

UCH-Fc  
MAG-F  
B 957  
C 1



# Estudio de la magnetización de arreglos de antidots de Co

Tesis  
entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Magíster en Ciencias Físicas  
Facultad de Ciencias

por

**Erick Omar Burgos Parra**

Octubre, 2013

Directores de Tesis: **Dr. Marcos Flores**  
**Dr. Juliano Denardin**



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

**Erick Omar Burgos Parra**

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 3 de Octubre de 2013.

**Directores de Tesis**

Dr. Marcos Flores

Dr. Juliano Denardin

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

Dr. Victor Fuenzalida

Dr. Alvaro Núñez

Dr. Roberto Rodríguez

Handwritten signatures in blue ink on horizontal lines. From top to bottom: a large signature for Marcos Flores; a signature for Juliano Denardin; a signature for Victor Fuenzalida; a signature for Alvaro Núñez; and a signature for Roberto Rodríguez.



*A Isidora y Fernanda, la luz de mis ojos.*



## AGRADECIMIENTOS

Yo no sabía lo que hacía. Cuando ingresé a licenciatura en física no tenía idea a lo que me estaba metiendo, porque si me hubieran dicho que me iba a sentir culpable de dormir más de 5 horas, de que iba a vivir (literalmente vivir, me lleve un colchón) en la universidad y que iba a subir 25 Kg gracias a la saludable comida de la tía del kiosco, así a buenas y a primeras, no parece un buen trato. Pero buéh, se termino la licenciatura, sobreviví y con el magíster llamándome a sus brazos dije "ahora tendré más tiempo, podre estar más tranquilo y no vivir tan estresado". JA!. Fue peor. El pasar de tener horarios a fabricarse uno su horario, me daba fin de semanas de 4 días y el estrés fue peor, ramos más difíciles, más laboratorio, cigarro, café, tareas, trasnoches, cigarro, café, laboratorio y así unos dos años y medio. Pero si me preguntan, no me arrepiento de nada, porque en estos años encontré lo que considero lo más importante en la vida, la que denomino como "la familia que uno elige": amigos.

Como esta es una tesis de magíster, agradeceré a aquellos que más me apoyaron en este periodo, pero no puedo dejar de dar las gracias a todos y cada uno de mis queridos compañeros de licenciatura con los que aprendí de la vida más que lo que aprendí en las aulas y que no pude agradecer en la tesis de licenciatura por que, bueno...porque no hay tesis de licenciatura: Vale, Marce, Caro Cerda, Pablito Aguilera, El Luco, Caro Canales, Gaby, Nacho, Tabatha, Navarro, Tarik, Enano, Dani, Ravelo, Cohen, Yasmín, Bahamondes, Maquita Muñoz, Farías, y todos aquellos a los que alguna vez abracé con fuerza y compartí con ellos. Mención especial a Diego Guzmán, Iván, Alejo y Godoy, mi hermano, con los que viví más cosas que con casi ningún más y se formó un cariño especial que el tiempo nunca borrará.

Antes que la familia que uno elige, esta la que uno no elige. Gracias al pulento,

que la familia que no elegí fue tan buena como ninguna otra. Agradezco a mi madre porque criarme desde pequeño como alguien responsable, sincero, respetuoso y leal. Sin ti, no me hubiera alcanzado ni para cogotero. Te amo madre mía, gracias por todo. Mi hermana no se queda atrás, es la razón de mi vivir y mi fuente infinita de alegrías y llanto, sin ella mi sacrificio sería en vano. Ers so berki, gracias por tu compañía. Mi Peti es mi cable a tierra y la que me ha enseñado un montón de la vida y a pesar de sus 86 años, lo sigue haciendo. Gracias mujer por todo lo que me has entregado. Y finalmente a mis pequeñas, Isidora y Fernanda, gracias por su alegría. Todo hubiera sido más difícil si no hubieran estado ustedes. Las amo a todas. Y no puedo olvidar a mi tío Omar, que a pesar de estar siempre tan lejos no sé como lo ha hecho para siempre enseñarme cosas y apoyarme. Lo quiero y gracias.

Tengo un tesoro, uno que encontré en este camino. Ese tesoro aceptó acompañarme para siempre en el camino que tome y sé que juntos lograremos la felicidad, fin último de esta vida. Gloria Segovia, gracias por tu amor incondicional y tu compañía. Eres lo mejor que le pudo haber pasado a un hombre como yo. Te amo.

Quiero agradecer a Henry Fernández por su amistad, compañía y sus enseñanzas. Nunca olvidaré todos esos momentos geniales que pasamos en el laboratorio, escuchando Dream Theater o simplemente hablando de la vida. Sin ti, el magister hubiera sido bastante aburrido la verdad, y la desmotivación hubiera tenido más espacios donde caer. Gracias por todo.

Otro grande al que agradecer es a Sebastián Donoso, ¡compañero!. En mi infinita humildad, quiero agradecerte por todos esos momentos que fuiste crucial para mi salud psicológica y para la motivación. Esas largas horas de conversación con una piscola escarchada, de poker, de café post-almuerzo, sirvieron más que cualquier visita al psicólogo. Gracias amigo mío por estar siempre ahí.

Especialmente agradezco a la Mary, por ser una muy buena amiga y siempre estar presente (siempre estaba ahí, no sé como lo hacía) y a Cris, porque también es un muy buen amigo y fueron buena parte de este proceso. Los quiero a ambos. Ah! Y a Ravelo simplemente por existir. Su existencia hace de este mundo uno mejor y que uno sea feliz, nunca en mi vida el mundo había estado mejor.

Tambien a mis amigos de la casa, con los que no hablo de física, y solo nos une los años de amistad y la alegría de vernos cada viernes y sabado (que se pueda): Ian "Zaporothy" Clark, Ricardo "Chopi" Salgado, Jade, Ricardo "Kalu" Morales. Los quiero y gracias.

Agradezco CEDENNA (FB0807), Núcleo Milenio de Magnetismo Básico y Aplicado, CONICYT por beca de estudios de Magister y el Programa Interdisciplinario en nanotecnología ( ACT-1117) por el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis. Que Dios se los pague.

Para finalizar, agradezco a mis tutores, Marcos Flores y Juliano Denardin, por aguantar semejante aberración de alumno. Con mis irresponsabilidades y todo, siempre estuvieron ahí con su sonrisa y su apoyo. Y su reto subliminal que llega más fuerte que si me hubieran gritado. Gracias por hacerme crecer como persona. Agradezco a Juan Luis Palma por su ayuda prestada con los equipos y enseñanzas. A la tía del kiosco por fiarme en momentos cruciales, a la tía de la biblioteca por perdonarme los libros atrasados, a Vicky y Norma por todo, a Coppola por hacer El Padrino y a los árabes por el café.

*En el fondo, los quiero a todos.*

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Producción de alúmina porosa</b>	<b>8</b>
2.1. ¿Qué es la alúmina?	8
2.2. Proceso de anodización	10
2.2.1. Limpieza de la muestra	11
2.2.2. Electropulido	11
2.2.3. Primera anodización	12
2.2.4. Remoción de la capa de óxido	13
2.2.5. Segunda anodización	13
2.3. Modificación de las Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)	14
2.3.1. Ensanchamiento de poros	14
2.3.2. Obtención de PPAA separadas del aluminio	14
2.4. Resultados y Análisis	15
<b>3. Técnicas de deposición y caracterización magnética y topográfica</b>	<b>19</b>
3.1. Método de Pulverización Catódica	19
3.2. Magnetómetro de Gradiente Alternado	21
3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	23

3.4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) . . . . .	26
<b>4. "Antidots" de Cobalto</b>	<b>29</b>
4.1. Fabricación de láminas metálicas de cobalto con poros ordenados . . .	29
4.1.1. Preparación de PPAA como sustrato . . . . .	29
4.1.2. Deposición de cobalto . . . . .	30
4.2. Caracterización Topográfica . . . . .	30
4.3. Caracterización Magnética . . . . .	32
4.4. Resultados y análisis . . . . .	34
<b>5. "Antidots" de Cromo Cobalto</b>	<b>37</b>
5.1. Fabricación de láminas metálicas de cromo-cobalto con poros ordenados	38
5.1.1. Preparación de las muestras. . . . .	38
5.1.2. Deposición de cromo y cobalto . . . . .	38
5.2. Caracterización Topográfica . . . . .	39
5.3. Caracterización Magnética . . . . .	41
5.4. Resultados y Análisis . . . . .	41
<b>6. "Antidots" de cobalto, cobre y permalloy</b>	<b>47</b>
6.1. Fabricación de multicapas de cobalto, cobre y permalloy . . . . .	49
6.1.1. Preparación de PPAA como sustrato . . . . .	49
6.1.2. Deposición de cobalto, cobre y permalloy . . . . .	49
6.2. Caracterización Topográfica . . . . .	50
6.3. Caracterización Magnética . . . . .	52
6.4. Resultados y Análisis . . . . .	53

## RESUMEN

En esta tesis se estudian las propiedades magnéticas de películas delgadas discontinuas de cobalto, cromo y cobalto y una multicapa de cobalto, cobre y permalloy ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ ) depositadas sobre alúmina porosa. Mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido se estudió la topografía de estos sistemas, y con un Magnetómetro de Gradiente Alternado se realizaron las mediciones magnéticas.

La presencia de estas discontinuidades aumenta el campo coercitivo en el plano de la muestra a medida que el tamaño de los poros aumenta, manteniendo constante la distancia entre estos. Cuando la distancia entre poros y el tamaño de estos son variables, se introduce un parámetro geométrico que define la cantidad de material entre los poros, obteniendo como resultado que la coercitividad de la muestra aumenta a medida que el material magnético entre los poros disminuye. Finalmente, se observa experimentalmente la influencia de estos poros en láminas multicapas de cobalto/cobre/permalloy, los cuales también modifican las propiedades magnéticas de la muestra y la curva de magnetización con respecto a una lámina continua.

# Capítulo 1

## Introducción

Actualmente existe un gran interés en el estudio de las propiedades de materiales a escala nanométrica, ya que exhiben propiedades físicas y químicas muy diferentes de las que presentan en tamaños macroscópicos. Un claro ejemplo de esto son los materiales magnéticos a escala nanométrica. Las partículas magnéticas, bajo un cierto tamaño crítico, presentan magnetización uniforme, lo que se conoce como mono-dominio. La reversión magnética de mono-dominios magnéticos en materiales metálicos ha sido estudiada desde 1900, teniendo su base en los trabajos de Stoner y Wohlfarth [1] y L.Néel [2]. La presencia de estos mono-dominios es fundamental en aplicaciones como son los medios de grabación magnética [3–6], bloques de construcción para sistemas que realizan operaciones lógicas [7] y aplicaciones en la medicina y en la biología a través, por ejemplo, de ferrofluidos [8].

En particular, los arreglos de nanoelementos magnéticos han recibido gran atención por su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento masivo. Entre estas estructuras, los arreglos de *antidots*, que son una “malla” de agujeros incrustados en una película magnética continua, crean en la película un campo desmagnetizante periódico que afecta las propiedades estáticas y dinámicas del sistema [9]. Materiales

como el níquel y el cobalto, al igual que aleaciones como el *permalloy*, Py, ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ), FePt y CoCr entre otras, han mostrado ser excelentes exponentes de los efectos de la anisotropía de forma en las propiedades magnéticas, pero los estudios se han hecho en base a nanohilos [10–15] y elementos magnéticos hechos con litografía [9, 16], habiendo pocos estudios de estos materiales en arreglos de *antidots* en alúmina [17, 18].

### *Ferromagnetismo, dominios magnéticos y curvas de histéresis*<sup>1</sup>

Los aspectos esenciales del ferromagnetismo pueden ser retratados en el siguiente hecho experimental: “Es posible cambiar toda la magnetización de una muestra ferromagnética desde cero en ausencia de campo magnético externo, al valor de saturación del orden de 1000 gauss, mediante la aplicación de un campo magnético externo del orden de 0.01 oersted” (Williams y Shockley, 1949). De este hecho notamos dos cosas:

- a) En algunos casos es posible lograr la saturación de la muestra mediante la aplicación de campos muy débiles
- b) Es posible, para la misma muestra, que la magnetización sea cero (o cercana a cero) a campo externo cero.

La magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen. Para la primera observación notamos que la aplicación de un campo de 0,01 oersted tiene un efecto casi nulo en la magnetización de un sistema paramagnético de momentos magnéticos libres e independientes. En una sal paramagnética como  $\text{FeSO}_4$ , este campo produce una magnetización del orden de  $10^{-6}$  gauss comparada con la de

<sup>1</sup>Esta introducción tiene como referencia el artículo “Ferromagnetic Domain Theory”, de C.Kittel y J. K. Galt [19]

$10^3$  de un material ferromagnético. Esto se debe a que la agitación térmica se opone al ordenamiento de los momentos magnéticos influenciados por el campo externo.

¿Qué es entonces lo que produce este fenómeno en los materiales ferromagnéticos?. Weiss (1907) postuló que en este tipo de materiales existe un poderoso "campo molecular interno", del orden de  $10^7$  oersted, producido por la **interacción mutua de los electrones que tienden a alinear paralelamente los momentos magnéticos unos con otros**. Actualmente es conocido que ese campo molecular interno yace en las fuerzas de intercambio mecánico-cuánticas.

Por lo tanto, nos queda explicar como es posible que existiendo un campo interno tan fuerte, que alinea todos los momentos magnéticos en un mismo sentido, la muestra presente una magnetización casi cero cuando no hay un campo magnético externo (segunda observación). Weiss salvó la teoría de esta dificultad suponiendo que la muestra está compuesta de pequeñas regiones llamadas **dominios**, cada uno con una magnetización local saturada y no necesariamente las direcciones de la magnetización de cada dominio paralelas. En este caso, el incremento del valor de la magnetización en una muestra es el resultante de dos procesos independientes, sugeridos por R. Becker: el incremento del volumen de los dominios favorablemente orientados con respecto al campo externo a expensas de los dominios orientados desfavorablemente, o la rotación de las direcciones de la magnetización en dirección al campo magnético, como se muestra en la Fig. 1. La preferencia por uno u otro método de reversión magnética depende de la intensidad del campo aplicado. Aceptada la teoría de dominios magnéticos, se puede entender el origen de estas estructuras como consecuencia natural de varias contribuciones energéticas del material ferromagnético: intercambio, anisotrópicas y magnéticas, y sin importar como estén distribuidos estos dominios, siempre se regirán bajo el mismo principio : "La estructura de

dominios tiene su origen en la posibilidad de disminuir la energía de un sistema desde una configuración de alta energía magnética a una de baja energía”.

