

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS  
Departamento de Física de Materiales**



**MICROESTRUCTURAS MAGNÉTICAS OBTENIDAS  
MEDIANTE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR  
Oscar de Abril Torralba**

Bajo la dirección de los doctores:  
María del Carmen Sánchez Trujillo y Claudio Aroca Hernández-Ros

**Madrid, 2007**

**ISBN: 978-84-669-2919-6**

**© Oscar de Abril Torralba, 2006**

**Universidad Complutense de Madrid**

**Departamento de Física de Materiales**

**Tesis Doctoral**



**Microestructuras magnéticas obtenidas mediante  
procesos electroquímicos**

Óscar de Abril Torralba

Dirigida por  
Dra. María del Carmen Sánchez Trujillo  
Dr. Claudio Aroca Hernández-Ros

Marzo 2006



*A Fátima*  
*A papá y mamá*  
*A Francisco y Sergio*



# Índice

<b>Agradecimientos / Acknowledgements</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>5</b>
1.1 Deposición y disolución electroquímica . . . . .	7
1.1.1 Reacciones controladas por el transporte de masa . . . . .	9
1.2 Deposición electroquímica localizada . . . . .	14
1.2.1 Fundamentos del SECM . . . . .	15
1.2.2 Deposición electroquímica localizada mediante SECM . . . . .	17
1.3 Disolución electroquímica localizada mediante pulsos ultracortos de potencial . . . . .	18
1.4 Películas con anisotropía magnética perpendicular débil . . . . .	20
1.5 Objetivos de la tesis doctoral . . . . .	27
<b>2 Técnicas de fabricación de microestructuras y de caracterización</b>	<b>29</b>
2.1 Electrodeposición selectiva mediante máscaras litografiadas . . . . .	30
2.2 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de Rayos X (EDX) . . . . .	31
2.3 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) . . . . .	33

2.3.1	Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM) . . . . .	34
2.4	Medida del ciclo de histéresis magnético . . . . .	36
2.4.1	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) . . . . .	36
2.4.2	Efecto Kerr magneto-óptico longitudinal (L-MOKE) . . . . .	37
2.5	Técnica de Bitter . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Electrodeposición local de cobalto mediante SECM</b>	<b>41</b>
3.1	Montaje experimental . . . . .	42
3.1.1	Fabricación de los microelectrodos . . . . .	45
3.1.2	Control de la distancia ME–substrato . . . . .	45
3.2	Electrodeposición de cobalto sobre oro . . . . .	47
3.3	Disolución del microelectrodo de cobalto . . . . .	49
3.4	Curvas transitorias de generación/colección de iones $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	51
3.5	Electrodeposición local de cobalto . . . . .	53
3.6	Conclusiones . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Litografía electroquímica de películas magnéticas delgadas</b>	<b>59</b>
4.1	Litografía electroquímica mediante AFM . . . . .	61
4.1.1	Montaje experimental . . . . .	63
4.2	Preparación de las muestras . . . . .	66
4.3	Litografiado de películas delgadas de Cu . . . . .	69
4.4	Modelo teórico . . . . .	75
4.4.1	Cálculo de la velocidad de disolución . . . . .	81
4.5	Películas magnéticas ultradelgadas crecidas por electrodeposición	89
4.5.1	Montaje experimental . . . . .	90
4.5.2	Ajuste fino de la técnica . . . . .	92
4.5.3	Algunas medidas magnéticas . . . . .	96
4.6	Conclusiones . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Microcintas con anisotropía magnética perpendicular débil</b>	<b>101</b>
5.1	Fabricación de microcintas de $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$ . . . . .	102
5.1.1	Velocidad de crecimiento y composición . . . . .	103

---

5.1.2	Efecto de borde en el espesor y la composición . . . . .	106
5.2	Propiedades magnéticas . . . . .	108
5.2.1	Ciclos de histéresis . . . . .	109
5.2.2	Estructura de dominios magnéticos . . . . .	119
5.3	Conclusiones . . . . .	127
<b>6</b>	<b>Modelo de dominios para películas con anisotropía perpendicular débil</b>	<b>129</b>
6.1	Modelos de dominios . . . . .	130
6.2	Energía magnética total . . . . .	131
6.3	Estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular débil . . . . .	135
6.4	Modelo de dominios propuesto . . . . .	137
6.5	Cálculo de la densidad de energía total . . . . .	140
6.5.1	Contribuciones locales a la energía total . . . . .	140
6.5.2	Cálculo de la energía magnetostática . . . . .	150
6.5.3	Solución numérica de la energía magnetostática . . . . .	157
6.6	Efecto de la forma en la energía . . . . .	158
6.7	Proceso de inversión irreversible de la imanación . . . . .	159
6.8	Estructura de mínima energía y simulación del ciclo de histéresis	161
6.8.1	Constantes de la aleación $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$ . . . . .	163
6.9	Análisis de los resultados del modelo propuesto . . . . .	164
6.10	Ondulación de los dominios en la superficie . . . . .	172
6.10.1	Energía magnetostática de <i>stripes</i> ondulados . . . . .	173
6.10.2	Variación de la energía debida a la ondulación de la estructura . . . . .	177
6.10.3	Otras contribuciones a la energía <i>stripes</i> ondulados . . . . .	179
6.10.4	Análisis de los resultados del modelo de <i>stripes</i> ondulados	180
6.11	Señal MFM . . . . .	181
6.12	Conclusiones . . . . .	183

---

<b>7 Conclusiones</b>	<b>185</b>
7.1 Procesos electroquímicos localizados para fabricar microestructuras . . . . .	185
7.2 Microcintas con anisotropía magnética perpendicular débil . . .	188
<b>8 Conclusions</b>	<b>191</b>
8.1 Localized Electrochemical processes for fabricating microstructures . . . . .	191
8.2 Microstrips with weak perpendicular magnetic anisotropy . . .	193
<b>A Fundamentos de las reacciones de electrodo</b>	<b>197</b>
<b>B Código de la simulación de Litografiado electroquímico</b>	<b>203</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>211</b>
<b>Lista de acrónimos</b>	<b>217</b>
<b>Symbol list</b>	<b>219</b>
<b>Referencias</b>	<b>223</b>

# Agradecimientos / Acknowledgements

Cualquier tesis doctoral es el resultado de muchos esfuerzos, en los que normalmente contribuyen de manera directa o indirecta muchas personas. En mi caso, he contado con personas muy especiales para mí, que de alguna manera me han ayudado a llevar a cabo todo este trabajo.

En primer lugar quiero agradecerles a M<sup>a</sup> Carmen y Claudio todo el apoyo que me han dado y todo lo que he podido aprender de ellos, sobre todo al principio, cuando todo es tan nuevo y difícil de entender. Pero de manera especial les agradezco la manera en que me han tratado, al igual que Pedro y Eloísa, lo que ha hecho que me sintiera realmente a gusto. Gracias por todo lo que me habéis dado.

También he pasado muchos y buenos momentos con todos los que he compartido algún rato en el laboratorio. Gracias a Jose, Marco, Cristina y Fernando, de los que he aprendido mucho, y a Rocío, Miguel, David, Irene y Manuel, porque habéis hecho que el trabajo de todos estos años haya sido mucho más agradable.

En todo este tiempo que he pasado en el Departamento de Física de Materiales he disfrutado mucho con la compañía de muchas de las personas con las que me he encontrado ahí. En especial gracias a Emilio, Ana, Nacho, David, Javi, Carlos, Pedro, Oscar, Elena, Carlos y Esther, Nuria, Rocío... por todos esos ratos, y en general a todos los que en algún momento me habéis ayudado. También ha sido mucho el tiempo que he pasado trabajando en el ISOM

donde, gracias a mucha gente con la que me he encontrado ahí, he aprendido y disfrutado mucho. Gracias, de manera especial, a Susana y Fernando, por todos los buenos momentos que hemos pasado, y que espero que no se acaben.

An important part of this work has also been done in the University of Warwick and in the Ecole Polytechnique. I want to thank Patrick, Daniel, Philippe and Fouad for teaching me so many things and making me enjoy so much the time I spent with them. And thanks also to Julie, Patrick, Sue, Naff and Nick. . . and André, Grégory, Frédéric, Graciela. . . and to all the people that made me feel as at home. Thanks a lot for everything.

Otra contribución importante a todo este trabajo empezó durante la carrera, en la que muchas personas hicieron que esa etapa fuera muy feliz. Gracias a Paco, Mariano, Julio, JuanJo, Marta, Silvia, Laura, Chus. . . por todo lo que pasamos juntos, y muy especialmente a Lydia y Marina, creo que nunca os agradecí lo suficiente que estuvierais ahí.

Pero todo esto tampoco habría sido posible sin la ayuda de todos los que han contribuido a ser quien soy. En primer lugar, gracias a papá y mamá, os debo todo, gracias a Francisco, Sergio y Ade, habéis hecho por mí más de lo que pensáis, gracias a Goyo, M<sup>a</sup> Carmen y Luis Angel por todo el cariño que me habéis dado estos últimos años, y en general a toda la familia por preocuparos por mí. Y gracias también a Ainhoa y Jose Alberto, Alberto y Cristina, María, Lorena, Chus, Sergio y Alicia, Montse y Pedro, Marta, María, Eva y Raúl, Ana, Verónica, Samuel y Alfredo, coro *Agape*, Pep y MariaJe, Ismael e Isabel, Leticia. . . y a todos esos buenos, muy buenos, amigos que estáis ahí o habéis pasado alguna vez por mi vida. Pero de manera muy especial, me gustaría darte las gracias, Lucas, por todos esos momentos que hemos pasado y todo lo que hemos aprendido juntos, sin ti estos años no habrían sido iguales.

Y por último, me gustaría dar las gracias a la persona que más llena mi vida, Fátima, gracias por quererme como lo haces, sin ti todo esto no habría tenido sentido.

Gracias a todos de corazón.

# Resumen

El principal objetivo del trabajo de esta tesis doctoral ha sido la fabricación de microestructuras magnéticas mediante procesos electroquímicos, y el estudio de las propiedades magnéticas de este tipo de estructuras. Para lograr este objetivo se comenzó el trabajo desarrollando dos técnicas novedosas basadas en la localización de procesos electroquímicos, con el fin de fabricar las estructuras.

La primera de estas técnicas ha sido la deposición electroquímica localizada mediante la disolución anódica de un microelectrodo, utilizando el montaje de un microscopio electroquímico de barrido (*Scanning Electrochemical Microscope* – SECM). A pesar de haber logrado controlar el proceso de deposición, y de haber logrado depositar microestructuras de cobalto mediante esta técnica (capítulo 3) los resultados obtenidos no nos motivaron a seguir trabajando por este camino.

La segunda de las técnicas desarrolladas ha sido la disolución electroquímica localizada mediante la aplicación de pulsos ultracortos de potencial. Esta técnica permite realizar microestructuras con mucha mayor resolución y controlar sus propiedades mucho mejor que la anterior. Para llevar a cabo esta técnica se ha utilizado un microscopio de fuerzas atómicas en entorno electroquímico (*Electrochemical Atomic Force Microscope* – EC-AFM). Teniendo en cuenta que esta técnica no se había desarrollado anteriormente con este equipo, y que tampoco se había utilizado para estructurar (*pattern*) películas delgadas, se ha realizado un estudio detallado del funcionamiento de la técnica

en estas condiciones. Los resultados obtenidos en este estudio han sido muy satisfactorios (capítulo 4). De manera complementaria a esta técnica también se ha trabajado en el crecimiento de películas magnéticas ultradelgadas con el fin de obtener microestructuras a partir de su modificación. Pero, a pesar de ello, el tiempo del que se ha dispuesto para realizar esta parte del trabajo no ha permitido alcanzar el objetivo final de fabricar microestructuras magnéticas mediante esta técnica.

Finalmente, se han fabricado microcintas de la aleación magnética  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  mediante deposición electroquímica llevada a cabo de manera selectiva a través de máscaras litografiadas. Este procedimiento, utilizado en técnicas tan conocidas como LIGA [1, 2] (*Lithographie Galvanoformung Abformung*) permite obtener microestructuras con mismas las características estructurales y magnéticas que las películas crecidas por electrodeposición.

La segunda parte del objetivo de esta tesis ha sido el estudio de las propiedades magnéticas de microestructuras obtenidas mediante técnicas electroquímicas. Este objetivo nos ha llevado a estudiar exhaustivamente el comportamiento magnético de las microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  obtenidas. Desde los años 70 se sabe que esta aleación crecida por electrodeposición muestra un eje fácil de anisotropía en la dirección normal del plano de la muestra (*anisotropía magnética perpendicular* – PMA) [3, 4]. En este trabajo se ha analizado el efecto que la forma de las microcintas ha ejercido sobre las propiedades de películas de esta aleación (capítulo 5). Uno de los resultados más sorprendentes observados es el aumento significativo que sufre el campo coercitivo de la superficie de las cintas en la dirección transversal a éstas. Para analizar este efecto y poderlo correlacionar con la estructura magnética de las cintas se ha desarrollado un modelo para la estructura magnética de dominios *stripe* y flujo cerrado, que ha permitido ajustar razonablemente bien los ciclos de histéresis tomados en las diferentes muestras y analizar las causas de éste comportamiento (capítulo 6). Mediante este modelo también se ha logrado simular la imagen magnética de estas películas obtenida mediante microscopía de fuerzas magnéticas (*Magnetic Force Microscopy* – MFM).

# Abstract

The main goal of this Ph.D. thesis work has been the fabrication of magnetic microstructures by electrochemical processes, and the study of the magnetic properties of this kind of structures. For achieving this aim two novel techniques based on the electrochemical process localization have been developed in order to fabricate the structures.

The first one of them has been the localized electrochemical deposition by the anodic dissolution of a microelectrode, using the usual setup of a *Scanning Electrochemical Microscope* (SECM). Despite having accomplished controlling the deposition process, and having accomplished depositing cobalt microstructures by this technique (chapter 3) the obtained results did not motivated us to continue working in this way.

The second developed technique has been the localized electrochemical dissolution by applying ultra-short potential pulses. This technique allows to obtain microstructures with much higher resolution and control their properties much better than the one before. For carrying out this technique an *Atomic Force Microscope* in electrochemical environment (EC-AFM) has been used. Taking into account that this technique had not been developed before using this setup, and neither had been used for patterning thin film, the obtained results in this study have been very satisfying (chapter 4). In a complementary way to this technique, work has also been done for growing ultra-thin magnetic films, in order to obtain microstructures from their modification. But, despite of this, the available time for carrying out this part of the work did not let

achieve the aim of fabricating magnetic microstructures by this technique.

Finally,  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  magnetic alloy microstrips have been fabricated by electrochemical deposition carried out selectively using lithographed masks. This procedure, used by well known techniques as LIGA [1, 2] (acronym of the german nomenclature *Lithographie* (Lithography), *Galvanofornung* (Electroforming), y *Abformung* (Molding)) allows to obtain microstructures with the same structural and magnetic characteristics of films grown by electrodeposition.

The second part of the thesis goal have been studying the magnetic properties of microstructures obtained by electrochemical techniques. This aim has led us to study exhaustively the magnetic behavior of the obtained  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  microstrips. From the 70's it is known that this alloy grown by electrodeposition exhibits an easy anisotropy axis normal to the sample plane (*perpendicular magnetic anisotropy* – PMA) [3, 4]. In this part of the work the effect of the microstrip shape on the properties of films made of this alloy has been analyzed (chapter 5). One of the most surprising observed results is the significant enlargement suffered by the surface coercivity of the strips in its transversal direction. To analyze this effect and correlate it with the strip magnetic structure a model for the closure-flux stripe domain magnetic structure has been developed, which has let fit reasonably well the hysteresis loops recorded in the different samples and analyze the causes of this behavior (chapter 6). Simulating the magnetic image obtained by *Magnetic Force Microcopy* (MFM) for this films have been accomplished by this model.

# Capítulo 1

## Introducción

En estos últimos años ha existido un creciente interés en la fabricación y el estudio de estructuras magnéticas de tamaño micro y submicrométrico. El interés por estas estructuras no ha sido únicamente de tipo científico promovido por las novedosas propiedades magnéticas que muestran este tipo de estructuras, sino que también se ha debido a su gran potencial en aplicaciones prácticas. Algunas de las aplicaciones planteadas en estos años para estas estructuras han sido en el desarrollo de memorias RAM magnéticas (*Magnetic Random Access Memory* – MRAM) [5], sensores de campo magnético [6], y circuitos lógicos [7] en el campo de los dispositivos magnetoelectrónicos, o como soporte estructurado (*patterned*) de grabación magnética [8] en el campo del almacenamiento de información de alta densidad, entre otras.

Hay que tener en cuenta que todos los avances que se han logrado en este tipo de estructuras magnéticas han sido posibles gracias a las técnicas que permiten estructurar y dar forma a un material a escala micro y submicrométrica. Para la fabricación de estructuras a estas escalas los métodos utilizados habitualmente están basados en la combinación de las diferentes técnicas litográficas, como p. ej., la litografía óptica UV o por rayos X, la litografía por haz de electrones o la litografía interferométrica, con diferentes técnicas de crecimiento de películas como el CVD (*Chemical Vapor Deposi-*

*tion*), el crecimiento por pulverización catódica (*sputtering*) o la deposición electroquímica, o técnicas de ataque como el RIE (*Reactive Ion Etching*), el atacado químico o la disolución anódica, entre otras [6, 9].

Sin embargo, recientemente están surgiendo por otro lado nuevas técnicas que no están basadas en procesos litográficos, y que también permiten fabricar y modificar materiales a escala micrométrica [10]. Parte importante de estas técnicas están basadas en la localización de los procesos de deposición o disolución electroquímica de materiales conductores. Para ello se han desarrollado diferentes métodos, como p. ej., la localización del campo eléctrico que dirige el proceso electroquímico situando un microelectrodo próximo a la superficie a modificar [11, 12], la deposición de *clusters* de átomos mediante el contacto con la punta de un microscopio túnel de barrido en entorno electroquímico (EC-STM) [13, 14], disolviendo el metal previamente depositado sobre la punta de un STM en la proximidad de la superficie mantenida a un potencial adecuado [15, 16], o la variación local del pH sobre la superficie de la muestra mediante un microelectrodo [17], entre otras. Cada una de estas técnicas ha desarrollado un método diferente para localizar el proceso electroquímico, y requeriría de su propio análisis.

A continuación se presenta en primer lugar una revisión de los fundamentos de los procesos de deposición y disolución electroquímicos (sec. 1.1) necesarios para entender el mecanismo de los métodos que se han utilizado en el presente trabajo para fabricar las microestructuras. Gran parte de estos conceptos se utilizan para desarrollar el modelo teórico que ha permitido simular el proceso de disolución electroquímica localizada (cap. 4).

En segundo lugar se exponen brevemente los conceptos en los que se basan las dos técnicas de deposición y disolución electroquímica localizada empleadas en este trabajo (secs. 1.2 y 1.3).

Por último, se revisan algunos conceptos importantes sobre la estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular débil (sec. 1.4).

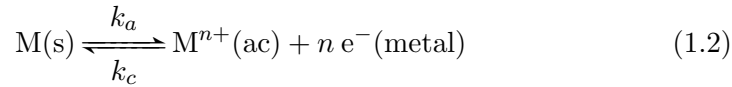
## 1.1 Deposición y disolución electroquímica

La disolución y la deposición electroquímica de metales son procesos químicos heterogéneos en los que los iones de metal situados en la red metálica cruzan la frontera de la fase metal-disolución y pasan a ser iones solvatados<sup>1</sup> (en una disolución acuosa quedan hidratados), y viceversa. Estos procesos requieren el intercambio de electrones entre los iones del metal en la disolución y el electrodo. Este proceso se puede describir esquemáticamente mediante la expresión:



Este tipo de reacciones son un caso particular de las reacciones electroquímicas, cuyos mecanismos han sido estudiados ampliamente, y cuyos fundamentos se han revisado en el apéndice A.

Si la reacción de electrodo es la disolución anódica o la deposición catódica de un metal (M), la reacción se puede describir mediante:



Si se tiene en cuenta que la actividad de un metal puro es esencialmente igual a uno ( $a_{\text{M}} = 1$ ) la ecuación de Nernst (ec. A.5) se reduce a:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{M}^{n+}}^s \quad (1.3)$$

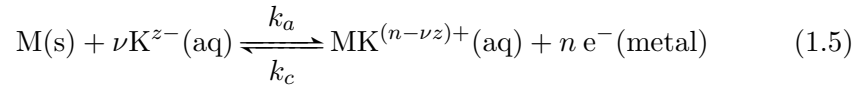
En este tipo de reacciones la densidad de corriente anódica no depende en principio de la concentración de ninguna especie ( $j_a = nFk_a$ ), y por lo tanto la densidad de corriente total (en el caso general ec. A.15) viene dada por:

$$j_f = j_0 \left\{ e^{\alpha n f \eta} - \frac{C_{\text{M}^{n+}}^s}{C_{\text{M}^{n+}}^{*s}} e^{(\alpha-1)n f \eta} \right\} \quad (1.4)$$

donde la densidad de corriente de intercambio es  $j_0 = nFk^0 C_{\text{M}^{n+}}^{*\alpha}$ .

<sup>1</sup>La solvatación es la atracción y asociación de las moléculas de un disolvente con los iones de un soluto (especies disueltas). Al disolverse el soluto en un disolvente polar los iones del primero se dispersan y quedan envueltos por las moléculas del disolvente.

En las disoluciones electrolíticas la interacción entre los iones de metal y el resto de iones o moléculas puede producir la formación de iones complejos cuyas propiedades en general difieren de las de las especies sin ligarse. Los iones o moléculas acopladas a los iones metálicos, normalmente otros iones o moléculas polares neutras (como H<sub>2</sub>O), se conocen como *ligantes*. En una disolución en la que los iones metálicos forman complejos (MK<sup>(n-νz)+</sup>) con algún ligante (K<sup>z-</sup>), la reacción de disolución o de deposición del metal se puede describir mediante la reacción:



En estas condiciones la densidad de corriente total viene dada por la expresión:

$$j_f = nFk^0 \left\{ C_{\text{K}^{z-}}^{s\nu} e^{\alpha n f (E - E^{0'})} - C_{\text{MK}^{(n-\nu z)+}}^s e^{(\alpha-1)n f (E - E^{0'})} \right\} \quad (1.6)$$

y el potencial de equilibrio ( $j = 0$ ) en este caso es:

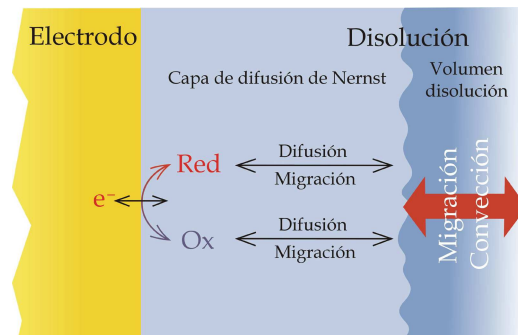
$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{MK}^{(n-\nu z)+}}^*}{C_{\text{K}^{z-}}^{*\nu}} \quad (1.7)$$

Esto quiere decir que la densidades de corriente de disolución anódica o de deposición catódica de un metal cuyos iones forman complejos con algún ligante en la disolución estarán controladas por la concentración de éste (ligante) en la superficie del electrodo:

$$j_f = j_0 \left\{ \left( \frac{C_{\text{K}^{z-}}^s}{C_{\text{K}^{z-}}^*} \right)^\nu e^{\alpha n f \eta} - \frac{C_{\text{MK}^{(n-\nu z)+}}^s}{C_{\text{MK}^{(n-\nu z)+}}^*} e^{(\alpha-1)n f \eta} \right\} \quad (1.8)$$

En el caso de que la disolución esté bien agitada o las corrientes sean suficientemente bajas, las concentraciones de las especies en el volumen y en la superficie son prácticamente iguales, y la ec. 1.8 se convierte en la ecuación de Butler-Volmer (ec. A.16).

$$j_f = j_0 (e^{\alpha n f \eta} - e^{(\alpha-1)n f \eta})$$



**Figura 1.1.** La reacción de electrodo se lleva a cabo en al menos tres etapas. El transporte de masa en la capa de disolución adyacente a la superficie del electrodo (*capa de difusión de Nernst*) se lleva a cabo principalmente por difusión y migración.

### 1.1.1 Reacciones controladas por el transporte de masa

En general, la velocidad de una reacción de electrodo está controlada por la velocidad de procesos como:

- Transferencia de electrones en la superficie del electrodo.
- Transporte de masa desde el volumen de la disolución a la superficie del electrodo y viceversa.
- Reacciones químicas antes y después de la transferencia de electrones.

La reacción más simple únicamente conlleva el transporte del reactivo al electrodo, la transferencia de electrones en la interfase y el transporte del producto al volumen de la disolución (fig. 1.1). La velocidad de la reacción está determinada por el proceso más lento (*etapa limitante*).

Cuando la cinética de la transferencia de electrones, y las reacciones asociadas, son muy rápidas en comparación con la velocidad del proceso de transporte de masa, la reacción está controlada por este último. En este caso las concentraciones en la superficie del electrodo de las especies involucradas en los procesos farádicos determinan el potencial de electrodo mediante la ec. de

Nernst, y la velocidad neta de la reacción de electrodo viene dada por el ritmo al que las especies electroactivas llegan a su superficie. El proceso de transporte de masa se puede describir mediante la *ecuación de Nernst-Planck*, la cual en una dimensión es:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{n_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (1.9)$$

donde  $J_i(x)$  es el flujo de la especie  $i$  a la distancia  $x$  de la superficie,  $n_i$  es su carga en unidades de carga electrónica con signo,  $D_i$  es el coeficiente de difusión,  $\phi(x)$  es el potencial eléctrico y  $v(x)$  es la velocidad a la que se mueve un elemento de volumen de la disolución a lo largo del eje. Esta ecuación muestra los tres mecanismos posibles de transporte de masa en una disolución:

- Migración. Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (gradiente de potencial eléctrico).
- Difusión. Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (gradiente de concentración).
- Convección. Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente un líquido fluye debido a la convección natural (provocada por gradientes de densidad) y convección forzada.

Cerca de la superficie del electrodo, en general, las especies electroactivas son transportadas por difusión y migración. Esta capa adyacente a la superficie del electrodo, donde la convección es nula, se conoce como *capa de difusión de Nernst*. En disoluciones agitadas el transporte convectivo mantiene las concentraciones del volumen de la disolución uniformes ( $C_i^*$ ). Por otro lado, en las disoluciones sin agitar, en una escala de tiempo no muy grande (la convección natural surge de la diferencia de densidades normalmente después de  $> 10$  s) el transporte de masa en el volumen de la disolución se debe básicamente a migración. En estas condiciones, la densidad de corriente para un campo eléctrico lineal viene dado por:

$$j_{tot} \simeq j_m = \sum_i \frac{n_i}{|n_i|} j_{m,i} = -F \frac{\Delta E}{\Delta x} \sum_i n_i u_i C_i \quad (1.10)$$

donde  $j_{m,i}$  es la densidad de corriente de migración mediante la especie  $i$ , y  $u_i = |n_i|FD_i/RT$  es su movilidad, que está relacionada con la *conductividad iónica equivalente* mediante  $\lambda_i = Fu_i$ . Por tanto, la conductividad de la disolución ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) viene dada por:

$$\sigma_{sol} = \left| \frac{j_{tot}}{\Delta E} \right| \Delta x = \sum_i |n_i|C_i\lambda_i \quad (1.11)$$

La fracción de la corriente total que lleva cada una de las especies se conoce como *número de transferencia* o *número de transporte*, y se calcula a partir de:

$$t_i = \left| \frac{j_{m,i}}{j_{tot}} \right| = \frac{|n_i|C_i\lambda_i}{\sum_k |n_k|C_k\lambda_k} \Rightarrow j_{m,i} = \frac{n_i}{|n_i|}t_i j_{tot} \quad (1.12)$$

Si el sistema está en estado estacionario, lo que significa que la velocidad de la reacción es igual al transporte de masa en la superficie del electrodo ( $j_f = j_{tot}$ ), y si la especie  $i$  es la única que sufre electrólisis (considerando sólo media celda), la cantidad de moles que reaccionan por segundo y unidad de superficie del electrodo es  $|j_f|/nF$ . De estos, la cantidad de moles que alcanzan la superficie por migración es  $t_i|j_{tot}|/|n_i|F$ . Por tanto, el resto de los moles de la especie  $i$  son transportados al electrodo por difusión:

$$\frac{j_{d,i}}{|n_i|F} = \frac{j_f}{nF} - \frac{j_{m,i}}{|n_i|F} \Rightarrow j_{d,i} = \frac{|n_i|}{n}j_{tot} \left( 1 - \frac{nt_i}{n_i} \right) \quad (1.13)$$

En estados transitorios la densidad de corriente total en la superficie del electrodo viene dada por la suma de las densidades de la corriente farádica ( $j_f$ ) y la corriente de carga ( $j_{ch}$ , también conocida como corriente capacitiva):

$$j_{tot}(t) = j_f(t) + j_{ch}(t) \quad (1.14)$$

y el análisis es mucho más complejo.

### Transporte de masa por difusión

La contribución de la difusión al transporte de masa viene dado por la primera ley de Fick, que establece que el flujo de la especie  $i$  por difusión es proporcional

al gradiente de su concentración:

$$J_{d,i}(x, t) = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \quad (1.15)$$

Una buena aproximación es asumir que el gradiente de composición es uniforme dentro de la capa de difusión, de manera que la densidad de corriente de difusión se puede aproximar mediante:

$$j_{d,i}(t) = -|n_i|FD_i \frac{C_i^* - C_i^s}{\delta(t)} \quad (1.16)$$

En general, la mayor velocidad de transporte por difusión se alcanza cuando la concentración de la superficie es despreciable respecto de la del volumen ( $j_{lim} = -nFD C^*/\delta$ ). En este caso, se puede definir la constante de velocidad de difusión como  $k_{diff} = D/\delta$ .

Inmediatamente después de cambiar el potencial de un electrodo, la concentración de especies en su superficie se ajusta instantáneamente al valor dado por la ecuación de Nernst. A partir de este instante, si la velocidad de la transferencia de electrones es mayor que el transporte de masa en la superficie, el espesor de la capa de difusión  $\delta(t)$  crece con el tiempo hasta alcanzar un valor constante ( $\delta_0$ ) en el estado estacionario.

La evolución temporal de la capa de difusión de un electrodo plano viene dado por la ecuación:

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial^2 x} \quad (1.17)$$

Resolviendo esta ecuación se puede obtener la dependencia con el tiempo de la corriente limitada por difusión:

$$j_{lim}(t) = \frac{nFD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.18)$$

que es conocida como *ecuación de Cottrell*. Esta ecuación también proporciona el perfil de concentración de las especies electroactivas en la condición límite:

$$C_i(x, t) = C_i^* \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2(D_i t)^{1/2}} \right] \quad (1.19)$$

donde 'erf' es la función error. A pesar de que el perfil de concentración se aproxima asintóticamente a su valor en el volumen, lo que significa que el espesor de la capa de difusión ( $\delta$ ) no está bien definida, el valor de  $\delta(t)$  se aproxima normalmente como 1,  $2^{1/2}$ ,  $\pi^{1/2}$  o 2 veces  $(D_i t)^{1/2}$ .

### Disolución anódica de metales controlada por el transporte de masa

La corriente límite en el proceso de deposición electroquímica viene dado por la velocidad máxima a la que los iones de metal pueden alcanzar la superficie del electrodo, de la misma manera que en cualquier proceso catódico. Pero por el contrario, en el caso de la disolución anódica de metales la fuente de la especie reductora es el mismo electrodo, lo que elimina al suministro de reactivo como mecanismo que limite la velocidad de reacción. En este caso son dos los mecanismos los que fundamentalmente pueden dar lugar a la limitación de la corriente [18]: uno de ellos surge cuando la especie (normalmente aniones) que está inmediatamente involucrada en el proceso de disolución se agota en la superficie del electrodo; el otro mecanismo aparece cuando la concentración de metal disuelto en la capa adyacente a la superficie del electrodo aumenta hasta alcanzar el valor máximo,  $C_{sat}$ ) que viene determinado por la solubilidad del producto de la reacción anódica:

$$j_{a,lim} = nFD \frac{C_{sat}}{\delta(t)} \quad (1.20)$$

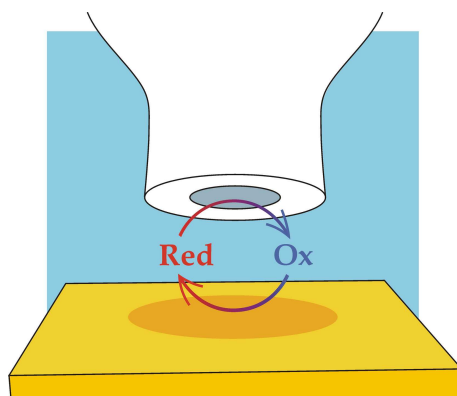
La solubilidad del producto de la reacción ( $\text{CuSO}_4$  en el caso de disolución de cobre en ácido sulfúrico) depende de la concentración de la disolución ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La concentración de los aniones del electrolito ( $\text{H}^+$ ) en la superficie del electrodo disminuye en relación con su valor en el volumen, debido a la condición de electroneutralidad, producida por la aparición de los cationes del metal disuelto ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Esto significa que la concentración de saturación del metal disuelto es el resultado del balance entre las concentraciones de los cationes del metal disuelto y la de los aniones y cationes de la disolución.

## 1.2 Deposición electroquímica localizada

Desde la aparición de la microscopía túnel de barrido ha surgido una familia de técnicas de microscopía conocidas como microscopías de campo próximo. Dentro de este grupo se encuentra la microscopía electroquímica de barrido (*Scanning Electrochemical Microscopy* – SECM) que conserva ciertas analogías con la microscopía túnel de barrido. Engstrom y colaboradores fueron los primeros en utilizar un microelectrodo (ME) para observar la reactividad de una superficie [19, 20]. Estudiaron la naturaleza de la capa de difusión en una interfase activa electrodo/disolución a lo largo de una dimensión (la dirección normal a la superficie) mediante la medida de la intensidad de corriente que pasaba por un pequeño electrodo que se situaba a distintas distancias de la superficie. El SECM como se conoce actualmente fue introducido en 1989 por Bard y sus colaboradores [21]. Desde entonces esta técnica ha permitido estudiar y entender la reactividad superficial local de una amplia variedad de interfases sólido/líquido desde biomateriales, polímeros y minerales hasta metales y semiconductores. Esta técnica también ha permitido recientemente el estudio de los procesos de transferencia de electrones e iones en interfases líquido/líquido.

El SECM también se ha utilizado desde sus comienzos como una micro o nanoherramienta con la que modificar la superficie del electrodo, produciendo localmente (resolución lateral) la corrosión de la superficie o la deposición de iones o moléculas contenidas en el electrolito [22]. Utilizando esta técnica de diferentes maneras se han producido micro y nanoestructuras metálicas y poliméricas sobre superficies metálicas y semiconductoras sin la necesidad de una técnica litográfica [11, 12, 17, 23, 24].

El método que se ha utilizado en el presente trabajo fue desarrollado previamente por Mandler y col. [25–27] y se había llevado a cabo hasta el momento con oro, plata e hidróxido de níquel. Este método se basa en la formación de un flujo controlado de iones del metal a depositar mediante la disolución anódica de un ME, logrando la localización del proceso de deposición situando el ME



**Figura 1.2.** Esquema del fundamento del SECM en modo de realimentación. El microelectrodo se desplaza sobre la superficie de la muestra pudiendo variar su distancia a ésta.

muy cerca de la superficie del sustrato.

### 1.2.1 Fundamentos del SECM

La característica común de las microscopías de campo próximo, a las que pertenece el SECM, es que trabajan rastreando con una sonda la superficie de una muestra. En el caso del SECM la sonda es un electrodo de dimensiones micro o submicrométricas (entre 10 nm y 50  $\mu\text{m}$ ) y electroquímicamente activo, que se mueve sobre la superficie de la muestra dentro de una disolución electrolítica. La distancia típica entre el ME y la superficie de la muestra en un SECM varía entre las décimas y las unidades de  $\mu\text{m}$ . La señal de corriente eléctrica que registra el ME corresponde a las corrientes farádicas producidas por las reacciones de las especies de la disolución que se dan en su superficie y en la de la muestra. Por lo tanto esta señal depende básicamente de las propiedades electroquímicas locales de la superficie de la muestra y del transporte de masa entre ésta y el ME (figura 1.2).

Un ME sumergido en una disolución electrolítica y con un potencial adecuado provoca una reacción de oxidación o reducción en su superficie. Al cabo de un tiempo la corriente de iones que llegan al ME alcanza un valor estaciona-

rio. Esta corriente alcanza un valor límite a partir de un potencial determinado, que se conoce como corriente estacionaria límite ( $i_{T,\infty}$ ). Para un ME en forma de disco, embebido en un aislante, y que esté suficientemente alejado de cualquier otra superficie, el valor de la corriente estacionaria límite viene dado por:

$$\text{O} + ne^- \rightarrow \text{R} \quad i_{T,\infty} = 4nFC_O D_O a \quad (1.21)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $C_O$  y  $D_O$  son la concentración y la constante de difusión de la especie oxidante, y  $a$  es el radio del ME. Cuando el ME se aproxima a una superficie electroquímicamente activa, los iones que han reaccionado con éste (los iones de la especie reductora en el caso de la reacción anterior) pueden volver a reaccionar con la superficie. De esta manera se altera la concentración de esta especie (la reductora) en el entorno del ME, y por lo tanto la corriente que registra éste. Existen dos casos límite, que la reacción en la superficie de la muestra sea muy lenta, o que la velocidad de transferencia de electrones en ésta (la superficie de la muestra) sea muy alta, y que por lo tanto la corriente farádica esté controlada por la difusión de los iones en la disolución. En estos dos casos la señal del ME depende únicamente de su distancia a la superficie de la muestra, y se conocen como realimentación negativa y realimentación positiva respectivamente.

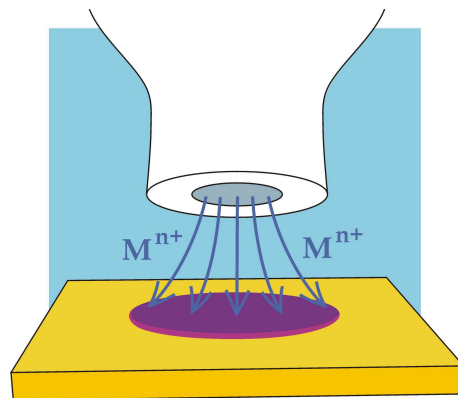
Las características que distinguen al SECM de técnicas similares como el microscopio túnel de barrido electroquímico o el microscopio de fuerzas atómicas electroquímico son fundamentalmente dos:

- el SECM proporciona información de la topografía y de la reactividad de la superficie.
- el SECM utiliza los iones o las moléculas de la disolución como señal. La resolución del SECM está determinada por las dimensiones del ME.

### 1.2.2 Deposición electroquímica localizada mediante SECM

En un microscopio electroquímico de barrido (SECM) se sitúa un ME muy cerca de la superficie de una muestra, variando las condiciones de la disolución localmente. Si esta muestra es conductora, las corrientes farádicas entre ésta y el ME se pueden localizar en las condiciones adecuadas en el volumen de disolución entre ambos, de manera que la transferencia de electrones en la muestra se limite a un área muy reducida, del orden de las dimensiones del ME [22]. Esta característica del SECM ha permitido utilizarlo como herramienta para realizar microestructuras mediante la deposición o la disolución electroquímica localizada.

Para llevar a cabo la deposición electroquímica localizada mediante SECM se han utilizado distintos procedimientos desde la aparición de esta técnica. En este trabajo el método que se ha seguido se basa en la disolución controlada de un ME del metal a depositar en la proximidad de la superficie de un sustrato conductor. Este método conlleva dos procesos básicos, la disolución anódica del ME que genera un flujo de iones de metal ( $M^{n+}$ ), y la reducción de estos iones en la superficie del sustrato situada bajo el ME. Para que el ME sea la



**Figura 1.3.** El método de deposición electroquímica localizada utilizado se basa en la generación de un flujo de iones  $M^{n+}$  mediante la disolución anódica controlada de un ME de este metal, y su reducción en la superficie del sustrato situada muy cerca del ME.

única fuente de  $M^{n+}$ , la disolución está únicamente formada por el electrolito soporte<sup>2</sup>.

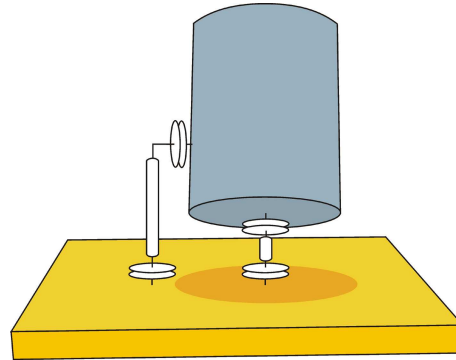
### 1.3 Disolución electroquímica localizada mediante pulsos ultracortos de potencial

La disolución electroquímica localizada mediante la aplicación de pulsos ultracortos de potencial, conocida también como *micromecanizado electroquímico*, es una nueva y prometedora técnica que permite eliminar material conductor con precisión submicrométrica y de realizar estructuras 3-D complejas en un sólo proceso. Esta técnica fue inventada por Schuster y col. [28] en el año 2000, y desde entonces se han publicado bastantes trabajos que muestran su potencial [29–33]. Esta técnica, que en principio se puede utilizar con cualquier material conductor, ya se ha realizado con éxito en metales como cobre [28,32], níquel [31,32], y acero inoxidable [29], y en semiconductores como silicio dopado positivamente [28,33] y arseniuro de galio [30].

