



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

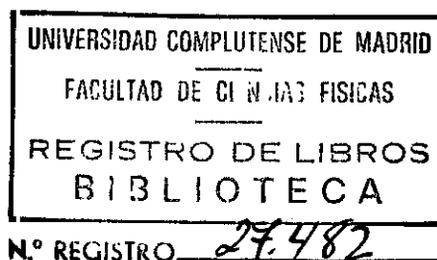


5314275974

1-199-1/1

Instituto de Magnetismo Aplicado (UCM-RENFE)
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

Nanohilos y Microtubos Magnéticos Fabricados por Electrodeposición y Caracterizados Mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas



Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas por:

José Miguel García Martín

Director: Manuel Vázquez Villalabeitia

Tutor: Guillermo Rivero Rodríguez

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales

Madrid, Septiembre 1999

Agradecimientos.

Cuando vamos al cine, todos los espectadores vemos la película hasta el final pero sólo una minoría lee los nombres de quienes han participado en ella. En las memorias de tesis, ocurre lo contrario: todos leemos los créditos, pero son pocos los que finalizan la lectura del manuscrito. Confío en que el lector encuentre interesante este trabajo y quiebre la norma, pero por si acaso, deseo mencionar de entrada a todas las personas que, de una forma u otra, han contribuido en la realización de este trabajo.

A mi director, el profesor Manuel Vázquez, quiero agradecerle el interés demostrado hacia mi trabajo, sus sabios consejos, y su incesante motivación. Más allá de lo científico, pero no por ello menos importante, también deseo reconocerle su participación en los partidillos de fútbol de los viernes.

Siempre estaré en deuda con el profesor Antonio Hernando, responsable de que haya desarrollado esta tesis en el Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA). De él he aprendido el entusiasmo con el que deben afrontarse los retos, tanto científicos como tecnológicos, que se le presentan al investigador en física de materiales.

Asimismo, también ha sido muy importante en mi formación el profesor Guillermo Rivero, pues guió mis primeros pasos en el campo de la electrodeposición y puso a punto parte del montaje utilizado para crecer las muestras.

Gracias a Volkswagen-Audi y al CSIC he disfrutado de beca durante estos años de formación como investigador. Le agradezco en especial al profesor Federico Soria, director del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), las facilidades prestadas a la hora de desplazarme a centros de investigación en el extranjero.

Una tesis no es fruto del trabajo en solitario de una persona, sino que refleja la labor realizada por un grupo investigador. En el caso que nos ocupa, hay dos personas sin cuya colaboración habría sido imposible desarrollar el trabajo aquí presentado. La doctora Agustina Asenjo ha compartido esfuerzos y dedicación en la puesta a punto del equipo de microscopía de fuerzas magnéticas (MFM) y en la observación de dominios por esta técnica. Como además no sólo ha aportado su ayuda sino que me ha regalado su amistad, le estoy doblemente agradecido.

Afortunadamente, puedo decir lo mismo del profesor Joao Paulo Sinnecker, que primero en su estancia en el IMA y luego al otro lado del océano nos ha ayudado en las medidas de la magnetoimpedancia. Ha sido tal su contribución que podemos perdonarle que fuera el único brasileño incapaz de meter un gol a puerta vacía...

En el ICMM, ha sido esencial la cooperación con el profesor Eduardo Ruiz-Hitzky y con la doctora Pilar Aranda, quienes nos proporcionaron las membranas empleadas para crecer los nanohilos y los tratamientos adecuados para disolverlas. Especialmente, quiero agradecerle a Pilar su ayuda en la caracterización por microscopía electrónica (SEM) y en la búsqueda de bibliografía.

Es de destacar la labor realizada en la Universidad Autónoma de Madrid por el grupo que dirige el profesor Arturo Baró: la construcción del equipo de MFM utilizado. Además, deseo agradecer a los doctores Julio Gómez, Jaime Colchero y Jose María Gómez-Rodríguez su disposición para introducir en el sistema las mejoras que, a lo largo de los experimentos, se nos iban ocurriendo.

De mi estancia en la Universidad de Paris-Sur (Orsay) guardo un muy grato recuerdo: el profesor Jacques Miltat y el doctor Laurent Belliard me enseñaron los fundamentos de la MFM y me permitieron realizar experiencias muy instructivas.

También contribuyeron en el trabajo reflejado en esta memoria las siguientes personas. El profesor Fernando Briones (Centro Nacional de Microelectrónica) nos proporcionó las muestras de FePd empleadas para ilustrar la interpretación de imágenes en MFM. Los doctores Celso Prados y José Luis Costa-Kramer, y el futuro doctor David García, nos prepararon por pulverización catódica los electrodos empleados en las membranas para crecer los nanohilos. Fernando Pinto, del Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, nos ayudó en la caracterización de estas muestras por SEM. El doctor Julián Velázquez desarrolló el modelo que da cuenta del efecto de la interacción entre hilos. La doctora Asunción García-Escorial (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas) midió la composición de los tubos de CoP, mientras que el profesor A. Antonov y A. Yakunin (Centro para Estudios Aplicados en Electrodinámica, Moscú) realizaron las medidas de magnetoimpedancia a muy alta frecuencia. El doctor Jose María Alonso y el futuro doctor Juan Arcas se ocuparon de la puesta a punto del difractómetro de rayos X y del magnetómetro de muestra vibrante, respectivamente. Y la futura doctora Marta Multigner nos proporcionó interesantes consejos y bibliografía sobre electrodeposición.

Asimismo, y aunque no se incluya en esta memoria, quiero recordar la ayuda prestada por los profesores Alain Reza Yavari y Robert Durand en mi estancia en Grenoble a la hora de hidrogenar por métodos electroquímicos muestras de FeRh.

En el día a día, el excelente grupo que forman todas las personas que trabajan en el IMA (desde los investigadores y estudiantes hasta la administración, las chicas de secretaría y la entrañable Pilar) ha facilitado que afrontara mi tarea con optimismo. En especial, quiero dar las gracias a Alvaro por sus conversaciones futboleras, y a David y Mariajo, Pedro, Enrique y Lourdes, Elena P., Juanjo M., Celso y Julia, Agus y Jose, Juanma, Leonor y Elena N., porque del compañerismo hayamos pasado a la amistad y el tapeo. También deseo recordar a quienes han compartido el partidillo de los viernes o alguna que otra juerga: Juanlu, los brasis, Dani, Marcos, el ingeniero Moya, Arcadi, Lucia, Paloma, Victor P., Hector...

A mis amigos Giorgio, Alejandro, Felipe, Luis y Laura, Rubén y Gabriela, Oscar, Javi y Mari, Ana y Gonzalo, Santi y Fernando, Nuria e Ignacio, Aida y Mingo, les agradezco no sólo los buenos ratos que hemos pasado juntos, sino el haber estado ahí en los malos tiempos.

A mi familia le agradezco todo el cariño demostrado, en especial a mi abuela Lourdes, a mis tíos Poldo y Charo, y a mis primos Inma y Antonio, Katia, Mauricio, Nieves y Michael. Me acuerdo mucho de mi abuela Merce, que aún me sigue faltando...

Podría rellenar líneas y líneas contándole al lector todo lo que les debo a mis padres (Ana María y José Luis) y a mis hermanas (Guadalupe y Almudena), pero lo resumiré diciendo que soy afortunadísimo porque sean como son. A mi cuñado Paco le perdono que haya raptado a Lupita por tantas tardes juntos en el Bernabeu y la noche inolvidable del Amsterdam Arena...

Y a Pili le agradezco que soporte mis manías y que siempre esté a mi lado.

Finalmente, y por si quienes me conocen piensan que el esfuerzo de escribir esta memoria me ha trastornado, quiero demostrarles que sigo siendo el mismo... ¡Hala Madrid!

José Miguel García Martín

Septiembre 1999

Índice.

Dedicatoria.	i
Agradecimientos.	ii
Índice.	v
Capítulo 1: Objetivos y Planteamiento del Trabajo.	1
1.1 Hacia un nuevo soporte para el almacenamiento magnético de la información: los nanohilos.	2
1.2 Nuevos materiales para dispositivos basados en la Magnetoimpedancia: los microtubos.	3
1.3 Descripción de la memoria.	5
1.4 Acerca de las unidades empleadas.	6
Capítulo 2: Técnicas Experimentales.	7
2.1 Técnicas convencionales.	7
2.1.1 <i>Técnicas de caracterización estructural.</i>	7
2.1.1.1 Difracción de rayos X.	7
2.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido.	9
2.1.1.3 Análisis composicional.	10
2.1.2 <i>Técnicas de caracterización magnética.</i>	11
2.1.2.1 Magnetómetro de inducción.	11
2.1.2.2 Magnetómetro de muestra vibrante.	13
2.2 Fundamentos de las técnicas con aportación original: electrodeposición y magnetoimpedancia.	16
2.2.1 <i>Técnica de fabricación de las muestras: la electrodeposición.</i>	16
2.2.1.1 Conceptos básicos.	16
2.2.1.2 La reacción de reducción-oxidación.	17
2.2.1.3 Las leyes de Faraday.	18

2.2.1.4 Predicción de reacciones redox: el potencial de reducción.	19
2.2.1.5 Mecanismos de deposición: la interfase disolución-cátodo.	21
2.2.1.6 Formas de realizar una electrodeposición.	22
2.2.1.7 Parámetros que intervienen en una electrodeposición.	23
2.2.2 <i>Técnica de caracterización magnética avanzada: la magnetoimpedancia.</i>	25
2.2.2.1 Conceptos fundamentales.	25
2.2.2.2 Evolución histórica del efecto de magnetoimpedancia gigante. El problema de los microtubos.	27
2.2.2.3 Equipo de medida de magnetoimpedancia.	28
2.3 Técnica de observación de dominios: la microscopía de fuerzas magnéticas.	30
2.3.1 <i>Fundamentos de la microscopía de fuerzas magnéticas.</i>	30
2.3.2 <i>Elección del modo de trabajo: un cálculo orientativo.</i>	35
2.3.3 <i>El modo dinámico.</i>	36
2.3.3.1 El cambio en la amplitud.	38
2.3.3.2 El desfase.	39
2.3.4 <i>Resolución lateral en MFM.</i>	40
2.3.5 <i>Interpretación de las imágenes de MFM.</i>	42
2.3.6 <i>Resultados ilustrativos.</i>	43
2.3.6.1 Descripción del equipo de MFM utilizado.	43
2.3.6.2 Imágenes de MFM de muestras con anisotropía perpendicular.	45
2.3.6.3 Imágenes de MFM de muestras con anisotropía en el plano.	48
2.3.7 <i>Conclusiones.</i>	53

Capítulo 3: Nanohilos de Cobalto.	54
3.1 Proceso de fabricación.	54
3.2 Nanohilos crecidos en membranas de alúmina.	56
3.2.1 <i>Crecimiento y caracterización estructural.</i>	56
3.2.2 <i>Comportamiento magnético.</i>	62
3.2.3 <i>Un modelo para explicar la reducción del campo coercitivo.</i>	69
3.3 Nanohilos crecidos en membranas de policarbonato.	71
3.3.1 <i>Crecimiento y caracterización estructural.</i>	71
3.3.2 <i>Comportamiento Magnético.</i>	76
3.4 Discusión.	81
3.4.1 <i>Diferencias en el campo coercitivo.</i>	81
3.4.2 <i>Acerca de la inversión de la imanación: ¿existe curling?</i>	82
3.4.3 <i>Sobre la estructura de dominios.</i>	85
3.5 Conclusiones.	86
Capítulo 4: Microtubos de Cobalto-Fósforo.	87
4.1 Proceso de fabricación.	87
4.2 Caracterización estructural.	91
4.3 Caracterización Magnética.	92
4.3.1 <i>Evolución de la imanación con la temperatura.</i>	92
4.3.2 <i>Ciclos de histéresis.</i>	94
4.4 Magnetoimpedancia gigante.	97
4.4.1 <i>Evolución de la magnetoimpedancia con el espesor de capa magnética y con la frecuencia.</i>	97
4.4.2 <i>Comportamiento a campo bajo.</i>	100
4.4.3 <i>Comparación con muestras convencionales.</i>	107
4.5 Conclusiones.	108

Capítulo 5: Caracterización Mediante MFM de los Nanohilos y los Microtubos.	109
5.1 Estudio de los nanohilos de cobalto.	109
5.1.1 <i>Imágenes de topografía.</i>	110
5.1.2 <i>Imágenes de MFM de un nanohilo.</i>	112
5.2 Estructura de dominios de los microtubos de cobalto-fósforo.	117
5.2.1 <i>Condiciones de medida.</i>	117
5.2.2 <i>Microtubos de espesor $\leq 7 \mu\text{m}$.</i>	119
5.2.3 <i>Microtubos de espesor $\geq 7 \mu\text{m}$.</i>	124
5.2.4 <i>Sobre el tamaño de los dominios de cierre.</i>	130
5.3 Conclusiones.	132
Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas.	134
6.1 Conclusiones finales.	134
6.2 Perspectivas.	136
Bibliografía.	138
Apéndice: Sistemas de Unidades en Magnetismo.	146

Capítulo 1: Objetivos y Planteamiento del Trabajo.

Puesto que la ciencia es extraña, un animal extraño, que busca su madriguera en los sitios más absurdos, y trabaja siguiendo meticulosos planes que desde fuera sólo pueden ser considerados inescrutables e incluso, en ocasiones, cómicos, pues no parecen más que un vacuo vagabundeo y, en cambio, son geométricas sendas de caza, trampas repartidas con sapiencial arte, estratégicas batallas frente a las cuales uno queda estupefacto...

Alessandro Baricco, Océano mar, Libro primero.

Esta memoria refleja la labor realizada durante más de cuatro años en el Instituto de Magnetismo Aplicado. De acuerdo con el espíritu que caracteriza a dicho Centro, en el que la investigación básica y el desarrollo tecnológico están hermanados, el hilo conductor del trabajo ha sido la fabricación de nuevos materiales magnéticos por técnicas electroquímicas con vistas a una futura aplicación. En este sentido, el crecimiento por primera vez en España de nanohilos electrodepositados cabe entenderlo como un primer paso hacia la obtención de nanoestructuras que, a medio plazo, puedan constituir nuevos soportes de almacenamiento magnético de la información. Asimismo, la electrodeposición de microtubos de CoP ha tenido por objeto desarrollar un material con características novedosas que lo hicieran apropiado para el desarrollo de aplicaciones que estén basadas en el efecto de magnetoimpedancia, como sensores de campo, sensores de corriente, etc.

También notará el lector que la microscopía de fuerzas magnéticas (en forma abreviada, MFM) ocupa un lugar preeminente en esta memoria. Desde el verano de 1997, el Instituto cuenta con un equipo de MFM, y han sido muchas las horas dedicadas a la puesta a punto de la instalación y al estudio de la estructura de dominios magnéticos en diversas muestras, tanto propias como ajenas. Mostraremos que esta técnica es la más adecuada para conocer la configuración magnética de materiales con dimensiones micrométricas o inferiores, y dedicaremos un capítulo a la caracterización mediante la misma de los nanohilos de Co y de los microtubos de CoP.

1.1 Hacia un nuevo soporte para el almacenamiento magnético de la información: los nanohilos.

Desde que se empleara por vez primera en 1993 [WH 93], la electrodeposición de metales de transición en los poros de una membrana se ha convertido en la técnica más barata para producir nanoestructuras magnéticas. Las características y las propiedades del conjunto de nanohilos así fabricados vienen impuestas no sólo por el material electrodepositado, sino también por el tipo de membrana empleada, su espesor, el diámetro de los poros, y la separación media entre ellos.

Desde el punto de vista teórico, los nanohilos son interesantes al constituir una aproximación experimental a los sistemas con una sola dimensión. Además, a nivel tecnológico se espera que, en un futuro no muy lejano, estas muestras puedan emplearse como medio para la grabación magnética perpendicular [LE 95], [OB 97]. Para ello, el primer paso a conseguir sería que los nanohilos fuesen monodominio, es decir, que posean un solo dominio con imanación a lo largo del eje del hilo. De esta forma, cada nanohilo constituiría un bit en el que la información se almacenaría como “cero” o “uno” dependiendo del sentido de la imanación. Además, eligiendo la separación y el tamaño de poro adecuados, se podría optimizar la densidad de bits y superar la densidad máxima alcanzable hoy en día con los soportes de grabación longitudinal.

Sin embargo, para que se produzca el desarrollo tecnológico en este campo, la investigación debe aún resolver diversos problemas, entre los que cabe señalar los siguientes:

- ¿Cómo influye la membrana en el crecimiento de los hilos?
- ¿Para qué diámetro y longitud comienzan los nanohilos a ser monodominio?
- ¿Cómo afecta la interacción magnética entre los distintos hilos?

La dificultad intrínseca que presentan las muestras es debida a sus reducidas dimensiones, y hace imposible obtener la caracterización magnética de un solo hilo por técnicas convencionales. Por ello, son dos los caminos que deben seguirse para investigar las propiedades de los nanohilos:

1. Obtener, mediante las técnicas clásicas, las propiedades magnéticas de distintos conjuntos de nanohilos, es decir, de muestras que se diferencien o bien en el tipo

de membrana empleada, o bien en el material electrodepositado en el interior de los poros. Comparando las medidas y empleando diversos modelos o aproximaciones, puede conocerse la influencia del parámetro modificado [LE 95], [ME 96], [FE 97].

2. Utilizar técnicas avanzadas (medidas de magnetorresistencia con electrodos nanolitografiados [PI 97], [WG 99]; nuevas microscopías [OB 96], [BE 98]) para medir determinadas características de un solo nanohilo. La repetición del experimento en diversos hilos permitiría obtener una estadística fiable de la propiedad investigada.

En nuestro trabajo, hemos procurado seguir ambas líneas de actuación. Para ello, fabricamos conjuntos de nanohilos de Co empleando dos tipos de membranas: de alúmina y de policarbonato. Las primeras presentan un alto grado de porosidad (80%) y tienen una densidad y una distribución de diámetro de poro suficientemente homogéneas, mientras que las membranas de policarbonato son menos porosas (20%) y más inhomogéneas. Hemos estudiado el crecimiento de los hilos en función de la membrana utilizada. Asimismo, hemos medido los ciclos de histéresis de cada conjunto de nanohilos y su dependencia angular con el campo magnético aplicado. Finalmente, hemos disuelto las membranas para estudiar, mediante microscopía de fuerzas magnéticas, la estructura de dominios de un solo nanohilo. Como veremos, los resultados obtenidos aportan luz sobre las preguntas arriba formuladas, pero no son por completo concluyentes.

1.2 Nuevos materiales para dispositivos basados en la magnetoimpedancia: los microtubos.

En la década de los noventa, el descubrimiento del efecto de magnetoimpedancia gigante [BB 94], [PA 94A], [RH 94] (muy resumidamente: el cambio en la impedancia de una muestra debido a la aplicación de un campo magnético continuo) ha abierto un nuevo campo para la fabricación de nuevos dispositivos magnéticos: sensores de campo, sensores de corriente, cabezas lectoras para soportes de grabación magnética de la información... En todos estos dispositivos, el elemento sensor es un material magnético cuya impedancia cambia en función de un campo magnético externo. Por tanto, a la hora de diseñar una aplicación basada

en este efecto no sólo es necesario conocer las curvas de impedancia frente a campo aplicado del elemento sensor, sino que deben relacionarse las características de estas curvas con los parámetros que se deducen del ciclo de histéresis del material (campo coercitivo, campo de anisotropía, etc.).

Como se verá en el segundo capítulo, la mayoría de los trabajos acerca del fenómeno de la magnetoimpedancia versan sobre muestras amorfas en forma de hilo o de cinta. Nosotros hemos fabricado por electrodeposición otro tipo de muestras, denominadas hilos heterogéneos o microtubos magnéticos, que constan de un núcleo central metálico no magnético (el sustrato) y de un recubrimiento magnético de espesor micrométrico (el depósito). Este tipo de materiales comenzaron a estudiarse en 1996 y ofrecen un amplio campo de trabajo tanto a nivel teórico (se discute cuál es el mecanismo responsable de que presenten efecto de magnetoimpedancia) como a nivel práctico [BB 96], [US 97]. Hasta el momento se han fabricado con recubrimientos que tienen anisotropía magnética en el plano, lo que sumado a la geometría cilíndrica del sustrato hace que las muestras exhiban anisotropía circular, axial o helicoidal [BB 96], [FA 99]. Por esta razón, nosotros decidimos fabricarlos con un recubrimiento magnético que tuviese anisotropía perpendicular, lo que, debido a la simetría cilíndrica los sustratos, se traduciría en una anisotropía en la dirección radial.

Elegimos el material para el recubrimiento basándonos en trabajos previos realizados tanto en el Instituto de Magnetismo Aplicado como en otros centros de investigación. Deseábamos un amorfo con anisotropía magnética perpendicular, y era conocido que el CoP electrodepositado tiene un crecimiento columnar que le confiere la anisotropía requerida [CA 74], [DI 78], [RI 80]. Además, en los compuestos de CoP todas las propiedades magnéticas varían linealmente con el contenido en P, partiendo del Co puro hasta llegar al compuesto $\text{Co}_{68}\text{P}_{32}$ que deja ya de ser magnético [PT 74], [AG 96]. Esto facilita el análisis del sistema, puesto que permite estudiar un sólo compuesto para, llegado el caso, predecir el comportamiento que presentaría otra composición.

Por todo ello, hemos fabricado microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ mediante la electrodeposición sobre hilos de Cu. Como se deducirá de los ciclos de histéresis y del análisis mediante microscopía de fuerzas magnéticas, estos microtubos poseen anisotropía radial. Mostraremos que presentan efecto de magnetoimpedancia, y veremos además que esa nueva anisotropía les confiere un comportamiento de gran

interés tecnológico, distinto al de las muestras con anisotropía circular y al de aquellas que presentan anisotropía axial.

1.3 Descripción de la memoria.

A continuación, describimos brevemente el contenido de los capítulos que el lector encontrará en la presente memoria.

El segundo capítulo está dedicado a las técnicas empleadas tanto en la fabricación como en la caracterización de las muestras. Este capítulo no es un mero trámite, sino que ya presenta contribuciones originales. Por ello, está dividido en tres partes:

- en la primera, se describen las técnicas convencionales empleadas en la caracterización de las muestras.
- en la segunda parte, se analizan detenidamente los fundamentos de dos técnicas en las que, como se estudiará posteriormente, hemos desarrollado un aporte original: la electrodeposición, como método de fabricación de los nanohilos de Co y de los microtubos de CoP, y la magnetoimpedancia, en tanto que es la primera vez que se manifiesta en muestras con anisotropía magnética radial (los microtubos).
- finalmente, el tercer apartado está dedicado a la microscopía de fuerzas magnéticas, técnica de observación de dominios en la que hemos sido pioneros en España. Por ello, revisamos en detalle sus fundamentos y limitaciones, describimos el equipo empleado, e ilustramos la interpretación de las imágenes resultantes mostrando las medidas obtenidas en muestras con distintas características magnéticas.

El tercer capítulo está dedicado a la fabricación y caracterización de nanohilos de Co. Estudiaremos el crecimiento de nanohilos empleando dos tipos de membrana, de alúmina y de policarbonato, con un mismo tamaño nominal de poro: 200 nm de diámetro. Mostraremos las diferencias existentes entre ambos conjuntos de nanohilos, tanto a nivel estructural como desde el punto de vista magnético, y discutiremos su posible origen.

En el cuarto capítulo, presentaremos el trabajo realizado con los microtubos de

CoP, explicando cómo se fabrican y cuáles son sus principales características. Analizaremos en detalle el efecto de magnetoimpedancia que presentan, y haremos hincapié en la novedad que aportan desde un punto de vista tecnológico.

En el quinto capítulo, describiremos detenidamente los experimentos de microscopía de fuerzas magnéticas llevados a cabo en los nanohilos de Co y en los microtubos de CoP.

Finalmente, en el sexto capítulo presentaremos las conclusiones generales del trabajo realizado y las posibles líneas a seguir en un futuro próximo como continuación al mismo.

1.4 Acerca de las unidades empleadas.

Hemos optado por emplear en esta memoria el sistema de unidades tradicional en magnetismo, es decir, el sistema gaussiano o CGS. El lector que desee una conversión de los resultados numéricos al sistema internacional o SI puede acudir al apéndice que hemos incluido al final de la memoria.

Ahora bien, dado que la microscopía de fuerzas es una técnica reciente, sí está muy extendido en este campo el uso del sistema internacional. Por ello, en lo que respecta a los experimentos de MFM, emplearemos el sistema internacional, por lo que la fuerza la expresaremos en Newton y el gradiente de fuerza en Newton/metro o en sus respectivos divisores; en concreto, el gradiente de fuerza se expresará principalmente en miliNewton/metro (mN/m).

Capítulo 2: Técnicas Experimentales.

Y el hecho de que el universo está tan lleno de rayos X como de luz visible.

Si tuviéramos anteojos para rayos X ¿qué cielo el que veríamos?

Ernesto Cardenal, Cántico Cósmico, Cantiga 34.

Este capítulo se divide en tres grandes apartados. En el primero se describen las técnicas convencionales empleadas para caracterizar las muestras, tanto en lo referente a su estructura como en lo que respecta a sus propiedades magnéticas. En el segundo apartado, se analizan en detalle los fundamentos de dos técnicas en las que, como se verá posteriormente, hemos desarrollado un aporte original: la electrodeposición y la magnetoimpedancia. Por último, el tercer bloque está dedicado a la técnica de observación de dominios empleada: la microscopía de fuerzas magnéticas. Estudiaremos exhaustivamente sus fundamentos y características, y mostraremos medidas originales obtenidas en muestras con distintas características magnéticas que además nos han servido para la puesta a punto del equipo utilizado.

2.1 Técnicas convencionales.

2.1.1 Técnicas de caracterización estructural.

2.1.1.1 Difracción de rayos X.

Una onda se difracta cuando encuentra en su camino un obstáculo de dimensiones comparables a la de su longitud de onda. Dado que en los sólidos el espaciado atómico es del orden de unos pocos angstroms, la radiación adecuada para el estudio de su estructura está en la zona del espectro electromagnético conocida como rayos X. En nuestro caso, hemos empleado la difracción de rayos X para comprobar el carácter amorfo de los tubos de CoP, y para identificar las fases cristalizadas en los nanohilos de Co.

El fenómeno de la difracción se explica mediante la ley de Bragg [CU 78]. Suponiendo que la onda incidente se refleja especularmente en planos paralelos de átomos del sólido, aparecerá un haz difractado cuando las reflexiones procedentes de esos planos interfieran constructivamente. Para ello, debe ocurrir que la diferencia de camino óptico entre la radiación proveniente de planos sucesivos sea un número entero n de veces la longitud de onda λ , es decir:

$$2 d_{(hkl)} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.1)$$

siendo $d_{(hkl)}$ la distancia interplanar de la familia de planos con índices de Miller (hkl) y θ el ángulo entre dichos planos y el haz incidente; n representa entonces el orden de difracción.

El difractómetro utilizado fue un equipo SIEMENS D-5000 con radiación $K_{\alpha 1}$ de Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito, con 40 kV y 30 mA como condiciones de trabajo. Este difractómetro hace uso del método de Debye-Scherrer, la técnica más común para estudiar muestras policristalinas orientadas al azar, adaptado a muestras con forma de cinta o película. El tubo emisor de rayos X permanece fijo, la superficie de la muestra forma un ángulo θ con respecto al haz incidente, y el detector se coloca a un ángulo 2θ , de tal modo que mide la intensidad del haz difractado especularmente (Fig. 2.1). En esta configuración, únicamente los planos cristalográficos paralelos a la superficie de la muestra contribuyen al haz difractado medido.

A partir de la relación (2.1) es evidente que la medida de los ángulos en los que el haz es difractado permite conocer de inmediato el espaciado entre los planos dispersores en cada caso. Así, a partir de un difractograma, comparando la posición y la relación de intensidades de los máximos de difracción con los valores tabulados en la base de datos ASTM, es posible identificar las fases cristalinas y detectar texturas o crecimientos preferenciales.

Por contra, la inexistencia de picos agudos de difracción indica que la muestra analizada no tiene periodicidad translacional de largo alcance. Esto es lo que ocurre con los materiales amorfos, cuyos espectros de difracción presentan únicamente halos de anchura considerable. Estos halos provienen de una débil interferencia constructiva que es debida al orden local o de corto alcance, es decir, a que el número de átomos vecinos y las distancias interatómicas son similares en

cualquier zona de la muestra [HE 87].

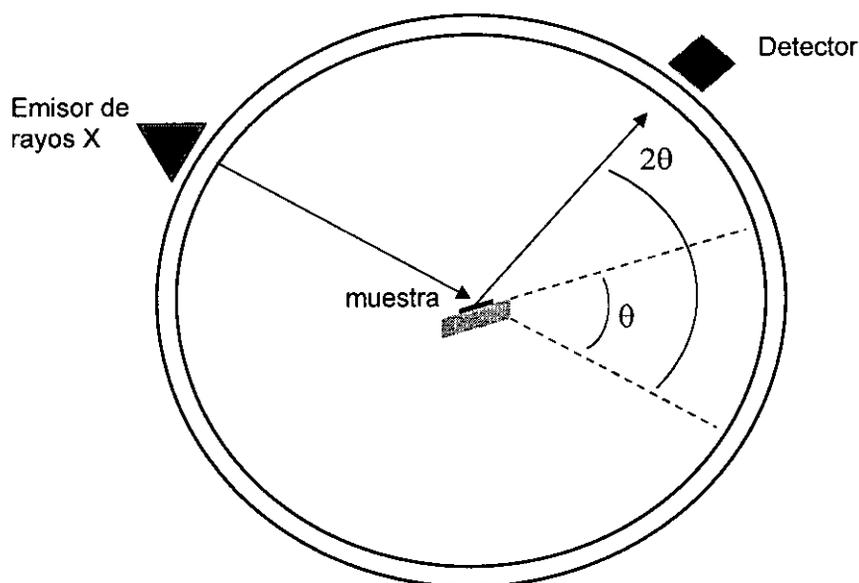


Figura 2.1: Representación esquemática del difractómetro empleado.

2.1.1.2 Microscopía electrónica de barrido.

Para analizar el crecimiento y composición de los nanohilos de Co en el interior de membranas porosas, hicimos uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Básicamente, un microscopio electrónico se compone de [GO 91]: un filamento emisor de electrones, un sistema que acelera el haz (hasta energías de unos 40 keV), un conjunto de lentes magnéticas condensadoras y focalizadoras, un sistema de deflexión (generalmente dos pares de bobinas) para barrer la superficie de la muestra, y un sistema de visualización.

El fundamento de la microscopía SEM es el siguiente. Como resultado de la interacción entre los electrones incidentes y la muestra, se producen diversos fenómenos. Algunos de aquellos electrones son retrodispersados, pero otros ionizan los átomos de la muestra y dan lugar a la emisión de electrones secundarios, Auger, rayos X, etc. Con las variaciones de intensidad de la totalidad de la emisión de electrones de la muestra, esto es, retrodispersados (de alta energía) y secundarios (con energías de unas decenas de eV), es posible construir una imagen topográfica de la muestra. Los electrones se detectan en un sistema formado por un centelleador y un fotomultiplicador. Los electrones retrodispersados son

frecuentemente direccionales, por lo que sólo revelan detalles de la muestra que estén en línea con el sistema de detección; si se desea, con una polarización adecuada es posible obtener imágenes usando exclusivamente estos electrones. Sin embargo, los electrones secundarios no tienen limitación direccional, por lo que permiten apreciar detalles formando una imagen con apariencia tridimensional. Además, como el número de electrones secundarios depende del número atómico de los átomos del blanco, es posible obtener un contraste debido a las diferencias de composición en la muestra.

El equipo utilizado en nuestras medidas está situado en el Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, y es un SEM de la marca ZEISS modelo DSM-950 con el que hemos trabajado entre 15 y 20 kV para no dañar a las muestras empleando un voltaje excesivo.

2.1.1.3 Análisis composicional.

En un SEM, es posible determinar la composición de una muestra analizando la radiación X que proviene de la misma tras su interacción con el haz de electrones incidente. La radiación puede estudiarse de dos formas: analizando su longitud de onda, o analizando la distribución de energía. El primer método requiere un monocromador para seleccionar las distintas líneas espectrales, mientras que el segundo necesita un detector de cristal semiconductor para obtener la distribución energética de los rayos X emitidos. En nuestro caso, el método empleado para determinar la composición de los tubos de CoP fue la espectroscopía por dispersión de energía. Cada uno de los picos de la Fig. 2.2 corresponde a la extracción de electrones de las distintas capas K de los elementos presentes en la muestra. La medida se corrigió adecuadamente utilizando diversos patrones de composición conocida.

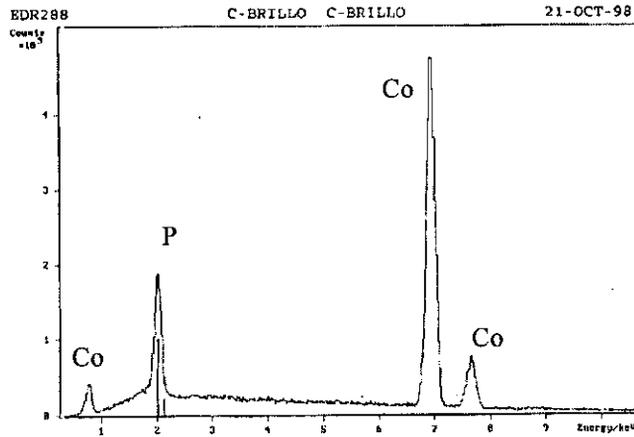


Figura 2.2: Espectro de energía de la radiación X emitida por una de las muestras de CoP posteriormente analizadas.

2.1.2 Técnicas de caracterización magnética.

Hemos empleado dos técnicas para caracterizar magnéticamente nuestras muestras, en función de su geometría y dimensiones: los tubos magnéticos se midieron empleando una técnica inductiva dinámica, mientras que los nanohilos se caracterizaron mediante magnetometría de muestra vibrante. Ambos métodos se basan en la ley de Faraday-Lenz, que asegura que al variar temporalmente el flujo magnético Φ que atraviesa un circuito captador, se induce en éste una fuerza electromotriz ε que viene dada por:

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.2)$$

La variación temporal del flujo se obtendrá, en un caso, por cambios en el campo aplicado a la muestra (y por tanto, por cambios en la imanación de la misma), y en el otro, por variaciones de la posición de la muestra con respecto al circuito captador.

2.1.2.1 Magnetómetro de inducción.

Para medir los ciclos de histéresis de los tubos magnéticos en la dirección del eje de los mismos hemos empleado un dispositivo que aparece descrito detalladamente en [KU 93]. Como ya hemos apuntado, este dispositivo puede englobarse entre las técnicas inductivas, y dentro de éstas, en aquellas que se basan en la medida de la variación temporal de la imanación cuando cambia el

campo aplicado sobre la muestra; en este sentido, puede decirse que es una técnica inductiva dinámica.

El equipo de medida consta, básicamente, de dos solenoides: un carrete primario, que se emplea para crear campo magnético de forma controlada, y un carrete secundario, que sirve para detectar la imanación de la muestra (Fig. 2.3). La muestra se sitúa en el interior del secundario, y éste, a su vez, se coloca en el centro del primario. Al cambiar la corriente que circula por el primario, varía temporalmente el campo aplicado, y según la ley de Faraday-Lenz se induce un voltaje ε en los extremos del secundario que depende de la variación del flujo magnético. En este caso, dicho flujo vale:

$$\Phi = N (H S_{sec} + 4 \pi M S_{mue}) \quad (2.3)$$

siendo H el campo magnético, S_{sec} la sección del secundario, N el número de vueltas de dicho carrete, M la imanación de la muestra, y S_{mue} su sección.

Dado que se quiere conocer la imanación de la muestra, interesa eliminar, en la medida de lo posible, la contribución del campo magnético H al flujo magnético indicado en (2.3). Pero ese campo posee, a su vez, un doble origen: por un lado, el campo creado por el primario (que denotaremos H_{pri}), y por otro, el campo debido a la propia muestra (que simbolizaremos por H_{mue}). La contribución de H_{pri} se elimina colocando en el interior del primario un carrete compensador (con N vueltas, y de sección S_{sec}) conectado en serie-oposición con el secundario: ambos carretes son entonces atravesados por el mismo campo H_{pri} y responden, según Faraday-Lenz, con idénticos voltajes de signos opuestos, es decir, cancelándose mutuamente. Sin embargo, la contribución de H_{mue} no es posible eliminarla, por lo que las curvas de histéresis obtenidas con el dispositivo vendrán afectadas por un factor corrector. Este factor se calcula tras medir el ciclo de histéresis de una muestra patrón con imanación y sección conocidas, y la corrección será mejor cuanto más parecidas sean (en dimensiones y características magnéticas) la muestra patrón y la muestra a analizar.

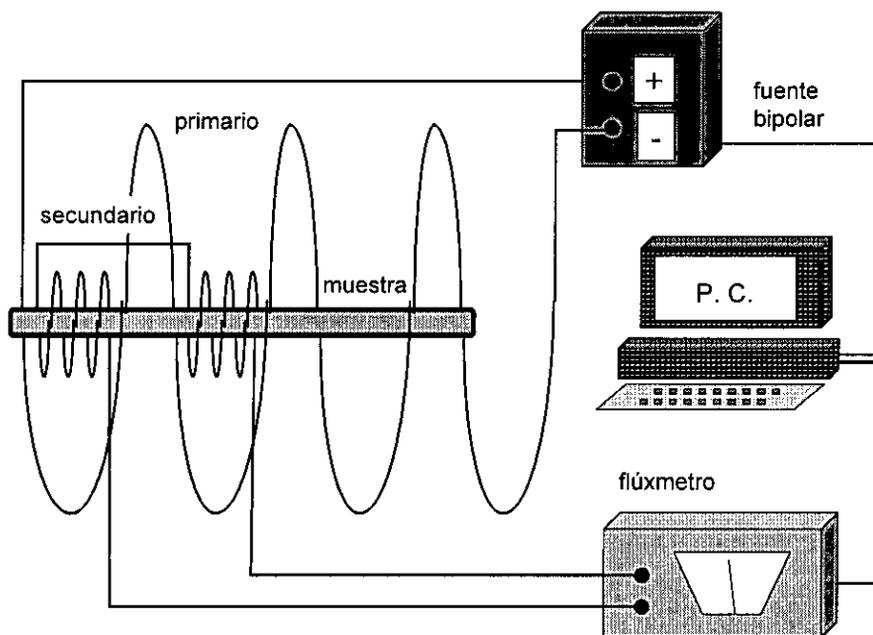


Figura 2.3: Representación esquemática del magnetómetro de inducción.

En definitiva, el voltaje entre los extremos del conjunto secundario-compensador se integra electrónicamente mediante un flúxmetro, de modo que se obtiene una señal que, tras la corrección adecuada, es proporcional a la imanación de la muestra.

En nuestro caso empleamos: un carrete primario que permitía aplicar un campo magnético máximo de 600 Oe, un carrete secundario de 5000 vueltas con su correspondiente carrete compensador conectado en serie-oposición, y, como muestra patrón, un hilo comercial de Ni que tenía unas dimensiones comparables a las de nuestros tubos electrodepositados.

2.1.2.2 Magnetómetro de muestra vibrante.

El magnetómetro de muestra vibrante es un dispositivo que permite obtener el momento magnético de una muestra a través de la medida del campo de cierre creado por la misma. Esa medida se consigue variando la posición relativa de la muestra imanada con respecto a unas bobinas captadoras [FO 56]. Por ello, en tanto que la variación de flujo magnético no se obtiene modificando el campo imanador sino cambiando la posición de la muestra, puede decirse que es una técnica

inductiva estática.

El magnetómetro empleado es de la marca LDJ, modelo 9600, y permite medir momentos magnéticos a partir de 10^{-4} emu con una aceptable relación señal-ruido. Se compone de (Fig. 2.4):

- un electroimán y una fuente de corriente para generar el campo imanador, que puede tomar un valor máximo de 10^4 Oe (1 T).
- una sonda de efecto Hall para medir el campo imanador.
- una varilla de la que cuelga la muestra y que, en su parte superior, posee un imán de referencia.
- seis bobinas captadoras o secundarias, cuatro de ellas situadas a ambos lados de la muestra, y otras dos colocadas verticalmente a ambos lados del imán de referencia.
- un motor, que se encarga de hacer vibrar la varilla (y por tanto, a la muestra y al imán de referencia) en dirección vertical.
- un sistema de retroalimentación, que se ocupa de mantener la amplitud y frecuencia de oscilación constantes.

Brevemente, el equipo funciona como sigue. La muestra, imanada por efecto del campo magnético aplicado, induce al vibrar un voltaje en el sistema de bobinados secundarios. Esa señal se amplifica y se compara con la obtenida en condiciones similares proveniente del imán de referencia. Finalmente, el voltaje que se obtiene a la salida es proporcional al momento magnético de la muestra.

Haciendo un análisis más profundo, es importante señalar que la medida del voltaje inducido requiere el empleo de un amplificador síncrono ("lock-in"), que cumple dos funciones básicas. Por un lado, se ocupa de detectar el voltaje inducido en los secundarios de forma sincronizada con el movimiento de la muestra. Por otro, mediante un sistema de retroalimentación negativa, se encarga de mantener constantes la amplitud y la frecuencia de la oscilación. De este modo, la señal medida es proporcional únicamente al momento magnético de la muestra. En concreto, suponiendo que la muestra se comporta un como un dipolo magnético de momento dipolar m , que exclusivamente vibra en la dirección z , y que la oscilación posee un solo armónico de frecuencia f , el voltaje inducido en las bobinas vale:

$$\varepsilon = m f A k \quad (2.4)$$

donde A es la amplitud de la oscilación y k un factor que depende de la geometría

del sistema captador (de la distancia de la muestra a los secundarios, y del número de vueltas y sección de los mismos). Este factor se calcula midiendo el momento magnético de una muestra de calibración, que en nuestro caso es una esfera patrón de Ni.

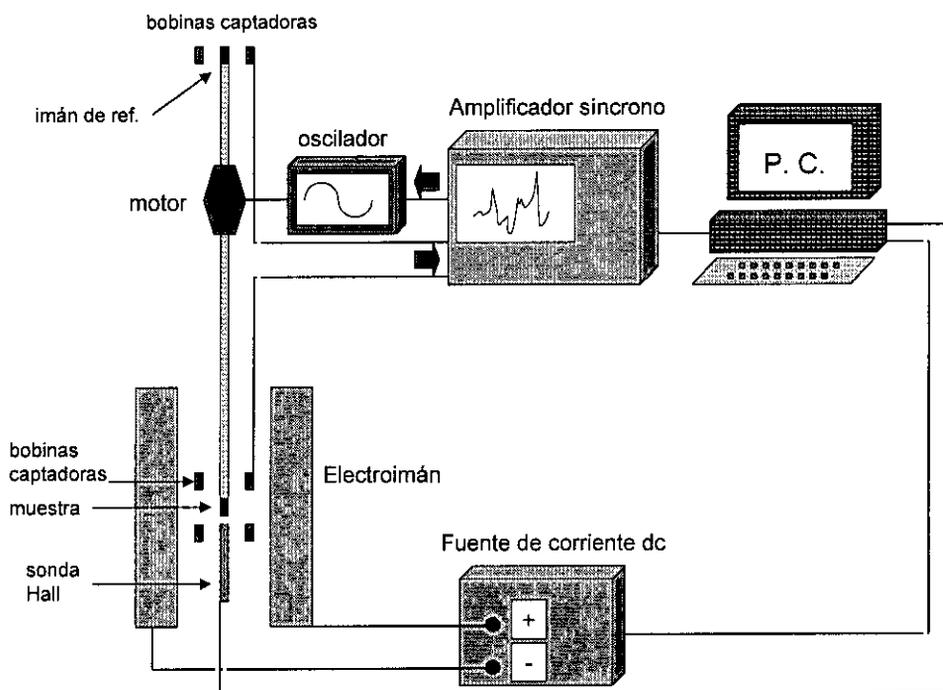


Figura 2.4: Esquema del funcionamiento del magnetómetro de muestra vibrante.

Debe mencionarse que también hemos empleado este magnetómetro para medir la evolución del momento magnético con la temperatura en una muestra de CoP electrodepositada en forma de cinta. En este caso, se le acopla al dispositivo una cámara calefactora que está compartimentada en dos espacios concéntricos. El interno es el tubo que constituye la cámara de la muestra, donde está la varilla portamuestra y un termopar para medir la temperatura; en esta cámara se mantiene un flujo de Ar para evitar la oxidación de la muestra. Sobre ese tubo interno, está arrollada una resistencia bifilar que se emplea calentar la muestra. El espacio entre el tubo interno y la pared de la cámara calefactora es la denominada cámara de la resistencia; en ella, y con el objeto de proteger a la resistencia de los efectos de las altas temperaturas, se hace vacío mediante una bomba rotatoria. La resistencia se alimenta mediante un autotransformador, y la corriente que fluye por la misma apenas crea campo magnético al compensarse los efectos de cada una de las ramas del hilo bifilar.

2.2 Fundamentos de las técnicas con aportación original: electrodeposición y magnetoimpedancia.

2.2.1 Técnica de fabricación de las muestras: la electrodeposición.

En este apartado estudiamos los fundamentos de la técnica empleada para fabricar las muestras: la electrodeposición. Tras definir los conceptos básicos, revisamos las leyes de Faraday y la predicción de las reacciones de reducción-oxidación. Posteriormente, analizamos los mecanismos que intervienen en la deposición, discutimos las formas en las que ésta puede llevarse a cabo, y señalamos los parámetros que intervienen en el proceso. La descripción detallada de los montajes utilizados para fabricar los nanohilos de Co y los microtubos de CoP la encontrará el lector en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

2.2.1.1 Conceptos básicos.

La electrólisis es la producción de una reacción de reducción-oxidación (redox) no espontánea al hacer circular una corriente eléctrica a través de un electrolito. Por consiguiente, se conoce como deposición electrolítica o electrodeposición la técnica de fabricación de muestras que consiste en provocar, mediante el paso de corriente eléctrica, la reducción sobre un sustrato de determinados elementos existentes en el seno de un electrolito.

Una celda electrolítica se compone entonces de (Fig. 2.5):

- un electrolito, es decir, una sustancia conductora en la que los portadores de carga son iones. Consideraremos únicamente los electrolitos en disolución, aun señalando que existen electrolitos de sales fundidas e incluso en estado sólido (por ejemplo, en las baterías de Litio).
- dos electrodos, cátodo y ánodo, sumergidos en la disolución y unidos mediante un conductor externo. En su superficie tienen lugar los cambios químicos, es decir, las reacciones de reducción y oxidación.
- una fuente externa, que realiza el aporte energético necesario para provocar la

reacción redox y mantenerla impidiendo que se alcance una situación estacionaria. La fuerza electromotriz generada por la fuente establece la circulación de corriente en el circuito eléctrico, y mientras que en el circuito externo (es decir, en los conductores metálicos) la conducción es electrónica, en el electrolito la conducción es iónica y viene acompañada de transferencia de masa.