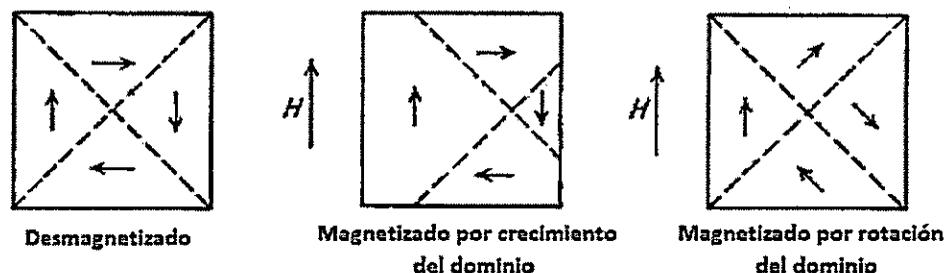


Fig. 1. Procesos fundamentales de magnetización. [19]

Cuando se aplica un campo magnético variable al material, su magnetización traza un ciclo llamado **ciclo de histéresis**, como se observa en la Fig. 3. Si un material ferromagnético es magnetizado en una dirección, no volverá a su estado inicial (desmagnetizado) cuando se quite el campo magnetizante. La magnetización con la que queda la muestra cuando ocurre esto, se llama **magnetización remanente** o **remanencia**. Para que vuelva a un estado desmagnetizado, se debe aplicar un campo en el sentido contrario al inicial. El valor del campo aplicado para desmagnetizar la muestra se llama **campo coercitivo** o **coercitividad**. Esta falta de trazabilidad de la curva de magnetización es la propiedad llamada histéresis y se relaciona con la existencia de dominios magnéticos en el material, y es esta propiedad de los materiales ferromagnéticos la que es útil como “memoria magnética”. En la Fig. 2 se observa una distribución de dominios de un material desmagnetizado y los dominios que conforman un disco duro.

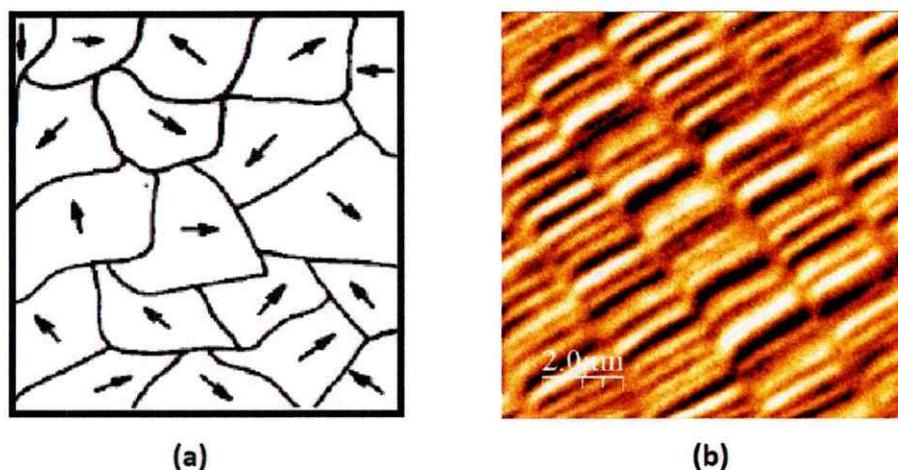


Fig. 2. (a) Esquema de la distribución de dominios en un policristal desmagnetizado. (b) Imagen real obtenida mediante MFM (*Magnetic Force Microscopy*) en las dependencias del Laboratorio de Fotoluminiscencia de la Universidad de Chile, de los dominios magnéticos en un trozo de disco duro. Los sectores negros y blancos indican dominios saturados en una u otra dirección.

### *Coercitividad*

La coercitividad es quizás la propiedad más sujeta a nuestro control en un material ferromagnético y es la más importante al seleccionar materiales magnéticos en su uso práctico. Los materiales con alta coercitividad y remanencia se denominan “magnéticamente duros”, como las aleaciones AlNiCo y FePt, y son los necesarios para memorias magnéticas e imanes permanentes usados, por ejemplo, en amplificadores acústicos, cápsulas de guitarras y micrófonos [20]. Materiales con baja coercitividad y remanencia son llamados “magnéticamente blandos”, como aleaciones conocidas comercialmente como Permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) y Mumetal [20], y son usados

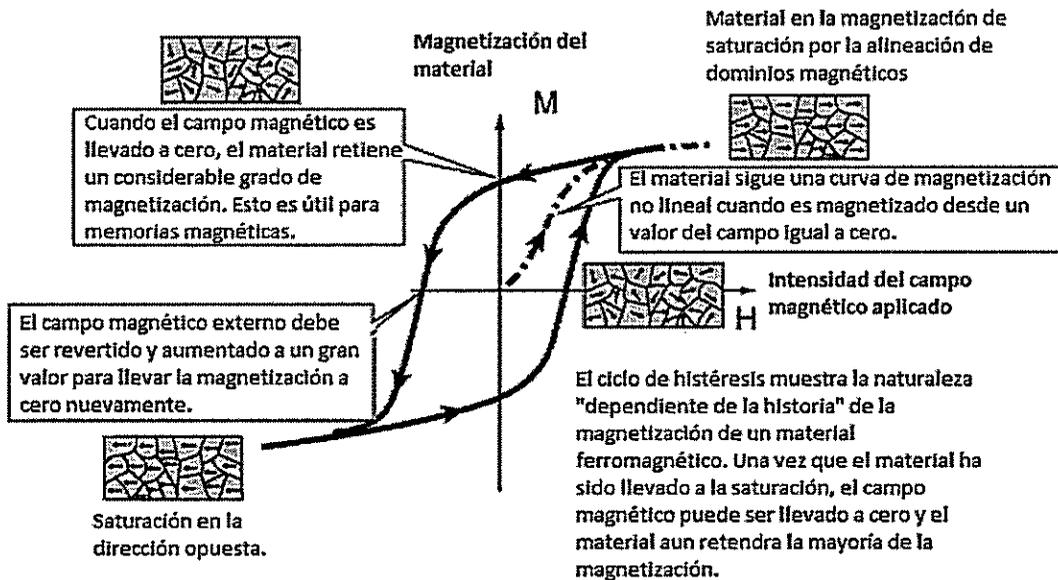


Fig. 3. Esquema explicativo de una curva de histéresis. [19]

en transformadores y motores eléctricos de corriente alterna.

Este es entonces el problema que atañe a los científicos: ¿Cómo poder magnificar las cualidades de los materiales magnéticamente duros y blandos?. La energía total de una muestra varía dependiendo de la organización de los límites de los dominios, como resultado de una variación local de tensiones internas, impurezas, tamaños de cristalitos, etc, ya que estos defectos estructurales restringen la movilidad de las paredes de dominios. Por lo tanto, un material magnéticamente blando disminuye su campo coercitivo como disminuyen las impurezas precipitadas en la muestra y las tensiones internas (eliminadas por recocimientos). Por otro lado, es posible elevar el valor del campo coercitivo de una muestra agregando impurezas y defectos estructurales, y es en este último factor en el que se centra el estudio de esta tesis.

### *Hipótesis*

En 1944, Néel señaló que una cavidad en un material magnético eleva en una cantidad considerable la energía magnetoestática debido a la formación de polos magnéticos en las caras opuestas de la cavidad. Este tipo de "defecto" estructural produce un estancamiento de las paredes de dominio, lo que modifica las propiedades magnéticas en relación a la muestra sin cavidades. Bajo este precepto enunciamos la hipótesis de trabajo de esta tesis:

**"La introducción de cavidades periódicas en una lámina delgada magnética produce un aumento de la coercitividad proporcional al tamaño de estas cavidades"**.

La introducción de estas cavidades en láminas delgadas magnéticas se realizó depositando material magnético sobre un sustrato de alúmina anódica porosa, la que presenta un notable control experimental en el tamaño de los poros y la distancia entre ellos, como se muestra en el Capítulo 2. Mediante pulverización catódica, se depositó cobalto en un conjunto de sustratos de alúmina de distinto espesor, y se realizaron mediciones magnéticas y topográficas mediante las técnicas explicadas en el Capítulo 3. Los resultados de estas mediciones se presentan en el Capítulo 4. Se codepositó cobalto y cromo creando otro conjunto de muestras magnéticas porosas. Los resultados se presentan en el Capítulo 5. Finalmente se estudiaron películas de multicapas porosas fabricadas con cobre y permalloy separadas por cobre, para generar una interacción entre una película magnéticamente blanda (permalloy) y una película magnéticamente dura (cobalto). El estudio de la influencia de los poros en estos sistemas se presenta en el capítulo 6.

## Capítulo 2

# Producción de alúmina porosa

En este capítulo se expone el método de preparación de alúmina porosa, con poros ordenados en un arreglo tipo panal de abejas. Se muestra el estado de vanguardia de este método y cuales son sus alcances. Se describe la técnica utilizada en esta tesis para la anodización de aluminio, como también se establecen los parámetros a tener en cuenta para controlar el diámetro de los poros y distancia entre ellos.

### 2.1. ¿Qué es la alúmina?

La alúmina es óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) y su crecimiento se da naturalmente en el aluminio expuesto al aire formando una capa barrera extremadamente delgada libre de poros (óxido nativo). Se puede hacer crecer en espesor mediante una técnica llamada anodización, la que consiste en la producción de un recubrimiento de óxido sobre superficie metálica inmersa en un medio electrolítico y con la intervención de una fuente externa de corriente eléctrica [21]. Se pueden crecer dos tipos de capas: capas tipo barrera y capas tipo poroso y depende de la solubilidad de la alúmina en el electrolito donde se realice la anodización el tipo de capa que se obtendrá [22]:

- Si la alúmina es insoluble en el electrolito, como en el ácido bórico o tartárico ,

se formará una capa sin poros y aislante, que detendrá su crecimiento cuando alcance un espesor límite [23].

- Si la alúmina es ligeramente soluble en el electrolito, como en ácido fosfórico, oxálico, o sulfúrico (entre otros), se formará una capa porosa [24].

En los últimos 60 años ha habido un interés creciente por entender y controlar el crecimiento de la alúmina porosa, ya que dependiendo del electrolito, la temperatura de este y el voltaje utilizado, es posible controlar parámetros como el diámetro de los poros (que pueden ir desde 20 a 300 nm aproximadamente), la distancia entre estos (centro a centro) y el orden de las estructuras formadas, entre otros.

El primer modelo de estructura de película porosa fue publicado por F. Keller y colaboradores [25], quienes investigaron las características estructurales de los revestimientos de alúmina anódica sobre el aluminio, los cuales consisten en empaquetamientos de óxido de forma hexagonal, cada uno con un poro en medio (Fig. 4). Establecieron que el tamaño del poro es una función del electrolito usado e independiente del voltaje de formación. H. Masuda y K. Fukada [26] realizaron una importante contribución estableciendo el proceso experimental para obtener una alúmina nanoporosa altamente ordenada: al eliminar la primera capa de óxido poroso mediante un proceso electroquímico, el aluminio queda con la huella de los anteriores poros, lo que deja un patrón para realizar un nuevo anodizado que resulta en una capa de óxido anódico poroso más ordenada que la anterior. Este proceso es el llamado "proceso de replicación de dos pasos" (*Two-step replication*). Pocos años después, A. Li y colaboradores [27] reportaron que la distancia entre poros crece linealmente con el potencial anódico y junto con otro trabajo de Ono [24] quedan establecidas las bases experimentales para la formación controlada de alúmina auto ordenada en cuanto a

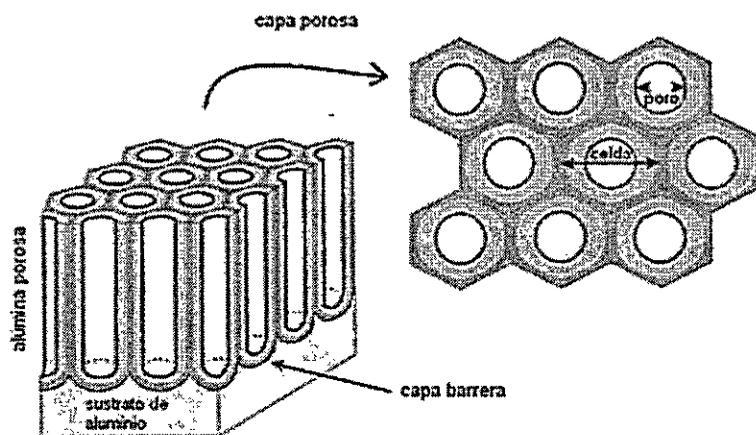


Fig. 4. Esquema de una película porosa de alúmina anódica ordenada. En la imagen se observa la capa de barrera que forman los poros, y la estructura hexagonal compacta en la que se ordenan estos .

electrolitos usados, voltajes de anodización y porosidad de la muestra.

Es de gran interés analizar películas de alúmina porosa, ya que esta sirve como sustrato para la formación de distintas estructuras magnéticas, como *antidots* magnéticos, nanohilos, nanotubos.

## 2.2. Proceso de anodización

Para la fabricación de las muestras utilizadas como sustrato en esta tesis, se utilizó el proceso de replicación de dos pasos, el cual consiste en lo siguiente:

- limpieza de la muestra
- electropulido
- primera anodización
- remoción de la capa de óxido

- segunda anodización

### 2.2.1. Limpieza de la muestra

La muestra a anodizar es una de lámina de aluminio de alta pureza (para esta tesis se utilizó aluminio de un 99,999 % de pureza, marca Goodfellow) de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , la que luego de ser aplanada lo más posible y remover la grasa y otros contaminantes superficiales con detergente comercial y abundante agua destilada, se introduce en un baño ultrasónico de etanol por 5 minutos y un posterior baño ultrasónico de acetona por otros 5 minutos. Luego se deja secar en un ambiente limpio. Para obtener una alúmina porosa lo más ordenada posible, la manipulación de la muestra en un espacio limpio y con un gran cuidado es clave ya que impurezas y deformaciones inducen dominios ordenados más pequeños.

### 2.2.2. Electropulido

Este proceso utiliza como ánodo a la muestra a electropulir, en una celda electrolítica. Los puntos topográficos sobresalientes de la superficie, así como los valles, son áreas de mayor densidad de corriente que el resto de la superficie lo que produce que estas partes se disuelvan con mayor rapidez, dando lugar a una superficie más lisa.

Este proceso aumenta la temperatura del electrolito, lo que no es recomendable. Para evitar esto, la solución está inmersa en un baño frío para mantenerla entre  $3^\circ\text{C}$  y  $6^\circ\text{C}$ , y es agitada mediante un agitador magnético. La literatura [28] recomienda electropulir estas láminas durante 5 minutos a 25 V en una solución de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) en relación 3:1.

