25) que los resultados del estudio de los estados desordenados tienen sobre el diagrama de fases con los distintos comportamientos de las redes previamente deducido para el caso de estados de remanencia tras la saturación (Fig A.11).

Así, antes se había establecido una clara diferencia entre las fases de Spin Ice A y B, debido a la orientación ocasional de la imanación transversal a las barras producida por el efecto de borde. Ahora esta diferencia no se aprecia para la mayor parte de los casos desordenados, teniendo un comportamiento análogo al *spin ice* con toda la fenomenología asociada, incluso para los casos de anchuras superiores correspondientes al Spin Ice B (ej: fragmentación de regiones Ice II, orientaciones de imanación diferentes intra región).

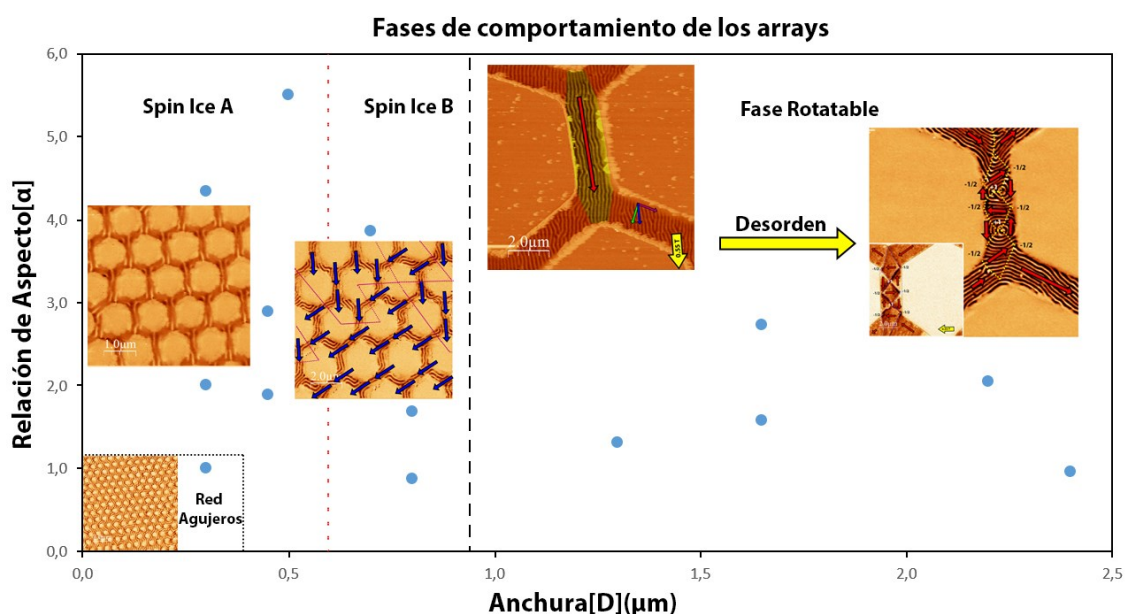


Fig A.25: Diagrama de comportamiento de los *arrays* para el caso del NdCo_5 tras la introducción del desorden. El efecto de borde no produce una división entre las dos regiones antes vistas de Spin Ice A y B. Por encima de estos valores de anchura, el efecto de borde no afecta a todo el ancho de la barra, siendo el efecto mayoritario en esa región en la de la anisotropía *rotatable*, dependiente del historial de imanación de la muestra.

En el caso de la fase denominada *Rotatable* observamos que el desorden provocado debido a la exposición de la muestra a un campo rotatorio de intensidad decreciente da lugar a la creación de frustración en la estructura magnética del sistema, observándose estructuras de tipo *chevron* típicas de los sistemas con bandas, formadas en los casos de mayor frustración por la formación de disclinaciones repetidas a lo largo de una línea.

En ocasiones estos patrones evolucionan en estructuras de defectos topológicos $n = \pm 1$ tipo vórtice o antivórtice aunque no se observa un comportamiento patrón regular mediante la aplicación del método. Sin embargo, en los casos de *as grown* si llega apreciar un comportamiento de estos defectos más cercano a los casos antes observados en el cobalto, dando lugar a estructuras tipo pared cross-tie identificables a lo largo de las redes, distribuyéndose en los mismos lugares que el caso del cobalto.