El micromecanizado electroquímico se basa en la localización de la reacción de disolución electroquímica de una muestra conductora en la proximidad de un electrodo, utilizado como herramienta de corte, mediante la aplicación de pulsos de potencial ultracortos de nanosegundos de duración [28]. Durante cada pulso de potencial las interfases de la muestra y del electrodo herramienta alcanzan localmente una polarización que depende de la densidad de corriente de carga, controlada por el campo eléctrico local entre ambos. Para entender mejor el mecanismo se puede recurrir al circuito equivalente formado por dos condensadores, que representan el comportamiento de las dos interfases, conectados por la resistencia de la disolución electrolítica que se encuentra entre ambas (interfases) (fig. 1.4). La constante de tiempo ( $\tau$ ) de las interfases depende localmente de la resistencia de la disolución, que viene dada por la

---

<sup>2</sup>Una disolución de aniones y cationes que no participan en la transferencia de electrones y cuyo fin es mantener la conductividad de la disolución.



**Figura 1.4.** Esquema del circuito equivalente que permite explicar de manera sencilla el mecanismo de la técnica de disolución electroquímica localizada mediante pulsos ultracortos de potencial.

distancia ( $l$ ) que deben recorrer los iones para ir de una a otra interfase. El valor de esta constante de tiempo viene dada por:

$$\tau = \rho l c_{dl} \quad (1.22)$$

donde  $\rho$  es la resistividad específica de la disolución y  $c_{dl}$  es la capacidad específica de la interfase. Durante los pulsos de nanosegundos de duración, la polarización de las interfases sólo alcanza un valor suficientemente alto como para comenzar las reacciones electroquímicas donde la constante de tiempo es pequeña (del mismo orden de magnitud de la duración de los pulsos). De esta manera las reacciones electroquímicas quedan confinadas a las regiones de la superficie de la muestra que se encuentran suficientemente cerca del electrodo herramienta. Este mecanismo se describe con más detalle en la sec. 4.1.

En general, las técnicas basadas en la localización del proceso de disolución anódica tienen una ventaja fundamental sobre aquellas que controlan el proceso de deposición, ya que las características estructurales y de composición de las estructuras fabricadas de esta manera están bien definidas por las propiedades de las películas de las que han sido obtenidas. Sin embargo, las propiedades de las estructuras obtenidas por deposición localizada dependerán fuertemente de las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso.

En este trabajo se ha empleado el micromecanizado electroquímico por ser la técnica electroquímica de disolución localizada que mejores perspectivas proporciona en cuanto a la fabricación de estructuras magnéticas de tamaño submicrométrico.

## 1.4 Películas con anisotropía magnética perpendicular débil

Las películas magnéticas con anisotropía uniáxica y el eje fácil perpendicular al plano de la película (en adelante *anisotropía magnética perpendicular* – PMA) pueden adoptar distintas estructuras magnéticas dependiendo de las constantes del material, del espesor de la película y del campo magnético aplicado [34–36].

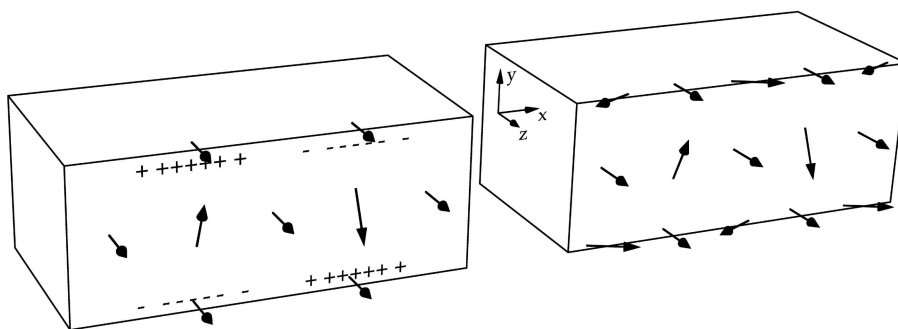
En principio, la estructura magnética de este tipo de películas está controlada por el balance entre la energía de anisotropía y la energía magnetostática. Cuando la energía de anisotropía es importante la imanación se desvía del plano para reducirla, orientándose arriba y abajo alternativamente a lo largo de la película con el fin de que la energía magnetostática no aumente demasiado. En estas condiciones la estructura magnética está formada por dominios estrechos y alargados que se conocen como *dominios en forma de banda*, *dominios stripe* o simplemente *stripes*.

Para cuantificar la relación entre estas dos energías se suele definir el parámetro  $Q$ , conocido también como *factor de calidad* o *anisotropía reducida*. Este parámetro viene dado por:

$$Q = \frac{K_u}{K_d} = \frac{K_u}{1/2\mu_0 M_s^2} \quad (1.23)$$

donde  $M_s$  es la imanación de saturación del material,  $K_u$  es la constante de energía de anisotropía (o simplemente constante de anisotropía) y  $K_d$  es la constante de energía magnetostática.

Si la anisotropía es fuerte ( $Q > 1$ ) la imanación oscila esencialmente de manera unidimensional, es decir, la imanación es uniforme a lo largo del espesor



**Figura 1.5.** Esquemas de las estructuras magnéticas de dominios *stripe* de (izda.) flujo abierto y de (dcha.) flujo cerrado.

de la película, dando lugar a una estructura de dominios *stripe* abiertos (fig. 1.5). Sin embargo, si la anisotropía es moderada o débil ( $Q < 1$ ) la imanación oscila de forma bidimensional, siguiendo una configuración de flujo cerrado, en la que no aparece campo de dispersión. Esta segunda estructura no reduce tanto la energía de anisotropía como la anterior, pero a cambio acumula mucha menos energía magnetostática.

El espesor de las películas también es un factor fundamental para la formación de dominios *stripe*. En el caso de películas muy delgadas ( $t < 1$  nm) los *stripes* sólo aparecen cuando  $Q > 1$ . Sin embargo en las películas con un factor  $Q < 1$  el espesor tiene que superar un valor crítico para que se forme esta estructura [35,37–42]. Este espesor crítico (relativo a la anchura de pared de Bloch) depende únicamente del factor  $Q$  y del campo magnético aplicado  $t_c/\delta_B = f(Q, H)$ .

En el caso de las películas magnéticas blandas ( $Q \ll 1$ ) con campo aplicado nulo el espesor crítico para la nucleación de *stripes* es igual al doble de la anchura de pared de Bloch:

$$t_c(0) = 2 \delta_B = 2\pi\sqrt{A/K_u} \quad D_c = t_c \quad (1.24)$$

La anchura de los dominios en esas condiciones ( $D_c$ ) es igual al espesor [34, 36, 39, 43–46]. A partir de este valor, la anchura de los dominios aumenta al

aumentar el espesor.

En uno de los primeros trabajos publicados sobre este tipo de películas, Kittel dedujo dos expresiones en las que se muestra que tanto en la estructura de los dominios *stripe* abiertos como en la de dominios *stripe* de flujo cerrado, la anchura de estos es proporcional a la raíz cuadrada del espesor [47, 48]:

$$D \propto t^{1/2} \quad (1.25)$$

En el caso de películas con anisotropía fuerte ( $Q > 1$ ) este comportamiento sólo es cierto a partir de un espesor crítico, en el que la anchura de los dominios tiene un valor mínimo, y por debajo del cual la anchura de los dominios también aumenta al disminuir el espesor. Este comportamiento fue justificado teóricamente por Málek y Kamberský [49].

A espesores mucho mayores a los anteriores valores críticos se produce la ramificación de los *stripes* cerca de las superficies de la película. Esta deformación comienza con la ondulación de los dominios que reduce la energía magnetostática debida a los polos libres que se acumulan en éstas. Este refinamiento de la estructura magnética permite que la anchura de los dominios sea mayor que la esperada, desviándose del comportamiento de la ec. 1.25. Se han propuesto varios modelos para la estructura de los dominios en la superficie que modifican la dependencia entre la anchura de los dominios y el espesor de la película  $D \propto t^x$ , con valores de  $x = 0.6$  [50] o  $x = 2/3$  [51–53]. Para espesores aún mayores aparecen dominios en forma de pica y la estructura se vuelve mucho más compleja.

Otro de los comportamientos característicos de las películas con estructura de dominios *stripe* es el conocido como *anisotropía giratoria* (*rotatable anisotropy*). El comportamiento de la imanación media en el plano en este tipo de películas se puede explicar asumiendo una anisotropía pseudo-uniáxica en el plano de la película cuyo eje fácil está en la dirección de los *stripes*, y que se alinea en la dirección del último campo magnético intenso aplicado en el plano [40, 54, 55].

En la década de los sesenta se encontró que esta anisotropía giratoria

está inducida por los dominios *stripe* [38, 56]. Cuando se aplica un campo débil en una dirección diferente a la dirección de elongación de los *stripes* la imanación se desvía hacia el campo sin cambiar la dirección de los dominios. Este cambio de la imanación respecto a los *stripes* cambia la energía magnética total, dando origen a la anisotropía. Cuando se aplica un campo fuerte capaz de reducir lo suficiente la desviación de la imanación respecto del plano de la película, los *stripes* se orientan en la dirección del campo.

### Cierre del flujo magnético en estructuras de dominios *stripe*

En el caso de películas con anisotropía perpendicular moderada o débil ( $Q < 1$ ), al aumentar el espesor la imanación próxima a las superficies comienza a desviarse de la dirección de los *stripes* para cerrar el flujo y reducir así la energía magnetostática. En muchos casos se llegan a formar bajo las superficies verdaderos dominios con la imanación en el plano a través de los cuales se cierra el flujo magnético que atraviesa los dominios *stripes* básicos. A estos dominios se les conoce como *dominios de cierre*.

Para estudiar la formación y estructura de los dominios de cierre Schäfer [36] y colaboradores llevaron a cabo simulaciones numéricas en varias condiciones. Observaron que en el caso de materiales con anisotropía uniáxica la imanación en la proximidad de la superficie se desvía de la dirección de los *stripes* para cerrar el flujo pero sin formar verdaderos dominios de cierre. Únicamente para grandes espesores de la película ( $t \sim 40 \delta_B$ ) aparecen dominios de cierre bien definidos.

A pesar de este hecho, en muchos de los trabajos con películas con PMA se sigue utilizando el modelo de estructura magnética con dominios de cierre propuesto por Landau-Lifshitz [57] para analizar los resultados obtenidos. La aplicación de esta estructura, conocida también como *estructura de Landau elemental*, al caso de películas uniáxicas requiere que el espesor sea grande frente a la anchura de la pared de Bloch, y que la constante de energía de anisotropía  $K_u$  sea pequeña en comparación con la constante de energía mag-

netostática  $K_d$ . Otra de las aproximaciones que se suele hacer al aplicar este modelo es despreciar la energía de las paredes de  $90^\circ$  que separan los dominios de cierre de los dominios básicos.

Cuando el espesor de las películas magnéticas con PMA es grande, su estructura de dominios *stripe* experimenta una ondulación cerca de la superficie, que acaba en la formación de ramificaciones de la estructura al aumentar el espesor. En el caso de las estructuras de flujo cerrado, la ondulación de ésta hace que la imanación dentro de los dominios de cierre comience a oscilar a largo o perpendicularmente a la dirección de los *stripes*, dependiendo de la anisotropía que prevalezca [58, 59].

Koike o colaboradores [59] estudiaron la orientación de la imanación en la superficie de metales amorfos tensionados mediante microscopía electrónica de barrido de spin polarizado, y observaron cómo la dirección de la imanación dentro de los dominios de cierre ondulados oscila a lo largo de los *stripes*, de manera que es aproximadamente perpendicular al dominio y es antiparalela entre dominios vecinos. Este comportamiento es diferente al que tiene la imanación en la superficie (100) de un cristal de hierro-silicio bajo una fuerza de compresión en el plano [60], en el que la imanación no fluctúa dentro de los dominios ondulados.

### **Modelos de la estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular**

Desde que Kittel propuso en 1946 [47] la estructura *densa* de dominios *stripe* para películas con anisotropía perpendicular, han surgido muchos modelos que se ajustan a distintas configuraciones de este tipo de películas [34, 35, 42, 61–63]. En ese primer trabajo Kittel comparaba un modelo de dominios *stripe* con dominios de cierre de tipo Landau-Lifshitz con la estructura de *stripes* con imanación uniforme en cada dominio (*estructura de flujo abierto* o *estructura abierta*).

Más tarde Kaczer y col. [62] propusieron un modelo de estructura que sirviera de transición entre la estructura de Kittel abierta y la configuración de imanación uniforme en el plano. En este modelo se supone que la imanación se mantiene en el plano vertical paralelo a los dominios y únicamente varía su ángulo con el plano de la película. La estructura de equilibrio según este modelo se puede calcular minimizando la energía respecto de este ángulo  $\theta(x)$  mediante cálculo variacional. Posteriormente, otros autores han introducido mejoras en este modelo [35, 42, 63], pero siempre con la restricción de que la imanación es uniforme en la dirección normal del plano de la película. Esta condición limita el modelo al caso de películas muy delgadas. Para la estructura de flujo abierto también se han formulado modelos en los que se produce la ondulación de los dominios *stripe* en su dirección de elongación [64, 65]. En estas estructuras se reduce la energía magnetostática a pesar del aumento de la energía de canje acumulada en las paredes de dominio.

En el caso de películas con PMA moderada ( $Q \sim 1$ ) de espesor no muy grande, algunos autores [66] han utilizado modelos de dominios como los anteriores, teniendo en cuenta la desviación del vector imanación de la dirección del eje fácil de anisotropía aplicando la conocida *corrección*  $\mu^*$ . Sin embargo esta aproximación falla cuando, para valores más bajos de anisotropía o espesores mayores, la desviación de la imanación es mucho mayor, apareciendo dominios de cierre parciales (o totales en el límite) [36].

Por el contrario, en el caso de películas con anisotropía débil ( $Q \ll 1$ ) los modelos de dominios han avanzado muy poco desde el modelo cerrado de Kittel. Han surgido modelos de flujo parcialmente cerrado basados en estructuras de cierre similares al modelo de Landau completamente cerrado, conectando la estructura cerrada de Landau con la estructura abierta de Kittel [36, 67].

Sin embargo, este tipo de modelos sólo se pueden tomar como una primera aproximación a la estructura magnética de estas películas, en las que la imanación cerca de la superficie varía de manera continua, sin que se puedan identificar los dominios de cierre [34, 36].

Hubert [34] hizo un refinamiento del modelo cerrado de Kittel con el fin de ampliar este modelo al caso de películas con ( $Q \ll 1$ ). En esta aproximación se cambiaba las paredes de Bloch que separan los dominios básicos de los dominios de cierre por regiones de transición mucho mayores, pero en las que se conservaba la manera en que el vector de la imanación gira en una pared de Bloch normal. En oposición de esta idea, algunos autores [68–71] han observado a través de simulación micromagnética mediante cálculo numérico que en el caso de películas con PMA débil la imanación dentro de las regiones de cierre rota mostrando esencialmente el aspecto de una pared de Néel, es decir, manteniendo constante su componente en la dirección longitudinal.

## 1.5 Objetivos de la tesis doctoral

El objetivo principal de esta tesis doctoral ha sido **la fabricación de microestructuras magnéticas mediante procesos electroquímicos, y el estudio de las propiedades magnéticas de este tipo de estructuras.**

Para lograr la primera parte de este objetivo se ha trabajado en tres técnicas diferentes. Una de estas técnicas se ha basado en la combinación del proceso de deposición electroquímica con la técnica de litografía óptica. Este tipo de técnica es bien conocida y controlada, por lo que no se ha necesitado mucho tiempo para controlarla y obtener resultados satisfactorios con ella. Únicamente ha sido necesario estudiar la homogeneidad del ritmo de crecimiento y de la composición de las microestructuras crecidas mediante esta técnica.

Sin embargo, las otras dos técnicas utilizadas para la fabricación de las estructuras, han sido técnicas electroquímicas muy novedosas. Por esta razón, se han planteado como otros objetivos de este trabajo los siguientes:

### Deposición electroquímica localizada mediante SECM (Cap. 3)

- Estudiar los diferentes procesos electroquímicos involucrados en esta técnica para depositar cobalto localmente.
- Llevar a cabo la deposición localizada de cobalto y estudiar su morfología.

### Micromecanizado electroquímico (Cap. 4)

- Estudiar el proceso de disolución electroquímica localizado de películas delgadas en función de los diferentes parámetros que lo controlan.
- Desarrollar un modelo teórico que permita entender y optimizar esta técnica.

- Diseñar y desarrollar una nueva celda electroquímica que permita crecer películas magnéticas ultradelgadas de cobalto, simplificando el proceso utilizado hasta el momento.

En cuanto a la segunda parte del objetivo de la tesis, el trabajo realizado se ha centrado en el estudio de las propiedades magnéticas de microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$ . En este caso, se han planteado los siguientes objetivos:

**Estudio de las propiedades magnéticas de microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$**   
(Cap. 5)

- Estudio del efecto de la forma de las microcintas en su comportamiento magnético en el volumen y la superficie.
- Estudio del efecto de la forma de las microcintas en su estructura magnética.

**Modelo de dominios *stripe* para películas con anisotropía débil**  
(Cap. 6)

- Desarrollo de un modelo de dominios *stripe* de flujo cerrado que permita reproducir los ciclos de histéresis observados en películas con anisotropía débil.
- Análisis del efecto de la forma de las microcintas en la estructura magnética mediante el modelo desarrollado.

## Capítulo 2

# Técnicas de fabricación de microestructuras y de caracterización

Este capítulo presenta una breve descripción de las principales técnicas experimentales utilizadas en la investigación que se ha desarrollado en esta tesis doctoral, sin incluir las técnicas electroquímicas que han sido objeto de estudio. Estas últimas han sido analizadas en profundidad y se presentan en los capítulos correspondientes.

Los experimentos que se han llevado a cabo a lo largo de toda la investigación se han realizado en el *Dpto. de Física de Materiales* de la *Universidad Complutense de Madrid (UCM)*, y en los siguientes centros de investigación:

- *Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM)* de la *Universidad Politécnica de Madrid (UPM)*.
- *Dept. of Chemistry* de la *University of Warwick* en Coventry (Inglaterra).
- *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC)* de la *Ecole Polytechnique—CNRS* en Palaiseau (Francia).

## 2.1 Electrodeposición selectiva mediante máscaras litografiadas

Los procesos electroquímicos realizados a través de máscaras de fotoresina es actualmente una técnica fundamental para la microfabricación de estructuras de alta densidad [72]. La técnica de fotolitografía consiste en la exposición de una capa de resina fotosensible a luz ultravioleta (UV) a través de una máscara con el fin de transferir su imagen. Los avances que la litografía óptica ha realizado ha provocado una demanda creciente de ésta en la fabricación de estructuras con de alta resolución [73].

Si se cubre una superficie conductora con una capa de resina fotosensible, y posteriormente se elimina parte de ésta de manera controlada mediante alguna técnica de litografía, esta capa eléctricamente aislante permitirá crecer de manera selectiva mediante deposición electroquímica cualquier metal o aleación que se pueda crecer sobre la superficie sin cubrir, y sin alterar a penas sus propiedades.

Para preparar la capa de resina se coloca el sustrato (después de limpiar su superficie) en el portamuestras del *spinner* y después de dejar una pequeña cantidad de resina sobre la superficie del sustrato, se le hace girar muy rápidamente durante varios segundos. De esta manera la resina se extiende por toda la superficie formando una capa fina. Para terminar la preparación de la capa de resina se le da un tratamiento de recocido dejando el sustrato sobre una superficie caliente o dentro de una estufa.

Una vez terminado el proceso anterior la capa de resina es expuesta a luz UV a través de una máscara de manera que sólo reciba la luz la parte de la resina que se quiere eliminar, si la resina es positiva, o al revés si la resina es negativa. Posteriormente se elimina la resina mediante el revelado.

La resina que se ha empleado es la *AZ 5214 E* y el revelador el *AZ 400 K*, ambos de *Clariant, GmbH*. Los parámetros utilizados en los procesos de la preparación de las capas de resina litografiadas se muestran en la tabla 2.1.

Una vez que se ha transferido a la capa de resina el diseño que se quiere que

Limpieza	acetona y metanol en cuba de ultrasonidos lavado con agua desionizada y secado con N <sub>2</sub>	
Capa de resina	Spinner	100 rpm (5 s) + 5000 rpm (30 s)
	Recocido	100° C durante 120 s (superficie caliente)
Exposición	tiempo 10 s (en función de la intensidad de la lámpara de UV)	
Revelado	60s	
	lavado con agua desionizada y secado con N <sub>2</sub>	

**Tabla 2.1.** Parámetros empleados para obtener mediante litografía óptica las máscaras empleadas en electrodeposición selectiva.

tenga la estructura final, se procede a crecer electroquímicamente de la misma manera que se haría con el sustrato sin cubrir. En el proceso de deposición la resina actúa como máscara impidiendo que se deposite material sobre las áreas del sustrato cubiertas. Finalmente, se elimina la resina restante con acetona.

## 2.2 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de Rayos X (EDX)

Cuando un haz de electrones acelerados incide sobre una muestra se producen distintos procesos de interacción que dan lugar a una serie de señales (electrones reflejados, electrones secundarios, luz, rayos X...). Estas señales, convenientemente recogidas y analizadas, pueden proporcionar información muy diversa sobre la muestra (morfología, composición, estructura electrónica... ). De entre todas las posibles señales, en este trabajo se han utilizado dos: la emisión de electrones secundarios, para el estudio de la topografía de la superficie, y la emisión de rayos X, para determinar la composición de la muestra.

En los metales, los electrones secundarios se producen por la interacción entre los electrones del haz ,altamente energéticos, y los electrones de la banda de conducción, débilmente ligados. Debido a la diferencia tan grande de

energías, sólo una parte pequeña de la energía cinética de los electrones del haz se transfiere a los electrones del sólido, por lo que los electrones salen del mismo con poca energía, típicamente del orden de 5 eV [74]. Esto hace que la emisión de electrones secundarios hacia el exterior del sólido se produzca en una región de pocos nanómetros de espesor desde la superficie, lo que permite una resolución del orden del diámetro del haz (10-20 nm).

La cantidad de electrones secundarios recogidos en el detector depende de la inclinación de la superficie, del incremento de emisión en áreas con mayor superficie y del efecto de sombra creado por protuberancias y agujeros en el material. Esto hace que la imagen de electrones secundarios refleje la topografía de la superficie [75].

Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. La energía de la radiación emitida es característica del átomo que la emite por lo que, analizando adecuadamente la energía de los fotones emitidos por la muestra es posible conocer la composición de la misma. Se puede analizar la composición promedio de todo el área barrida por el haz de electrones o, sincronizando el barrido con la detección de rayos X, realizar un mapa de composición.

Los rayos X característicos se excitan en la región del material en la que la energía de los electrones incidentes es mayor que la energía de ionización de la capa electrónica involucrada en la emisión. Por tanto, la resolución espacial de la técnica de EDX, típicamente del orden de unidades de  $\mu\text{m}$ , es bastante peor que el diámetro del haz.

El análisis de la topografía y de la composición de las muestras se ha llevado a cabo en el ISOM utilizando un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope* – SEM) *JEOL 5800* con microanálisis de rayos X por dispersión de energías (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDX) de *Oxford serie 300*.

## 2.3 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscope* – AFM) fue inventado en el año 1986 por G. Binnig, C. Quate y Ch. Gerber como un instrumento capaz de obtener con gran resolución imágenes de la topografía de una superficie [76]. Este tipo de microscopía pertenece a la familia de las microscopías de campo próximo y es, junto con el microscopio túnel de barrido, el sistema de análisis superficial de más resolución (superior a 1 nm). Esta técnica se basa en la medida de pequeñas fuerzas de interacción atómica atractivas y repulsivas, típicamente de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  N, entre una punta fina acoplada al extremo de un *cantilever* cuya constante elástica es del orden de 1 N/m.

El valor de la fuerza de interacción depende de la distancia entre la punta (normalmente de silicio o de nitruro de silicio) y la superficie, lo que permite obtener, tanto en materiales conductores como en aislantes, mapas de la topografía superficial con resolución prácticamente atómica. Estas fuerzas de interacción entre la punta y la muestra pueden ser de los siguientes tipos:

**Fuerzas repulsivas de corto alcance** (distancias  $\sim 0.1$  nm), son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.

**Fuerzas de largo alcance** (distancias  $\sim 1-100$  nm) son debidas a fuerzas de Van der Waals (atractivas), a las fuerzas de capilaridad (atractivas), o a fuerzas eléctricas y magnéticas (atractivas o repulsivas)

Un AFM puede trabajar fundamentalmente en tres modos: modo de contacto, modo de no contacto y modo dinámico (o modo *tapping*). En el modo de contacto el AFM trabaja con la punta situada a 0.1-0.3 nm de la superficie de la muestra y su funcionamiento se basa en las fuerzas de repulsión. En el modo de no contacto la punta se encuentra a distancias entre 1 y 2 nm, donde predominan las fuerzas de atracción. En el modo dinámico la punta se encuentra oscilando a una frecuencia próxima a la de resonancia y con una amplitud de  $\sim 100$  nm, provocando un contacto intermitente entre la muestra

y la punta. Para medir fuerzas de largo alcance como las debidas al campo magnético de dispersión de la muestra, se suele utilizar este tercer modo de trabajo.

Las imágenes de AFM mostradas en el capítulo 4 han sido realizadas en el LPMC, mediante un AFM *PicoSPM* (*Molecular Imaging*) operando en modo contacto.

### 2.3.1 Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM)

Varios autores [77, 78] han mostrado que el comportamiento dinámico de la punta de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) se puede describir como un oscilador anarmónico forzado:

$$m \ddot{y} + \frac{m\omega_0}{Q} \dot{y} + k y - F_{ts,y}(d) = F_0 \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa efectiva,  $\omega_0$  es la frecuencia angular de resonancia sin perturbar ( $= (k/m)^{1/2}$ ),  $Q$  es el factor de calidad, y  $k$  es la constante elástica del conjunto *cantilever*-punta.  $F_{ts} = F_{ts}(d)$  indica la dependencia de la interacción con la distancia punta-muestra, que consiste en fuerzas de van der Waals, la repulsión elástica, y las fuerzas de capilaridad.  $F_0$  y  $\omega (= 2\pi f)$  son la amplitud y la frecuencia angular de la fuerza sinusoidal de excitación respectivamente.

Para amplitudes de oscilación pequeñas el gradiente de la fuerza es aproximadamente constante en cada periodo, y el problema entonces se puede tratar como un oscilador armónico [79, 80]. En este caso la frecuencia de resonancia viene dada por:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F_{ts,y}}{\partial y}} \Rightarrow \Delta\omega \simeq -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_{ts,y}}{\partial y} \quad \left( \frac{\partial F_{ts,y}}{\partial y} \ll k \right) \quad (2.2)$$

En primera aproximación la modulación de frecuencia en un AFM funcionando en modo *tapping* es proporcional al gradiente de la interacción entre la punta y la muestra.

En el caso de un microscopio de fuerzas magnéticas (MFM) una punta magnética rastrea la superficie de la muestra magnética interaccionando con

el campo de dispersión de ésta. Para separar la señal debida a la interacción magnética de la señal debida al resto de las interacciones, la punta realiza un primer barrido registrando el perfil de la muestra. Inmediatamente después, la punta realiza otro barrido manteniendo una distancia constante a la superficie, de manera que la punta es sensible únicamente a las interacciones de largo alcance.

La fuerza debida a la interacción entre el momento eficaz de la punta y el campo de dispersión de la muestra viene dada por:

$$\mathbf{F} = \mu_0 \int_{V_{punta}} (\mathbf{M}_{punta}(\mathbf{r}) \cdot \nabla) \mathbf{H}_d(\mathbf{r}) dv \quad (2.3)$$

Si suponemos que la punta está uniformemente imanada en la dirección normal a la superficie  $y$ , la fuerza que va a sufrir en esa dirección es:

$$F_y = \mu_0 M_{S,punta} \int_{V_{punta}} \frac{\partial H_{d,y}}{\partial y}(\mathbf{r}) dv \quad (2.4)$$

por lo tanto la modulación de la frecuencia de resonancia debida a la interacción del momento magnético de la punta del MFM con el campo de dispersión que se produce en la superficie del material es proporcional a la derivada tercera del potencial escalar de este campo.

$$\begin{aligned} \Delta\omega &\simeq -\frac{\omega_0}{2k} \mu_0 M_{S,punta} \int_{V_{punta}} \frac{\partial^2 H_{d,y}}{\partial y^2}(\mathbf{r}) dv = \\ &= \frac{\omega_0}{2k} \mu_0 M_{S,punta} \int_{V_{punta}} \frac{\partial^3 \Phi_d}{\partial y^3}(\mathbf{r}) dv \end{aligned} \quad (2.5)$$

Las imágenes de MFM que se muestran en el capítulo 5 han sido realizadas en el ISOM, mediante un AFM *Multimode (Digital Instruments)* operando en modo *tapping*. La detección de la señal magnética se ha realizado manteniendo constante la amplitud de oscilación del *cantilever* mediante la modulación de su frecuencia.

## 2.4 Medida del ciclo de histéresis magnético

### 2.4.1 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Esta técnica fue desarrollada por Foner, quien construyó el primer magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer* – VSM) en 1959 [81]. Su funcionamiento está basado en la ley de inducción de Faraday: un campo magnético variable en el interior de una bobina induce una fuerza electromotriz que depende de la rapidez con la que varía el flujo magnético. Para medir la imanación de un material magnético mediante este sistema, se sitúa la muestra entre dos bobinas y se le hace vibrar con un movimiento armónico simple. Para medir la imanación de una muestra mediante esta técnica es necesario calibrar el sistema previamente, relacionando el valor de la imanación de una muestra conocida con el voltaje que ésta induce.

El registro de los ciclos de histéresis del volumen de las muestras se ha realizado en el ISOM mediante un VSM 7304 (*Lake Shore Cryotronics*).

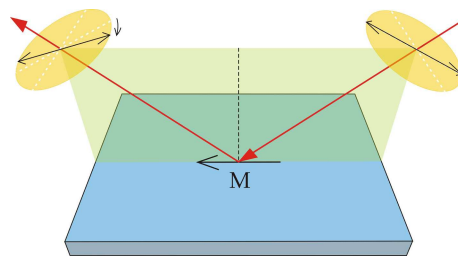
Este VSM utiliza un electroimán para aplicar un campo externo máximo entre 1.2 y 1.5 T, dependiendo de la distancia entre sus piezas polares. La precisión con la que el sistema es capaz de estabilizar el campo aplicado es de 0.1 Oe y la distancia máxima entre las piezas polares es de 15 mm. Las partes más importantes del VSM son: el vibrador que provoca el movimiento oscilatorio de la muestra, el sistema de sujeción de la varilla sobre la que se coloca ésta, las bobinas de detección y el electroimán. La detección del voltaje alterno inducido en las bobinas se hace con un amplificador *lock-in* que evita las derivas y filtra todas las señales que no sean de la misma frecuencia que la oscilación de la muestra. Para mejorar la relación señal/ruido este equipo utiliza cuatro bobinas de detección en vez de dos.

### 2.4.2 Efecto Kerr magneto-óptico longitudinal (L-MOKE)

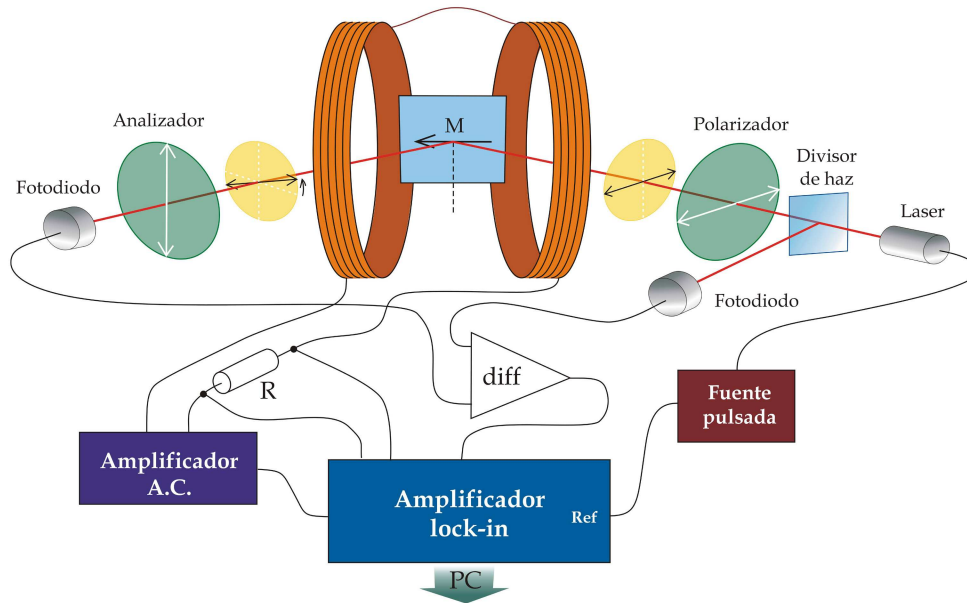
Un medio imanado posee una anisotropía óptica que se pone de manifiesto cuando un haz de luz se transmite a través de éste o se refleja en su superficie. A finales del siglo XIX J. Kerr descubrió cambios en el estado de polarización o en la intensidad de la luz cuando se refleja en un material imanado [82,83]. Por esta razón, este efecto se conoce como *efecto Kerr magneto-óptico* (*Magneto-Optical Kerr Effect* – MOKE). Según la orientación del vector imanación respecto a la superficie reflectante y al plano de incidencia de la luz, se distinguen tres tipos de efecto Kerr: longitudinal, transversal y polar.

El efecto Kerr longitudinal (L-MOKE) se produce cuando la imanación del material está contenida en el plano de su superficie, paralela al plano de incidencia de la luz (fig. 2.1). En este caso, si un haz de luz linealmente polarizada incide sobre la muestra, la imanación produce una rotación en el plano de polarización de la luz y la aparición de una pequeña elipticidad. El ángulo de rotación Kerr, en primera aproximación, puede considerarse proporcional a la imanación [84]. La constante de proporcionalidad depende del ángulo de incidencia y de las propiedades de la muestra (índice de refracción y constante de Kerr).

El esquema del dispositivo de medida puede verse en la figura 2.2. La muestra se sitúa en el interior de unos carretes de Helmholtz que producen un



**Figura 2.1.** En la configuración longitudinal del efecto Kerr magneto-óptico (L-MOKE) la imanación del material está contenida en el plano de su superficie, y es paralela al plano de incidencia de la luz.



**Figura 2.2.** Esquema del equipo experimental para la medida de L-MOKE.

campo magnético en el plano de la misma. El portamuestras permite girar la muestra para aplicar campo en distintas direcciones dentro de ese plano.

Como fuente de luz se ha utilizado un láser pulsado, utilizando una fuente pulsada para alimentar el láser. En este montaje el haz de luz pasa por un polarizador antes de incidir sobre la muestra, dejando pasar únicamente luz linealmente polarizada. Este haz de luz al reflejarse en la muestra sufre un giro en su polarización cuyo ángulo es proporcional a la imanación de la muestra. Este haz reflejado pasa por un segundo polarizador (analizador), cruzado con el primero, que sólo deja pasar la componente de luz con polarización perpendicular a la polarización del haz incidente, proporcional por tanto a la imanación. Este haz es recogido en un fotodiodo. La señal de salida del fotodiodo se mide con un amplificador *lock-in*, que está sincronizado con la frecuencia de pulsado del haz láser.

En el sistema L-MOKE que se ha utilizado, el haz láser se divide en dos antes del primer polarizador, con el fin de minimizar el efecto de las fluctuaciones

de la intensidad del haz laser. De esta manera se mide mediante dos fotodiodos la intensidad de los dos haces, uno de ellos con información magnética y el otro simplemente proporcional a la intensidad instantánea de la fuente de luz laser. Mediante un amplificador diferencial se ajustan y se restan ambas señales, y la señal resultante se procesa mediante un amplificador *lock-in*.

El amplificador *lock-in* que se ha empleado dispone de entradas y salidas analógicas. A través de una de las salidas analógicas se ha controlado el campo magnético aplicado por los carretes, utilizando un amplificador de potencia para obtener la corriente necesaria. Para medir el campo el circuito de los carretes posee una resistencia en serie, cuya caída de potencial está conectada a una de las entradas analógicas del *lock-in*. De esta manera ha sido posible controlar todo el sistema a través del amplificador *lock-in* mediante un ordenador.

Cuando se han medido agrupaciones de microcintas el haz incidente ha sufrido difracción de manera que se han obtenido numerosos haces reflejados. Para evitar la disminución de la relación señal/ruido se ha colocado una lente convergente entre el segundo polarizador y el fotodiodo de manera que todos los haces reflejados converjan en el fotodiodo sin alterar la información magnética que estos llevan.

## 2.5 Técnica de Bitter

El campo de dispersión que se produce en la superficie de una muestra magnética debida a su estructura de dominios puede ser observada poniendo una suspensión coloidal de pequeñas partículas magnéticas sobre la superficie de ésta y observando con un microscopio óptico, de manera similar a como lo hizo Bitter en 1932 [85]. Esta técnica es sensible, al igual que el MFM, al gradiente de campo de dispersión, y permite observar patrones de dominios estáticos o movimientos muy lentos de paredes. Se ha empleado esta técnica en este trabajo porque nos ha permitido aplicar campo magnético en el plano de la muestra durante la observación de las imágenes, posibilidad que no permite el

MFM de que se ha dispuesto.

Para observar dominios por técnica de Bitter se deposita sobre la superficie de la muestra una pequeña cantidad de un coloide formado por partículas ferromagnéticas y se cubre la muestra con un cubreobjetos con el fin de formar una película fina de coloide. Las partículas se mueven hacia las zonas donde el gradiente de campo magnético es mayor, definiendo por tanto las paredes de dominio. Si  $m$  es el momento magnético de una de las partículas que forman el coloide, suponiendo que las partículas son monodominio, la concentración de partículas viene dada por [86]:

$$p(H) = p(0) \frac{\sinh\left(\frac{\mu_0 m H}{kT}\right)}{\frac{\mu_0 m H}{kT}}$$

Además, en presencia de campo magnético, los coloides forman aglomerados en forma de aguja que desaparecen al eliminar el campo. Este fenómeno reversible de aglomeración depende del tiempo por lo que, para obtener mayor contraste en muestras donde el campo de dispersión es pequeño, será necesario esperar un tiempo mayor para que se forme el patrón de dominios magnéticos. La aglomeración también se acelera *polarizando el coloide*, esto es, aplicando un campo perpendicular al mismo suficientemente pequeño para no variar la disposición de los dominios magnéticos de la muestra estudiada.

El coloide utilizado en este trabajo ha sido el *Ferrofluid EMG 607* suministrado por *Ferrotec*. Para la observación de los patrones de dominios utilizamos un microscopio óptico *Carl Zeiss Jena* con una cámara digital acoplada *Olympus DP12*. Con el fin de poder aplicar campos magnéticos perpendiculares para polarizar el coloide modificamos el portamuestras añadiendo una pequeña bobina sobre la que situar la muestra.

## Capítulo 3

# Electrodeposición local de cobalto mediante SECM

El trabajo que recoge este capítulo ha sido llevado a cabo en el *Department of Chemistry* de la *University of Warwick* en Coventry (Inglaterra) durante una estancia de tres meses bajo la supervisión del Prof. Daniel Mandler y el Prof. Patrick R. Unwin.

Este capítulo recoge los resultados más importantes obtenidos en el estudio del proceso de deposición electroquímica localizada de cobalto utilizando el montaje del microscopio electroquímico de barrido (SECM). El método que se ha utilizado se basa en la formación de un flujo controlado de iones de metal mediante la disolución de un microelectrodo (ME) muy cerca de la superficie del sustrato, como se ha descrito en la sec. 1.2.

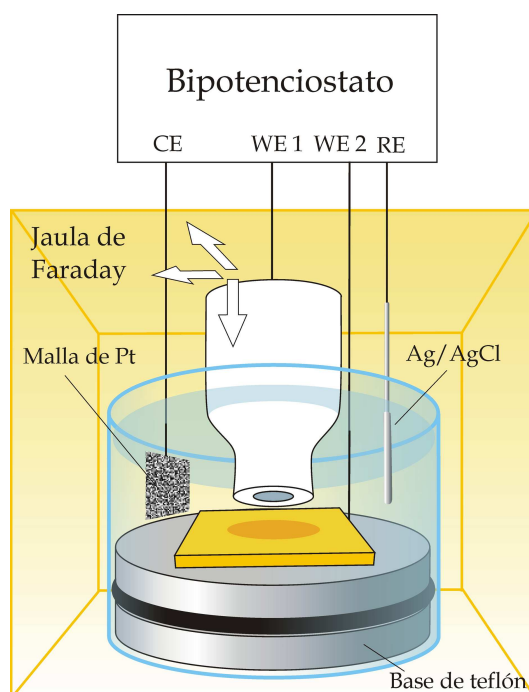
El objetivo de este estudio ha sido aplicar este método a la fabricación de microestructuras magnéticas de cobalto. La dificultad que implica el uso de cobalto en esta técnica, frente a los otros metales con los que ya se había desarrollado anteriormente, viene dada por la tendencia del cobalto a formar una película de óxido al comienzo del proceso de disolución anódica que pasiva rápidamente la superficie del ME [87, 88]. La formación de óxido se puede

evitar trabajando con disoluciones ácidas, aunque en estas disoluciones, al potencial necesario para depositar cobalto, tiene lugar una fuerte evolución de hidrógeno. En este trabajo se muestra cómo se pueden generar iones de cobalto desde un ME y depositarlo localmente en una superficie de oro a pH neutro, aplicando una sucesión adecuada de potenciales. Para llevar a cabo este trabajo se han estudiado previamente los procesos de disolución y deposición de cobalto involucrados en el proceso, en las mismas condiciones de éste, mediante voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

### 3.1 Montaje experimental

El montaje experimental que se ha empleado para llevar a cabo el proceso de electrodeposición localizada de cobalto ha sido el montaje estándar de un SECM [22, 89] (fig. 3.1). La posición del ME respecto de la superficie del sustrato se ha controlado mediante un sistema que permite ajustar ésta en el plano de la muestra ( $xy$ ) y en la dirección normal (eje  $z$ ) mediante tres tornillos micrométricos (fig. 3.2). Además de este sistema microposicionador  $x$ - $y$ - $z$  el soporte del ME contaba con un ajuste fino en la dirección  $z$  controlado por un piezoeléctrico permitiendo un desplazamiento de 40  $\mu\text{m}$  con una resolución de 0.1  $\mu\text{m}$ . La celda electroquímica, apoyada sobre un soporte robusto, constaba de una base de teflón de 4 cm de diámetro y un tubo de vidrio borosilicato unidos mediante una junta toroidal. En la base de la celda se fijaba el sustrato de oro con cinta de doble cara, y aislando el contacto eléctrico realizado en su superficie mediante una resina epoxy. El volumen de la celda era aproximadamente de 25  $\text{cm}^3$ . Para evitar vibraciones todo el sistema de posicionamiento y la celda electroquímica estaba montada y atornillada a una placa y sobre una mesa antivibratoria.