Al terminar el proceso de electropulido, la muestra se enjuaga en abundante ace-

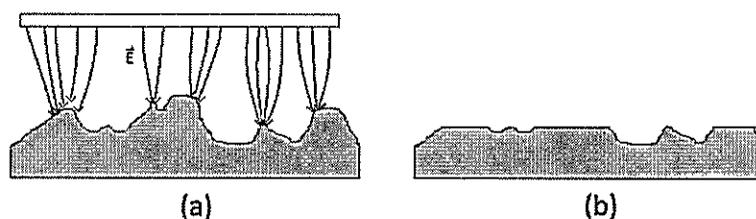


Fig. 5. Esquema del proceso de electropulido. (a) Las líneas de campo confluyen en las partes más sobresalientes, disolviendo estas partes más rápido que los valles. Esto conduce a una superficie como se muestra en (b)

tona y posteriormente con agua destilada.

### 2.2.3. Primera anodización

La muestra electropulida sirve como ánodo para el proceso de anodización. Esta se monta en un sistema electroquímico como muestra la Fig. 6. El vaso contenedor (celda de anodización) es de teflón, material resistente a los distintos PH de los electrolitos usados, y dado el tamaño de la muestra, se pueden hacer 4 láminas recubiertas por alúmina porosa en una misma experiencia. Para mantener la temperatura del electrolito controlada, se utiliza un baño térmico de agua circulante donde está inmersa la celda de anodización hasta el mismo nivel donde llega el electrolito dentro de ella. Para mantener homogénea la temperatura y el ph en el interior de la celda, se utiliza una paleta de agitación de teflón conectada a un motor. Las distintas muestras usadas en esta tesis fueron fabricadas bajo los rangos de parámetros enunciados en la Tabla 2.1 [29]. Al terminar esta anodización, obtenemos una capa de óxido con poros muy desordenados y distribución de tamaño muy amplia.



Electrolito	Molaridad	Voltaje V	Temperatura Electrolito °C
Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	0.3	25 -35	0 - 2
Ácido Oxálico ( $H_2C_2O_4$ )	0.3	40-60	0 - 20
Ácido Fosfórico ( $H_3PO_4$ )	0.3	200	0 - 1

Tabla 2.1: Parámetros generales para la realización de las PPAA

#### 2.2.4. Remoción de la capa de óxido

Parte del método de dos pasos consiste en remover la primera capa de óxido para poder obtener el molde que la capa barrera entre los poros y el aluminio deja impreso en este. Para esto se realiza un ataque químico selectivo que sólo afecta a la alúmina dejando intacto el sustrato de aluminio. El ácido utilizado para remover la primera capa de óxido es una mezcla de 1,8 gr de ácido crómico ( $CrO_3$ ), 7 gr de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y completado con  $H_2O$  hasta alcanzar 100 ml, a una temperatura entre 35 °C y 45 °C. Es importante notar que el tiempo de disolución de la alúmina porosa es proporcional al tiempo empleado para el primer anodizado, y depende de la temperatura a la que esté el ácido crómico. Para evitar alzas de temperatura locales, la solución se agita con un agitador magnético.

#### 2.2.5. Segunda anodización

La segunda anodización se ha de realizar en las mismas condiciones electroquímicas (voltaje, temperatura, tiempo de anodización) que la primera. En esta anodización, los centros de los valles dejados por la primera anodización son los centros de nucleación para los poros, por lo que en la cara superior de la película de alúmina anódica que se forma en este paso, se observará una estructura porosa ordenada según una geometría hexagonal centrada y en la parte inferior de esta película de óxido, la estructura de colinas convexas originadas durante la primera anodización. [28]

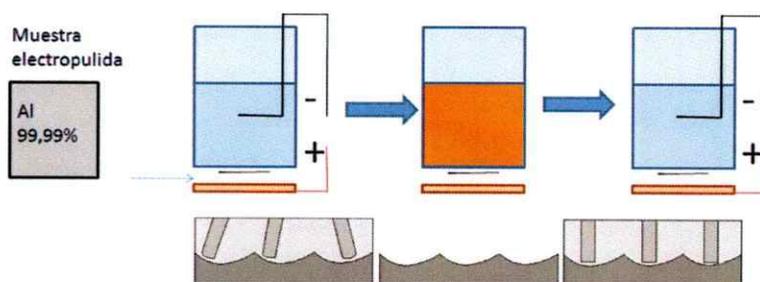


Fig. 6. Esquema de los pasos del proceso de anodización. [28]

## 2.3. Modificación de las Películas Porosas de Alúmina Anódica (PPAA)

Para esta tesis, se realizaron dos tipos de modificaciones a las PPAA después de haber sido fabricadas: ensanchamientos de los poros y obtención de PPAA libres, es decir, separadas del aluminio.

### 2.3.1. Ensanchamiento de poros

Con el fin de modificar los tamaños de los poros de las PPAA obtenidas en la anodización, la alúmina porosa debe ser sumergida totalmente en una solución acuosa de ácido fosfórico al 5 *W* % y a una temperatura de 35 °C. Con estos parámetros se consigue una tasa de ensanchamiento de poro de 1 nm/min.

### 2.3.2. Obtención de PPAA separadas del aluminio

Para lograr este objetivo, se debe eliminar el sustrato de aluminio mediante un ataque selectivo sobre este, de modo que no afecte a la PPAA. Se ha usado una solución compuesta por 3,6 gr de cloruro de cobre di-hidratado dentro de un baño térmico que mantiene constante la temperatura de la solución, que con el proceso químico tiende a aumentar considerablemente. En esta solución se sumerge la muestra hasta

que el aluminio se disuelva por completo, quedando una película de alúmina anódica con una estructura porosa por una superficie, llamada *antidots*, como muestra la Fig. 9 y colinas convexas por la otra, llamados *dots*, como muestra la Fig.7.

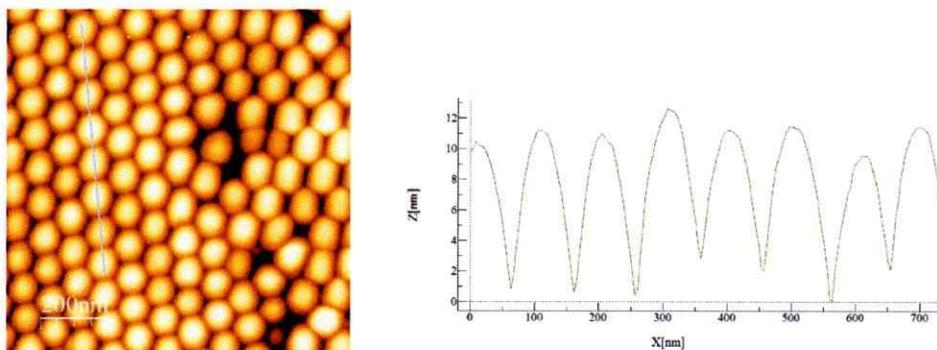


Fig. 7. Imagen obtenida por microscopia de fuerza atómica de la muestra Co1. Se observa en la imagen de topografía la parte posterior de la muestra, donde la capa barrera cierra los poros, formando cerros de alúmina. Estos pueden ser utilizados como sustratos para crear nanodomos magnéticos.

## 2.4. Resultados y Análisis

Debido a que para cada experimento se necesita alúmina con distintas propiedades topográficas, en este apartado se verá de una manera general la topografía de algunas alúminas. En cada capítulo se estudiarán las alúminas necesarias para la realización del experimento.

En la Fig. 8 se muestra una imagen de PPAA obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) donde se observa el arreglo hexagonal que forman los poros una vez realizada la segunda anodización. Las con-

diciones de anodización son las mencionadas en la Tabla 2.1. Es notoria la formación de regiones con un ordenamiento perfecto. Según la literatura estas separaciones provienen de las fronteras de grano del aluminio de partida, y el tamaño de estos dominios puede aumentar en función del tiempo de la primera anodización.

El diámetro promedio de grano se obtiene de un histograma de los tamaño de los poros de una muestra. Para obtener estos diámetros, se utiliza el programa IMAGEJ [30]. Una vez obtenido los diámetros, se utiliza una la regla de Sturges para obtener el número de clases del histograma: si existen  $N$  datos, el número de clases es dado  $1 + \log_2 N$ . Para la longitud de esta clase se divide el rango, que es el dato mayor menos el menor, por el número de clases. Finalmente, se obtiene el centroide de la función que mejor aproxima la envolvente de el histograma y se le asocia al diámetro promedio de grano de la muestra.

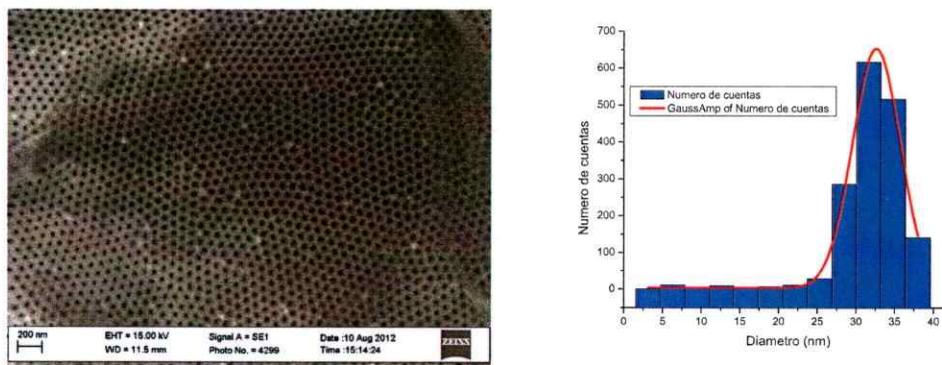


Fig. 8. (a) Película porosa de alúmina anódica (PPAA). (b) Histograma usado para determinar el diámetro promedio de poros. En el se observa la curva que mejor reproduce la envolvente de este histograma, que es una gaussiana. El centroide de esta gaussiana nos ofrece el diámetro, que en este caso es de  $\sim 35$  nm.

Se realizaron medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) para observar la topografía en 3 dimensiones. En la Fig. 9 se observa la topografía de un poro de alúmina, donde se notan unos picos en las aristas del hexágono que contiene el poro. Estos picos son formaciones características en la formación de las PPAA .

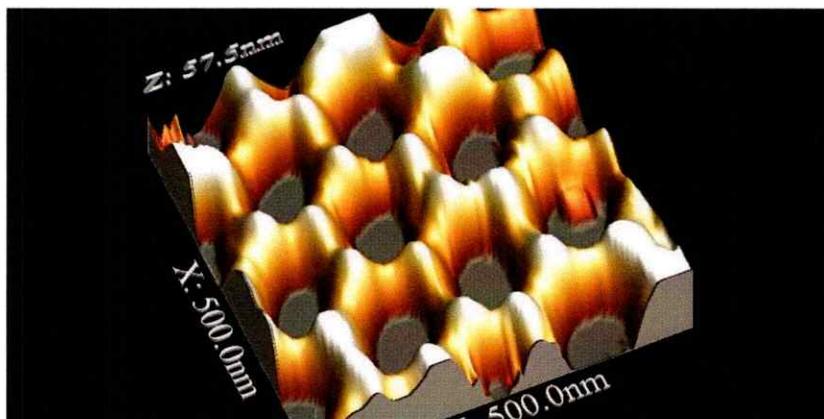
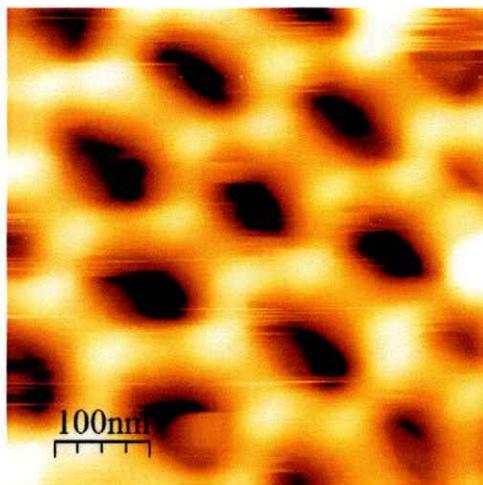


Fig. 9. En la figura superior se observa una imagen de AFM de una sector de una PPAA, donde se notan picos en las esquinas de la estructura hexagonal de los poros, predichas por Keller en 1953. La imagen inferior es una vista en 3D de la figura superior, donde se alcanza a ver la altura de estos picos.

## Capítulo 3

# Técnicas de deposición y caracterización magnética y topográfica

### 3.1. Método de Pulverización Catódica

El método de pulverización catódica (o *sputtering*) consiste en vaporizar la superficie de un blanco del material deseado, mediante la transferencia de momentum de iones de un gas inerte a la superficie de material. Los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. Si los iones llevan la suficiente energía como para colisionar en el material y arrancar átomos de este, hay una alta probabilidad de que estos se adhieran al sustrato y se realice la deposición de material.

El equipo utilizado para la pulverización catódica es un Intercovamex V3 (Fig. 13), el cual está ubicado en el Laboratorio de Síntesis de Materiales, en el Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile (USACH). Este equipo cuenta con una bomba de vacío rotatoria y una bomba de vacío turbomolecular, que en conjunto llegan a un vacío de  $\sim 10^{-7}$  Torr, un sistema de control para el alto voltaje necesario para generar el plasma al interior de la cámara, un sistema de radiofrecuencia para



Fig. 10. Sistema Intervacomex V3

generar plasma en caso de que el blanco utilizado sea no conductor, un sistema de control del flujo de gas inerte a utilizar y los respectivos sensores de presión y sistema de refrigeración.

A modo de descripción, el proceso de evaporación catódica consta de los siguientes pasos:

- lograr un vacío de  $\sim 10^{-7}$  Torr en la cámara de *sputtering*, para tener un ambiente libre de humedad y contaminantes.
- introducir un gas inerte en la cámara (argón en nuestro caso), hasta llegar a una presión de  $\sim 10^{-3}$  Torr en nuestro caso. La presión de gas inerte depende del experimento que se llevará a cabo, ya que el crecimiento del material en el sustrato y la tasa de deposición dependen de esta presión.
- encender el alto voltaje, el cual creará el plasma que, como se explicó antes,

Material	Pureza
Cobalto	99,95 %
Cromo	99,95 %
Cobre	99,95 %
Permalloy (Fe <sub>80</sub> Ni <sub>20</sub> )	99 %

Tabla 3.1: Materiales utilizados en esta tesis en la preparación de láminas delgadas metálicas usando como sustratos PPAAs

dará paso a la deposición de material en el sustrato.

Para esta tesis se utilizaron los materiales mencionados en la tabla 3.1, todos marca Kurt J. Lesker.

### 3.2. Magnetómetro de Gradiente Alternado

Un Magnetómetro de gradiente alternado (AGM por sus siglas en inglés) es un equipo capaz de realizar mediciones magnéticas con una alta sensibilidad. Esta técnica fue creada por Zijlstra [31] y desarrollada y mejorada por Flanders [32].

Se basa en la premisa de que un material sometido a un gradiente de campo magnético sufre la acción de una fuerza proporcional al gradiente y a su magnetización. Esta fuerza,  $F$ , viene dada por:

$$\vec{F} = M \frac{\partial H}{\partial n} \hat{n}, \quad (3.1)$$

donde  $M$  es la componente de la magnetización en la dirección  $\hat{n}$  y  $\partial H/\partial n$  es el gradiente del campo magnético en la dirección  $\hat{n}$ .