La aparición de estos fenómenos en el caso *as-grown* puede tener su origen en una mayor contribución de la imanación en el plano para los valores de espesor de menor valor de la aleación, en los estados iniciales del crecimiento, que facilitan la estabilización de este tipo de configuraciones en las bandas, cuando están comenzando a formarse al alcanzar el espesor crítico.

A.3. Referencias-Capítulo 6: Propiedades Magnéticas de Redes *Honeycomb* de NdCo₅

- [1] R. Cid, G. Rodriguez-Rodriguez, L.M Álvarez-Prado, J. Diaz, J.M Alameda, J. Magn Magn Mat 316 (2007) e446-449
- [2] A. Hierro-Rodriguez, R. Cid, M. Vélez, G. Rodriguez.Rodriguez, J.I. Martín, L.M Álvarez-Prado, J.M. Alameda, Phys Rev Lett 109 (2012) 117202.
- [3] A. Hierro-Rodríguez. “Efectos de confinamiento por nanoestructuración en láminas magnéticas con anisotropía perpendicular” Tesis Doctoral Universidad de Oviedo 2012.
- [4] D. Clarke, O.A. Tretiakov, O. Tchernyshyov, Phys Rev B 75 (2007) 174433.
- [5] S.H. Lee, F. Q. Zhu, C. L. Chien, N. Marković, Phys Rev B 77 (2008) 132408.
- [6] G. Rodriguez-Rodriguez, H. Rubio, M. Vélez, A. Pérez-Junquera, J.V. Anguita, J.I. Martín, J.M. Alameda, Phys REv B 78 (2008) 174417.
- [7] F. Valdés-Bango, M. Vélez, L. M. Alvarez-Prado, J. M. Alameda, J. I. Martín, AIP Advances 7 (2017) 056303.
- [8] R. F. Wang, J. Li, W. McConville, C. Nisoli, X. Ke, J. W. Freeland, V. Rose, M. Grimsditch, P. Lammert, V. H. Crespi, and P. Schiffer, Journal of Applied Physics, 101 (2007) 09J104.
- [9] J.H. Rodrigues, L.A.S. Mól, W.A. Moura-Melo, A.R. Pereira, Aplld, Phys Lett 103 (2013) 092403.
- [10] C. Nisoli, R. Moessner, P. Schiffer, Reviews of Modern Physics 85 (2013) 1473-1490.
- [11] A. Hubert, R.Schäfer, “Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures” Springer 1998
- [12] M. Seul y D. Aldeman Science 267 (1995) 476-483.
- [13] E. Mengotti, L.J Heyderman, A. Fraile Rodriguez, A.Bisig, L. Le Guyader, F. Nolting, H.B. Braun, Phys Rev B 78 (2008) 144402
- [14] A. Farhan, P.M Derlet, A. Kleibert, A. Balan, R.V. Chopdekar, M.Wyss, L. Anghinolfi, F. Nolting, L.J. Heyderman, Nature Physics 9 (2013) 375-382
- [15] G. Möller, R. Moessner, Phys. Rev. B 80, 140409, 2009.
- [16] M.Seul, R.Wolf Physical Review A 46 (1992) 13.
- [17] F. Montaigne, D. Lacour, I.A. Chioar, N, Rougemaille, D.Louis, S. Mc Murtry, H. Riahi, B. Santos Burgos, T.O. Montes, A. Locatelli, B. Canals, M. Hehn, Scientific Reports 4 (2014) 5702
- [18] K.L. Metlov, Applied Physics Letters 79 (2001) 2609.
- [19] M.J. Donahue Advances in Condensed Matter Physics 2012 (2012) 908692.

Conclusiones

Conclusiones

S.1 Litografía con Polímeros en Bloque: Nanoestructuración Magnética

S.1.1 Resultados Litográficos

A lo largo de la tesis se ha trabajado con los copolímeros en bloque como una técnica litográfica. La ventaja de su uso venía dada por su capacidad para la nanoestructuración rápida sobre grandes áreas de un sustrato. Esta se basaba en la repulsión química que sus dos especies presentan, y que se traducían en una distribución espacial definida en toda la lámina, estando limitada a ciertos patrones unidad.