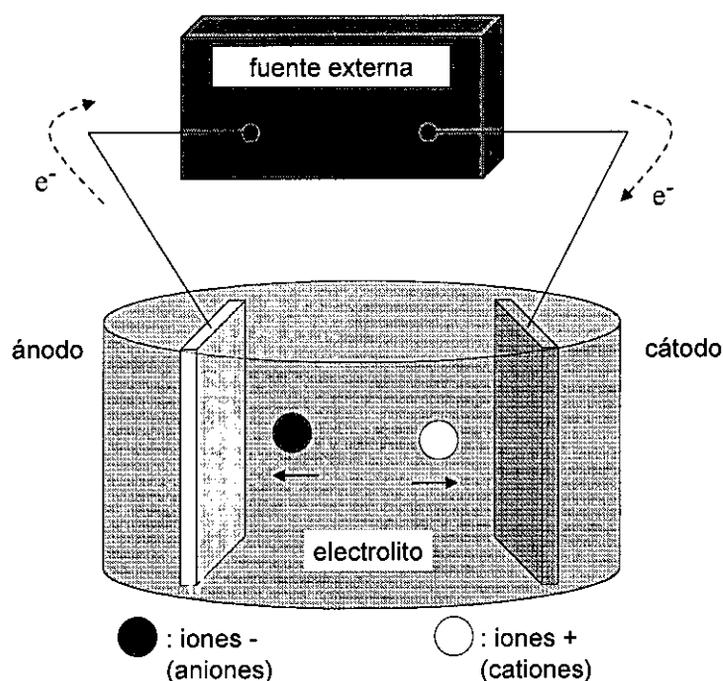


Figura 2.5: Representación esquemática de una celda electrolítica.

2.2.1.2 La reacción de reducción-oxidación.

Analicemos en detalle la reacción redox que tiene lugar en la celda electroquímica.

En el cátodo tiene lugar la semirreacción de reducción, en la que el electrodo suministra electrones a un ion positivo o catión. Cuando el catión es un ion metálico, la reducción supone su deposición sobre el cátodo, que actúa entonces como substrato. Esto es precisamente lo que ocurre en la electrodeposición, y se dice que el metal M se ha electrodepositado según la reacción:



Sin embargo, en otras ocasiones sucede que los cationes que se reducen son los protones de la disolución. En ese caso, y dependiendo de las características del cátodo, se produce o bien la formación de burbujas de hidrógeno molecular:

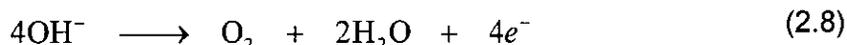


o bien la inserción de hidrógeno en el propio cátodo:



que se denomina hidrogenación electrolítica ([CO 84], [NA 99]).

En el otro electrodo, el ánodo, tiene lugar la semirreacción de oxidación, en la que los iones negativos o aniones se descargan suministrando electrones. Cuando el anión es un ion hidróxido, se produce oxígeno molecular según la reacción:



y se dice que se trabaja con un ánodo inerte. Por el contrario, si se alcanza el potencial de oxidación del metal que constituye el ánodo, se produce la disolución del electrodo:



En electrodeposición, es frecuente trabajar empleando como ánodo una lámina de uno de los metales que se desea depositar, y que, por tanto, también se encuentra presente en forma iónica en el electrolito. De este modo, mientras que en el cátodo se deposita dicho metal y el electrolito se va "gastando", el ánodo se disuelve aportando iones al electrolito, es decir, "recargándolo".

2.2.1.3 Las leyes de Faraday.

Existe una relación definida entre la carga que fluye por el circuito durante una experiencia electroquímica y la cantidad de productos liberados o depositados en cada electrodo. Esta relación viene dada por las Leyes de Faraday [MO 89]:

1. la masa de una sustancia liberada o depositada en un electrodo es directamente proporcional a la carga que ha fluido por dicho electrodo.
2. las masas de distintas sustancias liberadas por una misma carga son directamente proporcionales a los equivalentes químicos de las mismas (es decir, a las valencias que poseen cuando están en forma iónica).

En definitiva, estas leyes indican que la carga que ha fluido por la celda debe

coincidir con la carga aportada por los átomos que reaccionan en cada electrodo, y quedan resumidas en la ecuación siguiente:

$$\int_0^t I dt = n e N_A \frac{m}{M} \quad (2.10)$$

siendo I la intensidad de corriente, t la duración del experimento, N_A el número de Avogadro, m la masa depositada o liberada, M el peso atómico de la sustancia que reacciona, n su valencia, y e la carga del electrón. Al producto $N_A e$, es decir, la carga de un mol de electrones, se le denomina constante de Faraday y se le designa con el símbolo F , de forma que $1 F = N_A e$.

La ecuación (2.10) es válida siempre que sólo reaccione una sustancia en el electrodo considerado. Cuando reacciona más de una sustancia en un mismo electrodo, cada una de ellas consume una parte de la carga eléctrica, por lo que el primer miembro de la ecuación se modifica: en lugar de la carga total, aparece una fracción de la misma. De este modo, en el campo de la electrodeposición se define la eficiencia catódica de una sustancia en una experiencia dada como la razón entre la masa depositada y la que debería haberse depositado si sólo hubiera reaccionado la sustancia en cuestión. Esta eficiencia depende de múltiples factores [LO 78]: composición del electrolito, temperatura del mismo, naturaleza del electrodo, etc.

2.2.1.4 Predicción de reacciones redox: el potencial de reducción.

Conocidos un electrolito y los dos electrodos en él sumergidos, se puede predecir qué sustancias tenderán a reducirse, y cuáles a oxidarse. Para ello, se recurre a la serie electroquímica y a la ecuación de Nernst.

Partimos de que una determinada sustancia (un elemento o un compuesto) puede experimentar una semirreacción redox genérica:



siendo O el estado oxidante de dicha sustancia, y R el estado reductor. La serie electroquímica se construye midiendo la fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila formada por el electrodo normal de la sustancia en cuestión y un electrodo normal de hidrógeno, entendiéndose por electrodo normal a aquel sumergido en una disolución 1 M de sus iones a una temperatura de 25 °C. Al electrodo normal de hidrógeno (que es un electrodo de gas, con una lámina de Pt en contacto con H_2

sumergida en una disolución 1 M de iones H^+ se le asigna arbitrariamente el potencial de cero voltios, de forma que el valor numérico de la f.e.m. y su signo definen el potencial normal de reducción de la sustancia estudiada, que se simboliza como E^o . De esta forma, un potencial normal de reducción positivo ($E^o > 0$) indica que la reacción de reducción de la sustancia analizada es espontánea -es decir, que evoluciona según la reacción (2.11) de izquierda a derecha- y que por tanto es el hidrógeno el que se oxida -experimenta entonces la reacción inversa a la (2.6)-. Por el contrario, un potencial normal de reducción negativo ($E^o < 0$) señala que la sustancia se oxida -de derecha a izquierda según la reacción (2.11)- y que el hidrógeno se reduce -reacción (2.6)-.

En definitiva, el potencial normal de reducción marca cuál es la tendencia relativa a realizarse que, en condiciones normales de temperatura y concentración, posee un proceso de reducción. Cuando se trabaja con otras condiciones, es decir, a una temperatura distinta de 25 °C, o con una disolución cuya concentración no es 1 M, el potencial E de reducción viene dado por la ecuación de Nernst [PL 90]:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_o}{c_r}\right) \quad (2.12)$$

siendo E^o el potencial normal de reducción, R la constante de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, c_o y c_r las concentraciones de las especies oxidante y reductora, y n el número de electrones que se intercambian.

Una vez conocido el significado del potencial de reducción, puede entenderse por qué es necesario hacer circular una corriente eléctrica a través de un electrolito para depositar ciertos metales: esa corriente debe establecer entre electrodos una diferencia de potencial que (una vez descontada la caída óhmica) supere al potencial de reducción negativo que posee el metal a depositar. En otras palabras, la corriente suministra la energía necesaria para vencer la tendencia espontánea del metal a conservarse en forma iónica (en estado oxidante) y conseguir su reducción. En concreto, en esta tesis fabricamos muestras ricas en Co, haciendo uso de la semirreacción:



que tiene asociada un potencial normal de reducción de -0.277 V [MH 75].

2.2.1.5 Mecanismos de deposición: la interfase disolución-cátodo.

En este apartado, nos fijaremos en lo que le sucede a los iones metálicos en un proceso electrolítico hasta que se depositan en el cátodo [DE 65]. Sin embargo, es obvio que podría hacerse una explicación similar centrada en los iones negativos y el ánodo.

En el electrolito, los iones metálicos se encuentran ya solvatados (rodeados de moléculas de H₂O que se comportan como pequeños dipolos), ya formando complejos con otros iones presentes en la disolución. Al aplicar una diferencia de potencial entre electrodos, el equilibrio electrostático se rompe, y los iones metálicos tienden a viajar hacia el cátodo. Se forma así la denominada capa de difusión, que es la zona de la disolución donde se producen los fenómenos de transporte que abastecen de iones al electrodo; esta capa tiene una anchura típica del orden de 1 μm.

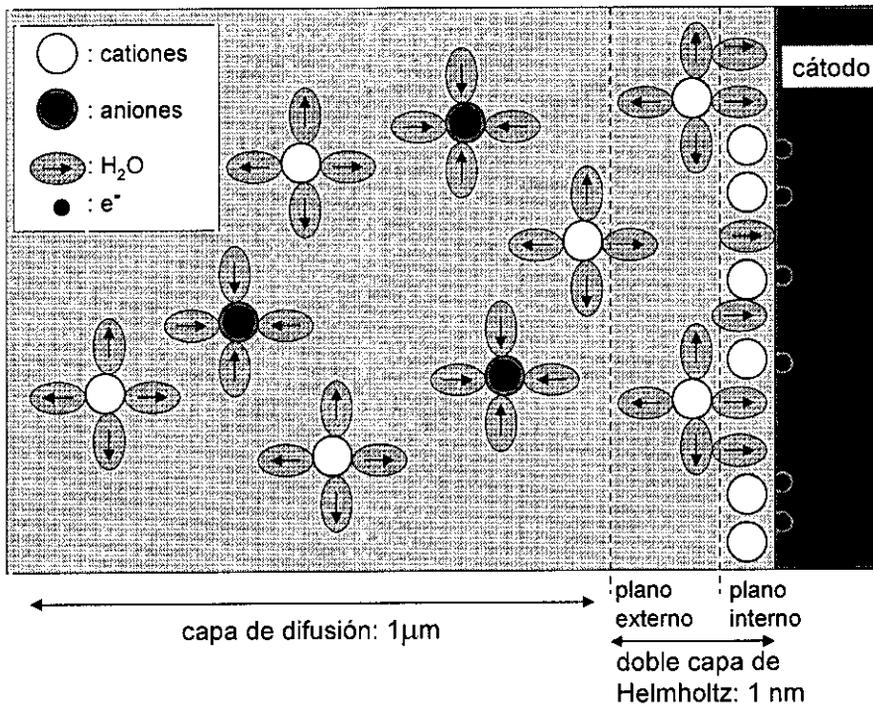


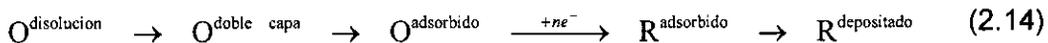
Figura 2.6: Estructura de la interfase disolución-cátodo.

Al llegar al electrodo, algunos iones se desolvatan totalmente, es decir,

pierden los dipolos de agua que les rodeaban. Por tanto, sobre la superficie del cátodo hay básicamente moléculas de agua orientadas, iones desolvatados, e iones solvatados. Se forma así la llamada doble capa de Helmholtz, con un plano interno definido por los iones desolvatados y un plano externo delimitado por los iones solvatados. El tamaño típico de esta doble capa es de 1 nm.

Finalmente, los iones desolvatados adsorbidos en el cátodo experimentan la transferencia electrónica, reduciéndose hasta convertirse en átomos neutros, para luego difundirse superficialmente sobre el substrato hasta que encuentran una posición estable en la zona de crecimiento del depósito.

En definitiva, el proceso electroquímico no sólo consta de la semirreacción redox indicada en (2.11), sino de varios pasos que se representan en la Fig. 2.6 y que pueden esquematizarse como sigue:



El proceso global tiene entonces una velocidad que viene determinada por aquel paso intermedio que sea más lento, y puede acelerarse aumentando la diferencia de potencial externa.

Además, es necesario mencionar que la existencia de estos pasos intermedios (la difusión del ion metálico desde el seno de la disolución hasta el cátodo, su desolvatación o activación, la posible cristalización del depósito, etc.) se manifiesta en forma de sobrepotencial, es decir: que para que la deposición tenga lugar en el cátodo, hay que aplicar un potencial aún mayor que el esperado según la ecuación (2.12).

2.2.1.6 Formas de realizar una electrodeposición.

De entrada, conviene precisar algún detalle referente a la nomenclatura de los electrodos. Dado que en la electrodeposición el interés está centrado en el cátodo -el substrato sobre el que se deposita-, es frecuente denominar electrodo de trabajo al cátodo y contra-electrodo al ánodo. Además, suele emplearse un tercer electrodo, denominado electrodo de referencia, para medir con respecto a él el potencial del cátodo.

La primera decisión a la hora de realizar una deposición electroquímica llega con la elección de electrodos. Como mencionamos anteriormente, se puede trabajar o con un contra-electrodo inerte, o con uno activo que reponga iones en la disolución. En cuanto al electrodo de trabajo, debe tener una superficie lo más homogénea posible, con el fin de que las películas obtenidas no presenten irregularidades de forma. Finalmente, en caso de trabajar con electrodo de referencia, se requiere uno que sea completamente inerte con respecto al electrolito empleado.

Una vez elegidos los electrodos, debe seleccionarse el modo de trabajo. Existen dos formas de realizar una deposición electrolítica:

1. deposición galvanostática: la fuente externa actúa como fuente de intensidad, es decir, se encarga de mantener una corriente eléctrica constante en el circuito durante el depósito. Es el modo más sencillo de electrodepositar, pues no requiere electrodo de referencia y es inmediato calcular la carga total que ha fluido durante el experimento. Sin embargo, a medida que se va formando el depósito, la composición del electrolito cambia, por lo que un mismo valor de la corriente implica una distinta proporción en la transferencia de masa al cátodo. Por ello, si se quiere que la muestra tenga una composición homogénea, sólo debe emplearse para deposiciones de corta duración.
2. deposición potencioestática: en este caso, la fuente actúa como fuente de voltaje, es decir, aporta la corriente necesaria para mantener una diferencia de potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Por tanto, aunque la corriente que circula en el circuito varía a lo largo del experimento, como la tensión del cátodo se mantiene constante, la composición depositada es la misma en todo momento. Para calcular la carga que ha fluido en el proceso se requiere la cronoamperometría del mismo, es decir, la grabación de la curva intensidad vs. tiempo, y su posterior integración.

2.2.1.7 Parámetros que intervienen en una electrodeposición.

Teniendo en cuenta todo lo descrito hasta ahora, podemos asegurar que la deposición electroquímica es una técnica en la que influyen muchos parámetros.

Entre ellos, cabe señalar:

- La temperatura, que influye directamente en la difusión iónica en el seno del electrolito, y en la difusión superficial en el sustrato de los átomos ya reducidos.
- La agitación del electrolito, que favorece la difusión de los iones en disolución.
- La composición del electrolito, que determina, según las concentraciones de los reactivos, el rango de composiciones accesible en la deposición.
- La presencia de compuestos tensioactivos en la disolución: son compuestos orgánicos que aumentan la conductividad del baño y mantienen la densidad de corriente sin fluctuaciones [RI 77]. Se emplean para mejorar la calidad de los depósitos.
- El pH de la disolución: si es muy alto, la presencia de iones hidróxido rodeando a los iones metálicos puede dificultar la deposición, y si es muy bajo, el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo puede ser considerable.
- La tensión del cátodo, regulada directamente en el modo potencioestático o de forma indirecta (a través de la intensidad de corriente) en el modo galvanostático, que determina qué especies y en qué proporción se depositan.

Finalmente, es necesario mencionar la gran desventaja que poseen las muestras fabricadas por electrodeposición: cuando reacciona más de una sustancia en el cátodo, es imposible determinar a priori cuál será la composición resultante en el depósito. Por ello, es necesario efectuar un análisis químico de las muestras tras su preparación. La reproducibilidad en la obtención de un determinado depósito estará asegurada siempre que se trabaje en idénticas condiciones, es decir: con el mismo baño (de igual composición y pH), agitación, temperatura, electrodos, y tensión en el cátodo.

2.2.2 Técnica de caracterización magnética avanzada: la magnetoimpedancia.

En este apartado introducimos el concepto de magnetoimpedancia gigante, sobre el que discutiremos extensamente en el capítulo dedicado a los microtubos de CoP. Comenzamos analizando el concepto de magnetoimpedancia y distinguimos tres situaciones en función de la frecuencia de la corriente alterna. Posteriormente, nos centramos en la evolución histórica de los estudios acerca de la magnetoimpedancia gigante y en la problemática existente hoy en día con respecto a los microtubos magnéticos. Finalmente, describimos en detalle el equipo utilizado para medir la magnetoimpedancia de las muestras de CoP.

2.2.2.1 Conceptos fundamentales.

Entendemos por magnetoimpedancia el cambio que, debido a la aplicación de un campo magnético continuo H_{ex} longitudinal, experimenta el voltaje V de un material magnético por el que circula una corriente alterna I de frecuencia ω . En general, se verifica que:

$$V(\omega, H_{ex}) = Z[\omega, \mu(\omega, H_{ex})] I \quad (2.15)$$

donde Z es la impedancia, μ es la permeabilidad magnética transversal del material, e $I = I_0 \exp(i\omega t)$ es la corriente alterna. La impedancia tiene dos componentes, la resistiva y la inductiva:

$$Z = R + iX \quad (2.16)$$

siendo R la resistencia y X la reactancia, definida a partir de la autoinducción L del material como $X = \omega L$. Por tanto, el voltaje V tiene siempre dos contribuciones: la caída óhmica, que está en fase con la corriente, y el voltaje inductivo, que está 90° desfasado con respecto a la corriente. Algunos equipos de medida permiten separar estas componentes, mientras que otros, entre los que se incluye el utilizado en el presente trabajo, sólo proporcionan el módulo del voltaje total.

Cuando la corriente alterna circula por el material, crea un campo magnético alterno circular. En función de la frecuencia de esa corriente alterna, podemos distinguir tres situaciones [PA 94b]:

1. A bajas frecuencias (<10 kHz), la permeabilidad transversal del material aumenta el flujo magnético alterno, de forma que la autoinducción es mayor que la que habría en un material no magnético. Como la permeabilidad es un tensor, hay efectos cruzados, por lo que la permeabilidad transversal depende del campo continuo longitudinal. Por consiguiente, la dependencia de la impedancia a bajas frecuencias con el campo magnético continuo es debida a la componente inductiva, que es proporcional a la permeabilidad transversal. Este efecto se denomina magnetoinductivo [MK 92], [VE 94], [VA 95].
2. A altas frecuencias (0.1-100 MHz), las corrientes inducidas en el material por el campo alterno son tan importantes que compensan a la corriente aplicada, por lo que la corriente neta se concentra en una capa superficial del material; este fenómeno se denomina efecto pelicular, y se caracteriza por una longitud característica llamada profundidad de penetración. Como veremos en el capítulo 4, la longitud de penetración depende de la permeabilidad magnética. Por consiguiente, a altas frecuencias la impedancia total depende de la permeabilidad transversal (y por tanto, del campo magnético continuo aplicado) a través de la profundidad de penetración. Este es el llamado efecto de magnetoimpedancia gigante (GMI) propiamente dicho [CH 98], [US 98].
3. Finalmente, a muy altas frecuencias (>100 MHz), aparecen otros fenómenos, siendo por lo general el más importante el de la precesión, en una capa superficial del material, de la imanación de cada dominio en torno a su posición de equilibrio por efecto del campo magnético alterno circular. La frecuencia propia del sistema viene determinada por el balance entre el campo de anisotropía y el campo longitudinal aplicado. Por lo tanto, manteniendo constante la intensidad de la corriente alterna, el sistema entra en resonancia para determinadas frecuencias, lo que se manifiesta con un pico en la señal medida. Es el llamado efecto de resonancia ferromagnética [YE 96], [MB 97].

Conviene señalar que tanto el efecto magnetoinductivo como el de magnetoimpedancia gigante pueden medirse mediante un *analizador de impedancia*, es decir, un montaje en el que la muestra se inserta en un circuito eléctrico conocido y se registra la caída de potencial entre sus extremos. Sin embargo, los analizadores de impedancia no pueden usarse por encima de 100 MHz, ya que aparecen problemas de radiación, acoplo de impedancias y propagación irregular de la señal.

Por ello, la resonancia ferromagnética se mide empleando técnicas específicas de las microondas como las líneas de transmisión y los analizadores de redes.

Nosotros hemos estudiado la magnetoimpedancia de tubos electrodepositados de CoP entre 0.2 y 1 MHz, por lo que de ahora en adelante nos centraremos en el efecto de la magnetoimpedancia gigante.

2.2.2.2 Evolución histórica del efecto de magnetoimpedancia gigante. El problema de los microtubos.

El efecto de magnetoimpedancia gigante se observó en un principio en hilos amorfos obtenidos por enfriamiento ultrarrápido [BB 94], [PA 94A], [RH 94]. Progresivamente, se comprobó la existencia de dicho efecto en materiales magnéticos blandos en forma de cinta [SO 95], película delgada [UC 95] y microhilos recubiertos de vidrio [VA 98].

En hilos heterogéneos o microtubos magnéticos, entendiendo como tales a hilos no magnéticos recubiertos por una lámina delgada de material magnético, el fenómeno de GMI está sujeto a polémica. Por un lado, en 1996 Beach *et al.* midieron efecto de magnetoimpedancia en un hilo de BeCu sobre el que depositaron una lámina delgada de NiFe que poseía anisotropía magnética circular, y explicaron sus medidas sin considerar efecto pelicular [BB 96]. Por otra parte, Usov *et al.* desarrollaron un modelo que, basado en el efecto pelicular, daba cuenta del comportamiento observado en esos microtubos con anisotropía circular [US 97]. Además, recientemente Favieres *et al.* han encontrado GMI a 100 kHz en hilos de Cu cubiertos con multicapas de CoP que poseen anisotropía helicoidal, y explican cualitativamente sus resultados con el modelo clásico que considera efecto pelicular [FA 99].

Las dificultades para aplicar el modelo clásico de GMI a los microtubos magnéticos provienen de que la muestra a estudio no es un único conductor, sino que está formada por dos capas: una interna no magnética, y otra externa magnética. Las capas difieren en sus propiedades de transporte, ya que la resistividad de la capa magnética amorfa es al menos un orden de magnitud superior a la de la capa no magnética. Además, la existencia de corrientes inducidas no hace

sino aumentar la complejidad del sistema. Por todo ello, en la actualidad se desconoce cuál es la distribución de corrientes en estos materiales heterogéneos.

Como veremos en el capítulo 4, hemos medido efecto de magnetoimpedancia a frecuencias del orden de 1 MHz en microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ que poseen anisotropía radial. Los resultados obtenidos se explicarán cualitativamente con el modelo clásico de GMI que considera la existencia de efecto pelicular.

2.2.2.3 Equipo de medida de magnetoimpedancia.

Para medir la magnetoimpedancia de los tubos electrodepositados hemos empleado un equipo similar al que aparece descrito en [SN 98]. Como a continuación se describe, el montaje utilizado permite recoger la variación de la caída de voltaje ac en la muestra en función del campo magnético continuo aplicado y atribuir esa variación a cambios en la impedancia de la muestra. Por ello, este equipo se incluye entre los denominados *analizadores de impedancia* en la literatura científica.

En la Fig. 2.7 podemos ver un esquema del equipo de medida de la magnetoimpedancia. Se compone de:

- unas bobinas Helmholtz, previamente calibradas, que se emplean para producir el campo magnético continuo en la dirección del eje de las muestras.
- una fuente de corriente continua que alimenta a esas bobinas.
- un módulo de control electrónico que posee una resistencia patrón.
- un analizador de espectros que lleva incorporado una fuente de corriente alterna. De este modo, se ocupa tanto de generar la corriente ac como de medir la caída de voltaje en la muestra.
- un PC que gobierna al sistema.

Hay que destacar que el cable empleado para cerrar el circuito de medida es de Cu , y que las conexiones entre éste y la muestra están hechas con pintura de plata. El valor máximo que puede alcanzar el campo magnético continuo es de 525 Oe. En cuanto a la corriente alterna empleada, hemos utilizado una intensidad de 10 mA (valor r.m.s.) en la gama de frecuencias entre 0.2 y 1 MHz.

El equipo funciona como sigue. La fuente dc y las bobinas Helmholtz se

utilizan para aplicar un campo magnético continuo conocido en la dirección del eje de los tubos. A continuación, mediante la fuente ac del analizador se hace circular una corriente alterna por la muestra y se mide la caída de voltaje entre los extremos de la misma. El analizador de espectros permite filtrar la señal para quedarnos únicamente con la componente de igual frecuencia a la de la intensidad de corriente. El módulo de control electrónico está insertado entre la fuente ac del analizador y la muestra, y actúa como un sistema de realimentación negativa: tiene un circuito interno con una resistencia patrón, y se ocupa de mantener constante la intensidad de corriente ac durante la medida. De esta forma, según la ecuación (2.15) los cambios en el voltaje ac con el campo magnético aplicado pueden atribuirse a variaciones en la impedancia de la muestra.

En definitiva, el equipo de medida registra la impedancia de la muestra a una frecuencia determinada para un valor dado del campo magnético continuo. Haciendo un barrido en campo es posible obtener entonces la evolución de la impedancia frente al campo continuo aplicado, es decir, la denominada curva de magnetoimpedancia.

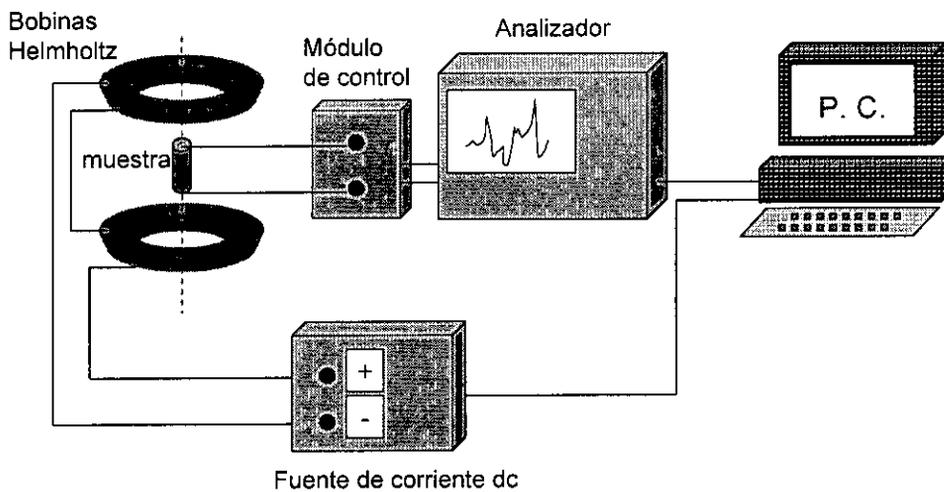


Figura 2.7: Esquema del sistema de medida de magnetoimpedancia.

2.3 Técnica de observación de dominios: la microscopía de fuerzas magnéticas.

La fabricación de materiales de dimensiones cada vez más reducidas hace necesario el desarrollo de nuevas técnicas experimentales. En el campo del magnetismo, las técnicas clásicas de observación de dominios (Faraday, Kerr) son inoperantes a la hora de resolver estructuras cuya dimensión característica sea del orden de las longitudes de onda ópticas. La microscopía de fuerzas magnéticas (MFM), surgida a finales de los ochenta, se revela así como la técnica adecuada para estudiar la configuración magnética de materiales con tamaño micro y nanométrico. En este capítulo, revisamos los fundamentos de esta nueva microscopía, analizamos en detalle los distintos modos de trabajo, y discutimos cuál es el que ofrece mejores resultados. Finalmente, y tras una descripción del equipo utilizado, estudiamos la interpretación de las imágenes de MFM a través de las mediciones realizadas en muestras que poseen distintas características magnéticas.

2.3.1 Fundamentos de la microscopía de fuerzas magnéticas.

La invención de la microscopía de efecto túnel ([BI 81], [BI 82]) permitió el desarrollo de las llamadas microscopías de campo cercano en la década de los ochenta. Así, aparecieron el microscopio de barrido óptico o SNOM [PO 84], el microscopio de fuerzas atómicas o AFM [BI 86], y una serie de variantes para detectar distintas interacciones, como las electrostáticas [MA 88] o las de fricción [MC 90]. En el campo del magnetismo, en el año 1987 surgió la microscopía de fuerzas magnéticas [MA 87],[SA 87].

La microscopía de fuerzas magnéticas (o en forma abreviada, MFM) se basa en la interacción entre dos materiales magnéticos, uno de ellos la muestra a analizar, y el otro una punta que hace las funciones de sonda. Si llamamos M_{punta} a la imanación de la punta y H_{muestra} al campo que emana de la muestra, la energía de interacción entre la punta y la muestra viene dada por:

$$E(\mathbf{r}) = - \mu_0 \int_{\text{punta}} \left[M_{\text{punta}}(\mathbf{r}') H_{\text{muestra}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \right] d^3 r' \quad (2.17)$$

siendo μ_0 la permeabilidad magnética en el vacío. Asimismo, esa energía también puede evaluarse como:

$$E(\mathbf{r}') = - \mu_0 \int_{\text{muestra}} [\mathbf{M}_{\text{muestra}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}_{\text{punta}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')] d^3 r \quad (2.18)$$

donde $\mathbf{M}_{\text{muestra}}$ y $\mathbf{H}_{\text{punta}}$ son la imanación de la muestra y el campo creado por la punta, respectivamente.

En principio, existen dos formas de medir esa interacción: empleando un modo estático, o utilizando un modo dinámico. En el modo estático, se mide la fuerza entre punta y muestra, es decir:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = - \text{grad}[E(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

si se evalúa según (2.17), o:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}') = - \text{grad}[E(\mathbf{r}')] \quad (2.20)$$

si se emplea (2.18). En el modo dinámico, lo que se mide es el gradiente de la fuerza, que vendrá dado por el gradiente de la expresión (2.19) en un caso, o por el gradiente de la expresión (2.20) en el otro.

Ahora bien, existen distintas fuerzas entre la punta del microscopio y la muestra a estudio. Dado que se desea medir únicamente la interacción de origen magnético, es necesario suprimir las otras interacciones. Para conseguirlo, es necesario cumplir dos requisitos:

1. Trabajar con distancias entre punta y muestra superiores a 20 nm. Así, nos aseguramos de que la fuerza magnética predomina sobre las fuerzas de Van der Waals, que decaen rápidamente con la distancia (Fig. 2.8). Además, de este modo se elimina la capilaridad, es decir, la fuerza atractiva debida a la formación de un menisco de agua entre punta y muestra (Fig. 2.9).
2. Conectar eléctricamente a potencial nulo tanto la punta como la muestra. Con ello se descarta la interacción electrostática, que se manifiesta en el mismo rango de distancias que la interacción magnética (véase Fig. 2.9).

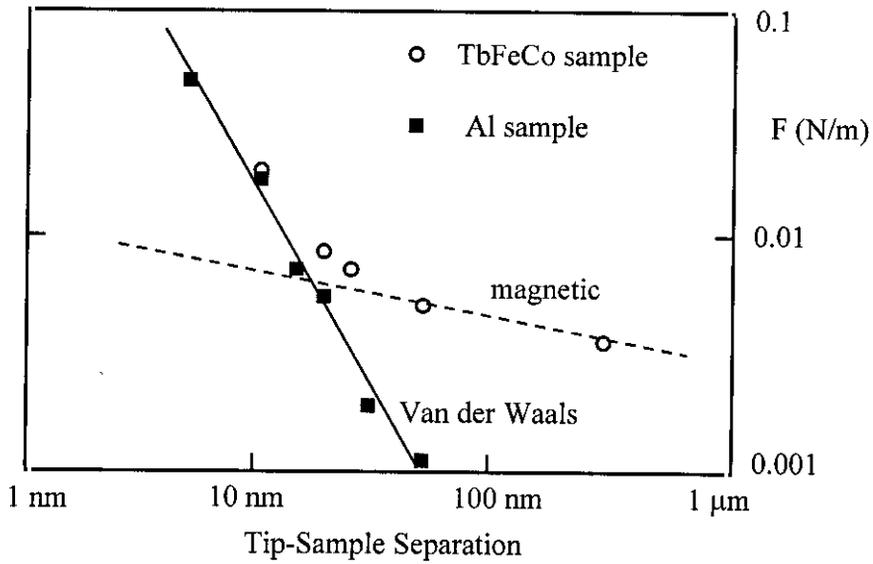


Figura 2.8, Gráfica reproducida de [GR 92]: gradiente de fuerza en función de la distancia punta-muestra en un AFM/MFM. Se empleó una punta de Ni sobre dos muestras, una magnética (TbFeCo) y otra no magnética (Al).

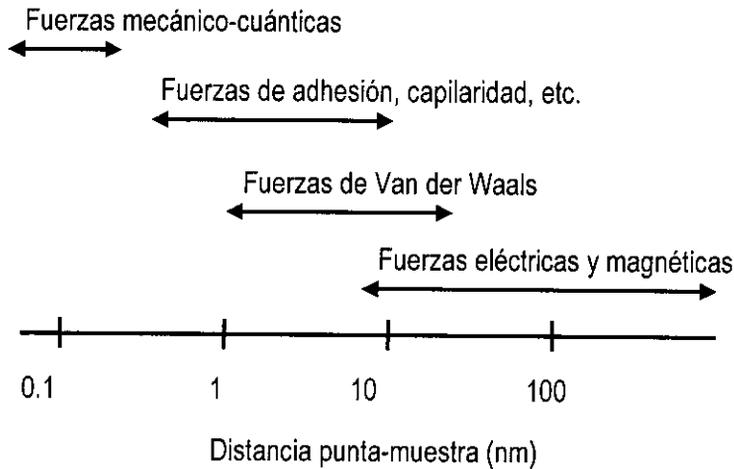


Figura 2.9: Interacciones predominantes en función de la distancia punta-muestra.

A continuación, mencionaremos cómo es posible efectuar experimentalmente la medida de la interacción magnética entre la punta y la muestra, tanto en modo estático como en modo dinámico. En general, la mayor parte de los equipos de MFM tienen el mismo diseño que los AFM habituales, los denominados AFM por reflexión. La punta, normalmente con forma piramidal, de tamaño micrométrico y recubierta con una capa de material ferromagnético de 15-150 nm de espesor, está colocada en un

extremo de una micropalanca sobre la que se focaliza un haz láser. Gran parte de la luz láser se refleja en la micropalanca, y el haz reflejado se detecta mediante un conjunto de fotodiodos que al menos posee dos sectores, uno superior y otro inferior.

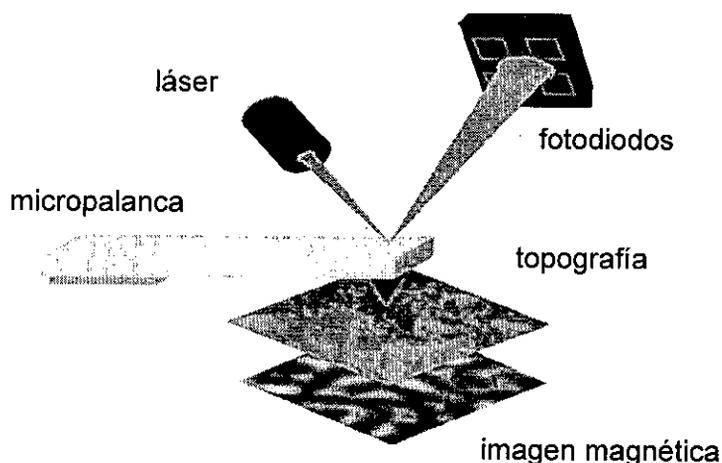


Figura 2.10: Fundamento de la medida en un AFM/MFM. La imagen magnética se obtiene con la punta y la muestra separadas varias decenas de nm.

La medida en modo estático de la interacción punta-muestra se realiza entonces como sigue. La fuerza entre la punta y la muestra provoca una deformación de la micropalanca (hacia abajo si la fuerza es atractiva, hacia arriba si es repulsiva), y esa inclinación se manifiesta en una deflexión del haz láser reflejado que es detectada por el conjunto de fotodiodos; en concreto, hay una correspondencia directa entre la fuerza punta-muestra y la diferencia de intensidad entre los sectores superior e inferior del conjunto de fotodiodos. La Fig. 2.10 ilustra el fundamento de este método de medida.

La medida en modo dinámico es un poco más complicada, pues requiere que la punta esté vibrando a su frecuencia de resonancia. Para ello, suele emplearse un generador de frecuencias como fuente excitadora, y un sistema transductor que induce la modulación mecánica de la micropalanca. Cuando la punta y la muestra están próximas, el gradiente de fuerza modifica la frecuencia de resonancia del sistema oscilante, y esto se detecta analizando la señal proveniente de los fotodiodos con la ayuda de un amplificador síncrono (de tipo "lock-in"). Como veremos más adelante, la existencia del gradiente de fuerza alterará tanto la amplitud como la fase de la oscilación.

En definitiva, es posible medir la interacción punta-muestra en los dos modos descritos teóricamente, el estático y el dinámico.

Finalmente, conviene señalar que, hoy en día, la comparación entre experimento y teoría en MFM es un campo abierto a debate (véase [BE 97A] como ejemplo de la controversia acerca de la formación del contraste en MFM). El cálculo exacto de la integral en las expresiones (2.17) y (2.18) es harto complejo, y por ello es necesario hacer aproximaciones a la hora de interpretar medidas experimentales. La primera, es suponer que tanto el estado magnético de la punta como el de la muestra no se ven alterados en el experimento. Como las puntas son de tamaño micrométrico y suelen estar recubiertas por una lámina delgada de 15-150 nm de espesor de un material magnéticamente duro como Co o $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, esta aproximación es válida salvo para muestras magnéticamente muy blandas (que se ven modificadas por el campo creado por la punta) o para muestras con un elevado momento magnético (crean un campo capaz de modificar el estado magnético de la punta). Una segunda aproximación consiste en considerar exclusivamente la componente z de la fuerza, lo que equivale a considerar que el movimiento de la micropalanca se produce únicamente en la dirección normal a la superficie de la muestra. Esta suposición también es razonable, en tanto que la longitud de la micropalanca (del orden de centenares de micras) es cuatro órdenes de magnitud superior a la amplitud de los movimientos de la palanca (del orden de decenas de nanómetros) y además la constante elástica de la micropalanca es mucho menor en esa dirección que en las otras. Por último, si en los cálculos se desea eliminar la integral sobre el volumen de la punta, es necesario ir más allá, y considerar a la punta o bien como un dipolo puntual [MM 88] (para elevadas distancias punta-muestra), o bien como un monopolo [HU 96] (para una distancia punta-muestra pequeña, de modo que sólo contribuya la parte de la punta más próxima a la muestra). En nuestra opinión, esta última aproximación es la más problemática, pues el espesor del recubrimiento magnético de las puntas es de 20-100 nm y la distancia punta-muestra de 20-500 nm, por lo que la validez de la aproximación queda supeditada al tamaño del dominio magnético existente en el final de la punta.

La Tabla 2.1 resume las diferentes expresiones de la señal medida en MFM según una u otra aproximación, siendo σ la densidad superficial de carga magnética (polos) que describe a la punta, m su momento magnético dipolar, H el campo que emana de la muestra, y μ_0 la permeabilidad magnética del vacío.

Tipo de Punta	Modo Estático: Fuerza	Modo Dinámico: grad. (Fuerza)
monopolar	$\mu_0 \sigma H_z$	$\mu_0 \sigma \frac{\partial H_z}{\partial z}$
dipolar	$\mu_0 m \frac{\partial H}{\partial z}$	$\mu_0 m \frac{\partial^2 H}{\partial z^2}$

Tabla 2.1. Expresión de la señal medida en MFM en función del modo de trabajo y del tipo de punta considerada.

2.3.2 Elección del modo de trabajo: un cálculo orientativo.

Para estimar el orden de magnitud de la interacción magnética, y seleccionar el modo que emplearemos en la adquisición de imágenes, podemos hacer un pequeño cálculo similar al realizado por Belliard [BE 97B]. Supongamos que punta y muestra son dos esferas de Fe de radio 10 nm separados una distancia z y que se comportan como dos dipolos en interacción con sus momentos m dirigidos en la dirección de la recta que los une. El campo que crea uno de los dipolos a distancia z es:

$$H_{\text{dip}} = \frac{m}{2 \pi z^3} \tag{2.21}$$

y por tanto la energía de interacción entre ambos dipolos vale:

$$E = \pm \mu_0 m H_{\text{dip}} \tag{2.22}$$

dependiendo el signo de si los momentos son paralelos (signo negativo) o antiparalelos (signo positivo). La fuerza entre punta y muestra es entonces:

$$F = - \frac{\partial E}{\partial z} = \pm \frac{\mu_0 3 m^2}{2 \pi z^4} \tag{2.23}$$

Para una distancia $z = 50$ nm, y empleando el valor de la imanación de saturación M_s del Fe ($\mu_0 M_s = 2.1$ T) para obtener el momento magnético de cada esfera ($m = 7 \times 10^{-18}$ J/T), según (2.23) resulta una fuerza $F = 5 \times 10^{-12}$ N = 5 pN. Este orden de magnitud requeriría emplear puntas muy blandas (con constante elástica $k \sim 0.1$ N/m) y tener una estabilidad mecánica muy alta (del orden de 0.5 Å), por lo que el modo estático de

adquisición en MFM se emplea únicamente en casos muy especiales (alto vacío, muestras con un elevado momento magnético, etc.).

Veamos ahora qué ocurre si se trabaja en modo dinámico, es decir, si en lugar de medir fuerza se mide gradiente de fuerza. Continuando con el ejemplo, tendríamos entonces:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \pm \frac{\mu_0 6 m^2}{\pi z^5} \quad (2.24)$$

Sustituyendo $m = 7 \times 10^{-18}$ J/T para la distancia $z = 50$ nm se obtiene según (2.24) un gradiente de fuerza $\partial F / \partial z = 4 \times 10^{-4}$ N/m. Como veremos con detalle en el siguiente apartado, el gradiente de fuerzas provoca un cambio en la frecuencia de resonancia que viene dado por $(\partial F / \partial z) \sim k (\Delta \omega / \omega)$, donde k es la constante elástica de la micropalanca. Los amplificadores síncronos habituales permiten una precisión relativa en la detección de frecuencias del orden de 10^{-5} (o sea, $\Delta \omega / \omega = 10^{-5}$), y las puntas empleadas normalmente tienen $k \sim 1$ N/m, por lo que la resolución en modo dinámico será del orden de 10^{-5} N/m. Por tanto, en el ejemplo considerado aquí, la relación señal/ruido en modo dinámico alcanzaría un valor aceptable (alrededor de 40).

En definitiva, el modo dinámico es más adecuado para la obtención de imágenes en MFM. Por ello, todas las imágenes que presentaremos a lo largo de esta memoria han sido adquiridas en modo dinámico.

2.3.3 El modo dinámico.

Como dijimos anteriormente, la medida en modo dinámico se realiza haciendo oscilar a la punta a su frecuencia de resonancia. La ecuación que describe al sistema oscilante es:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{F_{\text{vib}}}{m} \cos(\omega_{\text{vib}} t) + \frac{F_z^{\text{ext}}}{m} \quad (2.25)$$

siendo z la dirección en que vibra la palanca, t el tiempo, m la masa del sistema oscilante, ω_0 su frecuencia propia, Q el factor de calidad de la resonancia, ω_{vib} la frecuencia de la excitación, F_{vib} la fuerza excitadora, y F_z^{ext} la componente z de la

fuerza externa. En primer lugar, es posible tratar la fuerza externa como una perturbación, desarrollándola en serie y quedándonos en primer orden, es decir:

$$F_z^{\text{ext}} = \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z} z + 0(z^2) \quad (2.26)$$

De este modo, podemos reescribir la ecuación (2.25) como sigue:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega^2 z = \frac{F_{\text{vib}}}{m} \cos(\omega_{\text{vib}} t) \quad (2.27)$$

donde ω es la nueva frecuencia propia del sistema, que viene dada por:

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z}} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{m\omega_0^2} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z}} \quad (2.28)$$

Pero $k = m\omega_0^2$ es la constante elástica de la micropalanca, y ya señalamos anteriormente que las puntas empleadas tienen $k \sim 1$ N/m. Además, vimos que los gradientes de fuerza habituales son del orden de 10^{-3} - 10^{-4} N/m, de forma que se verifica que $k \gg (\partial F/\partial z)$. Por ello, es posible desarrollar en serie la raíz de la ecuación (2.28), obteniéndose entonces:

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z} \right) \quad (2.29)$$

Por lo tanto, el desplazamiento $d\omega$ en la frecuencia de resonancia viene dado por:

$$d\omega = \omega - \omega_0 = - \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z} \quad (2.30)$$

La ecuación (2.30) muestra cómo se modifica la frecuencia de resonancia del sistema oscilante en presencia de un gradiente de fuerza, y además señala en qué sentido se produce dicha modificación: el desplazamiento es hacia frecuencias menores si la fuerza es atractiva, mientras que es hacia frecuencias mayores cuando la fuerza es repulsiva. Para verlo, basta pensar en un potencial atractivo sencillo, como por ejemplo $V(z) = -c/z$, siendo $c > 0$ una constante con dimensiones ML^3T^{-2} . La fuerza valdría en ese caso $F = -dV/dz = -c/z^2$, y el gradiente sería $dF/dz = 2c/z^3$, por lo que según (2.30) resulta $d\omega = -(\omega_0/2k)(2c/z^3)$ y por consiguiente $\omega < \omega_0$.