Para barrer un rango de campo magnético donde queremos observar el comportamiento de la muestra, se utiliza un electroimán. La cercanía de los polos del electroimán nos garantiza un campo magnético uniforme en la región entre las bobinas. Entre los polos de este electroimán se colocan dos pequeñas bobinas (pequeñas

en relación al tamaño de los imanes) para crear un campo de gradiente alterno en donde está la muestra, como se observa en la Fig. 11. La muestra se coloca al final de una varilla de cuarzo, la cual posee un portamuestra de aproximadamente  $0.5 \times 1.0$  cm<sup>2</sup>. Esta varilla de cuarzo está adherida en el otro extremo a un piezoeléctrico que conecta el vástago a una base rígida. El campo alterno produce una vibración en la muestra que se detecta en el piezoeléctrico, el cual genera una señal medida por un amplificador sintonizado cuya frecuencia de referencia está dada por la fuente que alimenta las bobinas. La intensidad de esta vibración es proporcional al campo magnético externo generado por el electroimán, lo que se traduce en la lectura de la magnetización de la muestra a medida que se barre el campo magnético.

El AGM utilizado en esta tesis se muestra en la Fig. 11 fue construido en el Laboratorio de Magnetismo de la USACH y se pueden aplicar campos desde 0 T a  $\sim 1$  T. Para la realización de las mediciones magnéticas, las muestras metálicas se cortan de un tamaño que no sobrepasen el portamuestra y se adhieren a este mediante grasa de vacío. Se montan en el AGM y luego de encontrar la frecuencia de resonancia de vibración del sistema portamuestra-muestra, se procede a aplicar el campo externo en los rangos requeridos para la investigación. Cabe resaltar que el equipo consta de dos portamuestras, uno ajustado para mediciones donde el campo magnético externo se aplica paralelo al plano de la muestra, y el otro para cuando se aplica perpendicular al plano de la muestra. La adquisición de los datos se realiza mediante un programa realizado en el software LABVIEW, y tanto la construcción del equipo y el desarrollo del programa de adquisición de datos fueron realizados bajo la tutela del Dr. Juliano Denardin.



Fig. 11. Magnetómetro de gradiente alternado, construido en la USACH. Se observan el electroimán, sus polos y en el centro de estos las bobinas encargadas de producir el campo alterno. La muestra se monta entre las bobinas pequeñas.

### 3.3. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido [33,34] (SEM por sus siglas en inglés) usa un barrido de electrones enfocados en vez de luz para formar una imagen. En esta técnica,



Fig. 12. Portamuestra que en un extremo de la varilla de cuarzo posee un vidrio para montar la muestra, y el otro esta adherido a un piezoeléctrico

un haz de electrones primarios sigue una trayectoria recta a través del microscopio, que se mantiene a una presión de  $\sim 10^{-6}$  Torr. Este haz pasa a través de lentes electromagnéticos que lo enfocan hacia la muestra donde la interacción haz - muestra emite electrones secundarios, electrones auger, rayos x y electrones retrodispersados. El análisis de las intensidades de los electrones secundarios en comparación a los electrones primarios genera una imagen bidimensional con una resolución que puede alcanzar hasta  $\sim 10$  nm en equipos convencionales. En esta tesis se utilizó un SEM marca Zeiss, serie EVO MA 10, ubicado en el Laboratorio de Magnetismo de la USACH.

Dado la naturaleza de la medición, la muestra debe ser conductora para evitar que se cargue eléctricamente. Si no es conductora, debe realizarse un recubrimiento con un material metálico (se recomienda oro) o conectar la muestra a tierra mediante cinta de cobre, lo que no impide que la muestra se cargue pero genera más posibilidades de obtener imágenes sin carga. Esta última técnica se utiliza en esta tesis.



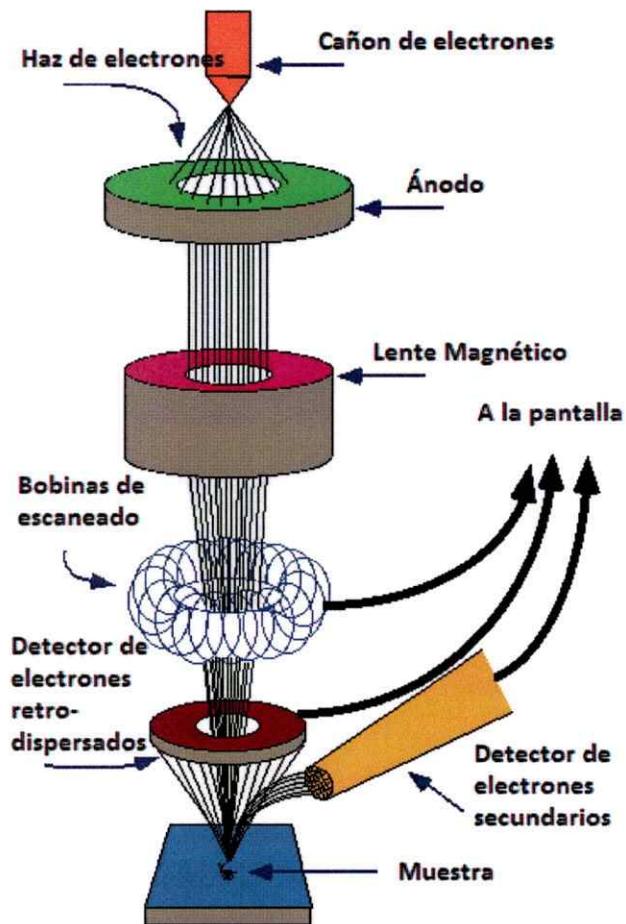


Fig. 13. Esquema de funcionamiento del Microscopio de electrónico de barrido.

Imagen perteneciente a la Universidad del Estado de Iowa.

### 3.4. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

En el microscopio de fuerza atómica [35,36] (AFM por sus siglas en inglés), como en todas las técnicas de microscopía de sonda, una punta muy aguda interactúa con la superficie de la muestra mediante un fenómeno físico, que en este caso es la fuerza que actúa entre la punta y la muestra. La punta, adherida a un extremo libre de una viga, es posicionada a unos cuantos nanómetros de la superficie. Al moverse esta punta sobre la superficie, sensa la fuerza resultante (atractiva o repulsiva) de la interacción punta-muestra, lo que causa una deflexión de la viga.

El método consiste en la detección de un haz láser que se refleja en la parte posterior de la viga e incide en un fotodiodo. Los cambios de posición del láser sobre el fotodetector se traducen en cambios de altura y la consiguiente creación de una imagen tridimensional de la superficie de la muestra (Fig. 14)

Existen tres modos de operación en un AFM

#### ▪ Modo Contacto

En el régimen de contacto, la viga está posicionada a una fracción de nm sobre la superficie de la muestra y la interacción entre la punta y la muestra es repulsiva. La medición se realiza sensando la fuerza de modo que esta se mantenga constante a medida que la punta recorre la muestra: si hay un cambio de altura hay deflexión de la viga (la deflexión de la viga es proporcional a la fuerza actuando en la punta, mediante la Ley de Hook), y esta deflexión es corregida por el movimiento del piezo en la dirección perpendicular a la muestra, para mantener la condición de fuerza constante.

Usando este método, es posible obtener resolución atómica.

#### ▪ Modo No Contacto

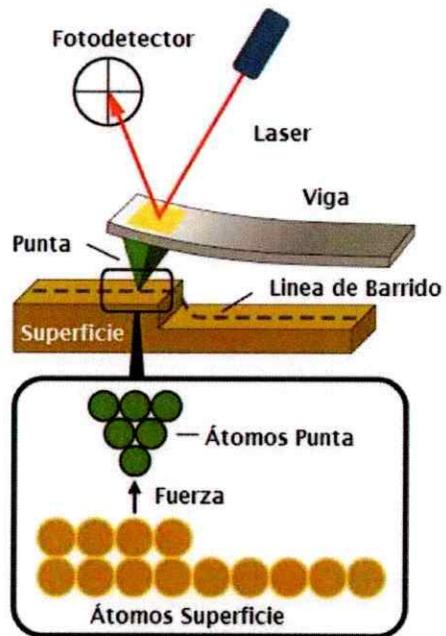


Fig. 14. Esquema de funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica. .  
 Imagen traducida de referencia [35]

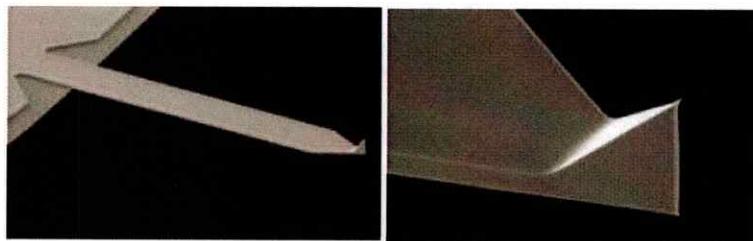


Fig. 15. Fotografía SEM de la punta utilizada. El diámetro de la punta en su sector mas aguzado es de  $40 \pm 7$  nm

En el régimen de no contacto, la viga esta a una distancia del orden de decenas a centenas de nm sobre la superficie de la muestra y la interacción punta muestra es atractiva. Este modo de operación es menos invasivo que el modo contacto, ya que minimiza la interacción punta-muestra.

#### ■ Modo Contacto Intermitente

En el modo de contacto intermitente la viga oscila en su frecuencia de resonancia. Un circuito retroalimentador asegura que la amplitud de la oscilación se mantenga constante, de tal manera que la interacción punta-muestra se mantiene constante durante la medición.

Las fuerzas que actúan entre la muestra y la punta no sólo causan un cambio en la amplitud de la oscilación, sino que también causan un cambio en la frecuencia de referencia y la fase de la viga. La amplitud se utiliza para la retroalimentación y los ajustes normales a la superficie del piezoscanner se registran como una imagen de fase. Al mismo tiempo los cambios de fase se presentan como una imagen topográfica. Una de las ventajas de este modo es la eliminación de las fuerzas de cizalla entre la punta y la muestra, y es el modo que menos daño causa en la muestra, aún con puntas rígidas.

En esta tesis se utilizaron dos microscopios de fuerza atómica: uno marca NT-NDT, modelo NTEGRA Prima y otro marca Omicron, modelo SPM1. Las imágenes presentadas fueron adquiridas en el modo contacto intermitente, con una punta ideada para microscopía de fuerza magnética de silicio recubierta de CoCr, y una frecuencia de resonancia de 70 kHz (Fig. 15).

## Capítulo 4

### “Antidots” de Cobalto

El cobalto es un material de suma importancia en la nanotecnología cuando a materiales magnéticos y medios de grabación se refiere. Está clasificado como un material magnéticamente duro y suele ser usado en aleaciones y sistemas multicapas debido a esta característica. Su comportamiento en la nanoescala ha sido estudiado en distintos parámetros y sustratos [9, 10, 14, 37] pero pocos trabajos [38, 39] se refieren a alúmina anódica y la influencia de los poros en los procesos de magnetización. Usando como sustrato películas porosas de alúmina anódica, se crean mediante la técnica de pulverización catódica, láminas metálicas de cobalto con poros ordenados. La presencia de estos poros modifica las propiedades magnéticas del cobalto, aumentando su coercitividad en comparación a una lámina delgada continua de cobalto del mismo espesor.

#### 4.1. Fabricación de láminas metálicas de cobalto con poros ordenados

##### 4.1.1. Preparación de PPAA como sustrato

Se fabricaron bajo las condiciones expuestas en la Tabla 4.1, 4 PPAA. Luego se sometieron al proceso de eliminación del aluminio expuesto en la sección 2.3.2 y se

Electrolito	Molaridad	Voltaje V	Temperatura Electrolito C°
Ácido Oxálico (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	0.3	40	20

Tabla 4.1: Parámetros para la primera y la segunda anodización del aluminio, en la fabricación de PPAA como sustrato para una lámina porosa de cobalto.

aplicó a 3 de las 4 láminas el proceso de ensanchamiento de poros, descrito en la sección 2.3.1, durante 5, 10 y 15 minutos, respectivamente.

#### 4.1.2. Deposición de cobalto

Con el fin de que el cobalto no reaccione químicamente con la alúmina y se forme óxido de cobalto, se recubre la superficie de la PPAA con una lámina de tántalo ( 5 nm) , mediante pulverización catódica. De la misma forma se depositó 25 nm (nominales) de cobalto y se recubrieron con otra capa delgada de tántalo para evitar la oxidación. Dado el carácter no magnético del tántalo, este no afecta en las medidas magnetométricas del cobalto. Las condiciones de evaporación se describen en la Tabla 4.2.

Material	Presión base Torr	Presión de argón Torr	Potencia W	Espesor nm
Tántalo	$9,1 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-3}$	50	5
Cobalto	$9,1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	25

Tabla 4.2: Parámetros para la deposición de cobalto sobre PPAA

## 4.2. Caracterización Topográfica

Se analizó la topografía de las láminas de cobalto con poros ordenados mediante SEM. Las imágenes de las 4 muestras se presentan en la Fig. 16. La deposición de material se realiza en los bordes de los poros y replica la topografía de la alúmina,

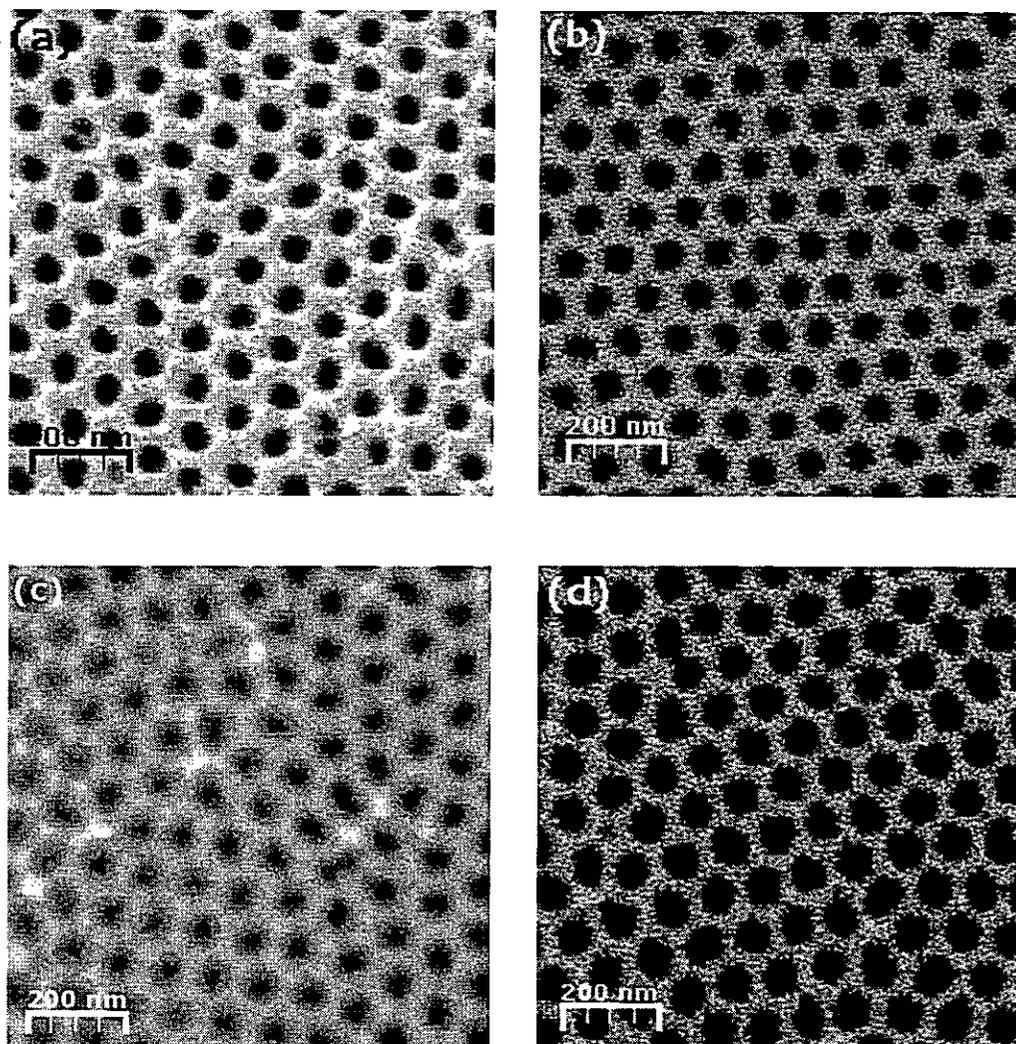


Fig. 16. Micrografías de películas porosas de Cobalto de 25 nm obtenidas mediante SEM, con poros de diámetro de (a) Co1 ( $63 \pm 1$ ) nm, (b) Co2 ( $68 \pm 2$ ) nm, (c) Co3 ( $73 \pm 2$ ) nm, (d) Co4 ( $80 \pm 2$ ) nm.

como se muestra en la Fig. 17.