En nuestro caso centramos nuestro estudio en una especie concreta de copolímero: el Poliestireno-Poli-4-vinilpiridina (PS-P4VP). Esta especie nos ha permitido realizar una litografía en dos aspectos distintos. Por un lado, mediante una nanoestructuración directa de la topografía, de acuerdo a las estructuras unidad alcanzadas. Por otro, la diferente reactividad química que poseen las dos especies constituyentes, permitía la manipulación de sus dimensiones y funcionalidad, gracias a la inclusión selectiva de partículas en una de las especies, a través de la denominada técnica de enlazado supramolecular.

El depósito, a través de *spin-coating*, de disoluciones del copolímero, en concentraciones menores al 1wt% dió lugar a redes de estructuras micelares con orden a primeros vecinos isótropo en el plano, con radios de 25nm e interdistancias de 60nm. La estructura marcada por la proporción en volumen de las dos especies favorecía una red de cilindros de P4VP en una matriz de PS. Así mismo, a través de un proceso de recocido mediante exposición a etanol o cloroformo, somos capaces de alcanzar estructuras de cilindros huecos normales a la superficie o cilindros paralelos a la misma.

Se han conseguido estructuras tipo micelas con radios y distancias intermicelas regulables en el rango de los 25-35nm y 60-120nm respectivamente, empleando la técnica de enlazado supramolecular, con una pequeña molécula ácida, el ácido acético. Estos valores son dependientes de manera inversa de la concentración de la disolución, y de forma directamente proporcional de la aceleración en el proceso de depósito y la concentración de la partícula huésped. Debido a la forma de obtención, esta regulación podía duplicarse en la estructura de agujeros o cilindros huecos, al ser una transformación directa de la estructura micelar.

Otros usos de la técnica han consistido en el enlazado de sales de Ni, Co y Fe dentro de las estructuras micelas, mediante una unión iónica de las mismas, de nuevo, gracias a la reactividad de la piridina. En el caso de la adición de éstas a posteriori de la formación de la estructura, se favorecía el proceso de unión a la estructura polimérica mediante la exposición a un entorno ácido junto a la sal metálica. Este entorno produce una protonación de las piridinas de la P4VP, facilitando un enlace iónico con las sales metálicas. En ausencia de un ambiente ácido, la adición ha sido llevada a cabo mediante la introducción en disolución. Ésta se realiza en dos fases: primero, disolviendo de forma independiente, el polímero y las sales metálicas (en este caso en un disolvente polar), y, posteriormente, estas se unen previamente al depósito, previo filtrado de la disolución de sales. Ambos procesos evitan la formación de agrupaciones de micelas poliméricas observadas. La estructura final lograda mediante esta vía es la de micelas con orden a primeros vecinos. Al exponerse a un plasma de O₂ éste retiraba la matriz polimérica, observándose, tras el proceso, agrupaciones de material metálico en los centros de las micelas originales.

Conclusiones

Al caracterizar magnéticamente las muestras, antes y después del plasma de O₂, se ha observado una débil señal magnética previamente a su exposición al plasma. Esto indica una oxidación parcial de las partículas, viéndose la señal reducida después del proceso.

Una última vía de litografiado, que hizo uso de la reactividad química de las muestras, ha consistido en nanoestructurar sustratos de silicio, a través del uso de los polímeros como medios de guiado para un ataque húmedo generado por exposición a ácido fluorhídrico. Esto genera en el silicio una estructura de agujeros, ordenados a primeros vecinos, con valores análogos a los registrados para la red de micelas. Adicionalmente, la profundidad del agujero lograda es regulable a través del tiempo de exposición al ácido, alcanzándose valores de 10 nm de salto de altura para 1h de exposición.