Los equipos de MFM pueden detectar de dos formas el cambio en la frecuencia de resonancia debido a un gradiente de fuerza: a través del cambio en la amplitud de vibración, o mediante el desfase de la oscilación. En ambos casos, se trabaja a una frecuencia fija ω_{vib} próxima a la de resonancia de la punta en oscilación

libre ω_0 , es decir, aquella a la que resuena la punta cuando la distancia hasta la muestra es muy grande (del orden de micras). Cuando la punta se acerca a la muestra, comienza a sentir la interacción, y el cambio en la frecuencia de resonancia se manifiesta porque cambian tanto la amplitud como la fase de la oscilación. En concreto, la solución general de la ecuación (2.27) es [RA 90]:

$$z(t) = C e^{-\gamma t} \cos(\omega_{\text{vib}} t + \delta) + A(\omega) \sin(\omega_{\text{vib}} t + \beta(\omega)) \quad (2.31)$$

El primer término es un transitorio que tiende a cero exponencialmente con el tiempo, y por tanto no lo tendremos en cuenta en el razonamiento. En cuanto al segundo, es un movimiento oscilatorio de frecuencia ω_{vib} , con una amplitud $A(\omega)$ y un desfase $\beta(\omega)$ que vienen dados por:

$$A(\omega) = \frac{F_{\text{vib}}}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_{\text{vib}}^2)^2 + 4 \gamma^2 \omega_{\text{vib}}^2}} \quad (2.32)$$

$$\beta(\omega) = \arctan \left[\frac{\omega^2 - \omega_{\text{vib}}^2}{2 \gamma \omega_{\text{vib}}} \right] \quad (2.33)$$

donde γ es el coeficiente de amortiguamiento, definido como:

$$\gamma = \frac{\omega_0}{2 Q} \quad (2.34)$$

2.3.3.1 El cambio en la amplitud.

Para detectar el desplazamiento en la frecuencia de resonancia a través del cambio en la amplitud de vibración, se opera como sigue. La función $A(\omega)$ tiene un máximo agudo en $\omega = \omega_{\text{vib}}$ y una pendiente muy elevada en los puntos $\omega = \omega_{\text{vib}} \pm \gamma$; por tanto, estos dos puntos serían adecuados para realizar la medida, al ofrecer una gran variación en la amplitud con el cambio en la frecuencia. Consideremos por ejemplo el punto $\omega = \omega_{\text{vib}} - \gamma$. En este punto, empleando que $\gamma \ll \omega_{\text{vib}}$ y que $\gamma \ll \omega$, se verifica que:

$$\frac{dA}{d\omega} = - \frac{A_0 Q}{\omega_0} \quad (2.35)$$

siendo $A_0 = A(\omega = \omega_{\text{vib}} - \gamma)$. Sustituyendo (2.30) en (2.35) se tiene:

$$dA = \frac{A_0}{2} \frac{Q}{k} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z} \quad (2.36)$$

que relaciona el cambio dA en la amplitud de vibración con el gradiente de la fuerza externa. En este caso, la amplitud de vibración aumentaría en presencia de una fuerza atractiva y disminuiría si la fuerza fuese repulsiva; por el contrario, el segundo miembro de la ecuación (2.35) en el punto $\omega = \omega_{\text{vib}} + \gamma$ tiene signo positivo, de modo que en este otro punto de trabajo ocurre que la amplitud de vibración disminuye si la fuerza es atractiva.

El inconveniente de este método para detectar el gradiente de fuerza externo es que A_0 depende de γ , y por tanto, según (2.34), del factor de calidad Q . En primera aproximación, $A_0 \sim Q$, por lo que el cambio en la amplitud de vibración viene dado por $dA \sim Q^2 (\partial F / \partial z)$. El factor Q disminuye notablemente cuando la punta y la muestra se acercan [LU 98], de forma que la detección del cambio en la amplitud de vibración, como técnica para medir gradientes de fuerza de origen magnético, sólo ofrece buenos resultados a distancias punta-muestra grandes en las que las variaciones de Q son mínimas. Por tanto, al no poder emplear pequeñas distancias, la resolución de las imágenes de MFM será pobre.

Sin embargo, es posible hacer un uso conveniente de la fuerte dependencia en Q de dA . Como a pequeñas distancias el factor Q varía considerablemente, es muy sensible a diferencias de altura en la superficie de la muestra. Por consiguiente, la medida del cambio dA en la amplitud de vibración a pequeñas distancias punta-muestra puede emplearse para conocer la topografía de la muestra sin entrar en contacto con la misma.

2.3.3.2 El desfase.

La detección del desplazamiento en la frecuencia de resonancia a través de la medida del desfase permite obtener mejores resultados en lo que a la imagen magnética se refiere. Analizando la expresión (2.33), es fácil darse cuenta de que β varía entre $\pi / 2$ (para $\omega_{\text{vib}} \ll \omega$) y $-\pi / 2$ (para $\omega_{\text{vib}} \gg \omega$), cumpliéndose que $\beta = 0$ para

$\omega_{\text{vib}} = \omega$. Trabajando a una frecuencia excitadora $\omega_{\text{vib}} \approx \omega$ de forma que $\omega + \omega_{\text{vib}} \approx 2\omega_{\text{vib}}$, y definiendo $d\omega^* = \omega - \omega_{\text{vib}}$, puede verse que:

$$\left[\frac{\omega^2 - \omega_{\text{vib}}^2}{2\gamma\omega_{\text{vib}}} \right] = \left[\frac{(\omega + \omega_{\text{vib}})(\omega - \omega_{\text{vib}})}{2\gamma\omega_{\text{vib}}} \right] \approx \frac{d\omega^*}{\gamma} \quad (2.37)$$

Como (2.37) es el argumento del arctan en (2.33), y como de la definición de γ es fácil ver que $\gamma \gg d\omega^*$, puede usarse el desarrollo en serie $\arctan(x) = x + O(x^3)$, con lo que (2.33) se reduce a:

$$\beta = \frac{d\omega^*}{\gamma} = \frac{\omega - \omega_{\text{vib}}}{\gamma} \quad (2.38)$$

Finalmente, empleando en (2.38) que $\omega = d\omega + \omega_0$ y sustituyendo (2.30), se tiene:

$$\beta = \frac{1}{\gamma} \left[- \frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_z^{\text{ext}}}{\partial z} + \omega_0 - \omega_{\text{vib}} \right] \quad (2.39)$$

que muestra cómo el desfase varía linealmente en presencia de un gradiente de fuerza externo. El desfase será negativo cuando la interacción entre punta y muestra sea atractiva, mientras que tomará valores positivos cuando la fuerza sea repulsiva.

La dependencia del desfase β con respecto al factor Q es tan sólo lineal, pues $\gamma \sim 1/Q$ según la definición (2.34). Por ello, a la hora de medir cambios en la frecuencia de resonancia debidos a un gradiente de fuerza de origen magnético, este método permite una mejor resolución que el basado en el cambio en la amplitud de vibración.

2.3.4 Resolución lateral en MFM.

Acabamos de ver cómo las imágenes de MFM con mejor resolución se obtienen midiendo el desfase en la oscilación de la punta, pues esta técnica permite emplear pequeñas distancias entre punta y muestra. Sin embargo, ya dijimos que esta distancia nunca podrá ser inferior a 20 nm, pues entonces comienzan a predominar las interacciones de tipo Van der Waals. Por tanto, la naturaleza de la interacción a medir impone de entrada una restricción.

Además, como se deduce de (2.17) y (2.18), una imagen de MFM es siempre el fruto de la convolución entre la imanación de la punta y el campo creado por la

muestra (o viceversa). Por tanto, la resolución de la técnica dependerá fuertemente de las características de la punta y de la propia muestra.

En la literatura científica sobre MFM, puede encontrarse una gran variedad de puntas, desde pequeñas esferas de Fe en el extremo de un hilo no magnético [HA 90] hasta un triángulo cortado de una chapa de Ni [RM 91] e incluso puntas superparamagnéticas de películas granulares de Fe-(SiO₂) [HO 96]. Hoy día, las puntas más usadas consisten en una micropalanca de SiO₂ o de Ni₃Si₄ con forma rectangular o triangular, con valores de frecuencia de resonancia entre 10 y 300 kHz, y constante elástica entre 0.1 y 100 N/m. En su extremo, está situada la sonda magnética propiamente dicha, que suele ser una pirámide como la de la Fig. 2.11 sobre la que se deposita una lámina delgada de material magnético de espesor entre 15 y 150 nm ([GR 90], [BA 94]). El material empleado en el recubrimiento es Co o Co₈₀Cr₂₀ salvo si la muestra a estudio es muy blanda, en cuyo caso suele emplearse una aleación de Ni-Fe. La elección del recubrimiento es básica, pues si tiene baja coercitividad es re-imanado por la muestra, y si tiene demasiado momento magnético, afecta a la estructura magnética de ésta [BO 94], [AK 96].

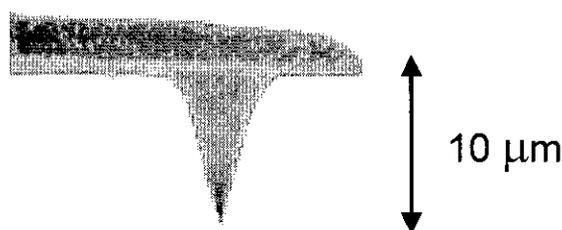


Figura 2.11: Imagen SEM de una punta de MFM.

En cuanto a las características de la propia muestra a estudio, influyen su coercitividad y su momento magnético (por motivos análogos a los expuestos cuando tratamos de la punta), la existencia o no de estructuras periódicas, y la rugosidad de la superficie.

Tras estas consideraciones, conviene señalar que en la literatura, en condiciones ambientales, y con una muestra con superficie muy poco rugosa, las estructuras magnéticas más pequeñas que consiguen resolverse son de unos 20 nm de anchura.

2.3.5 Interpretación de las imágenes de MFM.

En 1988, a partir de consideraciones micromagnéticas, Hartmann estableció las dos condiciones que debe verificar un experimento de MFM para garantizar una medida no destructiva [HA 88]. Si llamamos H_k^{punta} y M_s^{punta} al campo de anisotropía y a la imanación de la punta, y H_k^{muestra} y M_s^{muestra} al campo de anisotropía y a la imanación de la muestra, esas dos condiciones se expresan como sigue:

$$H_k^{\text{muestra}} > M_s^{\text{punta}} \quad (2.40)$$

$$H_k^{\text{punta}} > M_s^{\text{muestra}} \quad (2.41)$$

Si se cumple (2.40), la punta no es capaz de modificar el estado magnético de la muestra. Análogamente, si se verifica (2.41) se garantiza la estabilidad magnética de la punta durante el experimento.

De acuerdo con el criterio de Hartmann, en la microscopía de fuerzas magnéticas cabe distinguir dos situaciones:

- a) pequeña interacción punta-muestra: se cumplen tanto (2.40) como (2.41). En estas condiciones, como señalan Hubert *et al.* [HB 97], un barrido de la muestra proporciona un mapa de las cargas magnéticas (polos) de la misma. Por tanto, en los materiales con anisotropía perpendicular el contraste de las imágenes de MFM se atribuye a dominios con imanación en sentidos opuestos (hacia arriba y hacia abajo), mientras que en los materiales con anisotropía magnética en el plano el contraste se localiza en las paredes.
- b) fuerte interacción punta-muestra: al menos una de las dos condiciones no se verifica. Si se incumple (2.40), se produce una modificación o un desplazamiento de las estructuras magnéticas de la muestra. Si es (2.41) la que no se verifica, se produce una re-imanación de la punta en el mismo sentido que la imanación local de la muestra.

2.3.6 Resultados ilustrativos.

A continuación, describiremos brevemente el equipo empleado en nuestras medidas y presentaremos imágenes para ilustrar las posibilidades que ofrece la técnica de MFM.

2.3.6.1 Descripción del equipo de MFM utilizado.

El MFM empleado en este trabajo, adquirido por el Instituto de Magnetismo Aplicado en 1997, es de la marca Nanotec y fue construido en la Universidad Autónoma de Madrid por el grupo investigador que dirige el Prof. Arturo Baró. El equipo posee una cabeza de AFM por reflexión que está fija, un tubo piezoeléctrico que se encarga del movimiento de la muestra, un amplificador síncrono con generador de frecuencias, un DSP (Digital System Processor) que hace de unidad de control, y un ordenador personal dotado del programa de adquisición y tratamiento de las imágenes. El esquema del equipo se representa en la Fig. 2.12.

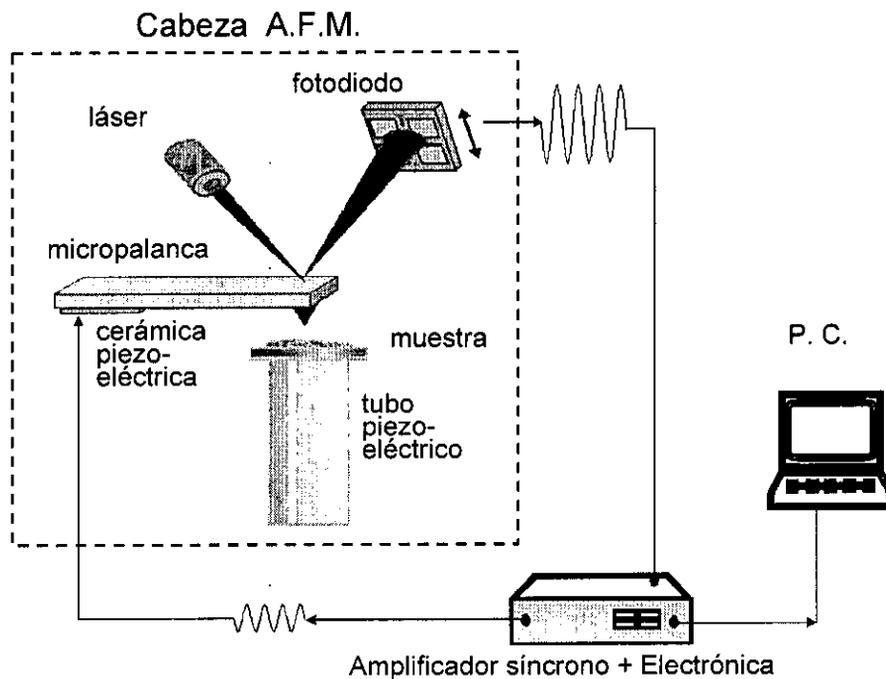


Figura 2.12: Esquema del MFM de Nanotec™ empleado en este trabajo.

Las puntas utilizadas son de la casa Park Scientific Instruments, fabricadas de Ni_3Si_4 y recubiertas con una capa de Co de 50 nm de espesor. Tienen una constante elástica de 0.5 N/m, una frecuencia de resonancia de unos 90 kHz, y están imanadas en la dirección del eje de la pirámide.

La cabeza de AFM por reflexión consta de un diodo láser, un sistema óptico, un soporte para la punta con el sistema transductor, el sistema de barrido, y un fotodiodo dividido en cuatro sectores. El sistema transductor es una cerámica piezoeléctrica, de forma que la punta se pega sobre ésta y se excita empleando el generador de frecuencias. Además, el equipo posee un microscopio óptico con cámara CCD para localizar la punta sobre la muestra.

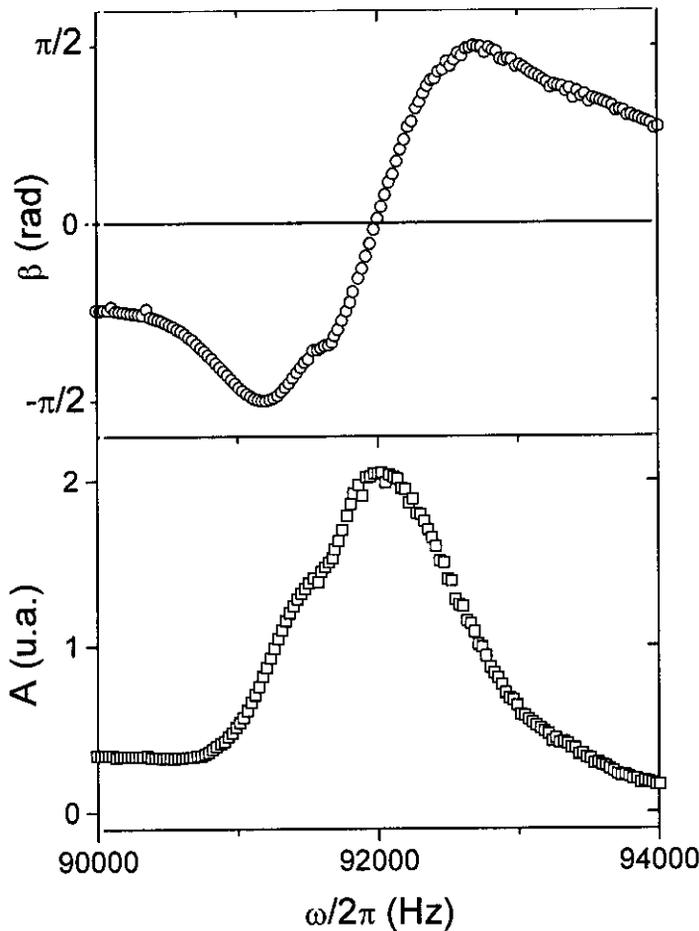


Figura 2.13: Variación de los parámetros de oscilación (fase β y amplitud A) de una punta de MFM en función de la frecuencia ω .

Como se mencionó anteriormente, todas nuestras imágenes se adquirieron en modo dinámico, por lo que la señal proveniente del fotodiodo se analiza en el amplificador síncrono. La componente de la señal que está en fase con la excitación corresponde a la amplitud de la vibración, y se emplea como señal de realimentación para mantener una distancia punta-muestra constante. La componente a 90° permite obtener el desfase, y por tanto, la imagen magnética. Mediante una calibración adecuada en la zona lineal descrita por la ecuación (2.39), es posible cuantificar el gradiente de fuerza correspondiente a la interacción entre punta y muestra. En la Fig. 2.13 se representan la amplitud y el desfase de una de las puntas empleadas en este estudio. Se comprueba que la punta posee una frecuencia de resonancia de 92 kHz, y que en torno a ella el desfase varía linealmente tal y como predice la ecuación (2.39).

2.3.6.2 Imágenes de MFM de muestras con anisotropía perpendicular.

Las muestras estudiadas en este apartado fueron fabricadas en el Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid por el grupo investigador que dirige el Prof. Fernando Briones. Básicamente, son láminas delgadas de $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ (100) de 100 nm de espesor crecidas por pulverización catódica en alto vacío. En un primer paso, se deposita una capa de Pt sobre un sustrato de MgO, y luego, por codeposición a 500°C , se crece epitaxialmente la película de FePd. Finalmente, las muestras se recubren con una capa externa de Pt de 5 nm de espesor para impedir la oxidación. Esta capa exterior no magnética no influye en la medida de MFM, dado que esta técnica mide fuerzas de largo alcance: la distancia típica de medida es de varias decenas de nanómetros de distancia.

El orden químico de las muestras depende del espesor de la capa intermedia de Pt. En concreto, se comprueba que sólo las muestras con una capa de Pt superior a 15 nm presentan una estructura ordenada de tipo $L1_0$ y un eje fácil de imanación perpendicular al plano de la película [CC 97], [AS 99]. Estudiadas en remanencia, estas muestras exhiben franjas claras y oscuras, como puede observarse en la Fig. 2.14 correspondiente a una muestra con una capa intermedia de Pt de 30 nm de espesor.

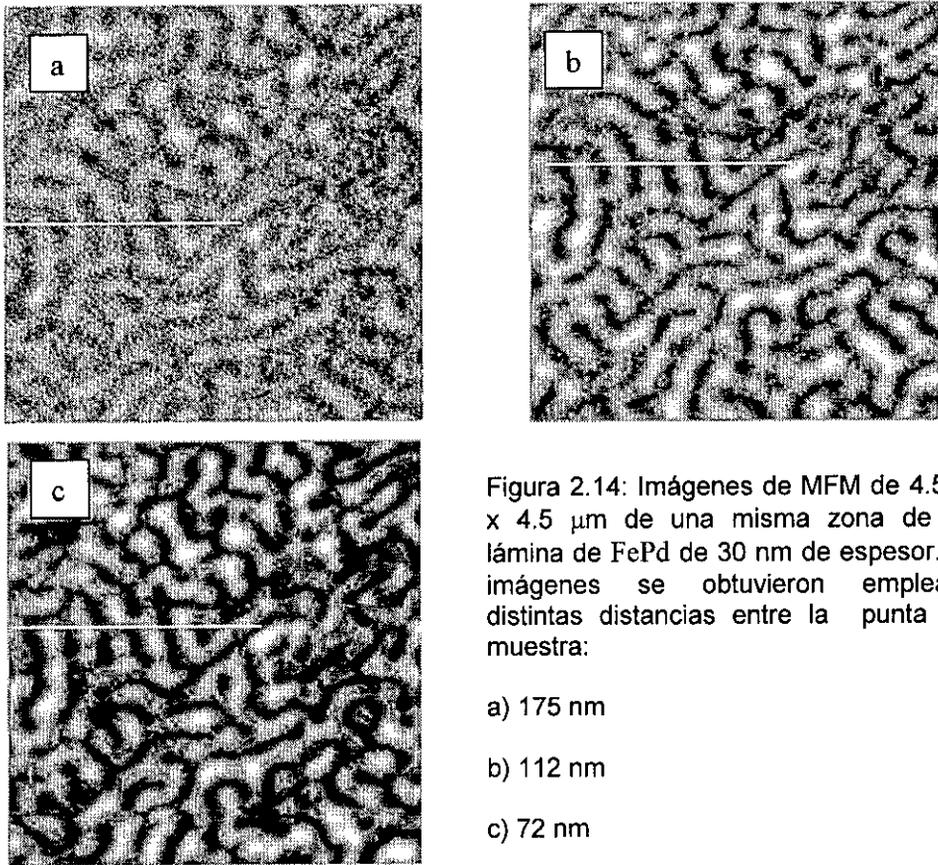


Figura 2.14: Imágenes de MFM de $4.5 \mu\text{m} \times 4.5 \mu\text{m}$ de una misma zona de una lámina de FePd de 30 nm de espesor. Las imágenes se obtuvieron empleando distintas distancias entre la punta y la muestra:

- a) 175 nm
- b) 112 nm
- c) 72 nm

Las franjas observadas permanecen constantes cuando se varía la distancia entre punta y muestra entre 60 y 180 nm (por debajo de 60 nm la punta se desestabilizaba, mientras que por encima de 180 nm la imagen magnética era muy débil). Esto nos permite, en el rango de distancias señaladas, desechar perturbaciones de la punta sobre la muestra e interpretar las imágenes en términos de densidad superficial de polos. De este modo, puede afirmarse que las franjas claras y oscuras corresponden a dominios con imanación perpendicular al plano de la superficie (hacia arriba y hacia abajo) separados por estrechas paredes (estrechas comparadas con la anchura de los dominios y con el tamaño del dominio final de la punta).

La Fig. 2.15 presenta los perfiles obtenidos a lo largo de la línea blanca de la Fig. 2.14. Se comprueba que la relación señal-ruido mejora a medida que disminuye la distancia entre la punta y la muestra. Además, la diferencia entre los máximos y los mínimos de esas curvas permite definir el contraste de las imágenes, contraste que es tanto mayor cuanto más cerca están la punta y la muestra (Fig. 2.16).

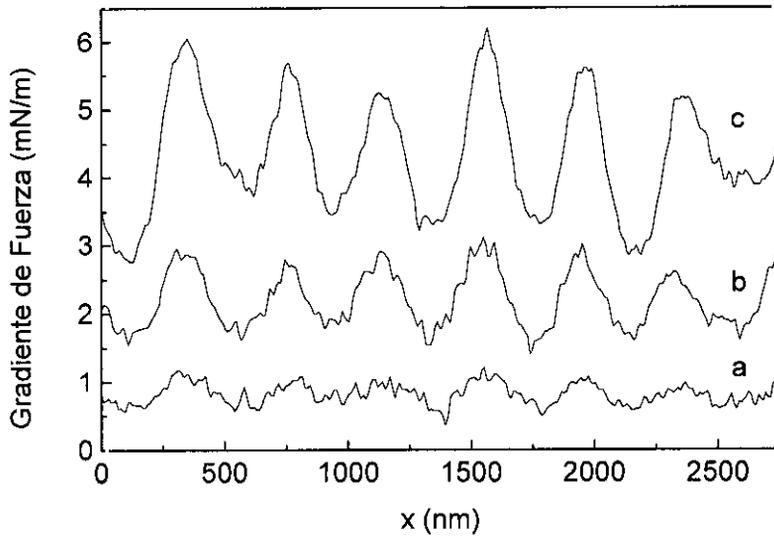


Figura 2.15: Perfiles de la señal obtenida a lo largo de la línea blanca en las imágenes de la fig. anterior.

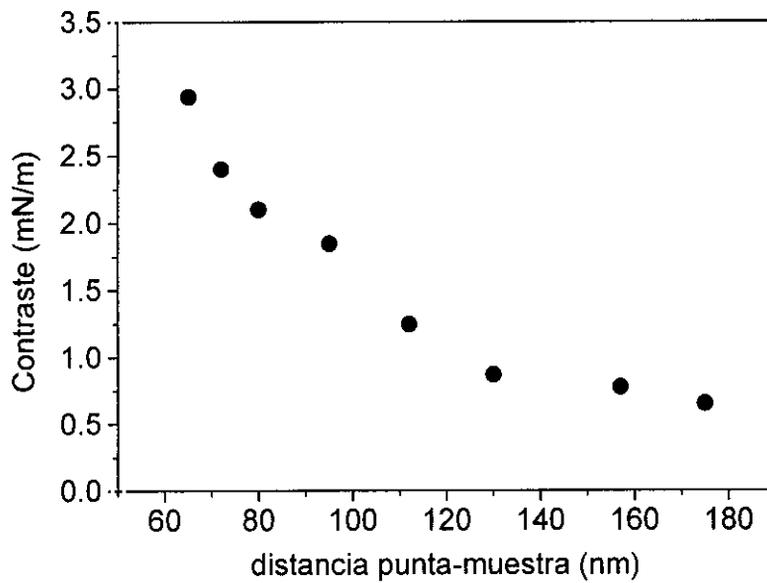


Figura 2.16: Variación del contraste de las imágenes de MFM en función de la distancia entre la punta y la muestra (una lámina de FePd).

2.3.6.3 Imágenes de MFM de muestras con anisotropía en el plano.

En este apartado, presentaremos imágenes de tres muestras: un disco duro comercial, una lámina delgada fabricada en el IMA, y un monocristal de Fe-3%Si.

Los discos duros, que por lo general son películas delgadas de CoPtCr, son soportes de grabación magnética longitudinal en los que la información se almacena en dominios con imanaciones opuestas. La técnica de MFM se ha revelado como una herramienta muy útil a la hora de estudiar la estabilidad de la información almacenada, problemas de sobre-escritura, etc. [RU 90]. La Fig. 2.17 es una imagen de MFM de un disco duro comercial donde podemos distinguir hasta cuatro de sus pistas.

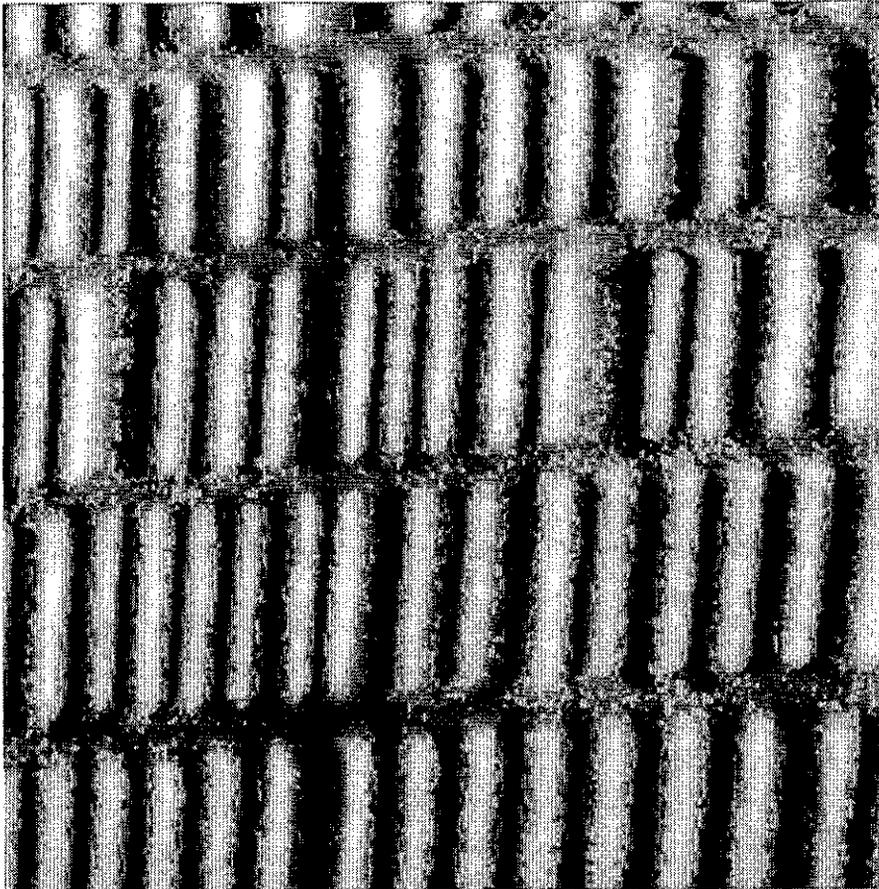


Figura 2.17: Imagen de MFM de $44\ \mu\text{m} \times 44\ \mu\text{m}$ de un disco duro comercial. Distancia punta-muestra: 500 nm.

La Fig. 2.18 es ya una imagen de una sola pista, y la Fig. 2.19 presenta el perfil obtenido a lo largo de la línea blanca de aquélla. Puede apreciarse en detalle que el contraste se localiza en la paredes que separan los dominios, es decir, donde se acumulan los polos.

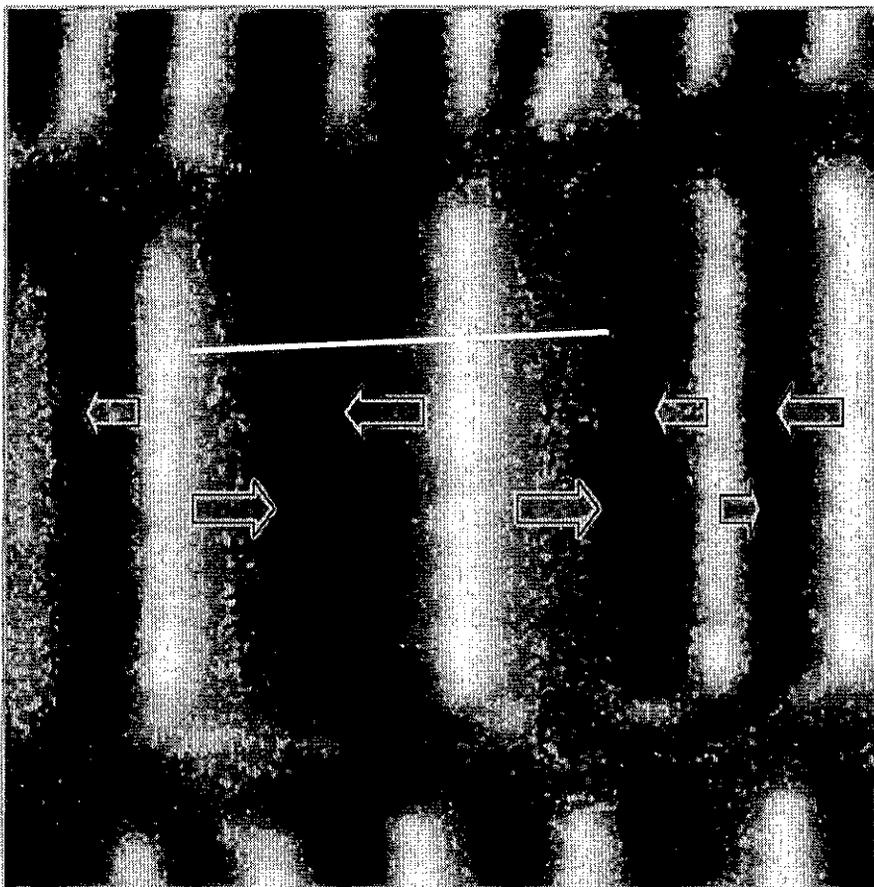


Figura 2.18: Imagen de MFM de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ de un disco duro comercial. Distancia punta-muestra: $500\ \text{nm}$. Las flechas indican cuál es la imanación local de la muestra.

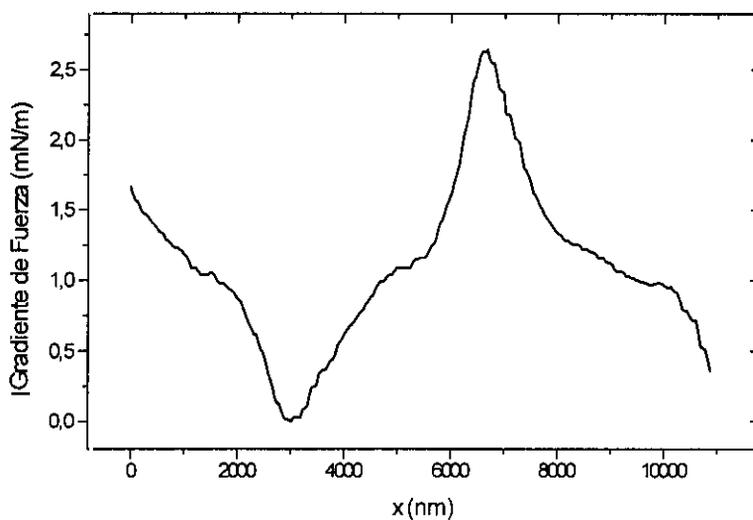


Figura 2.19: Perfil de la señal obtenida a lo largo de la línea blanca en la imagen de la fig. anterior.

También hemos sido capaces de resolver una pared en zig-zag en una película delgada con anisotropía en el plano. Esta muestra es una bicapa de $(\text{FeB})_{25\text{nm}}/(\text{CoSiB})_{100\text{nm}}$ crecida mediante pulverización catódica sobre un sustrato de vidrio pandeado. Al sacar la muestra de la cámara de crecimiento, el sustrato recupera su forma original, por lo que se genera una compresión efectiva en la película que le confiere una anisotropía magnética en el plano en virtud del acoplo magnetoelástico [GM 99]. En remanencia, la lámina posee dominios con imanación en el plano a lo largo del eje fácil.

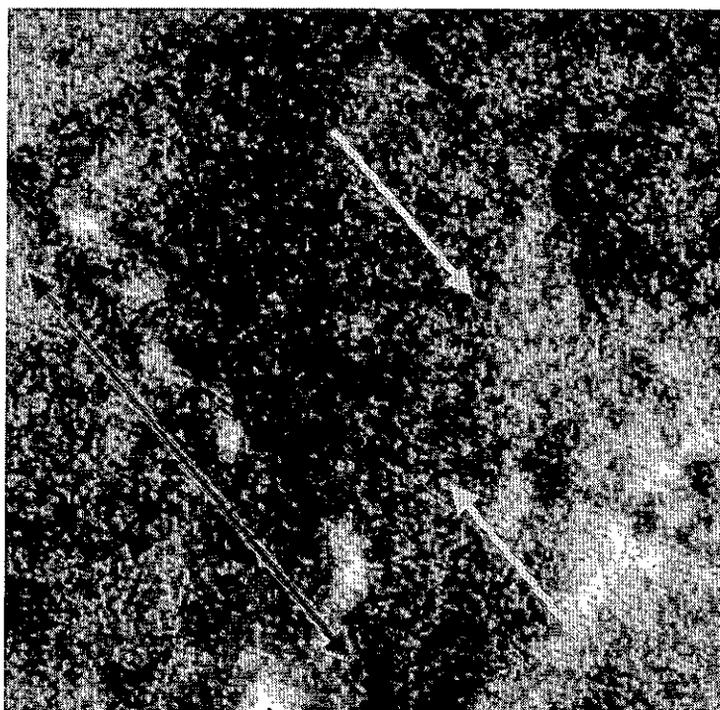


Figura 2.20: Imagen de MFM de $17\ \mu\text{m} \times 17\ \mu\text{m}$ de un disco duro comercial. Distancia punta-muestra: 100 nm. Las flechas indican la dirección de la imanación en cada dominio. La doble flecha señala la zona de la pared con transiciones en la componente Bloch.

La Fig. 2.20 es una imagen de MFM de la zona de transición entre dos dominios que presentan imanaciones en sentidos opuestos. Podemos observar una pared que tiene forma de zig-zag para minimizar la energía magnetostática, aun a costa de aumentar la superficie de la pared y por tanto la energía almacenada en la misma. Además, es posible distinguir cómo en una zona de la pared hay un contraste alternado de regiones claras y oscuras, lo que correspondería a regiones con distinta componente Bloch, es decir, con imanación hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Con este mecanismo, la pared intenta reducir su carga magnética.

Merece destacarse que en la escala de colores utilizada en la imagen, el color oscuro corresponde a fuerza atractiva, mientras que el color claro indica interacción repulsiva. Por consiguiente, que el resto de la pared aparezca con un único contraste oscuro puede deberse a la punta del MFM, ya que la energía del sistema punta-muestra es menor si la componente Bloch de la pared es paralela a la imanación de la punta. En otras palabras: la pared se modifica debido a la influencia del campo creado por la punta y como resultado se obtiene una interacción global más atractiva [FS 97], [BE 97B].

Este efecto se ilustra claramente en la Fig. 2.21, que obtuve en mi estancia en la Universidad Paris-Sur de Orsay bajo la dirección del Prof. Jacques Miltat. La figura presenta dos imágenes de la misma zona de un monocristal de Fe-3%Si, donde pueden distinguirse tres paredes de dominio: una de 180° con transición en la componente Bloch, y otras dos de 90°. En la escala de color empleada, las zonas oscuras corresponden a interacción atractiva (es decir, la componente Bloch de la pared es paralela a la imanación de la punta) y las claras a fuerza repulsiva atractiva (por tanto, la componente Bloch de la pared es antiparalela a la imanación de la punta). La diferencia esencial entre ambas imágenes es que fueron tomadas con la punta imanada en sentidos opuestos. Observando con detalle las imágenes, y tomando como referencia los dos puntos señalados que son debidos a la topografía de la muestra (probablemente óxidos), es posible ver cómo al cambiar la imanación de la punta se desplazan la pared de 180° y una de las paredes de 90° de forma que, en el área barrida, la región de las paredes con imanación paralela a la de la punta se ve siempre favorecida.

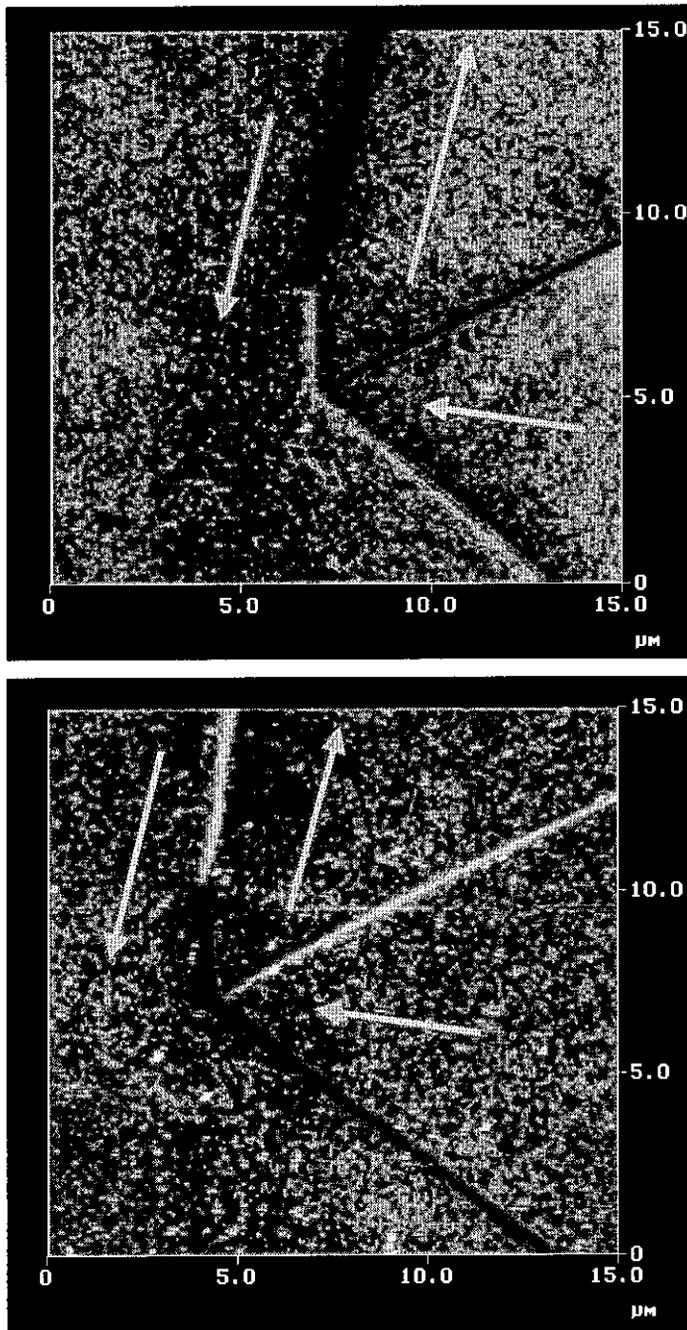


Figura 2.21: Imágenes de MFM de un monocristal de Fe-3%Si obtenidas con la punta imanada en sentidos opuestos. Distancia punta-muestra: 30 nm. Las flechas indican la dirección de la imanación en cada dominio. La doble flecha marca dos puntos debidos a la topografía que sirven como referencia para observar el desplazamiento de las paredes.

2.3.7 Conclusiones.

La microscopía de fuerzas magnéticas es una técnica basada en la medida de la interacción entre dos materiales magnéticos (punta y muestra). El modo de trabajo que ofrece mejores resultados es el modo dinámico o de punta oscilante, midiéndose el desfase que aparece como resultado del desplazamiento en la frecuencia de resonancia causado por dicha interacción.

Cuando la interacción entre punta y muestra es pequeña (pequeña en tanto que no se alteran ni el estado magnético de la punta ni el de la muestra), el barrido de la punta sobre la muestra proporciona el mapa de los polos existentes en la superficie de esta última. Así, el contraste se localiza en los dominios en los materiales con anisotropía magnética perpendicular, mientras que lo hace en las paredes en aquellos que poseen anisotropía longitudinal.

Cuando la interacción entre punta y muestra es fuerte, las estructuras magnéticas se modifican localmente para dar como resultado una interacción global más atractiva.

Capítulo 3: Nanohilos de Cobalto.

Sabía mi abuela un cuento de una montaña de imán: los bajeles que se acercaban demasiado perdían de pronto todo el herraje; los clavos volaban hacia la montaña, y los pobres marineros perecían entre las tablas, que se iban sumergiendo unas tras otras.

Goethe, Werther, Libro I.

La electrodeposición de Ni o Co en los poros de una membrana es la técnica más barata para producir materiales magnéticos nanoestructurados. Como se discutió en la introducción, se espera que estos materiales se empleen en el futuro como soportes para el almacenamiento magnético de la información.

En este capítulo, se describe detalladamente el proceso de fabricación de nanohilos de Co en los poros de membranas de alúmina y de policarbonato. Asimismo, se discuten las características, tanto estructurales como magnéticas, que presentan esos hilos en función de la membrana utilizada.

3.1 Proceso de fabricación.

Para fabricar los nanohilos de cobalto, hemos empleado el método desarrollado por Whitney *et al.* [WH 93]. El proceso de fabricación se inicia con la preparación de la membrana porosa, ya que ésta debe actuar como substrato durante la electrodeposición. Por ello, es necesario depositar previamente una lámina de material conductor en una de las caras de la membrana. Esta lámina debe tener un espesor suficientemente grande como para no presentar una resistencia elevada al paso de corriente. Además, el parámetro de red de la lámina debe ser similar, en la medida de lo posible, al del material a depositar electroquímicamente. En nuestro caso, hemos empleado una lámina de cobre de 500 nm de espesor que fue crecida mediante pulverización catódica. El Cu crece con estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de 3.615 Å. Por su parte, el Co electrodepositado podrá crecer con estructura cúbica centrada en las caras

(parámetro de red: 3.545 Å) o bien con estructura hexagonal (parámetros de red: 2.505 Å en el plano basal y 4.060 Å en el eje c), de forma que el desajuste entre las redes cristalinas de Co y de Cu será de un 2% en el primer caso y de un 11% en el segundo (en el caso más favorable, es decir, suponiendo que el eje c se coloca paralelo al sustrato).

Una vez depositado el Cu, se necesita dotar a la membrana de cierta rigidez para facilitar su manipulación y establecer el contacto eléctrico con la fuente de corriente. Para ello, se pega una cinta de Cu (ancho: 10 mm, espesor: 0.05 mm) en un soporte de vidrio, y sobre dicha cinta se adhiere la membrana empleando pintura de plata. Finalmente, para que el depósito electroquímico sólo tenga lugar en los poros de la membrana, fabricamos máscaras con poliamida adhesiva, dejando al descubierto una superficie rectangular de unos 4x8 mm².

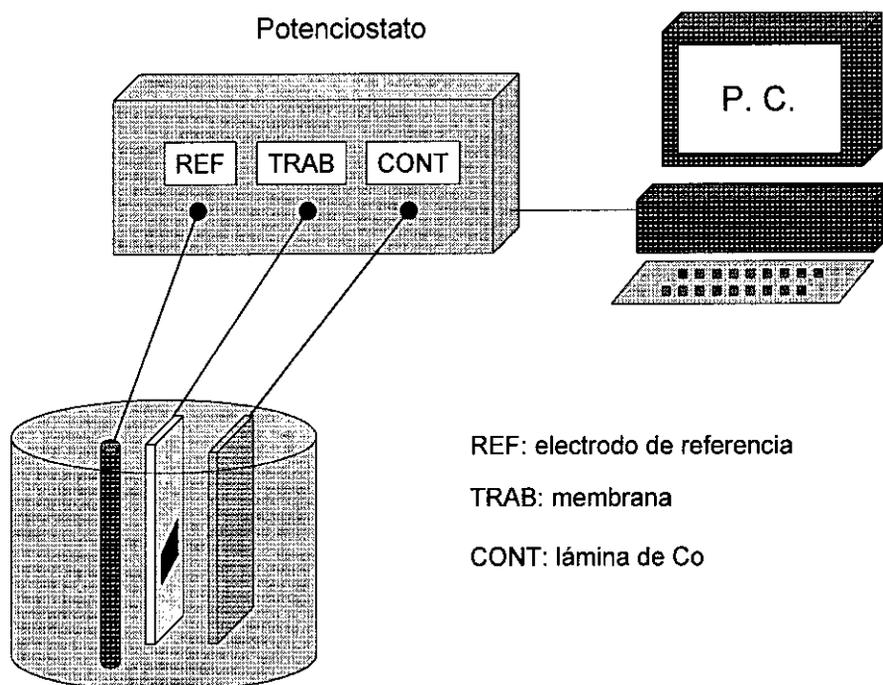


Figura 3.1: Esquema de la celda electrolítica empleada para la fabricación de nanohilos de Co.

Las muestras se electrodepositaron mediante la celda de tres electrodos representada en la Fig. 3.1. El electrodo de trabajo lo constituía la membrana preparada previamente, el contra-electrodo era una lámina de Co enfrentada al primero, y el electrodo de referencia era de Hg/Hg₂SO₄ de la marca Ingold. Como

electrolito empleamos el baño dado por Whitney *et al.* [WH 93] cuya composición se detalla en la Tabla 3.1. El pH de esta disolución es bastante ácido (entre 3 y 4, medido con un papel indicador).