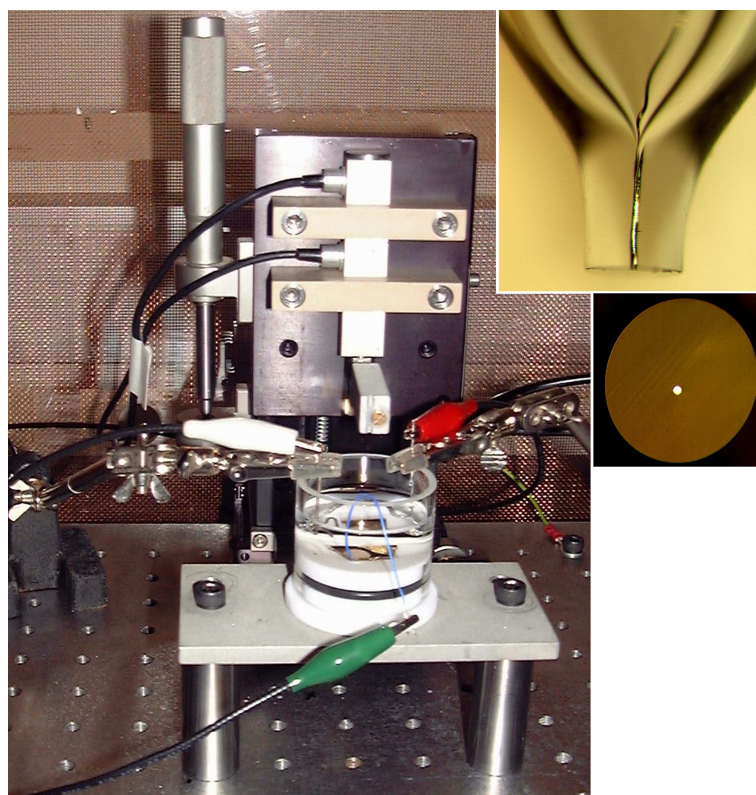
El potencial del ME y del sustrato dentro de la disolución se ha controlado mediante un bipotenciostato. Como contraelectrodo (CE) se ha utilizado una malla de platino, y como electrodo de referencia (RE) se ha tomado un



**Figura 3.1.** Esquema del montaje experimental del SECM que se ha usado para depositar localmente.

hilo de plata cubierto de cloruro de plata<sup>1</sup> (Ag/AgCl). Todos los potenciales en este capítulo están referidos respecto al potencial de este RE. Todas las disoluciones que se han utilizado en este trabajo se han preparado con agua desmineralizada (Milli-Q-reagent, Millipore) y con reactivos de alta pureza. Además, antes de cada experimento se ha eliminado el oxígeno gas diluido en la disolución por el contacto con la atmósfera, burbujeando nitrógeno gas durante 20 minutos aproximadamente, salvo en el proceso de calibración de la distancia del ME al sustrato. Para evitar el ruido eléctrico en la medida de la señal del ME, cuya corriente se encuentra entre decenas de nanoamperios y cientos de microamperios, la celda electroquímica ha estado situada dentro de una jaula de Faraday hecha con malla de cobre.

<sup>1</sup>Para ello se anodizó un hilo de plata de 1 mm de diámetro en una disolución 0.1 M HCl.



**Figura 3.2.** (Izda.) imagen del montaje experimental utilizado en este trabajo, (dcha.) detalles del tipo de ME de Co empleado.

En este trabajo se han utilizado dos tipos de electrodos de oro. Para depositar localmente se ha utilizado una película de oro evaporado sobre un substrato de vidrio, y para estudiar la deposición de cobalto sobre oro en el volumen de la disolución mediante CV se ha utilizado un electrodo en forma de disco de 1.57 mm de diámetro. Los dos tipos de electrodos se han limpiado antes de cada experimento ciclándolos varias veces en una disolución 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El electrodo en forma de disco se ha pulido con pasta de alumina de 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula antes de esta limpieza.

### 3.1.1 Fabricación de los microelectrodos

El ME de cobalto de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro utilizado en estos experimentos ha sido fabricado en el laboratorio siguiendo los métodos convencionales [90,91]. Entre los distintos tipos de MEs que se utilizan habitualmente, en este trabajo se ha utilizado un ME en forma de disco y embebido en vidrio. El diámetro del aislamiento de vidrio en torno al ME de Co ha sido aproximadamente de 10 veces el diámetro de éste (fig. 3.2).

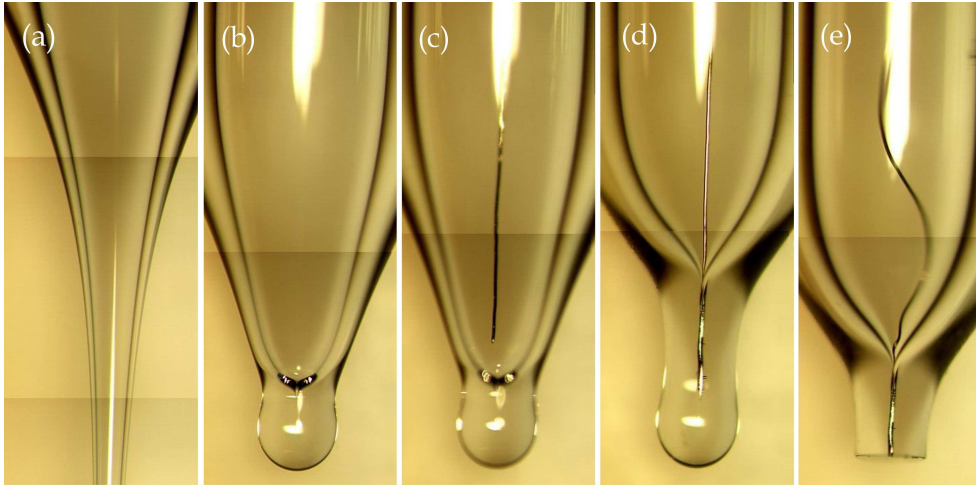
El proceso de fabricación de MEs seguido en este trabajo es el siguiente. Se toma un tubo capilar de vidrio borosilicato de 2.0 mm de diámetro exterior y 1.6 mm de diámetro interior, y se estira mientras se calienta localmente, de manera que el tubo se estrecha (fig. 3.3a). Se cierra el extremo estrecho con la llama de un mechero Bunsen mientras se rota, de manera que éste queda con forma de gota (fig. 3.3b). Se introduce un microhilo de cobalto de 1 cm aproximadamente de longitud y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro (fig. 3.3c) y se cierra el vidrio aplicándole calor mientras se hace vacío por el otro extremo, de manera que el microhilo queda embebido en el vidrio (fig. 3.3d). Se pule el vidrio primero con un papel de lija hasta descubrir el hilo de cobalto (fig. 3.3e), y después se da un acabado fino puliendo con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 0.1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula, y finalmente con pasta de alumina de 0.05  $\mu\text{m}$  sobre un paño apropiado (fig. 3.2 detalle). El ME se ha pulido con pasta de diamante y con alumina antes de cada experimento.

### 3.1.2 Control de la distancia ME–substrato

La distancia desde el ME hasta la superficie del substrato se ha podido determinar con bastante exactitud a partir del valor de la corriente estacionaria del proceso de reducción de las moléculas de  $\text{O}_2$  disueltas en la disolución.



Para registrar este proceso se deja la disolución expuesta al aire durante 30 minutos (para asegurar un contenido suficiente de oxígeno en la disolución) y



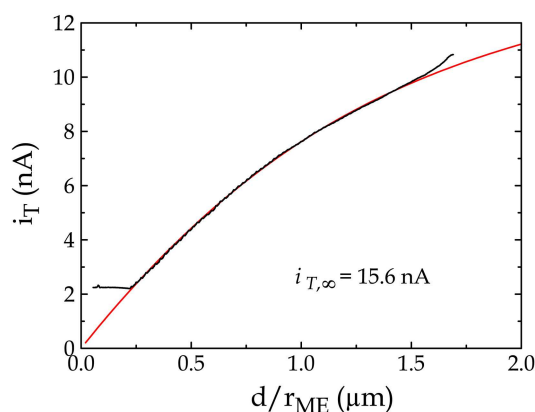
**Figura 3.3.** Imágenes del proceso de fabricación de un microelectrodo.

se mide la corriente que pasa por el ME para el potencial  $E_{\text{ME}} = -0.95 \text{ V}$ , que corresponde con el valor límite controlado por difusión.

Al aproximar el ME a la superficie del electrodo de Au (a potencial de circuito abierto) se produce una realimentación negativa, debida a la reducción de la corriente de difusión de  $\text{O}_2$  producida por la proximidad del substrato [92]. Esta curva de corriente-distancia se puede ajustar (fig. 3.4) mediante la expresión que el modelo teórico [22, 93] proporciona para el caso en que el radio del vidrio aislante sea diez veces el radio del ME ( $r_{\text{ME}}$ ):

$$\frac{i_T(d/r_{\text{ME}})}{i_{T,\infty}} = \frac{1}{0.4572 + 1.460 r_{\text{ME}}/d + 0.4313 \cdot e^{-2.351 r_{\text{ME}}/d}} - \frac{0.1454 d/r_{\text{ME}}}{5.577 + d/r_{\text{ME}}} \quad (3.2)$$

A partir de esta comparación se puede determinar la distancia conociendo la relación entre la corriente a la distancia  $d$ , y ésta en el volumen de la disolución  $i(d)/i_{T,\infty}$ .



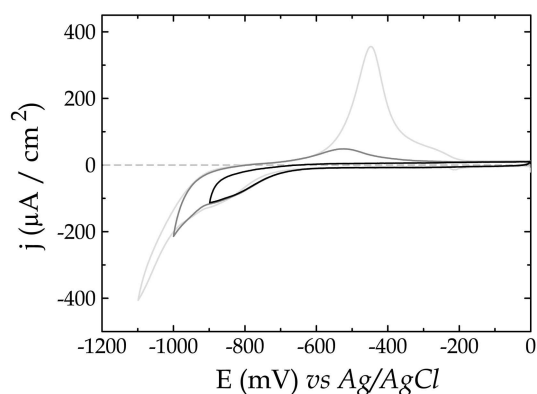
**Figura 3.4.** Curva (negro) de la corriente del ME en función de la distancia ME-substrato correspondiente a la realimentación negativa en la reducción de oxígeno en la superficie del ME, y (rojo) ajuste teórico tomando el valor  $i_{T,\infty} = 15.6$  nA (eq. 3.2).

### 3.2 Electrodeposición de cobalto sobre oro

Para determinar las mejores condiciones para depositar Co localmente se ha estudiado en primer lugar la deposición electroquímica de Co en una superficie de Au. Una de las características que debe cumplir el electrolito soporte utilizado en la deposición localizada es que permita la electrodeposición de Co sobre Au a partir de concentraciones muy bajas de iones de este metal.

En primer lugar se ha registrado la CV de un electrodo de Au en una disolución  $1 \text{ mM Co}^{2+} + 0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M NaCl}$  (fig. 3.5). Estos resultados concuerdan con los estudios de Kolb y col. [94] de crecimiento de Co en Au(111) y Au(100). En la CV obtenida se observa que la deposición de Co tiene lugar a valores del potencial por debajo de  $-0.90 \text{ V}$ , y que la disolución de Co se produce a valores por encima de éste. Esto indica que el par Co/Co(II) es electroquímicamente *quasi* reversible en las condiciones que se han estudiado.

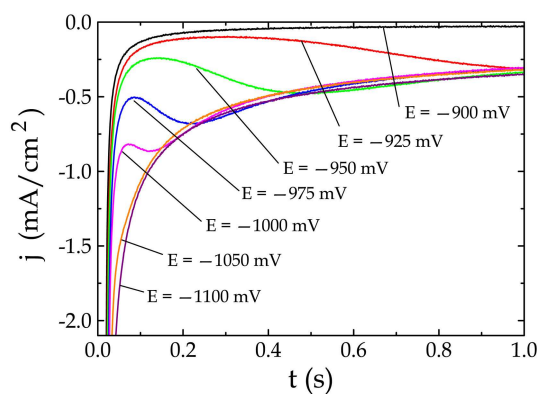
Para obtener más información sobre el proceso de deposición de Co sobre Au en esta disolución se han tomado diferentes curvas de corriente transitoria



**Figura 3.5.** Ciclos voltaméricos de la deposición de cobalto sobre oro alcanzando distintos valores del potencial.

mediante cronoamperometría.

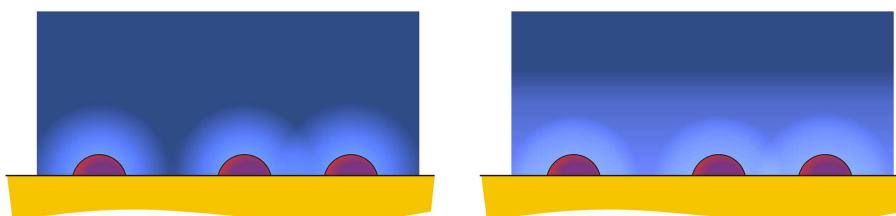
Para cada una de estas curvas se ha aplicado al sustrato de Au un pulso de potencial pasando desde un valor al que no tiene lugar la deposición ( $-0.50$  V) hasta un potencial que se ha variado entre  $-0.90$  y  $-1.10$  V (fig. 3.6). En la curva transitoria tomada para el potencial  $-0.90$  V únicamente



**Figura 3.6.** Curvas de corriente transitoria de deposición de cobalto sobre una superficie de oro. Se puede ver que cuanto más negativo es el potencial antes se alcanza el régimen de control por difusión en el plano.

se observa la corriente de carga del sustrato. En el resto de las curvas se

observan además dos mecanismos que limitan la corriente farádica. Uno de ellos tiende a aumentar con el tiempo y se debe a la difusión radial de los iones desde el volumen de la disolución hacia los centros de nucleación<sup>2</sup>. La tendencia creciente se debe a la nucleación y crecimiento de estas partículas aisladas con el tiempo. El otro mecanismo se debe a la difusión de los iones en el plano del sustrato, y que disminuye con el tiempo debido al aumento del espesor de la capa de difusión. Esta situación se alcanza cuando las capas de difusión de los centros de nucleación se solapan pasando de esta manera al régimen de difusión en el plano [95] (fig. 3.7). En las curvas transitorias se



**Figura 3.7.** Esquemas de la variación de la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  debida a la difusión de los iones desde el volumen de la disolución hacia los centros de nucleación en los casos de (izda) difusión radial hacia los centros de nucleación, y (dcha.) difusión en el plano del sustrato.

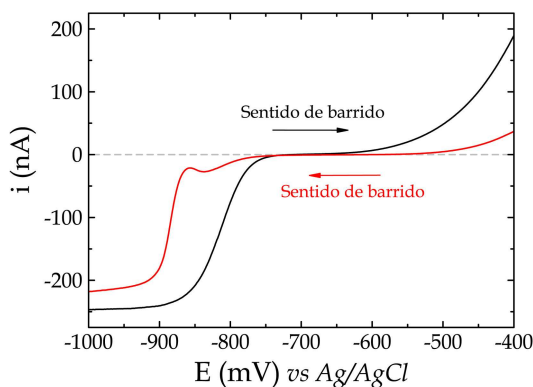
observa que según el potencial se hace más negativo la corriente alcanza antes el valor límite debido a la difusión en el plano. A partir de valores de potencial igual o más negativos que  $-1.0$  V se alcanza el ritmo de deposición de Co más rápido posible en estas condiciones.

### 3.3 Disolución del microelectrodo de cobalto

La disolución del ME de Co es la parte complementaria al proceso anterior para poder localizar la deposición de Co mediante esta técnica. Por ello se ha estudiado este segundo proceso mediante voltametría de barrido lineal (*Linear*

<sup>2</sup>sitios en la superficie en los que la deposición de metal se produce preferentemente respecto al resto de la superficie

*Sweep Voltammetry* – LSV) en una disolución con el electrolito soporte y 10 mM  $\text{CoSO}_4$  (fig. 3.8). En principio, se debería de haber obtenido un único

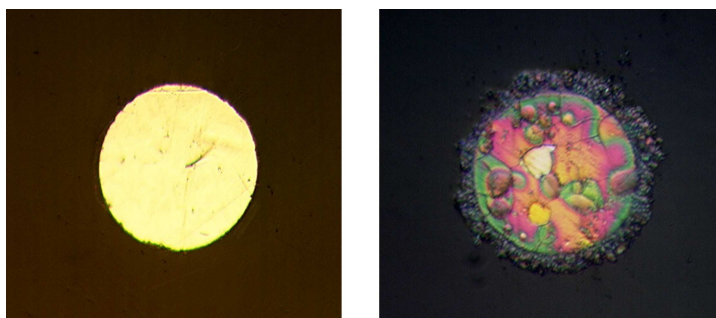


**Figura 3.8.** Voltametría lineal del ME de cobalto en una disolución de 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1 M  $\text{NaCl}$  y 10 mM  $\text{CoSO}_4$  para los dos sentidos de barrido.

valor del potencial de circuito abierto, por tratarse de un sistema no polarizable [96]. Sin embargo, se ha observado que en el electrolito que se ha tomado para llevar a cabo el proceso no sucede así, sobre todo cuando el barrido de potencial se hace de valores positivos a negativos. Al barrer el potencial de valores negativos a positivos el comportamiento del sistema es menos irreversible. Para los valores más negativos se alcanza el valor límite de la corriente catódica controlada por la difusión en estado estacionario. A partir de este valor de la corriente, y mediante la eq. 1.21, se puede calcular el valor del coeficiente de difusión de los iones  $\text{Co}^{2+}$ ,  $D_{\text{Co}^{2+}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , que es similar al valor  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  publicado anteriormente [97].

A potenciales positivos la corriente anódica depende fuertemente del sentido de barrido del potencial. Al empezar el barrido por el valor más positivo del potencial la corriente anódica es mucho menor. Esto indica que a estos valores del potencial se forma una capa de óxido de Co en la superficie del ME que lo pasiva. De esta manera, al empezar el barrido en un valor del potencial en el que tiene lugar este proceso anódico, el espesor de la capa de óxido es mayor aumentando el efecto de bloqueo, y reduciendo la intensidad de la corriente.

Este comportamiento del ME es el que más ha influido en el proceso de deposición localizada de Co. Esta hipótesis se ha visto reforzada al observar la superficie del ME antes y después de mantenerlo en la disolución a  $-0.40$  V (fig. 3.9).



**Figura 3.9.** Imágenes de microscopio óptico de la superficie del ME de cobalto (izda.) antes y (dcha.) después de aplicarle un potencial de  $-0.40$  V dentro de la disolución.

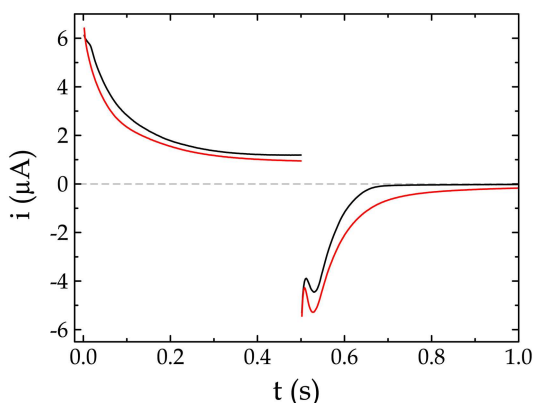
### 3.4 Curvas transitorias de generación/colección de iones $\text{Co}^{2+}$

El último paso en el estudio del proceso de deposición localizada de Co ha consistido en el análisis de la transferencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  del ME a la superficie del electrodo, cuando ambos están muy próximos, en una disolución del electrolito soporte ( $0.25$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $0.1$  M  $\text{NaCl}$ , sin iones  $\text{Co}^{2+}$ ), en la configuración del SECM. Para ello se han medido las corrientes transitorias de generación y colección (G/C) de iones  $\text{Co}^{2+}$  en el ME, en diferentes condiciones.

Para llevar a cabo este proceso se ha introducido el ME en la disolución manteniendo su potencial a  $-0.95$  V para evitar la disolución continuada de éste, y a la vez para poder controlar la distancia mediante la reducción de  $\text{O}_2$ , como se ha descrito antes. Una vez situado el ME a una distancia determinada ( $\simeq 5$   $\mu\text{m}$ ) del substrato de Au se ha eliminado el oxígeno de la disolución

burbujeando ésta con nitrógeno durante al menos 20 min. Se ha tenido cuidado de no dejar en ningún momento el ME al potencial de circuito abierto para evitar la formación de óxido de Co en su superficie.

Para medir las curvas G/C se ha aplicado un doble pulso de potencial de 0.20 y 1.00 V, durante 0.5 s cada uno, para generar y coleccionar iones  $\text{Co}^{2+}$ , mientras se mantenía el potencial del electrodo de Au constante. En primer lugar se ha observado que para obtener resultados reproducibles el ME se ha tenido que mantener a  $-1.00$  V durante 30 s. Se han observado diferencias interesantes entre las curvas G/C tomadas con el substrato a 0.00 V, al que no se ha depositado Co, y las tomadas con éste a  $-1.00$  V, al que sí se deposita (fig. 3.10).



**Figura 3.10.** Cronoamperometría del ME de Co al aplicar un doble pulso de potencial (de  $-1.00$  V a  $0.00$  V, y vuelta a  $-1.00$  V), para una distancia ME-substrato de  $4.5 \mu\text{m}$ , y manteniendo el substrato al potencial (negro) de  $0.00$  V, y (rojo) de  $-1.00$  V.

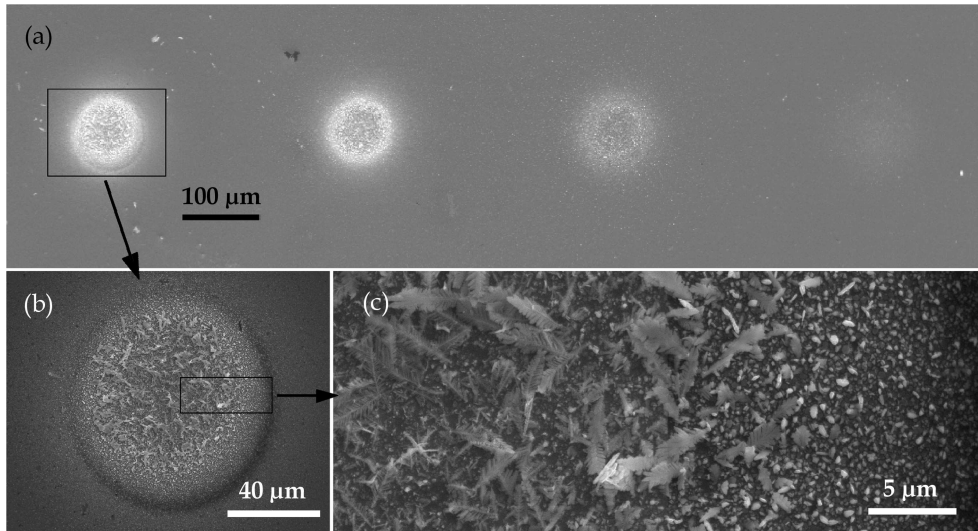
Cuando el potencial del substrato ha sido  $0$  V, la eficiencia de la colección, que se puede definir como la relación entre las cargas transferidas en la colección y la generación, es  $0.68$ , que es bastante alto. Esto ya se había observado en medidas similares mediante SECM [98]. Cuando el substrato es inerte, éste únicamente actúa atrapando los iones  $\text{Co}^{2+}$  cerca del ME, produciendo una alta eficiencia de colección cuando el potencial es invertido. El hecho de que

el potencial sea menor que uno se debe a la pérdida parcial de las especies generadas a través de la película delgada de disolución que queda entre el ME y la superficie del sustrato. Por otro lado, cuando el potencial del sustrato es suficientemente negativo para que los iones  $\text{Co}^{2+}$  se depositen en éste, muchos menos iones quedan disponibles para la redeposición en el ME durante el pulso inverso. En este caso la eficiencia de colección disminuye hasta 0.35, que es mucho menor que su valor cuando no se producía la deposición de Co.

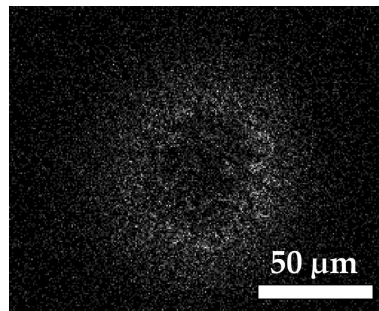
### 3.5 Electrodeposición local de cobalto

La electrodeposición localizada de microestructuras de Co se ha realizado con el montaje del SECM y en la disolución de  $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M NaCl}$  empleados en el apartado anterior. Para ello se ha aproximado el ME hasta una distancia de  $5 \mu\text{m}$  de la superficie del sustrato de Au, y se ha aplicado al ME un potencial de  $-0.20 \text{ V}$ , dentro del régimen de disolución, mientras el sustrato se ha mantenido a  $-1.00 \text{ V}$ . Como ya se ha visto anteriormente, el potencial del sustrato es suficiente para depositar los iones  $\text{Co}^{2+}$  que lleguen a su superficie. Para ver la evolución en el tiempo se ha realizado el mismo proceso durante distintos intervalos de tiempo (fig. 3.11). Se han obtenido microestructuras circulares formadas por partículas de Co, cuya forma y tamaño es similar a la del ME. Estos depósitos no son homogéneos, ya que las partículas en la periferia tienen un tamaño medio de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  y forma redondeada, mientras en el centro del depósito son ramificaciones de hasta  $5 \mu\text{m}$  de longitud. En el mapa de composición de las estructuras, obtenido mediante microanálisis de rayos X por EDX, se ha observado que en el borde de las estructuras la cantidad de cobalto es mucho mayor que en el centro (fig. 3.12).

Esta distribución inhomogénea de Co podría ser debida a un mecanismo asociado a la difusión de los iones de cloro ( $\text{Cl}^-$ ) en el volumen de la disolución entre el ME y el sustrato. Lo más probable es que los iones  $\text{Cl}^-$  colaboren favoreciendo el proceso de disolución, formando iones complejos  $\text{CoCl}_n^{2-n}$ . La

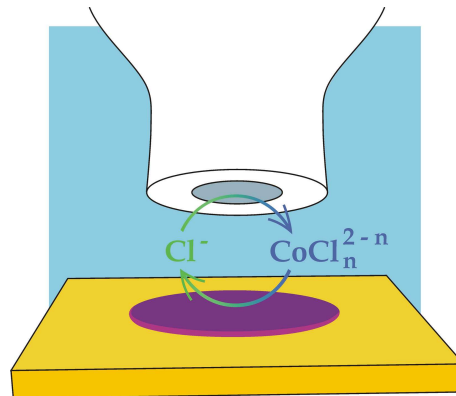


**Figura 3.11.** (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de cuatro estructuras de cobalto electrodepositadas localmente (de derecha a izquierda) durante 5, 10, 20 y 40 segundos. Imagen de (b) la estructura de 40 segundos y (c) un detalle del centro y el borde derecho de ésta.



**Figura 3.12.** Mapa de composición mediante microanálisis de rayos X por EDX de una microestructura depositada durante 40 segundos.

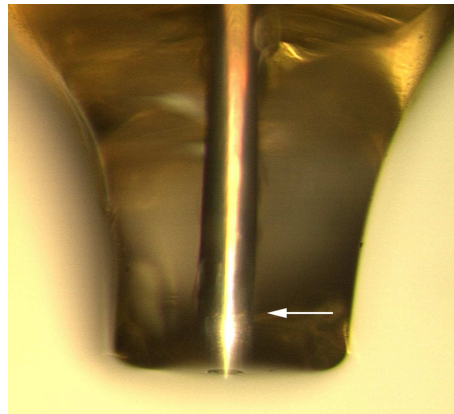
dependencia de la disolución anódica del ME con la difusión radial de los iones cloruro produciría un flujo de iones  $\text{Co}^{2+}$  mayor en el borde del ME que en el centro, produciendo la distribución de Co del depósito (fig. 3.13). Esta hipótesis se ve respaldada al haberse observado al microscopio que después de



**Figura 3.13.** Esquema del modelo propuesto de distribución inhomogénea de Co en las estructuras electrodepositadas localmente mediante SECM.

cada experimento de electrodeposición localizada el ME se ha disuelto más por el borde que por el centro.

Uno de los grandes inconvenientes de esta técnica para fabricar microestructuras es que el ritmo de desgaste del ME es muy alto, comparado con el material depositado. Esto hace que la vida útil del ME sea corta, y que no se puedan crecer estructuras relativamente grandes con esta técnica (fig. 3.14)



**Figura 3.14.** La superficie del ME (flecha blanca) se retrae rápidamente dentro del aislamiento de vidrio durante el proceso de deposición localizada. Esta imagen corresponde a un ME utilizado durante 90 s.

### 3.6 Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado el procedimiento que se ha seguido para depositar electroquímicamente Co de manera localizada mediante SECM. Para ello se han estudiado previamente los procesos de disolución anódica del microelectrodo (ME) y la deposición catódica de  $\text{Co}^{2+}$ , para concentraciones bajas de éste, sobre una superficie de Au. En el proceso de disolución se ha observado que a potenciales por encima de aprox.  $-0.70$  V se forma una capa de óxido sobre el ME que lo pasiva. Para poder inyectar iones  $\text{Co}^{2+}$  en la disolución se ha tenido que aplicar potenciales mucho más positivos ( $\sim -0.20$  V). Este sobrepotencial tan alto en el ME puede ser una de las causas de que la distribución de Co en los depósitos sea tan inhomogénea. En cuanto al proceso de deposición de Co se ha observado que manteniendo el sustrato a un potencial  $-1.00$  V o más negativo la corriente de deposición alcanza rápidamente el valor límite.

También se ha observado mediante CA que la eficiencia de colección de iones  $\text{Co}^{2+}$  en el ME, calculada a partir de las curvas de corriente transitoria de generación/colección de estos iones, se reduce bastante al realizar este proceso en la proximidad del sustrato de Au a un potencial  $-1.00$  V, debido al proceso de deposición de gran parte de los iones en la superficie del sustrato.

Finalmente se ha depositado localmente Co durante distintos tiempos y se ha analizado la morfología de estos depósitos. Se ha observado que estos están formados por una distribución inhomogénea de partículas de Co que varían de una forma redondeada de  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$  de tamaño en el borde de los depósitos hasta partículas ramificadas de hasta  $5$   $\mu\text{m}$  de longitud en el centro de estos. Analizando su composición se ha comprobado que las partículas de borde son mucho más ricas en Co que las del centro. También se ha observado que el desgaste del ME de Co es muy rápido en comparación con la cantidad de material depositado. Para justificar este comportamiento se ha sugerido que el proceso de disolución de Co puede estar asistido por los iones cloruro del electrolito, de manera que la difusión de estos iones sea el mecanismo

responsable de la distribución inhomogénea del Co en los depósitos.

A la vista de todos estos resultados se puede concluir que, a pesar de haber logrado el objetivo que se planteaba en este trabajo, es decir, depositar Co electroquímicamente de manera localizada mediante SECM, los depósitos obtenidos no parecen resultar, en principio, interesantes desde el punto de vista del magnetismo. Por otro lado, la corta duración del ME hace evidente la necesidad de encontrar otra técnica para la fabricación de microestructuras magnéticas.



## Capítulo 4

# Litografía electroquímica de películas magnéticas delgadas

Este trabajo se ha realizado principalmente en el *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée* (LPMC) de la *Ecole Polytechnique–CNRS* en Palaiseau (Francia) durante una estancia de seis meses, en colaboración del Dr. André Gündel y bajo la supervisión del Dr. Philippe Allongue y el Dr. Fouad Maround.

El objetivo de la parte del trabajo de tesis recogido en este capítulo era la fabricación de estructuras magnéticas submicrométricas con imanación fuera del plano. Con el fin de lograr este propósito se planteó realizar la estructuración de películas ultradelgadas de cobalto mediante la técnica novedosa de mecanizado electroquímico. Esta técnica, desarrollada por primera vez en el 2000 [28], se había llevado a cabo con diferentes metales y semiconductores utilizando un microelectrodo (ME) como herramienta.

El tamaño del electrodo utilizado como herramienta, y el control de su posición respecto a la muestra son parámetros clave para estructurar películas a escala submicrométrica. Por estas razones, en este trabajo se ha elegido un microscopio de fuerzas atómicas en ambiente electroquímico (EC-AFM), to-

mando la punta AFM metalizada como electrodo herramienta, para realizar esta técnica. Este tipo de microscopio permite situar una punta metalizada muy afilada en la superficie de la muestra, de manera que haga contacto únicamente con el extremo de ésta, y controlar su posición en la superficie con mucha precisión.

Por otro lado, se sabe que las películas ultradelgadas de Co crecidas por electrodeposición sobre una superficie de Au(111) poseen imanación perpendicular dentro de un intervalo de espesor bien conocido [99]. Esta propiedad hace que estas películas sean buenas candidatas para el objetivo de este trabajo.

Dentro de lo que sabemos, este trabajo es la primera vez que la técnica de mecanizado electroquímico se lleva a cabo mediante EC-AFM. Además de las características de esta microscopía, que hacen que sea una técnica adecuada para estructurar películas delgadas con muy alta resolución, ésta también permite estudiar *in-situ* la dependencia de la resolución del mecanizado con los diferentes parámetros que controlan el proceso. Por esta razón, se consideró necesario comenzar el trabajo estudiando la dependencia del proceso de disolución electroquímica de los principales parámetros que lo controlan. Para realizar este estudio se han utilizado como muestras películas delgadas de cobre, en lugar de películas de cobalto, con el fin de evitar la compleja electroquímica del cobalto el cual tiende a formar moléculas complejas y a pasivarse.

En paralelo a este estudio, también se ha mejorado la técnica de crecimiento de bicapas ultradelgadas Co/Cu por electrodeposición utilizada en el laboratorio. Se ha desarrollado un nuevo método para eliminar el tedioso proceso intermedio de intercambiar la solución evitando que la superficie de la muestra entre en contacto con el aire. Para ello se ha diseñado un nuevo soporte para colocar el substrato, con una pequeña cavidad, que puede funcionar ella misma como una celda electroquímica independientemente. Este soporte dispone de un sistema para inyectar o eliminar disolución de la cavidad.

Desafortunadamente, la estancia terminó en el momento en que el proceso de disolución de películas de Cu y el proceso de crecimiento de bicapas Co/Cu estaban bien controlados, y todo estaba preparado para empezar a trabajar en la fabricación de microestructuras magnéticas.

## 4.1 Litografía electroquímica mediante AFM

La técnica de litografía electroquímica que se ha desarrollado en este trabajo permite moldear materiales conductores mediante la disolución local de estos con resolución submicrométrica. Para este propósito se debe aplicar pulsos de potencial ultracortos al electrodo que se va a emplear como herramienta y que se sitúa muy cerca de la muestra (pieza de trabajo). Cuanto más afilado es el electrodo herramienta mayor es la resolución que se puede conseguir mediante esta técnica. Para conseguir la mayor resolución también es necesario controlar con precisión la posición y la distancia del electrodo herramienta respecto de la pieza de trabajo. Por estas razones, un buen candidato como sistema experimental para llevar a cabo esta técnica con la mayor resolución posible es un microscopio de fuerzas atómicas en ambiente electroquímico (EC-AFM), utilizando su punta metalizada como electrodo herramienta.

Para llevar a cabo el proceso de litografía electroquímica utilizando este sistema, se aplican pulsos ultracortos de potencial ( $E_t(t)$ ) a la punta del AFM, mientras mediante control bipotenciostático la muestra se mantiene a un potencial constante ( $E_s$ ). El potencial de la muestra se fija ligeramente por debajo de su potencial de equilibrio ( $E_{M/M^{n+}}$ ) con el fin de que ésta sea estable en la disolución en toda su superficie salvo en la proximidad del extremo de la punta durante el proceso de mecanizado.

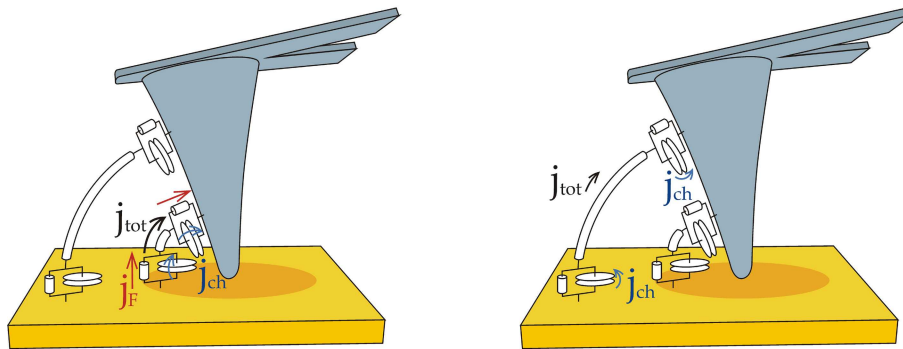
Durante la aplicación de los pulsos de potencial surge una corriente eléctrica entre las interfases de la muestra y la punta, llevada por los iones de la disolución (especies cargadas), y que depende de la resistencia de la disolución entre ambas. Esta resistencia es proporcional a la distancia recorrida por los iones de la disolución, por lo que cuanto más cerca del extremo de la pun-

ta menor es la resistencia de la disolución. Esto significa que la densidad de corriente y por lo tanto la polarización de las interfases depende de la distancia al extremo de la punta, siendo mayor cuanto más cerca está. La duración tan corta de los pulsos permite localizar el proceso de disolución en una región muy reducida en torno vértice de la punta AFM. Los pulsos están separados por un tiempo de relajación a lo largo del cual las interfases de la punta y la muestra se descargan prácticamente.

El concepto de esta técnica se puede ilustrar mediante un simple circuito equivalente de la interfase electroquímica (doble capa cargada) formado por la asociación en paralelo de una resistencia y un condensador. Cuando la diferencia de potencial en la interfase no es cero (respecto al valor de equilibrio), la resistencia del circuito, cuyo valor depende del sobrepotencial ( $R(\eta) = dj/d\eta$ ), da lugar a la corriente farádica debida a los procesos de transferencia de electrones, y la capacidad da lugar a la corriente de carga necesaria para alcanzar la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución ( $\Delta E_{s/sol}$ ). Aplicando este circuito a nuestro caso podemos asumir que cada punto en la interfase de la doble capa está conectado a otro punto en la interface de la muestra mediante una resistencia que depende de la distancia entre ellos (fig. 4.1). Este circuito está de acuerdo con la idea de que, para mantener el balance total de carga en la disolución, la carga transferida en la superficie de la muestra debe ser igual a la transferida en la superficie de la punta.

Al comienzo de cada pulso de potencial la corriente farádica en toda la superficie de las dos interfases es cero, lo que significa que toda la densidad de corriente corresponde a corriente de carga. Durante el corto intervalo de tiempo del pulso de potencial sólo en un area muy reducida de la superficie de la muestra en torno al vértice de la punta la polarización de la interfase alcanza un valor suficientemente alto para que empiece la reacción.

Una de las ventajas de este montaje respecto de los otros utilizados para realizar esta técnica es que la posición del electrodo herramienta es totalmente estable sobre la superficie de la muestra a lo largo del proceso de mecaniza-



**Figura 4.1.** En los lugares de la superficie de la muestra situados cerca del extremo de la punta (izda.), el valor bajo de la resistencia de la disolución que la conecta a la interfase de la punta permite a la interfase de la muestra alcanzar una polarización suficientemente alta para comenzar la reacción, mientras que en el resto de la superficie de la muestra (dcha.) la polarización alcanzada es muy baja.

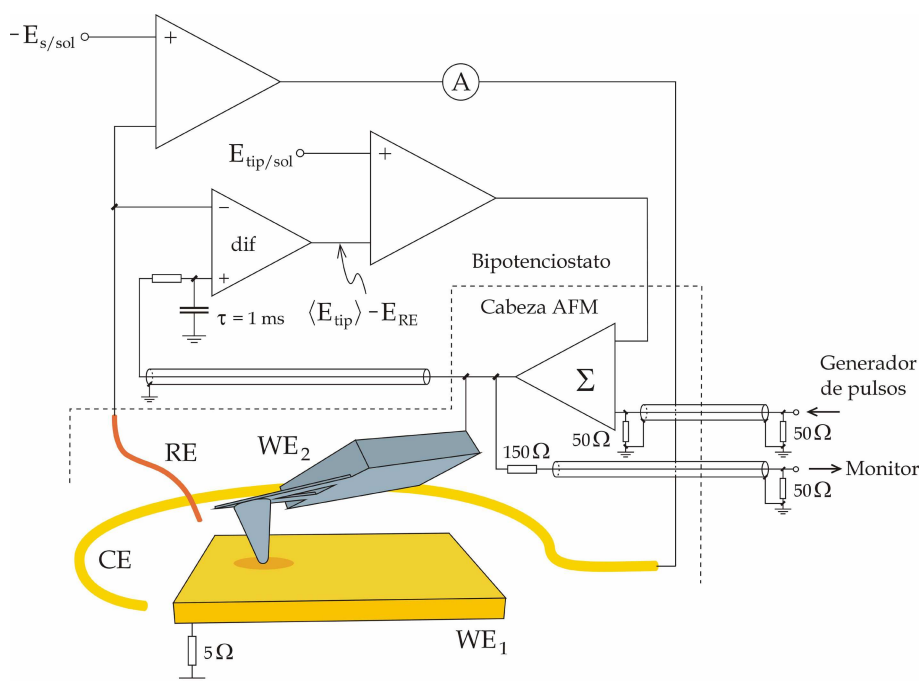
do. Esta característica del EC-AFM ha permitido estudiar la evolución en el tiempo del proceso de disolución localizado de una película metálica delgada.