S.1.2 Modificación del Magnetismo de Láminas de NdCo₅

Las muestras de polímeros nanoestructuradas como redes de agujeros han sido empleadas como plantillas de crecimiento de láminas delgadas de la aleación amorfa de NdCo₅. Al comparar parejas de muestras crecidas sobre silicio y sobre la plantilla, para distintos espesores de lámina, se comprobó que esta red afectaba a la lámina de dos maneras: en primer lugar, mediante la nanoestructuración en la base inferior de la misma, debido a la corrugación de la red, y, en segundo lugar, mediante la inducción de tensiones en la misma, debida a variaciones mecánicas de carácter local, con una ordenación análoga a la del polímero base.

Estas variaciones poseen unas dimensiones inferiores a las del periodo de las bandas magnéticas (la mitad aproximadamente), dando idea de que la interacción con ellas no es de forma unitaria, si no que su modificación es de carácter colectivo y global, actuando como centros de anclaje de dominios magnéticos. En el caso de los ciclos de histéresis fuera del plano esto se refleja en un aumento de la irreversibilidad de la histéresis de los mismos.

En el caso de las mediciones en el plano, esto se observa mediante una disminución de la anisotropía fuera del plano efectiva, siendo el valor del campo de anisotropía asociado a la anisotropía *rotatable* un orden menor que en el caso de las láminas crecidas sobre silicio. Esto da lugar a remanencia mayores y coercitividades menores, así como a una dependencia de la imanación en el plano más cercano al que le correspondería si únicamente gobernase la anisotropía uniaxial inducida en el crecimiento de las láminas.

Cuando la base polimérica de red de agujeros posee un perfil topográfico más espaciado, con dimensiones comparables al del periodo de las bandas en diámetro de agujeros, la lámina conserva la topografía subyacente. En dichos casos, puesto que la anchura de la matriz en torno a los agujeros es menor al periodo de las bandas magnéticas, impide que estas se lleguen a nuclear. Esto provoca que la imanación se confine en el plano. Sin embargo, la estructura condiciona la disposición de la imanación, favoreciendo su orientación en líneas paralelas de imanación continua, que siguen la dirección de la estructura polimérica. En conjunto esto aumenta el campo coercitivo de las muestras, y da lugar a una remanencia reducida frente a una lámina de imanación en el plano, siendo necesarios campos elevados para forzar su orientación.

S.2 Litografía Electrónica: Redes de *Spin Ice* Artificial

S.2.1 Patronado de Redes *Honeycomb*.

La otra técnica litográfica usada en la tesis fue la litografía electrónica. En este caso se lograron litografiar patrones de redes hexagonales continuas, distribuidas a lo largo de superficies de hasta $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Las dimensiones de los patrones se variaron en dos vertientes: por un lado, la anchura de la barra unidad de la red, habiéndose litografiado anchuras entre los $0.5 \mu\text{m}$ y los $3 \mu\text{m}$. Por otro, la relación de aspecto de las mismas, litografiando para cada anchura redes con valores según las relaciones 1:1, 1:2 y 1:3. Para su realización se siguieron dos tipos de procedimiento. En el caso de las anchuras menores a los $0.5 \mu\text{m}$, la litografía es llevada a cabo mediante líneas, controlando la anchura de la línea a través de la dosis. Para el resto de anchuras, se realiza mediante la extensión matricial de un patrón básico unidad, expuesto como un objeto geométrico unido. En ambos casos se prestó especial atención al efecto de proximidad generado, siendo necesario para el control de las dimensiones.

Sobre los patrones se crecieron láminas delgadas de Cobalto y NdCo_5 amorfo a fin de realizar una comparativa entre los dos sistemas. Con el objetivo de evitar la anisotropía uniaxial del crecimiento provocada por la geometría del sistema de pulverización catódica, las muestras de la aleación se crecieron mientras se rotaba la muestra a lo largo del crecimiento. Se estudiaron ambos casos tanto en una situación desordenada (*as grown*) como saturada por un campo externo.

S.2.2 Propiedades Magnéticas de las Redes de Cobalto

En el caso del sistema de las redes de Cobalto, los resultados pueden agruparse de acuerdo a “fases” de comportamiento colectivo. Estas fases pueden definirse en función de los valores, por un lado, de la anchura de barra y, por otro, de la relación de aspecto.