Compuesto	Cantidad	Concentración
H ₃ BO ₃	50 g/l	0.80 M
NaCl	7 g/l	0.12 M
CoSO ₄ 7H ₂ O	252 g/l	0.90 M

Tabla 3.1. Composición del baño para la electrodeposición de Co

Los nanohilos se fabricaron en modo potencioestático a temperatura ambiente, utilizando un potencioestado de la marca Amel Instruments controlado por un ordenador personal. El potencial impuesto entre cátodo y electrodo de referencia fue de -1.6 V, habiendo seleccionado este valor después de fabricar una serie de muestras de Co sobre un substrato de Cu policristalino en forma de cinta: potenciales mayores de -1.3 V daban lugar a deposiciones muy lentas, mientras que potenciales menores que -1.8 V originaban depósitos inhomogéneos debido a la formación de H₂.

Finalmente, es importante mencionar que un programa de elaboración propia permitió obtener la cronoamperometría de los depósitos realizados. Como veremos posteriormente, estas curvas son las que posibilitan controlar el llenado de los poros de la membrana.

3.2 Nanohilos crecidos en membranas de alúmina.

3.2.1 Crecimiento y caracterización estructural.

Las membranas porosas de alúmina se fabrican mediante la anodización de aluminio en una solución ácida apropiada [HM 97]. Nosotros hemos empleado membranas comerciales de la marca Anodisc, de 60 μm de espesor y con diámetro de poro nominal de 200 nm. En las Fig. 3.3 y Fig. 3.4 que luego comentaremos puede observarse el alto grado de porosidad de estas membranas (80%) y la gran homogeneidad que presenta la densidad local de poros. Además, analizando dichas

figuras detenidamente es posible determinar que el tamaño de poro varía entre 170 y 220 nm.

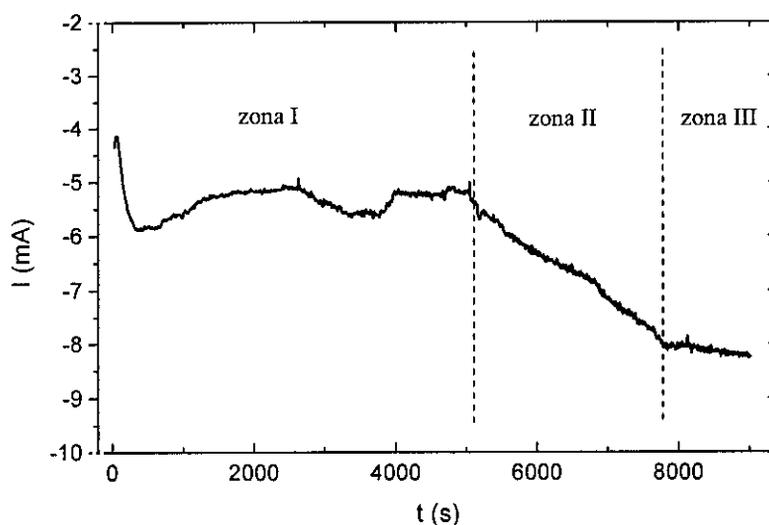


Figura 3.2: Cronoamperometría de una electrodeposición en la que el Co rebosa los poros de la membrana de alúmina.

La Fig. 3.2 ilustra la cronoamperometría típica de una muestra electrodepositada en exceso, es decir, en la que los nanohilos han rebosado. En las electrodeposiciones en modo potencioestático, es decir, a un potencial fijo, la intensidad de corriente en la celda electroquímica es proporcional a la superficie del cátodo. De esta forma, en las cronoamperometrías correspondientes a la fabricación de nanohilos en modo potencioestático cabe distinguir tres etapas:

1. En un principio, y tras un breve transitorio, la intensidad de corriente se estabiliza, lo que indica que los nanohilos comienzan a crecer en los poros de la membrana (zona I).
2. Llega un momento en el que algunos nanohilos han crecido completamente y comienzan a rebosar. Por tanto, la superficie efectiva que actúa de cátodo (la superficie metálica) aumenta considerablemente, lo que da lugar a un incremento brusco en la intensidad de corriente (zona II).
3. Finalmente, una vez que todos los nanohilos han rebosado, la superficie catódica efectiva es de nuevo constante, por lo que la corriente se estabiliza aunque con

un valor más alto que el de la primera etapa. Esta etapa corresponde entonces a la formación de una lámina más o menos rugosa sobre los nanohilos (zona III).

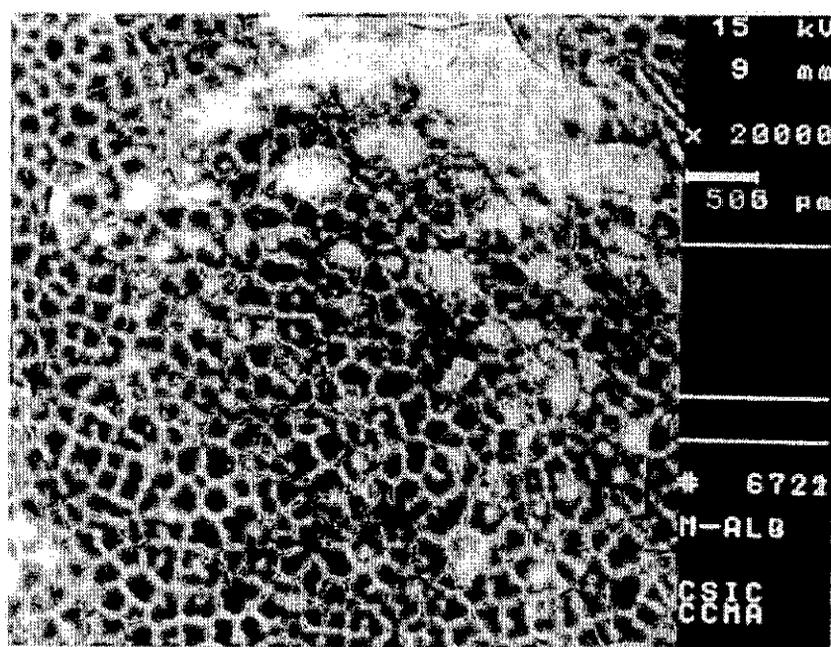


Figura 3.3: Imagen SEM de una muestra electrodepositada durante 5500 s en membrana de alúmina.

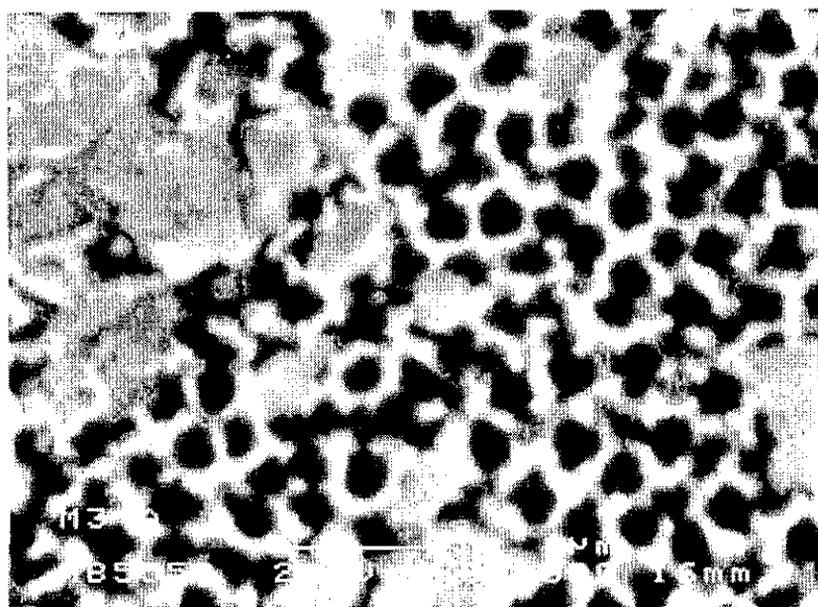


Figura 3.4: Imagen SEM de una muestra electrodepositada durante 6000 s en membrana de alúmina.

Tanto la Fig. 3.3 como la Fig. 3.4 son imágenes SEM de muestras cuya deposición concluyó en la zona II. Los poros de membrana que aún son visibles corresponden a canales de alúmina que todavía no están llenos por completo. Por contra, las zonas de la membrana en las que no se distinguen poros son aquellas en las que los nanohilos ya han rebosado y comienza a formarse una lámina de Co.

La Fig. 3.5 presenta la imagen SEM de una muestra electrodepositada en exceso (es decir, hasta la zona III) que fue cortada en nitrógeno líquido. Es posible distinguir la lámina de Cu crecida por pulverización catódica, los canales de alúmina rellenos de Co, y la lámina de Co formada al rebosar los nanohilos.

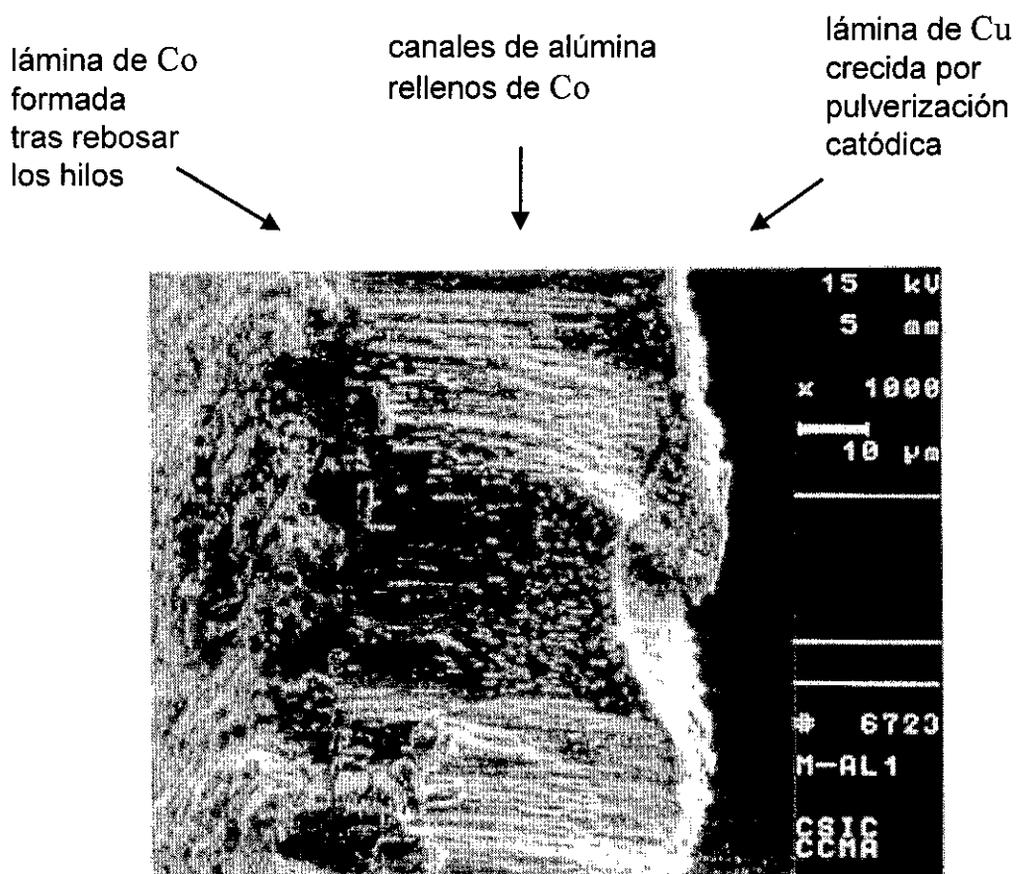


Figura 3.5: Imagen SEM del corte transversal de una muestra electrodepositada durante 9000 s en membrana de alúmina.

En definitiva, a la vista de estas imágenes y de la Fig. 3.2, y dado que deseamos tener nanohilos que llenen por completo los poros de la membrana pero sin rebosar, debemos emplear 5000 s como duración de la electrodeposición. De hecho, todo el análisis que viene a continuación se refiere a muestras crecidas

durante 5000 s.

El espectro de difracción de rayos X típico de las muestras se representa en la Fig. 3.6. Los picos pueden asignarse a la alúmina de la membrana, al electrodo de cobre crecido mediante pulverización catódica, al cobalto de los nanohilos, y a un óxido de boro. Es importante destacar que el cobalto crece con una estructura cúbica centrada en las caras, lo que en principio puede atribuirse a la influencia de la lámina de cobre, que actuaría como semilla. Sin embargo, veremos posteriormente que los nanohilos fabricados con membrana de policarbonato presentan un crecimiento distinto (hexagonal), por lo que la morfología de la membrana juega un papel decisivo. Asimismo, el óxido de boro también parece estar asociado a la membrana, como se discutirá en breve.

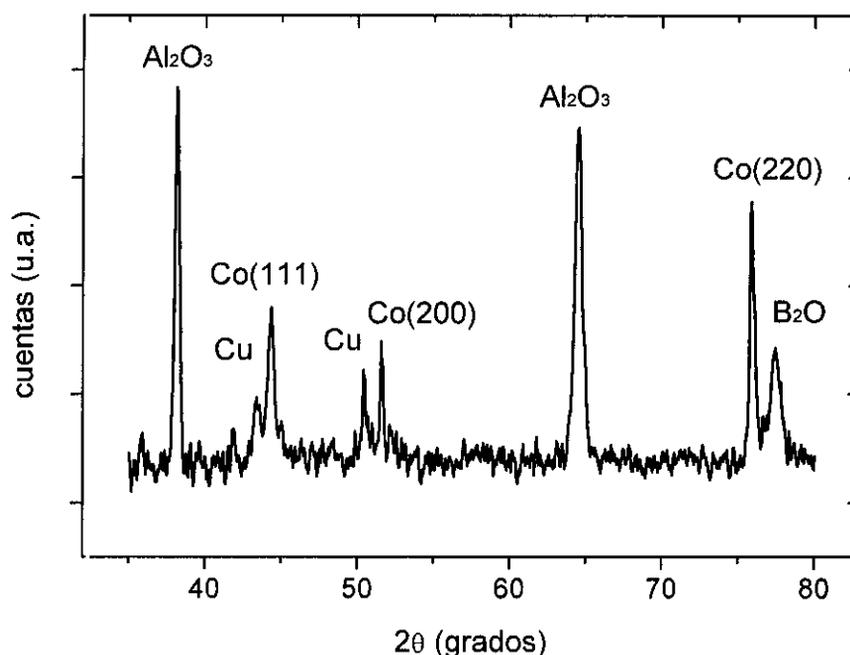


Figura 3.6: Espectro de difracción de rayos X de una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina.

Para visualizar los nanohilos, disolvimos la membrana de alúmina sumergiendo las muestras en una disolución acuosa 5 M de NaOH. La Fig. 3.7 es una imagen SEM de una muestra tratada durante 10 minutos en la que es posible distinguir un racimo de nanohilos de Co entre restos de membrana aún sin disolver.

La Fig. 3.8, correspondiente a una muestra tratada durante 20 minutos, presenta la imagen SEM de una zona donde ya no existe membrana, pues se había disuelto por completo en el baño de sosa. A pesar de ello, podemos observar que la mayor parte de los nanohilos de Co aún se conservan paralelos entre sí. El microanálisis de uno de estos nanohilos reveló que estaba compuesto únicamente por Co, sin presencia de B ni de O. Por consiguiente, el B_2O_3 que se manifestaba en el espectro de rayos X parece estar asociado a la membrana de alúmina. Esta suposición se confirmará al crecer nanohilos con membrana de policarbonato, pues en ese caso no surgirá óxido alguno.

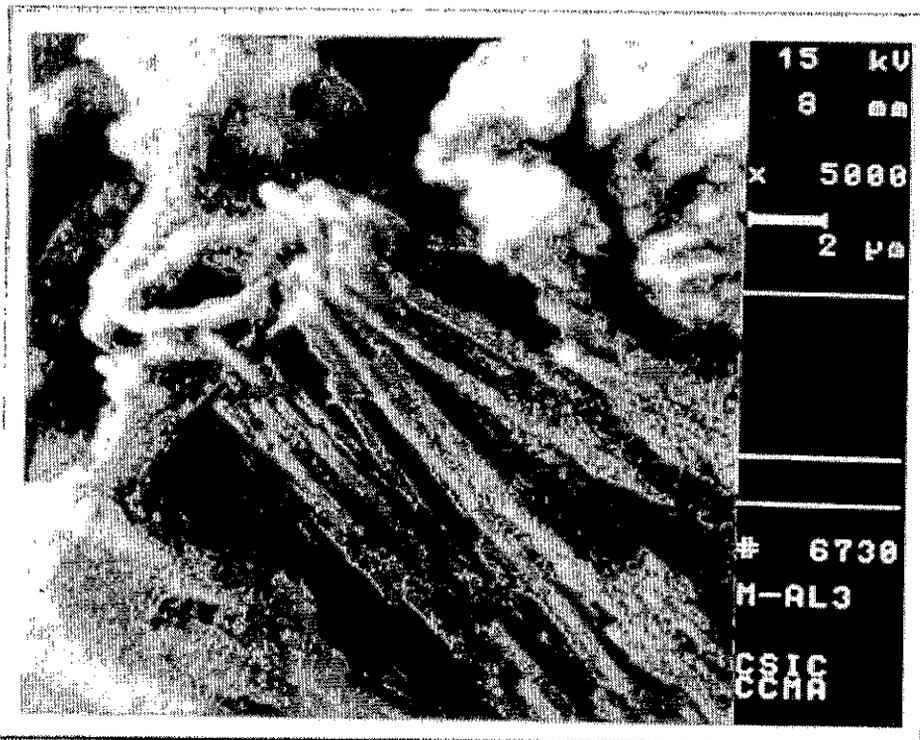


Figura 3.7: Imagen SEM de una muestra tratada durante 10 min. con disolución 5 M de NaOH. Puede distinguirse un racimo de nanohilos de Co.

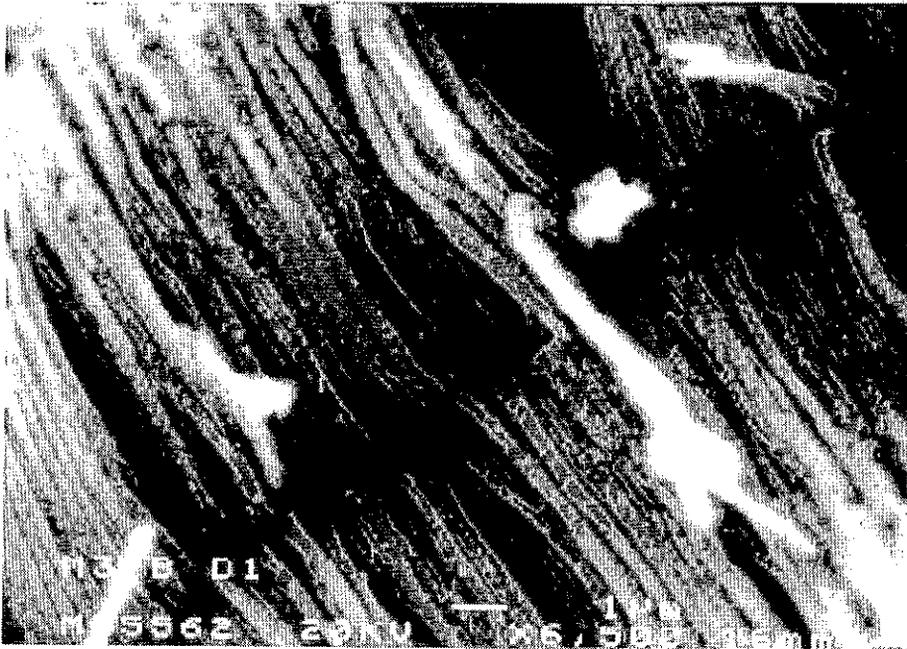


Figura 3.8: Imagen SEM de una muestra tratada durante 20 min. con disolución 5 M de NaOH. Puede observarse un gran número de nanohilos de Co.

3.2.2 Comportamiento magnético.

Las medidas magnéticas se realizaron sobre muestras en las que no disolvimos la membrana, por lo que los nanohilos eran paralelos entre sí y estaban orientados perpendicularmente a la superficie de la membrana.

La Fig. 3.9 presenta dos ciclos de histéresis del conjunto de nanohilos: con el campo aplicado según la dirección del eje de los nanohilos (línea continua) y con el campo aplicado en una dirección ortogonal a la de los nanohilos (línea punteada). De esta figura puede deducirse en principio que el conjunto de nanohilos presenta una anisotropía uniaxial que es debida a la forma de los propios hilos. Como éstos son mucho más largos que anchos ($60\ \mu\text{m}$ frente a $200\ \text{nm}$), el campo desimanador es ínfimo en la dirección axial pero muy grande en la dirección radial, lo que hace que, a campo bajo, sea más fácil imanar al conjunto de nanohilos en la dirección de los mismos que en una dirección ortogonal. Sin embargo, a medida que aumenta el campo aplicado comienza a intervenir la interacción entre hilos, ya que, como se observa en la Fig. 3.10, el campo que crea uno de los nanohilos actúa sobre sus vecinos como un campo desimanador [ME 96]. Eso hace que se necesite un campo

muy alto del orden de 10^4 Oe (es decir, 1 T) para conseguir saturar a la muestra en la dirección axial de los hilos.

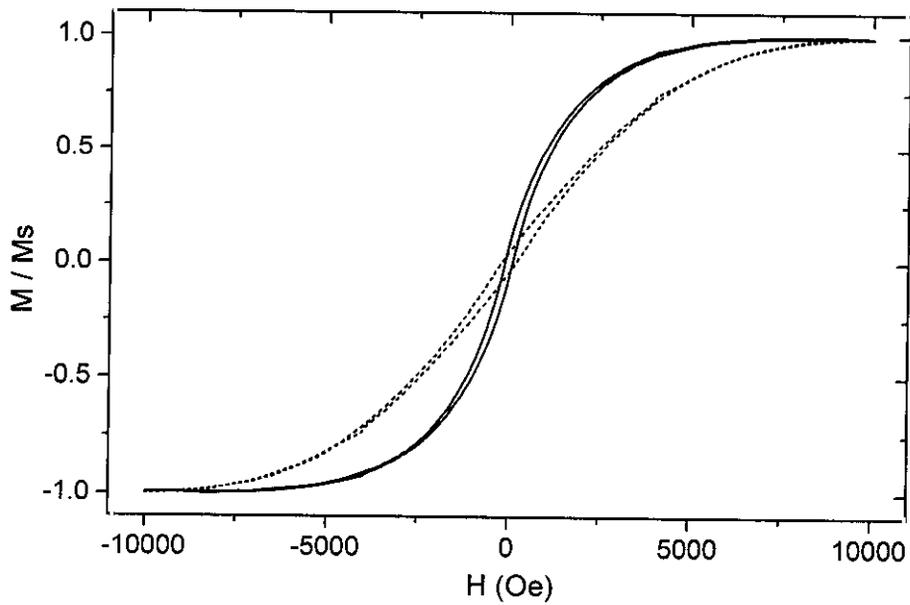


Figura 3.9: Ciclos de histéresis para una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina. El campo se aplicó en dos direcciones: paralela (línea continua) y perpendicular (línea discontinua) a los nanohilos, respectivamente.

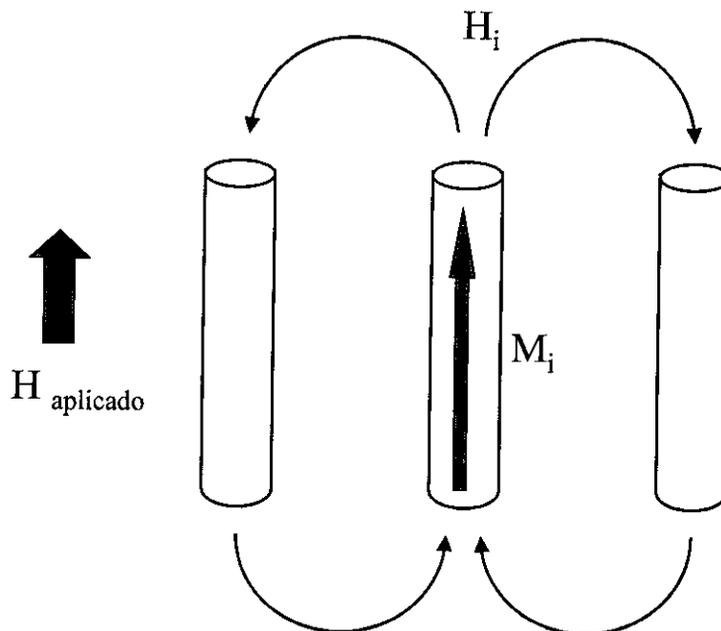


Figura 3.10: Esquema de la interacción existente entre los hilos. Por efecto del campo aplicado, el hilo i adquiere una imanación M_i y crea un campo H_i que actúa como un campo desmagnetizador para los hilos vecinos.

La dependencia angular fuera del plano del campo coercitivo H_c y de la remanencia M_r (esta última medida con respecto a la imanación de saturación M_s) se representa en la Fig. 3.12, siendo θ el ángulo entre el campo aplicado y la superficie de la membrana -véase Fig. 3.11-. Puede comprobarse que se obtiene remanencia máxima con el campo aplicado en la dirección del eje de los nanohilos ($\theta=90^\circ$), mientras que el campo coercitivo alcanza su máximo cuando el campo se aplica en el plano de la membrana y por tanto ortogonal a los nanohilos ($\theta=0^\circ$).

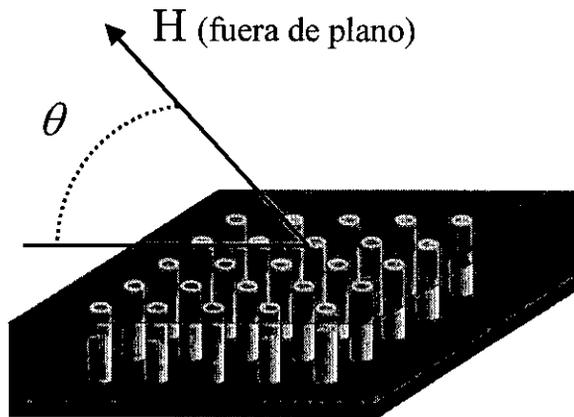


Figura 3.11: Definición del ángulo θ para los ciclos obtenidos fuera del plano de la membrana.

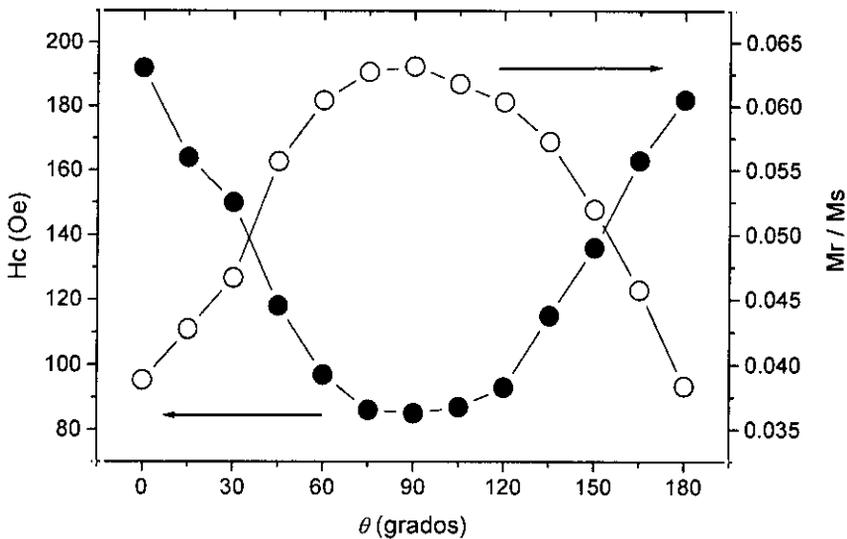


Figura 3.12: Dependencia angular fuera de plano del campo coercitivo (●) y de la remanencia (○) para una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina.

Para descartar la existencia de alguna dirección preferente en el plano de la membrana, medimos la dependencia angular del campo coercitivo y de la remanencia de la Fig. 3.14, siendo ϕ el ángulo entre el campo aplicado y la dirección del lado más largo de la superficie de la membrana -véase Fig. 3.13-. Como se deduce de la figura, todas las direcciones contenidas en el plano de la membrana son equivalentes.

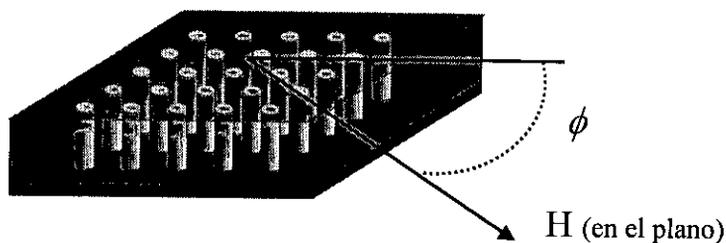


Figura 3.13: Definición del ángulo ϕ para los ciclos obtenidos en el plano de la membrana.

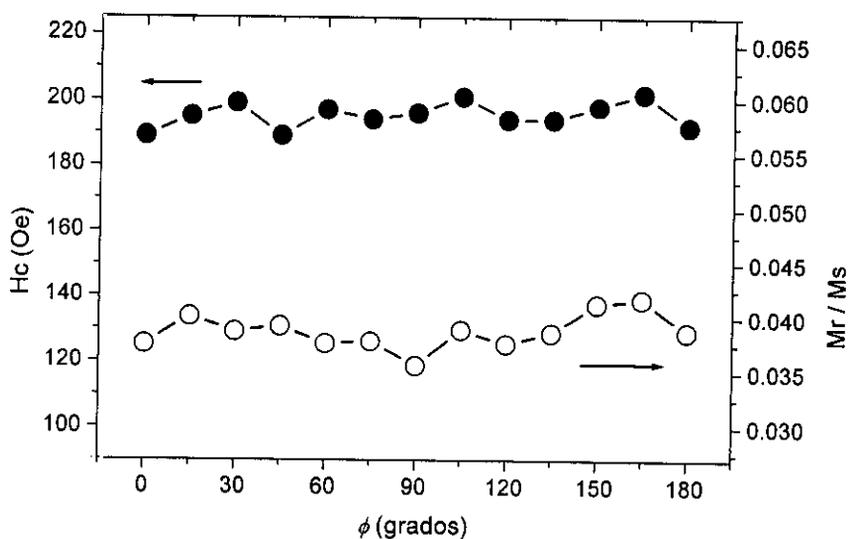


Figura 3.14: Dependencia angular en el plano del campo coercitivo (●) y de la remanencia (○) para una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina.

En definitiva, el conjunto de nanohilos presenta un eje fácil paralelo al eje de los hilos, pero con una doble peculiaridad: una baja remanencia, y un campo coercitivo mínimo.

El hecho de que la remanencia esté por debajo del 7% de la imanación de saturación es indicativo de una fuerte interacción entre los nanohilos [LE 95]. Por otra parte, que el campo coercitivo sea mínimo en la dirección de los hilos puede explicarse atendiendo a los dos factores ya mencionados: la anisotropía de forma y la interacción entre hilos.

Comenzaremos estudiando en detalle la anisotropía de forma, es decir, cómo la forma geométrica afecta a las propiedades magnéticas. En general, el campo desimanador H_d de un material es proporcional a la imanación M que lo crea:

$$H_d = N_d M \quad (3.1)$$

donde N_d es el llamado factor desimanador, que depende principalmente de la geometría del material y está comprendido entre los valores 0 y 4π . Para un elipsoide cualquiera, de ejes a , b y c , se verifica que:

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad (3.2)$$

siendo N_i el factor desimanador en la dirección del eje i . Si el elipsoide es de revolución en torno al eje c , se cumple también que $N_a = N_b$, y si además es infinitamente alargado, entonces $N_c = 0$ y $N_a = 2\pi$.

Como los nanohilos tienen 200 nm de diámetro frente a 60 μm de longitud, pueden aproximarse por elipsoides de revolución infinitamente alargados. De este modo, el factor desimanador en la dirección axial es casi nulo ($N_{axial} \sim 0$) mientras que el factor desimanador en cualquier dirección perpendicular a la axial es muy grande: $N_{perpend} \sim 2\pi$. Por lo tanto, a partir de (3.1) resulta evidente que el campo desimanador es despreciable en la dirección axial de los hilos ($\theta = 90^\circ$) y es máximo en cualquier dirección contenida en el plano de la membrana (es decir, ortogonal a los nanohilos: $\theta = 0^\circ$). En concreto, sustituyendo $N_{perpend} \sim 2\pi$ y $M_s = 1422 \text{ Oe}$ [CU 72] en (3.1) resulta un campo desimanador $H_d = 8900 \text{ Oe}$ en cualquier dirección perpendicular a la del eje de los hilos.

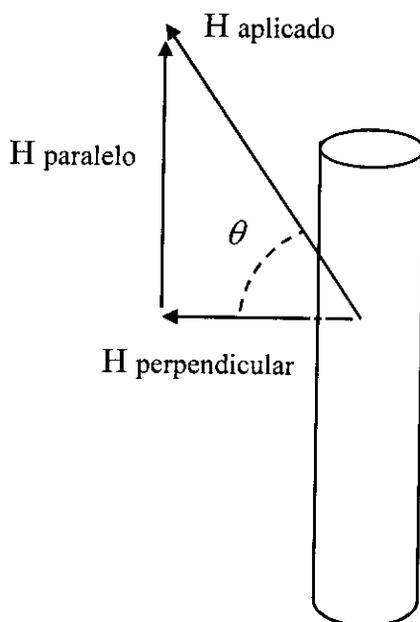


Figura 3.15: Esquema de la descomposición del campo aplicado en dos direcciones: paralela y perpendicular a los nanohilos.

Para considerar el efecto del campo desimanador, podemos descomponer el campo aplicado según dos direcciones: paralelo al eje de los hilos, y perpendicular al mismo, tal y como se aparece en la Fig. 3.15. De acuerdo con lo que acabamos de ver, puede suponerse que la componente perpendicular se anula por efecto del campo desimanador por debajo de 8900 Oe. De esta forma, el campo que deberá considerarse en la interpretación de los resultados será la componente paralela al eje de los hilos. La necesidad de efectuar esta corrección se manifiesta al estudiar la dependencia angular fuera de plano del campo coercitivo empleando una gráfica polar. En efecto: la Fig. 3.16 muestra la representación polar de las medidas de H_c de la Fig. 3.12 sin corregir, siendo θ el ángulo definido en la Fig. 3.11 y H_c la distancia al origen. La curva resultante es extraña, y no refleja la anisotropía uniaxial de los nanohilos. Para corregirla, debemos considerar un campo coercitivo efectivo H_c' definido a partir del campo coercitivo de la Fig. 3.12 del modo siguiente:

$$H_c' = H_c \sin(\theta) \quad (3.3)$$

La gráfica polar de este nuevo campo coercitivo efectivo se representa en la Fig. 3.17. La curva tiene ahora el aspecto típico observado en materiales uniáxicos con anisotropía perpendicular al plano de la muestra, a saber: H_c' máximo para $\theta = 90^\circ$, que en nuestro caso es la dirección del eje de los hilos.

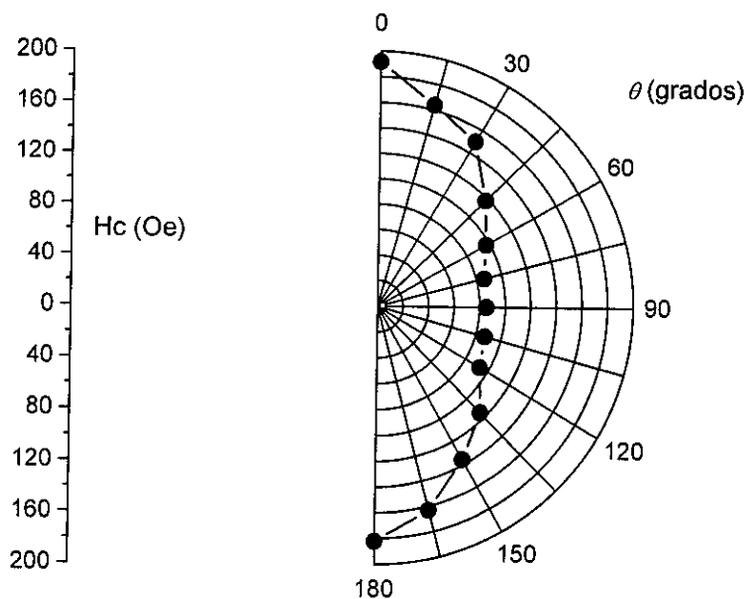


Figura 3.16: Representación polar de la dependencia fuera de plano del campo coercitivo H_c para una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina. El valor de H_c para un ángulo dado queda determinado por la distancia al origen.

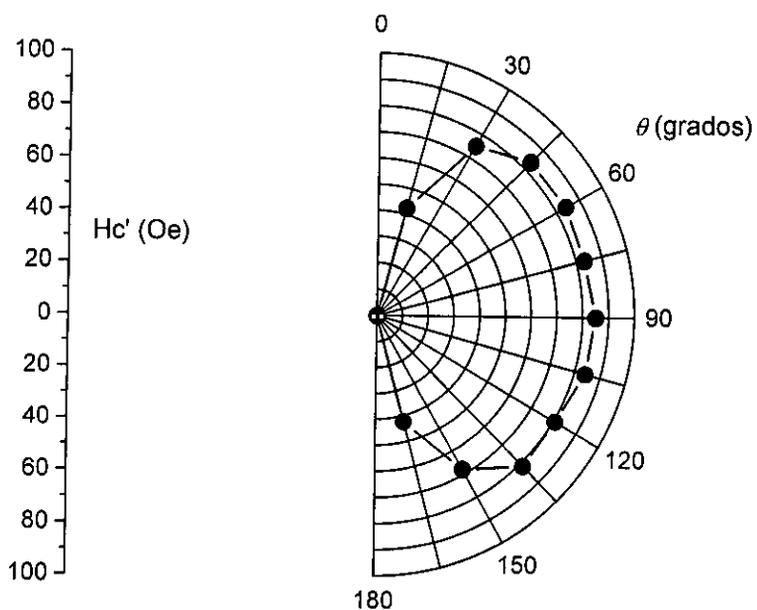


Figura 3.17: Representación polar del campo coercitivo efectivo H_c' para una muestra electrodepositada durante 5000 s en membrana de alúmina. El valor de H_c' para un ángulo dado queda determinado por la distancia al origen.

3.2.3 Un modelo para explicar la reducción del campo coercitivo.

No obstante, tras la corrección del apartado anterior, una duda aún nos asalta. El valor máximo del campo coercitivo no supera los 90 Oe, pero uno esperaría que un nanohilo de Co tuviese un campo coercitivo mayor (una primera estimación para partículas muy alargadas [CU 72] es suponer que el campo coercitivo H_c viene dado por: $H_c \sim 2\pi M_s$, y sustituyendo $M_s = 1422$ Oe conduce a $H_c \sim 8900$ Oe).

Sin embargo, debemos recordar que nuestras medidas corresponden no a un solo nanohilo, sino a un conjunto de ellos. En concreto, considerando que la densidad de poros de las membranas de alúmina es del orden de 10^9 poros/cm², y que el tamaño típico de las muestras es de 0.3 cm², podemos estimar que cada muestra posee del orden de 10^8 nanohilos. Por tanto, la interacción entre los distintos hilos juega un papel no desdeñable.

Ya comentamos anteriormente la Fig. 3.10, que ilustra cómo el campo que emana de un hilo favorece la inversión de la imanación de sus vecinos. Ahora, modificaremos el modelo desarrollado por Velazquez *et al.* para explicar las propiedades de un pequeño conjunto de hilos ferromagnéticos [VE 96] de manera que podamos aplicarlo a nuestro conjunto de nanohilos.

El proceso de llenado de los hilos es un tanto inhomogéneo (recordemos que, como ya vimos, algunos hilos comienzan a rebosar antes que otros), por lo que es conveniente considerar una distribución de campo coercitivo y otra de imanación de saturación. Así, en este modelo, cada nanohilo del conjunto viene caracterizado por un ciclo de histéresis axial de forma cuadrada, con un campo coercitivo H_c perteneciente al intervalo $(H_c^* - \Delta H_c, H_c^* + \Delta H_c)$ y una imanación de saturación M_s incluida en el intervalo $(M_s^* - \Delta M_s, M_s^* + \Delta M_s)$. La imanación $M_i = M_i(H_{total})$ que posee el hilo i cuando se aplica un campo H viene entonces dada por:

$$M_i = M_i \left(H - \sum_{j=1}^N K_{ij} M_j \right) \quad (3.4)$$

siendo N el número total de hilos y K_{ij} una constante que, en general, depende de la

distancia entre los hilos i y j . El sistema de ecuaciones (3.4) se resuelve por un algoritmo iterativo, y finalmente se obtiene la magnitud $M=(M_1+M_2+\dots+M_N)/N$ que representa la imanación del conjunto de hilos.

La Fig. 3.18 muestra los ciclos simulados para un conjunto de 100 nanohilos. La distribución de campo coercitivo utilizada para la simulación viene descrita por: $H_c^*=H_0$, $\Delta H_c=H_0/5$, y la de imanación por: $M_s^*=M_0$, $\Delta M_s=M_0/7$. El ciclo punteado es el de los 100 nanohilos sin interacción, y el continuo es el que poseen esos mismos 100 hilos con interacción que, por simplicidad, se ha supuesto independiente de la distancia (es decir, un único valor constante de $K_{ij}=0.04$). Se comprueba que el efecto de la interacción es reducir notablemente el campo coercitivo.

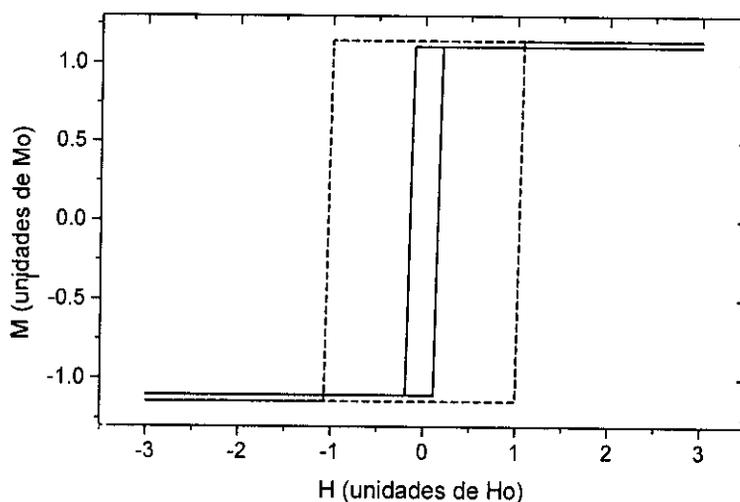


Figura 3.18: Simulación, según el modelo descrito en el texto, de los ciclos de histéresis correspondientes a un conjunto de 100 nanohilos: suponiendo que los hilos no interaccionan (línea discontinua) y considerando que sí existe interacción entre ellos (línea continua).

3.3 Nanohilos crecidos en membranas de policarbonato.

3.3.1 Crecimiento y caracterización estructural.

Las membranas porosas de policarbonato se fabrican a partir de una lámina continua del material deseado. Esta lámina se bombardea con iones pesados (como Ar^{9+}) y se crean zonas dañadas allí donde impactan los iones. Finalmente, esas zonas son atacadas químicamente y dan lugar a los canales o poros [HM 97].

En este trabajo, hemos empleado membranas comerciales de la marca Nucleopore que poseen un espesor de $15\ \mu\text{m}$ y un diámetro de poro nominal de $200\ \text{nm}$. Mediante microscopía de fuerzas y microscopía electrónica de barrido comprobaremos que estas membranas de policarbonato son mucho menos porosas que las de alúmina (20% frente al 80%). Asimismo, veremos que tanto la densidad de poros como el diámetro de los mismos fluctúan notablemente, producto del método inhomogéneo empleado para fabricar los poros en este tipo de membranas.

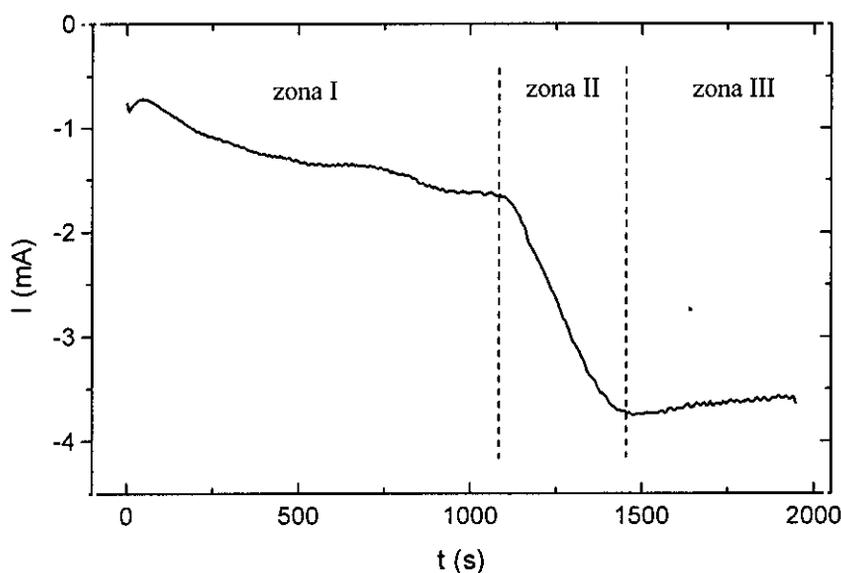


Figura 3.19: Cronoamperometría de una electrodeposición en la que el Co rebosa los poros de la membrana de policarbonato.

La Fig. 3.19 presenta la cronoamperometría típica de una muestra que ha sido electrodepositada en exceso, de forma que todos los nanohilos han rebosado. Como

se explicó anteriormente, las tres zonas señaladas en la curva dan cuenta, respectivamente, del llenado de los poros, del rebose de los hilos, y del crecimiento de la lámina metálica que se forma cuando todos ellos han rebosado (coalescencia). Comparando esta curva con la Fig. 3.2 correspondiente a una muestra rebosada con membrana de alúmina, cabe afirmar que ahora las tres zonas están más claramente delimitadas. Esto es debido a que las membranas de policarbonato son menos porosas, por lo que el cambio en la superficie efectiva que actúa de cátodo cuando rebosan los nanohilos es mucho mayor.

La Fig. 3.20 presenta la imagen SEM de electrones retrodispersados de una muestra crecida durante 1100 s. Se comprueba que, como mencionamos anteriormente, la densidad de poros y el diámetro de éstos son inhomogéneos, debido al proceso de fabricación de las membranas de policarbonato. Asimismo, podemos distinguir que los nanohilos aún no han llenado por completo los poros, aunque algunos estén a punto de hacerlo.