#### 4.1.1 Montaje experimental

El montaje utilizado estaba preparado a la llegada del autor al LPMC, por lo que éste no contribuyó en su desarrollo.

La electrónica que controla el potencial de la muestra y la punta, y que permite aplicar los pulsos cortos de potencial, está dividida en dos partes. Una de las partes, que corresponde a un circuito estándar de bipotenciostato de baja frecuencia (fig. 4.2), es una unidad externa conectada al resto del circuito mediante cables coaxiales. Este circuito estabiliza el potencial de la muestra y el potencial medio de la punta a los valores deseados.

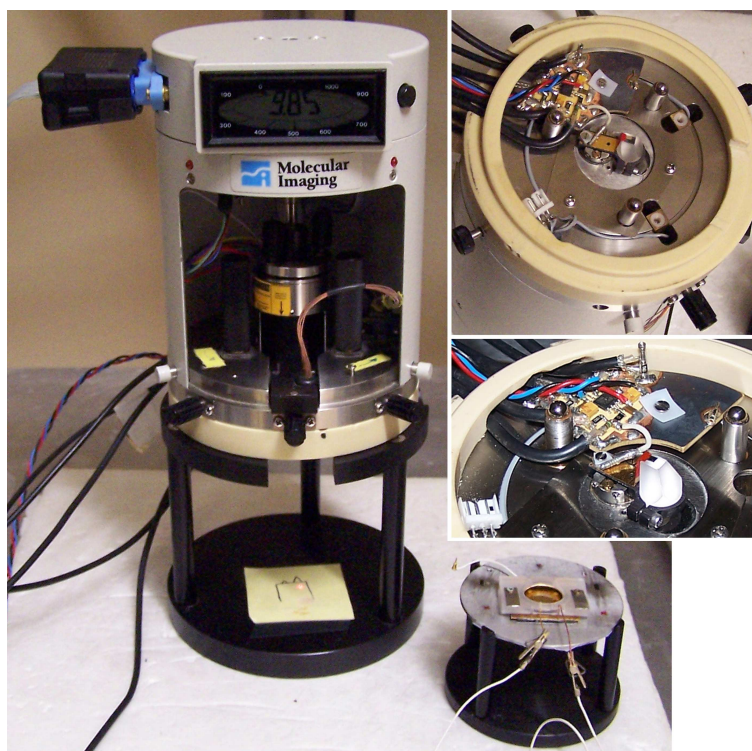
La otra parte del circuito está acoplada a la cabeza del AFM, muy cerca de la punta AFM, y conectada al soporte de ésta mediante un cable de menos de 3 cm (fig. 4.3). Esta parte del circuito suma el valor estabilizado del potencial



**Figura 4.2.** Esquema simplificado de la electrónica de control del potencial de la muestra y del potencial medio de la punta mediante un sistema bipotenciostático, y para aplicar pulsos de potencial ultracortos.

medio de la punta y el tren de pulsos suministrado mediante un generador de pulsos externo. La salida del generador de pulsos y la entrada del circuito sumador tienen baja impedancia con el fin de evitar reflexiones de los pulsos transmitidos.

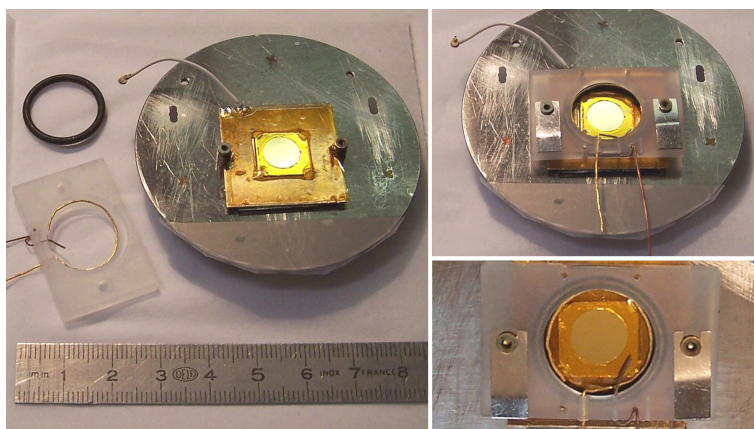
Los substratos de Au para crecer las películas de Cu se han montado en la celda del EC-AFM mediante el siguiente procedimiento. Se corta una muestra de mica con Au con forma cuadrada, de aprox. 10 mm de lado, y se pega en el fondo de la celda EC-AFM. Después de hacer al menos cuatro contactos eléctricos con pintura de plata en las esquinas de la muestra, se utiliza cinta adhesiva de *kapton* para definir la superficie activa del substrato y aislar el resto del substrato, los contactos y la superficie metálica sobre la



**Figura 4.3.** Parte de la electrónica para controlar el potencial de la punta está acoplado a la cabeza del AFM.

que está montada el substrato. La superficie activa ha sido un círculo de 7 mm de diámetro.

Como Q-RE se ha utilizado un hilo de Cu, situado cerca de la superficie activa de Au. Como contraelectrodo se ha utilizado un hilo de Au, el cual se ha colocado lo más lejos posible de la superficie activa. La cavidad de la celda está formada por una pieza de *Kel-F* y una junta tórica de *viton* de 17 mm de diámetro. Los hilos de Cu y Au se han limpiado en una disolución de HCl, y la pieza de *Kel-F* en una disolución *piraña*, antes de cada experimento.



**Figura 4.4.** La muestra de oro está montada en el fondo de la celda electroquímica y la superficie activa se define mediante cinta adhesiva de *kapton*.

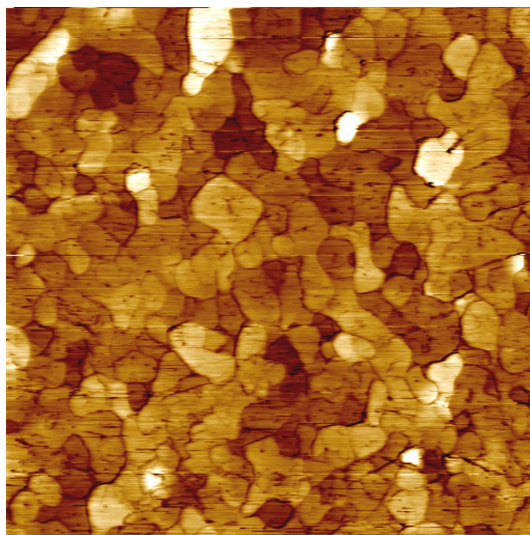
## 4.2 Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas para realizar los experimentos de litografía electroquímica han sido películas delgadas de Cu crecidas sobre Au(111) por electrodeposición. Las muestras de oro utilizadas como sustrato para las películas de Cu se han preparado mediante evaporación en vacío por efecto Joule sobre mica, siguiendo el siguiente procedimiento.

Se introduce una oblea de mica recién clivada en la campana de la evaporadora, y se bombea ésta hasta alcanzar una presión de  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Se calienta la mica hasta  $(350 \pm 5)^\circ \text{C}$  y se mantiene a esa temperatura durante todo el proceso. Antes de comenzar el crecimiento de la película se calienta un crisol con Au hasta obtener un ritmo de evaporación estable de  $3 - 4 \text{ \AA/s}$ . El proceso de crecimiento se controla mediante un obturador situado entre el crisol y la oblea de mica. Éste se prolonga hasta que el espesor de la película alcanza el valor de 600 nm. El ritmo de crecimiento y el espesor total son controlados mediante un resonador de cristal de cuarzo.

Inmediatamente antes de usar las muestras de Au, éstas han sido recocidas con una llama, dejándolas enfriarse al aire, con el fin de proporcionarle a la

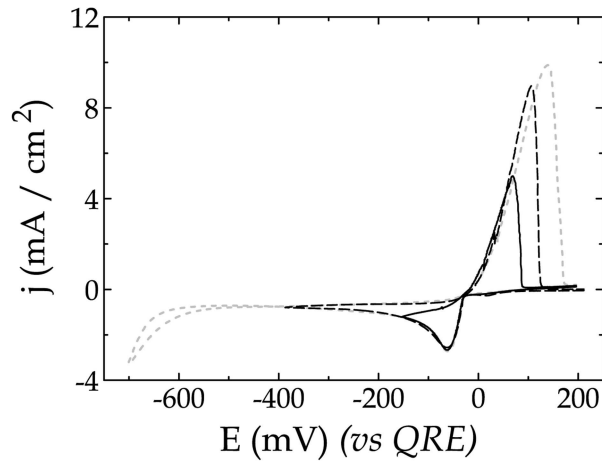
superficie una textura granular con caras atómicamente planas con orientación (111) [100]. En la fig. 4.5 se puede ver una imagen típica de AFM a gran escala de la superficie de una muestra de Au.



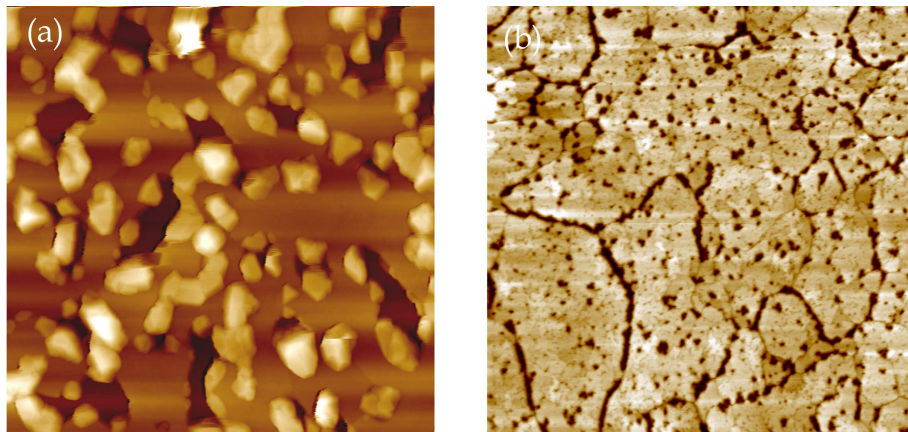
**Figura 4.5.** Imagen AFM  $7 \times 7 \mu\text{m}$  de la superficie de la muestra de Au.

Las películas de Cu se han crecido por electrodeposición sobre las muestras de Au(111) en la celda del EC-AFM utilizando la disolución 10 mM  $\text{CuSO}_4$  + 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A pesar del volumen reducido y de la configuración de los electrodos de esta celda, las películas de Cu han crecido con un espesor suficientemente uniforme. Mediante CV (fig. 4.6) se ha observado que el crecimiento de cobre comienza a potenciales ligeramente negativos (respecto del potencial del Q-RE).

Sin embargo, a valores bajos de la polarización, para los cuales la reacción está controlada por la cinética de la transferencia de electrones, el Cu crece solamente en los lugares preferentes situados principalmente en los bordes de las terrazas de Au (fig. 4.7.a). Para obtener películas continuas de Cu se tiene que desplazar el potencial de crecimiento hacia valores más negativos con el fin de entrar en la región de la reacción controlada por difusión (fig. 4.7.b). Teniendo en cuenta que la evolución de hidrógeno comienza a aprox.  $-500 \text{ mV}$ ,



**Figura 4.6.** Ciclo voltamétrico de la deposición y disolución de Cu sobre Au(111). Se observa que la evolución de hidrógeno comienza a  $E = -500$  mV.



**Figura 4.7.** (a) Imagen AFM  $3 \times 3 \mu\text{m}$  de un sustrato de Au en el que han crecido a  $E = -50$  mV cristales de Cu en los lugares preferentes. (b) Imagen AFM  $5 \times 5 \mu\text{m}$  de una película de Cu crecida a  $E = -400$  mV.

las películas de Cu se han crecido a  $-400$  mV, durante 100 s. El espesor de estas películas, estimado mediante la ley de Faraday, y medido también mediante AFM, es aprox. 30 nm.

### 4.3 Litografiado de películas delgadas de Cu

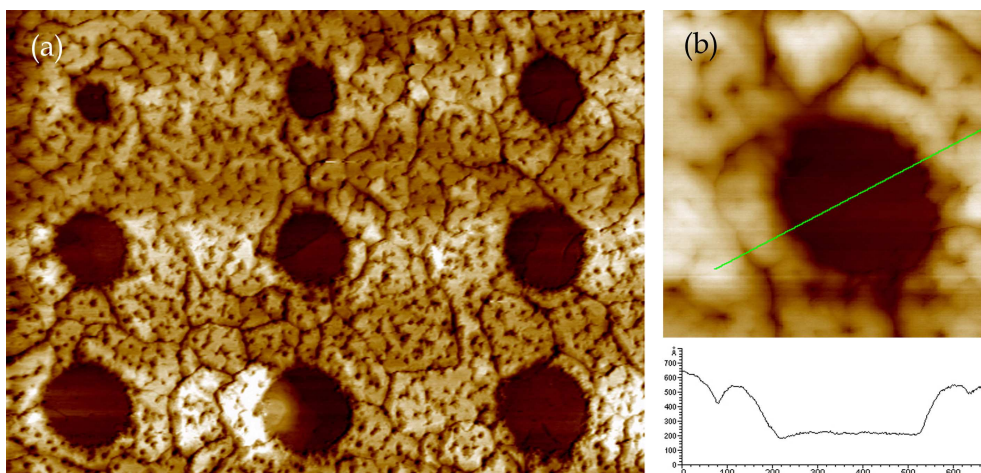
Para estudiar la evolución temporal del proceso localizado de disolución, llevado a cabo mediante la técnica de litografía electroquímica, y su dependencia con los diferentes parámetros que controlan el proceso, se han utilizado películas de Cu. En estos experimentos se ha utilizado la punta metalizada del AFM como electrodo herramienta y las disoluciones han sido 10 mM and 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En primer lugar, el potencial de la muestra ( $E_s$ ) se ha mantenido a  $-100$  mV (todos los potenciales están dados respecto del hilo de Cu Q-RE) para mantener la película de Cu estable en la disolución, pero sin desplazar el potencial muy lejos del valor de equilibrio, lo que podría dificultar mucho la reacción de disolución. El valor medio del potencial de la punta ( $\overline{E}_t$ ) se ha mantenido entre 10 mV y 300 mV.

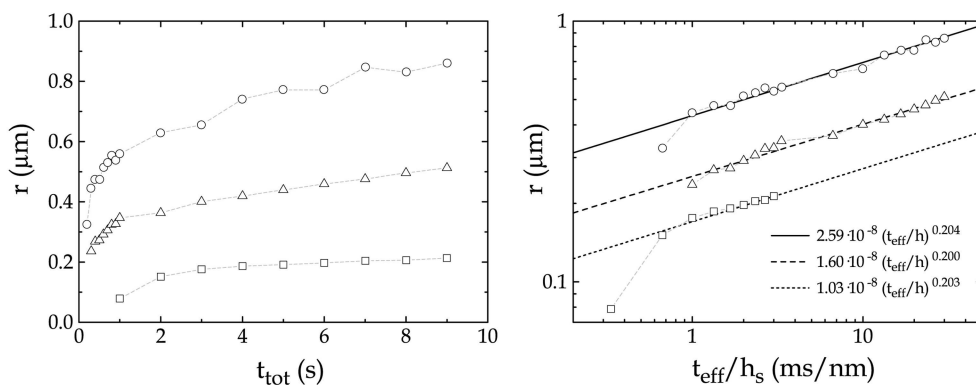
Los pulsos cortos de potencial están definidos por su *altura* ( $E_p$ ), *anchura* ( $t_p$ ) y el *tiempo de repetición* ( $T_p$ ), es decir, el intervalo de tiempo que transcurre entre el comienzo de cada dos pulsos consecutivos. Este último no es un parámetro determinante para el proceso cuando toma valores suficientemente grandes ( $T_p \geq 10 t_p$ ). Únicamente reduce el tiempo eficaz del proceso, lo que se puede compensar aumentando el tiempo total.

Después de aplicar los pulsos de potencial durante cierto tiempo ( $t_{tot}$ ) se puede observar en las imágenes de AFM que se ha disuelto una región circular de la película de Cu, centrada en el lugar donde el vértice de la punta estaba situado durante el proceso, dejando el substrato de Au al descubierto (fig. 4.8). Las regiones disueltas están bien definidas, y el espesor de la película cerca del borde de estas regiones rápidamente alcanza su valor original.

Se ha observado que, dentro del intervalo de valores del tiempo en el que se aplican los pulsos ( $t_{tot}$ ), cuanto más tiempo se mantiene el proceso mayor es el radio de la región disuelta (fig. 4.9). Obviamente, la evolución temporal de la región disuelta depende del tiempo de repetición ( $T_p$ ) y del espesor de la película de Cu ( $h_s$ ).



**Figura 4.8.** (a) Imagen de AFM de 5  $\mu\text{m}$  de ancho de un grupo de *agujeros* mecanizados en una película de Cu de 30 nm de espesor, dentro de una disolución 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aplicando pulsos de 20 ns de duración y  $-3.5$  V, repetidos cada 2  $\mu\text{s}$  durante un tiempo total que ha variado desde 1 a 9 s.



**Figura 4.9.** Evolución temporal del radio de la región disuelta en las siguientes condiciones: (○)  $t_p = 50$  ns,  $T_p = 500$  ns, 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (△)  $t_p = 20$  ns,  $T_p = 200$  ns, 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (□)  $t_p = 20$  ns,  $T_p = 2000$  ns, 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Durante la aplicación de los pulsos de potencial, el valor local del sobrepotencial de la muestra depende de la distancia al vértice de la punta. Esto es debido a la simetría cilíndrica que posee la configuración de la punta AFM

sobre la superficie de la muestra. La dependencia exponencial del valor de la densidad de corriente farádica con el sobrepotencial es la causa de la distribución tan inhomogénea del proceso farádico entorno a la punta:

$$j_f(x, t) = j_0 e^{\alpha n f \eta(x, t)} \quad (4.1)$$

De esta manera, la densidad superficial de carga transferida durante un pulso debida al proceso de disolución se puede expresar como una función general de la distancia  $x$ , cuya tendencia debe de ser decreciente para valores de  $x$  crecientes, y debe ser igual a cero para distancias grandes. Si además se asume que, sobre todo a valores pequeños de la distancia  $x$ , la carga y la descarga de las interfases se produce rápidamente, es decir, que la constante de tiempo de las interfases es mucho menor que la duración del pulso ( $\tau(x) \ll t_p$ ) entonces se puede aproximar la carga transferida en un pulso a:

$$\sigma_f = \int_0^{T_p} j_f(x, t) dt \simeq f(x) t_p \quad \lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0 \quad (4.2)$$

A partir de esta distribución de densidad de carga, y utilizando la ley de Faraday, se puede calcular el espesor de la capa disuelta en la película durante  $N$  pulsos:

$$h_d(x, N) = \frac{M_{Cu}}{d_{Cu}} \frac{N \sigma_f}{2F} \quad (4.3)$$

donde  $M_{Cu}$  y  $d_{Cu}$  son el peso molecular y la densidad del cobre, y  $F$  es la constante de Faraday.

El radio de la región disuelta es igual al valor de la distancia  $x$  para el que el espesor de la capa disuelta es igual al espesor de la película ( $h_s$ ). De esta manera se obtiene que el radio depende del tiempo total del proceso de la siguiente manera:

$$h_s \simeq \frac{M_{Cu}}{d_{Cu}} \frac{t_{tot}}{T_p} \frac{f(r) t_p}{2F} \Rightarrow r \simeq f^{-1} \left( \frac{2F d_{Cu}}{M_{Cu}} \frac{h_s}{t_{eff}} \right) \quad (4.4)$$

donde se ha definido el *tiempo eficaz* como el tiempo total del proceso multiplicado por la relación entre la duración del pulso y el tiempo de repetición:

$$t_{eff} = \frac{t_p}{T_p} t_{tot} \quad (4.5)$$

El aumento del tiempo de repetición, a partir de un valor para el cual las interfases electroquímicas de la muestra y la punta se han descargado, afecta únicamente al proceso reduciendo el *tiempo eficaz* durante el cual se produce el proceso.

Se ha observado que la dependencia entre el radio de la región disuelta y el tiempo del proceso se ajusta bastante bien a una ley de potencias. Si el ajuste se realiza tomando el tiempo eficaz, dividido entre el espesor de la película, en vez del tiempo total:

$$r = k \left( \frac{t_{eff}}{h_s} \right)^a \quad (4.6)$$

se obtienen los valores de los diferentes parámetros de ajuste que se muestran en la tabla 4.1. El exponente parece no depender de la concentración de la

Altura pulso $E_p$ (V)	Anchura pulso $t_p$ (ns)	Tiempo de repetición $T_p$ (ns)	Concentración disolución $H_2SO_4$	Exponente del ajuste	Factor del ajuste $\times 10^{-8}$
-4.0	50	500	10 mM	0.204	2.59
-4.0	20	200	10 mM	0.200	1.60
-3.5	20	2000	1 mM	0.203	1.03

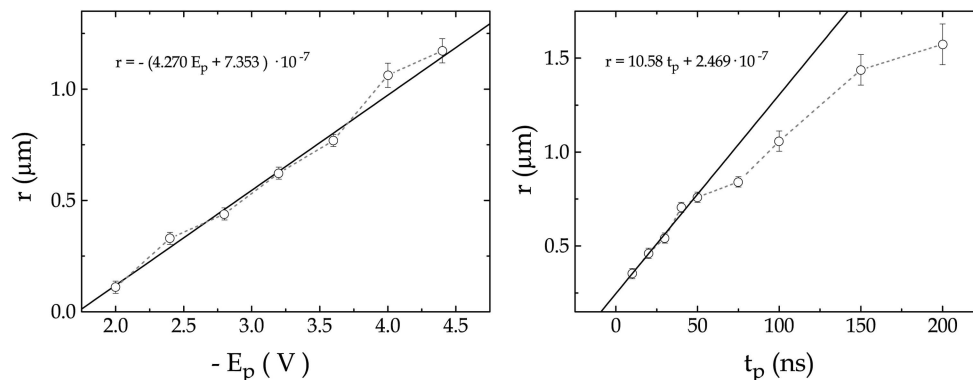
**Tabla 4.1.** Parámetros del proceso de disolución y del ajuste de la evolución temporal del radio de la región disuelta. Los parámetros del ajuste corresponden a unidades del SI.

disolución ni de la altura del pulso. Por el otro lado el factor de ajuste aumenta al aumentar la altura del pulso, la anchura de éste, y/o la concentración de la disolución.

De estos ajustes se puede deducir que, al menos para las condiciones en las que se han realizado estos experimentos, la densidad de carga transferida durante un pulso es aproximadamente proporcional a  $1/x^5$ , que tiende rápidamente a cero al aumentar la distancia.

También se ha estudiado la dependencia del radio de la region disuelta con la altura ( $E_p$ ) y la anchura ( $t_p$ ) de los pulsos. La variación con  $E_p$  se

ajusta bastante bien a una tendencia lineal con un valor umbral, por debajo del cual el proceso de disolución no tiene lugar (fig. 4.10). El radio de la



**Figura 4.10.** (izda.) Dependencia lineal del radio de la región disuelta con la altura del pulso, observada en las condiciones  $t_p = 50$  ns,  $T_p = 500$  ns. (dcha.) Dependencia creciente del radio con la anchura de los pulsos, observada en las condiciones  $T_p/t_p = 10$ ,  $E_p = -3.5$  V. En ambos casos 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $t_{tot} = 20$  s.

región disuelta mediante pulsos de potencial de  $t_p = 50$  ns y  $T_p = 500$  ns, aplicados durante 20 s en una disolución 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se ajustan a  $r = -(4.270 E_p + 7.353) \times 10^{-7}$  (unidades del SI). Por otro lado, la dependencia del radio con  $t_p$  sólo se puede suponer lineal para valores bajos de éste (fig. 4.10). La expresión lineal de ajuste para  $E_p = -3.5$  V,  $T_p/t_p = 10$  y  $t_{tot} = 20$  s en una disolución 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es  $r = 10.58 t_p + 2.469 \cdot 10^{-7}$  (unidades del SI). Combinando ambos ajustes se obtiene la siguiente expresión para el radio de la región disuelta en una disolución 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 20 s ( $T_p/t_p = 10$ ):

$$r = 5.819(-E_p - 1.724)(t_p + 2.334 \cdot 10^{-8}) \quad (4.7)$$

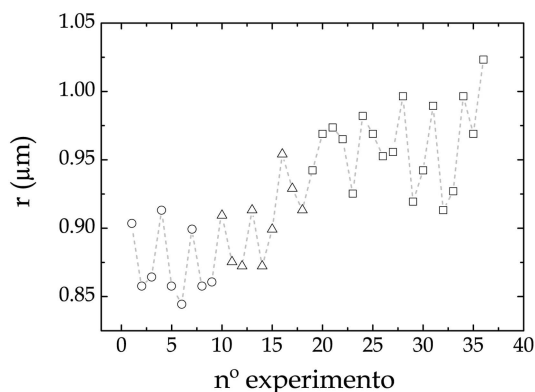
Calculando el valor de  $r/(t_{eff}/h_s)^a$  a partir de la expresión anterior, tomando  $a = 0.2$ , para  $E_p = -4.0$  V y  $t_p = 50$  ns se obtiene  $2.65 \cdot 10^{-8}$ , y para  $E_p = -4.0$  V y  $t_p = 20$  ns se obtiene  $1.56 \cdot 10^{-8}$ . Estos valores coinciden razonablemente bien con los parámetros de ajuste dados en la tabla 4.1 para las mismas condiciones del proceso.

A partir de todos estos resultados se puede obtener una ley experimental que relacione el radio de la región disuelta con todos los parámetros relevantes del proceso:

$$r = \kappa_1(-E_p + \kappa_2)(t_p + \kappa_3) \left( \frac{t_{eff}}{h_s} \right)^a \quad (4.8)$$

Los parámetros de esta ley, para los experimentos realizados en este estudio, en una disolución 10 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son:  $\kappa_1 = 4.318 \cdot 10^{-3}$ ,  $\kappa_2 = -1.724$  y  $\kappa_3 = 2.334 \cdot 10^{-8}$ .

La reproducibilidad del proceso de disolución localizada ha sido analizado repitiendo varias el proceso sin variar sus condiciones, observándose ligeras variaciones entre 3-4 % (fig. 4.11). También se ha analizado el efecto del despla-

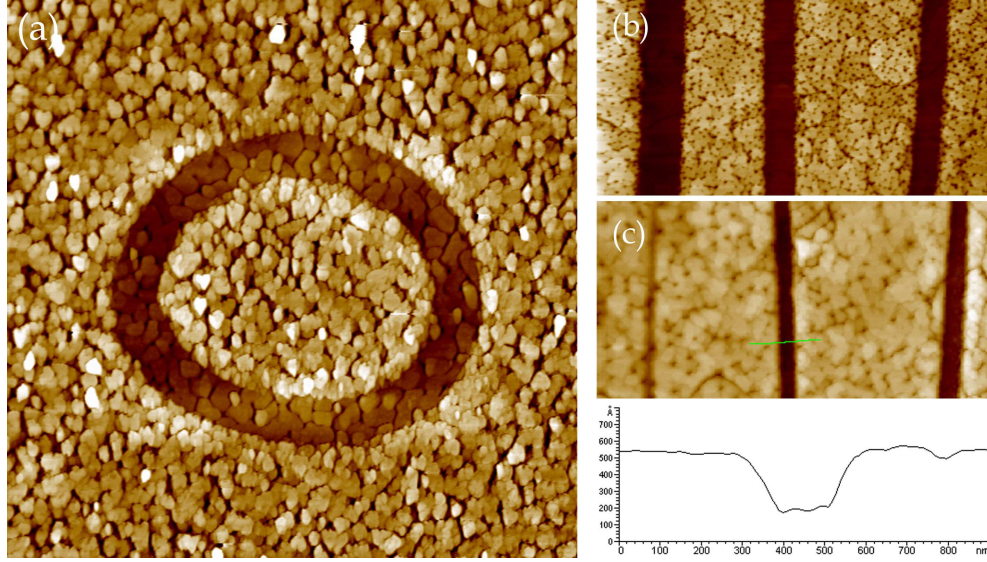


**Figura 4.11.** Radio de la región disuelta para los valores del potencial medio de la punta ( $\overline{E}_t$ ) de (○) 200 mV, (△) 100 mV y (□) 30 mV.

zamiento del potencial medio de la punta entre 10 mV y 300 mV, sin observarse diferencias significativas, únicamente un ligero aumento del radio al disminuir el valor del potencial.

El proceso de disolución localizada también se puede realizar mientras la punta del AFM está en movimiento sobre la superficie de la muestra. En este caso, el tiempo total ( $t_{tot}$ ) de la aplicación de pulsos se tiene que cambiar por la velocidad de la punta. Valores de la velocidad de 100's nm/s permiten disolver pistas de una anchura de pocos 100's nm, dependiendo del resto de

los parámetros (fig. 4.12). De esta manera es posible modificar una película aislando pequeñas islas con las mismas características estructurales y de composición de la película.



**Figura 4.12.** (a) Imagen de AFM de 6.5  $\mu\text{m}$  de anchura mecanizada moviendo la punta a 300 nm/s en 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_p = -3.6$  V,  $t_p = 20$  ns,  $T_p = 200$  ns), e imagen AFM de 5  $\mu\text{m}$  de anchura de pistas disueltas a (desde la izda.) (b) 25, 50 y 100 nm/s y (c) 200, 100 y 50 nm/s valores de la velocidad, respectivamente, en 1 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_p = -3.5$  V,  $t_p = 20$  ns, y (b)  $T_p = 10 t_p$  y (c)  $T_p = 100 t_p$ ).

#### 4.4 Modelo teórico

El proceso de disolución localizada está provocado por la aplicación de pulsos ultracortos de potencial a la punta metalizada del AFM mientras la muestra se mantiene a potencial constante ( $E_s$ ). El potencial de la punta AFM viene dado por la expresión:

$$E_t(t) = E_{t,0} - E_p \sum_{n=0}^{N_p-1} \left[ \theta(nT_p - t) - \theta(t_p + nT_p - t) \right] \quad (4.9)$$

donde  $t_p$  es la anchura o duración del pulso,  $E_p$  es su altura,  $T_p$  es el tiempo de repetición y  $N_p$  es el número de pulsos aplicados.  $\theta(x)$  es la función escalón, que viene definida como sigue:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (4.10)$$

$E_s$  y  $E_t$  son los potenciales de electrodo de la muestra y la punta, y están dados respecto el potencial del electrodo de referencia ( $E_{RE}$ ).

Antes de aplicar los pulsos ( $t < 0$ ) el sistema está en equilibrio, la corriente neta entre la muestra y la punta es nula, y por lo tanto la diferencia de potencial entre éstas cae únicamente dentro de las interfases:

$$\Delta E_{s,t} = \Delta\phi_{s/sol} - \Delta\phi_{t/sol} \quad (4.11)$$

donde  $\Delta\phi_{s/sol}$  y  $\Delta\phi_{t/sol}$  son las diferencias de potencial de las interfases de la muestra y la punta respectivamente<sup>1</sup>.

Durante la aplicación de los pulsos de potencial surge una densidad de corriente relativamente alta entre las interfases de la muestra y la punta a través de la disolución, que depende de la resistencia de ésta entre estos dos puntos. En estas condiciones la caída de potencial entre un elemento diferencial de superficie en la muestra ( $ds_s$ ) a la distancia  $x$  del vértice de la punta y el correspondiente elemento diferencial en la superficie de la punta ( $ds_t$ ) se distribuye entre las dobles capas y la disolución de la siguiente manera:

$$\Delta E_{s,t}(t) = \Delta\phi_{s/sol}(x, t) - \Delta\phi_{t/sol}(x, t) + j_{tot}(x, t) \rho_{sol} l(x) \quad (4.12)$$

---

<sup>1</sup>Estos potenciales son conocidos como potenciales internos o de Galvani y corresponden a la suma del potencial de Volta ( $\psi$ ), que es debido a las fuerza coulombiana de largo alcance cerca del electrodo, y el potencial de la superficie ( $\chi$ ), que esta determinado por los efectos de corto alcance de los iones absorbidos y moléculas de agua orientadas. La diferencia del potencial de Galvani de una sola interfase no se puede medir directamente. Por lo tanto, ésta sólo se puede medir en relación a un electrodo de referencia ( $RE$ ), dando lugar al llamado potencial de electrodo ( $E_M = \Delta\phi_{M,RE} = \Delta\phi_{M/sol} - \Delta\phi_{sol/RE}$ ) (apéndice A).

donde  $\rho_{sol}$  es la resistividad específica del electrolito,  $j_{tot}(x)$  es la densidad de corriente que atraviesa la disolución y  $l(x)$  es la distancia recorrida por la corriente que sale de la distancia  $x$ .

En este estado transitorio el sobrepotencial de la muestra viene dado por:

$$\eta_s(x, t) = \Delta\phi_{s/sol}(x, t) - \Delta\phi_{s/sol(eq)} \quad (4.13)$$

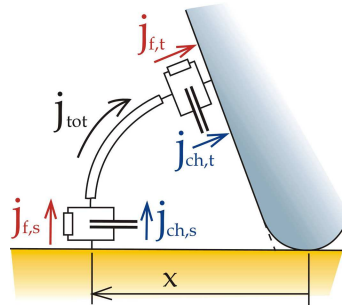
El potencial de la muestra en el equilibrio está relacionado con la diferencia de potencial de su interfase mediante la expresión:

$$E_{s(eq)} = \Delta\phi_{s/sol(eq)} + \Delta\phi_{sol/RE} \quad (4.14)$$

Por tanto, a partir de las ecs. 4.12, 4.13, 4.14 y las ecuaciones equivalentes para la punta, se obtiene la relación entre la diferencia de potencial muestra-punta y los sobrepotenciales en la muestra y en la punta:

$$\Delta E_{s,t}(t) - (E_{s(eq)} - E_{t(eq)}) = \eta_s(x, t) - \eta_t(x, t) + j_{tot}(x, t) \rho_{sol} l(x) \quad (4.15)$$

Para simular el proceso de disolución localizada se va a asumir que los iones se mueven a través del volumen de la disolución siguiendo trayectorias circulares (fig. 4.13).



**Figura 4.13.** Esquema de la trayectoria seguida por la corriente que fluye entre la muestra y la punta, y del circuito equivalente utilizado en este modelo.

Existen dos contribuciones a la densidad de corriente total, las densidades de corriente farádica y de carga. Para mantener el balance de carga total en

la disolución la carga transferida en la superficie de la muestra debe ser igual a la transferida en la superficie de la punta. Esto implica que la densidad de corriente total transferida en un punto de la superficie de la muestra a la distancia  $x$  del vértice sea igual, salvo el signo, a la densidad transferida en el punto de la superficie de la punta que le corresponde:

$$j_{tot}(x, t) = j_{f,s}(x, t) + j_{ch,s}(x, t) = -j_{f,t}(x, t) - j_{ch,t}(x, t) \quad (4.16)$$

donde  $j_{f,s}$ ,  $j_{ch,s}$ ,  $j_{f,t}$ , y  $j_{ch,t}$  son las densidades de corriente farádica ( $f$ ) y de carga ( $ch$ ) en la interfase de la muestra ( $s$ ) y de la punta ( $t$ ), respectivamente.

Las corrientes de carga son proporcionales a la variación de la diferencia de potencial en cada interfase:

$$j_{ch,s}(x, t) = c_s \frac{\partial \eta_s(x, t)}{\partial t} \quad j_{ch,t}(x, t) = c_t \frac{\partial \eta_t(x, t)}{\partial t} \quad (4.17)$$

donde  $c_s$  y  $c_t$  son las capacidades específicas de las interfases de la muestra y la punta.

A partir de las ecs. 4.15 y 4.17 se puede estimar la variación de las diferencias de potencial muestra-disolución y punta-disolución después de un corto intervalo de tiempo ( $dt$ ) a través de las siguientes ecuaciones:

$$d\eta_s(x, t) \simeq \frac{dt}{c_s} \left[ \frac{\Delta E_{s,t}(t) - (E_{s(eq)} - E_{t(eq)}) - (\eta_s(x, t) - \eta_t(x, t))}{\rho_{sol} l(x)} - j_{f,s}(x, t) \right]$$

$$d\eta_t(x, t) \simeq \frac{dt}{c_t} \left[ -\frac{\Delta E_{s,t}(t) - (E_{s(eq)} - E_{t(eq)}) - (\eta_s(x, t) - \eta_t(x, t))}{\rho_{sol} l(x)} - j_{f,t}(x, t) \right] \quad (4.18)$$

Esta aproximación permite calcular la diferencia de potencial de ambas interfases en cualquier instante ( $t$ ) y cualquier posición ( $x$ ) aplicando las siguientes relaciones de recurrencia:

$$\eta_s(x, t) = \eta_s(x, t - dt) + d\eta_s(x, t - dt) \quad (4.19)$$

$$\eta_t(x, t) = \eta_t(x, t - dt) + d\eta_t(x, t - dt) \quad (4.20)$$

En cuanto a la densidad de corriente farádica, se ha asumido que la corriente de difusión límite viene dada por no poder aumentar la concentración del metal disuelto en la disolución por encima del valor de saturación ( $C_{sat}$ ). Se ha descartado el agotamiento de los ligantes en la superficie de la muestra como el mecanismo que limita la corriente ya que el enorme valor de la corriente de carga al comienzo de cada pulso, de la cual el 31.4 % es debido al movimiento de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  hacia la superficie de la muestra ( $t_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.314$ )<sup>2</sup>, le proporciona a la capa de la disolución adyacente al electrodo la cantidad suficiente de aniones para disolver la película de Cu. Por esta razón, es esperable que la corriente anódica límite sea debida a la concentración máxima de los iones de metal en la disolución.

Como aproximación hemos supuesto que la disolución anódica está controlada o por el proceso de transferencia de electrones y o por el transporte de masa, sin considerar la posibilidad de un control mixto. Por tanto, la densidad de corriente farádica estará dada por el valor más bajo entre el calculado por la ec. de Butler-Volmer:

$$j_{f,s}(x,t) = j_{0,s} \left\{ e^{\alpha_s n f \eta_s(x,t)} - e^{(\alpha_s - 1) n f \eta_s(x,t)} \right\} \quad (4.21)$$

y el valor de la densidad de corriente de difusión límite calculada por:

$$j_{diff}(x,t) = nFD \frac{C_{M^{n+}}^s(x,t)}{\delta(x,t)} \quad (4.22)$$

donde la concentración de los iones de metal en la superficie de la muestra ( $C_{M^{n+}}^s(x,t)$ ) se calcula a partir de:

$$C_{M^{n+}}^s(x,t) = \begin{cases} C_{M^{n+}}^{RE} e^{n f \eta_s(x,t)} & C_{M^{n+}}^{RE} e^{n f \eta_s(x,t)} < C_{sat} \\ C_{sat} & C_{M^{n+}}^{RE} e^{n f \eta_s(x,t)} \geq C_{sat} \end{cases} \quad (4.23)$$

de manera que siempre sea igual o menor que la concentración de saturación de los iones del metal en la disolución. El espesor de la capa de difusión se

---

<sup>2</sup>Este es el valor del número de transferencia para los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , y se puede estimar mediante la ec. 1.12, a partir de los valores la conductividad iónica molar a dilución infinita  $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350$ ,  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 160 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

puede aproximar como función de la distancia  $x$  y el tiempo  $t$  mediante:

$$\delta(x, t) \simeq 2\sqrt{D(t - t_0(x))} \quad (4.24)$$

donde  $t_0(x)$  es el instante en el que la densidad de corriente farádica se hace no nula en la distancia  $x$ .

Inicialmente, justo antes de aplicar los pulsos de potencial ( $t = -dt$ ), el sistema se encuentra en equilibrio y todo el volumen de la disolución está al mismo potencial:

$$\Phi_{sol(s)}(x, -dt) = \Phi_{sol(t)}(x, -dt) = \Phi_{sol(\infty)} \quad (4.25)$$

donde  $\Phi_{sol(\infty)}$  es el potencial interno del volumen de la disolución. En estas condiciones los sobrepotenciales locales vienen dados por:

$$\eta_s(x, -dt) = \eta_s(\infty, -dt) = E_s(-dt) - E_{s(eq)} \quad (4.26)$$

$$\eta_t(x, -dt) = \eta_t(\infty, -dt) = E_t(-dt) - E_{t(eq)} \quad (4.27)$$

Durante el proceso de disolución, el intervalo de tiempo entre cada dos pulsos de potencial ( $T_p - t_p$ ) es suficientemente largo y se puede considerar que las interfases de la muestra y la punta alcanzan prácticamente el equilibrio. Por tanto, las ecs. 4.26 se pueden tomar como las condiciones iniciales para cualquier pulso de potencial a lo largo de todo el proceso ( $t = nT_p - dt$ ). Después de algunos pulsos ( $t \gg T_p$ ) el sobrepotencial de la punta lejos de su extremo alcanza un valor estacionario igual al valor medio del potencial de la punta:

$$\eta_t(\infty, t) = \langle E_t \rangle - E_{t(eq)} \quad (4.28)$$

Para corregir este desplazamiento se controla, mediante la electrónica del sistema, el valor medio del potencial de la punta. Esta corrección se aplica al cálculo tomando el siguiente valor para  $E_{t,0}$ :

$$\langle E_t \rangle = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad E_{t,0} = \text{const.} + E_p \frac{t_p}{T_p} \quad (4.29)$$

#### 4.4.1 Cálculo de la velocidad de disolución

Para calcular la cantidad de la muestra que se elimina a la distancia  $x$  se toma la carga transferida por corrientes farádicas en la muestra:

$$\sigma_{f,s}(x, t) = \int_0^t j_{f,s}(x, t') dt' \quad (4.30)$$

Por tanto, el espesor de la capa disuelta de la muestra después de  $N$  pulsos viene dada por la ley de Faraday:

$$h_d(N, x) = \frac{M_M}{d} \frac{N \sigma_{f,s}(x, T_p)}{nF} \quad (4.31)$$

El tiempo necesario para disolver una región circular de la película de radio  $r$  viene dado por el número de pulsos que hace que el espesor de la capa disuelta y el de la película ( $h_s$ ) sean iguales a esa distancia:

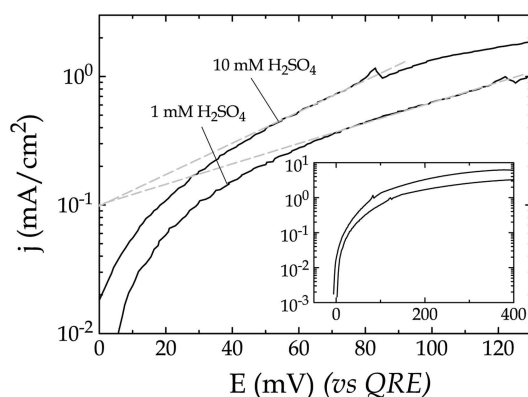
$$h_d(N, r) = h_s \quad \Rightarrow \quad t_{tot} = T_p \frac{h_s}{h_d(1, r)} \quad (4.32)$$

#### Ajuste de los resultados experimentales

En primer lugar, es necesario conocer algunas de las propiedades del sistema para poder ajustar los resultados experimentales mediante el modelo propuesto.