Puesto que las paredes magnéticas no son puntuales, sino que poseen un ancho de pared distribuido en el espacio, el valor de la anchura de barra es determinante en relación a la posibilidad de formación de estructuras magnéticas multidominio. Debido al bajo espesor de la nanoestructura, la imanación está confinada en el plano las paredes magnéticas de relevancia son las de tipo Néel y la longitud de interacción predominante la dada por la magnetostática. En nuestro caso, la anchura de la pared magnética medida es de 270 nm aproximadamente. Una configuración multidominio como las generadas en este tipo de estructuras implica la coexistencia de, al menos, dos paredes, elevando la anchura de barra mínima necesaria para su coexistencia a un valor cercano a 400 nm , lo que proporciona una buena estimación de la anchura máxima en la que nos podemos encontrar esta fase.

La relación de aspecto, por otro lado, puede relacionarse directamente con la anisotropía de forma de las barras.

De acuerdo con ello se distinguen las siguientes fases

- A) La primera fase corresponde a aquellas redes asociadas a una anchura menor a la anchura umbral para la aparición de paredes magnéticas y una elevada anisotropía de forma. Es la denominada fase de *spin ice* donde podemos modelizar el comportamiento de las barras como monodominios. Su convergencia en los vértices genera una frustración magnética, viéndose minimizada la energía del sistema cuando se configura como una red de cargas magnéticas ± 1 y adhiriéndose a la regla de “dos dentro-uno fuera”.

Conclusiones

En el estado no saturado coexisten varias orientaciones, equivalentes energéticamente, de esta configuración de cargas unitarias, agrupadas en pequeñas regiones o dominios. Ello está causado por la nucleación independiente del estado de cargas en diferentes puntos de la red. Adicionalmente, la coexistencia de estas orientaciones permite minimizar, en un siguiente nivel de ordenación, la energía magnetostática del sistema, al permitir el cierre del flujo magnético en los hexágonos (estado difícil de alcanzar y no visualizado).

- B) Por encima de este valor de anchura umbral, se observa la disposición del sistema en cadenas de imanación continua en zig-zag, separadas normalmente por una barra intermedia y disponiéndose paralelas entre sí. Éstas “rodean” el hexágono interior, resolviendo la frustración magnética que aparecía en los vértices de la fase previa de una forma más favorable energéticamente al desplazarla a las barras intercadenas donde se produce ruptura de la imanación monodominio en estructuras multidominio. Éstas están constituidas por vórtices y antivórtices, cuya cantidad y combinatoria de menor energía resulta en función de su anchura y relación de aspecto. En todos los casos el resultado de las estructuras generadas es una pared magnética de 360° , que permite la continuidad de la imanación entre las cadenas.

Dependiendo del historial magnético de las muestras, estas cadenas se disponen de formas diferentes: en el caso desordenado, la formación de estas cadenas de imanación continua no tiene una preferencia de orientación, formándose cadenas que abarcan, en diferentes zonas, las distintas orientaciones de la red, aunque siempre de forma continua. En ocasiones, una de las cadenas puede girar hasta desembocar a otra cadena paralela cercana. Para las orientaciones saturadas, las cadenas de zig-zag se forman en torno a los ejes que son más cercanos a la dirección de aplicación del campo.

- C) Finalmente, para una relación de aspecto unitario o menor y, por tanto, baja anisotropía de forma y anchuras menores a la micra, el sistema se asemeja una red de agujeros en una lámina continua. En este caso la imanación vuelve a disponerse en cadenas que rodean los agujeros como en el caso de la fase previa. Sin embargo, debido a sus reducidas dimensiones, la barra unidad no es capaz de albergar un periodo de pared magnética *cross-tie* y, por tanto, la pared de 360° necesaria para la continuidad de la imanación en este caso consiste en la formación de un dominio transversal a la barra, generando la denominada estructura de “flor”.

S.2.3 Propiedades Magnéticas de las Redes de NdCo_5

Al igual que en el caso del Cobalto, los comportamientos de las redes de NdCo_5 se pueden agrupar en fases diferenciadas, dependientes de los parámetros del sistema. En el caso de la aleación amorfa aparecen dos fenómenos característicos del sistema: los efectos de borde y la anisotropía *rotatable*.