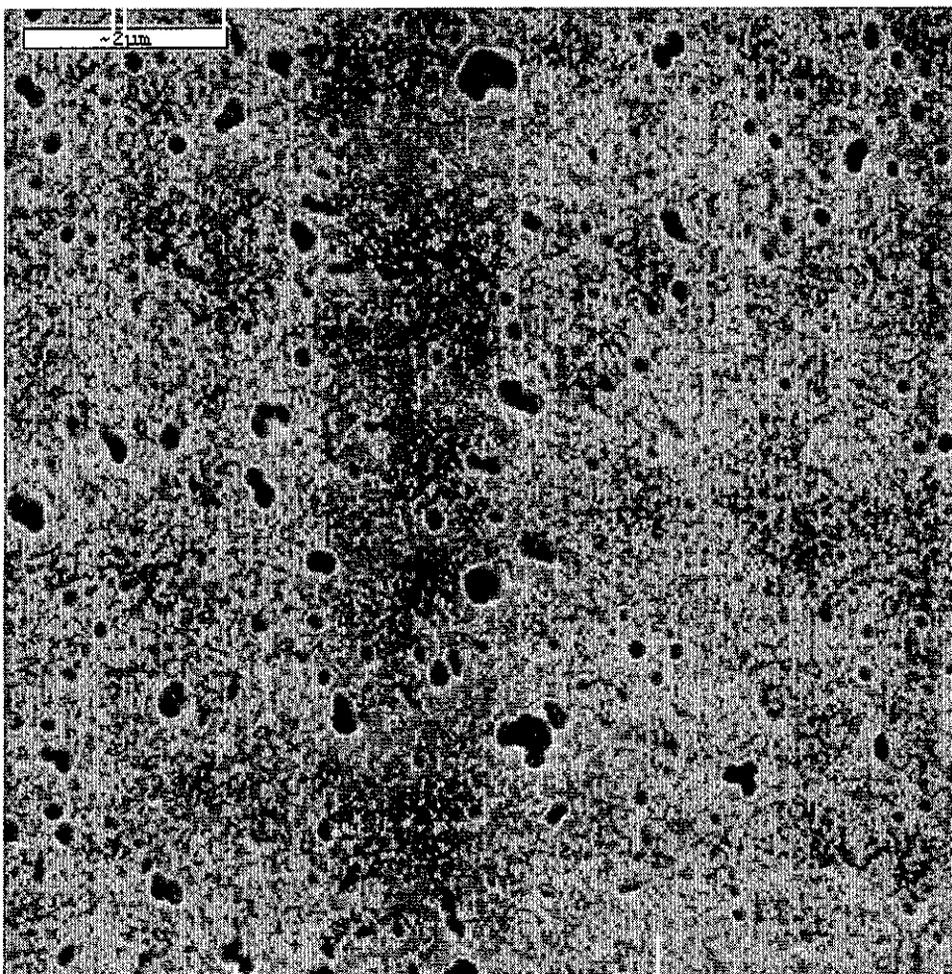


Figura 3.20: Imagen SEM de una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato.

La Fig. 3.21 es una imagen SEM de electrones retrodispersados de una muestra crecida durante 1300 s, o lo que es lo mismo, en la que la electrodeposición se detuvo en la zona II de la Fig. 3.19. Puede observarse que algunos nanohilos ya han rebosado, mientras que otros aún no lo han hecho.

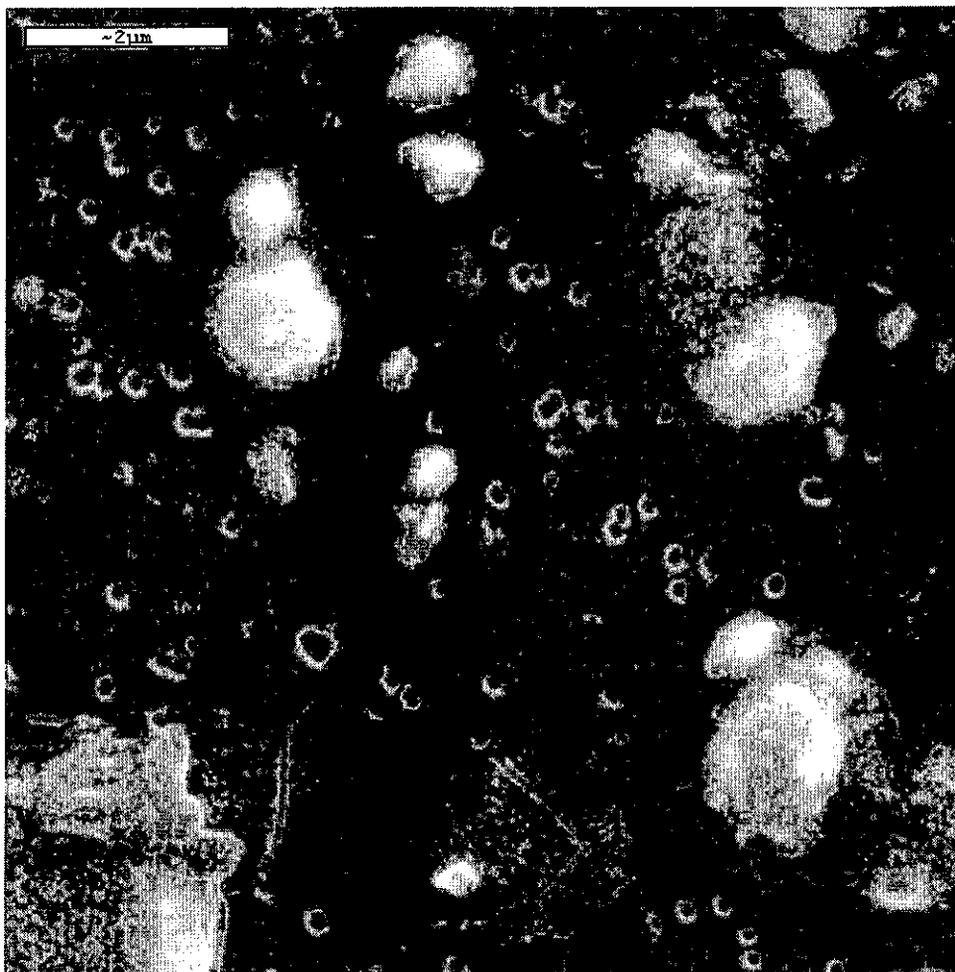


Figura 3.21: Imagen SEM de una muestra electrodepositada durante 1300 s en membrana de policarbonato.

Por último, la Fig. 3.22 presenta la imagen SEM de un corte transversal de una muestra electrodepositada en exceso. Al igual que ocurría en la Fig. 3.5, puede distinguirse el electrodo de Cu crecido por pulverización catódica, los canales de la membrana rellenos de Co, y la lámina de Co formada cuando rebosan los nanohilos. El corte no es tan limpio como en el caso de la membrana de alúmina, y esto es debido a que la membrana de policarbonato es más elástica que aquélla.

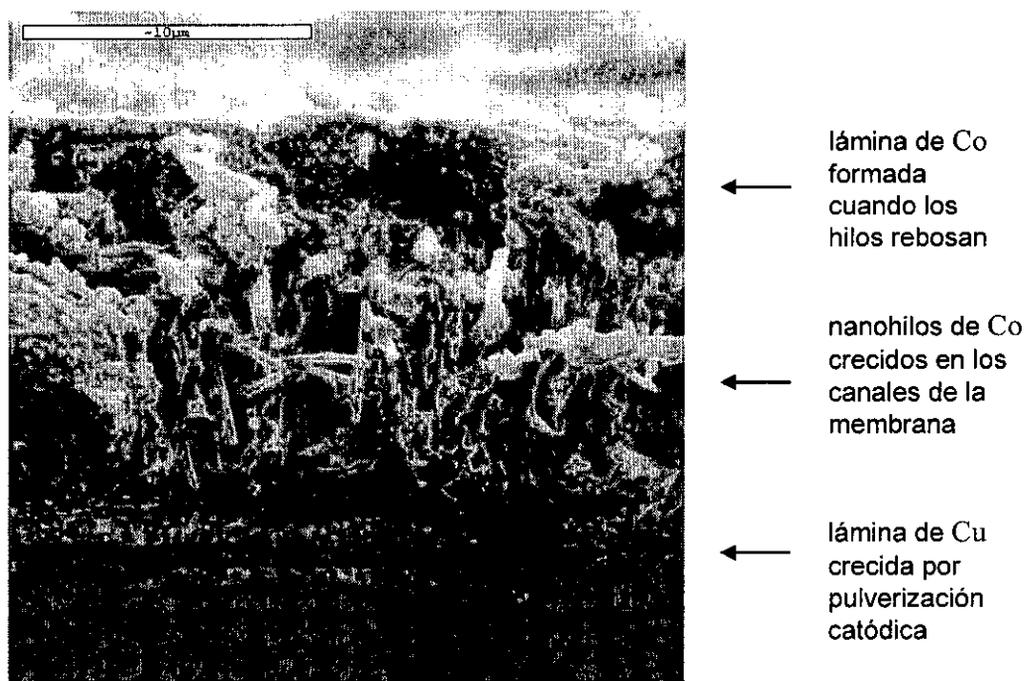


Figura 3.22: Imagen SEM del corte transversal de una muestra electrodepositada durante 2000 s en membrana de policarbonato.

En resumen, de la cronoamperometría de la Fig. 3.19 y de las imágenes SEM comentadas se deduce que para conseguir nanohilos que llenen por completo los poros de la membrana sin rebosar, debemos electrodepositar el Co durante 1100 s. De ahora en adelante, toda la discusión que sigue se refiere a muestras electrodepositadas durante 1100 s.

En la Fig. 3.23 puede apreciarse el diagrama de difracción de rayos X típico de una de estas muestras. Los picos pueden atribuirse al electrodo de cobre crecido mediante pulverización catódica y al cobalto de los nanohilos. Las diferencias con respecto a las muestras crecidas con membrana de alúmina, aparte de la desaparición obvia de los picos debidos a la propia alúmina, son:

- No aparece óxido de boro, lo que confirma que, como aventuramos en su momento, la presencia de dicho óxido está asociada a la membrana de alúmina.
- El cobalto crece ahora con estructura hexagonal en vez de cúbica centrada en las caras, lo que indica que la morfología de la membrana juega un papel decisivo a la hora de que el Co electrodepositado crezca en uno u otro sistema. Algunos autores sugieren que el crecimiento se ve afectado por la adsorción de iones a las paredes

de los poros como resultado de la interacción electrostática [CZ 91], [MR 96]. En particular, en las membranas de policarbonato hay sitios aniónicos hacia los que se sentirían atraídos los cationes Co^{2+} .

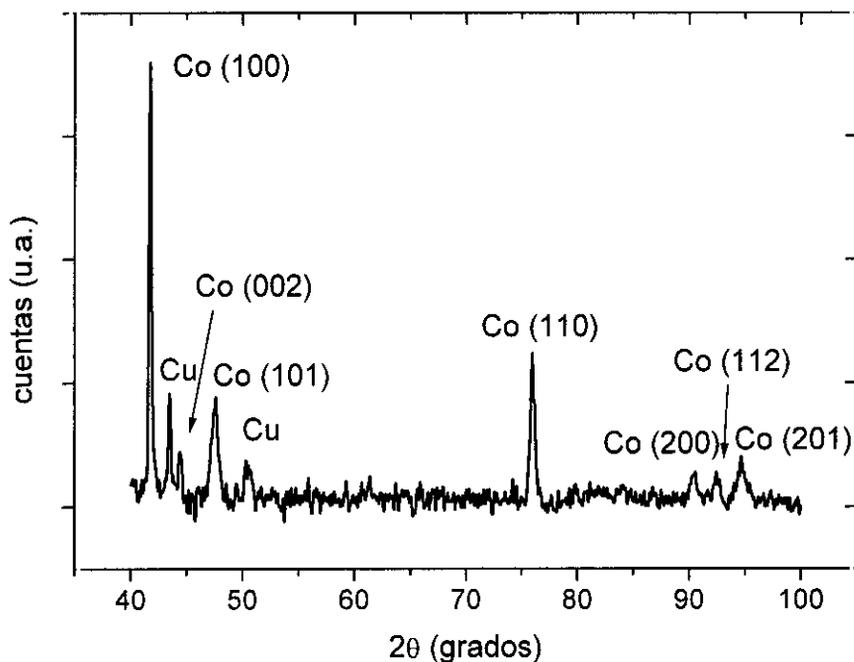


Figura 3.23: Espectro de difracción de rayos X de una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato.

Las membranas de policarbonato pueden disolverse empleando diclorometano (CH_2Cl_2). Así, la Fig. 3.24 es una imagen SEM de una muestra tratada con unos 0.5 ml de CH_2Cl_2 . Podemos observar que la membrana se ha disuelto parcialmente, por lo que salen a la luz unos pocos nanohilos de Co.

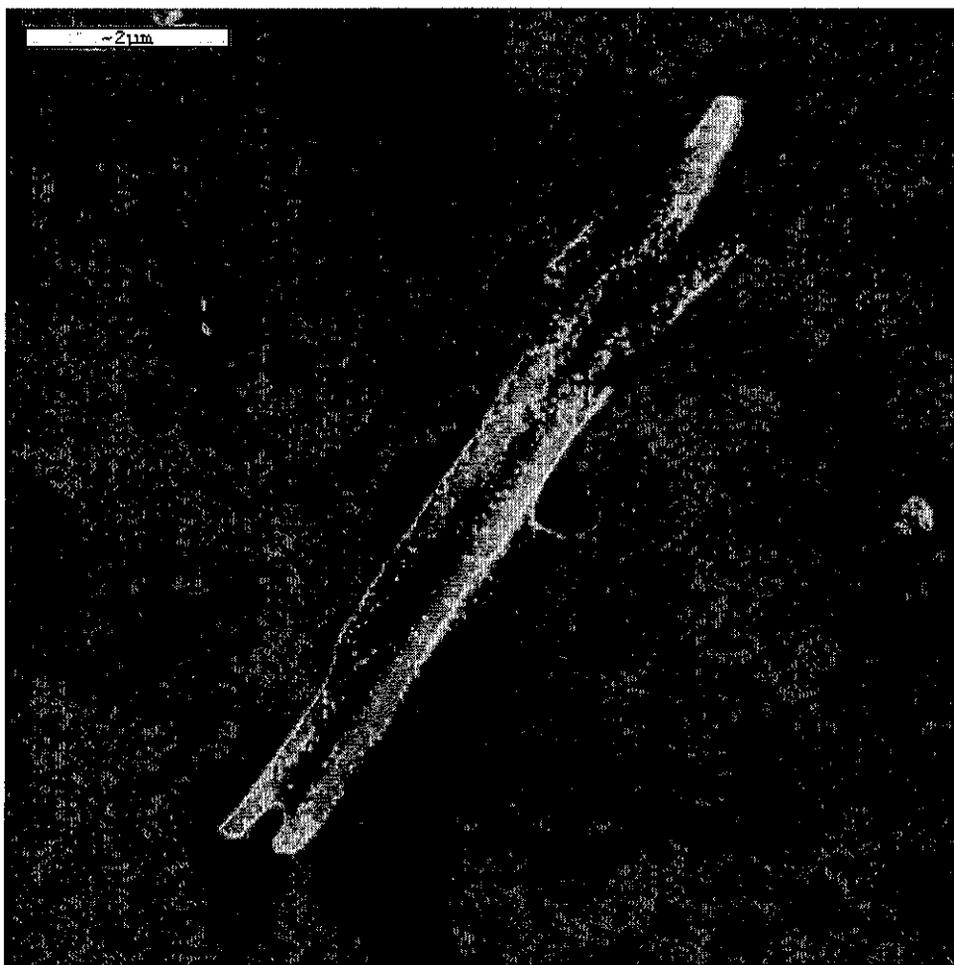


Figura 3.24: Imagen SEM de una muestra tratada con 0.5 ml de CH_2Cl_2 . Pueden distinguirse varios nanohilos de Co.

3.3.2 Comportamiento Magnético.

Al igual que en el caso de las membranas de alúmina, las medidas magnéticas se realizaron sobre muestras en las que no disolvimos la membrana, de forma que los nanohilos eran paralelos entre sí y estaban orientados perpendicularmente a la superficie de la membrana.

La Fig. 3.25 presenta, para un conjunto de nanohilos crecidos en membrana de policarbonato, dos ciclos de histéresis: con el campo aplicado según la dirección del eje de los nanohilos (línea continua) y con el campo aplicado en una dirección ortogonal a la de los nanohilos (línea punteada). De la figura se deduce que la muestra se imana más fácilmente en la dirección de los hilos que en una dirección perpendicular a los mismos, lo que se explica, como ya ocurría con las muestras

crecidas con membrana de alúmina, considerando la anisotropía de forma de los hilos (tienen una longitud de 15 μm frente a sólo 200 nm de diámetro). No obstante, también se comprueba que al aumentar el campo aplicado comienza a intervenir la interacción entre hilos (recuérdese la Fig. 3.10), lo que obliga a tener que aplicar un campo muy alto, del orden de 10^4 Oe (1 T), para conseguir saturar a la muestra en la dirección de los hilos.

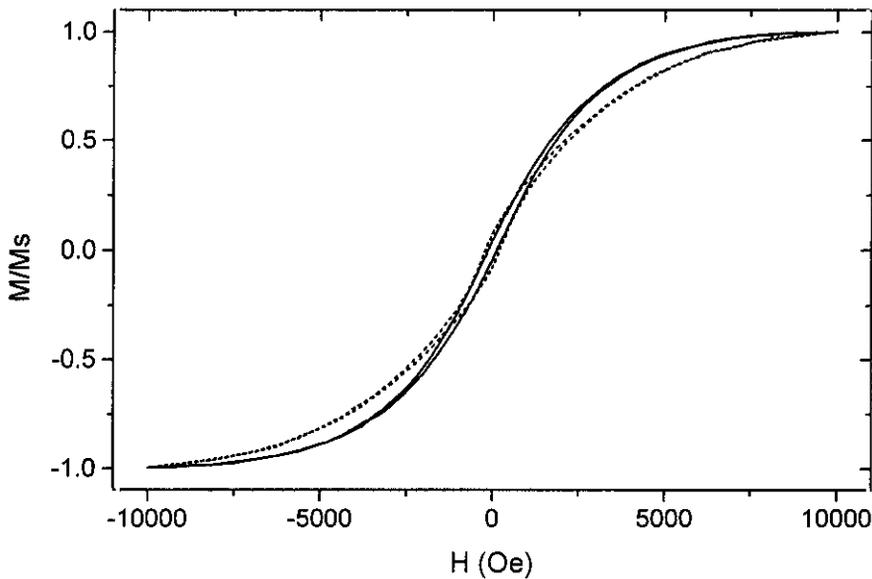


Figura 3.25: Ciclos de histéresis para una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato. El campo se aplicó en dos direcciones: paralela (línea continua) y perpendicular (línea discontinua) a los nanohilos, respectivamente.

La dependencia angular fuera del plano de la membrana del campo coercitivo H_c y de la remanencia M_r con respecto a la imanación de saturación M_s se representa en la Fig. 3.26, siendo θ el ángulo entre el campo aplicado y la superficie de la membrana (recuérdese Fig. 3.11). A diferencia de lo que sucedía con las muestras crecidas en alúmina, la remanencia es máxima en la dirección ortogonal a la del eje de los nanohilos ($\theta=0^\circ$), aunque, como entonces ocurría, no supera en ningún caso el 8% de la imanación de saturación, lo que indicaría que sigue existiendo una fuerte interacción entre los nanohilos [LE 95]. En cuanto al campo coercitivo, también alcanza su máximo cuando el campo se aplica en el plano de la membrana y por tanto ortogonal a los nanohilos ($\theta=0^\circ$).

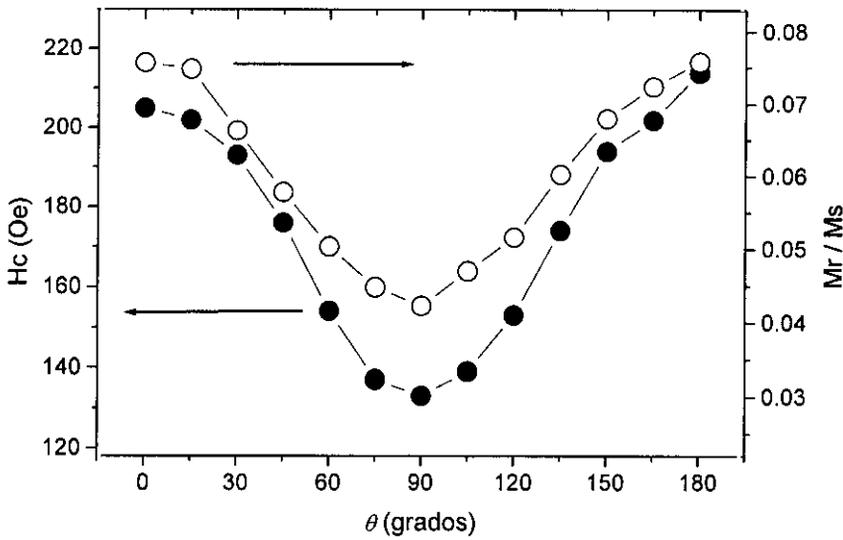


Figura 3.26: Dependencia angular fuera de plano del campo coercitivo (●) y de la remanencia (○) para una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato.

Con el objeto de descartar la existencia de alguna dirección preferente en el plano de la membrana, se midió la dependencia angular del campo coercitivo y de la remanencia de la Fig. 3.27, siendo ϕ el ángulo entre el campo aplicado y la dirección del lado más largo de la superficie de la membrana (véase Fig. 3.13). De la figura se deduce que todas las direcciones contenidas en el plano de la membrana son equivalentes.

En resumen, y salvo en lo que atañe a la dirección de máxima remanencia, el conjunto de nanohilos crecidos en membrana de policarbonato presenta unas características similares a las de los nanohilos crecidos en membrana de alúmina: la dirección de fácil imanación es paralela al eje de los hilos, pero el campo coercitivo es mínimo cuando el campo se aplica en esa dirección. Por lo tanto, es posible realizar el mismo análisis que en el caso de las muestras crecidas en membranas de alúmina.

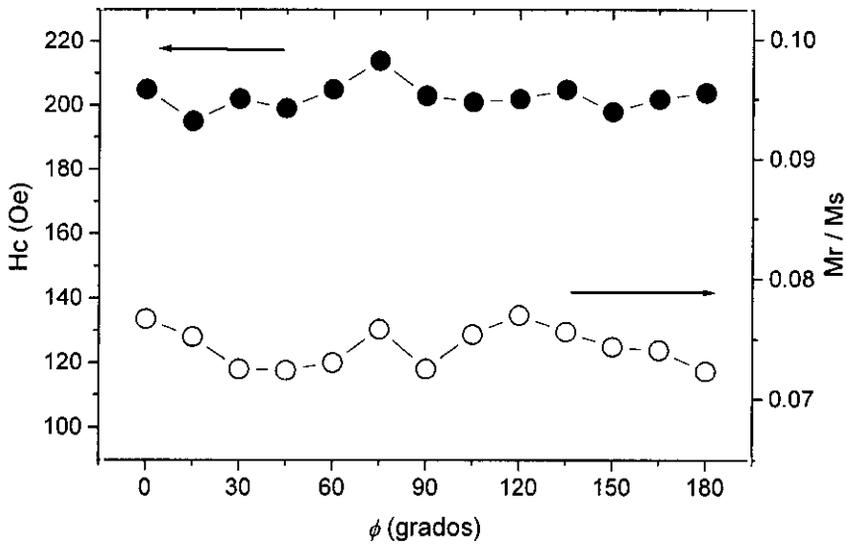


Figura 3.27: Dependencia angular en el plano del campo coercitivo (●) y de la remanencia (○) para una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato.

La Fig. 3.28 muestra la representación polar de las medidas de H_c de la Fig. 3.26, siendo H_c la distancia al origen y θ el ángulo definido en la Fig. 3.11. La curva recuerda a la Fig. 3.16 y no refleja la anisotropía uniaxial debido a la forma de los nanohilos. Por idéntico razonamiento al que hicimos entonces, debemos considerar el campo coercitivo efectivo H_c' definido según la ecuación (3.3). Transformando de ese modo los valores del campo coercitivo de la Fig. 3.26, se obtiene la gráfica polar de la Fig. 3.29. La curva ya presenta H_c' máximo en la dirección del eje de los hilos ($\theta = 90^\circ$).

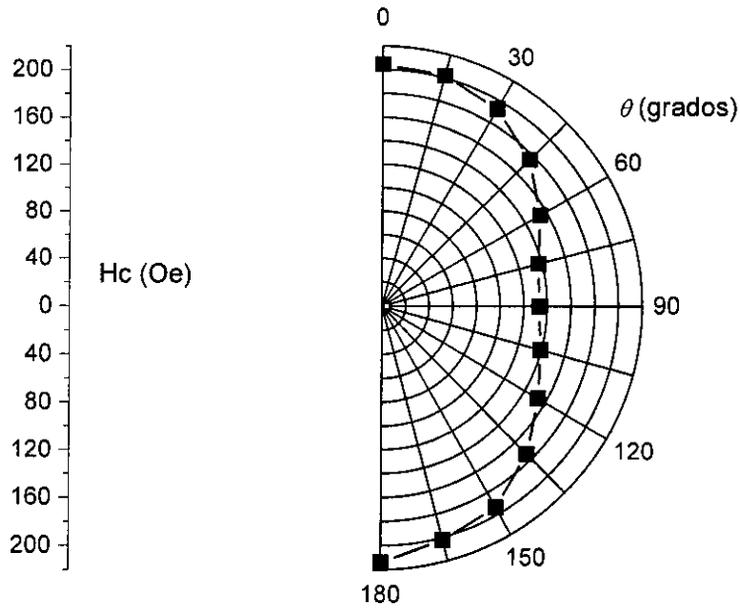


Figura 3.28: Representación polar de la dependencia fuera de plano del campo coercitivo H_c para una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato. El valor de H_c para un ángulo dado queda determinado por la distancia al origen.

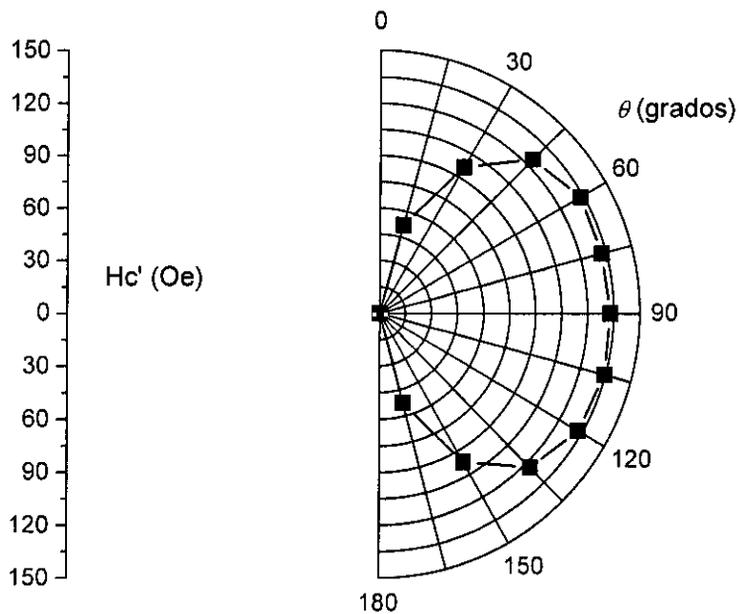


Figura 3.29: Representación polar del campo coercitivo efectivo H_c' para una muestra electrodepositada durante 1100 s en membrana de policarbonato. El valor de H_c' para un ángulo dado queda determinado por la distancia al origen.

3.4 Discusión.

3.4.1 Diferencias en el campo coercitivo.

Es importante comparar el valor máximo del campo coercitivo de la Fig. 3.17 correspondiente a un conjunto de nanohilos crecidos en membrana de alúmina, que era 85 Oe, con el obtenido ahora en la Fig. 3.29 para hilos crecidos en membranas de policarbonato, que es de 133 Oe. Para intentar explicar el porqué de este aumento en el campo coercitivo en la dirección del eje de los hilos, debemos analizar las diferencias existentes entre ambas muestras. Con membranas de alúmina los nanohilos crecían con estructura cúbica centrada en las caras, mientras que con las de policarbonato los hilos cristalizaban en el sistema hexagonal. Sin embargo, ambas muestras son de carácter policristalino, por lo que, en principio, no es la anisotropía magnetocristalina la que gobierna el comportamiento magnético de las muestras: quien lo hace es la anisotropía de forma. En cuanto a ésta, apenas hay diferencia entre uno y otro tipo de muestras: aunque los hilos crecidos en alúmina son más largos que los crecidos en policarbonato (60 μm frente a 15 μm), el diámetro medio en ambos casos es de 200 nm, de modo que la diferencia en el factor desimanador $N_d/2\pi$ en la dirección perpendicular a la del eje de los hilos es muy pequeña (0.995 frente a 0.980, respectivamente [CU 72]).

Por consiguiente, en vista de que ni el crecimiento ni la geometría de los hilos parecen ser responsables del distinto valor de campo coercitivo, debemos considerar otra característica que distingue a las muestras: el grado de porosidad de las membranas. Comparando las imágenes SEM (Fig. 3.3 y Fig. 3.20), resulta evidente que la separación media entre hilos crecidos en membrana de policarbonato es mayor que la existente entre los hilos crecidos en membrana de alúmina. Por tanto, es de esperar que la interacción magnética entre los nanohilos sea inferior en el caso de las muestras con membrana de policarbonato que en el de las muestras con alúmina, al estar los hilos más separados. De acuerdo con el modelo comentado anteriormente (*apartado 3.2.3*), la existencia de interacción entre hilos se manifiesta reduciendo el valor del campo coercitivo. Por ello, si las muestras con membrana de policarbonato poseen una menor interacción que las de alúmina, es de esperar que aquéllas presenten un campo coercitivo mayor que éstas, como en efecto sucede.

La Tabla 3.2 contiene el campo coercitivo medido en la dirección de los hilos

de todas las muestras que hemos fabricado hasta el momento. De la tabla se deduce que aunque el campo coercitivo fluctúa -pues es una propiedad que depende de la microestructura-, es posible definir un valor medio para cada tipo de membrana. Para las muestras con membrana de alúmina el valor medio es de 95 Oe, mientras que para las muestras con membrana de policarbonato el valor medio es de 142 Oe. En definitiva, como se deduce de la discusión anterior, atribuimos el aumento del 50 % campo coercitivo de las muestras con membrana de policarbonato con respecto a las fabricadas en alúmina a una reducción en la interacción entre hilos.

Etiqueta	Tipo de Membrana	Hc (Oe)
A	alúmina	104
B	alúmina	97
C	alúmina	85
D	alúmina	92
E	policarbonato	130
F	policarbonato	158
G	policarbonato	133
H	policarbonato	148

Tabla 3.2: Campo coercitivo en la dirección de los hilos de todas las muestras fabricadas.

3.4.2 Acerca de la inversión de la imanación: ¿existe curling?

El curling es uno de los posibles modos de rotación incoherente de la imanación en los cuales, en oposición a lo que sucede en la rotación coherente, los espines no permanecen paralelos durante el proceso de inversión de la imanación. Este modo se propuso a finales de los años 50 a partir de cálculos micromagnéticos en elipsoides alargados [BW 57], [FR 57], y se caracteriza porque, a mitad del proceso de inversión, en cualquier sección transversal el flujo magnético es cerrado (Fig. 3.30).

En los últimos años hay un intenso debate acerca de si es el curling el mecanismo que permite explicar la dependencia angular de las propiedades de los nanohilos ferromagnéticos. Así, mientras algunos autores defienden la existencia de curling en nanohilos de Ni [LE 95], [WG 98], otros encuentran discrepancias con el modelo, discrepancias que se acentúan a medida a que aumenta el diámetro de los

hilos [WE 96], [OB 97]. Especialmente crítico se muestra Aharoni, que manifiesta con vehemencia su desacuerdo con el empleo de las ecuaciones de curling para un cilindro infinito en el caso de los nanohilos [AH 98], [AH 99]. Recientemente, la discusión se ha ampliado a los nanohilos de Co, en los que, a partir de medidas de magnetorresistencia y de simulaciones micromagnéticas, parece que la inversión de la imanación no está gobernada por curling sino por la nucleación de paredes o vórtices [WG 99].

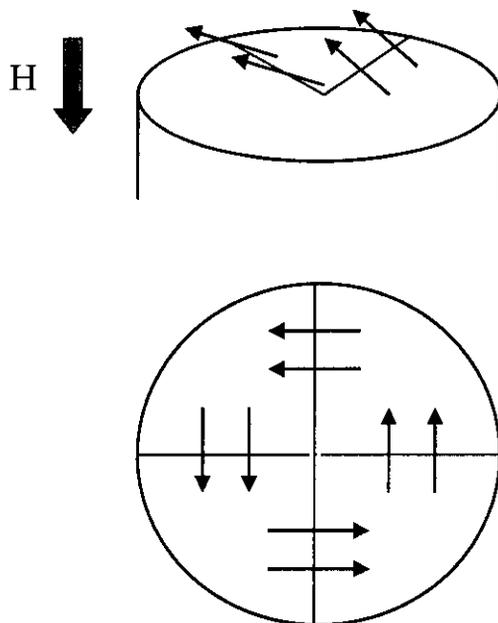


Figura 3.30: Representación esquemática de la rotación de la imanación según el modelo de curling. En la figura inferior se representa un corte transversal al eje z a mitad del proceso de inversión.

En este apartado, tan sólo pretendemos discutir si nuestras medidas podrían explicarse con el modelo del curling. Para ello, debemos comenzar calculando el diámetro crítico d_0 que marca el límite entre dos posibles mecanismos de inversión de la imanación: la rotación coherente, y la rotación incoherente mediante curling. Para un hilo con diámetro inferior a d_0 el mecanismo preferente de inversión de la imanación sería la rotación coherente, mientras que si el hilo poseyera un diámetro superior a d_0 presentaría una inversión de la imanación regida por curling. El diámetro crítico d_0 viene dado por [BW 57], [FR 57]:

$$d_0 = 2 \frac{\sqrt{A}}{M_s} \quad (3.5)$$

siendo A la constante de canje y M_s la imanación de saturación del material a estudio. En el caso del Co, la constante de canje vale $A=1.3 \times 10^{-6}$ erg/cm [TA 61] y la imanación de saturación es $M_s = 1422$ Oe [CU 72], por lo que sustituyendo en (3.5) se tiene un diámetro crítico $d_0 = 16$ nm. Dado que el diámetro de nuestros nanohilos de Co es de 200 nm, tiene sentido plantearse la existencia de curling en los mismos.

En el caso del curling para un cilindro infinito, si llamamos β al ángulo que forma el campo magnético aplicado con la dirección del eje del cilindro, la dependencia angular del campo coercitivo H_c es la siguiente [FR 57], [WE 96]:

$$H_c = 2 \pi M_s \frac{\alpha (1+\alpha)}{\sqrt{\alpha^2 + (1+2\alpha) \cos^2(\beta)}} \quad (3.6)$$

siendo α un parámetro adimensional que depende del cociente entre el diámetro crítico d_0 y el diámetro de las muestras d :

$$\alpha = 1.08 \left(\frac{d_0}{d} \right)^2 \quad (3.7)$$

Como $d_0 = 16$ nm y $d = 200$ nm, el parámetro α vale 6.9×10^{-3} para los nanohilos de Co.

La Fig. 3.31 presenta la dependencia angular del campo coercitivo de nuestras muestras (son las medidas anteriormente representadas en las figuras Fig. 3.12 y Fig. 3.26, puesto que $\beta = \theta - 90^\circ$) junto con la curva obtenida según la ecuación (3.6). Se comprueba que aunque los valores de la curva teórica son del mismo orden que los correspondientes a los puntos experimentales, el curling no puede justificar por sí solo las medidas obtenidas.

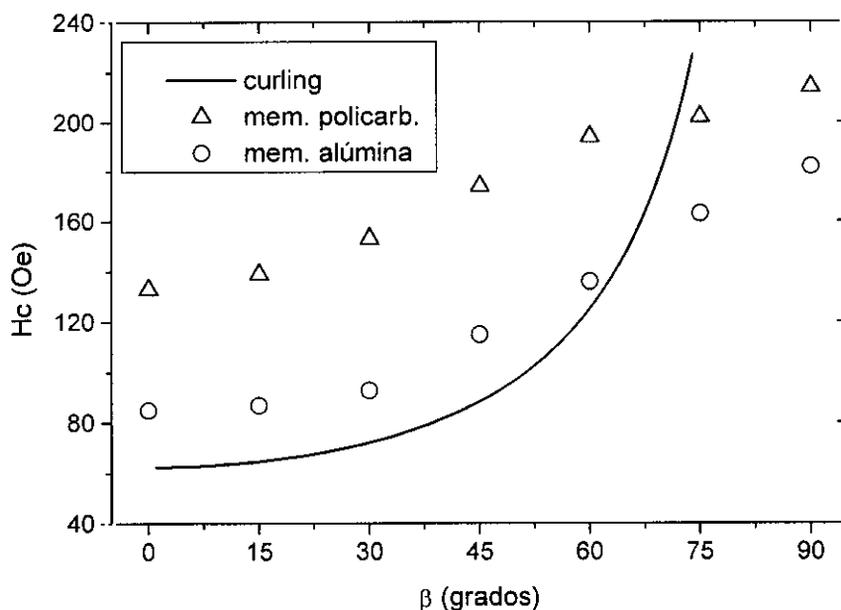


Figura 3.31: Comparación entre la dependencia angular del campo coercitivo medido en las muestras fabricadas con membranas de alúmina y de policarbonato (puntos experimentales), y con la esperada según el modelo de curling (línea continua).

3.4.3 Sobre la estructura de dominios.

Finalmente, debemos mencionar otro de los aspectos que están a debate hoy en día. O'Barr *et al.* defienden, tras la observación por microscopía de fuerzas magnéticas de nanohilos de Ni, que los nanohilos de hasta 1 μm de diámetro son monodominio [OB 96], [OB 97]. Sin embargo, otros autores consideran, a partir de medidas de magnetorresistencia anisótropa (AMR) y cálculos micromagnéticos, que los nanohilos de Co de diámetro superior a 50 nm poseen una configuración multidominio [PI 97], [FE 97].

En nuestro caso, hemos explicado cualitativamente las medidas obtenidas en nuestros nanohilos sin considerar la presencia de dominios, ya que sólo hemos tenido en cuenta la anisotropía de forma y la interacción entre hilos. No obstante, tampoco nos atrevemos a descartar la existencia de dominios en los hilos, especialmente en el caso de las muestras crecidas en membrana de policarbonato, es decir, en los nanohilos con estructura hexagonal. La anisotropía de forma tiene una constante

energética K_f que puede evaluarse como:

$$K_f = \pi M_s^2 \quad (3.8)$$

y sustituyendo $M_s = 1422$ Oe resulta $K_f = 6.4 \times 10^6$ erg/cm³. Por otro lado, la constante de anisotropía magnetocristalina para el Co hexagonal vale $K_c = 4.5 \times 10^6$ erg/cm³ [CU 72]. Como K_f y K_c son del mismo orden de magnitud, las anisotropías compiten entre sí: mientras que la anisotropía de forma obliga a que la imanación se oriente en la dirección del eje del hilo, la anisotropía magnetocristalina tiende a colocar a la imanación de cada cristalito a lo largo de su eje c. Por ello, es posible que en nuestros hilos policristalinos existan determinados cristalitos en los que, localmente, venza la anisotropía cristalina, y por tanto, se nucleen dominios. Esto estaría en consonancia con lo publicado recientemente por Wegrowe *et al.*, quienes basados en medidas de magnetorresistencia y de cálculos micromagnéticos, defienden que la inversión de la imanación está regida por la nucleación de paredes o vórtices [WG 99].

3.5 Conclusiones.

Hemos fabricado nanohilos de Co de 200 nm de diámetro mediante la electrodeposición en los poros de membranas de alúmina y de policarbonato. Las curvas de cronoamperometría permiten controlar el llenado de los poros. Además, es posible eliminar las membranas utilizando disolventes adecuados.

En función de la membrana empleada, los hilos crecen con estructura cúbica (membrana de alúmina) o con estructura hexagonal (membrana de policarbonato). Asimismo, también varía la distancia media entre hilos, que es mayor en las muestras crecidas en membrana de policarbonato.

Las propiedades magnéticas de las muestras pueden explicarse considerando dos factores: la anisotropía de forma en cada nanohilo, y la interacción magnética entre hilos. Esta última depende de la membrana utilizada, ya que está en función de la distancia media entre hilos. Sin embargo, no es posible determinar con certeza absoluta cuál es el mecanismo que gobierna la inversión de la imanación.

Capítulo 4: Microtubos de Cobalto-Fósforo.

Y las cosas que llegan a ser, lo hacen en algunos casos por un cambio de forma (por ejemplo, las estatuas), en otros por adición (por ejemplo, las cosas que crecen), en otros por sustracción (por ejemplo, un Hermes de mármol), en otros por montaje (por ejemplo, una casa)...

Aristóteles, Física, Libro I.

La posibilidad de desarrollar nuevas aplicaciones es la motivación que, en muchas ocasiones, estimula la investigación en física de materiales. Así, tras el descubrimiento del efecto de magnetoimpedancia ha surgido un nuevo campo de estudio que tiene como objetivo final la construcción de dispositivos magnéticos avanzados. Este capítulo está dedicado a narrar la fabricación y las características de un nuevo material que presenta efecto de magnetoimpedancia: microtubos de CoP. La novedad que distingue a estas muestras es que presentan efecto de magnetoimpedancia teniendo anisotropía radial, lo que les confiere un comportamiento peculiar de interés tecnológico.

4.1 Proceso de fabricación.

Las muestras se fabricaron empleando la celda representada en la Fig. 4.1. Esta celda posee una camisa calefactora, un termómetro, y un equipo que controla la temperatura del baño. La electrodeposición se realizó utilizando un potencióstato de la marca Amel Instruments controlado por un ordenador personal con un programa de elaboración propia. Los depósitos, efectuados a una temperatura de 74°C, se realizaron en modo galvanostático empleando una densidad de corriente constante de 200 mA/cm².

Como sustrato se utilizó hilo de Cu de 0.2 mm de diámetro y de estructura policristalina. Usamos máscaras de poliamida adhesiva para obtener dos muestras de cada depósito: una de 1 cm de longitud, para estudiarla mediante MFM, y otra de 5 cm de largo, que empleamos en las medidas magnéticas (Fig. 4.2). El corte para separar

ambos pedazos se efectuó empleando un cortador de diamante en forma de disco.

El contra-electrodo lo constituían 6 láminas de Co dispuestas según una simetría cilíndrica. Además, para conseguir un depósito homogéneo empleamos un motor que rotaba al substrato con una velocidad angular de 6 rev/min [RV 87].

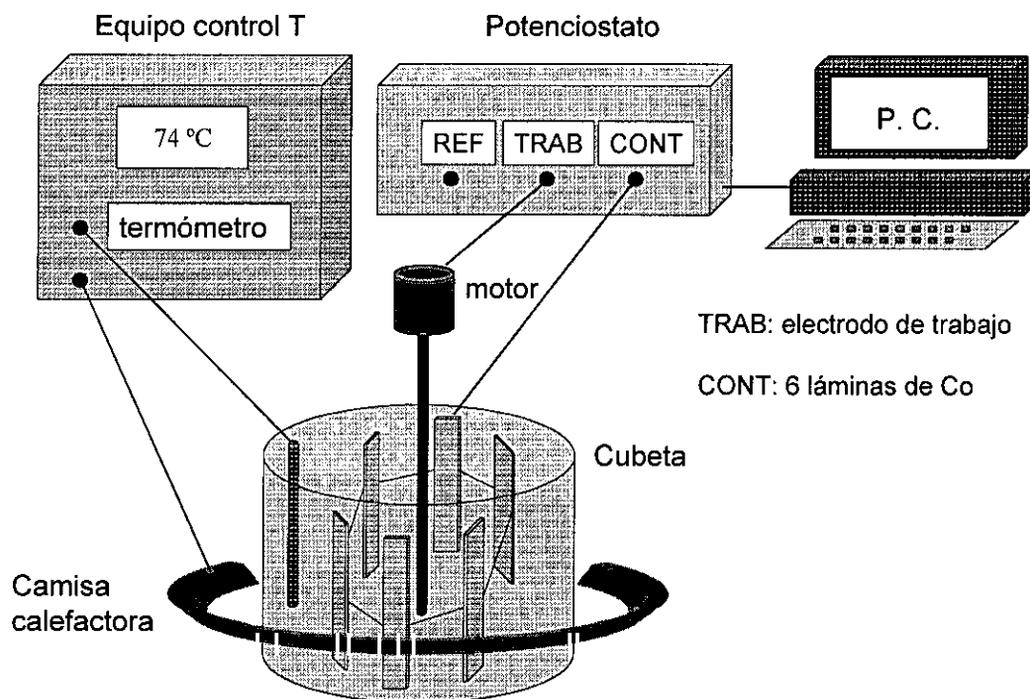


Figura 4.1: Esquema de la celda electrolítica empleada para la fabricación de microtubos de CoP.

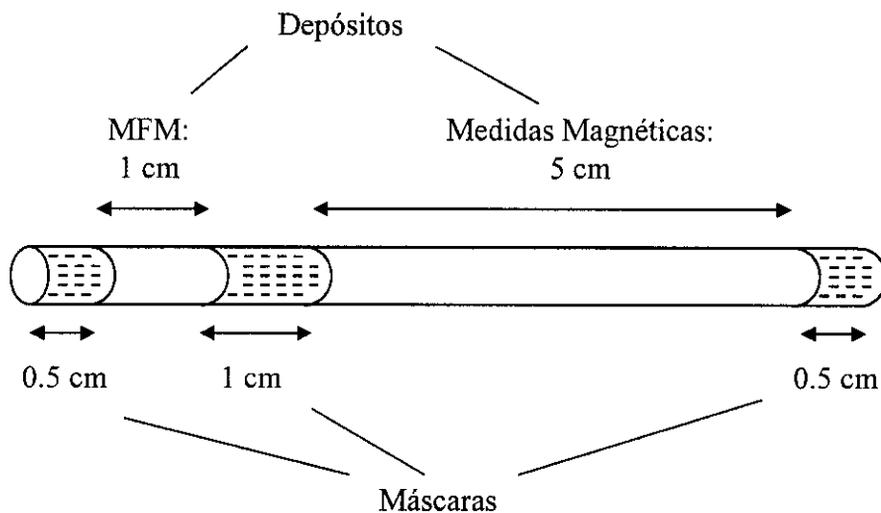


Figura 4.2: Estructura del electrodo de trabajo utilizado en cada deposición.

En cuanto al electrolito, su composición era similar a la etiquetada como #5 en el trabajo pionero de Brenner *et al.* [BR 50], y está detallada en la Tabla 4.1.

Compuesto	Cantidad	Concentración
H ₃ PO ₃ (20 %)	187 ml/l	0.70 M
H ₃ PO ₄ (85 %)	35 ml/l	0.51 M
CoCl ₂ 6H ₂ O	180 g/l	0.76 M
CoCO ₃ H ₂ O	40 g/l	0.24 M

Tabla 4.1. Composición del baño para la electrodeposición de CoP

Como compuesto tensioactivo, añadimos una pequeña cantidad de C₉H₆O₂, en concreto 0.1 g/l que implican una concentración inferior a 10⁻³ M.

Merece señalarse que el pH de este baño es muy bajo, alrededor de 1. La existencia de una alta concentración de hidrógeno en el cátodo es un requisito en lo que a la electrodeposición de amorfos magnéticos se refiere, y parece deberse a que el fósforo no puede depositarse por sí solo. Sin embargo, los mecanismos de deposición involucrados aún están a debate (véase la discusión de [AG 96]).