A partir de la curva de la densidad de corriente de la disolución de una película de Cu en función de su potencial, realizada en la misma disolución que los experimentos de litografiado, se ha estimado que el valor de la densidad de la corriente de intercambio es  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ . El coeficiente de transferencia de la reacción se ha tomado como  $\alpha = 0.5$ . El valor de la resistividad específica de las disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se ha calculado para las concentraciones de  $1\text{mM}$  y  $10\text{mM}$  como la inversa de la conductividad, la cual se ha obtenido a partir de la conductividad iónica molar a dilución infinita  $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350$ ,  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 160 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , siguiendo la ec. (1.11):

$$\rho_{sol} = \sigma_{sol}^{-1} = (C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+}^0 + 2C_{\text{SO}_4^{2-}} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0)^{-1} \quad (4.33)$$

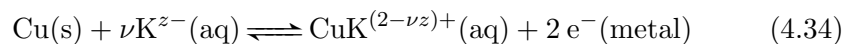


**Figura 4.14.** La densidad de la corriente de intercambio de Cu en la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se estima a partir de la curva de la densidad de corriente de la disolución (general) de la película en las mismas condiciones de los experimentos de litografiado.

Se han obtenido los valores de 980 y 98  $\Omega\cdot\text{cm}$  para las concentraciones de 1mM y 10mM respectivamente.

La capacidad específica de las interfaces de los electrodos depende en general de la diferencia de potencial en ellas, respecto su potencial de carga nula, y de la concentración de la disolución. A pesar de su comportamiento, en este modelo se ha asumido que la capacidad específica de las interfaces de la muestra y la punta es constante, y se han tomado para éstas valores del orden de magnitud de 10's  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , típicos en este tipo de interfaces [101].

Para calcular el valor de la corriente de difusión límite para el proceso de disolución sería necesario conocer el mecanismo y el ligante que permite que esta reacción tenga lugar, su coeficiente de difusión y la concentración de los iones de cobre en la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El estudio de la reacción de la disolución de cobre va más allá del objetivo de este trabajo, por lo que se asume un proceso de disolución general:



donde los ligantes podrían ser los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  o las moléculas de agua, e

incluso el proceso podría estar catalizado mediante la reducción de oxígeno, como algunos autores han observado en condiciones no muy diferentes a ésta [102, 103].

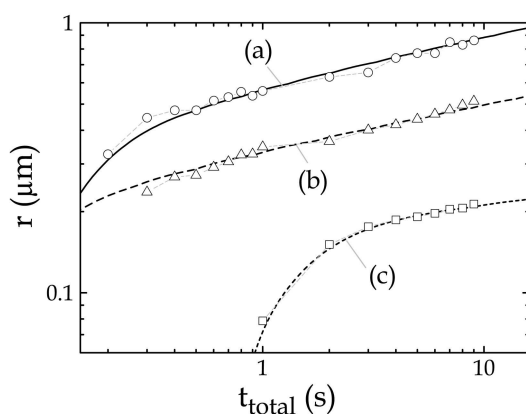
Se ha tomado el valor  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$  para el coeficiente de difusión de  $\text{CuK}^{(2-\nu z)+}$ , y para la concentración de saturación se ha tomado un valor del orden de unidades de mol/l, que proporcione un buen ajuste de los resultados de los experimentos.

Hay que tener en cuenta que la corriente farádica en la punta es mucho menor que en la muestra, y que por lo tanto la primera no afecta prácticamente al cálculo de la segunda. Por esta razón, y para simplificar el cálculo se ha supuesto que la corriente farádica en la punta es despreciable, y para eliminarla del cálculo se ha tomado  $j_{0,t} = 0$ . Esto quiere decir que la corriente de carga va a ser la única contribución de la punta a la densidad de corriente total. En cualquier caso, se ha comprobado que tomando valores de  $j_{0,t}$  del mismo orden de magnitud de  $j_{0,s}$  el radio de la región disuelta calculado mediante este modelo, tomando los parámetros de la tabla 4.2, es prácticamente el mismo.

Para calcular numéricamente la evolución de las variables del sistema y realizar los ajustes a los resultados obtenidos bajo las diferentes condiciones, se han tomado como incremento de tiempo ( $dt$ ) el valor de 0.05 ns. Parte del código de la rutina utilizada para realizar estas simulaciones se ha presentado en el apéndice B.

Se ha observado que este sencillo modelo teórico que se presenta en este capítulo ajusta razonablemente bien la dependencia del proceso de disolución localizada con  $t_{tot}$ ,  $E_p$  y  $t_p$  (figs. 4.15 y 4.16). Los ajustes obtenidos para la variación con el tiempo total parecen ajustar también los valores iniciales del radio que se desvían de la ley de potencias (fig. 4.15). En la tabla 4.2 se muestran los parámetros utilizados para estos ajustes.

La gran diferencia entre los valores de la capacidad de la muestra y de la punta necesarios para ajustar los resultados se puede justificar fácilmente



**Figura 4.15.** Ajustes de la dependencia del radio de la región disuelta con el tiempo total del proceso, mediante el modelo propuesto.

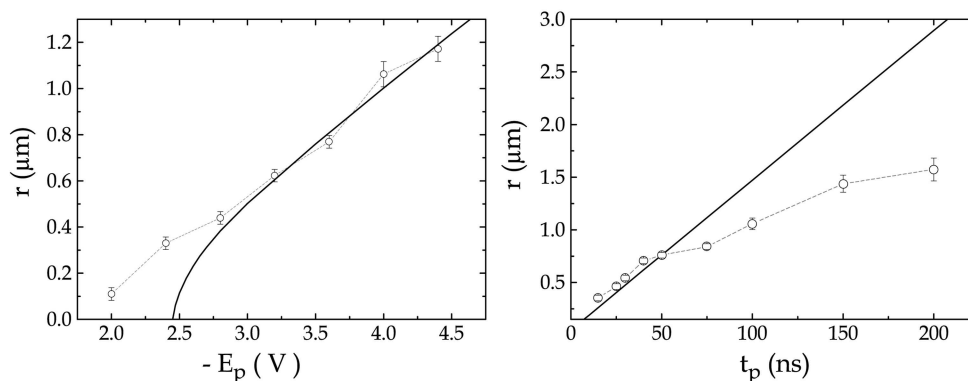
	Altura pulso $E_p$ (V)	Anchura pulso $t_p$ (ns)	Tiempo repet. $T_p$ (ns)	Concent. disolución $H_2SO_4$	Capacidad esp. ( $\mu F/cm^2$ ) muestra punta	Concent. saturación $C_{sat}$	
a	-4.0	50	500	10 mM	34.5	4	5 M
b	-4.0	20	200	10 mM	34	4	5 M
c	-3.5	20	2000	1 mM	5.5	1	3 M

**Tabla 4.2.** Valores de los parámetros del proceso utilizados para ajustar la dependencia del radio de la región disuelta con  $t_{tot}$  (fig. 4.15) mediante el modelo propuesto.

observando la dependencia típica de esta magnitud con la tensión del electrodo [101]. La capacidad específica de una interfase electroquímica es en general mucho mayor para valores del potencial del electrodo positivos, respecto del potencial de carga cero (*Potential Zero Charge* – PZC), que para los valores negativos. Esto se debe a que el radio de los aniones que se acumulan en la superficie del electrodo para potenciales positivos es mucho menor que el radio de los cationes solvatados que se acumulan para potenciales negativos, lo que permite que los primeros se acerquen más a la superficie aumentando así la

capacidad diferencial del electrodo<sup>3</sup>.

La dependencia con la anchura y la altura de los pulsos, las cuales se han ajustado anteriormente a una tendencia lineal (fig. 4.10), también se ajustan mediante este modelo tomando los mismos valores para la capacidad específica y la concentración de saturación (fig. 4.16). El ajuste de la curva del radio



**Figura 4.16.** Dependencia del radio de la región disuelta (izda.) con la altura de los pulsos ( $t_p = 50$  ns,  $T_p = 500$  ns, 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $t_{tot} = 20$  s), y (dcha.) con la anchura de los pulsos ( $T_p/t_p = 10$ ,  $E_p = -3.5$  V, 10 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $t_{tot} = 20$  s) ajustadas con el modelo propuesto. Para ambos ajustes se ha tomado  $c_s = 34.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $c_t = 4\mu\text{F}/\text{cm}^2$  y  $C_{sat} = 5$  M.

en función de  $E_p$  sigue la misma tendencia lineal que muestran los valores experimentales para valores altos de  $E_p$ , mientras que para los valores bajos la curva teórica se distancia de estos. El modelo propuesto no describe muy bien

<sup>3</sup>Según el modelo de Gouy-Chapman-Stern la capacidad diferencial de una interfase electroquímica se puede calcular a partir de:

$$1/c_{dl} = 1/c_H + 1/c_D$$

donde  $c_H$  es la capacidad de Helmholtz, debida a los iones *adsorbidos* en la superficie del electrodo y cuyos centros se sitúan en el plano interno y/o externo de Helmholtz, y  $c_D$  es la capacidad de la capa difusa. Considerando únicamente los iones no adsorbidos específicamente, la  $c_H$  se puede calcular según:

$$c_H = \varepsilon \varepsilon_0 / d_H$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío, y  $d_H$  es la distancia del plano de Helmholtz a la superficie del electrodo.

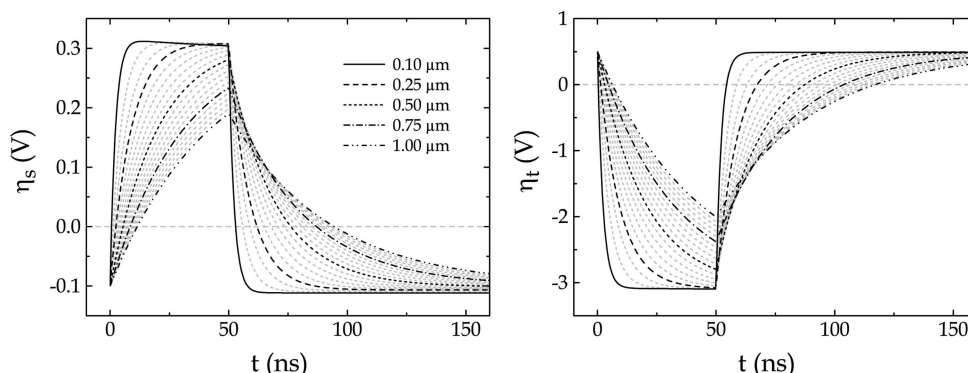
el mecanismo seguido por el proceso de disolución localizado para valores de  $E_p$  cerca del valor mínimo de éste para que el proceso se lleve a cabo, aunque sí predice la existencia de un valor umbral por debajo del cual no se realiza el proceso.

En cuanto a la curva del radio en función de la anchura del pulso, la curva teórica muestra una tendencia perfectamente lineal, que únicamente se ajusta con los valores experimentales para valores de  $t_p$  inferiores o iguales a 50 ns. A partir de este valor la tendencia creciente de los valores experimentales se reduce, probablemente porque entren en juego otros mecanismos que no hayamos tenido en cuenta. Sin embargo, este rango de trabajo se aleja del punto de trabajo óptimo de esta técnica, por lo que no tiene interés para nuestro estudio.

### **Evolución temporal del proceso de disolución localizada**

El modelo teórico propuesto para el proceso de disolución localizada permite observar la evolución temporal de los parámetros que lo controlan. Dos de estos parámetros son los sobrepotenciales de la muestra y la punta, que determinan la densidad de corriente farádica cuando la reacción está controlada por la transferencia de electrones. Las figuras de su evolución temporal (fig. 4.17) muestran cómo, para distancias  $x$  cortas la constante de tiempo ( $\tau$ ) de ambas interfases es mucho más corta que la duración de los pulsos ( $t_p$ ) permitiendo que los sobrepotenciales alcancen su valor máximo, y cómo  $\tau$  aumenta para distancia  $x$  mayores.

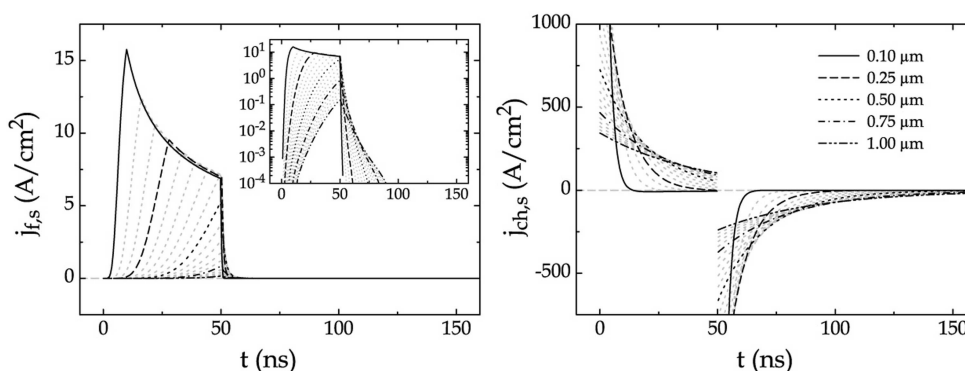
Es significativo que el valor máximo que puede alcanzar el sobrepotencial de la muestra es aproximadamente la décima parte del valor máximo del sobrepotencial en la punta. Esta enorme diferencia es debida fundamentalmente a la gran diferencia entre los valores de la capacidad específica de las interfases de la muestra y la punta. Otra de las causas de la diferencia entre los valores de ambos sobrepotenciales viene dada por el hecho de que la corriente de carga en la muestra es algo menor que en la punta. La densidad de corriente total



**Figura 4.17.** Evolución temporal de los sobrepotenciales de la muestra y la punta para distancias  $x$  desde  $0.1$  hasta  $1 \mu\text{m}$ , simulada con los parámetros:  $E_p = -4 \text{ V}$ ,  $E_s = -0.1 \text{ V}$ ,  $\langle E_t \rangle = 0.1 \text{ V}$ ,  $t_p = 50 \text{ ns}$ ,  $T_p = 500 \text{ ns}$ ,  $\rho_{sol} = 98 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $c_s = 34.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $c_t = 4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $C_{sat} = 5 \text{ M}$ ,  $j_{0,s} = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  y  $j_{0,t} = 0$ .

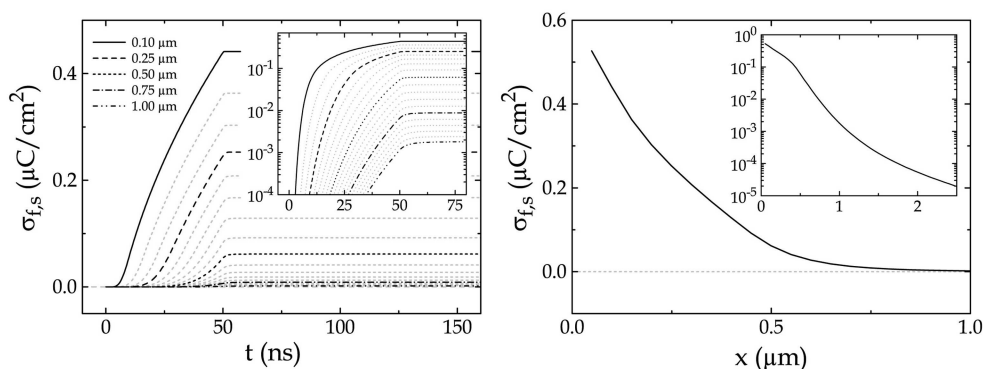
( $j_{tot}$ ) que atraviesa la disolución, que es igual a la densidad de corriente de carga en la interfase de la punta (según la aproximación  $j_{f,t} = 0$ ), se divide en la interfase de la muestra en las densidades de la corriente farádica y la corriente de carga ( $j_{ch,t} = j_{ch,s} + j_{f,s}$ ). Sin embargo, la diferencia entre las corrientes de carga es pequeña ( $j_{ch,s} \simeq j_{ch,t}$ ), ya que  $j_{f,s} \ll j_{ch,s}$ .

En la fig. 4.18 se puede ver la enorme diferencia entre la densidad de corriente farádica y la de carga. La figura de la izquierda también muestra el otro mecanismo que controla la corriente farádica, la corriente de difusión límite. Se puede ver cómo, para distancias cortas, durante el pulso de potencial la corriente farádica, después de un aumento brusco, disminuye siguiendo la ley  $t^{-1/2}$  que gobierna la corriente de difusión límite, dada por la evolución temporal del espesor de la capa de difusión. Al final del pulso de potencial, la corriente farádica disminuye de manera abrupta, a pesar de que el sobrepotencial es positivo durante un intervalo de tiempo largo, sobre todo para distancias mayores. Por tanto, casi toda la carga que proviene de procesos farádicos se transfiere únicamente durante el pulso de potencial, como se pue-



**Figura 4.18.** Evolución temporal de las densidades de corriente (izda.) farádica y (dcha.) de carga simulada con los parámetros dados en la fig. 4.17.

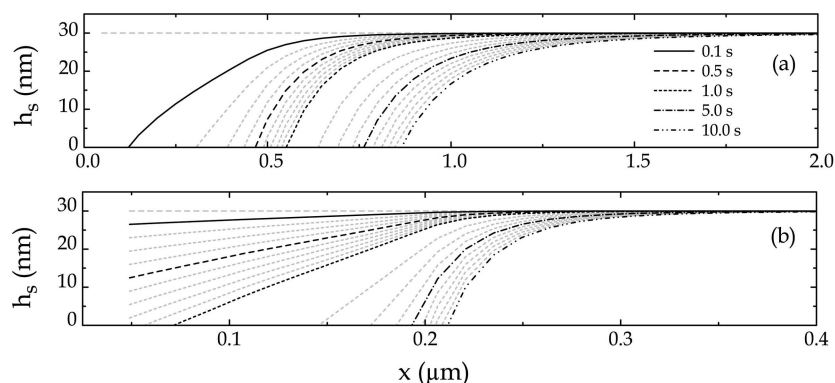
de ver en la fig. 4.19. El perfil de la carga transferida en un sólo pulso muestra



**Figura 4.19.** (izda.) Evolución temporal de la densidad superficial de carga transferida por la corriente farádica de la muestra y (dcha.) distribución de la carga transferida en la superficie de la muestra durante un pulso. Ambas curvas se han obtenido con los parámetros dados en la fig. 4.17.

la dependencia de la velocidad del proceso con la distancia  $x$ .

El presente modelo también permite simular el perfil de la región disuelta de la película y su evolución en el tiempo (fig. 4.20). Se puede ver cómo el borde de la región disuelta se va haciendo al comienzo del proceso cada vez más pronunciado. Estos perfiles también muestran que la reducción de la anchura



**Figura 4.20.** Evolución temporal del perfil de la región disuelta simulada con los parámetros (a) dados en la fig. 4.17 y (b) con los mismos parámetros salvo  $E_p = -3.5$  V,  $t_p = 20$  ns,  $T_p = 2000$  ns,  $\rho_{sol} = 980$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $c_s = 5.5$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $c_t = 1$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  y  $C_{sat} = 3$  M.

de los pulsos y de la concentración de la disolución aumenta considerablemente la localización del proceso de disolución.

## 4.5 Películas magnéticas ultradelgadas crecidas por electrodeposición

Desde hace algunos años se sabe que la deposición electroquímica en condiciones de alta limpieza permite el crecimiento de películas magnéticas ultradelgadas con una calidad equivalente a las películas obtenidas mediante técnicas de ultra-alto vacío como el la epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) [104]. Las películas magnéticas ultradelgadas en algunos casos muestran una anisotropía magnética perpendicular (PMA) muy fuerte, que hace su imanación esté orientada en la dirección normal al plano de la película, a pesar de su intenso campo desimanador. Las películas de cobalto sobre la superficie Au(111) crecidas por electrodeposición muestran este tipo de comportamiento cuando su espesor es inferior a 2 – 3 ML (monocapas atómicas) [99]. Este comportamiento se debe a la modificación del momento

magnético de los átomos de cobalto debida a su hibridación con los átomos de oro. En el caso de bicapas Au(111)/Co/Cu la imanación permanece fuera del plano hasta espesores de la capa de Co de 5 – 6 ML, debida a la interacción de los átomos Co con los de Cu. Esta característica de las bicapas Au(111)/Co/Cu hace que sean de gran interés por sus posibles aplicaciones tecnológicas.

En el LPMC se lleva trabajando en este tipo de películas crecidas por electrodeposición desde hace tiempo. Uno de los inconvenientes de crecer las bicapas Au(111)/Co/Cu reside en la necesidad de intercambiar la disolución con iones de Co por la que tiene iones de Cu de manera que la película de Co ya crecida no quede expuesta al aire y además que el potencial de ésta permanezca controlado durante el intercambio.

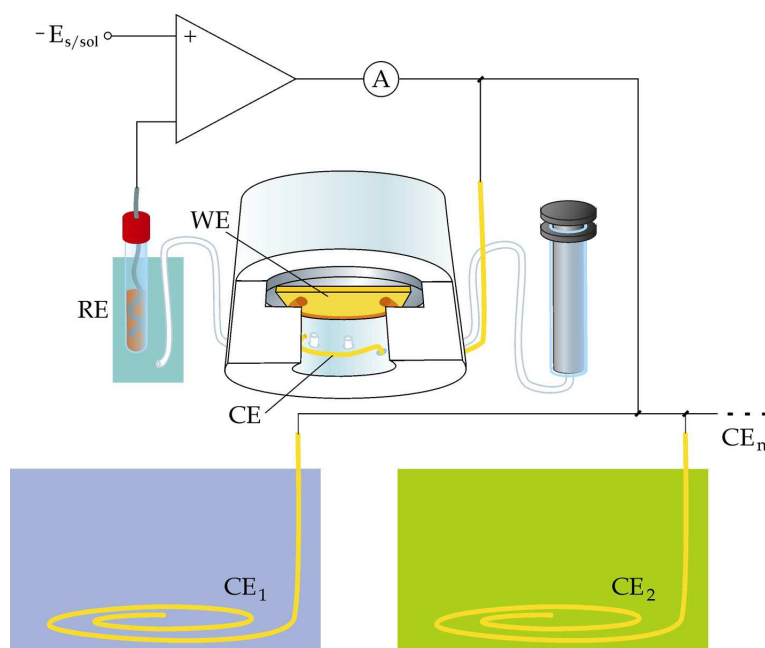
Con el fin de mejorar este proceso se planteo el diseño de un nuevo soporte que evitara los inconvenientes.

#### **4.5.1 Montaje experimental**

Se ha diseñado una soporte que permite el cambio de la disolución en un solo paso. Hasta el momento el procedimiento habitual consistía en eliminar una parte importante del volumen de la primera disolución, evitando que la superficie de la película quedara expuesta al aire y que se perdiera el contacto eléctrico a través de la disolución entre la muestra, el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia. Acto seguido se ponía en su lugar el mismo volumen de la segunda disolución, y se repetía este proceso durante varias veces (en torno a 10) con el fin de asegurar que la disolución final no tenía iones de la primera. Este procedimiento conlleva un gasto importante de disolución, que en el caso de metales como el oro implican un coste importante de dinero y de tiempo, además de poner en peligro la muestra.

El nuevo soporte se ha diseñado para que la superficie del sustrato se encuentre en una pequeña cavidad provista de un puente salino que mantiene

el contacto eléctrico con el electrodo de referencia y con un electrodo auxiliar propio (fig. 4.21). Por tanto, la cavidad donde se encuentra el sustrato forma por sí sola una celda electroquímica. Además, esta cavidad está conectada también a través de un tubo capilar a una jeringa que permite extraer la disolución que está dentro de ella. El procedimiento necesario para el intercambio



**Figura 4.21.** Esquema del montaje experimental empleado para crecer con diferentes disoluciones utilizando el nuevo soporte.

de disolución con este nuevo soporte es el siguiente: una vez terminado el proceso electroquímico en la primera disolución, se mantiene la muestra a un potencial en el que sea estable y se extrae el soporte del recipiente. El pequeño tamaño de la cavidad permite que, por capilaridad, ésta no se vacíe al ser extraída. Una vez fuera se invierte el soporte poniendo la cavidad hacia arriba y se rellena ésta hasta que el nivel del líquido quede en el borde de la cavidad (esto evitará que en el siguiente paso entre aire). Por último se pone de nuevo el soporte *boca abajo*, se introduce en el recipiente con la segunda disolución

e inmediatamente se absorbe una pequeña cantidad de líquido mediante la jeringa. Es en este momento en el que se absorbe líquido de la cavidad cuando la nueva disolución entra en contacto con la superficie de la muestra y puede comenzar el segundo proceso electroquímico. Por esto es importante ajustar el potencial al valor adecuado en esta segunda disolución justo en ese instante.

#### 4.5.2 Ajuste fino de la técnica

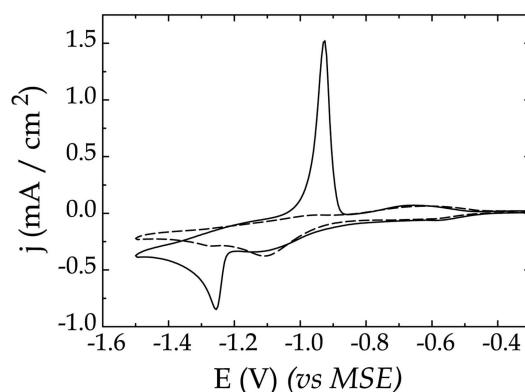
A pesar de que el proceso de crecimiento de las bicapas de Au(111)/Co/Cu era bien conocido en el laboratorio, el cambio de la geometría de la celda, teniendo en cuenta que el pequeño tamaño de la cavidad podría dificultar el intercambio de iones con el volumen de la disolución en el recipiente, ha hecho necesario medir de nuevo el ritmo de crecimiento de las películas de Co y de Cu.

En primer lugar se ha comprobado que con este nuevo soporte se puede reproducir la CV del sustrato de Au(111) que se obtiene en una celda electroquímica convencional. Para ello se ha registrado la CV del sustrato en las mismas disoluciones que se han venido utilizando en el laboratorio para crecer películas de Co y Cu. Ambas disoluciones están formadas por un electrolito soporte compuesto por 0.1 M  $K_2SO_4$  + 1 mM  $H_2SO_4$  + 1 mM KCl, al que se le ha añadido 1 mM  $CoSO_4$  en el caso del Co, y 1 mM  $CuSO_4$  para el Cu. Todos los valores del potencial empleados en esta parte del trabajo están dados respecto del potencial del electrodo de referencia de sulfato de mercurio (*Mercury Sulfate Electrode* – MSE).

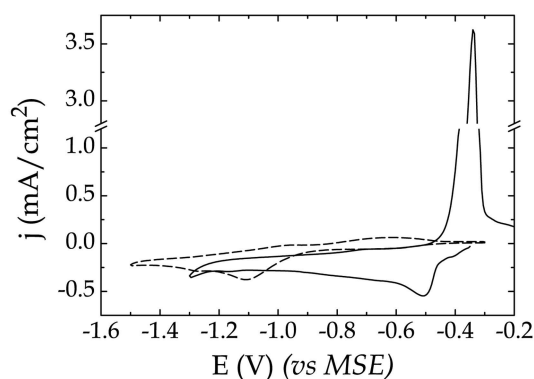
En la CV obtenida en la primera disolución (fig. 4.22) se ha observado que la deposición de Co comienza al valor del potencial de  $-1.2$  V.

En la CV obtenida en la segunda disolución (fig. 4.23) se ha observado para el Cu la deposición comienza al valor del potencial de  $-0.45$  V.

Para calcular el ritmo de crecimiento de Co y de Cu en estas disoluciones y utilizando el nuevo soporte, ha utilizado un método conocido como *voltametría de disolución anódica* (*Anodic Stripping Voltammetry* – ASV). Este método



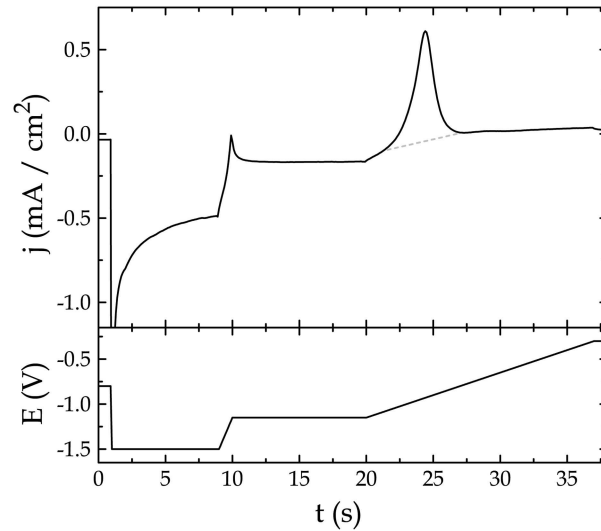
**Figura 4.22.** Cvs de la superficie de Au(111) en la disolución con (línea continua) iones  $\text{Co}^{2+}$  y (línea discontinua) sin ellos. Se observa que el valor del potencial de equilibrio de  $\text{Co}/\text{Co}^{2+}$  es  $-1.15$  V.



**Figura 4.23.** Cvs de la superficie de Au(111) en la disolución con (línea continua) iones  $\text{Cu}^{2+}$  y (línea discontinua) sin ellos. Se observa que el valor del potencial de equilibrio de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  es  $-0.45$  V.

se basa en la medida de la corriente del electrodo mientras se controla su potencial en tres etapas. Primero se aplica el potencial de crecimiento durante un tiempo determinado. Después se ajusta el potencial a un valor en el que la película es estable durante el tiempo necesario para que el electrodo alcance el equilibrio y la corriente de carga se haga nula. Por último se aplica una rampa de potencial variando éste lentamente para que la disolución del metal

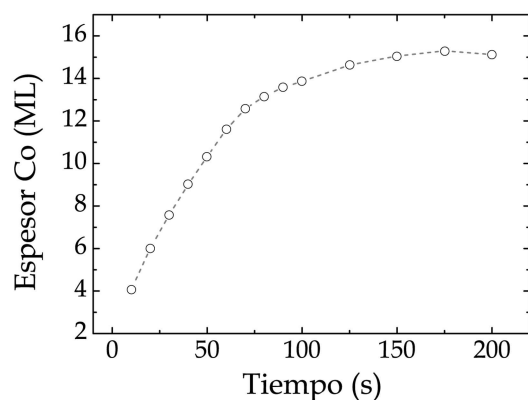
depositado tenga lugar. A través de la integral de la corriente del pico de disolución se calcula la cantidad de material crecido inicialmente (fig. 4.24).



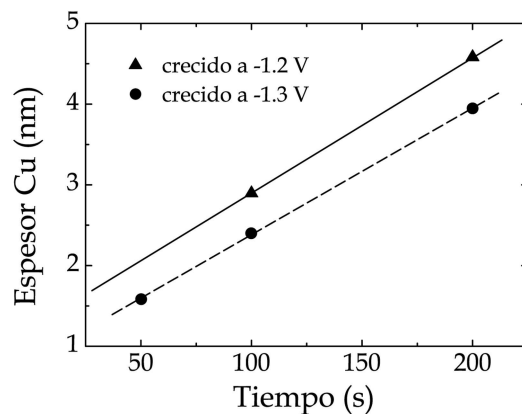
**Figura 4.24.** Curva de la corriente obtenida mediante ASV. Integrando la corriente en el pico de disolución anódica se puede calcular, mediante la ley de Faraday, la cantidad de metal depositado.

Siguiendo este procedimiento se ha calculado el espesor crecido aplicando  $-1.5 \text{ V}$  en un intervalo de tiempo entre 10 s y 200 s (fig. 4.25).

En el caso del crecimiento de Cu el cálculo del ritmo de crecimiento es mucho menos crítico, teniendo en cuenta que esta capa tiene como funciones reforzar la PMA del Co y protegerlo de la oxidación. Existe un límite superior para su espesor, que es la longitud de penetración de la luz, de manera que la película de Cu permita la medida del ciclo de histéresis de la película de Co. Por otro lado, el espesor de la película de Cu debe ser suficientemente grande como para que ésta sea suficientemente compacta y no deje regiones de Co sin cubrir. El valor que se ha tomado para el espesor de la capa de Cu ha sido de 5 nm. Este espesor se alcanza después de crecer aproximadamente 200 s, dependiendo del potencial aplicado (fig. 4.26).



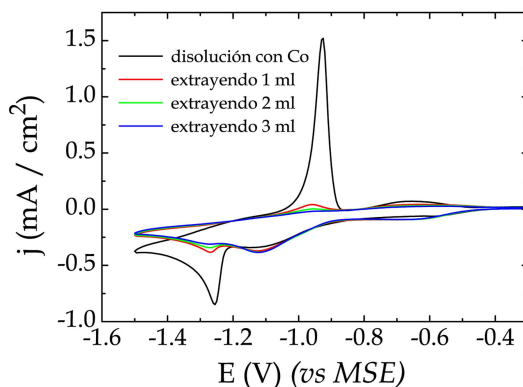
**Figura 4.25.** Espesor de Co crecido a  $-1.5$  V (calculado mediante ASV) en función del tiempo de deposición.



**Figura 4.26.** Espesor de Cu crecido (calculado mediante ASV) en función del tiempo de deposición.

Otro dato importante es la cantidad de disolución que hay que extraer de la cavidad para asegurarnos de que no quedan iones de la primera disolución en ésta. Para ello se ha realizado la CV del sustrato de Au(111) montado en el soporte y sumergido en una disolución sólo con electrolito soporte, con la cavidad inicialmente rellena con la disolución con iones de Co, después de extraer una cantidad determinada de disolución. Con este procedimiento se ha observado que después de extraer 3 ml de líquido mediante la jeringa,

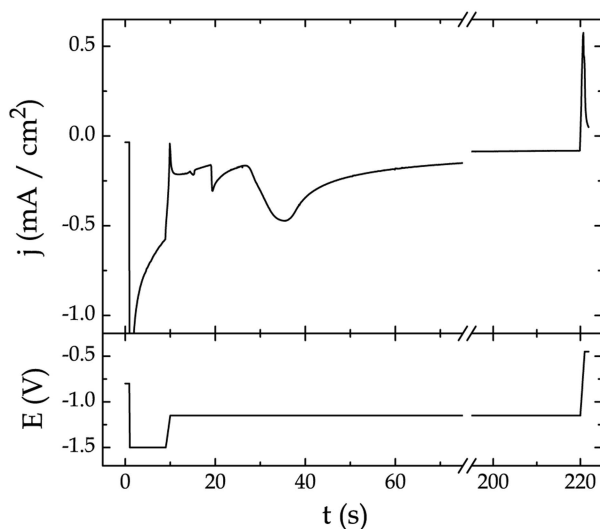
desaparecen los picos de deposición y de disolución de Co en Au, es decir, que el intercambio de la disolución ha sido completo y que han desaparecido totalmente los iones de  $\text{Co}^{2+}$  en ésta (fig. 4.27).



**Figura 4.27.** CVs de Au(111) después de extraer un volumen determinado de líquido de la cavidad, rellena inicialmente con disolución con iones  $\text{Co}^{2+}$ , dentro de una celda con disolución sin iones del metal.

### 4.5.3 Algunas medidas magnéticas

Una vez controlado todo el proceso de crecimiento de las bicapas Au(111)/Co/Cu se han crecido varias muestras. Observando el comportamiento de la corriente a lo largo de todo el proceso se puede distinguir perfectamente cada paso (fig. 4.28). Al comienzo del crecimiento de la película de Co el potencial aplicado pasa de  $-0.80$  V a  $-1.50$  V, y la corriente es elevada sobre todo debido a la corriente de carga de la superficie de Au. A lo largo del crecimiento de la película de Co la corriente disminuye debido al aumento del espesor de la capa de difusión. Al finalizar este primer paso el potencial pasa de  $-1.50$  V a  $-1.15$  V, al que la película de Co es estable, y de nuevo aparece un pico en la corriente debido a la corriente de carga. Al cambiar de disolución la corriente sufre otro pequeño pico esta vez provocado por el cambio de potencial electroquímico. Un cuarto pico de corriente más ancho observa cuando se extrae líquido de la cavidad del soporte mediante la jeringa, y que



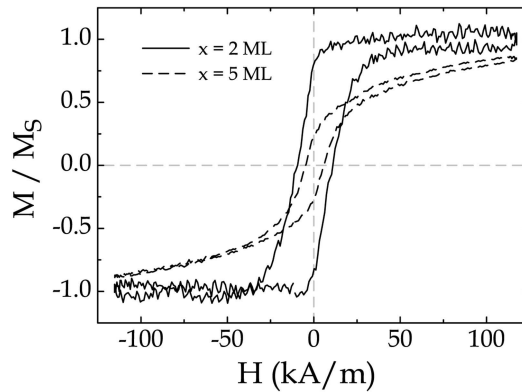
**Figura 4.28.** Corriente medida a lo largo de todo el proceso de crecimiento de la bicapa Au(111)/Co/Cu.

se debe al comienzo del proceso de crecimiento de Cu. Finalmente, al terminar el proceso de crecimiento de la bicapa se observa un último pico de corriente debido también a la corriente de carga de la superficie de la muestra.

Mediante la medida del ciclo de histéresis de las bicapas Au(111)/Co/Cu crecidas mediante MOKE polar se ha observado que éstas poseen PMA fuerte y que su imanación está fuera del plano, como era de esperar para los espesores crecidos de la capa de Co (fig. 4.29). Las medidas de MOKE polar en estas películas han sido realizadas por Grégory Savidand.

## 4.6 Conclusiones

En este capítulo se han expuesto los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo de la técnica de litografía electroquímica de películas delgadas mediante EC-AFM, y la optimización de un nuevo procedimiento para depositar electroquímicamente bicapas de Au(111)/Co/Cu con un espesor de Co de pocas MLs.



**Figura 4.29.** Ciclos de histéresis en la dirección normal al plano de la película medidos mediante MOKE polar.

En la primera parte se ha estudiado la dependencia del proceso localizado de disolución anódica de una capa delgada de Cu con los distintos parámetros que lo controlan. Se ha observado que el radio de la región disuelta aumenta al aumentar el número de pulsos de potencial que se aplica en el proceso, y que esta dependencia creciente sigue una ley de potencias salvo para valores muy bajos del número de pulsos.

También se ha observado que la dependencia del radio disuelto con la altura del pulso es lineal, de manera que cuanto más alto es el potencial del pulso mayor es el radio, manteniendo el resto de las condiciones. Para la altura del pulso existe un valor umbral por debajo del cual no se produce el proceso de disolución localizada.

Por otro lado se ha comprobado que el radio de la región disuelta depende también linealmente de la duración del pulso hasta el valor de 50 ns. A partir de ese valor la tendencia creciente de radio con este parámetro disminuye.

En este estudio también se ha demostrado que el proceso de disolución localizado es suficientemente reproducible, y que además se puede llevar a cabo con la punta AFM en movimiento dando lugar a la disolución de estrechas bandas o a la formación de pequeñas islas en la película.

Para analizar en profundidad el proceso de litografiado electroquímico de

películas delgadas y la evolución en el tiempo del material disuelto se ha desarrollado un modelo teórico. Mediante este modelo se ha conseguido ajustar los resultados experimentales observados anteriormente, tomando valores típicos para las magnitudes desconocidas. Se ha reproducido la dependencia del radio de la región disuelta con el número de pulsos incluso para valores bajos de éste. También se ha reproducido la dependencia lineal del radio con la altura del pulso salvo para valores de éste cerca del valor umbral. En cuanto a la dependencia del radio con la duración del pulso se ha obtenido una tendencia perfectamente lineal que se desvía de los resultados experimentales a partir del valor de 50 ns. Esto apunta a que la desviación del proceso de disolución de la tendencia lineal con el valor de la duración del pulso se debe a algún mecanismo que no ha sido tomado en cuenta en el modelo desarrollado.

Por otro lado, mediante este modelo se ha simulado la evolución temporal de las variables más importantes del proceso y del perfil de la región disuelta, lo que ha permitido entender mejor el proceso.

En cuanto a la nueva técnica de crecimiento de bicapas Au(111)/Co/Cu se han realizado las medidas necesarias para calibrar el ritmo de crecimiento de cada material con el nuevo soporte y la cantidad de líquido que es necesario extraer de la cavidad para intercambiar completamente la disolución. Finalmente se han crecido varias bicapas y se ha comprobado que poseen una PMA fuerte, y su imanación está fuera del plano.



## Capítulo 5

# Microcintas con anisotropía magnética perpendicular débil

Este capítulo recoge los resultados más importantes obtenidos al estudiar el efecto de la componente en el plano del campo magnético desimanador en el comportamiento y la estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular débil. Para ello se han estudiado películas magnéticas con esta anisotropía y con forma de cinta, cuya dimensión en la dirección transversal al eje de la cinta era varias decenas de veces su espesor, y su dimensión en la dirección longitudinal era mucho mayor a las otras dos. De esta manera se esperaba que surgiera una componente del campo desimanador en el plano de la película, evitando que la perturbación de la estructura magnética debido a la proximidad al borde de película fuera importante.