El primer fenómeno tiene su origen en la energía magnetostática, que en el caso de la aleación amorfa está marcada por la aparición de bandas magnéticas con orientaciones fuera del plano alternas. Éstas ven minimizada su energía cuando la orientación con respecto al borde de la barra es bien paralela a ésta, o bien transversal a ella. En el caso de la anisotropía *rotatable*, ésta favorece la orientación de las bandas magnéticas paralelas a la última dirección del campo aplicado.

De esta forma se distinguen tres tipos de fases

- A) Para los casos con valor de anchura de barra con $D < 800$ nm y relación de aspecto mayor a la unidad, la anisotropía de forma favorece la orientación de la imanación longitudinal a la barra. Esto desemboca en un comportamiento del sistema análogo al caso del *spin ice* observado para el caso del cobalto. La fenomenología puede modelizarse como una red de monodominios magnéticos que siguen unas reglas de orientación de acuerdo a los nodos de la red que los une, dando lugar a una frustración magnética en los mismos y generando por tanto una red de cargas magnéticas que ven minimizada su energía cuando las cargas de signo opuesto ocupan las posiciones a primeros vecinos.

Esta fenomenología incluye gran riqueza de comportamientos análogos a los del comportamiento *spin ice*, especialmente en el caso de los estados desordenados, ya que para los estados saturados existe un valor de anchura a partir del cual la anisotropía *rotatable*, junto con el efecto de borde poseen un mayor peso energético y en ocasiones fuerza la orientación de las bandas perpendicular a la barra. Muy rara vez este fenómeno aparece en los casos desordenados, principalmente debido a defectos puntuales de la red, distorsionando puntualmente el comportamiento de *spin ice* al reducir la frustración acumulada en los nodos, así como permitir dos sentidos opuestas en una barra debido a la formación de defectos de borde $-\frac{1}{2}$, en mitad de la barra (o pared transversal).

- B) Para anchuras con $D > 800$ nm, el efecto de borde no tiene un alcance sobre toda la anchura de la barra, y se entra en otra fase donde coexisten, por tanto, tres energías de relevancia, el efecto de borde, la anisotropía *rotatable* y la anisotropía de forma. En los estados saturados la acción combinada de las dos primeras no favorece la aparición, y en última instancia, provoca la desaparición de las estructuras multidominio observadas en el cobalto, puesto que ahora la orientación de la imanación transversal a la barra no resulta energéticamente desfavorable. Así, aparecen regiones de dominio del efecto de borde entorno al mismo, y dominando la anisotropía *rotatable* en el centro de la nanoestructura.

Al estudiar el desorden generado al exponer la muestra a campos rotatorios de intensidad decreciente se observan estructuras de tipo *chevron* típicas de los sistemas con bandas, formadas en los casos de mayor frustración por la formación de disclinaciones repetidas a lo largo de una línea. En ocasiones, estos patrones evolucionan en estructuras de defectos topológicos ± 1 tipo vórtice o antivórtice aunque no se observa un comportamiento patrón regular mediante la aplicación del método de campo rotatorio. Sin embargo, en los casos de *as grown* se aprecia un comportamiento de estos defectos más cercano a los casos antes observados en el cobalto. Es posible incluso la identificación de estructuras tipo pared magnética *cross-tie* a lo largo de las redes, distribuyéndose en los mismos lugares que el caso del cobalto.

La aparición de estos fenómenos en el caso *as-grown* pueden tener su origen en una mayor contribución de la imanación en el plano para los valores de espesor de menor valor de la aleación, en los estados iniciales del crecimiento, que facilitan la estabilización de este tipo de configuraciones en las bandas, cuando al alcanzarse el espesor crítico, estas comienzan a formarse.

Conclusiones

- C) Una última fase es la correspondiente a los casos de menor valor de anchura de la barra y relación de aspecto cercana o menor a la unitaria. En esta fase el sistema se asemeja al caso de la red de agujeros observada para el caso del cobalto. No obstante, no se observan la formación de estados flor, sino que la imanación se distribuye en cadenas con imanación paralela a las regiones interagujeros (que corresponderían a las zonas de imanación en zig-zag del Co) y regiones con la imanación perpendicular a los agujeros.