Como se observa en la Fig. 16, los poros se ordenan de forma hexagonal. Como

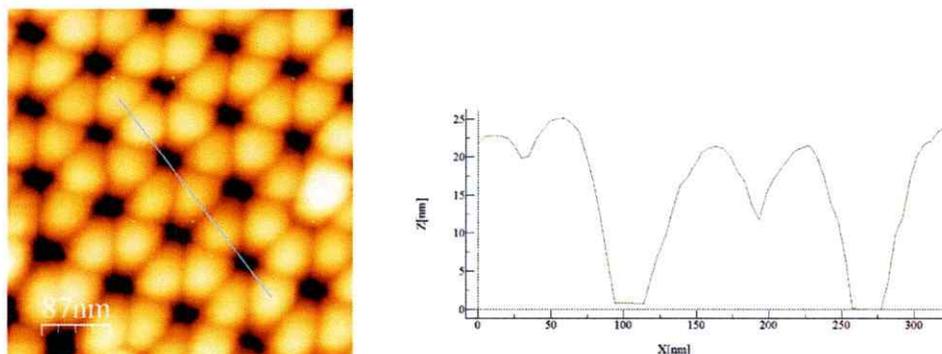


Fig. 17. Imagen obtenida mediante AFM de la muestra Co1. Se observa en la imagen de topografía que se reproduce el patrón de la PPAA, obteniendo poros que se encuentran entre picos de material.

Muestra	Diámetro de poro d [nm]
Co1	$63 \pm 1$
Co2	$68 \pm 2$
Co3	$73 \pm 2$
Co4	$80 \pm 2$

Tabla 4.3: Diámetros de poros de las muestras fabricadas. La distancia entre poros es de 100nm (nominal)

se espera, este ordenamiento se da en dominios que en el caso de estas láminas, no superan  $1 \mu m^2$ .

### 4.3. Caracterización Magnética

La caracterización magnética de estas láminas se hizo mediante un magnetómetro de gradiente alternado a una temperatura ambiente y ocho repeticiones por medición, para obtener una mejor estadística de los datos. Se presentan en la Fig. 18 las curvas de histéresis obtenidas con el equipo, luego de ser normalizadas a la magnetización de saturación de la muestra, y rectificadas para eliminar la influencia diamagnética

del portamuestra.

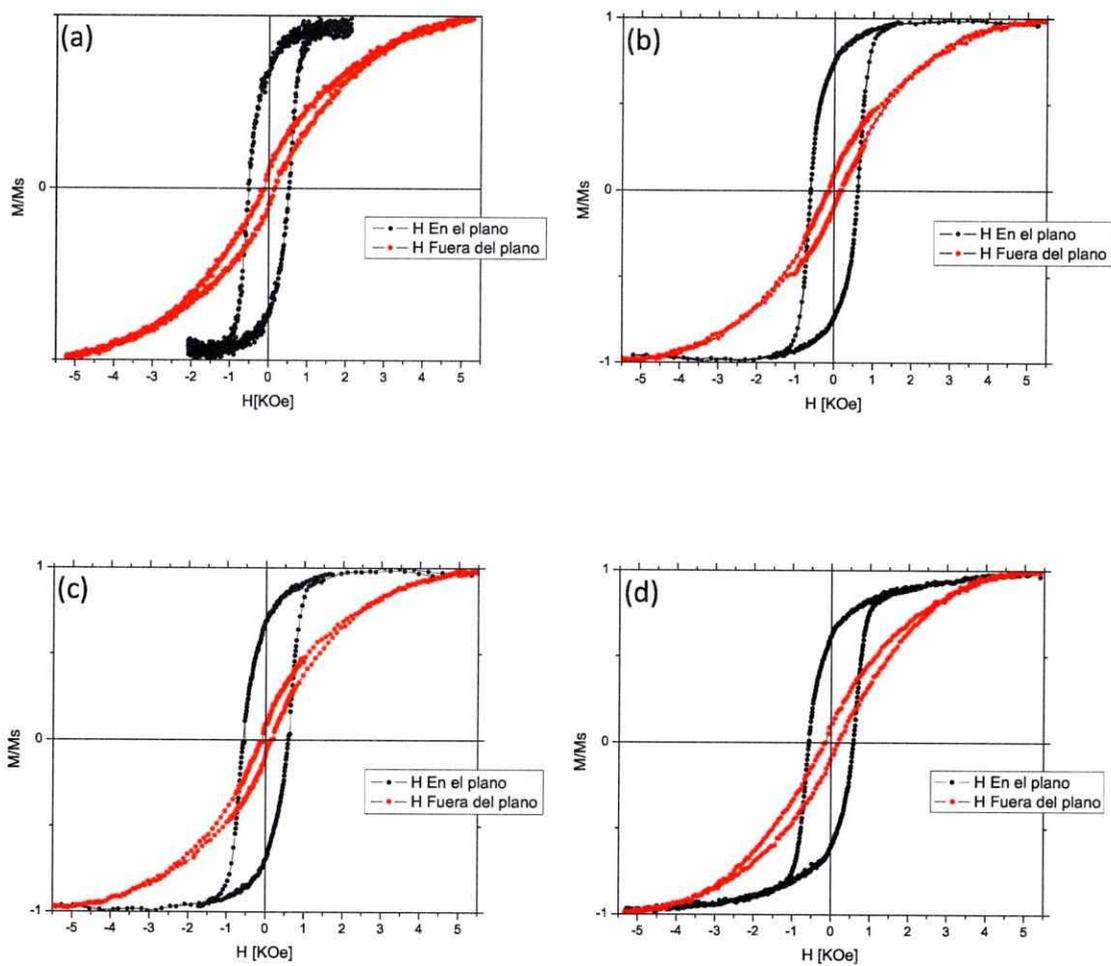


Fig. 18. Curvas de histéresis obtenida con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la muestra (negro) y perpendicular a esta (rojo), para las muestras: (a) Co1 (  $63 \pm 1$  ) nm, (b) Co2 (  $68 \pm 2$  ) nm, (c) Co 3 (  $73 \pm 2$  ) nm, (d) Co 4 (  $80 \pm 2$  ) nm.

## 4.4. Resultados y análisis

De las curvas mostradas en la Fig.18 se obtiene el campo coercitivo (en [Oe]) y la magnetización de remanencia normalizada a la magnetización de saturación (ya que el equipo no está calibrado para entregarlas en [Oe]) las que se presentan en las Tabla 4.4 y 4.5. También se realizaron medidas magnéticas a una muestra de cobalto fabricada bajo las mismas condiciones, pero en un sustrato no poroso (vidrio). Sólo se presentan las medidas en el plano en la Tabla 4.4.

Muestra	Campo Coercitivo Oe	$M_r / M_s$
Película continua	$92,20 \pm 1,86$	$0,415 \pm 0,003$
Co1	$520,4 \pm 10,6$	$0,367 \pm 0,008$
Co2	$581,2 \pm 5,9$	$0,330 \pm 0,013$
Co3	$590,7 \pm 3,1$	$0,380 \pm 0,007$
Co4	$613,8 \pm 2,4$	$0,383 \pm 0,009$

Tabla 4.4: Campo Coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es paralelo a la muestra

Muestra	Campo Coercitivo Oe	$M_r / M_s$
Co1	$144,5 \pm 8,4$	$0,066 \pm 0,005$
Co2	$176,8 \pm 9,7$	$0,055 \pm 0,005$
Co3	$131,3 \pm 16,5$	$0,050 \pm 0,018$
Co4	$152,0 \pm 8,2$	$0,054 \pm 0,002$

Tabla 4.5: Campo Coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es perpendicular a la muestra

De la Fig. 18 notamos que el eje de magnetización fácil se encuentra en el plano de la muestra. Esto es esperable dado el grosor de la muestra ( $\sim 25$  nm), que introduce una anisotropía de forma que traslada el eje fácil de la muestra al plano.

Por otra parte, los poros inducen un cambio en la coercitividad de la muestra.

Notamos que es posible aumentar casi en 6 veces la coercitividad de la muestra en el plano con solo la introducción de poros (aun los mas pequeños), y luego es posible realzar este cambio creciendo el diámetro de los poros en la película. Si bien el cambio se nota cuando el campo magnético externo se aplica paralelo y perpendicular a la muestra, la mayor variación en los valores de la coercitividad ocurren cuando el campo magnético externo se aplica paralelamente al plano de la muestra. Es más, en este último caso el campo coercitivo crece en función del incremento del diámetro de los poros presentes en la lámina, como se muestra en la Fig. 19.

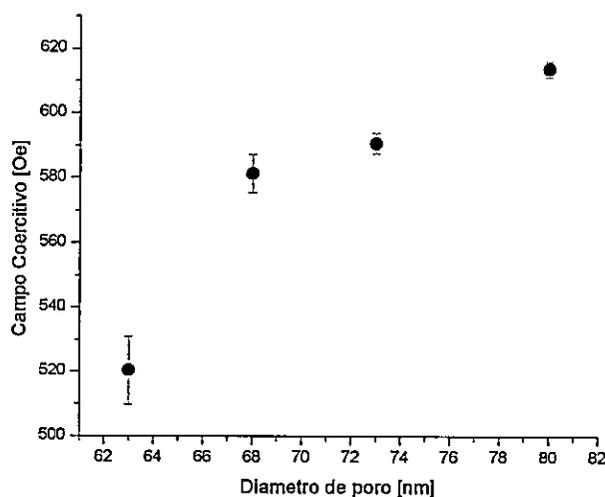


Fig. 19. Gráfico de campo coercitivo en función del diámetro promedio de poro.

Este comportamiento se debe a la fijación de las paredes de dominio en los poros cuando se produce la reversión magnética en el plano de la muestra [19, 40]. Como se introdujo anteriormente, los momentos magnéticos se anclan a los bordes de los poros, produciendo un campo desmagnetizante que aumenta la coercitividad de la

muestra cuanto más grande sea el perímetro del poro. Cabe notar que se mantiene como parámetro fijo la distancia promedio entre los poros, de 100 nm, por lo tanto para todas las muestras el único factor distinto es el diámetro de los poros.

Es importante analizar en mayor profundidad la topografía del material depositado entre los poros. Los análisis de este trabajo se realizan suponiendo una lámina plana con agujeros y sin que el material se introduzca en estos, pero los análisis topográficos, como los realizados en la Fig. 17, muestran que la deposición forma unos conos redondeados tomando como punto de crecimiento los vértices de los hexágonos que se forman por el empaquetamiento de los poros y que el material reduce el tamaño de poro con respecto a las PPAA donde se deposita, por lo que algo de material entra en ellos. Si bien el análisis magnético se puede realizar sin problemas simplificando estas condiciones, un estudio de cómo se ven afectadas las propiedades magnéticas estudiadas con respecto a la forma de deposición y las estructuras que se forman podría ser una buena forma de controlar aún más propiedades como la coercitividad o la remanencia de estos materiales, y sería de gran ayuda en la perfección de los estudios en simulaciones micromagnéticas, que actualmente casi no toman en cuenta estos factores.



## Capítulo 5

### “Antidots” de Cromo Cobalto

En el ámbito del desarrollo de la tecnología de grabación magnética, la grabación perpendicular (cuando la magnetización del material apunta fuera del plano) es la carta más fuerte para lograr las más altas densidades de almacenamiento de información. Las aleaciones de cobalto y cromo son una familia de aleaciones en donde el momento magnético del cobalto se ha reducido para permitir que la alta anisotropía supere el factor de desmagnetización y oriente el eje fácil perpendicular al plano de la muestra, bajo ciertas condiciones de deposición [38]. Durante las últimas tres décadas esta aleación ha sido estudiada intensamente [41,42], comenzando con el grupo japonés de S. Iwasaki en 1977. Sin embargo, no hay estudios de esas aleaciones usando sustratos porosos.

En esta investigación se depositó sobre tres sustratos de alúmina anódica porosa, realizados en distintas condiciones y con distintas características morfológicas, cromo y cobalto al mismo tiempo mediante pulverización catódica. Se realizaron las medidas magnéticas correspondientes, pero al ser las tres láminas con distintas características, fue imposible realizar una relación entre las propiedades magnéticas y el diámetro de poro de estas, por lo que se incluyó un nuevo parámetro que relaciona la distancia entre los poros más cercanos y el diámetro promedio de los poros. Al graficar el campo

coercitivo de las muestras en función de este parámetro, se obtiene una esperada relación lineal.

## **5.1. Fabricación de láminas metálicas de cromo-cobalto con poros ordenados**

### **5.1.1. Preparación de las muestras.**

Se usaron PPAA fabricadas anteriormente por otros integrantes del laboratorio, preparada con ácido sulfúrico y otras dos con oxálico, difiriendo todas en el voltaje usado para el proceso. En la Fig. 20 se muestran dos de las tres imágenes obtenidas por SEM. Debido a lo pequeño de los poros la imagen faltante no fue posible obtenerla por microscopía electrónica, ya que la muestra al ser no conductora se cargaba, proceso debido al que después de un par de barridos produce que no se pueda observar el objetivo.