Fabricamos la serie de muestras variando la duración de la electrodeposición entre 50 y 500 s. En primera aproximación, puede suponerse que el grosor T de la capa depositada es directamente proporcional a la densidad de corriente empleada j y a la duración de la deposición electroquímica t :

$$T = k j t \quad (4.1)$$

siendo k una constante de dimensiones adecuadas. Como $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ en todos los casos, es de esperar una variación lineal entre T y t . La tabla 4.2 presenta las características de las muestras fabricadas; el espesor de cada muestra es la media estadística de 10 medidas realizadas con un tornillo micrométrico cuya resolución era de $\pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$. La Fig. 4.3 corrobora que el espesor de la capa de CoP evoluciona linealmente con la duración de la electrodeposición.

duración t (s)	espesor T (μm)
50	2
70	3
130	4
240	7
280	10
500	19

Tabla 4.2. Características de los microtubos de CoP fabricados por electrodeposición.

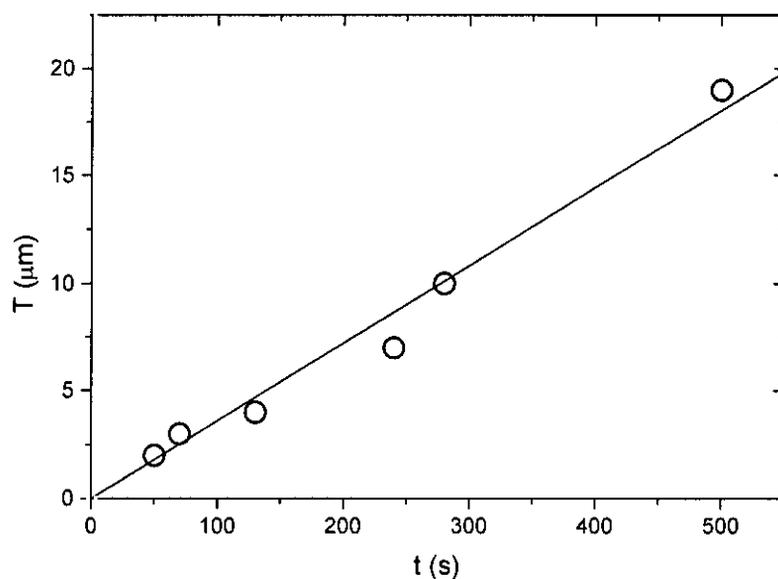


Figura 4.3: Evolución del espesor de capa magnética T con la duración de la electrodeposición t .

Para caracterizar estructuralmente al depósito, crecimos también una muestra en forma plana empleando como sustrato una cinta policristalina de Cu pegada sobre un soporte de vidrio con máscaras de poliamida adhesiva adecuadas. Las condiciones de crecimiento fueron idénticas a las de la serie crecida sobre hilos de Cu, y la electrodeposición duró 800 s. La ventaja de esta muestra en forma de cinta es que nos permitió hacer un ataque químico del Cu y quedarnos tan sólo con la capa crecida por electrodeposición. Para ello, una vez despegada la muestra del soporte, hubo que cubrir su cara superior (es decir, la cara del depósito) con una laca protectora, y sumergirla durante unos 30 minutos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico y

óxido de cromo (VI) cuya composición está en la Tabla 4.3.

Compuesto	Cantidad
H ₂ SO ₄ (96 %)	27 ml/l
CrO ₃	500 g/l

Tabla 4.3. Composición del baño que ataca al Cu.

Una vez eliminado el Cu de la cara inferior, se quitó con acetona la laca protectora de la cara superior. De este modo, tras lavar con agua destilada se obtuvo una lámina de CoP de unas 30 micras de espesor, con una cara mate donde estaba el cobre, y una cara brillante donde estaba la laca protectora.

4.2 Caracterización estructural.

La composición de los depósitos, determinada mediante el microanálisis de rayos X en la muestra en forma de cinta con 30 μm de espesor, es de Co 90%, P 10% por la cara inferior, y de Co 91%, P 9% por la cara superior, con una indeterminación del $\pm 1\%$. Por tanto, podemos afirmar que las muestras a estudio son tubos de Co₉₀P₁₀.

El espectro de difracción de rayos X se representa en la Fig. 4.4. Tan sólo se observa un halo debido al orden local o de corto alcance, como es típico en los amorfos metálicos. Conviene destacar que este halo está centrado en el ángulo que correspondería a la primera reflexión del Co, lo cual indica que el grado de empaquetamiento del CoP es prácticamente el mismo que el del metal puro, como Huller *et al.* afirman [HD 85].

Ahora bien, es necesario recalcar que en las aleaciones de Co_{100-x}P_x con $x < 15$, la frontera entre el estado amorfo y el cristalino depende de la técnica experimental empleada para discriminar entre ambos. Así, aunque el espectro de difracción de rayos X no indique cristalinidad, mediante difracción electrónica y microscopía de transmisión es posible encontrar pequeños cristales (10-15 nm) dispersos en una matriz amorfa [RV 91]. Un comportamiento similar se ha observado en aleaciones ternarias de CoNiP [RV 98].

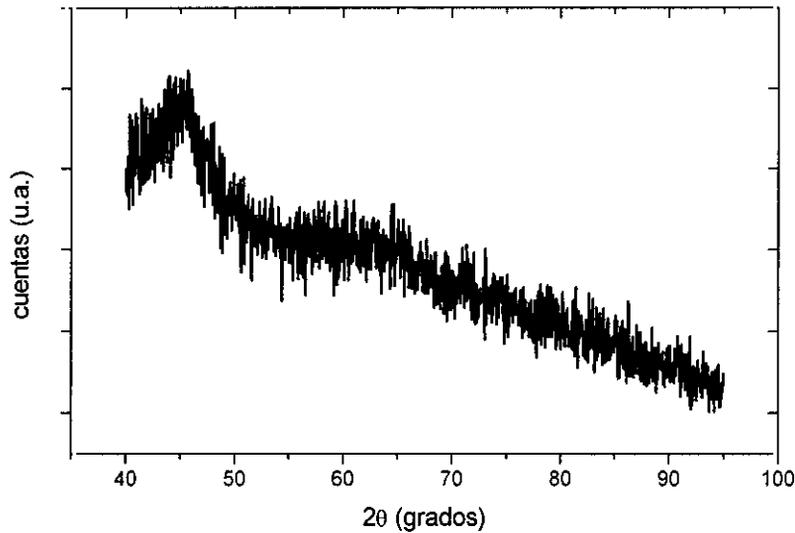


Figura 4.4: Espectro de difracción de rayos X de la muestra crecida en forma de cinta.

4.3 Caracterización Magnética.

4.3.1 Evolución de la imanación con la temperatura.

Las medidas que aparecen reflejadas en este apartado tuvieron como objetivo únicamente verificar que nuestras muestras de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ presentaban el comportamiento esperado a partir de los trabajos realizados por otros autores.

En la Fig. 4.5 se representa la evolución de la imanación específica con la temperatura desde 300 hasta 910 K. La medida se realizó con un ritmo de calentamiento de 4 K/min, y bajo la aplicación de un campo magnético de 1000 Oe.

Hasta los 600 K la curva refleja el comportamiento típico de un material ferromagnético: como la energía térmica se opone al orden magnético, la imanación disminuye a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, a los 600 K la imanación presenta un cambio brusco, con una caída y una subida abrupta.

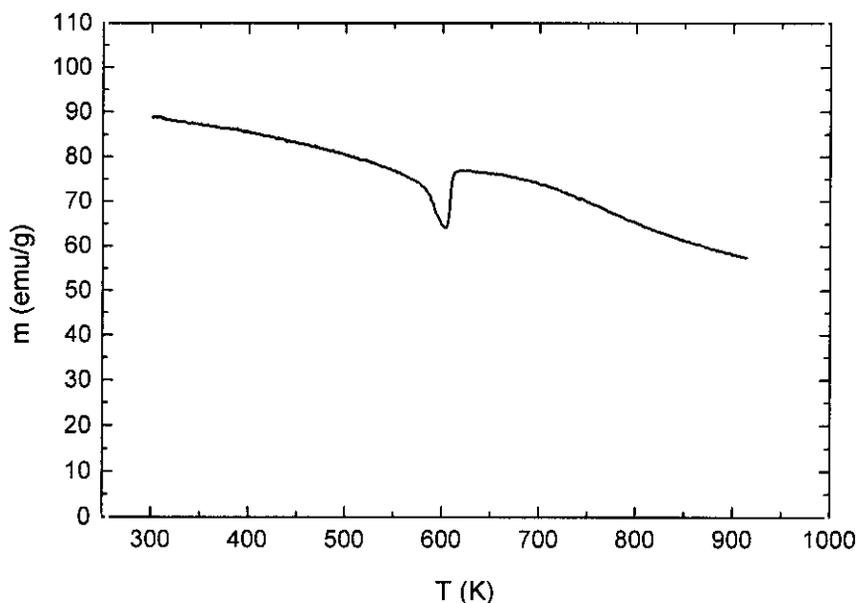


Figura 4.5: Evolución de la imanación específica con la temperatura.

Este fenómeno ya había sido observado por García Arribas para muestras de CoP con un 15% de P [AG 96], y es debido a que antes de alcanzarse la temperatura de Curie del amorfo, se produce la cristalización del mismo. Simpson y Brambley estudiaron la aleación de CoP con un 9% de P y determinaron que el proceso de cristalización ocurre en dos pasos [SI 71]. En una primera etapa, que comienza a 540 K, se produce una solución sólida metaestable de P en Co hexagonal; posteriormente, se forma la estructura de equilibrio con dos fases cristalinas, Co hexagonal y Co_2P ortorrómbico, en consonancia con el diagrama de fases de la aleación.

Como nuestras muestras poseen un 10% de P, la evolución es similar. La Fig. 4.6 presenta el espectro de difracción de una muestra tratada térmicamente a 600 K durante una hora. Los picos que aparecen corresponden a las dos fases esperadas, es decir: Co hexagonal y Co_2P ortorrómbico.

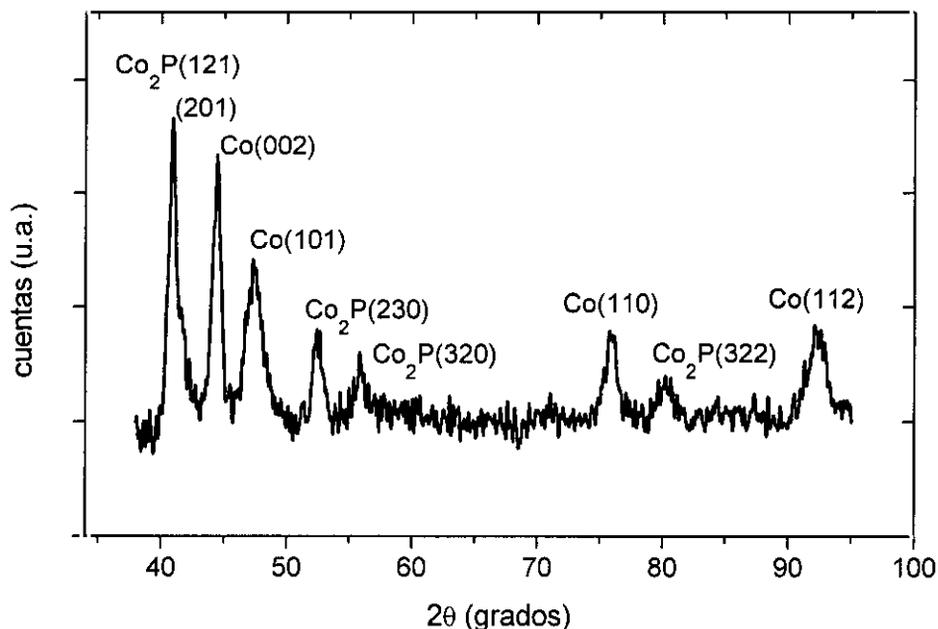


Figura 4.6: Espectro de difracción de rayos X de una muestra en forma de cinta tratada térmicamente a 600 K durante 1 h.

4.3.2 Ciclos de histéresis.

Los ciclos de histéresis según la dirección axial para las muestras con 2, 10 y 19 micras de espesor de capa magnética se representan en la Fig. 4.7. La forma de los ciclos es similar en los tres casos, si bien el ciclo correspondiente a la muestra más delgada es ruidoso debido al poco volumen de material magnético.

Puede observarse que las muestras presentan una anisotropía transversal con respecto al campo magnético, que estaba aplicado según el eje de los hilos. Es posible analizar esta anisotropía empleando el método desarrollado por Barandiarán *et al.* [BV 89], definiendo una función de distribución de anisotropía $P(H)$ a partir de la segunda derivada de la imanación reducida m con respecto al campo aplicado H :

$$P(H) = - H \frac{\partial^2 m}{\partial H^2} \quad (4.2)$$

donde m se calcula como el cociente entre la imanación M en un punto del ciclo y la imanación de saturación M_s , es decir, como $m=M/M_s$.

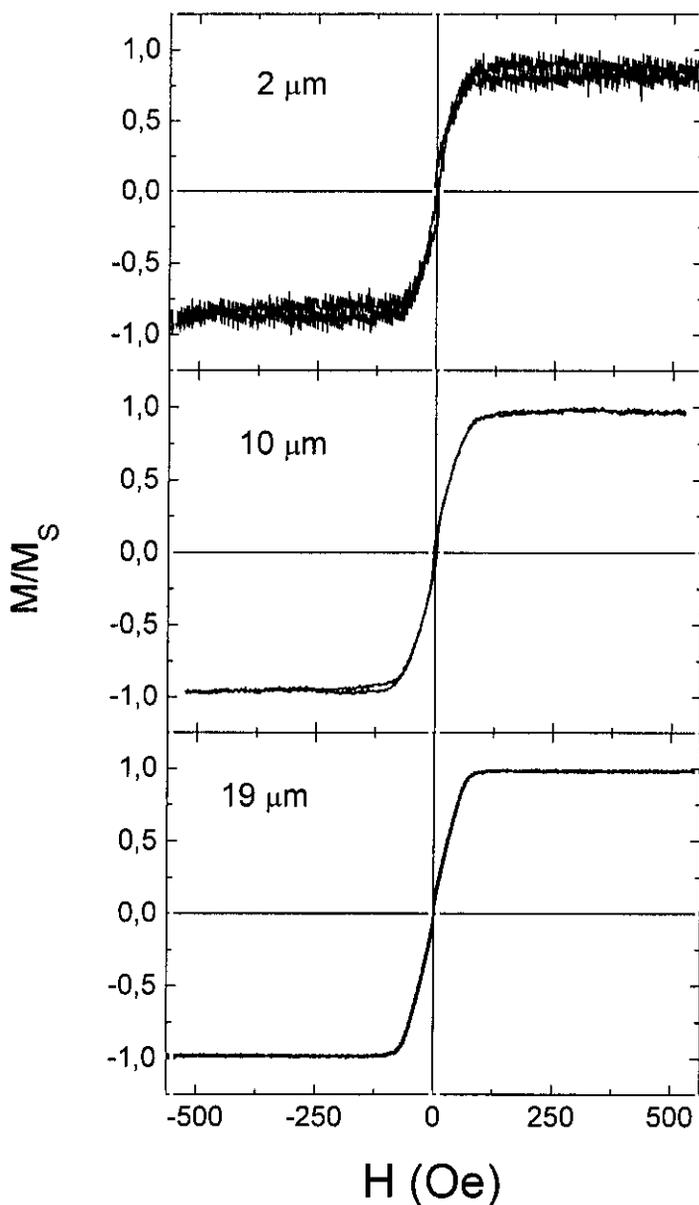


Figura 4.7: Ciclos de histéresis en la dirección axial para los microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ con 2, 10 y 19 μm de espesor.

La Fig. 4.8 presenta la función $P(H)$ calculada a partir de (4.2), junto con el ciclo de histéresis de la muestra con 19 μm de espesor. A partir del máximo de la distribución, se deduce que el campo de anisotropía transversal de las muestras es del orden de 75 Oe.

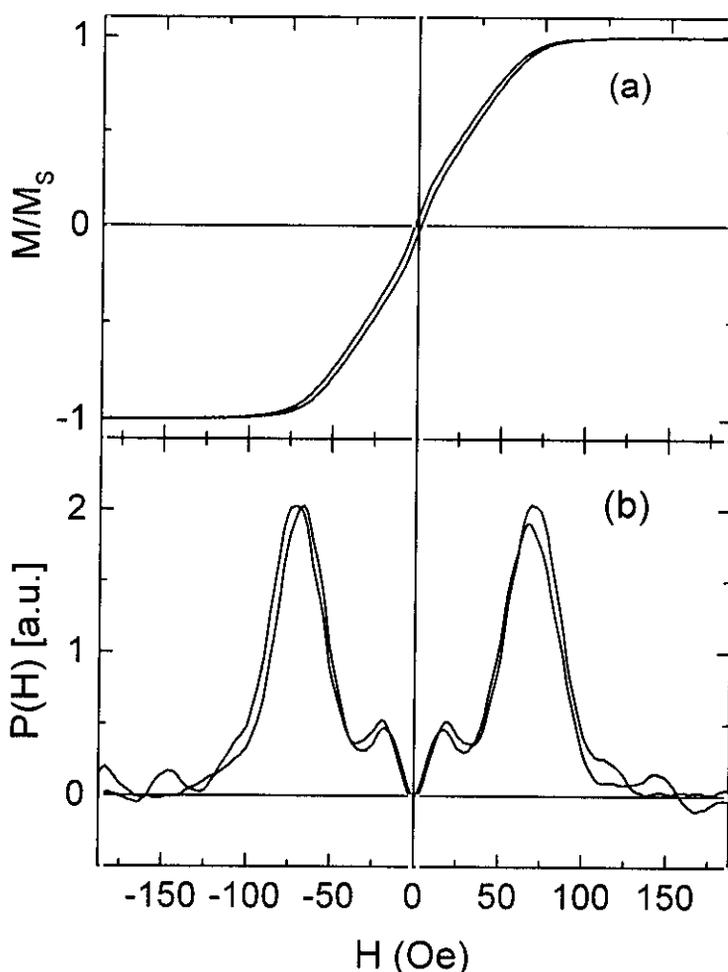


Figura 4.8: Función de distribución de anisotropía $P(H)$ y ciclo de histéresis axial para un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ con $19 \mu\text{m}$ de espesor.

El origen de esta anisotropía se encuentra en el proceso de fabricación. La electrodeposición de aleaciones de CoP da lugar a materiales anisótropos desde un punto de vista magnético, con la dirección de anisotropía contenida en el plano del substrato o perpendicular al mismo según el espesor depositado [CA 74], [DI 78], [RI 80]. La dirección de anisotropía está contenida en el plano de la película para espesores por debajo de unas $0.4 \mu\text{m}$. A medida que aumenta el espesor, se establece una estructura columnar en el depósito que da lugar a una anisotropía preferentemente perpendicular para espesores de varias μm . Considerando la simetría cilíndrica de nuestras muestras, una anisotropía perpendicular significa anisotropía radial, lo que está de acuerdo con lo observado en los ciclos axiales de la Fig. 4.7, incluso en el caso de la muestra más delgada. Además, como veremos en el

capítulo 5, las imágenes de MFM corroboran que la anisotropía de las muestras es radial.

4.4 Magnetoimpedancia gigante.

En lo que sigue, denominaremos magnetoimpedancia a la diferencia existente entre el valor $Z(H)$ de la impedancia a un determinado campo magnético continuo y el valor $Z(H_{max})$ obtenido para el campo máximo, expresada en tanto por ciento. Es decir:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = 100 \frac{Z(H) - Z(H_{max})}{Z(H_{max})} \quad (4.3)$$

El campo magnético continuo (campo dc) se aplicaba en la dirección del eje de las muestras llegando hasta un valor máximo de $H_{max} = 525$ Oe.

4.4.1 Evolución de la magnetoimpedancia con el espesor de capa magnética y con la frecuencia.

La Fig. 4.9 presenta la magnetoimpedancia de las muestras con 2, 10 y 19 μm de espesor de capa magnética para una corriente de 1 MHz y 10 mA de intensidad. El valor máximo de la magnetoimpedancia aumenta desde un 2.9 % para el tubo más delgado hasta un 16.6 % para el más grueso.

En la Fig. 4.10 se observa la dependencia con la frecuencia de ese máximo de la magnetoimpedancia, medida con una intensidad de corriente alterna de 10 mA. Se comprueba que la impedancia crece a medida que la frecuencia se incrementa.

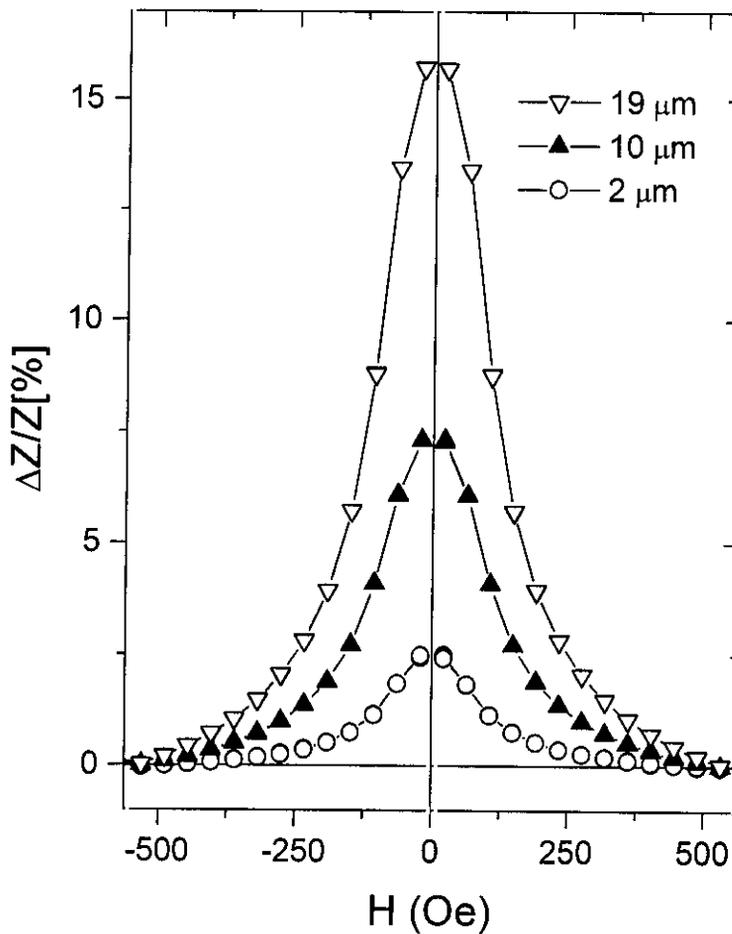


Figura 4.9: Magnetoimpedancia de los microtubos de $Co_{90}P_{10}$ con 2, 10 y 19 μm de espesor para una corriente de 1 MHz y 10 mA de intensidad.

El comportamiento reflejado en ambas figuras puede explicarse atendiendo al efecto pelicular [LA 95]. La profundidad de penetración δ para una corriente de frecuencia f viene dada, en el sistema CGS de unidades, por:

$$\delta = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu_{\phi} f}} \tag{4.4}$$

siendo c la velocidad de la luz en el vacío, μ_{ϕ} la permeabilidad circular del material y ρ su resistividad (es importante recordar que en el sistema CGS la resistividad se mide en segundos). En un principio, a campo magnético muy bajo, la profundidad de penetración viene limitada por el valor de la permeabilidad circular inicial. A medida que aumenta el campo magnético dc, la permeabilidad cambia, de forma que cuando se alcance el máximo de la misma se tendrá una profundidad de penetración mínima.

Finalmente, a campo magnético suficientemente alto, la permeabilidad se hace prácticamente nula, y por tanto la profundidad de penetración es infinita, es decir, la corriente ac atraviesa toda la sección del material. En definitiva, la magnetoimpedancia está relacionada con el cambio en la sección transversal por la que circula la corriente ac [US 97]. Así, la muestra con mayor espesor, y por tanto con mayor sección, es la que presenta una magnetoimpedancia más alta.

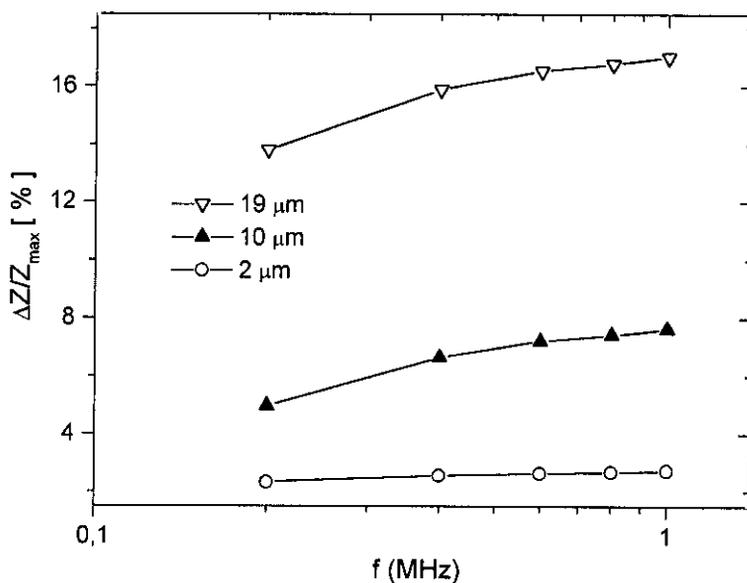


Figura 4.10: Dependencia con la frecuencia del máximo de la GMI de los microtubos con 2, 10 y 19 μm de espesor para una intensidad de corriente ac de 10 mA

La Fig. 4.10 también indica que la magnetoimpedancia aumenta con la frecuencia en todas las muestras, como es de esperar a partir de la ecuación (4.4). Para un campo magnético dc dado, la profundidad de penetración disminuye a medida que se incrementa la frecuencia. Por consiguiente, el cambio en la profundidad de penetración con el campo dc aplicado será mayor a frecuencias más altas, y de este modo, el valor máximo de la magnetoimpedancia aumentará.

4.4.2 Comportamiento a campo bajo.

En la Fig. 4.9 se observa cómo el valor máximo de la magnetoimpedancia se obtiene para un campo dc muy pequeño. Merece la pena entonces estudiar en detalle el comportamiento de las muestras a campo bajo.

En las Fig. 4.11 y Fig. 4.12 se representan conjuntamente las ampliaciones de la curva de magnetoimpedancia y del ciclo de histéresis hasta un campo de 37.5 Oe para los microtubos con 2 y 10 μm de espesor. Se comprueba que ambos tubos presentan un comportamiento similar, si bien la débil señal magnética del más delgado hace que sus gráficas tengan un ruido considerable. Las muestras tienen un comportamiento histerético para campos del orden de 12 Oe, con campos coercitivos de 6 Oe aproximadamente. Las curvas de magnetoimpedancia alcanzan el máximo para un valor de campo muy próximo a la coercitividad, lo que indica que esos picos deben ser consecuencia de desplazamientos irreversibles de paredes [CH 98].

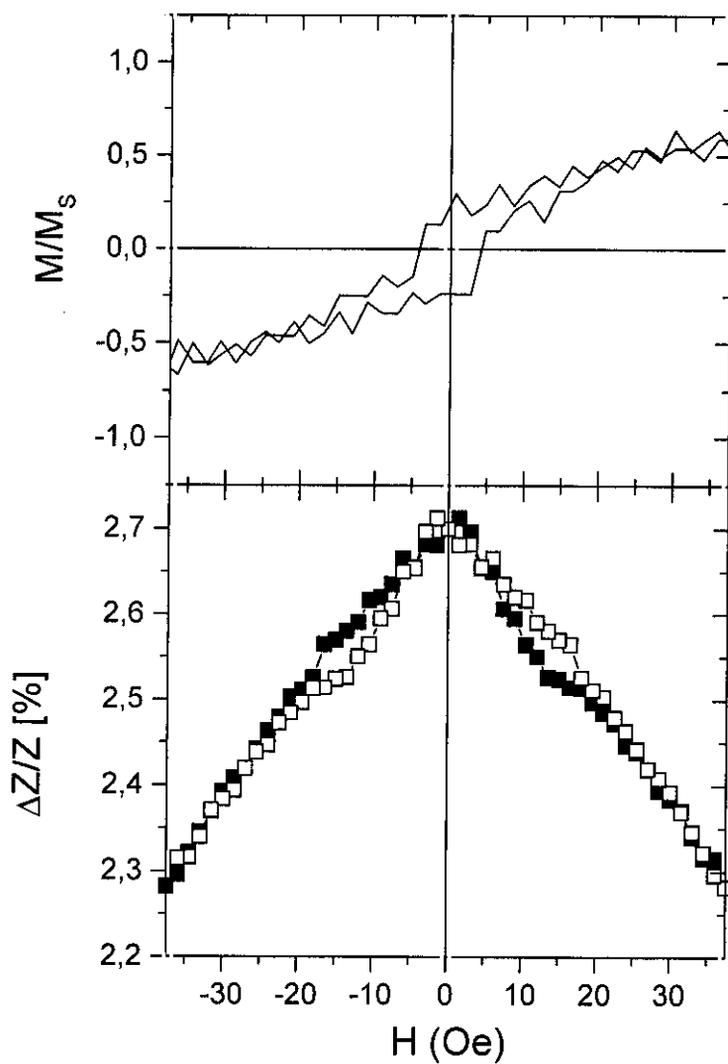


Figura 4.11: Ampliación de la curva de GMI y del ciclo de histéresis del microtubo con $2 \mu\text{m}$ de espesor.

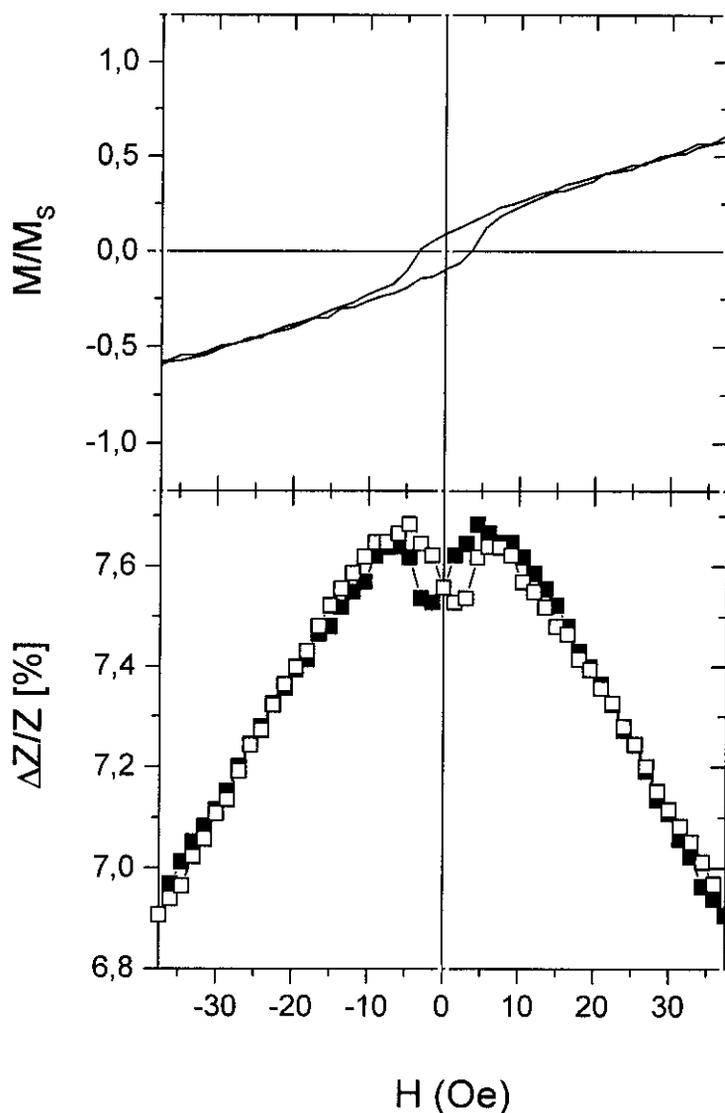


Figura 4.12: Ampliación de la curva de GMI y del ciclo de histéresis del microtubo con 10 μm de espesor.

Atendiendo a su estructura de dominios, podemos explicar este comportamiento. Como veremos en un capítulo posterior, del estudio de las muestras en remanencia mediante MFM se deduce que estos tubos presentan una serie de bandas que corresponden a dominios con imanación perpendicular y con sentidos opuestos (hacia arriba y hacia abajo). Para facilitar la explicación, “desenrollaremos” la

capa magnética de simetría cilíndrica en un plano. Entonces, recordando la forma de los ciclos de histéresis axiales (Fig. 4.7), podemos suponer que la evolución de la estructura de dominios con el campo dc longitudinal es como sigue:

1. Para un campo suficientemente alto H_1 ($H_1 = H_{max}$), las muestras están saturadas en la dirección longitudinal y poseen un único dominio en esa dirección, que recordemos era la dirección difícil según su anisotropía (Fig. 4.13a).
2. A medida que el campo disminuye hasta un valor H_2 ($H_1 > H_2 > 0$), la imanación comienza a rotar hacia su dirección fácil, de forma que aparece ya una componente perpendicular de la imanación y por tanto una cierta energía magnetostática (Fig. 4.13b).
3. Al seguir disminuyendo el campo hasta un valor H_3 ($H_2 > H_3 > 0$), la imanación ha rotado tanto y la energía magnetostática es tan grande que, para disminuir dicha energía, se nuclean dominios con imanación opuesta (Fig. 4.13c).
4. Cuando el campo cambia de sentido y alcanza el valor del campo coercitivo, se produce un desplazamiento irreversible de las paredes de dominio (Fig. 4.13d, con $H_4 = H_c$).
5. Al continuar aumentando el campo en sentido negativo, se tiene un solo dominio similar al existente en el paso 2 de la explicación pero con imanación en sentido opuesto (Fig. 4.13e, siendo $H_5 = -H_2$).
6. Por último, para campo negativo máximo el material está nuevamente saturado en la dirección longitudinal (Fig. 4.13f, con $H_6 = -H_1$).

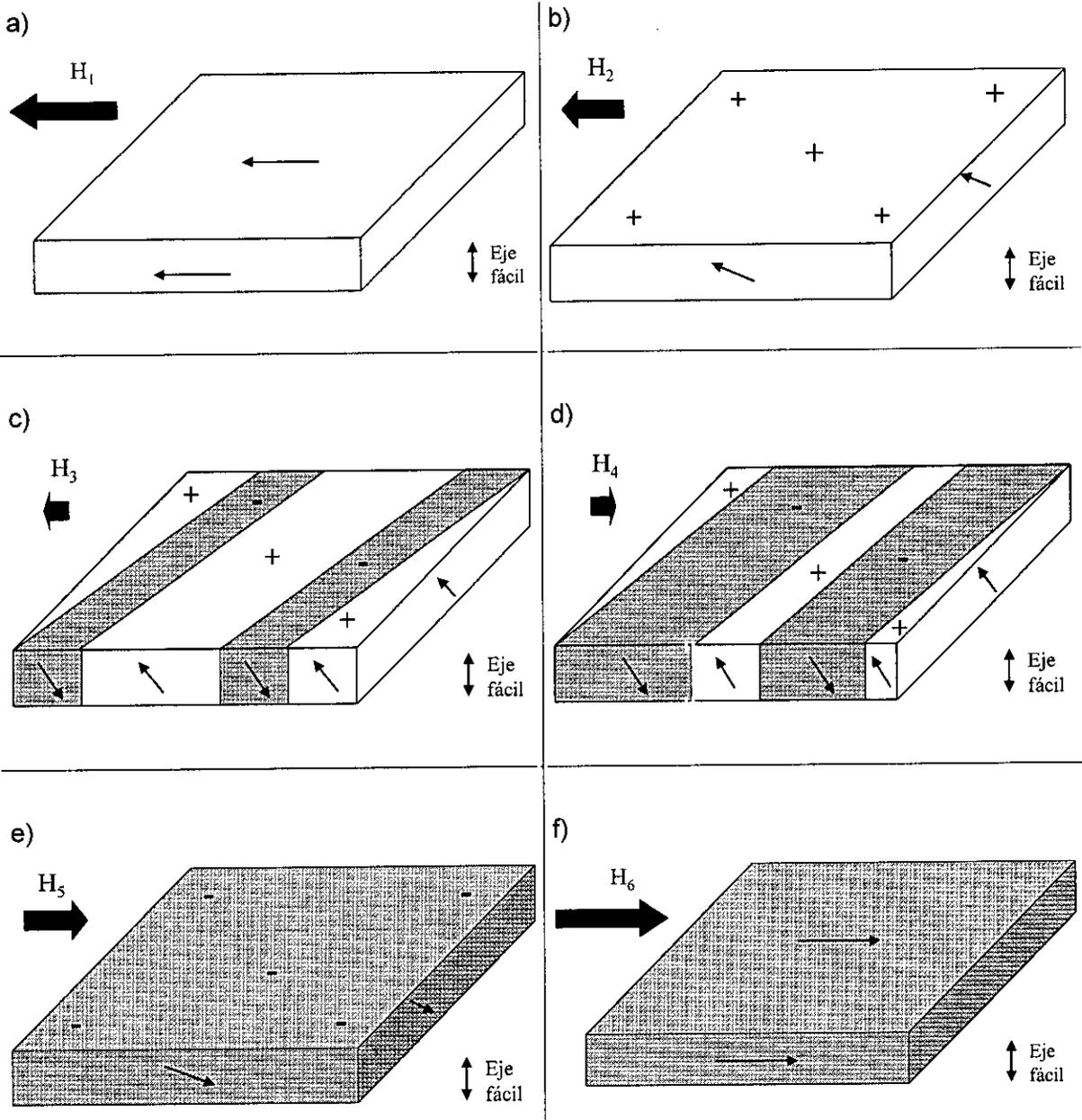


Figura 4.13: Evolución de la estructura de dominios de los microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ en función del campo axial aplicado.

Ahora, debemos ver qué ocurre con la magnetoimpedancia. En primera aproximación, a frecuencias en las que el efecto pelicular juega un papel importante, puede demostrarse que la dependencia de la resistencia y de la reactancia con la profundidad de penetración δ , con la frecuencia ω y con la permeabilidad circular μ_ϕ , es como sigue [PA 94b]:

$$R \propto \frac{1}{\delta} \quad (4.5)$$

$$X \propto \omega \mu_\phi \delta \quad (4.6)$$

A partir de estas aproximaciones, recordando que $\omega=2\pi f$ y las definiciones de las ecuaciones (4.4) y (2.16), es inmediato ver que la magnetoimpedancia a altas frecuencias va como:

$$Z \propto (\omega \mu_\phi)^{1/2} \quad (4.7)$$

Por tanto, a una frecuencia fija, la magnetoimpedancia evoluciona con la raíz de la permeabilidad circular, y presentará un máximo donde lo haga ésta.

Analizaremos la evolución de la permeabilidad circular con el campo axial aplicado según la estructura de dominios que hemos propuesto. Idealmente, en los pasos 1 y 2 no hay componente circular de la imanación, por lo que la permeabilidad circular es muy pequeña. En el paso 3, cuando se nuclean dominios para un campo que podemos denominar campo de irreversibilidad H_{irrev} , aparece en las paredes de dominio una componente circular de la imanación; por consiguiente, es de esperar que la permeabilidad circular tenga entonces un máximo. Asimismo, cuando se alcanza el campo coercitivo (paso 4), se produce un desplazamiento irreversible de esas paredes, y la permeabilidad circular presentará un nuevo máximo. Finalmente, en los pasos 5 y 6 ya no hay paredes de dominio, y la permeabilidad circular vuelve a ser muy pequeña. En definitiva, la permeabilidad circular tiene máximos para valores de campo dc del orden del campo coercitivo en los que la muestra experimenta procesos irreversibles.

Por último, debemos comentar el comportamiento que ofrece el tubo más grueso en la región de bajo campo.

La Fig. 4.14 presenta conjuntamente la ampliación de la curva de magnetoimpedancia y del ciclo de histéresis hasta un campo de 37.5 Oe para el tubo con 19 μm de espesor. El ciclo de histéresis tiene una zona de irreversibilidad (ramas no coincidentes) mucho mayor que en el caso de los tubos de 2 y 9 μm , y una coercitividad también más baja, menor que 1 Oe. Estas peculiaridades pueden atribuirse a su estructura de dominios: como veremos en un capítulo posterior, del estudio por MFM se deduce que la muestra con 19 μm de espesor de CoP presenta dominios de cierre. Estos dominios tienen imanación en el plano, por lo que se

mueven fácilmente a campo bajo. En cuanto a la curva de magnetoimpedancia, no hace sino reflejar las características del ciclo de histéresis del material, con un comportamiento histerético mayor que en los tubos de 2 y 9 μm . Sin embargo, al igual que en ocurría en éstos, el máximo de la magnetoimpedancia se obtiene para un campo del orden del campo coercitivo, que en este caso es menor que 1 Oe.

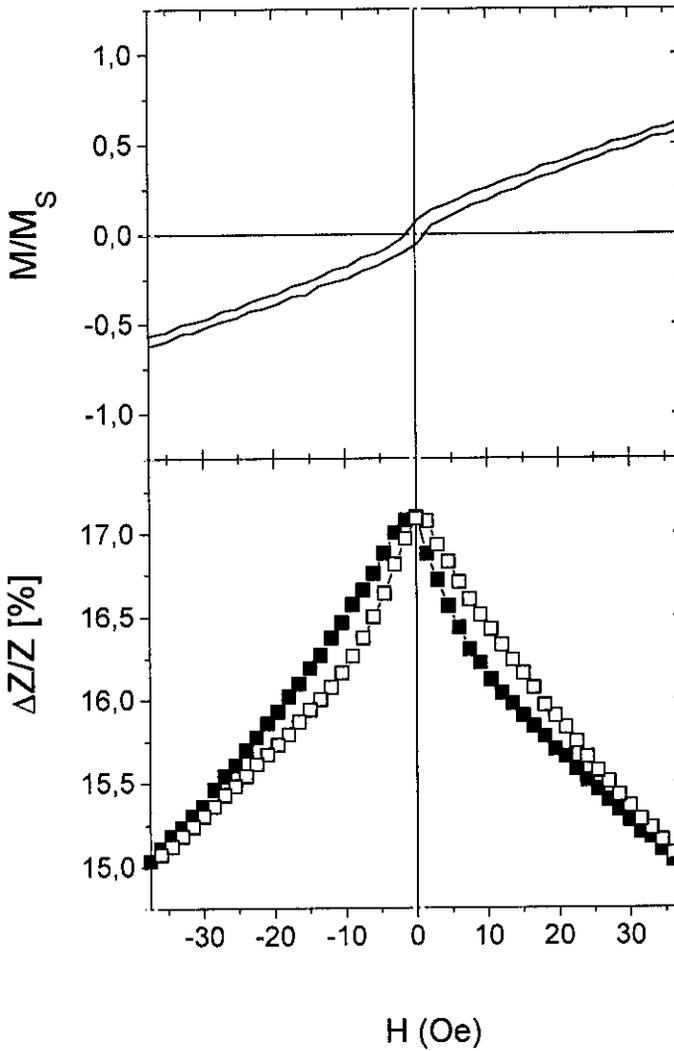


Figura 4.14: Ampliación de la curva de GMI y del ciclo de histéresis del microtubo con 19 μm de espesor.

4.4.3 Comparación con muestras convencionales.

Podemos establecer una comparación entre los hilos magnéticamente blandos y nuestros microtubos, atendiendo a su anisotropía magnética y sus curvas GMI características [RH 94], [PA 96], [CH 98], [VA 99].

En primera aproximación, en el caso de hilos con anisotropía axial la permeabilidad circular sigue un comportamiento con el campo dc aplicado H tal que:

$$\mu_{\phi} \approx \frac{1}{|H| + H_k} \quad (4.8)$$

siendo H_k el campo de anisotropía. El máximo de la permeabilidad ocurre para $H = 0$, de forma que las curvas de GMI de estos materiales presentan un solo pico.

Para hilos con anisotropía circular la evolución es:

$$\mu_{\phi} \approx \frac{1}{|H| - H_k} \quad (4.9)$$

de forma que la permeabilidad alcanza su valor máximo en $H = \pm H_k$ y, como consecuencia, las curvas de GMI poseen dos picos.

Finalmente, como ya se ha discutido, en el caso de los microtubos con anisotropía radial la permeabilidad se comporta como:

$$\mu_{\phi} \approx \frac{1}{|H| - H_{irrev}} \quad (4.10)$$

siendo H_{irrev} el campo de irreversibilidad, muy próximo al campo coercitivo. La permeabilidad tiene entonces su valor máximo en $H = \pm H_{irrev}$, como se observa en las Fig. 4.11, 4.12 y 4.14. Por tanto, dado que el campo coercitivo típico de estas muestras es del orden de Oe y las curvas de GMI se extienden hasta centenares de Oe (recuérdese la Fig. 4.9), el efecto del doble pico, que es indeseable para aplicaciones, prácticamente desaparece. De este modo, los microtubos aquí estudiados son prometedores para el desarrollo de aplicaciones en las que altos campos magnéticos estén involucrados, por ejemplo sensores de corriente.

4.5 Conclusiones.

Hemos fabricado tubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de espesor micrométrico con estructura amorfa mediante la electrodeposición sobre hilos de Cu de 200 μm de diámetro.

El crecimiento columnar del depósito da lugar a una anisotropía magnética perpendicular. Debido a la geometría cilíndrica del sustrato, esto confiere a las muestras una anisotropía radial, en consonancia con los ciclos de histéresis medidos.

Las muestras presentan efecto de magnetoimpedancia gigante (GMI), y este efecto es mayor a medida que aumenta el espesor de la capa magnética. Asimismo, la GMI de una misma muestra crece cuando se incrementa la frecuencia de la corriente ac. Estos resultados pueden explicarse con el modelo clásico que considera la existencia de efecto pelicular.

El máximo de las curvas de GMI ocurre para un campo aplicado del orden del campo coercitivo (del orden de Oe), mientras que el efecto se extiende hasta valores de campo de centenas de Oe. Por consiguiente, el efecto del doble pico en la curva completa de GMI, que es indeseable para aplicaciones, apenas se manifiesta. Esta característica hace idóneos a los microtubos para el desarrollo de aplicaciones en las que intervengan campos magnéticos altos.

Capítulo 5: Caracterización Mediante MFM de los Nanohilos y los Microtubos.

es fácil explicar lo que buscamos,
de suyo descubriéndose la causa
de la atracción del hierro: desde luego
es preciso que emanen de continuo
de la misma sustancia de la piedra
infinitos corpúsculos, o sea,
un activo vapor que con sus golpes
dé raridad a aquel aire que media
entre el imán y el hierro...

Lucrecio, De la naturaleza de las cosas, Libro VI.