Globalmente se forman “superdominios”: regiones con la misma imanación promedio del conjunto. Estas tienden a orientarse en las direcciones de imanación fácil en el plano, dadas por la anisotropía de forma del sistema.

Agradecimientos:

Debido a que durante el transcurso de la tesis he disfrutado de una beca JAE quiero agradecer al CSIC su apoyo financiero y el haberme escogido para disfrutar de ella. Particularmente quiero agradecer a todo el personal del CINN y en especial a la persona de Ramón Torrecillas.

También al personal y dirección del Departamento de Física de la Universidad de Oviedo, por facilitarme siempre los trámites y hacer del papeleo algo más llevado a lo largo del transcurso de la tesis

De forma general, porque luego se me olvidarán seguro, quiero felicitar a toda aquella persona que durante el transcurso de mi Tesis ha contribuido a hacerme una mejor persona o profesional, o ayudarme al desarrollo de la misma en cualquier sentido, no podría pedir más a otro ser humano.

Especialmente quiero agradecer a las siguientes personas

En primer lugar, a Alberto Álvarez. Por su gran labor durante el desarrollo del estudio de los copolímeros, el cual no hubiera podido salir adelante sin su contribución. Todas las disoluciones desde la introducción de la partícula del ácido acético (incluidas las sales metálicas) fueron llevadas a cabo por él, así como los procesos de recocido o reducción de las mismas. Estudios de carácter químico adicionales a los presentados en esta tesis, fueron llevados a cabo sobre estas disoluciones o las muestras depositadas, los cuales fueron incluidos en su Trabajo Fin de Grado o en un artículo (pendiente de publicación). Actualmente desarrolla su labor en Burdeos, y espero que le vaya muy bien en todo.

También le agradezco su ánimo diario en el laboratorio, su sentido del humor a la hora de tomarse las cosas, su compañerismo y su disposición a intentar las cosas. Todo ello hacía más agradable el tiempo en los SCT.

A Francisco Javier García Alonso, por sus consejos en todo el ámbito de los copolímeros. Por sus charlas históricas y no históricas en la cafetería. Por el uso del laboratorio y por salvarme el ojo de la furia de la Piraña.

A mi director de Tesis, Jose Ignacio Martín Carbajo que me parece tan gran profesional como persona y en eso lo es mucho. Gracias por su ánimo, paciencia en todos los ámbitos. Por aportarme conocimientos cuando llegué al laboratorio, especialmente el microscopio electrónico. Su carácter cercano, que transmite ilusión y su generosidad, más allá de lo esperable.

A María Vélez, que me parece igualmente una enorme persona y profesional. Especialmente por su generosidad y capacidad de enseñanza, que hizo de los conceptos del AFM y del MFM algo entendible. Por su forma de ilusionar y asombrar cuando modeliza desde datos que no parecen tan claros. Por su ánimo a trabajar y echarme una mano siempre y su gran empatía

A Carlos Quiros, que siempre tiene buenas palabras para todos. Por su empatía y ánimo que transmite ganas de trabajar. Por ayudarme en los temas de la espectroscopia de absorción, y su general infusión por el mimo del detalle.

A Cristina de la que no puedo decir más que es un sol en todos los aspectos. No podría pedir más de una amistad: gracias por todos los momentos compartidos, por las charlas, por las tonterías compartidas, por escuchar y aconsejaren el trabajo y fuera de él, y por encima de todo

por aceptar todo lo que yo pudiera haber sido. Sin duda uno de LOS apoyos de la Tesis. Espero que todo en su vida sea tan luminoso como lo es ella.

A Gabriel Rodríguez-Rodríguez que se portó muy bien conmigo cuando llegué al grupo. Especialmente gracias por echarme una mano a la hora de manejarme en el laboratorio, y con el OOMMF y sus simulaciones

A Aurelio Hierro por su ilusión cuando llega en el laboratorio y su enorme disposición a echarme un cable y enseñarte cosas, haciéndolo además en una forma cercana y amena.