Las películas de aleaciones magnéticas amorfas de  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$  han sido ampliamente estudiadas en el *Grupo de Dispositivos Magnéticos*. Desde los años 80 [3,4] se sabe que estas películas crecidas por electrodeposición tienen anisotropía perpendicular débil o moderada, aunque todavía no está claro su origen. Su espesor crítico está aproximadamente entre 0.5  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ , dependiendo del contenido de fósforo y de las condiciones de crecimiento. Esto permite ob-

tener películas con estructura de dominios *stripe* sin ramificar<sup>1</sup> a espesores relativamente grandes.

Por lo tanto, para llevar a cabo el objetivo planteado en este capítulo se han estudiado cintas magnéticas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  crecidas por electrodeposición, de 100  $\mu\text{m}$  de anchura, 5 mm de longitud y un espesor entre 2 y 8  $\mu\text{m}$ . Estas dimensiones han sido tomadas de manera que el factor desimanador en la dirección transversal de las cintas, y su variación con el espesor, sea suficientemente grande. Para facilitar la medida de su ciclos de histéresis, tanto en superficie como en volumen, se ha trabajado con agrupaciones de estas cintas, en las que éstas están alineadas paralelamente y distanciadas 100  $\mu\text{m}$  entre sí. Esta distancia es suficientemente grande como para que la contribución a la energía debida a la interacción dipolar entre ellas sea despreciable frente al resto.

## 5.1 Fabricación de microcintas de $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$

En el estudio que presentamos en este capítulo el proceso de fabricación de las microestructuras magnéticas no era uno de sus objetivos, como ha sido el caso de los estudios expuestos en los capítulos 3 y 4. Por esta razón hemos utilizado la electrodeposición selectiva mediante máscaras litografiadas como método para localizar el crecimiento de la aleación magnética sobre el sustrato. De esta manera las características del material que forma las cintas es muy similar a las que tendría una película del mismo.

Las máscaras aislantes se han obtenido mediante litografía óptica utilizando los parámetros expuestos en la tabla 2.1 según se ha indicado en la sec. 2.1. Con el fin de mejorar la adherencia de la resina a la superficie de los sustratos de cobre, y evitar el crecimiento de metal por debajo de la máscara, se ha limpiado el sustrato de cobre en una disolución de ácido sulfúrico al 10% en volumen inmediatamente antes de cubrir su superficie con la resina.

---

<sup>1</sup>sin la formación de estructuras magnéticas secundarias en la proximidad de la superficie.

Se ha observado que este paso en el proceso ha mejorado significativamente la adherencia de la resina.

Para crecer por electrodeposición las cintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  hemos empleado la misma disolución (tabla 5.1) y las mismas condiciones de crecimiento que desde la década de los 60 han empleado numerosos autores en el estudio de las propiedades de estas aleaciones [3, 105–107]. Durante el proceso de crecimen-

Reactivo	Concentración	
	(g/l)	(M)
$\text{CoCO}_3$	39.4	0.33
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	181	0.76
$\text{H}_3\text{PO}_3$	65	0.79
$\text{H}_3\text{PO}_4$	50	0.51

**Tabla 5.1.** Composición de la disolución empleada para crecer las aleaciones  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$ .

to la temperatura de la disolución se ha mantenido a  $80^\circ (\pm 2^\circ)$ , controlada por un dispositivo estabilizador *PID* (*Proportional Integral Derivative controller*). Como electrodo auxiliar (ánodo) hemos utilizado una lámina de cobalto (99.9% de pureza) que ha permitido la reposición de iones  $\text{Co}^{2+}$  durante el crecimiento.

Como sustrato hemos empleado cobre evaporado sobre silicio pulido, con una capa *buffer* de titanio para asegurar la adherencia entre ambos: Si/Ti(30 nm)/Cu(120 nm) (suministrado por *Silicon Valley Microelectronics*). Este tipo de sustrato nos ha proporcionado una superficie de cobre con una rugosidad despreciable para el tipo de estudio que hemos llevado a cabo.

### 5.1.1 Velocidad de crecimiento y composición

El ritmo de crecimiento y la composición de las aleaciones  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$  crecidas por electrodeposición depende fundamentalmente de la densidad de corriente eléctrica que atraviesa la superficie del sustrato en el proceso [108]. Los valores

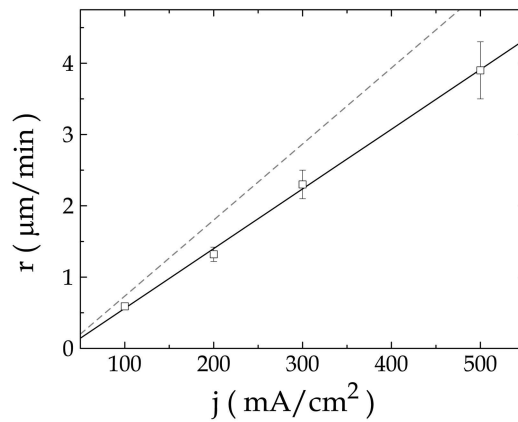
de la densidad de corriente necesarios para crecer estas aleaciones varía entre 100 y 500 mA/cm<sup>2</sup>. Estos valores son bastante elevados, lo que indica que el ritmo de la reacción está controlado por el transporte de los iones en la disolución. Esto hace que factores como la geometría de la celda, la agitación de la disolución, o cualquier otro factor que pueda afectar al transporte de los iones pueda variar la composición.

La relación entre el ritmo de crecimiento, la composición y la densidad de corriente ya se había estudiado previamente a este trabajo por otros autores [109], y dentro del mismo *Grupo de Dispositivos Magnéticos*, en el que colaboró el autor [4, 110]. En este último trabajo las películas fueron crecidas mientras se agitaba la disolución para favorecer el movimiento de los iones dentro de ésta, y mientras se hacía vibrar el sustrato para evitar la acumulación de burbujas de hidrógeno en su superficie.

Las únicas diferencias de las condiciones de crecimiento empleadas en este trabajo, respecto de las que se emplearon en los trabajos anteriormente citados, han sido la eliminación de la agitación del baño y de la vibración del sustrato. Este cambio se ha introducido con el fin de eliminar las posibles fluctuaciones que pudieran producir durante la agitación de la disolución las máscaras litografiadas, que le dan textura a la superficie del sustrato, y tener así unas condiciones de crecimiento más reproducibles. Para asegurarnos de que estos cambios no producen grandes variaciones en el ritmo de la reacción ni en la composición de la aleación, se han crecido cintas a distintas densidades de corriente.

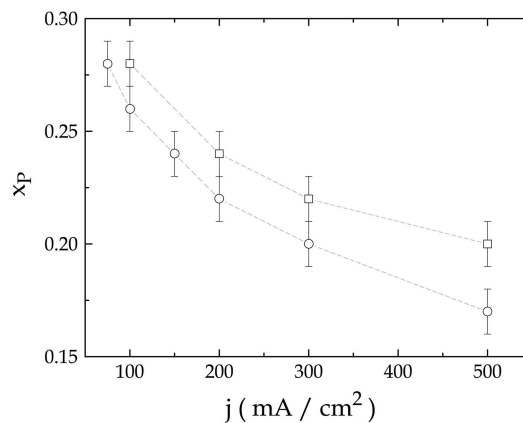
Se ha observado que el ritmo de crecimiento a disminuido aproximadamente en un 30 % respecto de su valor al agitar la disolución (fig. 5.1). Esto se debe a que la falta de agitación a reducido el transporte de los iones de la disolución, y por lo tanto también las concentraciones de iones en la superficie del sustrato.

En cuanto a la composición también se ha observado una pequeña variación en la fracción molar de fósforo. Las cintas crecidas sin agitar la disolución ni



**Figura 5.1.** El ritmo de crecimiento de las aleaciones de  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$  sin agitar la disolución (línea continua) es aprox. un 30 % menor al ritmo cuando se agita (línea discontinua).

vibrar el sustrato poseen entre un 1 y un 2% más de fósforo. No se puede estimar esta variación con más precisión ya que las medidas de composición han sido realizadas mediante EDX y esta técnica conlleva aprox. un 1-2% de error en el mejor de los casos.



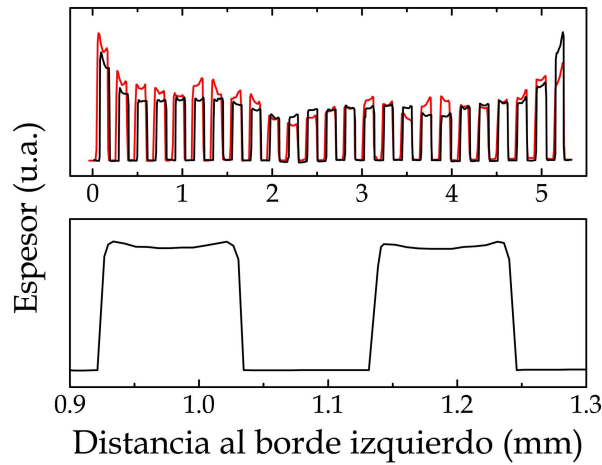
**Figura 5.2.** La fracción molar de fósforo en las aleaciones crecidas sin agitar la disolución (□) es algo mayor que en las crecidas agitando (○).

### 5.1.2 Efecto de borde en el espesor y la composición

Uno de los problemas que afecta al crecimiento de películas por electrodeposición, y a todos los procesos electroquímicos en general, es la distribución inhomogénea de la densidad de las corrientes farádicas sobre la superficie activa de la muestra. Esta distribución se caracteriza porque las corrientes son más intensas cerca de los bordes. Por esta razón a este fenómeno se le conoce como *efecto de borde*. Una de las consecuencias más importantes de este efecto es un mayor ritmo de crecimiento en los bordes respecto a las regiones alejadas de estos. En el caso de la codeposición de varios metales, o de aleaciones metal-metaloide, en los que la composición de la aleación dependa de la densidad de corriente, ésta también podrá variar desde los bordes al centro.

En el caso del crecimiento de películas con estructura lateral (en el plano) mediante máscaras litografiadas el efecto de borde se puede observar a tres escalas distintas: a la escala del sustrato, a la escala de cada elemento de la estructura, y a la escala de cada uno de los detalles de los elementos [111].

Hemos estudiado cómo afecta el efecto de borde al espesor y a la composición de las cintas. Para ello hemos crecido agrupaciones de cintas con densidades de corriente entre 100 y 500 mA/cm<sup>2</sup>. Para medir el espesor de las microcintas y su variación dentro de las agrupaciones se ha utilizado un perfilómetro *Alpha-Step 200* de *Tencor Instruments*. Se ha observado que el efecto de borde, en la escala de la agrupación, es muy similar en todo el rango de densidades de corriente, y que afecta fundamentalmente a las dos primeras cintas cada lateral de la agrupación. El espesor de las cintas más cercanas a los bordes es aproximadamente un 50% mayor que el espesor medio del resto. A partir de la tercera cinta el espesor no se ve afectado por el efecto de borde y su variación se debe fundamentalmente a la existencia de regiones de la superficie de la muestra donde la evolución de hidrógeno ha sido preferente, y por lo tanto la densidad de corriente efectiva de deposición de cobalto ha sido menor que en el resto de la superficie (figura 5.3 superior). Hay que tener en cuenta que estas aleaciones Co<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> se crecen en disoluciones con concentra-



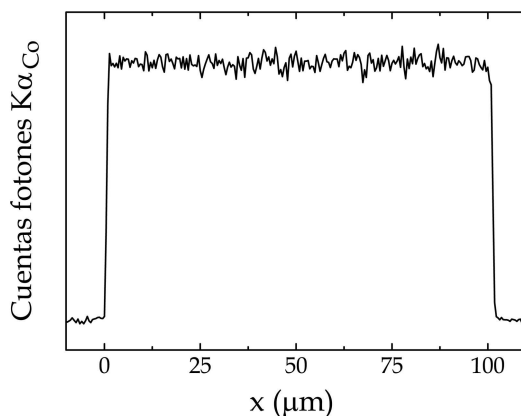
**Figura 5.3.** (Superior) Dos perfiles típicos del espesor de las cintas a lo ancho de agrupaciones crecidas con (negro)  $100 \text{ mA/cm}^2$  y (rojo)  $500 \text{ mA/cm}^2$ , y (inferior) un detalle del perfil de dos cintas crecidas a  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

ciones de iones altas, valores de pH muy bajos ( $\sim 0.7 - 1.0$ ), y con densidades de corriente muy elevadas ( $\sim 100$ 's  $\text{mA/cm}^2$ ) que requieren potenciales en los que la reducción de protones ( $\text{H}^+$ ) toma parte importante de las corrientes farádicas.

En la escala de una cinta el efecto de borde es mucho menor, ya que la variación en valor medio del espesor en la dirección transversal está entorno a un 6 - 8 % y es levemente mayor a mayores valores de la densidad de corriente (figura 5.3 inferior). Por lo tanto, el efecto de borde a ambas escalas, y sobre todo la evolución de hidrógeno, es mucho más acusado cuanto mayor es la densidad de corriente, y menos uniforme es el espesor de las películas.

En cuanto a la composición media de las cintas se ha observado que el efecto de borde, al igual que en el ritmo de crecimiento, ha afectado únicamente a las dos primeras cintas más cercanas a cada lateral. El contenido de fósforo de estas cintas es mayor que en el resto de ellas, y esta diferencia varía aproximadamente entre un 4 % para las cintas crecidas con  $100 \text{ mA/cm}^2$  y un 6 % para las crecidas con  $500 \text{ mA/cm}^2$ .

Para ver la variación de composición dentro de las cintas se han realizado perfiles de composición a lo largo de su dirección transversal. En estos perfiles no se observa ninguna variación apreciable por esta técnica (fig. 5.4). Esto era de esperar teniendo en cuenta que la variación de espesor que habíamos observado a esta escala debía de estar producida por una variación en la distribución de la densidad de corriente que no era capaz de variar la composición de manera apreciable.



**Figura 5.4.** En el perfil de composición en la dirección transversal de las cintas no se aprecia variación de la composición.

## 5.2 Propiedades magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de las microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  se ha llevado a cabo tomando el ciclo de histéresis en las direcciones longitudinal y transversal al eje de las cintas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y otro magnetómetro magneto-óptico de efecto Kerr en configuración longitudinal (L-MOKE). Estos ciclos se han comparado con los ciclos correspondientes a películas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  de  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  con el mismo espesor y crecidas en las mismas condiciones de las cintas. También se ha estudiado la estructura de dominios de las cintas observando mediante microscopía

de fuerzas magnéticas (MFM) la imagen correspondiente a la estructura en la remanencia, y mediante la técnica de Bitter se ha estudiado su evolución bajo un campo aplicado.

### 5.2.1 Ciclos de histéresis

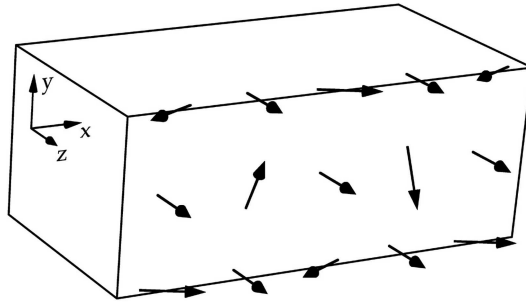
Los ciclos de histéresis registrados mediante un magnetómetro L-MOKE en películas con un espesor del orden de unidades de  $\mu\text{m}$  corresponden únicamente a la superficie de éstas (la penetración del haz de luz en la película es del orden de 10 nm), mientras que los ciclos registrados mediante un VSM corresponden a todo el volumen de la muestra. Por esta razón, en adelante nos referiremos a los ciclos de histéresis obtenidos mediante L-MOKE como ciclos de la superficie, y a los obtenidos con el VSM como ciclos del volumen.

Antes de estudiar los ciclos de histéresis de las microcintas vamos a analizar los ciclos de las películas, y a observar cómo varían al aumentar el espesor, para poder más tarde compararlos.

La característica más importante de los ciclos de las películas, tanto del volumen como de la superficie, es que su forma es la típica de muestras con estructura de dominios *stripe* [112] (figura 5.6). En este tipo de ciclos se distinguen dos partes: una parte en el rango de campos pequeños donde la imanación varía rápidamente y de manera irreversible con pequeñas variaciones del campo aplicado, y otra que se extiende entre la anterior y el campo de nucleación (o campo de saturación), y en la que la imanación varía linealmente y de manera reversible.

La estructura de dominios *stripe* (sec. 1.4) está formada en general por tres tipos de regiones. En dos de ellos la imanación se desvía de la dirección de longitudinal de los dominios, dentro del plano normal a la superficie de la película, para reducir la energía de anisotropía (dominios básicos), y dentro del plano de la película, para reducir la energía magnetostática (*dominio* de cierre). Separando estas regiones existen otras donde se produce una transición

continua de la imanación (paredes) (fig. 5.5). En cada una de estas regiones de transición la imanación tiene una componente neta en la dirección longitudinal de los *stripes* (eje  $z$ ).

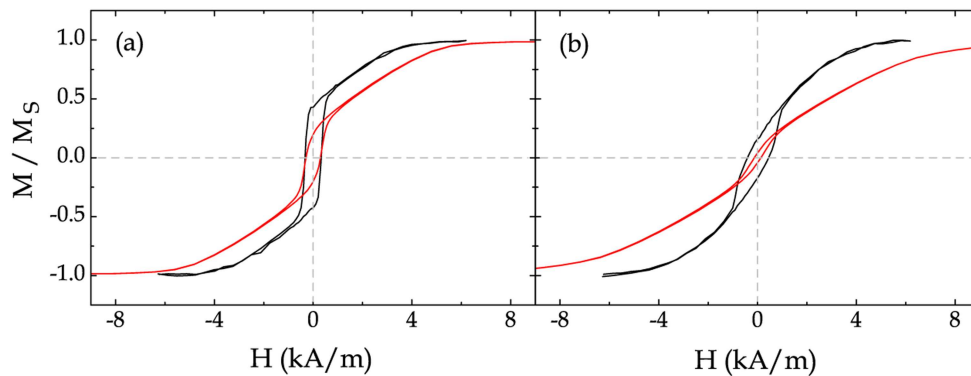


**Figura 5.5.** Esquema general de la estructura magnética de dominios *stripe*.

Si la desviación de la imanación en el núcleo de los dominios y en los dominios de cierre es de  $90^\circ$  con la dirección longitudinal, la única contribución a la imanación de remanencia será la de estas regiones.

Si tenemos en cuenta lo anterior, se puede relacionar la inversión irreversible de la imanación en las regiones de transición con la variación abrupta de imanación en el ciclo de histéresis a campos pequeños. Al aplicar campos no muy intensos en sentido opuesto la imanación en estas regiones se reorienta en el sentido del campo aplicado mediante procesos discontinuos, es decir, cada región independientemente de las demás. Una vez que todas ellas están orientadas en el sentido del campo, la imanación de los dominios básicos y los dominios de cierre rotará de manera reversible hasta llegar a la saturación.

Si observamos los ciclos de histéresis del volumen y de la superficie de una película de  $2 \mu\text{m}$  de espesor (fig. 5.6a) vemos que ambos muestran un comportamiento prácticamente idéntico, con la única diferencia significativa de los valores de la imanación de remanencia y el campo de saturación. El hecho de que los valores del campo coercitivo en ambos ciclos sean tan parecidos indica que las regiones de transición en el volumen y en la superficie de la



**Figura 5.6.** Ciclos de histéresis de (negro) la superficie y (rojo) del volumen de películas de (a) 2  $\mu\text{m}$  y (b) 8  $\mu\text{m}$  de espesor. Según aumenta el espesor de la película el campo coercitivo en la superficie aumenta, y la permeabilidad en el volumen disminuye.

película se invierten prácticamente a la vez, con el mismo campo aplicado. La diferencia en el valor de la imanación de remanencia muestra que estas regiones son más anchas en la superficie que en el volumen. Este resultado confirma el hecho de que en una película con anisotropía uniáxica no hay verdaderos dominios de cierre sino una región donde la imanación sigue una transición continua entre las sucesivas configuraciones que cierran el flujo del interior (sec. 1.4).

Hay que destacar que la región irreversible del ciclo en volumen no es tan abrupta como en la superficie. Esto es debido a que en la medida de los ciclos de histéresis por VSM no se pudieron eliminar las cintas laterales de las agrupaciones, ni los extremos del resto de las cintas, donde el efecto de borde hizo que su espesor fuera mayor. Sin embargo, en la medida de los ciclos por L-MOKE el haz únicamente incidía en la zona central de las agrupaciones, donde el espesor es mucho más uniforme.

Todos los ciclos, tanto del volumen como de la superficie de las películas, se han tomado en las direcciones vertical y horizontal del sustrato, respecto a su posición en la celda electroquímica durante el crecimiento, sin observarse

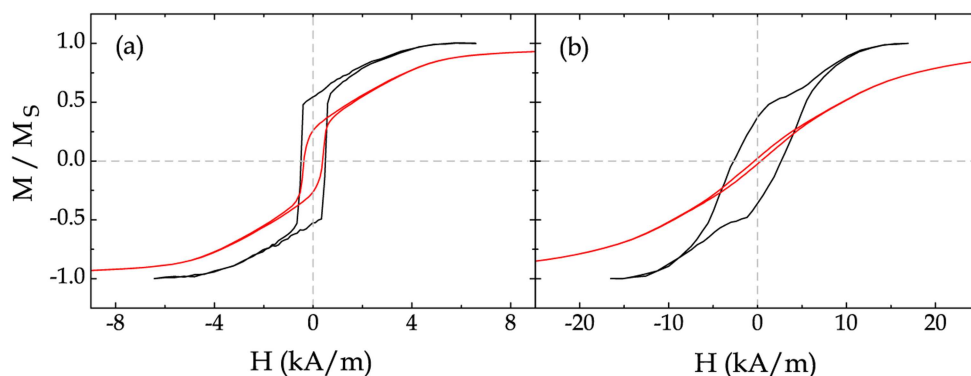
diferencias apreciables. Esto indica que no se ha inducido ninguna dirección preferente en el plano de la película durante su crecimiento.

Al aumentar el espesor de las películas se observa que el efecto del campo desimanador debido a la componente neta de la imanación en el plano aumenta drásticamente (fig. 5.6b). Este efecto se observa claramente en la disminución de la permeabilidad del ciclo de histéresis en el volumen (fig. 5.12). En el ciclo de la superficie el efecto en la permeabilidad es el mismo aunque con menor intensidad. Por otro lado, se ha observado que la inversión irreversible en la superficie comienza más tarde (según se recorre el ciclo de histéresis a partir del campo máximo) que en el volumen, lo que hace que el campo coercitivo en la superficie sea mayor que en el volumen.

Una vez que hemos analizado los ciclos de histéresis de una película y hemos visto cómo varían al aumentar su espesor, vamos a estudiar los ciclos de histéresis de las microcintas. Estas cintas se pueden entender como películas con una de sus dimensiones laterales mucho menor que la otra.

Lo primero que se observa es que, como era de esperar, los ciclos de las cintas en su dirección longitudinal, tanto en superficie como en volumen, coinciden totalmente con los ciclos de las películas, salvo un leve aumento del campo coercitivo (fig. 5.7a). Esto quiere decir que el comportamiento de la imanación de la cinta ante un campo externo aplicado en su dirección longitudinal no se ve afectado por sus dimensiones en la dirección transversal.

Por el contrario, los ciclos tomados en la dirección transversal muestran un comportamiento totalmente distinto. La permeabilidad del ciclo en el volumen disminuye drásticamente, reduciendo casi a cero la imanación de remanencia. Esto se debe al fuerte campo desimanador que surge al alinearse la imanación en esa dirección, como era de esperar. Sin embargo, en el ciclo de histéresis de la superficie se produce un aumento muy importante del campo coercitivo



**Figura 5.7.** Ciclos de histéresis de (negro) la superficie y del (rojo) volumen de cintas de 2  $\mu\text{m}$  de espesor medidos en (a) la dirección longitudinal y (b) la dirección transversal. Se puede observar que los ciclos de las cintas en la dirección longitudinal son prácticamente iguales a los ciclos medidos de las películas (fig. 5.6a).

mientras que la imanación de remanencia no disminuye demasiado. Además de esto, el proceso de inversión irreversible de la imanación en la superficie comienza después que en el volumen, lo que parece indicar que el efecto del campo desimanador es menor en la superficie.

Esta diferencia entre los comportamientos de la imanación en el volumen y en la superficie es difícil de explicar *a priori*. Para analizar más en detalle estos ciclos hemos utilizado un método sencillo, pero eficiente, para comprobar si el comportamiento en la superficie se debe también al campo desimanador. En primera aproximación podemos estimar el campo desimanador  $\mathbf{H}_d$  dentro de las cintas, suponiendo que es uniforme y proporcional al valor medio de la imanación:

$$H_{d,i} = -N_i \langle M_i \rangle \quad i = x, y, z \quad (5.1)$$

donde  $N_i$  es el factor desimanador en cada una de las direcciones de los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Esta relación únicamente es cierta en el caso de cuerpos elipsoidales [113]. Los factores desimanadores de un elipsiodes en los tres ejes principales cumplen

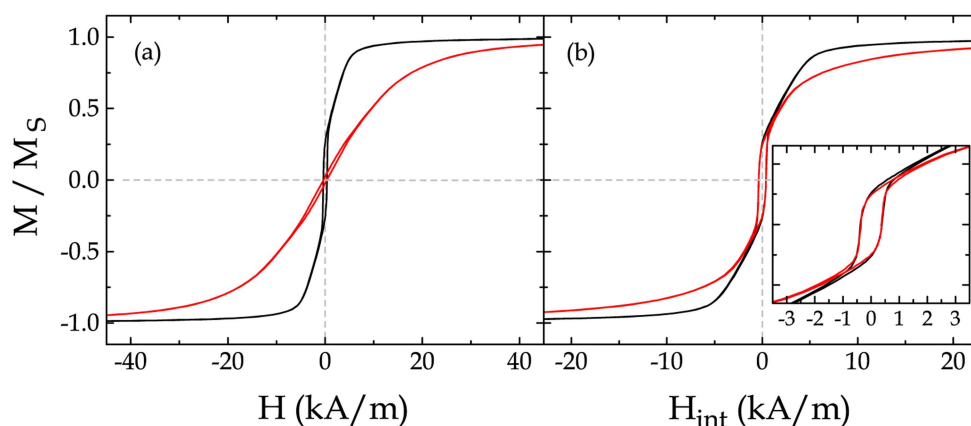
la relación:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (5.2)$$

En el caso de geometrías sencillas que no se alejen mucho de la forma elipsoidal, como en el caso de las cintas, se suele utilizar esta expresión como aproximación. Por lo tanto, se puede aproximar el campo magnético en el volumen de la cinta mediante:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a - \mathbf{H}_d = \mathbf{H}_a - N_z \langle \mathbf{M}_{\text{vol},z} \rangle \quad (5.3)$$

Si representamos el ciclo de histéresis del volumen de la cinta en la dirección transversal en función del campo interno en vez del campo aplicado, y lo comparamos con el ciclo tomado en la dirección longitudinal, se pueden ajustar ambos ciclos mediante el factor desimanador  $N_z$ , mostrando así que el comportamiento es el mismo (fig. 5.8). La única diferencia entre ambos ciclos



**Figura 5.8.** Ciclos de histéresis de una cinta de 2  $\mu\text{m}$  de espesor en las direcciones (negro) longitudinal y (rojo) transversal, representados frente (izda.) al campo aplicado y frente (dcha.) al campo interno, calculado mediante la ec. 5.3 con el valor del factor desimanador que mejor ajusta ambos ciclos ( $N_z = 0.0406$ ).

está en el intervalo de campos próximos al campo de saturación. Esta diferen-

cia se puede deber a que en la dirección transversal de las cintas la variación del espesor, debido al efecto de borde, es mucho más importante que en la dirección longitudinal. Teniendo en cuenta que el valor del campo de nucleación depende del espesor (sec. 1.4), es fácil entender que en la dirección transversal este valor del campo no esté bien definido.

En el caso de cuerpos con simetría respecto a la dirección del campo aplicado  $H_a$ , tal que el campo desimanador y la imanación promediados sobre el plano medio y sobre todo el volumen ( $H_{d,\overline{mid/vol}}$  y  $M_{\overline{mid/vol}}$  respectivamente) son paralelos a  $H_a$ , se suelen definir los factores desimanadores *fluxmétrico*  $N_f$  y *magnetométrico*  $N_m$  como:

$$N_f \equiv -\frac{H_{d,\overline{mid}}}{M_{\overline{mid}}} \quad N_m \equiv -\frac{H_{d,\overline{vol}}}{M_{\overline{vol}}} \quad (5.4)$$

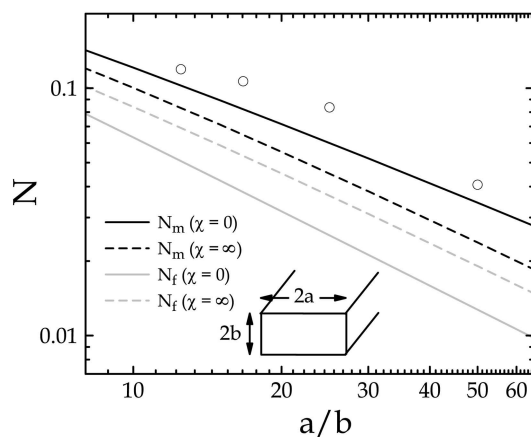
Chen y colaboradores [114] han calculado numéricamente ambos factores para el caso de prismas de longitud infinita con susceptibilidad  $\chi = \infty$  y  $\chi = -1$ .

Si se comparan los valores de  $N_z$  obtenidos ajustando los ciclos en la dirección transversal y longitudinal con los valores del trabajo de Chen se observa que los valores obtenidos siguen la misma tendencia, aunque son algo mayores. Esto puede deberse a la rugosidad de la superficie de las microcintas y a la variación de su espesor desde el centro a los bordes, que provocan la aparición de polos en la superficie que aumentan el campo desimanador.

Si se intenta realizar el mismo ajuste de antes con los ciclos de la superficie de las cintas, tomando su imanación ( $\mathbf{M}_{sup}$ ) para calcular el campo interno en ésta:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a - N_z \langle \mathbf{M}_{sup,z} \rangle \quad (5.5)$$

no se puede obtener un ajuste entre el ciclo en las direcciones longitudinal y transversal. El ciclo en la dirección transversal corregido que más se aproxima al ciclo en la dirección longitudinal tiene un campo coercitivo cinco veces mayor (fig. 5.10.b).

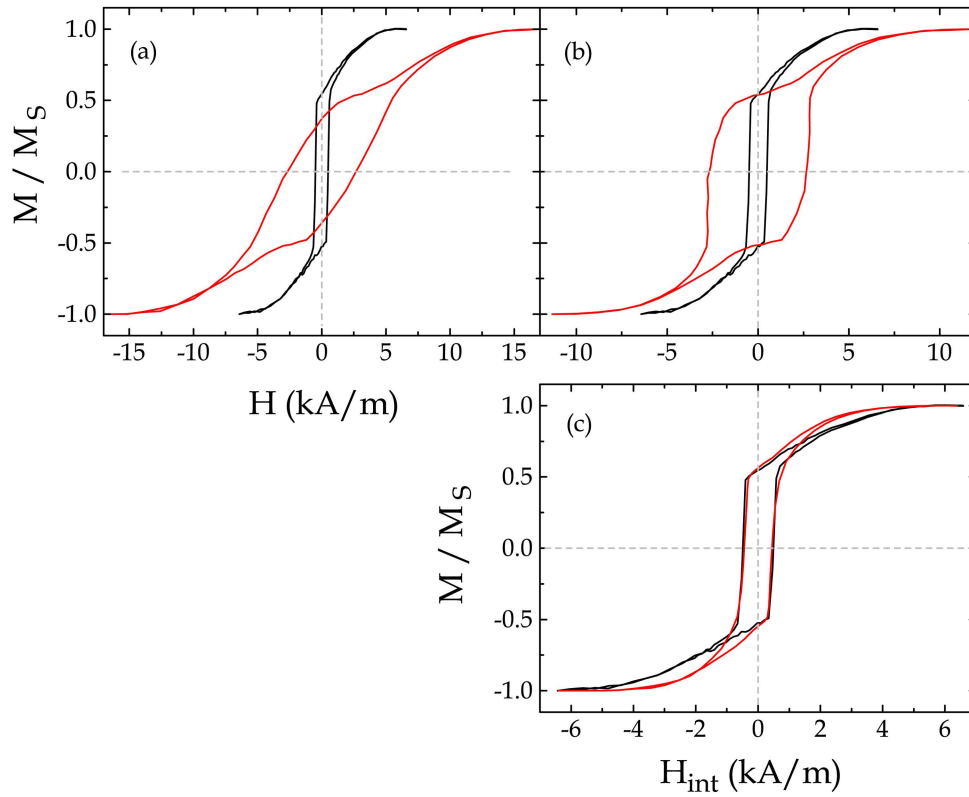


**Figura 5.9.** Comparación de los valores del factor desimanador ( $\circ$ ) obtenidos a partir de la corrección de los ciclos del volumen en la dirección transversal, con los valores (negro y gris) calculados numéricamente por Chen y col. para prismas rectangulares ( $2a \times 2b$ ) de longitud infinita [114].

Sin embargo, si se toma el campo interno utilizado para ajustar los ciclos del volumen, es decir utilizando la imanación del volumen y tomando el mismo factor desimanador, se obtiene que los ciclos de la superficie también ajustan casi perfectamente, y que el campo coercitivo de ambos es prácticamente el mismo.

Este análisis muestra que el efecto de forma que afecta a los ciclos de histéresis del volumen y de la superficie dependen fundamentalmente de la imanación del volumen. El hecho de que la superficie posea una imanación neta en la dirección del campo mayor a la del volumen, y que el campo desimanador en ella dependa de la imanación del volumen, contribuyen al aumento tan importante de su campo coercitivo.

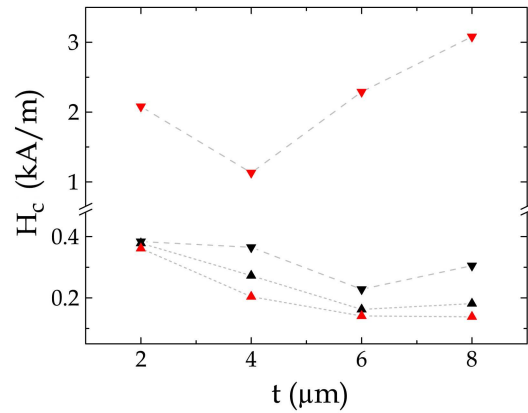
Otra de las diferencias significativas entre los comportamientos del volumen y la superficie está en la tendencia del campo coercitivo con el espesor de la cinta (fig. 5.11). Se ha observado que mientras el campo coercitivo del volumen tiende a disminuir lentamente, en la superficie éste varía mucho más y



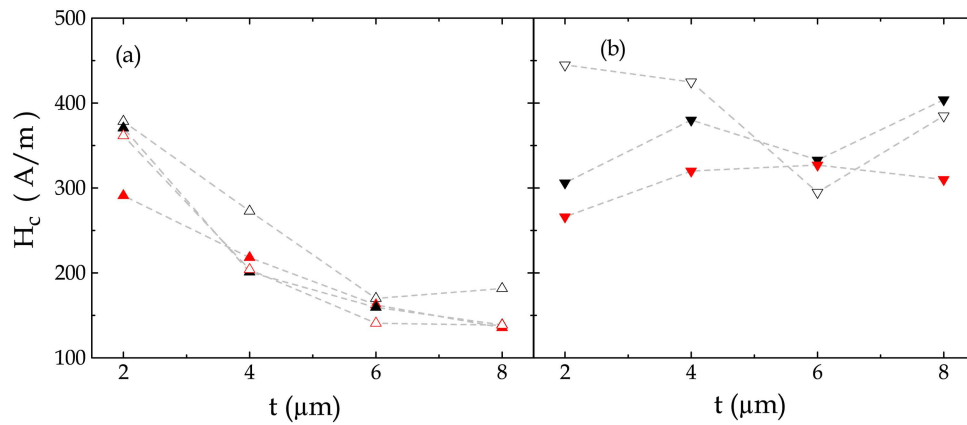
**Figura 5.10.** Ciclos de histéresis de una cinta de  $2\ \mu\text{m}$  de espesor en las direcciones (negro) longitudinal y (rojo) transversal, representados frente (izda.) al campo aplicado y frente (dcha.) al campo interno. En (b) el campo interno se ha calculado a partir de la imanación de la imanación del ciclo, es decir, de la imanación de la superficie (ec. 5.5), mientras que el (c) el campo interno se ha calculado a partir de la imanación del volumen (ec. 5.3).

muestra un mínimo en  $4\ \mu\text{m}$ . La tendencia del campo coercitivo en la dirección longitudinal de la superficie no está clara, aunque su valor es muy próximo a los valores en el volumen.

Si se compara el valor del campo coercitivo de las cintas en la dirección longitudinal con el valor de las películas se observa que estos son muy similares (fig. 5.12). Como ya hemos dicho antes, el ciclo de histéresis en la dirección



**Figura 5.11.** Variación del campo coercitivo en (▲) el volumen y en (▼) la superficie de una cinta, medido en (negro) la dirección longitudinal y (rojo) la transversal.



**Figura 5.12.** Comparación de la variación del campo coercitivo en (▲ izda.) el volumen y en (▼ dcha.) la superficie de (símbolos *rellenos*) una película y de (símbolos *huecos*) una cinta, medido en (negro) la dirección longitudinal y (rojo) la transversal.

longitudinal de las cintas apenas varía respecto de los ciclos de las películas. En cuanto al campo coercitivo del volumen las cintas en la dirección transversal coinciden con el campo en la dirección longitudinal, ya que en ese punto del

ciclo ( $H = H_c \Rightarrow M = 0$ ) el campo aplicado y el campo interno coinciden.

### 5.2.2 Estructura de dominios magnéticos

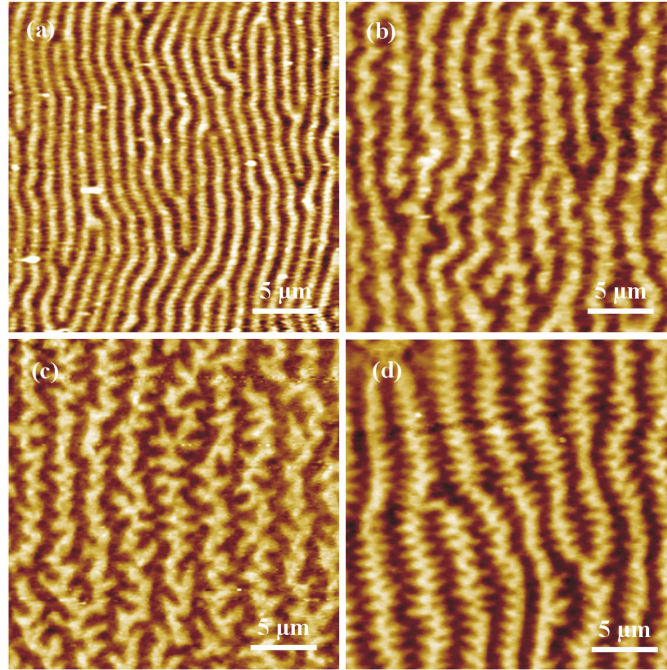
Las imágenes que se obtienen mediante MFM y la técnica de Bitter corresponden al gradiente del campo de dispersión que se genera en la superficie de la muestra debido a la formación de polos dentro de ésta (secs. 2.3.1 y 2.5). Esto hace que el análisis de estas imágenes no sea inmediato sino que deben de ser interpretadas.

En el caso de muestras con imanación en el plano el campo de dispersión que aparece en torno a las paredes magnéticas es el responsable de la señal magnética que registran estas dos técnicas. Esto hace que únicamente aparezca contraste en torno a las paredes y que el contraste sea nulo en los dominios. Sin embargo, en las muestras con estructura de dominios *stripe* las regiones donde varía la orientación de la imanación están tan próximas entre sí que sus campos de dispersión se solapan dando un contraste diferente, que se corresponde directamente con los dominios *stripe* [70].

#### Estructura de dominios en la remanencia

Para estudiar la estructura de dominios *stripe* de una cinta en el estado de remanencia hemos tomado imágenes mediante MFM, después de saturar las cintas en las direcciones longitudinal (fig. 5.13) y transversal (fig. 5.14). Como era de esperar, las imágenes obtenidas corresponden a estructuras de dominios *stripe*, que dan lugar a un contraste formado por bandas claras y oscuras. También se observa que los dominios siguen la dirección del último campo intenso que sufrió la cinta, incluso en su dirección transversal. Esto quiere decir que la forma de las cintas no anula el mecanismo de la anisotropía giratoria (sec. 1.4), aunque sí lo altera de alguna manera, como se muestra más adelante.

Una de las variaciones más importantes que se observa en la estructura magnética al aumentar el espesor de la película es el aumento de la anchura de los dominios (fig. 5.15). Este comportamiento sigue una ley de potencias,



**Figura 5.13.** Imágenes obtenidas por MFM de la estructura de dominios de las cintas en la remanencia después de saturarlas en dirección longitudinal.