### **5.1.2. Deposición de cromo y cobalto**

La deposición de cromo y cobalto sobre el sustrato de alúmina anódica se realizó mediante la técnica de pulverización catódica', bajo las condiciones expuestas en la Tabla 5.1 y de manera simultánea. Se realizaron mediciones mediante espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos x ( XPS por sus siglas en inglés), encontrándose que no existe una aleación de cromo cobalto, sino cromo y cobalto por separado, junto a sus respectivos óxidos. De forma nominal, se tiene una capa de 93 [nm] de espesor.

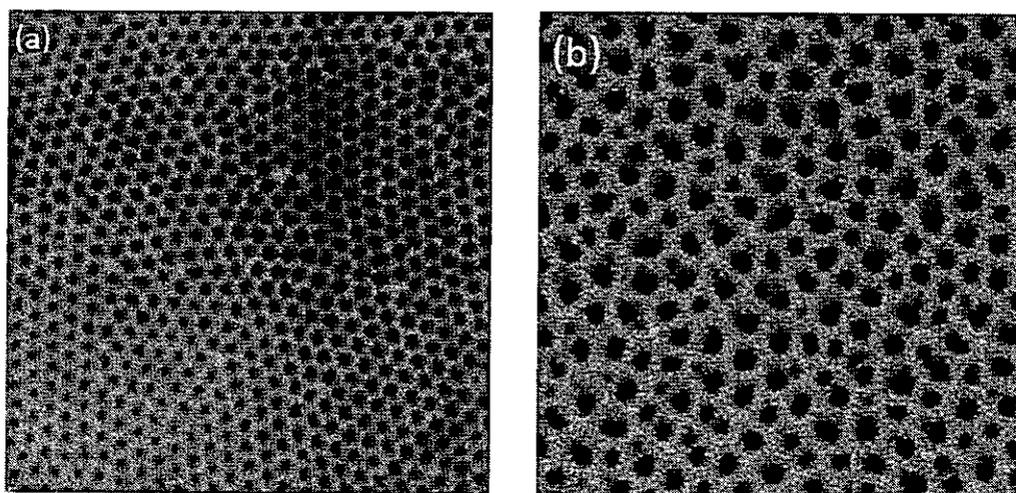


Fig. 20. Imágenes obtenidas por SEM de 2 de las 3 PPAA que se usaron para este experimento.

Material	Presión base Torr	Presión de argón Torr	Potencia W	Porcentaje
Cromo	$9,0 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	55 %
Cobalto	$9,0 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	45 %

Tabla 5.1: Parámetros para la deposición de cromo y cobalto sobre PPAA

## 5.2. Caracterización Topográfica

En la Fig. 21 se muestran imágenes de las muestras luego del proceso de deposición de material magnético. Los tamaños promedio de los diámetros de los poros de las muestras están tabulados en la Tabla 5.2, junto con su distancia interporo nominal (a primeros vecinos).

Como bien se observa, las tres películas tienen distintas características morfológicas: la muestra CoCr1 (Fig. 21(a)) presenta poros de  $(25 \pm 2)$  nm, lo que muestra una baja dispersión con respecto al diámetro promedio de poro, pero no presenta

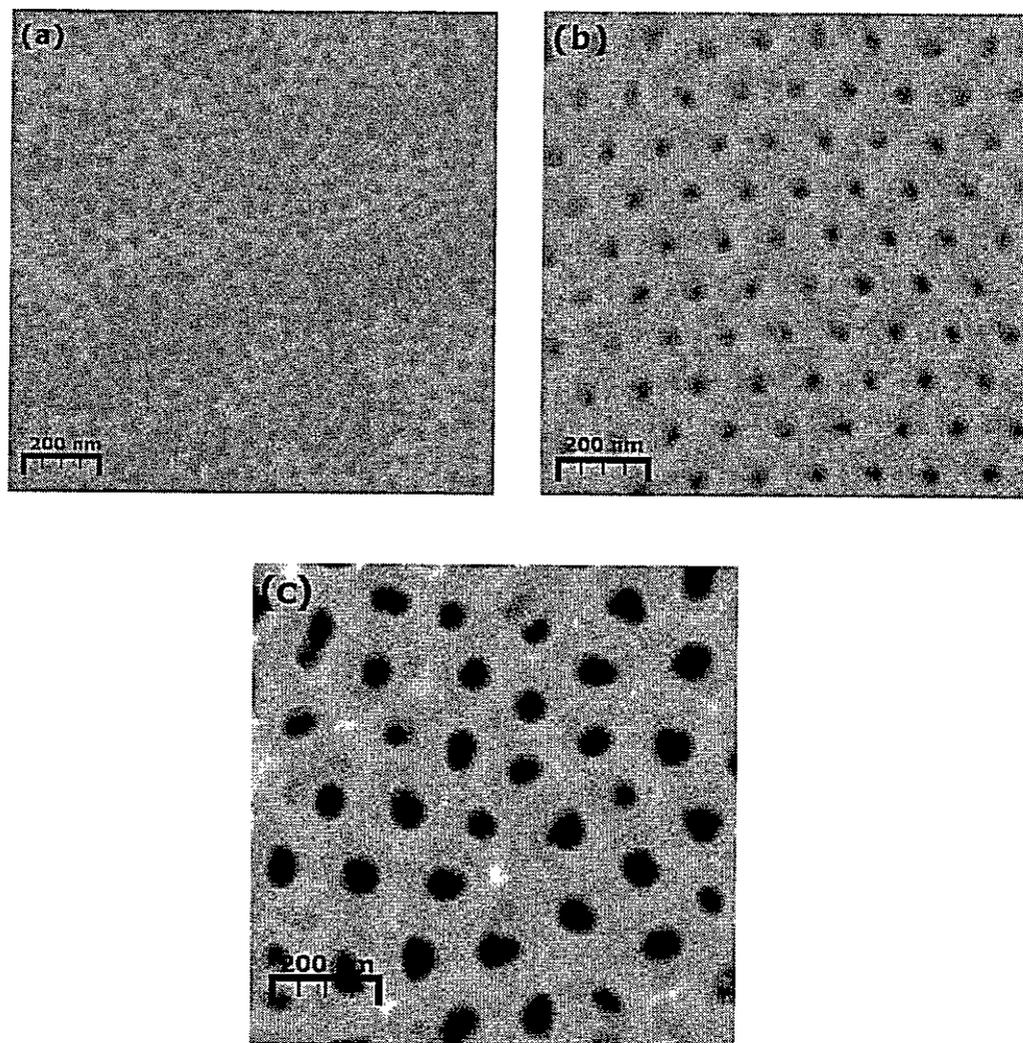


Fig. 21. Películas porosas de cromo cobalto de 50 nm de espesor, con poros de diámetro de (a)  $(25 \pm 2)$  nm, (b)  $(33 \pm 3)$  nm, (c)  $(71 \pm 7)$  nm. La escala de las figuras es  $900 \times 900 \text{ nm}^2$

un orden tan evidente como la muestra CoCr2 ( Fig.21(b)). La muestra CoCr2 tiene poros de un diámetro promedio de  $(33 \pm 3)$  nm con un notorio orden hexagonal.

Muestra	Distancia interporo nm	Diámetro de poro d nm
Película	0	Película continua
CrCo1	50	$25 \pm 2$
CrCo2	100	$33 \pm 3$
CrCo3	100	$71 \pm 7$

Tabla 5.2: Diámetros de poros de las muestras fabricadas. La distancia entre poros es de 100 nm (nominal)

La muestra CoCr3 (Fig. 21(c)) tiene un diámetro promedio de poro de  $(71 \pm 7)$  nm, es decir, una dispersión mayor respecto a este parámetro. Esta dispersión se hace notar en el desorden de los poros, los cuales no siguen un patrón hexagonal como el esperado. También podemos notar en CoCr3 la presencia de poros "fallidos" en el borde de otros poros, los que suelen crearse en muestras donde se utiliza un voltaje mayor al recomendado como máximo para un electrolito (en este caso, 60 V en ácido oxálico).

### 5.3. Caracterización Magnética

La caracterización magnética se realizó mediante un AGM (sección 3.2), a temperatura ambiente y 8 repeticiones por medición, para obtener una mejor estadística. Se presentan en la Fig. 22 las curvas de histéresis obtenidas con el equipo, luego de ser normalizadas a la magnetización de saturación de la muestra, y rectificadas para eliminar la influencia diamagnética del portamuestra.

### 5.4. Resultados y Análisis

De las curvas mostradas en la Fig. 22, se obtiene el campo coercitivo (en Oe) y la magnetización de remanencia normalizada a la magnetización de saturación (ya que

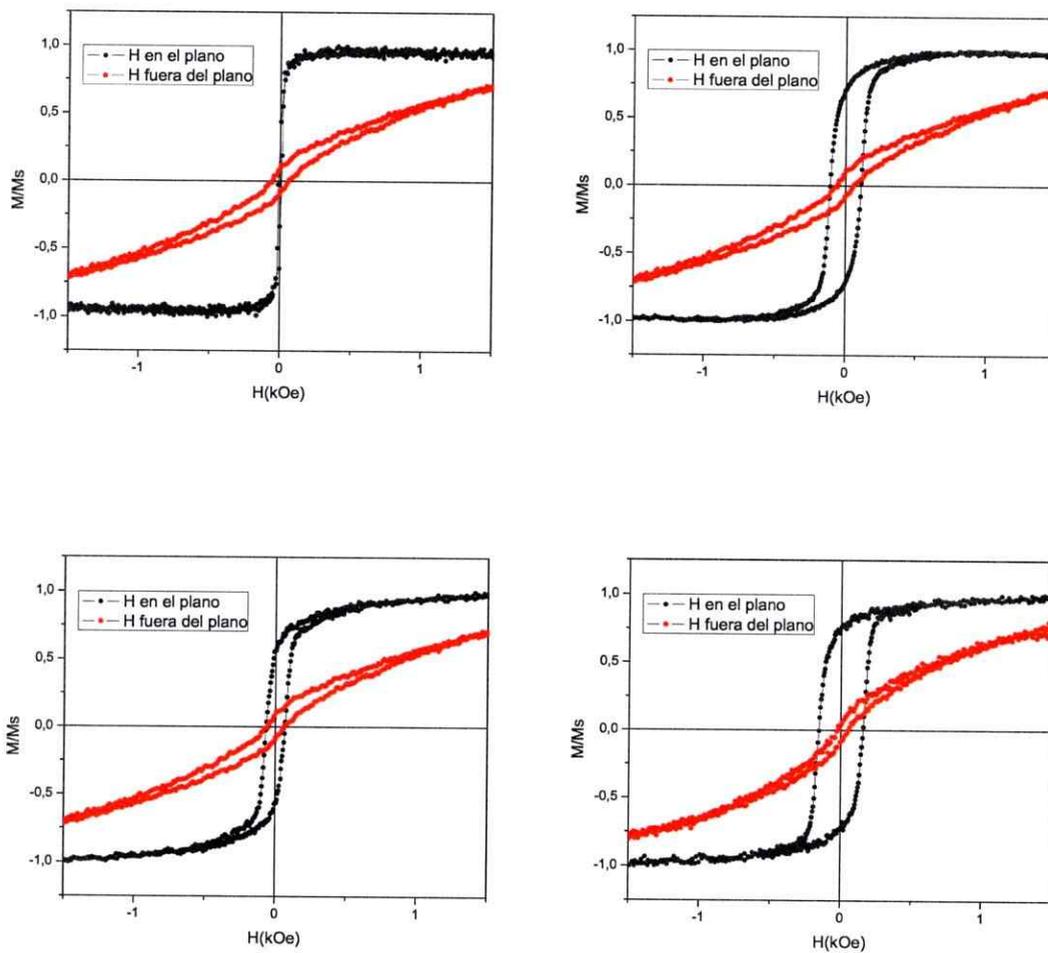


Fig. 22. Curvas de histéresis obtenida con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la muestra (negro) y perpendicular a esta (rojo), para las muestras: (a) Película Continua (sin poros), (b) CrCo1 (25 nm), (c) CrCo1 (33 nm), (d) CrCo1 (71 nm).

el equipo no está calibrado para entregarlas en Oe) las que se presentan en las Tabla 5.3 y 5.4.

Muestra	Campo coercitivo Oe	$M_r / M_s$
Film	$4,8 \pm 0,2$	$0,197 \pm 0,049$
CrCo1 (25 nm)	$109,3 \pm 0,4$	$0,707 \pm 0,005$
CrCo2 (33 nm)	$66,7 \pm 0,3$	$0,576 \pm 0,013$
CrCo3 (71 nm)	$155,8 \pm 155,8$	$0,730 \pm 0,03$

Tabla 5.3: Campo coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es paralelo a la muestra.

Muestra	Campo coercitivo Oe	$M_r / M_s$
Film	$29,2 \pm 1,1$	$0,038 \pm 0,004$
CrCo1	$49,3 \pm 3,0$	$0,058 \pm 0,004$
CrCo2	$59,3 \pm 3,2$	$0,046 \pm 0,007$
CrCo3	$35,9 \pm 5,4$	$0,027 \pm 0,01$

Tabla 5.4: Campo coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es perpendicular a la muestra.

De las curvas de histéresis podemos deducir que existe un eje fácil de magnetización en el plano de la muestra, inducido por la anisotropía de forma que introduce el que sea una lámina delgada de material. No fue posible entonces obtener mediante estas condiciones de evaporación un eje de magnetización fuera del plano, por el contrario, el eje difícil de magnetización está perpendicular a la muestra. Por otra parte, la concentración de cromo en el cobalto es fundamental para el proceso de magnetización de la muestra. Trabajos anteriores [43] muestran que no existe magnetización en la muestra cuando el cromo supera el 34 % en la aleación y se realiza la deposición por "sputtering", y solo se alcanza magnetización hasta con un 45 % de cromo cuando la deposición es por evaporación y en ambos casos, el blanco ya

es una aleación de cromo y cobalto. Sin embargo, el cromo en nuestras muestras alcanza (nominalmente) el 55% de presencia en la aleación y sí existe presencia de coercitividad y remanencia en la muestra. Se estudiará más a fondo este resultado en trabajos posteriores, pero se cree que la influencia del sustrato en la cinética de la formación de la capa puede explicar este suceso, al igual que la co-deposición de elementos.

Para los efectos de esta tesis, nos interesa analizar la magnetización en donde se encuentre el eje fácil, ya que el tipo de reversión que ocurre en estos sistemas tiene actual importancia en el ámbito tecnológico.

El análisis del campo coercitivo de las muestras nos revela que este no puede ser ordenados de acuerdo al diámetro de poro de estas (Fig. 23), como en el capítulo anterior, debido a que los sustratos tienen otras características diferentes además del tamaño de poro.