A Rosalia Cid por las charlas y el tiempo compartido el despacho. Por sus recomendaciones literarias y consejos.

A Luis Manuel Álvarez, tanto por su ánimo en el despacho como por su humor y chistes, que lo hacían todo sentir cotidiano y familiar. Por su ayuda con los datos de las simulaciones.

A Jose María Alameda, por acogerme en el equipo, por enseñarme el manejo del AGM y por su ánimo en general.

Al personal de gerencia de los SCT que siempre han sido muy majos, y de trato cercano todos los días, haciéndolo sentir algo más un hogar.

A Fernando, por sus medidas del TEM y sus lecciones sobre la bolsa.

Al equipo Técnico de los SCT, con especial efusividad con Asier, que siempre se muestras dispuesto a echar una mano y ayudarte con todo, todo el tiempo con un buen talante y muy cercano a la hora de explicarte todo lo relacionado con los equipos.

A Maria Salinas de Zeiss, por guiarme cuando se estropeó el equipo del SEM: su diligencia con los correos, y lo maja que fue cuando se vino a arreglar lo que yo ya no podía tocar.

A Estrella del CINN, por su diligencia siempre a la hora de hacer las cosas y su paciencia con mis despistes en el papeleo.

A Yuri Pogorelov y Gleb Kakazei por acogerme en su equipo de trabajo en Oporto, y sus enseñanzas.

A Alberto, por hacer de Oporto mi hogar y hacerme sentir como uno más del grupo, y salir conmigo como una amistad de largo tiempo y animarme con las medidas

A Mari Paz por su gran corazón y sus charlas honestas. Por significar un rostro conocido en un lugar ajeno.

A Jose Miguel, por la calma y candidez que transmitía siempre que hablaba contigo y los ánimos a integrarme en las cosas. Espero que esté donde se merece con creces.

A Jose Luis Vicent, Javier del Valle y Luis Ruiz-Valdepeñas, por medir las láminas de NdCo5 en su equipo de Efecto Hall Extraordinario, en la Universidad Complutense de Madrid

Al Manuel Valvidares: por ser extremadamente muy majo ya cogedor en mis momentos de medición en el ALBA, con una gran capacidad de enseñar e ilusionarte al mismo tiempo, y siempre desde una gran humildad y paciencia.

A Pierre Luigi por echarme una mano con el tratamiento de los datos de ALBA mediante Igor

A todo el equipo de la sala Blanca del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona por hacer de mi mes en el mismo un tiempo mucho más ameno.

A Celia Castán por hacerme participe de su trabajo.

A nivel personal quiero agradecerles de todo corazón a mis padres que son unos soles cada uno de ellos, y siempre me han animado, aguantado, aconsejado pacientemente y siendo las mejores personas que podría esperar de ellos.

A Lucas Fernandez Seviane y Luisma, por ser mis amigos con todo lo que ello suponen, por mostrar una lealtad en lo bueno y sobretodo en lo malo. Por las cenas mensuales, y las charlas innumerables y por su sentido del humor.

A Sara Gomez Cabellos por hacerme sentir acompañado y mostrar un cariño enorme siempre hacia mí, aguantándome lo indecible y aun así estando ahí siempre. Gracias por las risas, los consejos y, en definitiva, tu tiempo. Espero igualmente que la vida le devuelva la sonrisa que se merece.

A todas mis amistades fraguadas durante mi tiempo en la facultad (Bea, Raquel, Rebeca, Lucía, Natalia, Anama e Irene) por tener todas ellas unos enormes corazones, animarme y hacerme reír siempre.

A Laurie por descubrirme muchas cosas, por su sincero amor y cariño, por todo el tiempo juntos y por hacerme ilusionarme

A Lyra por todo

A Julie por ser la persona con el mayor corazón que he conocido. Por su capacidad de aceptar todo lo que yo pueda representar, especialmente por aceptar lo malo. Por su devoción y lealtad, su paciencia y cariño, su ilusión. Por su honesta forma de querer el bien para otro ser humano. Todo lo que yo pueda agradecerle será poco e insuficiente.