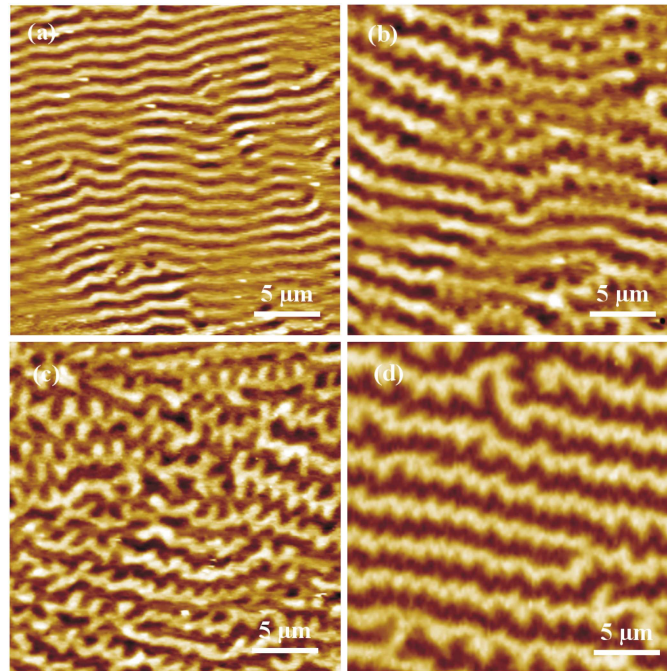
igual a la de Kittel (ec. 1.25), pero con un valor del exponente algo mayor a 0.5.

$$D_{long} = 0.410 t^{0.62} \quad D_{trans} = 0.426 t^{0.65} \quad (5.6)$$

La tendencia creciente es mayor al saturar en la dirección transversal; más adelante se propone una explicación a este hecho.

Otra de las características que se observa en las imágenes de la estructura magnética es la ondulación de los dominios *stripe* al aumentar el espesor de la cinta.

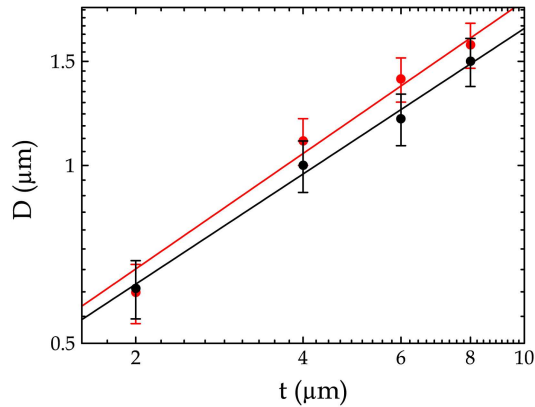
Se sabe que en las películas de materiales uniáxicos con anisotropía perpendicular débil ( $Q \ll 1$ ) a partir de cierto espesor los dominios *stripe* empiezan a ondularse en torno a su dirección longitudinal con el fin de reducir su energía magnetostática. En metales amorfos con anisotropía perpendicular inducida



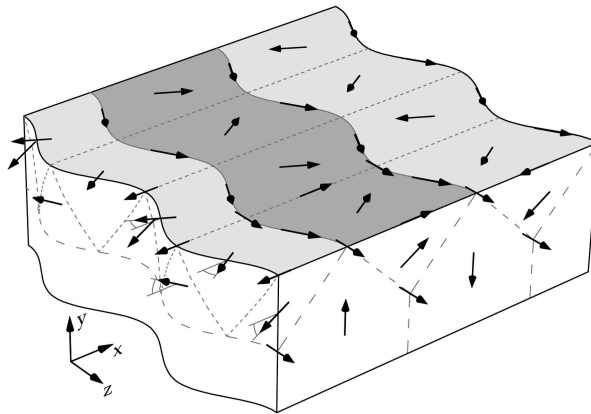
**Figura 5.14.** Imágenes obtenidas por MFM de la estructura de dominios de las cintas en la remanencia después de saturarlas en dirección transversal.

por tensiones se ha observado una modulación continua de la dirección de la imanación en la superficie, de manera que la imanación siempre es perpendicular a la dirección del dominio en cada punto [58, 59]. El alineamiento de la imanación en esta dirección evita la aparición de polos en las paredes entre los dominios básicos y los de cierre. Koike y colaboradores [59] sugirieron un modelo para la estructura magnética de este tipo de películas, en el que además de la fluctuación de la imanación en la superficie, proponen la fluctuación de la imanación arriba y abajo dentro de los dominios de cierre, oscilando de manera similar a como lo hace dentro de los *stripes*, con el fin de reducir la energía de anisotropía (fig. 5.16).

En las imágenes de MFM se puede observar que la ondulación de los dominios comienza en espesores mayores de 2  $\mu\text{m}$ . También se aprecia que esta



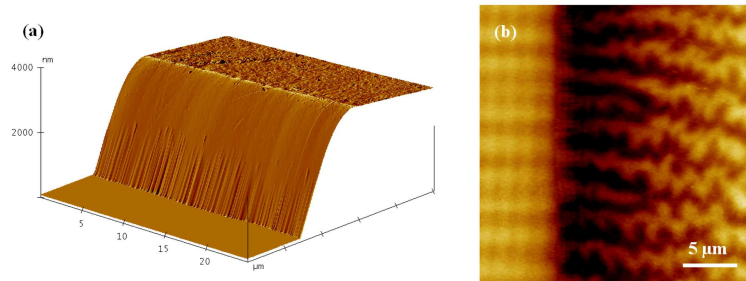
**Figura 5.15.** Variación de la anchura de los dominios *stripe* con el espesor de la película en la estructura de remanencia después de saturar en (negro) la dirección longitudinal y en (rojo) la transversal.



**Figura 5.16.** Esquema del modelo de ondulación de los dominios *stripe* propuesto por Koike y colaboradores [59].

ondulación se produce de manera muy desordenada en espesores en torno a las  $6 \mu\text{m}$ , sobre todo después de saturar en la dirección longitudinal, y que para espesores superiores ( $8 \mu\text{m}$ ) la ondulación se vuelve mucho más ordenada y compacta. Más adelante (sec. 6.4) se propone un modelo con el que se intenta entre otras cosas explicar este comportamiento.

Las regiones de la cinta donde es más intenso el campo desimanador son aquellas más próximas a los bordes perpendiculares a la dirección de los dominios. Se ha observado que tras saturar la cinta en la dirección transversal los dominios en la proximidad a los bordes laterales de las cintas, en lugar de orientarse paralelamente a estos para evitar la aparición de polos, permanecen perpendiculares y reducen su anchura haciéndose más numerosos (fig. 5.17). De esta manera las densidades de polos de distinto signo que se acumulan en el borde se *mezclan* mejor, aumentando la interacción entre ellos y reduciendo así la energía magnetostática.



**Figura 5.17.** Imagen por MFM de la estructura de dominios del borde de una cinta de 8  $\mu\text{m}$  de espesor después de saturarla en dirección transversal.

Las imágenes obtenidas mediante la técnica de Bitter, aunque poseen mucha menor resolución, confirman todo lo observado en las imágenes obtenidas mediante MFM.

### **Evolución de la estructura de dominios con el campo aplicado: Anisotropía giratoria**

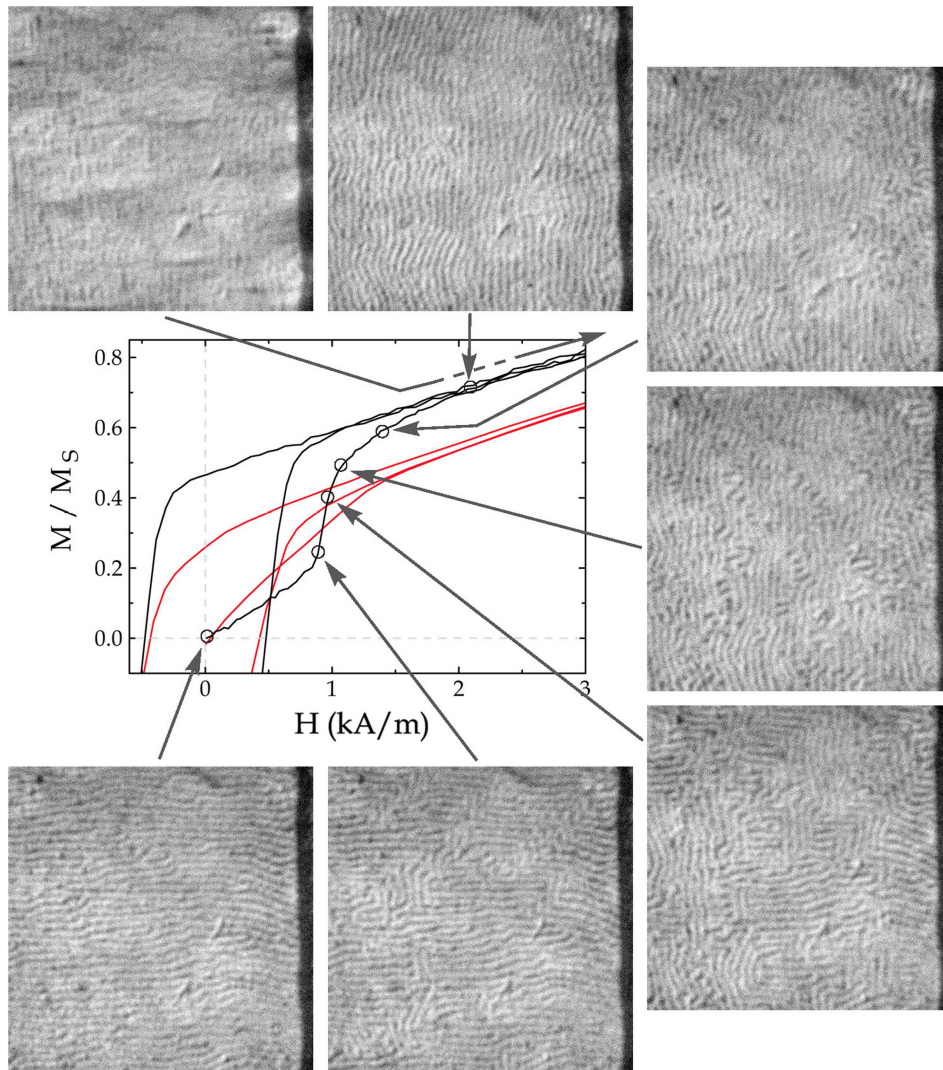
Con el fin de analizar el efecto de la forma lateral de la cinta en el fenómeno de la anisotropía giratoria, se ha observado la evolución de la estructura magnética al aplicar un campo magnético en una dirección perpendicular a la dirección preferente (eje fácil de la anisotropía giratoria) definida previamente por un campo aplicado intenso.

En primer lugar se ha seguido la evolución de la estructura comenzando con los dominios *stripe* orientados en la dirección transversal (fig. 5.18). En las imágenes obtenidas por la técnica de Bitter se ha observado que los dominios permanecen prácticamente todos orientados en la dirección transversal hasta que el campo alcanza el valor de  $\sim 870$  A/m. A partir de ese valor, en un intervalo de  $\sim 100$  A/m (fig. 5.18, imágenes 2- 4), la mayoría de los *stripes* se alinean con el campo aplicado. El resto de los *stripes* se alinean con campos más intensos, hasta que con un campo aplicado  $H \sim 2.0$  kA/m todos los dominios están orientados en la dirección longitudinal y la curva de imanación se une al ciclo de histéresis.

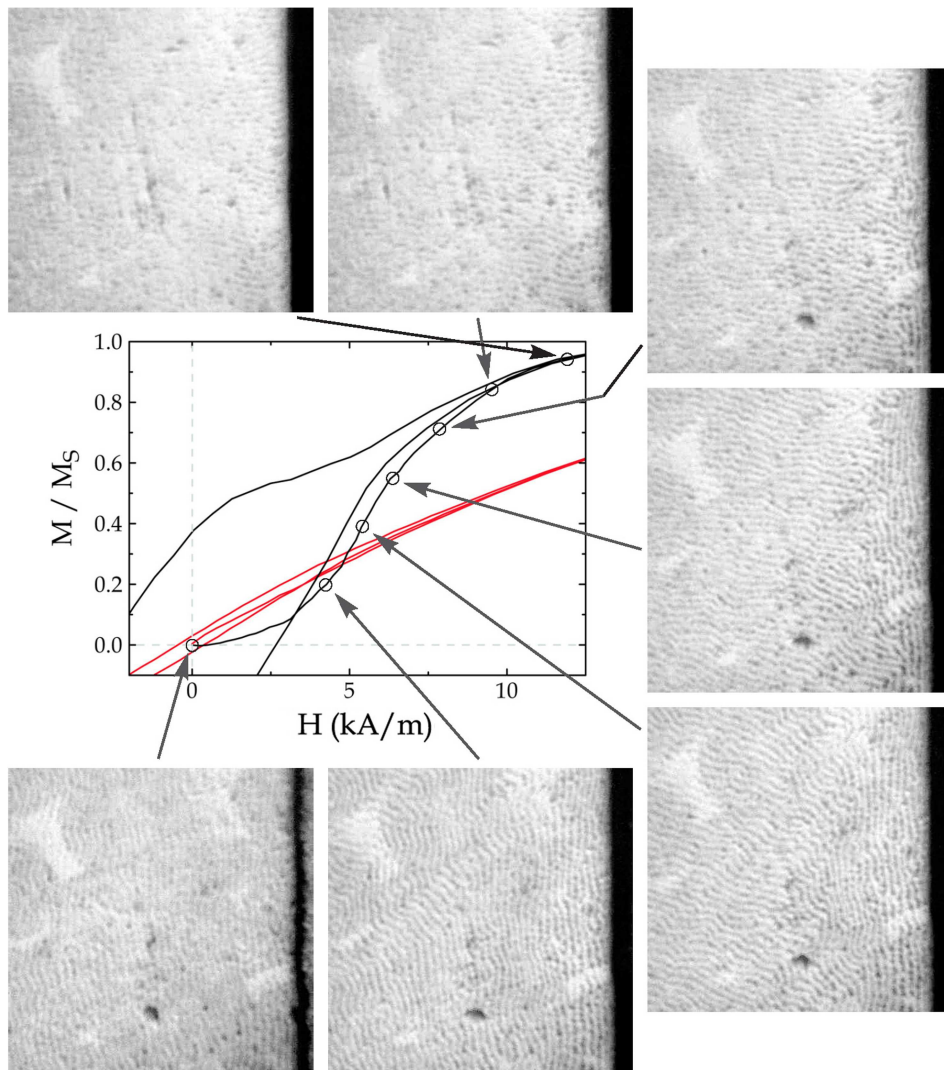
La imagen magnética persiste hasta alcanzar campos muy intensos. Para un campo aplicado de 10 kA/m todavía se aprecia levemente el contraste debido a los dominios *stripe*. Según los ciclos de histéresis medidos previamente se sabe que para ese campo aplicado la imanación en la superficie está saturada y en el volumen es  $0.94 M_s$ . Esto confirma que la señal en esta técnica proviene del campo de dispersión, que en este caso está producido por los polos que se generan en el interior, y no del estado de imanación de la superficie.

También se ha observado que la imanación en la superficie es más sensible a la rotación de los *stripes*, ya que la imanación media en la superficie varía mucho más que en el volumen cuando giran los dominios.

También se ha observado el comportamiento de los dominios *stripe* comenzando con la configuración en la que estos están alienados en la dirección longitudinal (fig. 5.19). En este caso se ha observado que la rotación de los *stripes* hacia la dirección transversal se produce de una manera mucho menos brusca. Comienza en un valor del campo  $\sim 4.2$  kA/m (fig. 5.19, imagen 2), bastante más alto que en la otra dirección, y termina en un valor próximo a 10 kA/m. También se observa que primero se orientan los *stripes* que están en el centro de la cinta, y que según aumenta el campo aplicado se van orientando los demás desde el centro hacia los bordes. Los últimos dominios en alinearse



**Figura 5.18.** Imágenes de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  obtenidas mediante la técnica de Bitter en las que se observa la evolución de la estructura de dominios *stripe* al aplicar un campo magnético en la dirección longitudinal. En la derecha de las imágenes se observa el borde de la cinta, y en la izquierda está aproximadamente su centro. Antes de aplicar el campo (imagen 1) se observa el estado inicial después de saturar la cinta en la dirección transversal. La mayor parte de los dominios se orientan con el campo entre  $870 \text{ A/m}$  y  $1060 \text{ A/m}$  (imágenes 2- 4) aproximadamente. El resto de los dominios necesitan hasta  $2000 \text{ A/m}$  aprox. (imágenes 5 y 6) para alinearse. Con un campo aplicado de  $10 \text{ kA/m}$  (imagen 7) la imagen magnética prácticamente desaparece.



**Figura 5.19.** Imágenes de las mismas características de las de la figura 5.18 en las que se muestra la evolución de la estructura al aplicar campo en la dirección transversal. Antes de aplicar el campo (imagen 1) los *stripes* están en la dirección longitudinal. La rotación de los dominios se produce primero en el centro (imagen 2) con un campo  $\sim 4.2$  kA/m, y después van rotando por orden del centro a los bordes (imágenes 3 – 6) hasta  $H = 10$  kA/m. Con un campo aplicado de 14.0 kA/m el contraste magnético todavía es bastante nítido.

son los que están justo en los bordes (fig. 5.19, imágenes 2 – 6). Con el campo más intenso que se ha aplicado, 14.0 kA/m, el contraste debido a los *stripes* todavía es bastante fuerte (fig. 5.19, imagen 7).

El campo desimanador en la dirección transversal únicamente afecta al proceso de alineamiento de los dominios *stripe* con el campo aplicado retrasándolo, como era de esperar. También obliga a los dominios a que giren de manera ordenada empezando por los que están en el centro de la cinta y siguiendo hacia los bordes. Esto es debido a que el campo desimanador es mucho más intenso cerca de los bordes, por lo que los dominios que están ahí son los últimos en orientarse.

Otra diferencia en el proceso de alineamiento de los *stripes* está en la manera de variar su dirección. Al aplicar el campo en la dirección longitudinal los dominios pasan de su orientación original a la dirección del campo aplicado sin pasar por direcciones intermedias. Sin embargo, al aplicarlo en la dirección transversal los dominios primero se orientan en una dirección que forma aprox. 15° con la dirección del campo. Cuando únicamente los dominios cercanos a los bordes permanecen en la dirección original (longitudinal), el ángulo entre la dirección del resto de los dominios y la dirección transversal comienza a disminuir.

### 5.3 Conclusiones

En este capítulo se ha analizado el efecto de la componente del campo desimanador en el plano de una película con anisotropía magnética perpendicular débil, a través del estudio de películas y microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  obtenidas por electrodeposición.

El efecto más importante que se ha observado ha sido un significativo aumento del campo coercitivo de la superficie de las microcintas en la dirección transversal. A través de la representación del ciclo de histéresis en función del campo interno, se ha mostrado que, como era esperable, los cambios in-

roducidos por el campo desimanador en el plano en los procesos de inversión de la imanación de la superficie dependen fundamentalmente de la imanación neta del volumen de la muestra.

Se ha observado también que el proceso de inversión irreversible de la imanación, característico de películas con estructura de dominios *stripe*, comienza en la superficie después que en el volumen. Como conclusión, se plantea que el aumento del campo coercitivo de la superficie es debido a esta diferencia en el comienzo de la inversión irreversible, unido a la dependencia de la imanación de la superficie con la imanación del volumen a través del campo desimanador, como se demuestra en el capítulo siguiente mediante un modelo de dominios.

También se ha estudiado en este capítulo el efecto del campo desimanador en el plano en la estructura magnética. Respecto a esto se ha observado un leve aumento de la anchura de los dominios *stripe* en la remanencia, después de saturar en la dirección transversal, respecto a ésta en la dirección longitudinal. En ambos casos, la anchura de los dominios se ajusta a una ley de potencias con valores del ajuste similares a los propuestos por otros autores.

Por último, se ha estudiado el efecto del campo desimanador en el plano en la anisotropía giratoria (*rotatable anisotropy*). Se ha observado que, aunque este mecanismo no desaparece en la dirección transversal de las cintas, se establece un orden en la reorientación de los dominios al aplicar el campo en esta dirección.

## Capítulo 6

# Modelo de dominios para películas con anisotropía perpendicular débil

Este capítulo recoge los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo de un modelo de dominios *stripe*, adecuado para películas con anisotropía magnética perpendicular débil, con el fin de explicar el comportamiento observado en microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$ , expuesto en el capítulo anterior.

En este modelo se propone una aproximación a la estructura de cierre de flujo que poseen las películas con PMA débil ( $Q \ll 1$ ) y la imanación fuera del plano, que es mucho más adecuada que la estructura de dominios de cierre del tipo Landau-Lifshitz que normalmente se utiliza para modelizar este tipo de películas.

Mediante la simulación del ciclo de histéresis, a partir del cálculo de estructura de mínima energía y su evolución con el campo magnético aplicado, se ha logrado reproducir el aumento del campo coercitivo de la superficie observado en las microcintas, y se ha justificado, relacionando cada una de las regiones de los ciclos de histéresis con la estructura magnética de la película. También se ha justificado, aunque de manera más aproximada, la variación de los ciclos

de histéresis con el aumento del espesor de las cintas, mediante la introducción en el modelo de la ondulación de la estructura de dominios en la proximidad de la superficie.

Por último, se ha calculado el campo de dispersión de la estructura magnética a partir del modelo propuesto, y se ha simulado la señal recogida por el MFM, logrando obtener imágenes muy similares a las obtenidas experimentalmente.

## 6.1 Modelos de dominios

El término *micromagnetismo*, utilizado por primera vez por Brown [115], se refiere a los métodos que consisten en el cálculo de la distribución de la imanación de un material magnético a partir de primeros principios. Estos métodos se basan en la búsqueda del campo vectorial de la dirección de la imanación  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_s$  que proporcione un mínimo absoluto o relativo de la energía magnética total del sistema, cumpliendo la condición  $\mathbf{m}^2 = 1$  (módulo de la imanación constante) [116, 117]. Las ecuaciones que se obtienen a partir de la aplicación del principio de mínima energía a un sistema magnético se conocen como ecuaciones micromagnéticas.

En general este problema no se puede resolver de manera analítica. Únicamente en algunos casos concretos como en la aproximación a la saturación o la nucleación de dominios se puede linealizar las ecuaciones micromagnéticas y resolver analíticamente [43, 44, 115, 118].

En el resto de los casos es necesario calcular y minimizar el valor de la energía de la estructura mediante cálculo numérico. Para esto se suele dividir el volumen de la muestra en pequeñas celdas dentro de las cuales la imanación permanece constante, o varía de manera conocida. Este método de cálculo, conocido como método de elementos finitos, tienen como principal problema el amplio rango de longitudes características que aparecen en el ferromagnetismo. Sólo en casos no muy complicados como partículas pequeñas ( $\sim 100$  nm) o películas delgadas es posible obtener numéricamente la estructura de equilibrio

[116]. En el caso de cuerpos más grandes este tipo de cálculo numérico sólo se puede llevar a cabo si se toma una parte del sistema y se imponen condiciones de contorno periódicas [68, 69, 71]. A pesar de esto, en muchos de los casos no es rentable llevar a cabo el cálculo por el tiempo de ejecución que requiere.

Otra manera de resolver el problema está en el uso de modelos de dominios definidos *ad hoc*. Su dificultad se encuentra en la elección del modelo adecuado, pero a cambio, una vez encontrado un modelo que se ajuste razonablemente bien al tipo de problema, estos modelos proporcionan soluciones mucho más fáciles y rápidas de calcular, y sobre todo más intuitivas. Estos modelos pueden describir la realidad con bastante precisión a través del ajuste de unos pocos parámetros [34].

Para definir un modelo de dominios es necesario determinar las diferentes partes de la estructura magnética, definir la dirección de la imanación en cada una de ellas, y calcular la energía magnética total del sistema.

## 6.2 Energía magnética total

La energía total de un material magnético está determinada por la suma de varios términos cuyo origen son las distintas interacciones que sufre la imanación del material. Las diferentes contribuciones a la energía magnética de un material son las siguientes:

**Energía de canje** La interacción de canje, propuesta por Heisenberg en 1928 [119], es aquella por la cual dos átomos próximos con momento magnético  $S_i$  y  $S_j$  tienen energía

$$e_{ij} = -2JS_i \cdot S_j \quad (6.1)$$

$J$  se conoce como *integral de canje*, y depende de la estructura electrónica de los dos átomos y de la distancia entre ellos. En un material ferromagnético la integral de canje es positiva ( $J > 0$ ). Esto quiere decir que en este tipo de materiales la energía de canje es mínima cuando los spines de todos los átomos están paralelos.

En un modelo de medio continuo la densidad de energía de canje viene dada por [120]:

$$\begin{aligned} e_A &= A \left\{ \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial z} \right)^2 \right\} = \\ &= A(\nabla \cdot \mathbf{m})^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde  $\mathbf{m}$  es el vector unitario paralelo a la imanación en cada punto, y se supone que varía de manera continua y suave.  $A$  es conocida como *constante de canje* y se define como:

$$A = \frac{nJS^2}{a} \quad (6.3)$$

donde  $a$  es la constante de red, y  $n$  es el número de átomos en la celda unidad.

**Energía de anisotropía** La energía magnética de un material ferromagnético depende en general de la dirección de la imanación respecto de los ejes de su estructura. Esta dependencia es básicamente resultado de las interacción *spin-orbita* en cada átomo y de la interacción de los orbitales con el campo cristalino. Estas interacciones dan lugar a una contribución a la energía interna del material conocida como *energía de anisotropía*. La densidad de energía de anisotropía de un material con anisotropía uniaxial, hasta términos de cuarto orden, viene dada por:

$$e_K = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta \quad (6.4)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el eje de anisotropía y la dirección de la imanación. Si la primera constante de anisotropía ( $K_{u1}$ ) es grande y positiva el material posee un eje fácil de anisotropía. En este caso se puede aproximar la densidad de energía de anisotropía como:

$$e_K = K_u (\mathbf{m} \times \mathbf{u})^2 = K_u [1 - (\mathbf{m} \cdot \mathbf{u})^2] \quad (6.5)$$

donde  $\mathbf{u}$  es el vector unitario en la dirección del eje fácil.

**Energía potencial** La interacción de la imanación con el campo magnético externo da lugar a una contribución conocida como *energía potencial* o *energía Zeeman*. Su densidad por unidad de volumen viene dada por:

$$e_p = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} \quad (6.6)$$

**Energía magnetostática** De manera similar a la energía potencial, la interacción de la imanación con el campo desimanador produce otra contribución a la energía total conocida como *energía magnetostática* o *energía dipolar* (campo magnético generado por el propio material). La densidad de esta energía viene dada por:

$$e_{mag} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{m} \quad (6.7)$$

El campo desimanador  $H_d$  (también conocido como *campo de dispersión*) es el campo generado por el propio material y su origen son los polos magnéticos que aparecen en el volumen y la superficie del material. Las densidades de polos en el volumen ( $\rho$ ) y en la superficie ( $\sigma$ ) vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad \sigma(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} \quad (6.8)$$

donde  $\mathbf{n}$  es el vector normal a la superficie. El campo desimanador generado por estas densidades de polos viene dado por:

$$\mathbf{H}_d = \frac{1}{4\pi} \int_V \rho(\mathbf{r}') \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} dv' + \frac{1}{4\pi} \int_S \sigma(\mathbf{r}') \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} ds' \quad (6.9)$$

Otra manera de tratar este problema es a través del potencial magnético escalar. A partir de las densidades de polos en volumen ( $\rho$ ) y en superficie ( $\sigma$ ) se calcula potencial escalar del campo desimanador mediante la siguiente ecuación:

$$\phi_d = \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv' + \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} ds' \quad (6.10)$$

Es fácil comprobar que el campo desimanador es el gradiente de éste potencial:

$$\mathbf{H}_d(\mathbf{r}) = -\nabla\phi_d(\mathbf{r}) \quad (6.11)$$

El potencial magnético escalar también se puede calcular aplicando la ecuación de Poisson:

$$\Delta\phi_d(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \quad (6.12)$$

Por tanto, la energía magnetostática total del material se puede calcular de dos maneras distintas, mediante el campo magnético desimanador o mediante su potencial escalar:

$$\begin{aligned} E_{mag} &= -\frac{1}{2}\mu_0 M_s \int_V \mathbf{H}_d(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) \, dv = \\ &= \frac{1}{2}\mu_0 \int_V \rho(\mathbf{r})\phi_d(\mathbf{r}) \, dv + \frac{1}{2}\mu_0 \int_S \sigma(\mathbf{r})\phi_d(\mathbf{r}) \, ds \end{aligned} \quad (6.13)$$

**Energía magnetoelástica** La deformación elástica de un material magnético produce una variación de la longitud y el ángulo del enlace que une cada par de momentos magnéticos atómicos en la red cristalina. Esta deformación produce una nueva contribución a la energía magnética conocida como *energía magneto-elástica*. La densidad de esta energía se puede expresar en primer orden de deformaciones como:

$$e_{me} = \sum_{ijkl=1}^3 B_{ijkl}\varepsilon_{ij} m_k m_l = - \sum_{ij=1}^3 \sigma_{ij}\varepsilon_{ij} \quad (6.14)$$

donde  $B$  es el tensor de acoplo magnetoelástico en primer orden,  $\sigma$  es el tensor de tensiones,  $\varepsilon$  es el tensor de deformaciones. Si las tensiones tienen un origen no magnético (tensiones externas, o tensiones internas debidas a defectos o inhomogeneidades en la estructura o la composición) esta energía es comparable a la energía potencial en un campo externo, es decir, únicamente depende de la imanación en cada punto y de la dirección de la tensión. Sin embargo, la energía debida a deformaciones producidas por el efecto magnetostrictivo requiere calcular previamente

el campo de deformaciones, de la misma manera que se debe calcular el campo desimanador antes de calcular la energía magnetostática.

En el caso de materiales isotrópos (materiales amorfos o policristalinos) con una tensión uniáxica la energía magnetoelástica se reduce a:

$$e_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma \left[ (\mathbf{m} \cdot \mathbf{a})^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (6.15)$$

donde  $\mathbf{a}$  es el vector unitario en la dirección de la tensión. Este resultado es equivalente al de una anisotropía uniáxica en la dirección de la tensión y de constante  $K_u = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma$ .

A partir de las ecuaciones 6.2, 6.5, 6.6 y 6.13, se obtiene la siguiente expresión general de la energía magnética de una película con anisotropía uniáxica perpendicular (ec. 6.5,  $\mathbf{u} = \mathbf{j}$ ) en un campo magnético aplicado en el plano de la película (ec. 6.6,  $\mathbf{H} = H \mathbf{k}$ ):

$$E_{tot} = \int_V \left\{ A(\nabla \cdot \mathbf{m})^2 + K_u(1 - m_y^2) - \mu_0 H M_s m_z + \frac{1}{2}\mu_0 \rho(\mathbf{r})\phi_d(\mathbf{r}) \right\} dv + \frac{1}{2}\mu_0 \int_S \sigma(\mathbf{r})\phi_d(\mathbf{r}) ds \quad (6.16)$$

El potencial escalar del campo desimanador  $\phi_d$  viene dado por la ec. 6.10.

### 6.3 Estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular débil

El valor del factor de calidad ( $Q = K_u/\frac{1}{2}\mu_0 M_s^2$ ) de una película con anisotropía perpendicular puede dar una idea bastante buena de la estructura magnética de ésta. En el caso de una película de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  de 2  $\mu\text{m}$  de espesor estudiada en el capítulo anterior, aproximando la constante de anisotropía<sup>1</sup> al area en-

<sup>1</sup>En el caso de una película de 2  $\mu\text{m}$  de espesor, donde se ha tomado  $M_s = 272 \text{ kA/m}$  (sec. 6.8.1), este valor es  $K_u \simeq 570 \text{ J/m}^3$

cerrada entre el ciclo de histéresis y el eje ordenadas en el primer cuadrante<sup>2</sup>,  $Q$  tiene un valor aproximado de 0.012. Este valor, aunque es aproximado, deja claro que la anisotropía perpendicular de esta aleación es débil, y que por lo tanto la estructura de dominios *stripe* más probable es la de flujo cerrado.

Otra de las características importantes de este tipo de estructuras es la anchura de las paredes de dominios. En el capítulo anterior (sec. 5.2.1) se ha observado un valor de la imanación de remanencia (en el volumen) de hasta  $0.25 M_s$ . En una estructura de flujo cerrado en la remanencia la imanación en los dominios básicos forma un ángulo  $\simeq \pi/2$  con el plano de la película, para reducir en lo posible la energía de anisotropía, ya que la contribución magnetostática es muy baja. En esta configuración la única contribución a la imanación neta en la dirección de los *stripes* es la de la imanación rotando dentro de las paredes. Si estimamos la anchura de las paredes en la aleación estudiada<sup>3</sup> obtenemos que  $\delta_B \simeq 220 \text{ nm}$ <sup>4</sup>. En el caso de la película de  $2 \mu\text{m}$  la anchura de las paredes es una tercera parte de la anchura de los dominios ( $D = 600 \text{ nm}$ ). Todo esto quiere decir que en las películas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  no se puede suponer que la anchura de las paredes es despreciable.

Otra característica importante de la estructura magnética de las películas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  es que la imanación neta de la superficie es siempre mayor a la del volumen. En todos los modelos que el autor ha encontrado en la literatura, en los que se estudia una estructura de flujo *totalmente* cerrado, se utiliza la estructura de dominios de cierre de Landau. Si se supone que las paredes de

---

<sup>2</sup>En el caso de películas con anisotropía perpendicular débil, y por lo tanto estructura magnética de flujo cerrado, esta aproximación es bastante buena, sin embargo en el caso de anisotropía fuerte, estructura abierta, es necesario corregir el efecto de la energía magnetostática definiendo la anisotropía efectiva  $K_{eff} = K_u - 1/2\mu_0 M_s^2$  e igualando su valor al de la integral anterior.

<sup>3</sup>La anchura de una pared de Bloch no es un valor bien definido debido a que la imanación dentro de ésta tiende hacia la dirección dentro del dominio de manera asintótica. Por esta razón la anchura de la pared depende del criterio que se tome. La manera más utilizada de definirla es  $\delta_B = \pi\sqrt{A/K_u}$  [121].

<sup>4</sup>Tomando el valor de  $A = 2.7 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$  (sec. 6.8.1).

180° y las de 90° tienen una anchura similar, la imanación neta del volumen y de la superficie deben ser también muy parecidas. Esto quiere decir que para justificar la diferencia entre el valor de la imanación en volumen y en superficie es necesario utilizar otra estructura de *dominios de cierre*.

Schäfer y col. [36] han estudiado mediante simulación numérica la estructura magnética de equilibrio de materiales uniáxicos, y han observado que en la proximidad de la superficie la imanación se desvía de la dirección del eje fácil para cerrar el flujo pero sin formar verdaderos dominios de cierre. El mismo comportamiento ha sido observado por Labrune y col. [70, 71] en la simulación de la estructura de películas multicapa con anisotropía moderada.

Otro argumento en contra de la utilización de la estructura de Landau en el caso de películas con anisotropía perpendicular débil es la posibilidad de obtener imágenes magnéticas mediante técnicas como, por ejemplo, MFM o la técnica de Bitter. Estas técnicas se basan en la medida del gradiente del campo de dispersión que surge en la superficie de las muestras. La estructura de dominios de cierre de Landau forma *circuitos* de los que no sale el flujo magnético, y el campo de dispersión (o campo desimanador) es nulo dentro y fuera del material, lo que haría imposible que estas técnicas pudieran registrar señal magnética.

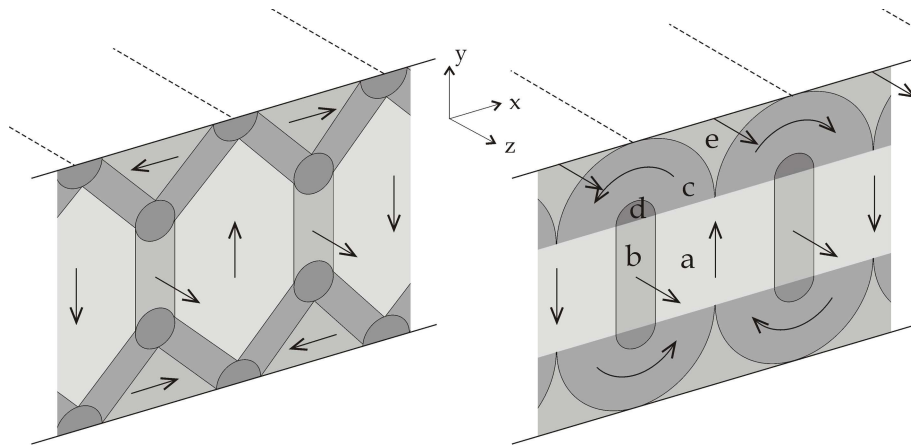
Por estas razones se ha propuesto un nuevo modelo para la estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular moderada que permita reproducir las propiedades que se acaban de mencionar.

## 6.4 Modelo de dominios propuesto

La anchura de una pared de Bloch de 180° ( $\delta_B$ ) en un material uniáxico está determinada por la competición entre la energía de canje, que disminuye al aumentar  $\delta_B$ , y la energía de anisotropía, que aumenta al aumentar  $\delta_B$ . Pero en el caso de una pared de 90° que separa un dominio básico de uno de cierre en una estructura de Landau no existe esta competición, ya que la imanación pasa de una dirección fácil a otra difícil, y por tanto la energía

de anisotropía también disminuirá al aumentar la anchura de ésta. Por esta razón, este tipo de pared tenderá a tener la máxima anchura que le permita la estructura, dejando de tener carácter de pared. Esto quiere decir que, en el caso de películas con anisotropía perpendicular débil el modelo de flujo cerrado de Kittel [47, 48], en el que se supone una estructura de dominios *stripe* con dominios de cierre de Landau, no es más que una primera aproximación.

En este trabajo se propone un modelo de dominios cuya novedad más importante está en la parte de la estructura que cierra el flujo magnético de los dominios básicos, que está formada por regiones en las que la imanación gira siguiendo trayectorias semicirculares (fig. 6.1).



**Figura 6.1.** Esquemas de la estructura magnética de una película con anisotropía perpendicular débil según (izda) el modelo de Landau y según (dcha) el modelo propuesto, formado por (a) dominios básicos, (b) paredes de dominios (c) regiones de cierre de flujo, (d) semivórtices y (e) regiones cargadas.

Este tipo de regiones de cierre es la configuración con menor energía de anisotropía y de canje capaz de cerrar el flujo magnético de los dominios básicos, y sin generar polos magnéticos en su interior. Como inconveniente, estas regiones deben de acoplarse, además de los dominios básicos, con las paredes magnéticas y entre sí.

La transición con las paredes magnéticas se resuelve fácilmente con otra

region semicircular con estructura de vórtice. Al igual que las trayectorias circulares, en un vórtice la densidad de polos es nula, y además no tiene singularidades. Por otro lado esta región con estructura de semivórtice encaja perfectamente entre la región de cierre y la pared.

El mayor inconveniente de esta estructura se encuentra en las regiones que quedan entre las regiones de cierre. En éstas, la imanación debe girar de manera continua para acoplar la imanación de las dos regiones de cierre adyacentes. En estas regiones es inevitable la aparición de polos magnéticos ( $\nabla\rho \neq 0$ ), por lo que en adelante nos referiremos a ellas como *regiones cargadas*. Sin embargo, la energía magnetostática que surge por esta carga será dos ordenes de magnitud menor que la energía de la estructura abierta de dominios *stripe*, como se verá más tarde. Esto se debe a que la carga neta de polos magnéticos en cada una de estas regiones es nula<sup>5</sup>. Esto hace que estas regiones se comporten como dipolos y generen un campo que decae mucho más rápidamente que el campo que producen las superficies de polos de la estructura abierta. A pesar de esto, el campo de dispersión generado por estas regiones cargadas es supuestamente el origen de la señal magnética detectada en técnicas como MFM.

Si se tiene en cuenta que toda la superficie de la película pertenece a este tipo de regiones, la dirección de la imanación en la superficie estará oscilando dentro de su plano, entre los ángulos  $\theta_0$  y  $-\theta_0$ . Esto proporcionará valores de la imanación neta en la superficie mucho mayores que en el volumen.

El modelo que se propone en este trabajo no pretende ser un modelo exacto, sino únicamente un refinamiento del modelo de flujo cerrado de Kittel, con

<sup>5</sup>La carga neta de polos magnéticos en una región cargada viene dada por:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \langle \rho \rangle V_{RC} + \langle \sigma \rangle S'_{RC} = - \int_{V_{RC}} \nabla \cdot \mathbf{M} \, dv + \int_{S'_{RC}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} \, ds = \\ &= - \oint_{S_{RC}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} \, ds + \int_{S'_{RC}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{n} \, ds = 0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

donde  $V_{RC}$  y  $S_{RC}$  son el volumen y la superficie de una región cargada, y  $S'_{RC}$  es la superficie de esta región que coincide con la superficie de la película.

dominios de cierre del tipo Landau-Lifshitz, que permita entender el comportamiento observado en el capítulo anterior.

## 6.5 Cálculo de la densidad de energía total

Para calcular la energía magnética total de la película en primer lugar se calculan las contribuciones a la energía que dependen únicamente del valor local de la imanación, es decir, las energías de canje, anisotropía y potencial (los tres primeros términos de la ec. 6.16).

### 6.5.1 Contribuciones locales a la energía total

Para poder calcular estas contribuciones a la energía se ha aproximado la orientación de la imanación (campo vectorial  $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_s$ ) en cada una de las regiones que forman la estructura magnética. Se ha tomado el plano central de la película como el origen de la coordenada vertical, por lo que las superficies de la película corresponden a los planos  $y = t/2$ ,  $y = -t/2$  (fig. 6.2). El origen en el eje  $x$  se ha tomado en el centro de una pared, por lo que los planos que separan los dominios son  $x = nD$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

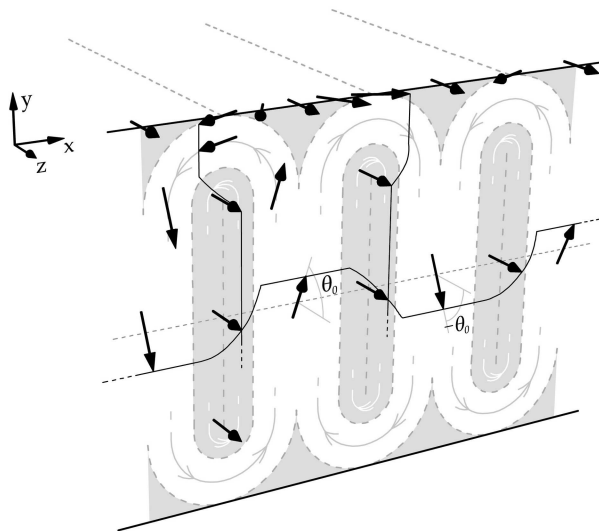
**a) Dominios básicos** En estos dominios la dirección de la imanación es uniforme y paralela al plano de los *stripes*. La imanación en cada uno de los dominios forma un ángulo  $\theta_0$  con el plano de la película, que va alternando entre positivo y negativo a través de la película.

$$\mathbf{m} = (0, \sin \theta_0, \cos \theta_0) \quad (6.18)$$

De esta manera la componente vertical de la imanación ( $M_y = M_s m_y$ ) está orientada arriba y abajo alternativamente.