Sabemos que la anisotropía de forma obliga a los momentos magnéticos a mantenerse en el plano, lo que conduce a que la reversión magnética sea favorable energéticamente a campos externos más altos (mayor coercitividad) mientras menos material magnético exista entre los poros. Como las muestras no poseen todas las mismas distancias entre poros, entonces no se puede relacionar directamente la cantidad de material entre los poros de acuerdo al tamaño de este. Se buscó una relación matemática entre la distancia entre los poros, y el diámetro de los poros (las dos variables de las PPAA) encontrándose un parámetro que llamaremos  $S$ ,

$$S = \frac{D - d}{D} \quad (5.1)$$

con  $D$  la distancia entre los poros más cercanos y  $d$  el diámetro promedio del poro. Mientras más cercano a 1 esté este parámetro, más material hay entre los poros,

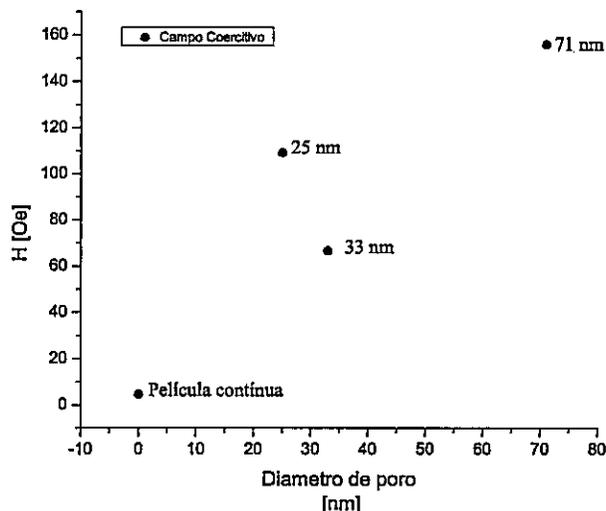


Fig. 23. Gráfico de campo coercitivo en función del diámetro promedio de poro.

siendo  $S = 1$  una lámina continua. En la Fig. 24 se observa la relación de la coercitividad y el parámetro  $S$ , la cual disminuye a medida que  $S$  aumenta. Si bien nuestra hipótesis de trabajo es que a medida de que los poros aumentan de diámetro, la coercitividad de la muestra aumenta, este resultado nos dice que además de los diámetros de los poros, interesa la distancia entre ellos. Si fabricamos todos los sustratos bajo las mismas condiciones y luego realizamos un proceso de ensanchamiento de poros, la distancia entre estos no variará, por lo que la única variable será el diámetro de poro, y nuestra hipótesis será cierta. Pero en el caso de que la distancia entre poros sea una variable, debe ser considerada.

El parámetro  $S$  nace en esta tesis como una ecuación fenomenológica. Una explicación de por qué este parámetro logra ordenar los valores de la coercitividad como se espera, es debido a que  $S$  representa en cierta medida la cantidad de material entre

los poros. A mayor cantidad de material entre las discontinuidades de la lámina, los momentos magnéticos revierten como si estuvieran en una lámina continua, y sólo ciertos momentos magnéticos (los que están cerca de los bordes) se ven afectados por la discontinuidad de la película, que sirve como ancladora de estos. Entre menos material existe entre los poros, más momentos magnéticos se “anclan” a los bordes de los poros y la reversión se produce a campos magnéticos más altos, aumentando la coercitividad a medida que  $S$  disminuye.

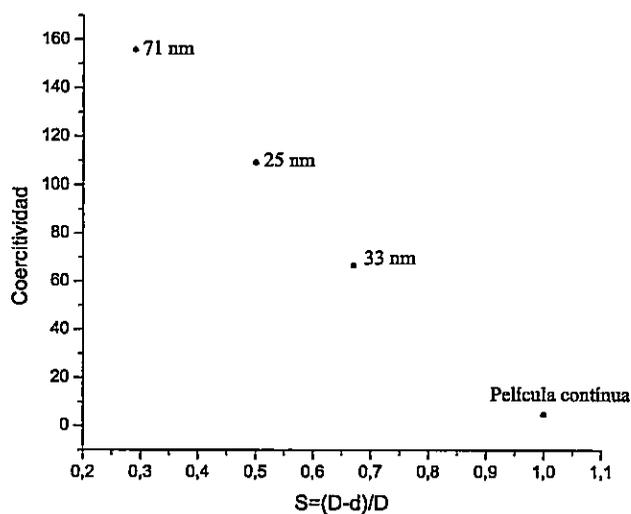


Fig. 24. Gráfico de campo coercitivo en función del parámetro  $S$

## Capítulo 6

### “Antidots” de cobalto, cobre y permalloy

El estudio de multicapas del tipo  $F_s \backslash N \backslash F_h$ , donde  $F_s$  es un material magnéticamente suave,  $N$  es un material no magnético y  $F_h$  es un material magnéticamente duro, es fundamental en el desarrollo de la tecnología de almacenamiento de información y la creación de dispositivos con magnetoresistencia gigante como elementos lógicos fundamentales de la espintrónica. La dinámica de la magnetización de estos sistemas es distinta a los sistemas que se han analizado anteriormente en este trabajo: después de alcanzar la saturación de la muestra, la reversión magnética se realiza primero en el material  $F_s$ , ya que posee una menor coercitividad que el  $F_h$  y luego en el material  $F_h$  [44]. De esta forma, la curva de histéresis se debe ver como en la Fig. 25. Es importante notar que la curva resultante no es solo una suma de las curvas de magnetización de ambos materiales, sino que el campo efectivo para realizar la reversión magnética de las muestras es la suma del campo externo más el campo magnético generado por la muestra  $F_h$ , por lo que los valores de la coercitividad de la muestra  $F_s$  suelen ser mayores que para las muestras  $F_s$  aisladas. El control de la reversión de la capa  $F_s$  es fundamental para crear válvulas de espín, es decir, dispositivos que permitan el paso de corriente o no, según el valor del campo magnético.

La capa  $F_h$  es la que polariza el espín de la corriente de electrones y la capa  $F_s$  es la que permite el paso de estos, si es que está polarizada paralela o antiparalelamente a la capa  $F_h$ . Si bien es interesante este comportamiento electromagnético, en este trabajo se investigó la influencia de poros en la magnetización de multicapas de  $F_s \setminus N \setminus F_h$ . El estudio de transporte eléctrico se realiza actualmente y no es parte de esta tesis.

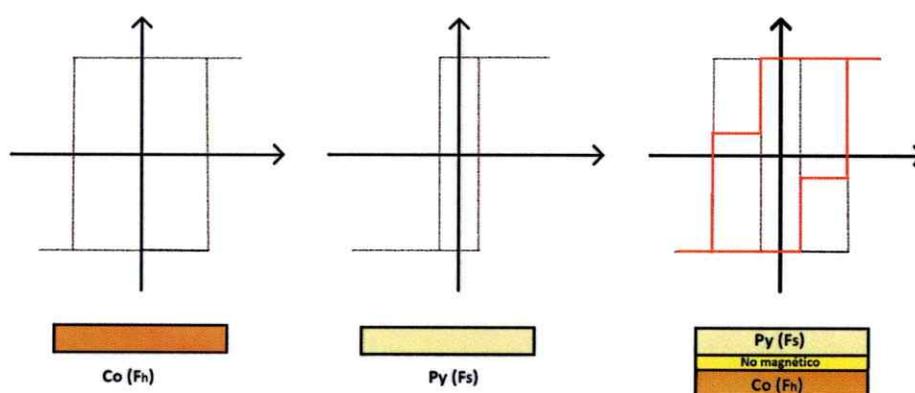


Fig. 25. Esquema de comportamiento de una válvula de espín con acople ferromagnético

Se creó un conjunto de multicapas de cobalto, cobre y permaloy sobre sustratos de PPAA de distintos diámetros de poro. Otro conjunto de muestras, Cu/Py/Cu, fue creado para comparar el comportamiento del Py con la presencia de Co y sin este, bajo los mismos parámetros geométricos y ambientales. Se observa un crecimiento de la coercitividad y de la magnetización de saturación en función del incremento del tamaño de poro para las láminas de Py, como se esperaba. Las multicapas presentan el efecto esperado en la curva de histéresis y un cambio de coercitividad a medida que el diámetro de poro cambia, pero no es posible en este estudio explicar por

separado los efectos de la porosidad de la lámina y la interacción Py\Cu sobre las magnetización de la muestra.

## 6.1. Fabricación de multicapas de cobalto, cobre y permalloy

### 6.1.1. Preparación de PPAA como sustrato

Se fabricaron bajo las condiciones expuestas en la Tabla 4.1, cuatro PPAA. Luego se sometieron al proceso de eliminación del aluminio expuesto en la sección 2.3.2 y se aplicó a las 4 láminas el proceso de ensanchamiento de poros, descrito en la sección 2.3.1. Cada una de las alúminas se cortó a la mitad para formar dos conjuntos de 4 muestras.

### 6.1.2. Deposición de cobalto, cobre y permalloy

Mediante pulverización catódica se depositó en un primer conjunto de cuatro muestras alúminas, cobre, Permalloy y cobre (en ese orden), bajo las condiciones dadas en la tabla 6.1. Con esto se logra obtener una película magnética de Permalloy aislada del sustrato y recubierta para evitar la oxidación, pero replicando la porosidad de la alúmina. Este conjunto de muestras se llamó Cu\Py\Cu

Material	Presión base Torr	Presión de argón Torr	Potencia W	Espesor nm
Cobre	$5,1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	15
Permalloy	$5,1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	20
Cobre	$5,1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	8.5

Tabla 6.1: Parámetros para la deposición de las muestras Cu\Py\Cu

El segundo conjunto de cuatro muestras de alúminas se recubre con cobalto,cobre,

permalloy y cobre (en ese orden) bajo las condiciones mencionadas en la Tabla 6.2).

Este conjunto de muestras se llamó ASV

Material	Presión base Torr	Presión de argón Torr	Potencia W	Espesor nm
Cobalto	$5,7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	10
Cobre	$5,7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	5
Permalloy	$5,7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	20
Cobre	$5,7 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-3}$	50	8.5

Tabla 6.2: Parámetros para la deposición de materiales de las muestras ASV

En el esquema mostrado en la Fig. 26 se muestran las configuraciones de los sistemas y los espesores nominales de cada una de las capas.

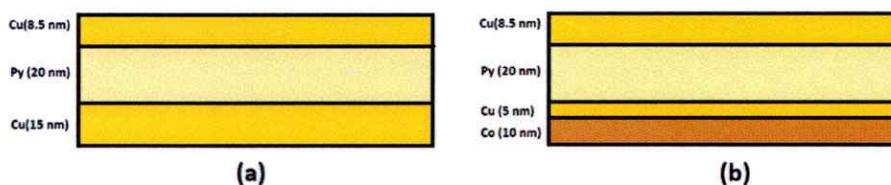


Fig. 26. Esquema transversal de la distribución de los sistemas : (a) Cu\Py\Cu y (b) ASV

## 6.2. Caracterización Topográfica

Mediante SEM se realizaron las micrografías mostradas en la Fig. 27, que corresponden al conjunto ASV. Debido a que las muestras fueron fabricadas todas bajo los mismos parámetros de anodización, el orden en las estructuras y la distancia entre los centros de los poros es la misma para todas.

Debido a las condiciones de deposición de material y creación de los substratos, las imágenes del conjunto Cu\Py\Cu son iguales en topografía a las de la Fig. 27,

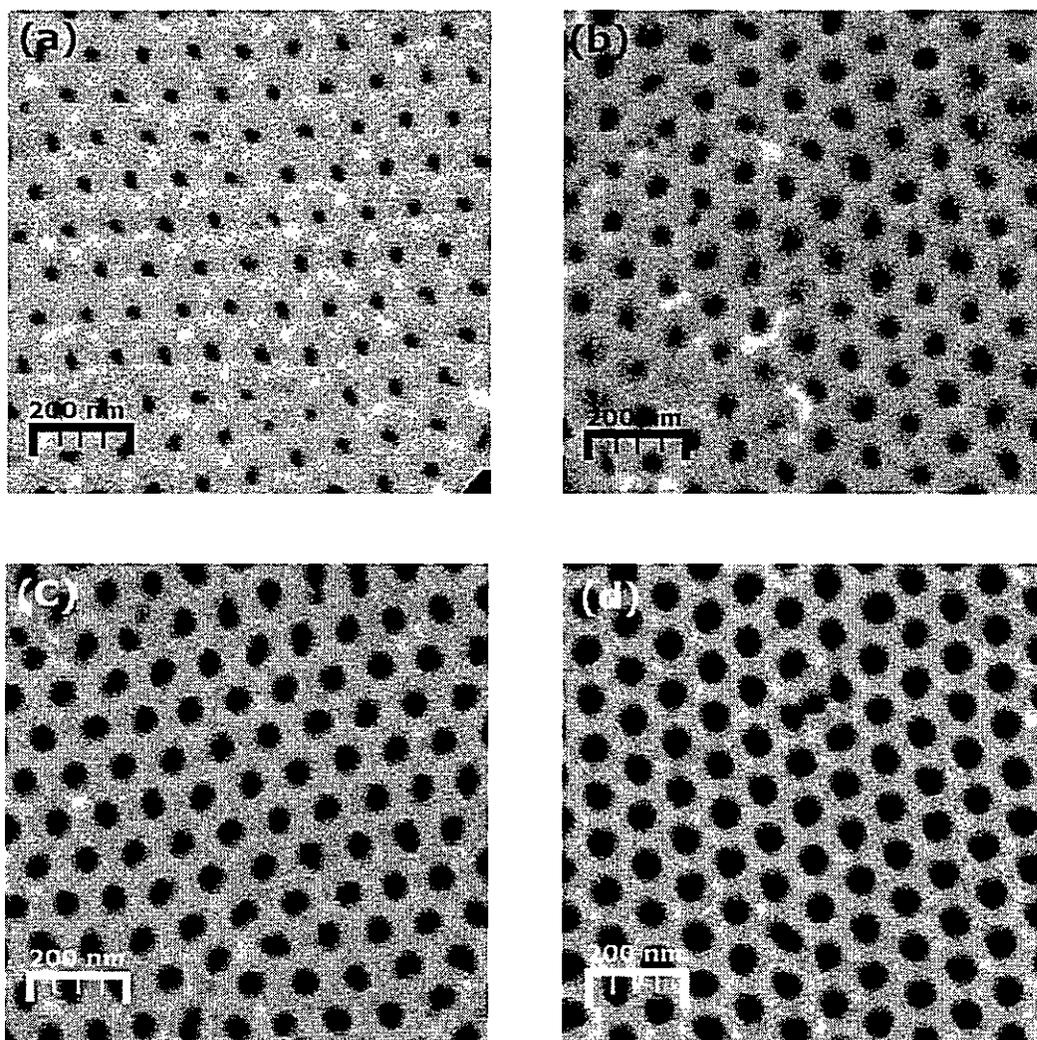


Fig. 27. Las imagenes corresponden a las muestras del conjunto ASV:  
(a) ASV A, (b) ASV B, (c) ASV C, (d) ASV D.

por lo que no se muestran en este documento.