A continuación, estudiamos por MFM las muestras analizadas en los capítulos precedentes. En el caso de los nanohilos de Co, la técnica de MFM es la única que permite, hoy en día, visualizar su estructura de dominios. Sin embargo, veremos que los experimentos son problemáticos. En lo que respecta a los microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$, el análisis por MFM permite apreciar más detalles que la técnica tradicional de Bitter. Mostraremos que la estructura de dominios de los tubos está de acuerdo con la anisotropía radial estudiada anteriormente. Además, comprobaremos que la estructura de dominios cambia a medida que aumenta el espesor de la capa magnética.

5.1 Estudio de los nanohilos de cobalto.

La observación por MFM de nanohilos magnéticos es, actualmente, el objetivo de distintos grupos de trabajo en la comunidad científica internacional. Debido a las reducidas dimensiones de estas muestras, el contraste magnético que originan es muy débil, situándose en las fronteras límite de la técnica de MFM (por ejemplo, el radio de los hilos es del orden de la resolución lateral). En lo que respecta a nanohilos electrodepositados, hasta el momento se han estudiado por MFM los siguientes tipos:

a) nanohilos puros:

- de Ni con diámetro entre 150 nm y 1 μ m, presentando una estructura monodominio con la imanación dirigida en la dirección del eje del hilo [OB 96].
- de Co con diámetro de 100 nm, observándose una estructura multidominio de difícil interpretación [BE 97B], [BE 98].

b) nanohilos estructurados:

- multicapas Fe-Ni/Cu, exhibiendo dominios longitudinales [BE 97B].
- multicapas Co/Cu, mostrando dominios longitudinales [BE 98].

Nosotros hemos perseguido observar los nanohilos de Co de 200 nm de diámetro analizados en el capítulo 3. Las experiencias realizadas han sido muchas, variando tanto los parámetros de disolución de la membrana (duración del tratamiento químico empleado, sustrato sobre el que disolvemos, aplicación o no de ultrasonidos durante el proceso de disolución, etc.) como los de la microscopía de fuerzas magnéticas (tipo de punta utilizada, condiciones de barrido). Por desgracia, la mayor parte de los experimentos realizados han sido infructuosos. Mostraremos únicamente los mejores resultados obtenidos, que corresponden a un nanohilo de unos 90 nm de diámetro. Asimismo, presentaremos también un estudio previo de la topografía de las muestras en distintas etapas de crecimiento, para completar el estudio realizado por SEM en el capítulo 3.

5.1.1 Imágenes de topografía.

Las imágenes que mostramos en este apartado son imágenes de la topografía de las muestras. Han sido adquiridas en modo dinámico, midiendo el cambio en la amplitud de vibración de la punta dA tal y como se explicó en el capítulo 2 (véase el apartado 2.3.3.1 *El cambio en la amplitud*). Las puntas empleadas son de la marca NT-MDT, están fabricadas en Si y se caracterizan por tener una frecuencia de resonancia en torno a 150 kHz, una constante elástica de 5 N/m, y un radio de curvatura típico de 10 nm.

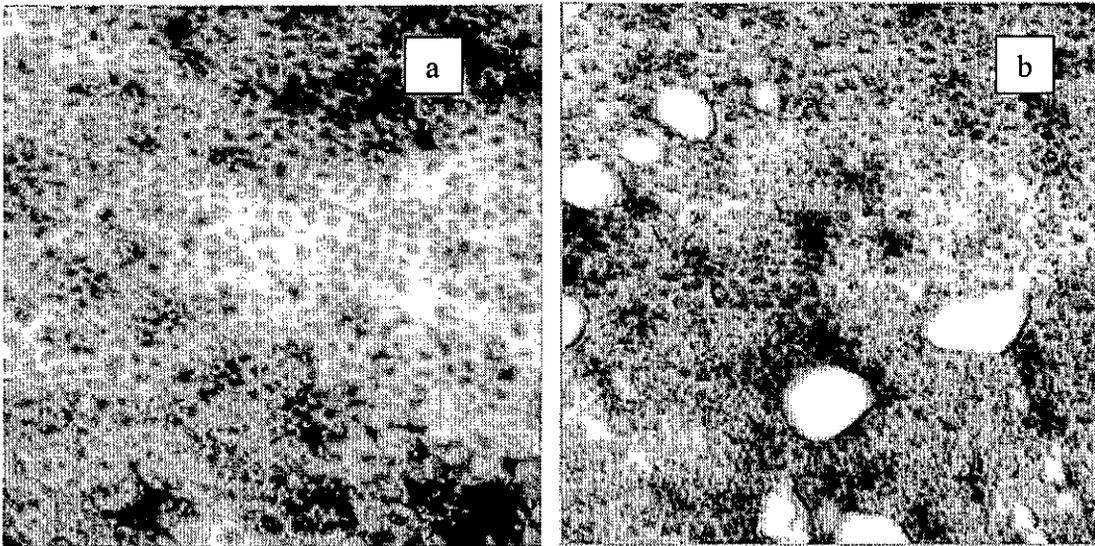


Figura 5.1: Imágenes de topografía (tamaño: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) de muestras electrodepositadas en membrana de alúmina durante: a) 4000 s ; b) 5500 s.

La Fig. 5.1 presenta la topografía de dos muestras crecidas empleando membrana de alúmina. La primera de ellas (Fig. 5.1a) fue electrodepositada durante 4000 s, por lo que los nanohilos aún no han llenado por completo los poros de la membrana (recordemos que pertenece a la zona I de la Fig. 3.2). Es posible observar en esta imagen la homogeneidad de la membrana, tanto en el tamaño de los poros como en la separación entre los mismos. Por el contrario, la Fig. 5.1b es la topografía de una muestra electrodepositada durante 5500 s (zona II de la Fig. 3.2), y puede distinguirse cómo algunos hilos ya han rebosado y continúan creciendo fuera de los poros.

La Fig. 5.2 corresponde a muestras crecidas en membrana de policarbonato. La Fig. 5.2a es la topografía de una muestra electrodepositada durante 1100 s (y por ello, perteneciente a la zona I de la Fig 3.19). Los nanohilos no han rebosado aún, por lo que es posible observar los poros de la membrana. Se comprueba que hay poros de diámetros muy distintos y que además la separación entre hilos es muy dispar. La Fig. 5.2b presenta la topografía de una muestra electrodepositada durante 1300 s (zona II de la Fig. 3.19), y permite comprobar cómo algunos poros han sido llenados por completo.

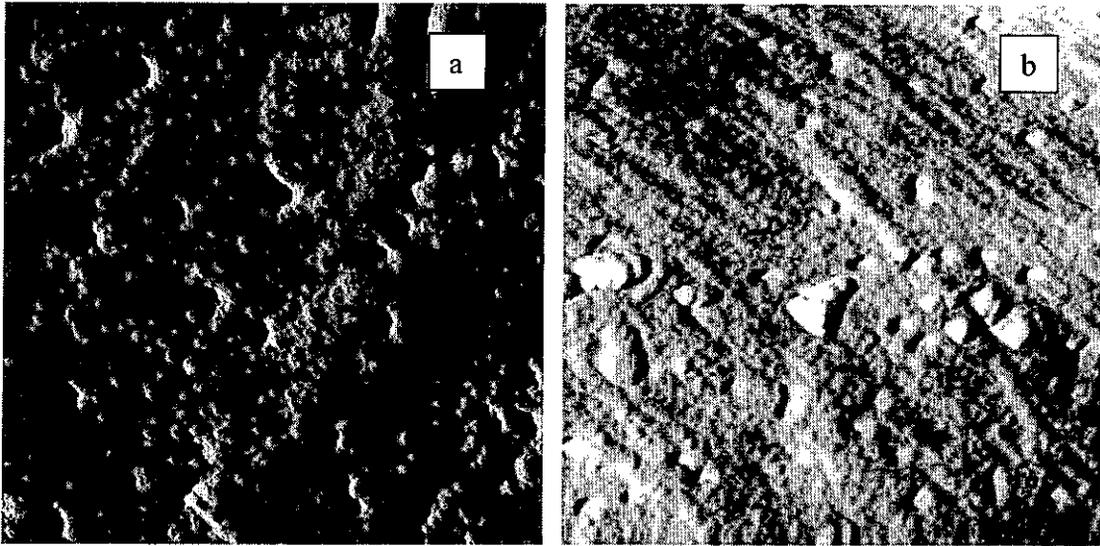


Figura 5.2: Imágenes de topografía de muestras electrodepositadas en membrana de policarbonato durante:

a) 1100 s (tamaño imagen: $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$); b) 1300 s (tamaño imagen: $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$).

En definitiva, la microscopía de fuerzas nos permite obtener imágenes de la topografía de las muestras con información en tres dimensiones, de forma que podemos determinar cuándo comienzan a rebosar los hilos.

5.1.2 Imágenes de MFM de un nanohilo.

Las imágenes que mostraremos a continuación pertenecen a un nanohilo que fue crecido en membrana de policarbonato. También intentamos observar nanohilos crecidos en membrana de alúmina, pero todos nuestros intentos fueron vanos. Como ya vimos en las imágenes SEM de las Fig. 3.7 y Fig. 3.8, cuando se disuelve la membrana de alúmina los hilos de Co quedan arracimados, por lo que resulta imposible encontrar un hilo aislado. Por el contrario, las membranas de policarbonato son más inhomogéneas y tienen los poros más separados, por lo que estas muestras ofrecen, tras disolver, unos pocos hilos aislados del resto (recuérdese la imagen SEM de la Fig. 3.24).

El nanohilo analizado a continuación pertenecía a una muestra que se preparó como sigue. La membrana electrodepositada durante 1100 s se colocó sobre un sustrato de Si, y se le aplicó un tratamiento gota a gota de CH_2Cl_2 durante unos 10 min; en total, la membrana recibió el ataque químico de 1 ml de disolución

aproximadamente. Tras este tratamiento, con ayuda de un microscopio óptico podía verse que si bien donde inicialmente estaba la membrana queda una superficie muy rugosa y llena de grumos, en los bordes sí era posible distinguir estructuras alargadas adheridas a la superficie del Si. Fue entonces en esa zona donde realizamos el barrido en busca de los nanohilos.

La punta empleada era de la marca NT-MDT y estaba fabricada de Si. Mediante pulverización catódica la recubrimos con una capa de 100 nm de espesor de $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, y a continuación la imanamos en la dirección del eje de la pirámide. Su frecuencia de resonancia era de unos 140 kHz y su constante elástica de 5 N/m.

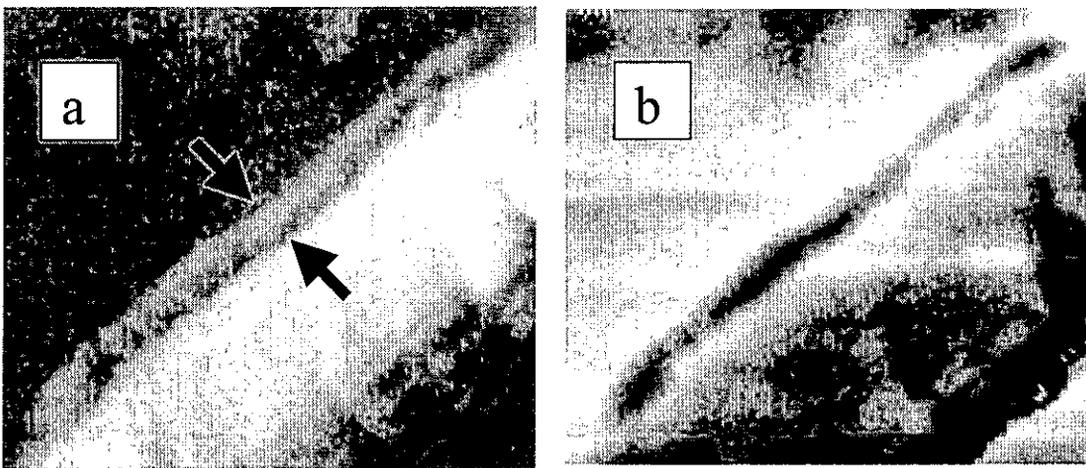


Figura 5.3: Imágenes de MFM (tamaño: $2.7 \mu\text{m} \times 2.3 \mu\text{m}$) de un nanohilo de Co:
 a) topografía, con el ancho del nanohilo delimitado por las dos flechas negras.
 b) imagen magnética a 35 nm.

La Fig. 5.3 presenta las imágenes topográfica (a) y magnética (b) de un nanohilo de Co, adquiridas simultáneamente en modo dinámico. La topografía se midió empleando la detección del cambio en la amplitud de vibración dA . Por su parte, la imagen magnética se obtuvo midiendo el desfase β en la oscilación de la punta a una distancia de 35 nm de la superficie de la muestra.

La topografía presenta a un nanohilo colocado en diagonal en la imagen, desde la esquina superior derecha hasta la inferior izquierda. El hilo parece estar adherido a una superficie de gran altura, probablemente restos de membrana, e incluso puede distinguirse que en la parte inferior derecha, aún bajo la membrana,

comienzan a asomar otros hilos. Haciendo un perfil de la imagen topográfica, hemos determinado que el nanohilo tiene un diámetro de 90 nm. Aunque el tamaño de poro nominal de la membrana de policarbonato era de 200 nm, esto no debería extrañarnos, ya que hemos visto en imágenes anteriores una gran variedad de poros con diámetros muy diversos. Más sorprendente es el hecho de que el nanohilo tiene una longitud de sólo 3.1 μm mientras que el espesor de la membrana era de 15 μm . Este hecho ya fue detectado por Belliard, que tampoco encontró ningún nanohilo de longitud semejante a la del espesor de la membrana tras disolver la misma [BE 97B]. Para explicarlo, podemos apelar a dos causas: por un lado, es probable que el desmoronamiento de la membrana traiga consigo la ruptura de los hilos más largos; por otra parte, y dado que el llenado de los poros no es uniforme, quizá suceda que la membrana quede mejor disuelta en torno a aquellos canales en los que pudo entrar la disolución que la ataca, es decir, en poros poco llenos (y que, por tanto, contienen nanohilos cortos).

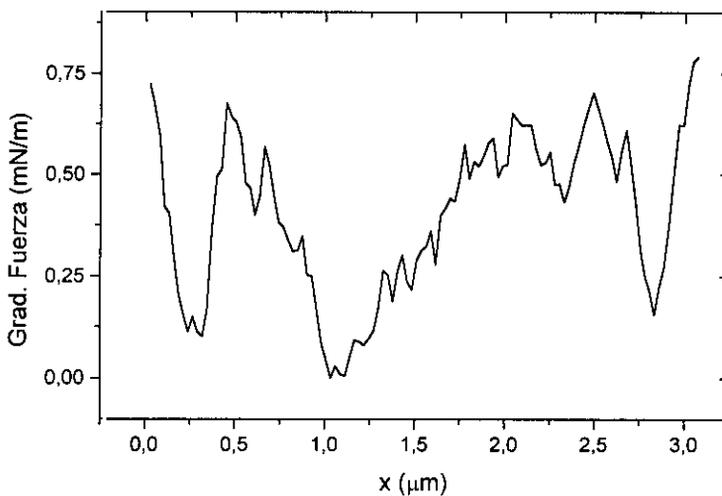


Figura 5.4: Perfil de la señal magnética obtenida por MFM a lo largo del nanohilo.

En cuanto a la imagen magnética, podemos distinguir un débil contraste entre zonas claras y zonas oscuras. El perfil de la señal magnética obtenida a lo largo del hilo, desde el extremo izquierdo hasta el derecho, se representa en la Fig. 5.4, donde se comprueba la existencia de un contraste entre cimas (zonas claras) y valles (zonas oscuras) inferior a 1 mN/m. Esto nos permite afirmar ya que el nanohilo no es un monodominio, pues en ese caso deberíamos observar únicamente contraste claro en

un extremo del hilo y contraste oscuro en el otro.

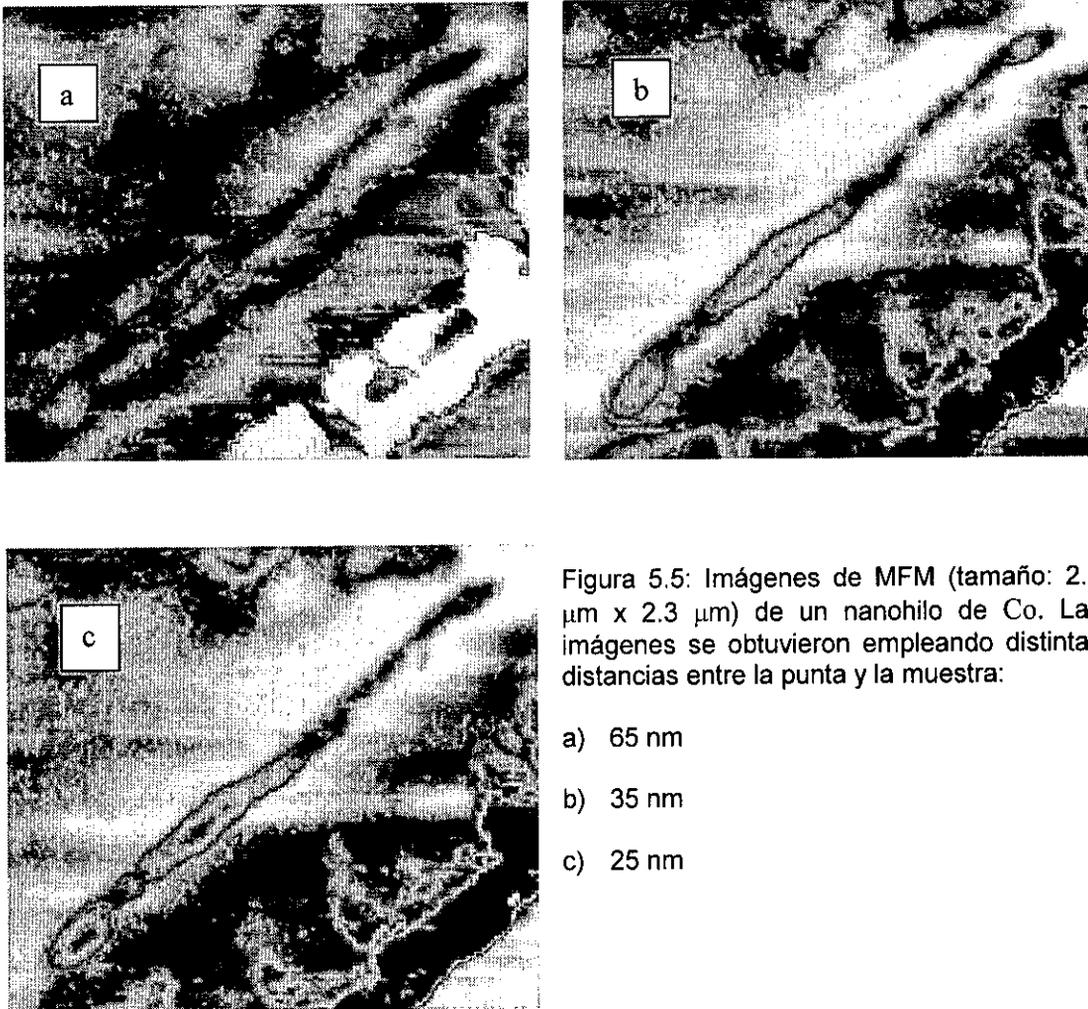


Figura 5.5: Imágenes de MFM (tamaño: $2.7 \mu\text{m} \times 2.3 \mu\text{m}$) de un nanohilo de Co. Las imágenes se obtuvieron empleando distintas distancias entre la punta y la muestra:

- a) 65 nm
- b) 35 nm
- c) 25 nm

Para comprobar la estabilidad de la señal magnética, adquirimos diversas imágenes variando la distancia entre la punta y la muestra desde 25 hasta 65 nm. Dichas imágenes están representadas en la Fig. 5.5, donde hemos empleado una escala de colores adecuada para resaltar el contraste magnético. Sin embargo, la interpretación de estas imágenes es conflictiva. Ya apuntamos en el capítulo 3 (*apartado 3.4.3*) que los hilos podrían ser multidominio como resultado de la competición entre la anisotropía de forma y la anisotropía magnetocristalina en los cristalitas de Co. Pero para interpretar las imágenes de MFM con seguridad, necesitaríamos conocer la orientación del eje c en esos cristalitas. Las dos posibilidades que explicarían las imágenes obtenidas son:

a) el eje c de los cristalitas es prácticamente paralelo a la dirección del eje del hilo. En ese caso, el contraste magnético se debería a polos dentro del hilo, por lo que las imágenes de MFM se explicarían con la estructura de dominios longitudinales de la Fig. 5.6a.

b) el eje c de los cristalitas es prácticamente perpendicular a la dirección del eje del hilo. El contraste estaría ahora asociado a polos en la superficie lateral de los hilos. Suponiendo además que el eje c tiene una componente importante perpendicular al sustrato, las imágenes se explicarían con la estructura de dominios perpendiculares representada en la Fig. 5.6b (nótese que si el eje c fuese casi paralelo al sustrato, debería darse un contraste magnético a lo largo de un diámetro del hilo tal y como observó Belliard [BE 97B], en desacuerdo con las imágenes obtenidas en nuestro caso).

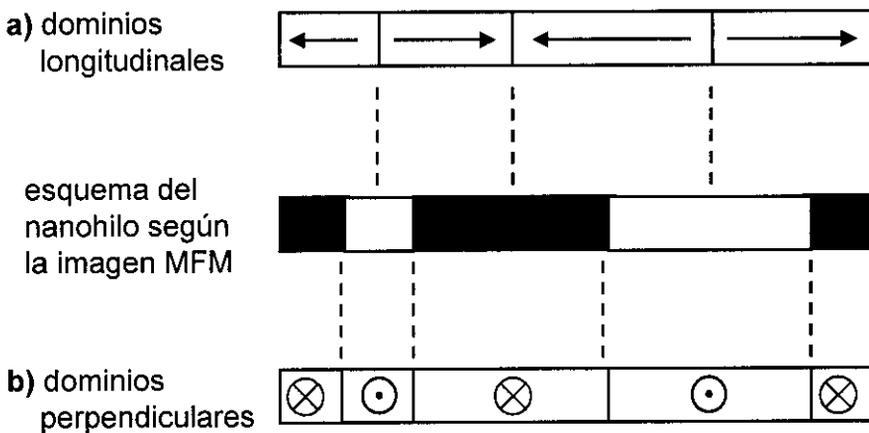


Figura 5.6: Representación esquemática del contraste MFM del nanohilo y su explicación según: a) dominios longitudinales, b) dominios perpendiculares.

Debe señalarse que el grupo franco-belga de Piraux y Ferre fabricó hilos de Co utilizando membranas de policarbonato y comprobó por microscopía electrónica de transmisión que el eje c estaba orientado a 75° con respecto a la dirección del eje del hilo [PI 97], [FE 97]. Dado que nosotros también crecimos el nanohilo analizado empleando membrana de policarbonato, es de esperar que presente un crecimiento parecido, por lo que de las dos explicaciones analizadas sería la segunda la que daría cuenta de las imágenes obtenidas. No obstante, no nos atrevemos a aseverar rotundamente que así ocurre, puesto que la marca de membrana utilizada es distinta y

ya hemos visto en el capítulo 3 que la morfología de la membrana juega un papel decisivo en el crecimiento de los hilos.

5.2 Estructura de dominios de los microtubos de cobalto-fósforo.

Como hemos visto en el capítulo 4, los microtubos presentan una anisotropía perpendicular con respecto a la dirección axial. Veremos a continuación que el análisis mediante MFM de los microtubos permite afirmar que todas las muestras poseen anisotropía radial. Sin embargo, mostraremos que la estructura de dominios no es la misma en todos los microtubos, sino que depende del espesor de la capa magnética.

5.2.1 Condiciones de medida.

De entrada, conviene señalar cómo adquirimos las imágenes de MFM. Debido a la curvatura de las muestras, hubo que tener un cuidado especial a la hora de situar la punta sobre la muestra.

Por un lado, tuvimos que asegurarnos de que la punta se colocaba en la cima de los microtubos. De no ser así, la imanación de la punta dejaba de ser perpendicular a la superficie de la muestra y la interpretación de las imágenes se hacía confusa. Además, podría darse el caso de que no sólo influyese el dominio final del vértice de la pirámide, sino que los dominios de la superficie lateral de la pirámide también contribuyesen a la interacción punta-muestra de forma apreciable (véase Fig. 5.7).

Por otra parte, como la punta barre la superficie de la muestra línea a línea, orientamos los tubos de forma que la dirección de movimiento en cada una de esas líneas coincidiera con la dirección axial de los mismos. De este modo, la diferencia de alturas en cada barrido era mínima, por lo que se facilitaba la realimentación para mantener una distancia punta-muestra constante. En caso de que hubiésemos orientado los tubos para que el barrido de la punta se hiciera en la dirección azimutal, la realimentación habría tenido que contrarrestar grandes alturas (como los tubos tienen unas 100 μm de radio, un barrido de 30 μm tendría diferencias de altura de

más de $4\ \mu\text{m}$), y por lo tanto el ruido en la medida magnética sería mucho mayor.

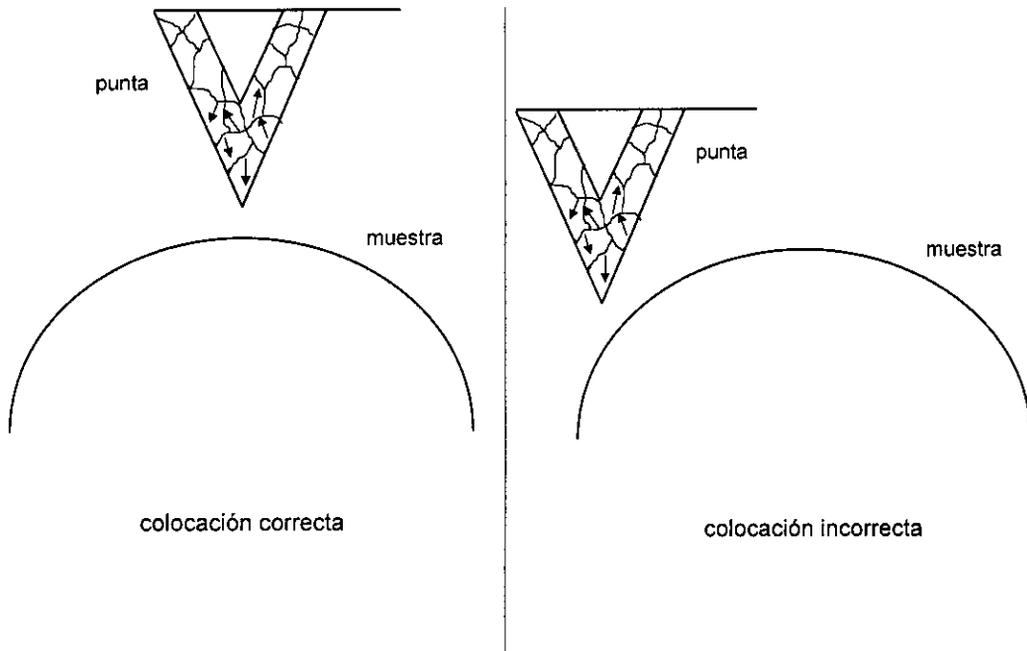


Figura 5.7: Colocación correcta e incorrecta de la punta del MFM sobre un microtubo (obviamente, la punta y la muestra no están dibujadas en la misma escala).

Las puntas utilizadas eran de la marca Park Scientific Instruments, fabricadas de Ni_3Si_4 y recubiertas con una capa de Co de 50 nm de espesor. Se caracterizaban por tener una constante elástica de 0.5 N/m, una frecuencia de resonancia de unos 90 kHz, y fueron imanadas en la dirección del eje de la pirámide.

Siempre se adquirió la topografía empleando la detección del cambio en la amplitud de vibración dA , aunque por carecer de interés sólo mostramos en la Fig. 5.8 la correspondiente al microtubo con $7\ \mu\text{m}$ de espesor de capa magnética. La dirección del eje de la muestra era la dirección del ancho del papel, y puede distinguirse la curvatura del tubo en la dirección perpendicular a la misma (dirección azimutal).

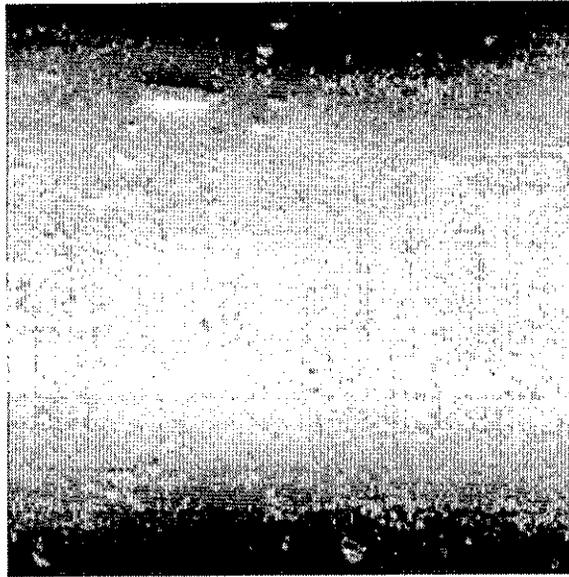


Figura 5.8: Imagen de topografía (tamaño: $31\ \mu\text{m}$ x $31\ \mu\text{m}$) de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de $7\ \mu\text{m}$ de espesor. La dirección axial del tubo coincide con la dirección del ancho del papel.

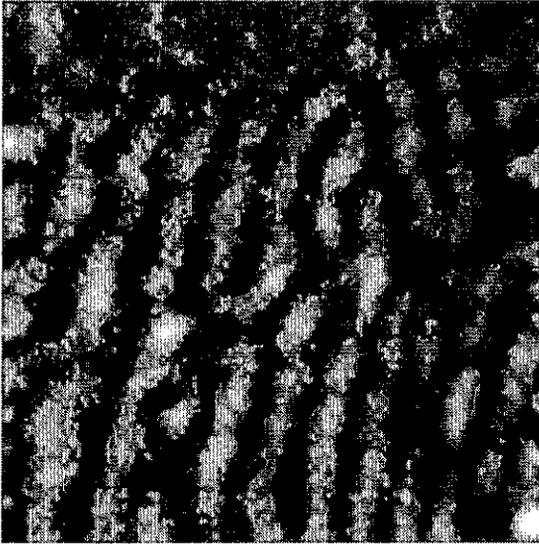
Las imágenes que mostraremos a continuación son las de la señal magnética, y fueron adquiridas en modo dinámico midiendo el desfase β en la oscilación de la punta. En general, las distancias punta-muestra empleadas estaban comprendidas entre 50 y 250 nm. La dirección del eje del hilo coincide en todas las imágenes con la del ancho del papel.

Como veremos posteriormente, hay un cambio significativo en la estructura de dominios para un espesor de capa magnética de unas $7\ \mu\text{m}$, por lo que dividiremos el estudio en dos apartados basándonos en dicho valor.

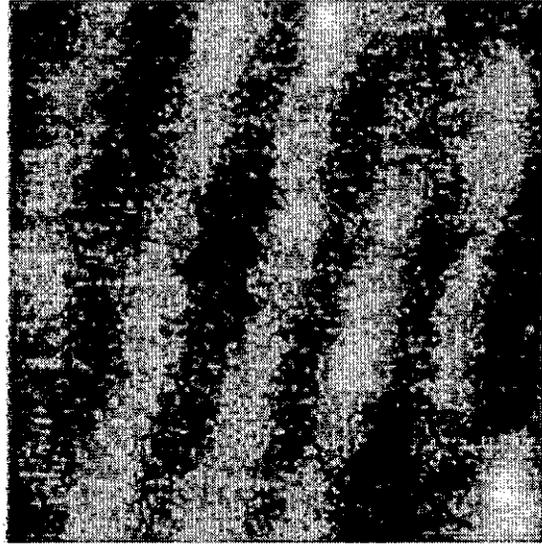
5.2.2 Microtubos de espesor $\leq 7\ \mu\text{m}$.

Las imágenes de MFM de los microtubos con espesores inferiores a $7\ \mu\text{m}$ presentan una serie de franjas paralelas claras y oscuras, tal y como se observa en las Fig. 5.9 y Fig.5.10. Como hemos visto en el capítulo 2, estas franjas son típicas de materiales con anisotropía perpendicular, y corresponden a dominios con imanación fuera de plano y de sentido opuesto, es decir, hacia arriba y hacia abajo. Mediante la técnica de Bitter, Cargill *et al.* ya habían observado unas franjas similares en una

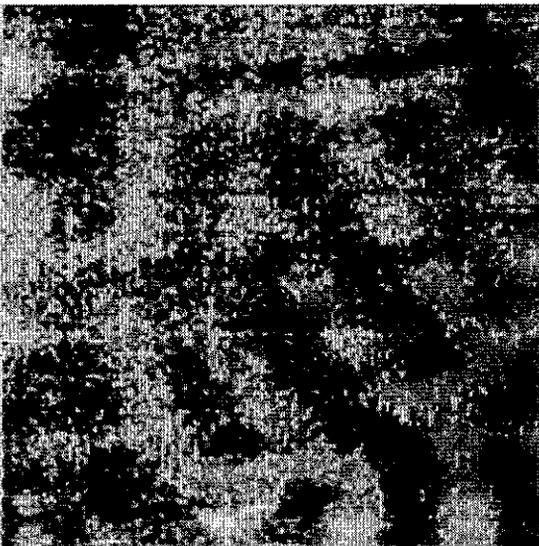
lámina de $\text{Co}_{76}\text{P}_{24}$ con 5 μm de espesor [CA 74]; dicha muestra, al igual que las nuestras, presentaba anisotropía perpendicular.



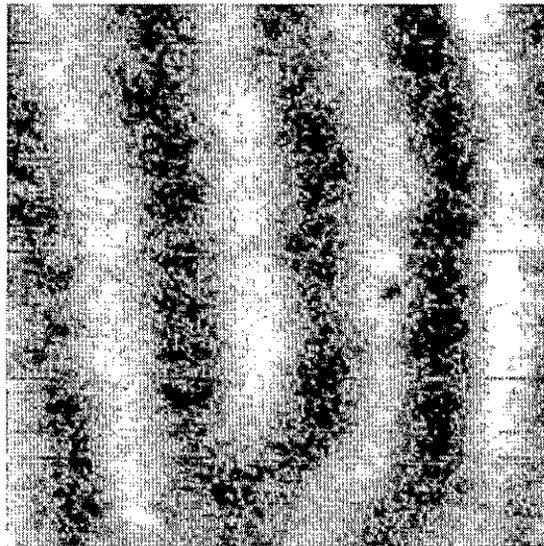
tamaño: 25 μm x 25 μm



tamaño: 12.5 μm x 12.5 μm

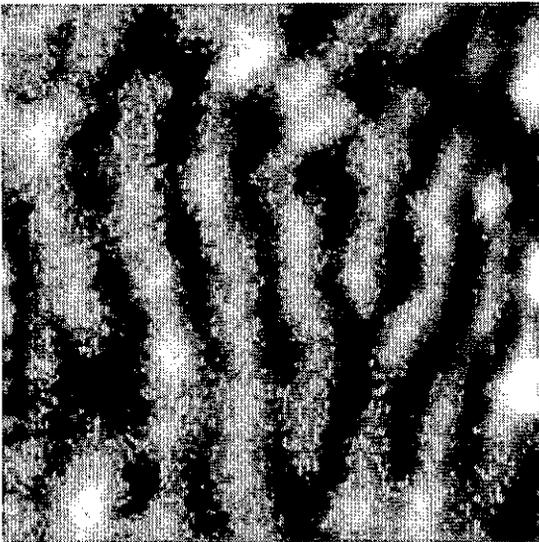
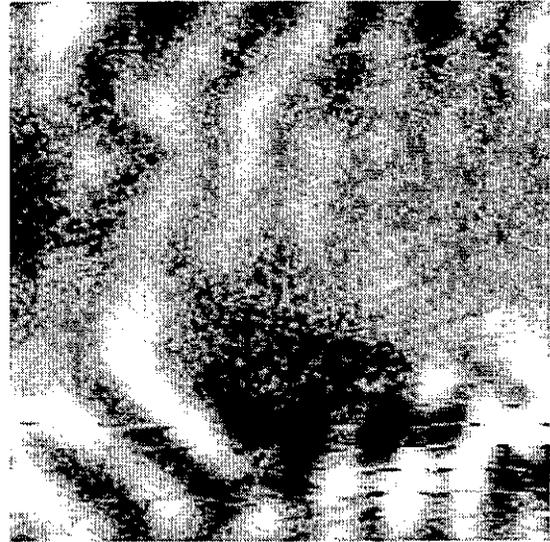
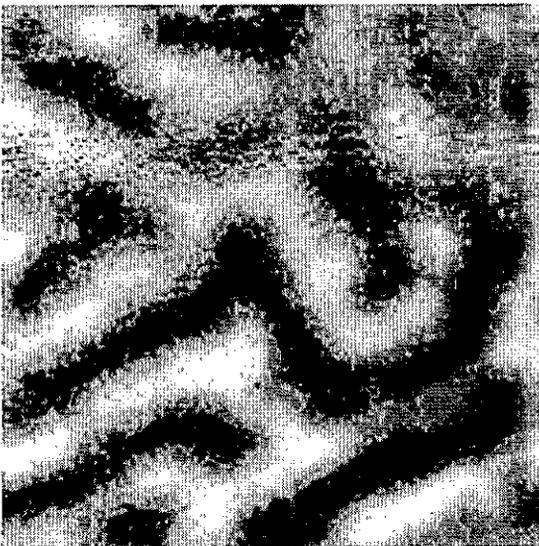


tamaño: 12.5 μm x 12.5 μm



tamaño: 11 μm x 11 μm

Figura 5.9: Imágenes de MFM de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de 3 μm de espesor.

tamaño: 27 μm x 27 μm tamaño: 25.5 μm x 25.5 μm tamaño: 17 μm x 17 μm tamaño: 23.5 μm x 36 μm Figura 5.10: Imágenes de MFM de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de 4 μm de espesor.

Debemos mencionar dos aspectos referentes a las experiencias de MFM con los tubos. El contraste magnético que ofrecen estas muestras se debilita a medida que disminuye el espesor de la capa de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$, de forma que en los tubos con espesor inferior a 3 μm no conseguimos observar estructura magnética alguna. Asimismo, las franjas parecen estar preferentemente orientadas según la dirección

ortogonal a la del eje de las muestras. Sin embargo, puede ocurrir que, debido al débil contraste y a la dirección de barrido impuesta por la curvatura de los tubos, no podamos resolver estructuras orientadas en otra dirección.

Haciendo una estadística cuidadosa de varias imágenes tomadas en distintas zonas de una misma muestra, es posible obtener un buen promedio de la anchura de dominio para un espesor dado de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$. Se comprueba entonces que a medida que aumenta el espesor de la capa magnética los dominios se hacen más anchos, tal y como aparece reflejado en la Fig. 5.11, donde además hemos ajustado los datos experimentales suponiendo que la anchura de dominio D evoluciona con la raíz del espesor T de la capa de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$.

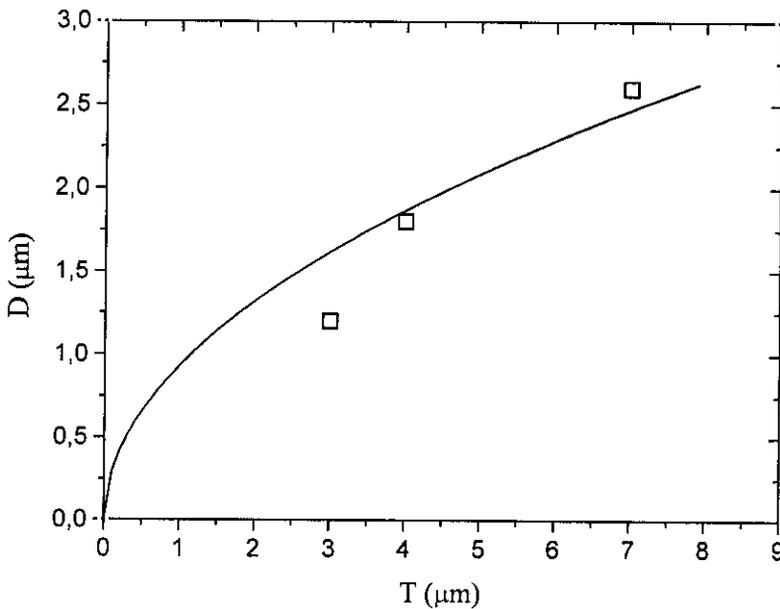


Figura 5.11: Variación del tamaño de dominio D con el espesor de capa magnética T . La línea continua es el ajuste suponiendo una dependencia $D \sim T^{1/2}$. El orden de magnitud del factor de ajuste nos permitirá discriminar la estructura de dominios.

Los estudios de Kittel sobre la estructura de dominios en láminas delgadas [KI 46] habían deducido un comportamiento del tipo $D \sim T^{1/2}$. Kittel considera una lámina de espesor T con anisotropía perpendicular, llama D al ancho de dominio, y calcula la energía por unidad de área de dos posibles configuraciones: la llamada estructura

abierta, y la estructura con dominios de cierre (Fig. 5.12). En el caso de la estructura abierta, el valor de la anchura de dominio en la configuración de más baja energía viene dado por:

$$D = \sqrt{\frac{\gamma T}{1.7 M_s^2}} \tag{5.1}$$

siendo γ la energía de pared por unidad de área y M_s la imanación de saturación del material. Si la estructura tiene dominios de cierre, la anchura de dominio en la situación de mínima energía verifica que:

$$D = \sqrt{\frac{2 \gamma T}{K}} \tag{5.2}$$

donde K es la constante de anisotropía que tiene dimensiones de energía por unidad de volumen.

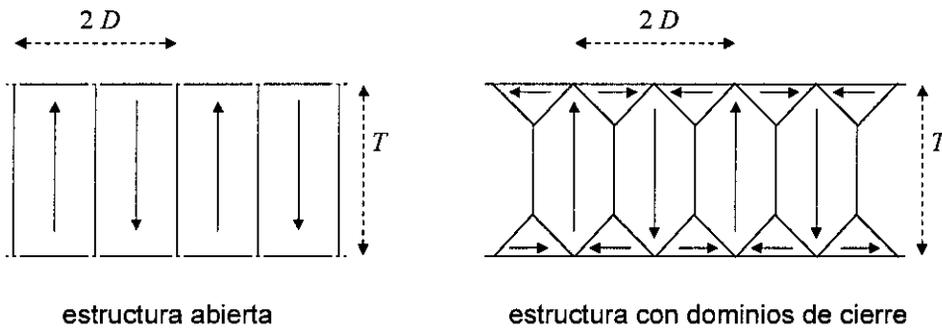


Figura 5.12: Representación esquemática de las estructuras de dominios en láminas delgadas con anisotropía perpendicular.

Para la composición $Co_{90}P_{10}$ la imanación de saturación vale $M_s = 950$ Oe [PT 74], y de los ciclos de histéresis de la Fig. 4.7 puede deducirse un valor de la constante de anisotropía de $K = 3.5 \times 10^4$ erg/cm³. Del ajuste de la Fig. 5.11 se tiene que $D = c T^{1/2}$ siendo $c = 0.93 \mu m^{1/2}$. Empleando estos valores, si la estructura fuese abierta, a partir de la ecuación (5.1) se deduciría una energía de pared por unidad de área de $\gamma = 133$ erg/cm². Sin embargo, si la estructura de dominios tuviese dominios de cierre, al introducir los valores arriba escritos en la expresión (5.2) resultaría una energía de pared por unidad de área de $\gamma = 1.5$ erg/cm².

Para dilucidar cuál de las dos estructuras propuestas es la que explica las imágenes obtenidas, podemos comparar con el caso del cobalto. En general, la

energía de pared por unidad de área puede estimarse como [CK 64]:

$$\gamma = 4 \sqrt{A K} \quad (5.3)$$

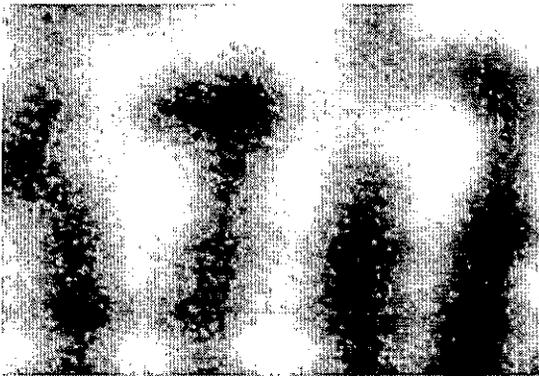
siendo A la constante de canje y K la constante de anisotropía. El Co tiene una constante de canje de $A=1.3 \times 10^{-6}$ erg/cm [TA 61] y una constante de anisotropía $K=4.5 \times 10^6$ erg/cm³ [CU 72], por lo que según la ecuación (5.3) tiene una energía de pared por unidad de área de $\gamma = 9.7$ erg/cm².

Ya vimos que en el capítulo 4 que el grado de empaquetamiento del Co₉₀P₁₀ era similar al del Co, por lo que es de esperar que la constante de canje del Co₉₀P₁₀ sea del mismo orden que la del cobalto (de hecho, Cargill *et al.* estimaron $A=0.4 \times 10^{-6}$ erg/cm para Co₇₆P₂₄ [CA 74]). Sin embargo, la anisotropía del Co₉₀P₁₀ ($K = 3.5 \times 10^4$ erg/cm³) es más de cien veces menor que la del Co. Por tanto, según (5.3) esperaríamos que la energía de pared por unidad de área del Co₉₀P₁₀ fuese unas 10 veces inferior a la del Co, es decir, del orden de 1 erg/cm². En definitiva, de las dos estructuras propuestas anteriormente, es la que tiene dominios de cierre la que arroja un valor razonable para la energía de pared por unidad de área (recordemos que resultaba $\gamma=1.5$ erg/cm²), por lo que podemos afirmar que la estructura de dominios del Co₉₀P₁₀ no puede ser abierta, sino que debe tener dominios de cierre.

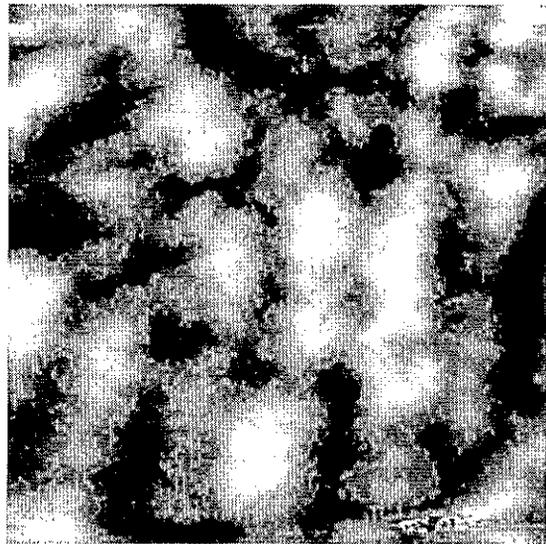
No obstante, es importante señalar que en las imágenes de las Fig. 5.9 y Fig. 5.10 no hay evidencia directa de los dominios de cierre. Es probable que estos dominios sólo existan en una capa superficial muy delgada, por lo que el contraste que originarían queda oculto debido al que originan los dominios principales. Esta hipótesis se confirmará más adelante.