El ensanchamiento de poros resultó en los diámetros especificados en la Tabla 6.3, para ambos conjuntos de muestras (ASV y Cu\Py\Cu)

Muestra	Diámetro de poro $d$ nm
ASV A - Cu\Py\Cu A	$33 \pm 1$
ASV B - Cu\Py\Cu B	$51 \pm 3$
ASV C - Cu\Py\Cu C	$56 \pm 2$
ASV D - Cu\Py\Cu D	$65 \pm 2$

Tabla 6.3: Diámetros de poros de las muestras fabricadas. La distancia entre póros es de 100nm (nominal)

### 6.3. Caracterización Magnética

Se realizó la caracterización magnética de ambos conjuntos de muestras mediante un magnetómetro de campo alternado, a temperatura ambiente y realizando ocho mediciones por muestra y con el campo magnético paralelo al plano de la muestra, ya que el estudio sólo se refiere a la magnetización de la muestra en el plano. En la Fig. 28 se muestran las curvas de histéresis obtenidas para las muestras y en las Tablas 6.4 y 6.5 los valores obtenidos para la coercitividad y la magnetización de saturación de cada muestra. La comparación de las curvas se realiza tomando las muestras del conjunto Cu\Py\Cu y ASV que tienen poros del mismo tamaño.

Muestra	Campo coercitivo Oe	$M_r / M_s$
Cu\Py\Cu A	$4,71 \pm 0,21$	$0,21 \pm 0,09$
Cu\Py\Cu B	$7,28 \pm 0,24$	$0,31 \pm 0,05$
Cu\Py\Cu C	$19,47 \pm 0,84$	$0,45 \pm 0,02$
Cu\Py\Cu D	$68,08 \pm 1,81$	$0,50 \pm 0,02$

Tabla 6.4: Campo coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es paralelo a la muestra.

Muestra	Campo coercitivo Oe	$M_r / M_s$
ASV A	$38,05 \pm 1,69$	$0,37 \pm 0,01$
ASV B	$65,06 \pm 1,26$	$0,46 \pm 0,01$
ASV C	$82,77 \pm 2,47$	$0,41 \pm 0,01$
ASV D	$44,38 \pm 2,09$	$0,38 \pm 0,01$

Tabla 6.5: Campo coercitivo y  $M_r / M_s$  medidos cuando el campo magnético externo es paralelo a la muestra.

## 6.4. Resultados y Análisis

La Fig. 28 muestra la curvas de magnetización para la lámina que tiene Py aislado. Se observa un aumento de coercitividad y la magnetización de saturación en función del tamaño de poro, estudiado ya en otro trabajo [45]. También se observa en la Fig.28 que la curva de magnetización de las muestras ASV presentan un comportamiento distinto a las curvas de magnetización anteriormente obtenidas en materiales sin multicapas, donde se logra ver el efecto de interacción entre las capas de Py y Co. De todas formas, el efecto es débil y se nota con mayor realce en la figura 28(c), la que idealmente debería comportarse como en la Fig. 29. Aquí podemos observar el efecto de "cintura" típico en las curvas de magnetización experimentales de este tipo de sistemas. Estas presentan concavidades debido a impurezas y deformaciones de la red cristalográfica, al contrario de las ideales que son rectas, pero en estos sistemas se ven aún más cóncavas debido a la presencia de los poros. Se observa que la presencia de los poros cambia la curva de magnetización en función del campo y, como se puede comparar mediante la tabla 6.5, incrementa el valor de la coercitividad en las muestras en función del poro, hasta un valor de poro del  $(56 \pm 2)$  nm. Para el siguiente valor del poro,  $(65 \pm 2)$  nm, el valor de la coercitividad baja aproximadamente a la mitad del valor anterior, teniendo un valor del campo coercitivo aún menor al

que muestra el Py por si solo, como se ve en la figura 28(d). Si bien no se tiene actualmente una explicación, la influencia de los poros en la creación de los campos desmagnetizantes junto a la interacción de las capas Co y Py debe tener un punto crítico en la dinámica de la magnetización entre las muestras de 56 nm y las de 65 nm.

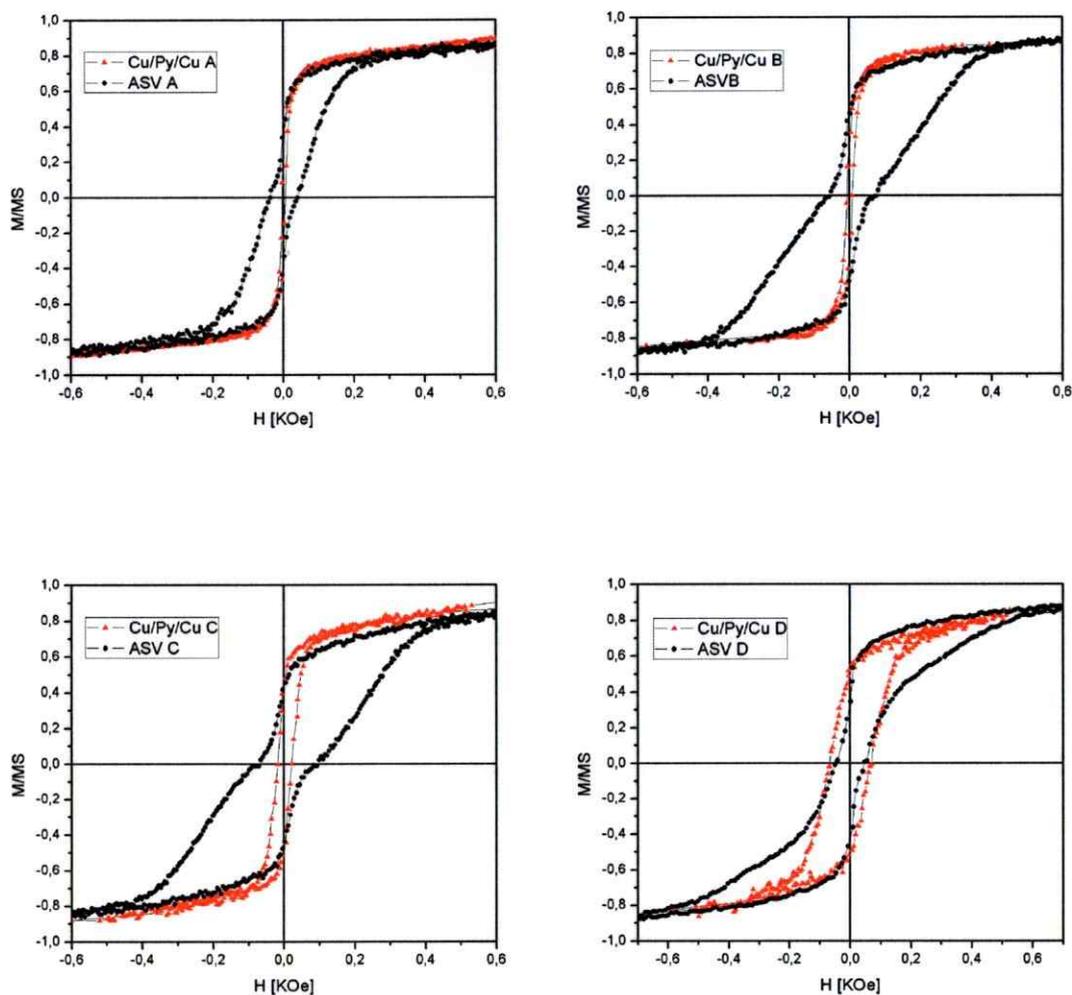


Fig. 28. Curvas de histéresis obtenida con el campo magnético aplicado paralelo al plano de la muestras. Se presentan en rojo las curvas del conjunto Cu\Py\Cu y en negro las del conjunto ASV. (a)  $(33 \pm 1)$  nm, (b)  $(51 \pm 3)$  nm, (c)  $(56 \pm 2)$  nm, (d)  $(65 \pm 2)$  nm.

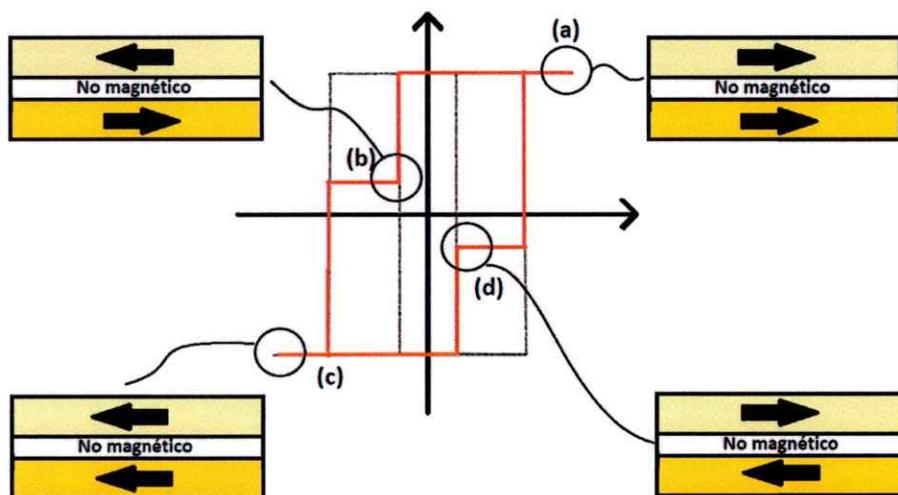


Fig. 29. Magnetización de las capas ferromagnéticas en función del campo externo.

## Referencias

- [1] E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27** (1947).
- [2] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [3] O. Ozatay, P. G. Mather, J. U. Thiele, T. Hauet y P. M. Braganca, *Comprehensive Nanoscience and Technology* **4**, 561 (2010).
- [4] B. D. Terris, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 512 (2009).
- [5] T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji y T. Yokoshima, *Electrochimica Acta* **50** (2005).
- [6] A. Kikitsu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **312**, 526 (2009).
- [7] R. P. Cowburn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242-245**, 505 (Part 1 2001).
- [8] S. F. Medeiros, A. M. Santos, H. Fessi y A. Elaissari, *International Journal of Pharmaceutics* **403**, 139 (2011).
- [9] N. G. Deshpander, M. S. Seo, X. R. Jin, S. J. Lee, J. Y. Rhee y K. W. Kim, *Applied Physics Letters* **96** (2012).
- [10] J. Bao, Z. Xu, J. Hong, X. Ma y Z. Lu, *Scripta Materialia* **50**, 19 (2004).

- [11] M. Vazquez, M. H. Vélez, K. Pirola, A. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas y C. Ramos, *Eur. Phys. J. B* **40**, 487 (2004).
- [12] G. Meng, A. Cao, J.-Y. Cheng, A. Vijayaraghavan, Y. J. Jung, M. Shima y P. M. Ajayan, *J. Appl. Phys.* **97** (2005).
- [13] J. Yuan, W. Pei, T. Hasagawa, T. Washiya, H. Saito, S. Ishio, H. Oshima y K. Ichi Itoh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 736 (2008).
- [14] W. O. Rosa, M. Jaafar, A. Asenjo y M. Vázquez, *Nanotechnology* **20** (2009).
- [15] D. Navas, F. Ilievski y C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* **105** (2009).
- [16] Y. Otani, S. G. Kim, T. Kohda y K. Fukamichi, *IEEE Trans. Magn.* **34** (1998).
- [17] M. Jaafar, D. Navas, A. Asenjo, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez y J. García-Martín, *J. Appl. Phys.* **101** (2007).
- [18] M. Vázquez, K. R. Pirola, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez y J. M. . S. P. Prieto, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 1978 (2008).
- [19] C. Kittel y J. K. Galt, *Solid State Physics* **3**, 437 (1956).
- [20] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics* (Taylor & Francis, 1997), segunda edición.
- [21] R. Lizarbe, *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión* (CSIC, Madrid).
- [22] V. L. Serrano, *Análisis de los procesos de sellado y autosellado en distintos medios naturales de las capas anódicas del aluminio* (Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, España, 1996).

- [23] G. Hass, J. Opt. Soc. Amer **39** (1949).
- [24] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro y H. Asoh, J. Electrochem. Soc. **151**, B473.
- [25] F. Keller, M. S. Hunter y D. Robinson, J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953).
- [26] H. Masuda y K. Fukada, Science **268** (1995).
- [27] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch y U. Gösele, J. Appl. Phys. **84** (1998).
- [28] D. N. Otero, *Fabricación y Caracterización de Arreglos de Nanohilos Magnéticos en Películas Nanoporosas de Alúmina Anódica* (Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, España).
- [29] J. L. Palma, *Influencia de la geometría sobre las propiedades magnéticas en nanoestructuras con orden hexagonal: antidots y nanodoms*. (Tesis Doctoral Universidad de Santiago de Chile, Chile, 2012).
- [30] Disponible en <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>.
- [31] H. Zijlstra, Rev. Sci. Instrum. **41** (1956).
- [32] P. J. Flanders, J. Appl. Phys. **63** (1988).
- [33] H. Hideo Todokoro, M. Makoto Ezumi, M. Yoichi Ose y H. Naomasa Suzuki, Scanning electron microscope (02 2005).
- [34] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, 2007).
- [35] H.-J. Butt, B. Capella y M. Kappl, Surface Science Reports **59**, 1 (2005).

- [36] F. J. Giessibl, *Reviews of Modern Physics* **75**.
- [37] A. C. Midoir, H. Magnan, F. Scheurer, H. Bulou, L. Barbier, P. L. fèvre y D. Chandesris, *Surf. Sci.* págs. 515–518 (1999).
- [38] J. L. Weston, A. Butera, D. Otte y John A. Barnard, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **193**, 515 (1999).
- [39] S. Michea, J. Briones, R. L. adn Cecilia Gallardo, J. Escrig, J. L. Palma y J. C. Denardin, en referato .
- [40] F. J. Castaño, K. Nielsch, C. A. Ross, J. W. A. Robinson y R. Krishnan, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004).
- [41] S. I. Iwasaki y Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.* **13** (1977).
- [42] S. I. Iwasaki, *IEEE Trans. Magn.* **Mag-16** (1980).
- [43] A. Kharmouche, S. M. Chérif, G. Schemerber y A. Bourzami, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 152 (1980).
- [44] R. Salikhov, R. Abrudan, F. Brüßing, S. Buschhorn, M. Ewerlin, D. Mishra, F. Radu, I. A. Garifullin y H. Zabel, *Appl. Phys. Lett.* **99** (2011).
- [45] J. L. Palma, C. Gallardo, L. Spinu, J. M. Vargas y L. S. Dorneles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **344**, 8 (2013).