5.2.3 Microtubos de espesor ≥ 7 μm .

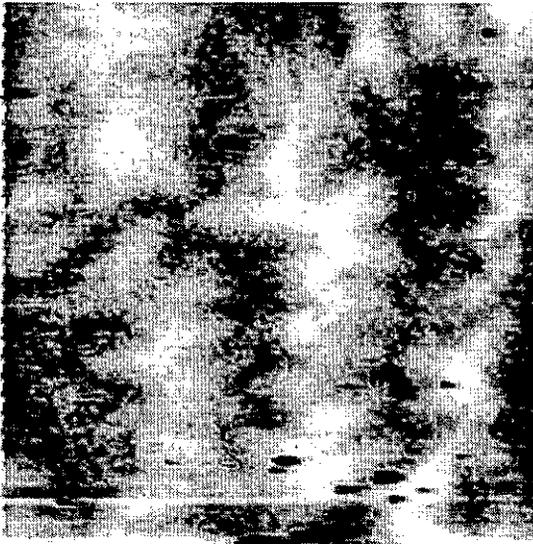
La Fig. 5.13 presenta varias imágenes de MFM correspondientes a distintas zonas de un microtubo de Co₉₀P₁₀ de 7 μm de espesor. Algunas zonas (por ejemplo la de la imagen superior izquierda) presentan un aspecto similar a la de los tubos ya analizados. De hecho, el análisis estadístico de las imágenes obtenidas en esas áreas nos permitió obtener el punto experimental empleado en la Fig. 5.11.



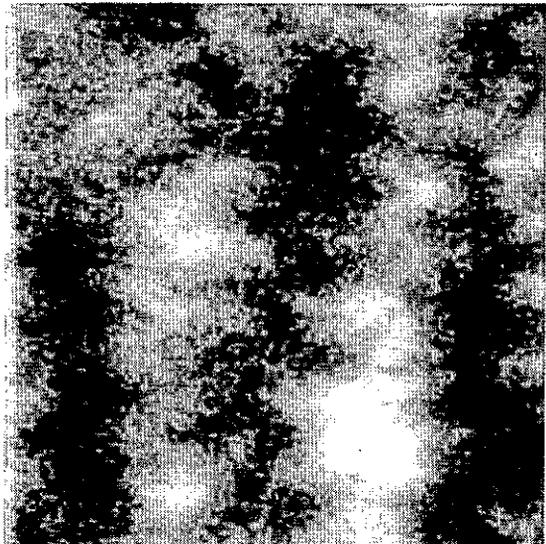
tamaño: 18 μm x 12 μm



tamaño: 28 μm x 28 μm



tamaño: 17.5 μm x 17.5 μm



tamaño: 14 μm x 14 μm

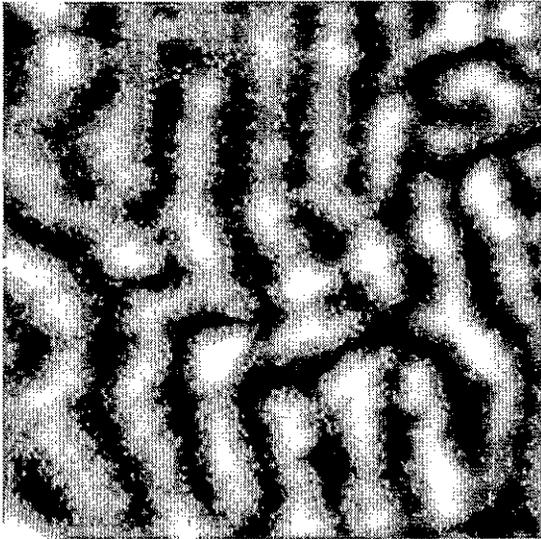
Figura 5.13: Imágenes de MFM de un microtubo de $\text{C}_{090}\text{P}_{10}$ de 7 μm de espesor.

Sin embargo, en la mayoría de las zonas las franjas aparecen onduladas. Esta ondulación en los dominios principales es un mecanismo para intentar reducir la energía magnetostática debida a los polos superficiales, pues a medida que polos de signos opuestos se entremezclan la energía magnetostática disminuye. Goodenough fue el primero en estudiar los dominios ondulados [GD 56], y predijo que la

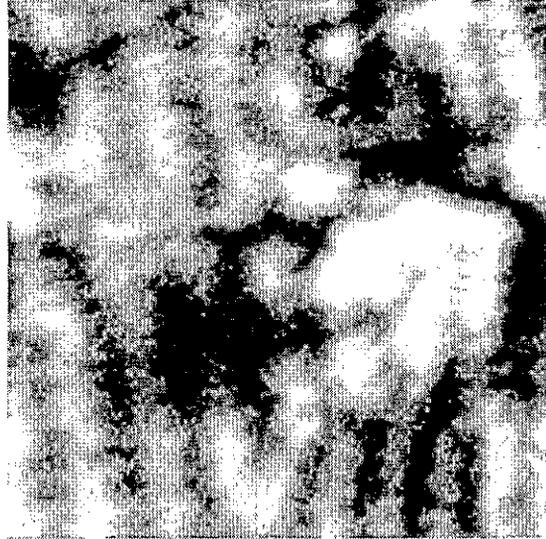
ondulación desaparecería dentro del material: de no ser así, aumentaría notablemente la superficie de las paredes de dominio y por tanto la energía acumulada en las mismas. Posteriormente, Szymczak mostró que esa estructura ondulada surgía como evolución de la estructura analizada por Kittel a partir de un determinado espesor de lámina crítica [SZ 68]. En nuestro caso, de las imágenes de MFM es posible afirmar que ese espesor crítico vale alrededor de $7 \mu\text{m}$ para los microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$.

La Fig.5.14 presenta imágenes MFM de un tubo con $10 \mu\text{m}$ de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$. Se comprueba que en todas las áreas analizadas ya sólo existen franjas onduladas. Lo mismo ocurre en las imágenes de la Fig. 5.15 correspondientes a un tubo de $19 \mu\text{m}$ de espesor de capa magnética, observándose además que la ondulación de las franjas es muy acusada. Merece señalarse que en la literatura científica pueden encontrarse imágenes de técnica Bitter mostrando estructuras similares en láminas de $60 \mu\text{m}$ de espesor de $\text{Co}_{85}\text{P}_{15}$ [AR 80] y de $\text{Co}_{79}\text{P}_{21}$ [FA 95].

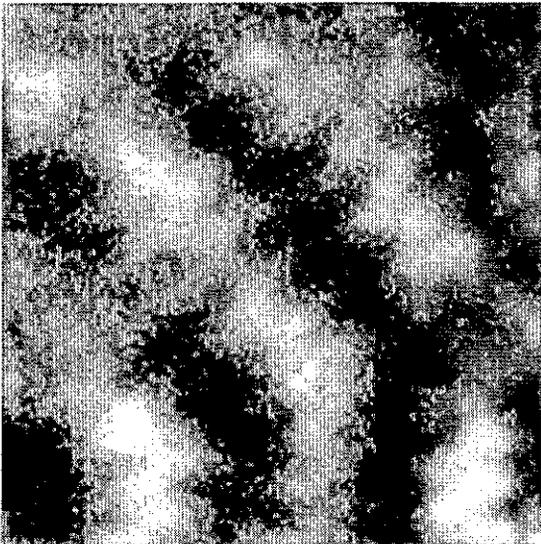
Es importante destacar que las imágenes de las Fig. 5.14 y Fig. 5.15 el contraste magnético no queda reducido a dos tonos (claros y oscuros), sino que aparece una tonalidad intermedia (gris). Podemos atribuir la tonalidad intermedia a los dominios de cierre, puesto que tienen imanación en el plano y, por tanto, aparecen en las imágenes de MFM con un contraste mucho menor que los dominios principales con imanación perpendicular. Además, puede aventurarse que el tamaño de los dominios de cierre ha aumentado al crecer el espesor de los tubos, porque a diferencia de lo que ocurría con los tubos más delgados, ahora sí se detectan mediante MFM. Esta suposición quedará confirmada más adelante.



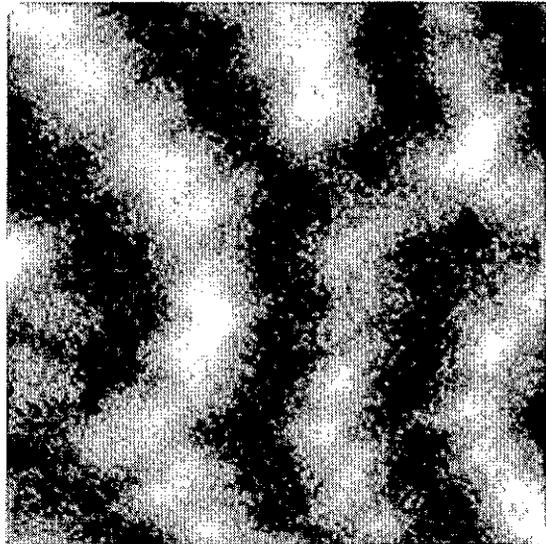
tamaño: 37.5 μm x 37.5 μm



tamaño: 37.5 μm x 37.5 μm

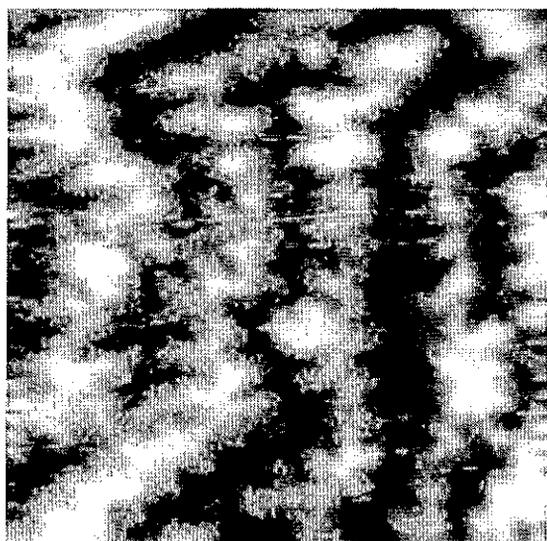


tamaño: 18.5 μm x 18.5 μm

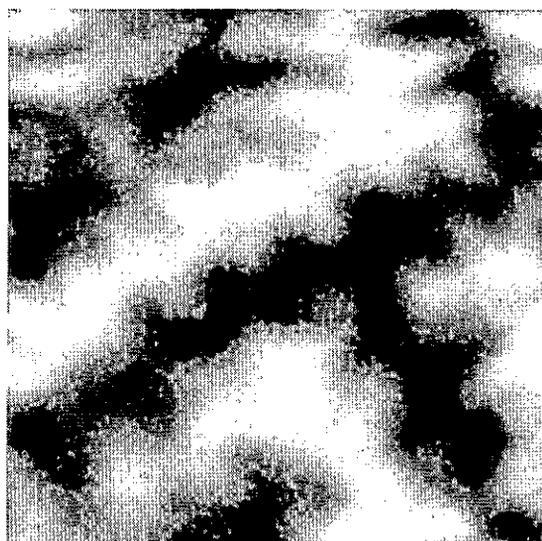


tamaño: 18.5 μm x 18.5 μm

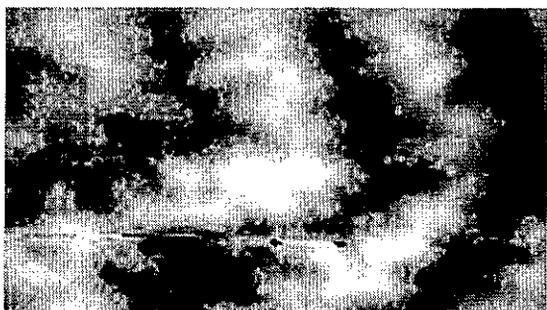
Figura 5.14: Imágenes de MFM de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de 10 μm de espesor.



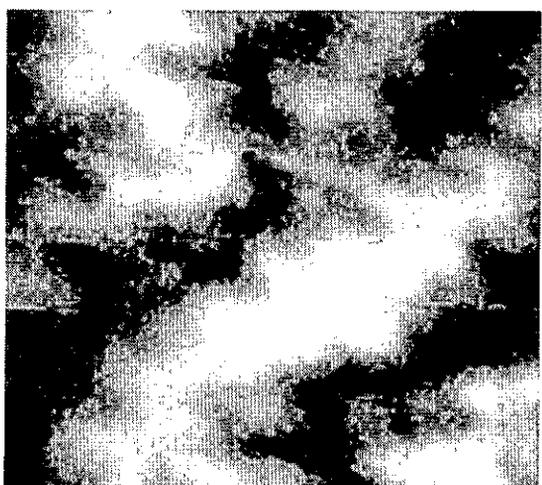
tamaño: 30 μm x 30 μm



tamaño: 15 μm x 15 μm



tamaño: 20.5 μm x 11.5 μm



tamaño: 16 μm x 14.5 μm

Figura 5.15: Imágenes de MFM de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de 19 μm de espesor.

La imagen de la Fig. 5.16 refrenda que la tonalidad intermedia de las imágenes de MFM es debida a los dominios de cierre, ya que en ella puede incluso observarse el contraste debido a los polos acumulados en la pared existente entre un dominio de cierre y un dominio principal. La asimetría en dicho contraste (sólo aparece en uno de los lados del dominio de cierre) es debida a la influencia de la punta del MFM, que favorece la zona en la que experimenta una interacción atractiva (la zona con

contraste más claro en la escala de colores empleada). La influencia de la punta también se manifiesta en el redondeo que parece adquirir esas paredes, ya que éstas pretenden, en la medida de lo posible, seguir a la punta en su barrido [BE 97B], [FS 97].

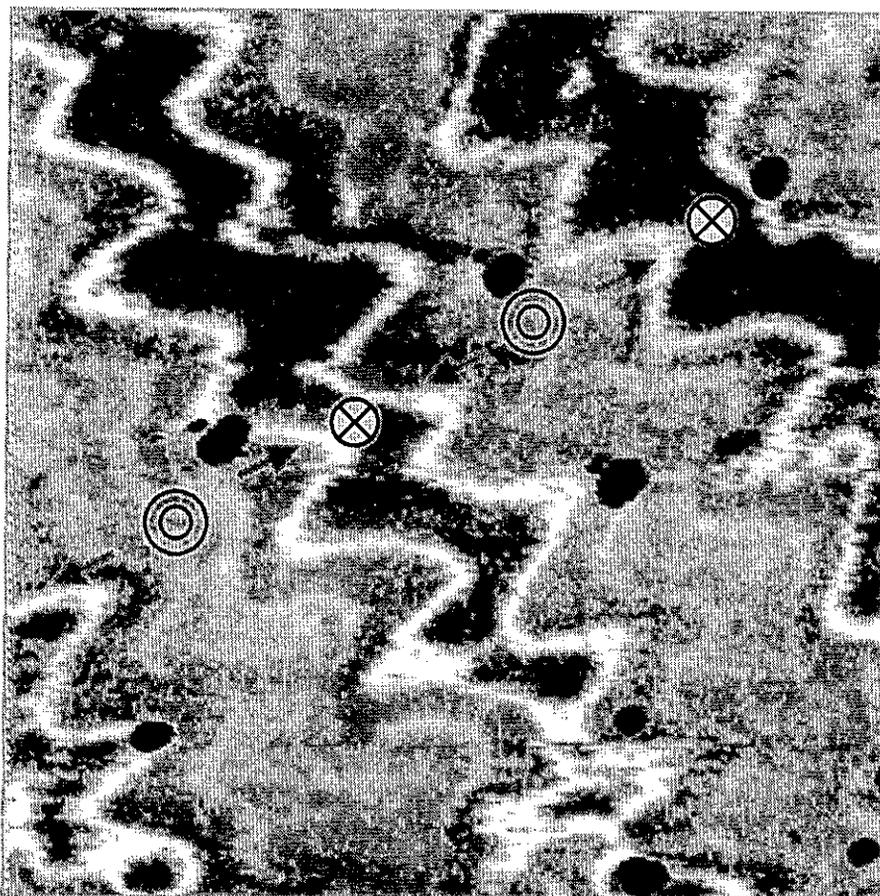


Figura 5.16: Imagen de MFM de $12.5 \mu\text{m} \times 12.5 \mu\text{m}$ de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de $10 \mu\text{m}$ de espesor. Distancia punta-muestra: 25 nm . Los símbolos insertados indican la dirección de la imanación en cada dominio. Los dominios principales son los que tienen imanación perpendicular, mientras que los de cierre son aquellos que presentan imanación en el plano. Los puntos negros son debidos a la topografía de la muestra.

Debe comentarse que esta imagen pudo obtenerse a una distancia punta-muestra de 25 nm , muy pequeña comparada con la del resto de las imágenes, por lo que también aparece algún contraste que no es magnético sino debido a la topografía de la muestra (los puntos negros). Asimismo, hay que señalar que durante el experimento, y tras adquirir unas pocas imágenes, el contraste empeoró considerablemente. Ambas peculiaridades nos hacen sospechar que la punta empleada en este caso permitía inicialmente una gran resolución, producto quizá de la

existencia de una minipunta o aguja en el vértice de la pirámide. Posteriormente, en uno de los barridos la aguja debió romperse, lo que explicaría la pérdida de resolución.

5.2.4 Sobre el tamaño de los dominios de cierre.

Las medidas que presentamos a continuación han sido realizadas por el grupo investigador que dirige el Prof. A. S. Antonov en el Centro para Estudios Aplicados en Electrodinámica de Moscú. Las mediciones se han llevado a cabo empleando una línea coaxial en la que el conductor central es sustituido por la muestra a estudio. Además de medir la impedancia de la muestra, es posible determinar la constante de propagación en la guía de ondas y deducir de aquí la permeabilidad magnética de aquella. Finalmente, la expresión (4.4) de la longitud de penetración δ permite estimar la profundidad de los dominios de cierre.

La Fig. 5.17 presenta la evolución de la impedancia con la frecuencia para un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de 3 μm de espesor. Se comprueba que para una frecuencia que denominaremos crítica f_c , que en este caso es de unos 180 MHz, hay un cambio en la pendiente de la curva. Recordando la expresión (4.7), podemos atribuir ese cambio a una variación significativa en la permeabilidad de la muestra. Esa variación se debe a que, por efecto pelicular, cambia la sección de la muestra por la que circula corriente alterna. Así, para $f < f_c$ la longitud de penetración es mayor que la profundidad de los dominios de cierre, por lo que gran parte de la corriente circula por los dominios principales con imanación perpendicular. Para $f = f_c$ la longitud de penetración iguala a la profundidad de los dominios de cierre. Por tanto, para frecuencias mayores, es decir, para $f > f_c$, la corriente circula mayoritariamente por los dominios de cierre superficiales que tienen imanación en el plano. En resumen, el cambio notable en la curva de impedancia a frecuencia f_c permite estimar la profundidad de los dominios de cierre.

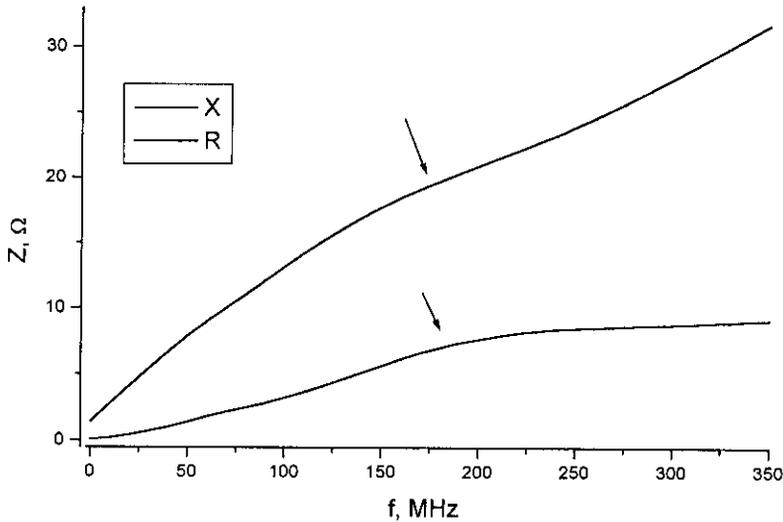


Figura 5.17: Evolución con la frecuencia de la parte real (R) y de la parte imaginaria (X) de la impedancia de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de $3 \mu\text{m}$ de espesor.

En la Fig. 5.17 observamos que para el microtubo con $3 \mu\text{m}$ de espesor la frecuencia crítica es $f_c = 180 \text{ MHz}$. El valor de la permeabilidad de la muestra a esa frecuencia es de $\mu = 3000$, y la resistividad del $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ es de $\rho = 10^{-16} \text{ s}$. Introduciendo estos valores en la expresión (4.4) resulta una profundidad de penetración $\delta = 0.6 \mu\text{m}$. Por tanto, la profundidad de los dominios de cierre en el tubo con $3 \mu\text{m}$ de espesor es de $0.6 \mu\text{m}$ aproximadamente.

La Fig. 5.18 presenta la curva de impedancia frente a frecuencia para un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de $19 \mu\text{m}$ de espesor. Es posible determinar que la frecuencia crítica en esta muestra es $f_c = 10 \text{ MHz}$. A esa frecuencia la permeabilidad de la muestra vale $\mu = 3800$. Sustituyendo estos valores (y el la resistividad antes mencionado) en la ecuación (4.4) se obtiene una profundidad de penetración $\delta = 2.4 \mu\text{m}$. Por consiguiente, en el tubo con $19 \mu\text{m}$ de espesor los dominios de cierre tienen una profundidad de unas $2.4 \mu\text{m}$.

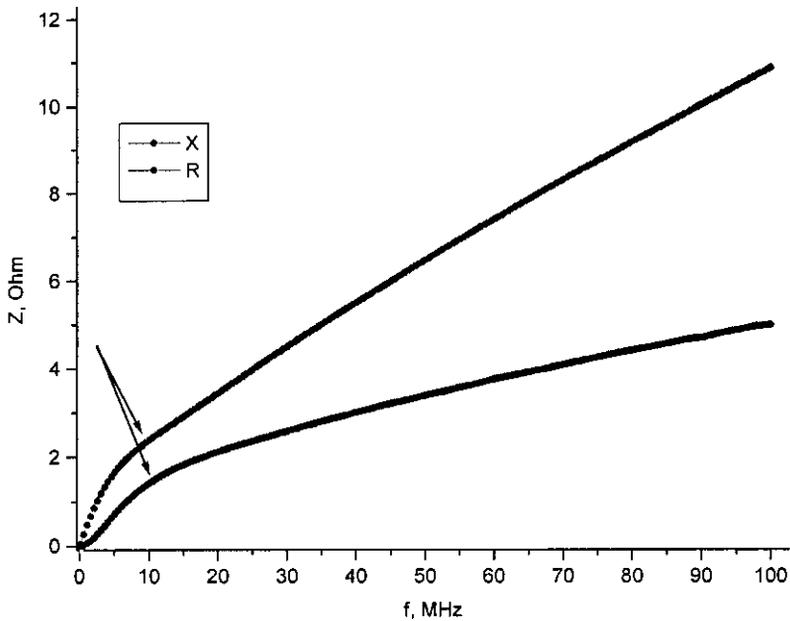


Figura 5.18: Evolución con la frecuencia de la parte real (R) y de la parte imaginaria (X) de la impedancia de un microtubo de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de $19\ \mu\text{m}$ de espesor.

En definitiva, estas medidas permiten afirmar que el tamaño de los dominios de cierre aumenta con el espesor de la capa magnética de los microtubos. Se corrobora así la hipótesis que aventuramos anteriormente al comentar por qué los dominios de cierre podían detectarse por MFM en los tubos más gruesos y no en los delgados: el volumen de los dominios de cierre en los tubos más delgados es pequeño y el contraste que originan queda enmascarado por el que producen los dominios principales.

5.3 Conclusiones.

La caracterización mediante MFM de nanohilos de Co es problemática. Las dificultades provienen, por un lado, de la preparación de la muestra -disolución de la membrana, localización de los hilos-, y por otro, de las características intrínsecas de los nanohilos, pues presentan un contraste magnético muy débil. Sin embargo, estas experiencias también demuestran el potencial de la técnica de MFM, ya que hemos conseguido visualizar un nanohilo de $90\ \text{nm}$ de diámetro que presentaba una

estructura multidominio.

En el caso de los microtubos de $\text{C}_{090}\text{P}_{10}$, el análisis por MFM permite apreciar la versatilidad que ofrece esta técnica, puesto que resuelve con bastante detalle la estructura de dominios de muestras con superficie curva. Tras los experimentos realizados, puede afirmarse que los tubos poseen una estructura de Kittel con dominios de cierre, en consonancia con la anisotropía perpendicular estudiada en el capítulo 4. Además, la estructura evoluciona a medida que aumenta el espesor de la capa de $\text{C}_{090}\text{P}_{10}$: los dominios principales se ondulan, y los dominios de cierre aumentan de tamaño.

Asimismo, también hemos comprobado que cuando la punta y la muestra están separadas por una distancia muy pequeña (25 nm), los dominios de cierre se modifican localmente para dar como resultado una interacción global entre punta y muestra más atractiva.

Capítulo 6: Conclusiones y Perspectivas.

“Una más”, suspiró Polanco, guardando los elementos científicos con la misma cara de Galileo en circunstancias parecidas.

Julio Cortázar, 62 Modelo para armar.

En este capítulo, resumimos las aportaciones más destacables que pueden extraerse de la presente memoria. Asimismo, apuntamos las líneas de trabajo que podrían desarrollarse en un futuro próximo como continuación a la labor investigadora realizada hasta el momento.

6.1 Conclusiones finales.

Como resumen de las experiencias realizadas para fabricar y caracterizar nanohilos magnéticos, podemos destacar los siguientes aspectos:

- Hemos fabricado nanohilos de Co de unos 200 nm de diámetro mediante la electrodeposición en los poros de membranas de alúmina y de policarbonato. Empleando el modo potencioestático de deposición, hemos podido controlar el llenado de los poros a través de las curvas de cronoamperometría.
- Dependiendo de la membrana empleada, los hilos crecen con estructura cúbica (membrana de alúmina) o con estructura hexagonal (membrana de policarbonato). Además, también cambia la distancia media entre hilos, que es mayor en las muestras crecidas en membrana de policarbonato. Por último, hemos visto que es posible eliminar las membranas utilizando disolventes adecuados.
- Los conjuntos de nanohilos con membrana (hilos paralelos) presentan campos de saturación del orden de 10^4 Oe y campos coercitivos de unos 100 Oe. Estas características se han explicado considerando dos factores: la anisotropía de forma en cada nanohilo, y la interacción magnética entre hilos. Sin embargo, no ha sido posible determinar con certeza cuál es el mecanismo que gobierna la inversión de

la imanación.

- La caracterización mediante MFM de nanohilos de Co presenta dificultades, tanto por la preparación de la muestra (disolución de la membrana, localización de los hilos) como por las características intrínsecas de los nanohilos (ofrecen un contraste magnético muy débil). No obstante, nuestras experiencias también demuestran el potencial de la técnica de MFM, ya que hemos podido visualizar un nanohilo de 90 nm de diámetro que presentaba una estructura multidominio.

Las aportaciones más destacables de la fabricación y caracterización de microtubos magnéticos ricos en Co son las siguientes:

- Hemos fabricado tubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ de espesor micrométrico mediante la electrodeposición en modo galvanostático sobre hilos de Cu de 200 μm de diámetro. Controlando el tiempo de deposición, hemos variado el espesor de la capa magnética.
- Los depósitos poseen estructura amorfa y una anisotropía magnética perpendicular que es debida al crecimiento columnar. Dada la geometría cilíndrica del sustrato, esto último confiere a las muestras una anisotropía radial.
- Los microtubos presentan efecto de magnetoimpedancia gigante (GMI), efecto que aumenta a medida que lo hace el espesor de la capa magnética. Por otro lado, la GMI de una misma muestra crece con la frecuencia de la corriente alterna. Estos resultados han podido explicarse empleando el modelo clásico que considera la existencia de efecto pelicular.
- Es importante resaltar que el efecto del doble pico en la curva de GMI, indeseable para aplicaciones, desaparece prácticamente, ya que el máximo de las curvas ocurre para un campo continuo aplicado del orden del campo coercitivo ($\sim\text{Oe}$), mientras que la GMI se extiende hasta valores de campo de centenares de Oe. Por ello, los microtubos de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ presentan características muy prometedoras para el desarrollo de aplicaciones en las que intervengan campos magnéticos altos.
- El análisis por MFM nos permite afirmar que los tubos poseen una estructura de

Kittel con dominios de cierre, en consonancia con la anisotropía radial ya mencionada. Hemos comprobado que la estructura evoluciona a medida que aumenta el espesor de la capa de $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$, ondulándose los dominios principales y aumentando de tamaño los dominios de cierre. Asimismo, cuando la distancia entre la punta y la muestra era muy pequeña (25 nm), la interacción entre ambas producía una modificación local de los dominios de cierre para dar como resultado una interacción global más atractiva.

6.2 Perspectivas.

Como continuación a los trabajos reflejados en la presente memoria, podemos apuntar varias líneas de investigación a seguir en un futuro.

En lo que respecta a los nanohilos magnéticos, consideramos interesante llevar a cabo las siguientes experiencias:

- Analizar los nanohilos de Co crecidos en membrana de policarbonato mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Dado que estos hilos poseen estructura hexagonal, se trataría de determinar cuál es la orientación del eje c, algo necesario para dilucidar cuál es la estructura de dominios detectada en las imágenes de MFM.
- Sería interesante fabricar, mediante nanolitografía u otra técnica similar, un electrodo en la parte superior de la membrana. Así, midiendo durante el proceso de crecimiento la diferencia de potencial entre este nuevo electrodo y la lámina inferior de Cu, podríamos establecer contacto eléctrico con un solo nanohilo. De este modo, sería posible efectuar medidas de magnetorresistencia, lo que también ayudaría a discernir cuál es la estructura de dominios en el nanohilo.
- De cara a mejorar la caracterización mediante microscopía de fuerzas magnéticas, creemos conveniente fabricar nuevas muestras empleando membranas menos porosas, confiando en que de este modo se facilitará la búsqueda de un hilo aislado.

- Por último, para reproducir los ciclos de histéresis obtenidos y determinar cuál es el mecanismo que gobierna la inversión de la imanación, sería necesario emplear simulaciones numéricas a partir de modelos micromagnéticos.

En el campo de los microtubos de CoP, creemos de interés realizar las siguientes actividades:

- Aplicar un campo magnético, de forma controlada, durante la observación de dominios por MFM. De esta forma se obtendrá un conocimiento más preciso de las propiedades dinámicas de estos materiales.
- Encontrar un modelo que explique, cuantitativamente, el efecto de magnetoimpedancia gigante. Para ello, debe calcularse cuál es la distribución de corrientes considerando un modelo de dos capas: una interna no magnética (el Cu) y otra externa y magnética (el CoP).
- Empleando uno de estos microtubos, podría desarrollarse una aplicación concreta que aprovechase las peculiaridades del efecto de GMI que presentan. Debería ser una aplicación en la que intervenga un alto campo magnético continuo (centenares de Oe), como por ejemplo un sensor de corriente continua.
- Por último, también parece interesante fabricar muestras de CoP con una nueva geometría. Así, en lugar de emplear como sustrato un hilo de Cu, se usaría un tubo (hueco) del mismo material. De este modo, sería posible introducir en su interior un cable conductor aislado por el que circulase corriente creando un campo magnético definido. Esta nueva configuración daría lugar al desarrollo de nuevas aplicaciones.

Bibliografía.

[AG 96] A. García Arribas, Preparación y caracterización magnética y estructural de aleaciones metálicas amorfas obtenidas por electrodeposición, Tesis doctoral-Universidad del País Vasco (1996)

[AH 98] A. Aharoni, IEEE Trans. Magn. **34**, 2175 (1998)

[AH 99] A. Aharoni, J. Magn. Magn. Mat. **196-197**, 786 (1999)

[AK 96] M. Al-Khafaji, W. M. Rainforth, M. Gibbs, J. E. L. Bishop and H. A. Davies, IEEE Trans. Magn. **32**, 4138 (1996)

[AR 80] C. Aroca, J. M. Riveiro, G. Rivero and M. C. Sánchez, J. Magn. Magn. Mat. **15-18**, 1379 (1980)

[AS 99] A. Asenjo, J. M. García, D. García, A. Hernando, M. Vázquez, P. A. Caro, D. Ravelosona, A. Cebollada and F. Briones, J. Magn. Magn. Mat. **196-197**, 23 (1999)

[BA 94] K. Babcock, V. Elings, M. Dugas and S. Loper, IEEE Trans. Magn. **30**, 4503 (1994)

[BB 94] R. S. Beach and A. E. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. **64**, 3652 (1994)

[BB 96] R. S. Beach, N. Smith, C. L. Platt, F. Jeffers and A. E. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. **68**, 2753 (1996)

[BE 97A] L. Belliard, A. Thiaville, S. Lemerle, A. Lagrange, J. Ferre and J. Miltat, J. Appl. Phys. **81**, 3849 (1997)

[BE 97B] L. Belliard, La Microscopie a Force Magnetique: du Semi Massif aux Nanostructures, Tesis Doctoral - Universite de Paris-Sud, Orsay (1997)

[BE 98] L. Belliard, J. Miltat, A. Thiaville, S. Dubois, J. L. Duvail and L. Piraux, J. Magn. Magn. Mat. **190**, 1 (1998)

- [BI 81] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1981)
- [BI 82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [BI 86] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986)
- [BO 94] J. R. Barnes, S. J. O'Shea and M. E. Welland, J. Appl. Phys. **76**, 418 (1994)
- [BR 50] A. Brenner, D. E. Couch and E. K. Williams, J. Natl. Bur. Stand. **44**, 109 (1950)
- [BV 89] J. M. Barandiarán, M. Vázquez, A. Hernando, J. Gonzalez and G. Rivero, IEEE Trans. Magn., vol. **25**, 3330 (1989)
- [BW 57] W. F. Brown, Phys. Rev. **105**, 1479 (1957)
- [CA 74] G. S. Cargil III, R. J. Gambino and J. J. Cuomo, IEEE Trans. Magn., vol. **MAG-10**, 803 (1974)
- [CC 97] P. Caro, A. Cebollada, D. Ravelosona, F. Briones, D. García, M. Vázquez and A. Hernando, J. Appl. Phys. **81**, 5050 (1997)
- [CH 98] D. X. Chen, J. L. Muñoz, A. Hernando and M. Vázquez, Phys. Rev. B **57**, 10699 (1998)
- [CK 64] S. Chikazumi, Physics of Magnetism, Krieger Publishing Company, Malabar (1964)
- [CO 84] J. M. D. Coey, D. H. Ryan and Yu Boliang, J. Appl. Phys. **55**, 1800 (1984)
- [CU 72] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Ed. Addison Wesley, Reading (1972)
- [CU 78] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Ed. Addison Wesley, Reading (1978)
- [CZ 91] Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon and C. R. Martin, Chem. Mater. **3**, 960

(1991)

[DE 65] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley Interscience, Nueva York (1965)

[DI 78] G. Dietz, H. Bestgen and J. Hungenberg, *J. Magn. Magn. Mat.* **9**, 208 (1978)

[FA 95] C. Favieres, M. C. Sánchez, C. Aroca, E. López and P. Sánchez, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 591 (1995)

[FA 99] C. Favieres, C. Aroca, M. C. Sánchez, K. V. Rao and V. Madurga, *J. Magn. Magn. Mat.* **196-197**, 224 (1999)

[FE 97] R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux and S. Dubois, *Phys. Rev. B* **56**, 14066 (1997)

[FO 56] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 548 (1956)

[FR 57] E. H. Frei, S. Shtrikman and D. Treves, *Phys. Rev.* **106**, 446 (1957)

[FS 97] S. Foss, E. Dan Dahlberg, R. Proksch and B. M. Moskowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5032 (1997)

[GM 99] D. García, J. L. Muñoz, F. J. Castaño, C. Prados, A. Asenjo, J. M. García and M. Vázquez, *J. Appl. Phys.* **85**, 4809 (1999)

[GD 56] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **102**, 356 (1956)

[GO 91] R. González, R. Pareja y C. Ballesteros, *Microscopía Electrónica*, Eudema Universidad, Madrid (1991)

[GR 90] P. Grutter, D. Rugar, H. J. Mamin, G. Castillo, S. E. Lambert, C. J. Lin, R. M. Valletta, O. Wolter, T. Bayer and J. Greschner, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1820 (1990)

[GR 92] P. Grutter H. J. Mamin and D. Rugar, "Magnetic Force Microscopy", Cap. 5 de: *Scanning Tunneling Microscopy II*, Eds.: R. Wiesendanger and H. J. Guntherodt, Springer Series in Surface Sciences, Heidelberg (1992)

- [HA 88] U. Hartmann, J. Appl. Phys. **64**, 1561 (1988)
- [HA 90] U. Hartmann, T. Goddenhenrich, H. Lemke and C. Heiden, IEEE Trans. Magn. vol. **MAG-26**, 1512 (1990)
- [HB 97] A. Hubert, W. Rave and S. L. Tomlinson, Phys. Stat. Sol. B **204**, 817 (1997)
- [HD 85] K. Huller, G. Dietz, R. Hausmann and K. Kolpin, J. Magn. Magn. Mat. **53**, 103 (1985)
- [HE 87] A. Hernando, Nuevos Materiales: los Vidrios Metálicos, Eudema Universidad, Madrid (1987)
- [HM 97] J. C. Hulteen and C. R. Martin, J. Mater. Chem. **7**, 1075 (1997)
- [HO 96] P. F. Hopkins, J. Moreland, S. S. Malhotra and S. H. Liou, J. Appl. Phys. **79**, 6448 (1996)
- [HU 96] H. J. Hug, B. Stiefel, A. Moser, I. Parashikov, A. Kilcznik, D. Lipp, H. J. Guntherodt, G. Bochi, D. I. Paul and R..C. O'Handley, J. Appl. Phys. **79**, 5609 (1996)
- [KI 46] C. Kittel, Phys. Rev. **70**, 965 (1946)
- [KU 93] T. Kulik, H. T. Savage and A. Hernando, J. Appl. Phys. **73**, 6855 (1993)
- [LA 95] L. D. Landau, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Electrodynamics of Continuous Media - Course of Theoretical Physics vol. 8, Butterworth-Heinemann, Oxford (1995)
- [LE 95] M. Lederman, R. O'Barr and S. Schultz, IEEE Trans. Magn. **31**, 3793 (1995)
- [LO 78] F. A. Lowenheim, "Deposition of inorganic films from solution", p. 209-255 de: Thin Film Processes, Edited by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, Nueva York (1978)
- [LU 98] M. I. Luna Estévez, Estudio de la interfase sólido-líquido-gas y de la fricción

mediante el desarrollo de métodos dinámicos de operación en la microscopía de fuerzas, Tesis doctoral- Universidad Autónoma de Madrid (1998)

[MA 87] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, *Appl.Phys.Lett.* **50**, 1455 (1987)

[MA 88] Y. Martin, D. W. Abraham and H. K. Wickramasinghe, *Appl.Phys.Lett.* **52**, 1103 (1988)

[MB 97] D. Menard, M. Britel, P. Ciureanu, A. Yelon, V. P. Paramonov, A. S. Antonov, P. Rudkowski and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.* **81**, 4032 (1997)

[MC 90] O. Marti, J. Colchero and J. Mlynek, *Nanotechnology* **1**, 141 (1990)

[ME 96] J. Meier, B. Doudin and J. Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **79**, 6010 (1996)

[MH 75] B. H. Mahan, *University Chemistry*, Addison-Wesley, Massachusetts (1975)

[MK 92] K. Mohri, T. Kohzawa, K. Kawashima, H. Yoshida and L. V. Panina, *IEEE Trans. Magn.*, vol. **28**, 3150 (1992)

[MM 88] H. J. Mamin, D. Rugar, J. E. Stern, B. D. Terris and S. E. Lambert, *Appl.Phys.Lett.* **53**, 1563 (1988)

[MO 89] J. Morcillo y M. Fernández, *Química*, Ed. Anaya, Madrid (1989)

[MR 96] C. R. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996)

[NA 99] E. Navarro, J. M. García, A. Hernando, A. R. Yavari and R. Durand, *J. Magn. Magn. Mat.* **196-197**, 644 (1999)

[OB 96] R. O'Barr, M. Lederman, S. Schultz, W. Xu, A. Scherer and R. J. Tonucci, *J. Appl. Phys.* **79**, 5303 (1996)

[OB 97] R. O'Barr and S. Schultz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5458 (1997)

[PA 94A] L. V. Panina and K. Mohri, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1189 (1994)

[PA 94B] L. V. Panina, K. Mohri, K. Bushida and M. Noda, J. Appl. Phys. **76**, 6198 (1994)

[PA 96] L. V. Panina and K. Mohri, J. Magn. Magn. Mat. **157/158**, 137 (1996)

[PL 90] D. Pletcher and F. C. Walsh, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, Boca Raton, Florida (1990)

[PI 97] L. Piraux, S. Dubois, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, J. M. George, J. L. Maurice and A. Fert, J. Magn. Magn. Mat. **165**, 352 (1997)

[PO 84] D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, Appl. Phys. Lett. **44**, 651 (1984)

[PT 74] D. Pan and D. Turnbull, J. Appl. Phys. **45**, 1406 (1974)

[RA 90] A. Rañada, Dinámica Clásica, Alianza Universidad Textos, Madrid (1990)

[RH 94] K.V.Rao, F.B.Humphrey and J.L.Costa-Kramer, J. Appl. Phys. **76**, 6204 (1994)

[RI 77] J. M. Riveiro, Coercitividad de películas electrolíticas de Co y Ni entre 10 Å y 10.000 Å, Tesis doctoral- Universidad Complutense de Madrid (1977)

[RI 80] J. M. Riveiro and M. C. Sanchez-Trujillo, IEEE Trans. Magn., vol. **MAG-16**, 1426 (1980)

[RM 91] P. Rice and J. Moreland, IEEE Trans. Magn., vol. **MAG-27**, 5181 (1991)

[RU 90] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen and T. Yogi, J. Appl. Phys. **68**, 1169 (1990)

[RV 87] G. Rivero, p. 271-273 de: Magnetic Properties of Amorphous Metals, Eds.: A. Hernando, V. Madurga, M. C. Sanchez-Trujillo and M. Vázquez, Elsevier Science Publishers (1987)

[RV 91] G. Rivero, I. Navarro, P. Crespo, E. Pulido, A. García-Escorial, A. Hernando, M. Vázquez, M. Vallet and J. González-Calbet, J. Appl. Phys. **69**, 5454 (1991)

[RV 98] G. Rivero, M. Multigner, J.M. García, P. Crespo and A. Hernando, J. Magn. Mat. **177-181**, 119 (1998)

[SA 87] J. J. Sáenz, N. García, P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H. R. Hidber and H. J. Guntherodt, J. Appl. Phys. **62**, 4293 (1987)

[SI 71] A. W. Simpson and D. R. Brambley, Phys. Stat. Sol. (b) **43**, 291 (1971)

[SN 98] J. P. Sinnecker, M. Knobel, M. L. Sartorelli, J. Schonmaker and F. C. S.Silva, J. Phys. IV **8(PR2)**, 665 (1998)

[SO 95] R. L. Sommer and C. L. Chien, Appl. Phys. Letter **67**, 3346 (1995)

[SZ 68] R. Szymczak, J. Appl. Phys. **39**, 875 (1968)

[TA 61] P. E. Tannenwald and R. Weber, Phys. Rev. **121**, 715 (1961)

[UC 95] T. Uchiyama, K. Mohri, L. V. Panina and K. Furuno, IEEE Trans. Magn. **31**, 3182 (1995)

[US 97] N. Usov, A. Antonov and A. Granovsky, J. Magn. Magn. Mat. **171**, 64 (1997)

[US 98] N. Usov, A. Antonov and A. Lagarkov, J. Magn. Magn. Mat. **185**, 159 (1998)

[VA 95] M. Vázquez, J. Velázquez and D. X. Chen, Phys. Rev. B **51**, 652 (1995)

[VA 98] M. Vázquez, A. P. Zhukov, P. Aragoneses, J. Arcas, J. M. García-Beneytez, P. Marin and A. Hernando, IEEE Trans. Magn. **34**, 724 (1998)

[VA 99] M. Vázquez, J. P. Sinnecker and G. V. Kuryandskaya. Mat. Sci. Forum **302/303**, 209 (1999)

[VE 94] J. Velázquez, M. Vázquez, D. X. Chen and A. Hernando, Phys. Rev. B **50**, 16737 (1994)

[VE 96] J. Velázquez, C. García, M. Vázquez and A. Hernando, *Phys. Rev. B* **54**, 9903 (1996)

[WE 96] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. Ph. Ansermet and B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1873 (1996)

[WG 98] J. E. Wegrowe, S. E. Gilbert, D. Kelly, B. Doudin and J. Ph. Ansermet, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 903 (1998)

[WG 99] J. E. Wegrowe, D. Kelly, A. Franck, S. E. Gilbert and J. Ph. Ansermet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3681 (1999)

[WH 93] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science* **261**, 1316 (1993)

[YE 96] A. Yelon, D. Menard, M. Britel and P. Ciureanu, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3084 (1996)

Apéndice: Sistemas de Unidades en Magnetismo.

A lo largo de la presente memoria, hemos empleado el sistema de unidades tradicional en magnetismo, es decir, el sistema CGS, en el que la inducción magnética B se define a partir del campo magnético H y de la imanación M de la forma siguiente:

$$B = H + 4 \pi M \quad (\text{A.1})$$

En este sistema B y H tienen las mismas dimensiones, aunque sus unidades reciben nombres distintos: B se expresa gauss (G) y H se mide en oersted (Oe). En cuanto a la imanación, hay una diferencia sutil: se mide en emu/cm³, aunque es frecuente “abusar” del lenguaje científico y denominar también Oe a las unidades de M . Sin embargo, debido a la presencia del factor 4π , la conversión de unidades a otro sistema será distinta para los valores de campo que para los de la imanación.

En el sistema internacional de unidades (SI), la inducción magnética se define como:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (\text{A.2})$$

siendo μ_0 la permeabilidad magnética del vacío. B se expresa en tesla (T), H y M se miden en amperio/metro (A/m), y μ_0 es una constante que vale $4\pi 10^{-7}$ T m/A.

A la vista de las ecuaciones (A.1) y (A.2) resulta evidente que la elección entre los sistemas CGS o SI es decisiva, puesto que no solo conlleva emplear unas determinadas unidades sino que implica cambios en la forma de muchas ecuaciones básicas.

La conversión de unidades de uno a otro sistema para las magnitudes que aparecen en esta memoria viene dada en la siguiente tabla:

Magnitud	multiplicar el n° de	por	para obtener
inducción magnética B	G	10^{-4}	T
campo magnético H	Oe	$10^3/(4\pi)$	A/m
imanación M	emu/cm ³ (también Oe)	10^3	A/m
momento magnético m	emu	10^{-3}	J/T (= A m ²)
constante de anisotropía K	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³
factor desimanador N	adimensional	$1/(4\pi)$	adimensional
resistividad ρ	s	9×10^9	Ω m

Tabla A.1. Conversión de unidades CGS a unidades SI