Debido a que la imanación es uniforme en estos dominios, la densidad de energía de canje es nula y las densidades de energía de anisotropía y de energía potencial son constantes, y de valor:

$$e_A = 0 \quad e_K = K \cos^2 \theta_0 \quad e_p = -\mu_0 H M_s \cos \theta_0 \quad (6.19)$$



**Figura 6.2.** Esquema de la estructura magnética del modelo propuesto. Las superficies de la película corresponden a los planos  $y = t/2$ ,  $y = -t/2$ .

y la imanación media en los dominios básicos de toda la película es:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = M_s \cos \theta_0 \mathbf{k} \quad (6.20)$$

**b) Paredes de dominios** Dos dominios básicos contiguos están separados por una región en la que la imanación gira suavemente para acoplar la imanación de estos (*pared magnética*). Dado que estas paredes no alcanzan las superficies de la película, es esperable que éstas sean paredes de Bloch, es decir, que la imanación girará manteniéndose en el plano de la pared para evitar la aparición de polos en su interior. De esta manera, la dirección de la imanación en las paredes vendrá dada por:

$$\mathbf{m} = (0, \sin \theta(x), \cos \theta(x)) \quad (6.21)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el vector imanación y el plano horizontal.

En estas condiciones las ecuaciones 6.2, 6.5 y 6.6 se reducen a:

$$e_A = \left( \frac{d\mathbf{m}}{dx} \right)^2 = \left( \frac{d\theta}{dx} \right)^2 \quad (6.22)$$

$$e_K = K \cos^2 \theta(x) \quad (6.23)$$

$$e_p = -\mu_0 H M_s \cos^2 \theta(x) \quad (6.24)$$

Como aproximación vamos a suponer que la imanación gira con un ritmo constante, es decir, que la variación del ángulo  $\theta$  es constante a lo ancho de la pared:

$$\theta(x) = \frac{2\theta_0}{\delta} x, \quad x \in (-\delta/2, \delta/2) \quad (6.25)$$

A partir de esta aproximación las distintas contribuciones a la energía total por unidad de longitud (en la dirección longitudinal de los *stripes*) vienen determinadas por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{E_A}{l_z} = A(t - D) \frac{4\theta_0^2}{\delta} \quad (6.26)$$

$$\frac{E_K}{l_z} = (t - D) \frac{K\delta}{2\theta_0} [\cos \theta_0 \sin \theta_0 + \theta_0] \quad (6.27)$$

$$\frac{E_p}{l_z} = -(t - D) \mu_0 M_s H \frac{\delta}{\theta_0} \sin \theta_0 \quad (6.28)$$

Para estimar el error que se comete al tomar la aproximación anterior, se puede comparar la energía de la pared obtenida de esta manera con la energía que aparece en la bibliografía para una pared de Bloch.

Con un campo  $H$  nulo, la densidad de energía por unidad de superficie de una pared de  $180^\circ$ , según la aproximación anterior, es:

$$\gamma_w = \frac{A\pi^2}{\delta} + \frac{K\delta}{2} \quad (6.29)$$

y su valor mínimo es:

$$\frac{\partial \gamma_w}{\partial \delta} = 0 \Rightarrow \delta = \pi \sqrt{\frac{2A}{K}} \Rightarrow \gamma_{w,min} = \pi \sqrt{2AK_u} = 4.44 \sqrt{AK_u} \quad (6.30)$$

Este valor es un 11 % mayor que el valor que se obtiene mediante cálculo variacional a partir de la integral de las densidades de energías de canje y de anisotropía a lo ancho de la pared [121]:

$$\gamma_w = 4\sqrt{AK_u} \quad (6.31)$$

por lo que se puede suponer que al tomar la aproximación anterior sobre el ángulo de la imanación a través de la pared, el cálculo de la energía no se desvía mucho.

La imanación media en las paredes es:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = M_s \frac{\text{sen } \theta_0}{\theta_0} \mathbf{k} \quad (6.32)$$

**c) Regiones de cierre de flujo** En estas regiones la imanación gira circularmente, de manera que la dirección de la imanación viene dada por:

$$\mathbf{m} = (-\text{sen } \theta_0 \text{ sen } \phi, \text{sen } \theta_0 \text{ cos } \phi, \text{cos } \theta_0) \quad (6.33)$$

donde  $r$  y  $\phi$  son el módulo y el ángulo con el eje  $x$  del vector posición relativo al centro de giro en esta región  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$  ( $\mathbf{r}_0 = (0, (t - D)/2)$ ).

Con esta aproximación, la densidades de energía en esta región son:

$$e_A = A \frac{\text{sen}^2 \theta_0}{r'^2} \quad (6.34)$$

$$e_K = K [1 - \text{sen}^2 \theta_0 \text{cos}^2 \phi] \quad (6.35)$$

$$e_p = -\mu_0 H M_s \text{cos}^2 \theta_0 \quad (6.36)$$

donde  $r$  es la distancia desde el centro del semivértice  $(x_0, y_0)$ . Las energías por unidad de longitud son por lo tanto:

$$\frac{E_A}{l_z} = 2\pi A \text{sen}^2 \theta_0 \ln \left( \frac{D}{\delta} \right) \quad (6.37)$$

$$\frac{E_K}{l_z} = K \frac{\pi}{4} (D^2 - \delta^2) \left( 1 - \frac{1}{2} \text{sen}^2 \theta_0 \right) \quad (6.38)$$

$$\frac{E_p}{l_z} = -\frac{\pi}{4} (D^2 - \delta^2) \mu_0 H M_s \text{cos}^2 \theta_0 \quad (6.39)$$

La imanación neta media en cada par de regiones de cierre inferior y superior es:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \langle M_z \rangle \mathbf{k} = M_s \cos \theta_0 \mathbf{k} \quad (6.40)$$

ya que la componente de la imanación en el plano normal a la dirección de los *stripes* se compensa.

d) **Semivórtices** En estas regiones situadas entre las regiones de cierre y las paredes magnéticas la dirección de la imanación se puede aproximar por:

$$\mathbf{m} = (-\sin \theta(r') \sin \phi, \sin \theta(r') \cos \phi, \cos \theta(r')) \quad (6.41)$$

De manera similar a cómo se ha aproximado en las paredes, se puede aproximar aquí el ángulo con la dirección longitudinal:

$$\theta(r') = \frac{2\theta_0}{\delta} r' \quad (6.42)$$

Con estas aproximaciones las energías por unidad de longitud son:

$$\frac{E_A}{l_z} = A\pi (\theta_0^2 + \gamma + \ln(2\theta_0) + \text{Ic}(2\theta_0)) \quad (6.43)$$

$$\frac{E_K}{l_z} = \frac{K\pi\delta^2}{4} \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\sin^2 \theta_0}{\theta_0^2} - 2 \frac{\cos \theta_0 \sin \theta_0}{\theta_0} \right) \right] \quad (6.44)$$

$$\frac{E_p}{l_z} = -\mu_0 H M_s \frac{\pi\delta^2}{2\theta_0^2} (\cos \theta_0 + \theta_0 \sin \theta_0 - 1) \quad (6.45)$$

donde  $\gamma$  es la constante de Euler, e 'Ic' es la integral de coseno, que se define como:

$$\text{Ic}(x) = \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt, \quad \text{Ic}(x) + \gamma + \ln x = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-x^2)^{k+1}}{2k(2k)!} \quad (6.46)$$

La imanación neta de cada par de semivórtices que hay con cada pared es:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \langle M_z \rangle \mathbf{k} = M_s \frac{\pi\delta^2}{2\theta_0^2} (\cos \theta_0 + \theta_0 \sin \theta_0 - 1) \mathbf{k} \quad (6.47)$$

ya que, al igual que en las regiones de cierre, la componente en el plano  $xy$  se anula.

Esta región, al igual que las anteriores, no posee polos en su interior, ya que en todas estas se cumple:

$$\nabla \cdot \mathbf{m} = 0 \Rightarrow \rho = 0 \quad (6.48)$$

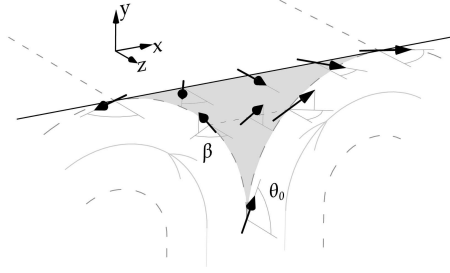
e) **Regiones cargadas** Entre cada dos regiones de cierre adyacentes surge un volumen en el que la imanación debe rotar para acoplar a ambas. En esta región es inevitable la formación de polos en su volumen. De todas maneras, como ya se ha mostrado antes (ec. 6.17) el valor medio de los polos en su volumen y la parte de superficie de película que le corresponde será siempre nula.

Labrune y col. [69–71] han observado en sus trabajos, en los que han estudiado mediante simulación numérica la estructura magnética de películas con anisotropía perpendicular, que en la superficie de la película la componente normal de la imanación ( $m_y$ ) es menor cuanto menor es la energía de anisotropía. Esto quiere decir que en el caso de anisotropía débil, como es el que corresponde al modelo propuesto, se puede tomar como una buena aproximación que en la superficie de la película la imanación es paralela a ésta ( $m_y = 0$ ).

En este modelo se ha supuesto que dentro de las regiones cargadas, en cada plano paralelo al plano de la película, la imanación gira en torno a la dirección normal a éste (eje  $y$ ) con un ritmo constante (fig. 6.3). Si se llama  $\beta$  al ángulo de la componente de la imanación en el plano de la película ( $xz$ ), la dirección de la imanación quedará definido de la siguiente manera:

$$\mathbf{m} = (-m_{xz} \sen \beta, m_y, m_{xz} \sen \beta) \quad (6.49)$$

donde las componentes normal ( $m_y$ ) y paralela ( $m_{xz}$ ) al plano de la



**Figura 6.3.** Esquema de la de la dirección de la imanación en la región entre regiones de cierre.

película se mantienen constantes a lo largo del eje  $x$ :

$$m_y = \text{sen } \theta_0 \sqrt{1 - \left(\frac{2(y - y_0)}{D}\right)^2} = m_y(y) \quad (6.50)$$

$$m_{xz} = \sqrt{\text{sen}^2 \theta_0 \left(\frac{2(y - y_0)}{D}\right)^2 + \cos^2 \theta_0} = m_{xz}(y) \quad (6.51)$$

y el ángulo  $\beta$  entre la componente  $m_{xz}$  y la dirección longitudinal varía de manera continua:

$$\beta = \frac{x - D/2}{\sqrt{(D/2)^2 - (y - y_0)^2} - D/2} \beta_b(y) = \beta(x, y) \quad (6.52)$$

donde  $\beta_b$  es el valor del ángulo en la frontera con la región de cierre, y que viene dado por:

$$\beta_b = -\arctan \left[ \tan \left( \theta_0 \frac{2(y - y_0)}{D} \right) \right] = \beta_b(y) \quad (6.53)$$

Para esta aproximación la energía de anisotropía por unidad de longitud es:

$$\frac{E_K}{l_z} = KD^2 \left[ \left( \frac{1}{2} - \frac{\pi}{8} \right) - \left( \frac{1}{3} - \frac{3\pi}{32} \right) \text{sen}^2 \theta_0 \right] \quad (6.54)$$

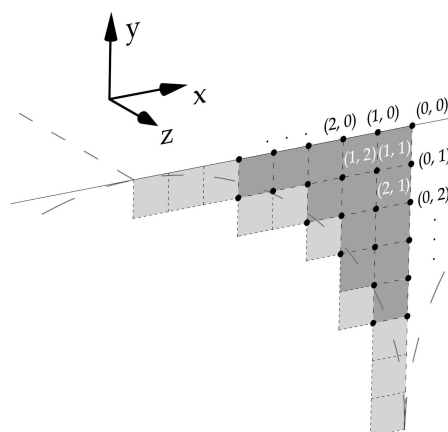
Sin embargo no se ha podido calcular la energía de canje, ni la energía potencial, de manera analítica, por lo que han tenido que ser calculados numéricamente.

Para realizar el cálculo se ha definido una malla en la sección de la región, y a partir de los valores de  $\mathbf{m}$  en los vértices de las celdas se han calculado los valores medios de la densidad de la energía de canje y de la componente  $m_z$  en cada celda  $(n_x, n_y)$  mediante las siguientes expresiones:

$$e_A(n_x, n_y) = A \left\{ \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x}(n_x, n_y) \right)^2 + \left( \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y}(n_x, n_y) \right)^2 \right\} \quad (6.55)$$

$$\begin{aligned} \overline{m_z}(n_x, n_y) = & -\frac{1}{4} [m_z(n_x - 1, n_y - 1) + m_z(n_x, n_y - 1) + \\ & + m_z(n_x - 1, n_y) + m_z(n_x, n_y)] \end{aligned} \quad (6.56)$$

donde  $m_z(n_x, n_y)$  es la componente  $m_z$  en el vértice  $(n_x, n_y)$  (fig. 6.4).



**Figura 6.4.** Esquema de la división de la región cargada para el cálculo numérico de las contribuciones a la energía total. Se muestran las celdas que participan en el cálculo (gris oscuro) y las primeras celdas que no participan (gris claro). Cada una de las celdas  $(n_x, n_y)$  tiene los vértices  $(n_x - 1, n_y - 1)$ ,  $(n_x, n_y - 1)$ ,  $(n_x - 1, n_y)$ , y  $(n_x, n_y)$ .

La energía potencial se ha obtenido a partir de  $\overline{m_z}$ :

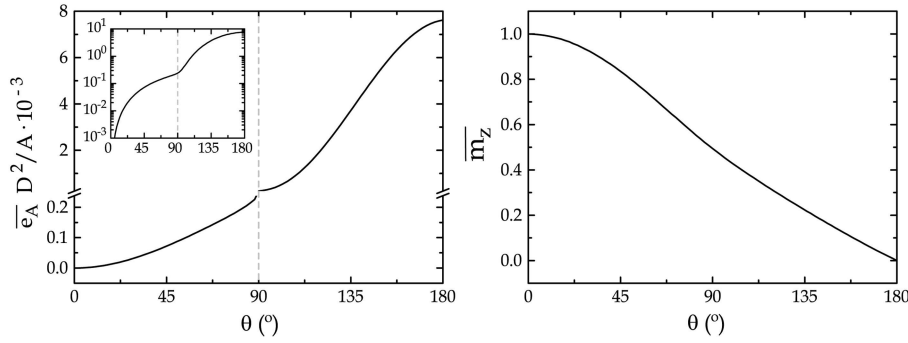
$$e_p(n_x, n_y) = -\mu_0 H M_s \overline{m_z}(n_x, n_y) \quad (6.57)$$

El cuadrado de las derivadas de  $\mathbf{m}$  se han calculado mediante:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x}\right)^2 = \frac{1}{4\Delta x^2} \sum_{i=x,y,z} [(m_i(n_x - 1, n_y - 1) + m_i(n_x - 1, n_y)) - (m_i(n_x, n_y - 1) + m_i(n_x, n_y))]^2 \quad (6.58)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y}\right)^2 = \frac{1}{4\Delta y^2} \sum_{i=x,y,z} [(m_i(n_x - 1, n_y - 1) + m_i(n_x, n_y - 1)) - (m_i(n_x - 1, n_y) + m_i(n_x, n_y))]^2 \quad (6.59)$$

Después de calcular numéricamente los valores de estas magnitudes para diferentes valores de los parámetros que afectan a esta región se ha comprobado que los valores ' $\overline{\epsilon_A} D^2/A$ ' y ' $\overline{m_z}$ ' dependen únicamente del ángulo  $\theta_0$  (fig. 6.5)



**Figura 6.5.** Dependencia de (izda.) el valor medio de la densidad media de energía de canje, y de (dcha.) el valor medio de la componente de la imanación  $m_z$ , con el ángulo  $\theta_0$ .

En cuanto a la distribución de polos, según el teorema de Gauss:

$$\int_V \rho dv = -M_s \oint_S \mathbf{m} \cdot d\mathbf{s} \quad (6.60)$$

la carga neta de polos por unidad de longitud contenida en una capa paralela al plano de la película centrada en  $y$  y de espesor  $\Delta y$  viene dada por:

$$\frac{p}{l_z}(y, \Delta y) = -M_s [m_y(y + \Delta y/2)w(y + \Delta y/2) - m_y(y - \Delta y/2)w(y - \Delta y/2)] \quad (6.61)$$

donde  $w(y)$  es la anchura de la región en  $y$ :

$$w(y) = D - \sqrt{D^2 - 4(y - y_0)^2} = D \left[ 1 - \sqrt{1 - (2(y - y_0)/D)^2} \right] \quad (6.62)$$

Para simplificar en gran medida el cálculo de la energía magnetostática hemos supuesto que la carga de polos está distribuida uniformemente en cada una de estas capas. Teniendo en cuenta esta nueva aproximación la densidad de polos por unidad de superficie en cada capa es:

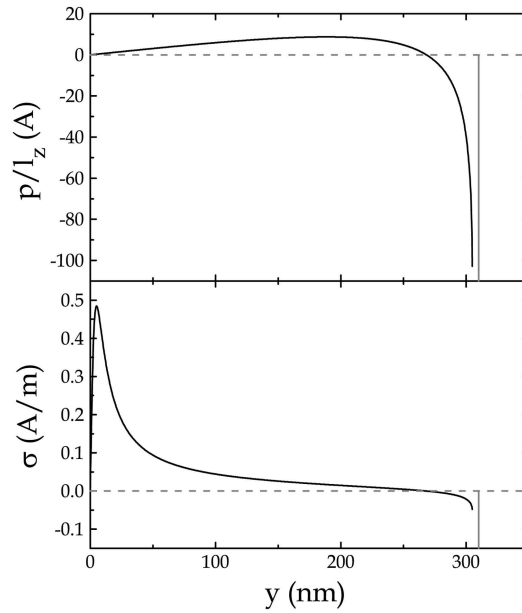
$$\sigma(y, \Delta y) = -M_s \frac{[m_y(y + \Delta y/2)w(y + \Delta y/2) - m_y(y - \Delta y/2)w(y - \Delta y/2)]}{[w(y + \Delta y/2) + w(y - \Delta y/2)]/2} \quad (6.63)$$

Si representamos la carga de polos, y su densidad por unidad de superficie (fig. 6.6), podemos ver que para una región cargada situada sobre un dominio con  $\theta_0 > 0$  (o una región situada bajo un dominio con  $\theta_0 < 0$ ) los polos positivos se sitúan en las proximidades de la superficie mientras que los polos negativos, aunque se distribuyen casi por todo el volumen, se concentran en la parte más alejada de ésta.

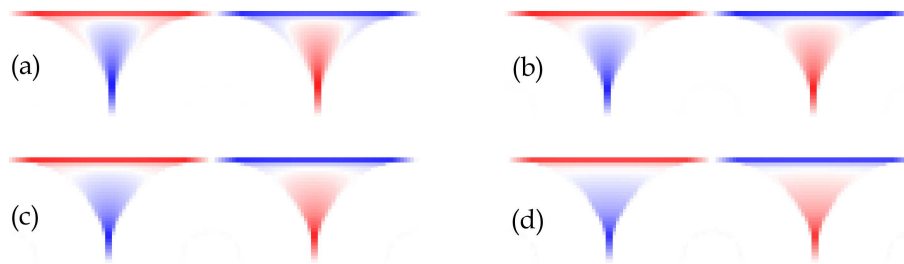
Para comprobar si es aceptable asumir la distribución uniforme de la carga en los planos paralelos al plano  $xz$  se puede calcular numéricamente la densidad de polos mediante la siguiente expresión:

$$\rho = -M_s \left[ \frac{m_x(n_x - 1, n_y - 1) + m_x(n_x - 1, n_y)}{2\Delta x} - \frac{m_x(n_x, n_y - 1) + m_x(n_x, n_y)}{2\Delta x} + \frac{m_y(n_x - 1, n_y - 1) + m_y(n_x, n_y - 1)}{2\Delta y} - \frac{m_y(n_x - 1, n_y) + m_y(n_x, n_y)}{2\Delta y} \right] \quad (6.64)$$

Si representamos el mapa de la densidad de carga en la sección de la película (fig. 6.7) podemos observar que la distribución de polos en dirección  $x$  es suficientemente uniforme como para dar por válida la aproximación anterior.



**Figura 6.6.** Distribución de polos en la región cargada para la estructura de equilibrio de una película de  $2 \mu\text{m}$  de espesor y a campo  $H$  nulo ( $D = 620 \text{ nm}$ ,  $\theta = 75.8^\circ$ ), y con  $\Delta y = 10 \text{ nm}$ .



**Figura 6.7.** Mapas de la densidad de polos  $\rho$  calculada numéricamente para los valores del ángulo  $\theta_0$  iguales a (a)  $90^\circ$ , (b)  $75^\circ$ , (c)  $60^\circ$  y (d)  $30^\circ$ .

### 6.5.2 Cálculo de la energía magnetostática

El cálculo de la energía magnetostática de una estructura magnética suele ser uno de los problemas más complejos de resolver debido a su carácter no local, ya que la energía en cada punto depende del estado de la imanación en

toda la estructura. Para realizar este cálculo se ha seguido un método con el que, gracias al carácter periódico de la densidad de polos, se puede obtener el su valor a partir de los coeficientes del desarrollo en serie de Fourier de la distribución de carga. Este método, que fue utilizado por primera vez por Kittel [47], ha sido utilizado desde entonces por otros muchos autores [48–50, 62, 64, 65, 122–125], pero siempre para estimar la energía magnetostática de estructuras magnéticas que producen distribuciones de polos en las superficies de la película.

En el cálculo de la energía magnetostática del modelo que se propone en este trabajo se ha extendido este método al caso de densidades de polos en volumen.

### **Energía magnetostática de una densidad de polos en volumen periódica**

El cálculo de la energía magnetostática que posee una distribución de carga magnética se simplifica bastante cuando ésta se encuentra acumulada en uno o varios planos ( $\sigma_i(\mathbf{r}), i = 1, 2, \dots, N$ ).

Cuando esto sucede, la densidad de polos en volumen es nula ( $\rho = 0$ ), y en las regiones entre los planos cargados la ecuación de Poisson (6.12) se reduce a la ecuación de Laplace:

$$\Delta\phi_d(\mathbf{r}) = 0 \quad (6.65)$$

El problema se puede resolver por separado para cada una de las densidades  $\sigma_i$ :

$$\Delta\phi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \Rightarrow \quad \phi_d(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}) \quad (6.66)$$

Si los planos cargados son paralelos al plano  $xz$  ( $y = y_i, i = 1, 2, \dots, N$ ) las condiciones de contorno son:

$$\left. \frac{\partial\phi_i}{\partial y} \right|_{y=y_i^-} - \left. \frac{\partial\phi_i}{\partial y} \right|_{y=y_i^+} = \sigma_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.67)$$

Por simetría, los límites de la derivada del potencial cuando  $y$  tiende a  $y_i$  por valores superiores e inferiores cumplen:

$$-\frac{\partial\phi_i}{\partial y}\Big|_{y=y_i^+} = \frac{\partial\phi_i}{\partial y}\Big|_{y=y_i^-} = \frac{\sigma_i}{2}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.68)$$

En el otro extremo, para valores muy grandes de  $y$  se cumple:

$$\frac{\partial\phi_i}{\partial y} \xrightarrow{|y|\rightarrow\infty} \frac{\langle\sigma_i\rangle}{2}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.69)$$

Por otro lado, el potencial  $\phi_i(\mathbf{r})$  tendrá la misma periodicidad que la densidad  $\sigma_i(\mathbf{r})$ , por lo que deberá cumplir las mismas condiciones de contorno periódicas.

La solución general a este problema es:

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = & \phi_{i,00}|y - y_i| + \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} \sum' \phi_{i,mn} \exp \left[ i \left( m \frac{2\pi}{\lambda_x} x + n \frac{2\pi}{\lambda_z} z \right) \right] \cdot \\ & \cdot \exp \left( - P_{mn} |y - y_i| \right) \end{aligned} \quad (6.70)$$

donde la prima en el sumatorio significa que queda excluido el término  $m = n = 0$ , 'i' es la unidad imaginaria, y  $P_{mn}$  viene dado por:

$$P_{mn} = \sqrt{m^2 \left( \frac{2\pi}{\lambda_x} \right)^2 + n^2 \left( \frac{2\pi}{\lambda_z} \right)^2} \quad (6.71)$$

Para relacionar la solución anterior con cada una de las distribuciones de carga periódicas  $\sigma_i(\mathbf{r})$ , éstas se desarrollan en serie de Fourier:

$$\sigma_i(x, z) = \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} \sum c_{i,mn} \exp \left[ i \left( m \frac{2\pi}{\lambda_x} x + n \frac{2\pi}{\lambda_z} z \right) \right] \quad (6.72)$$

donde los coeficientes  $c_{mn}$  se calculan a partir de:

$$c_{i,mn} = \frac{1}{\lambda_x \lambda_z} \int_{x_0}^{x_0+\lambda_x} \int_{z_0}^{z_0+\lambda_z} \sigma_i(x, z) \exp \left[ -i \left( m \frac{2\pi}{\lambda_x} x + n \frac{2\pi}{\lambda_z} z \right) \right] dx dz \quad (6.73)$$

$\lambda_x$  y  $\lambda_z$  son los periodos de la distribución en las direcciones  $x$  y  $z$  respectivamente. Si se aplica la condición de contorno 6.68, los términos del potencial quedan determinados por:

$$\phi_{i,mn} = \begin{cases} -\frac{1}{2}c_{i,00} & m = n = 0 \\ \frac{1}{2}c_{i,mn}P_{mn}^{-1} & m \neq 0 \quad \text{ó} \quad n \neq 0 \end{cases} \quad (6.74)$$

Una vez calculado el potencial magnético escalar producido por cada una de las capas, a partir de las ecs. 6.13 y 6.66, la energía magnetostática total de la película viene determinada por:

$$\begin{aligned} E_{mag} &= \frac{1}{2} \mu_0 \sum_{j=1}^N \int_S \sigma_j(x, z) \Phi_d(x, y_j, z) ds = \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 \sum_{i,j=1}^N \int_S \sigma_j(x, z) \Phi_i(x, y_j, z) ds \end{aligned} \quad (6.75)$$

En el caso de distribuciones de carga periódicas, la densidad media de energía magnetostática es:

$$\langle e_{mag} \rangle = \frac{\mu_0}{2V_c} \sum_{i,j=1}^N \int_{S_c} \sigma_j(x, z) \Phi_i(x, y_j, z) ds \quad (6.76)$$

donde  $V_c$  es el volumen de la celda unidad de la estructura, y  $S_c$  es la superficie de su sección con el plano  $xz$ .

Si se tiene en cuenta que:

$$\frac{1}{2\pi} \int_c^{c+2\pi} \exp(imx) \exp(inx) dx = \begin{cases} 1 & m+n=0 \\ 0 & m+n \neq 0 \end{cases} \quad (6.77)$$

es fácil reducir la ec. 6.76 a la expresión:

$$\begin{aligned} \langle e_{mag} \rangle &= \frac{\mu_0}{4t} \sum_{i,j=1}^N \left[ -c_{i,00} c_{j,00} |y_j - y_i| + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \sum' c_{i,mn} c_{j,-m-n} P_{mn}^{-1} \exp(-P_{mn} |y_j - y_i|) \right] \end{aligned} \quad (6.78)$$

Esta expresión permite calcular la energía magnetostática de cualquier densidad de volumen de carga magnética que se pueda dividir en un número finito de capas paralelas en las que la carga esté distribuida en bandas con densidad superficial uniforme.

En el caso de una película en la que los únicos planos cargados son sus superficies ( $N = 2$ ), y las distribuciones de carga son idénticas pero con signo contrario ( $\sigma_1(x, z) = -\sigma_2(x, z)$ ), la expresión anterior se reduce a:

$$\langle e_{mag} \rangle = \frac{1}{2} \mu_0 \left[ c_{00}^2 + \frac{1}{t} \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} \sum' c_{mn} c_{-m-n} P_{mn}^{-1} (1 - \exp(-P_{mn} t)) \right] \quad (6.79)$$

donde  $t$  es el espesor de la película. Una expresión equivalente a ésta fue utilizada por primera vez en el caso de películas gruesas ( $t \gg \lambda_x, \lambda_z$ ) por Kittel [47] para calcular la energía magnetostática de una estructura de dominios *stripe* con paredes de espesor despreciable.

En todos los trabajos en los que se calcula la energía magnetostática resolviendo la ecuación de Laplace mediante el desarrollo en serie de Fourier de la densidad de polos en superficie [48–50, 62, 64, 65, 122–125], que el autor ha encontrado, se consideraba que la imanación no varía a lo largo de la dirección normal a la superficie. En la mayoría de ellos se deduce la componente del campo  $\mathbf{H}$  en la dirección normal ( $H_y$ ) y se calcula la energía magnetostática integrando el producto de éste por la componente normal del vector imanación ( $M_y$ ). Sin embargo, en el cálculo que se acaba de desarrollar para obtener la ec. 6.78 no ha sido necesario imponer ninguna condición a la imanación. La energía magnetostática depende únicamente de la interacción de los polos con el potencial magnético escalar que ellos mismos generan. Este hecho es el que ha permitido calcular la energía para el caso general de  $N$  planos con carga magnética interaccionando entre sí.

### Cálculo de la energía magnetostática del modelo propuesto

Para calcular la energía magnetostática de la estructura que se propone hemos dividido las regiones cargadas en  $N$  capas paralelas al plano de la película y de espesor:

$$\Delta y = \frac{D}{2N} \quad (6.80)$$

Como ya se ha dicho anteriormente, la distribución de la carga magnética en cada una de las capas es uniforme dentro del volumen de cada región cargada. Por lo tanto, cada capa tendrá bandas con carga magnética de densidad uniforme y alternando su signo de una a otra.

La distribución de carga en cada capa tiene periodo  $D$  al igual que los *stripes*. En el caso de *stripes* simétricos (las superficies con densidad positiva y negativa son iguales, es decir, la densidad media es nula) la distribución superficial de polos en la  $i$ -ésima capa viene dada por la ecuación:

$$\begin{aligned} \sigma_i(x) = \sigma_i \sum_{n=-\infty}^{\infty} & \left[ \theta \left( x - \left( 2n + \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} \right) \cdot \right. \\ & \cdot \theta \left( -x + \left( 2n + \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} \right) - \theta \left( x - \left( 2n - \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} \right) \cdot \\ & \left. \cdot \theta \left( -x + \left( 2n - \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.81)$$

donde  $\sigma_i$  es el valor absoluto de la densidad superficial de polos en la capa,  $\theta(x)$  es la función escalón:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (6.82)$$

y  $w_i$  es la anchura de las regiones cargadas a la mitad del espesor de la capa:

$$w_i = w \left( (i - 1/2) \Delta y \right) \quad (6.83)$$

donde la función  $w(y)$  viene dada por la ec. 6.62.

Cuando la anchura de la banda con carga ( $w$ ) es igual a la anchura del dominio  $D$ , la densidad de polos se reduce a:

$$\sigma(x) = -\sigma + 2\sigma \sum_{n=-\infty}^{\infty} \theta(x - 2nD) \theta(-x + (2n + 1)D) \quad (6.84)$$

Los coeficientes del desarrollo en serie de Fourier de la distribución de carga  $i$ -ésima (ec. 6.81) vienen dados por:

$$c_{i,m} = \begin{cases} 0 & m = \text{par} \\ (-1)^{(m+1)/2} i \frac{2\sigma_i}{m\pi} \operatorname{sen} \left( m\pi \frac{w_i}{2D} \right) & m = \text{impar} \end{cases} \quad (6.85)$$

El potencial magnético escalar producido por las distribuciones de carga  $i$ -ésima y su simétrica en la parte inferior de la película se puede calcular a partir de la ec. 6.74:

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = & \sum_{\substack{m=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} (-1)^{(m-1)/2} \frac{2\sigma_i D}{m^2 \pi^2} \operatorname{sen}\left(m\pi \frac{w_i}{2D}\right) \operatorname{sen}\left(m\pi \frac{x}{D}\right) \cdot \\ & \cdot \left[ \exp\left(-m\pi \frac{|y - y_i|}{D}\right) - \exp\left(-m\pi \frac{|y + y_i|}{D}\right) \right] \end{aligned} \quad (6.86)$$

donde  $y_i$  es la coordenada en  $y$  del centro de la capa  $i$ -ésima situada en la mitad superior de la película magnética:

$$y_i = \frac{t - D}{2} + (i - 1/2)\Delta y \quad (6.87)$$

La energía magnetostática se calcula a partir de la ec. 6.76, teniendo en cuenta la simetría que existe entre las capas cargadas de las partes superior e inferior de la película:

$$\begin{aligned} \langle e_{mag} \rangle = & \frac{\mu_0}{2t} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{m=-\infty \\ \text{impar}}}^{\infty} c_{i,m} c_{j,-m} \frac{D}{|m|\pi} \cdot \\ & \cdot \left[ \exp\left(-\pi|m(y_j - y_i)|/D\right) - \exp\left(-\pi|m(y_j + y_i)|/D\right) \right] \end{aligned} \quad (6.88)$$

donde, a diferencia de la ec. 6.76, ahora  $N$  es el número de capas cargadas en las que se han dividido las regiones cargadas de la parte superior y la parte inferior de la película magnética. Por tanto, en la película hay en total  $2N$  capas con polos magnéticos.

A partir de las ecs. 6.88 y 6.85 se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle e_{mag} \rangle = & \frac{4\mu_0 D}{\pi^3 t} \sum_{i,j=1}^N \sigma_i \sigma_j \sum_{\substack{m=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} m^{-3} \operatorname{sen}\left(m\pi \frac{w_i}{2D}\right) \operatorname{sen}\left(m\pi \frac{w_j}{2D}\right) \cdot \\ & \cdot \left[ \exp\left(-m\pi|j - i|\Delta y/D\right) - \exp\left(-m\pi|t - D + (j + i - 1)\Delta y/D\right) \right] \end{aligned} \quad (6.89)$$

Se puede aplicar esta ecuación al modelo de Kittel [47] de *stripes* rectos en los que la imanación es uniforme en cada dominio y normal a la superficie de la película. En este caso se tiene  $N = 1$ ,  $w = D$ , y en vez de tomar la coordenada  $y$  del centro de la capa se toma la posición de la superficie de la película ( $y = t/2$ ). Con estas condiciones la energía magnetostática se reduce a:

$$\langle e_{mag} \rangle = \frac{4\mu_0\sigma^2 D}{\pi^3 t} \sum_{\substack{m=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} m^{-3} \left[ 1 - \exp(-m\pi t/D) \right] \quad (6.90)$$

Si se tiene en cuenta que ahora la densidad de superficie de polos es  $\sigma = M_s \sin(\theta_0)$ , y además se supone que la película es suficientemente gruesa ( $t \gg D$ ):

$$\langle e_{mag} \rangle \simeq \frac{4\mu_0 M_s^2 D}{\pi^3 t} \sin^2(\theta_0) \sum_{\substack{m=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} m^{-3} = 0.1357\mu_0 M_s^2 \sin^2(\theta_0) D/t \quad (6.91)$$

En el caso en que la imanación en la superficie es paralela a la dirección normal ( $\theta_0 = \pi/2$ ):

$$\frac{\langle E_{mag} \rangle}{S} \simeq 0.1357\mu_0 M_s^2 D = 2 \times 0.8525 M_s^2 D \quad (\text{c.g.s.}) \quad (6.92)$$

se obtiene exactamente el doble del valor que Kittel [47] obtuvo para el mismo caso pero en el que sólo consideró la carga de una de sus superficies.

### 6.5.3 Solución numérica de la energía magnetostática

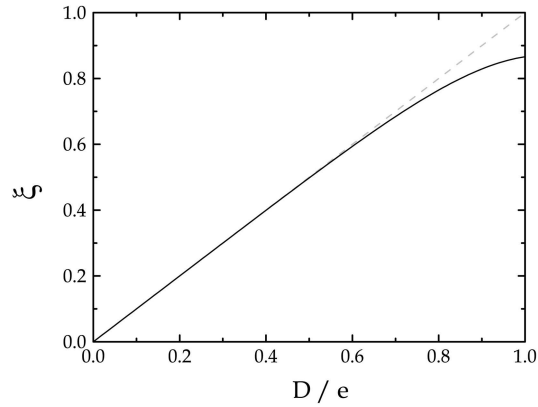
Calcular el valor medio de la energía magnetostática mediante la ec. 6.89 cada vez que se quiere evaluar la energía total de la película requeriría mucho tiempo de cálculo, lo que haría el proceso de minimización de la energía innecesariamente lento. Para evitar esto se ha obtenido numéricamente una expresión que aproxima el valor de esta ecuación con suficiente precisión.

$$\langle e_{mag} \rangle \simeq 1.3580 \cdot 10^{-2} \mu_0 M_s^2 \sin^2(\theta_0) \xi(D/t) \quad (6.93)$$

donde la única dependencia de la energía magnetostática de la anchura del dominio  $D$  se produce a través de la función:

$$\xi(x) \simeq x + 0.0190 x^2 + 0.0773 x^3 - 0.243 x^4 \quad (6.94)$$

que es aproximadamente igual a uno, salvo para valores de  $D/t$  próximos a uno, donde el valor de  $\xi$  decae levemente (fig. 6.8). En el caso de una película



**Figura 6.8.** Dependencia de la función  $\xi$  que corrige el valor de la energía magnetostática cuando el espesor está próximo al valor crítico ( $D/t \simeq 1$ ).

cuyo espesor no esté muy próximo al espesor crítico de nucleación de *stripes* ( $D < t/2$ ), la energía magnetostática es aproximadamente:

$$\langle e_{mag} \rangle \simeq 1.3580 \cdot 10^{-2} \mu_0 M_s^2 \sin^2(\theta_0) D/t \quad (6.95)$$

Si se compara esta ecuación con el resultado obtenido en la ec. 6.91, se puede comprobar que la energía magnetostática en el modelo propuesto es igual o menor al 10% de la energía de la estructura abierta de Kittel.

## 6.6 Efecto de la forma en la energía

Como es bien sabido, la forma exterior de un material magnético condiciona en gran medida su comportamiento. La manera más sencilla de tratar este

problema es a través de la utilización del factor desimanador ( $N$ ). Este factor permite calcular el valor del campo desimanador  $H_d$  en función de la imanación del material, cuando éste está imanado uniformemente. Esto quiere decir que estrictamente el factor desimanador únicamente se puede emplear en el caso de muestras con forma elipsoidal, o alguno de sus límites, como películas de dimensiones laterales infinitas, cilindros de longitud infinita, . . . Sin embargo, en la mayoría de los casos se suele utilizar este factor para explicar el efecto de la forma de la muestra, incluso en casos en los que la geometría de ésta se aleja bastante de la forma elipsoidal.

En el caso de microcintas como las presentadas en el capítulo anterior, se puede suponer que la geometría es la de un prisma infinito en una dirección. Para este tipo de geometría D.-X. Chen y sus colaboradores [114] han calculado numéricamente de dos maneras distintas el valor del factor  $N$ , definiendo el factor desimanador fluxmétrico  $N_f$  y el factor desimanador magnetométrico  $N_m$  con la ec. 5.4.

De esta manera se puede estimar la componente en el plano del campo desimanador en la dirección transversal al eje de las cintas mediante:

$$H_d = -N_z \langle M_z \rangle \quad (6.96)$$

Este campo aumenta la energía magnetostática de la película, y para tenerlo en cuenta se ha añadido a la ecuación de la energía total (ec. 6.16) el siguiente término:

$$e_{mag} = \frac{1}{2} \mu_0 N_z \langle M_z \rangle^2 \quad (6.97)$$

## 6.7 Proceso de inversión irreversible de la imanación

Uno de los objetivos más importantes de este modelo ha sido entender el mecanismo de inversión irreversible de la imanación en películas con anisotropía perpendicular débil y por qué la forma lateral de las microcintas con esta

anisotropía afecta de tan distinta manera a los ciclos de histéresis de toda la muestra y la superficie.

Durante el proceso de inversión irreversible de la imanación las paredes y las regiones cargadas (que controlan la imanación en la superficie) cambian el sentido de rotación de la imanación en su interior cuando les resulta energéticamente favorable. De esta manera  $\langle m_z \rangle$  cambia de signo, es decir,  $\langle \mathbf{m}_z \rangle$  cambia su orientación de un sentido al otro en la dirección del eje  $z$ . Esto produce un cambio abrupto de la imanación del volumen y de la superficie si ha invertido una región cargada, o sólo en la imanación del volumen si ha sido una pared.

En principio todas las paredes y regiones cargadas no tienen que invertir su sentido de rotación de  $\mathbf{m}$  a la vez, sino que como ya se verá en los resultados, lo puede hacer una parte de ellas ante una pequeña variación del campo  $H$  aplicado. De esta manera, durante el proceso de inversión irreversible, parte de las paredes y/o de las regiones cargadas pueden tener una orientación y el resto la otra. Se va a llamar  $\chi_{w+}$  a la fracción de paredes que tienen su núcleo orientado en la dirección  $+z$ , y  $\chi_{w-}$  a la fracción que lo tienen en la dirección  $-z$ . Análogamente se define  $\chi_{s+}$  y  $\chi_{s-}$  a las fracciones de regiones cargadas que tienen el valor  $\langle m_z \rangle$  positivo o negativo, respectivamente (fig. 6.9). Es obvio que estas fracciones tienen que estar relacionadas mediante:

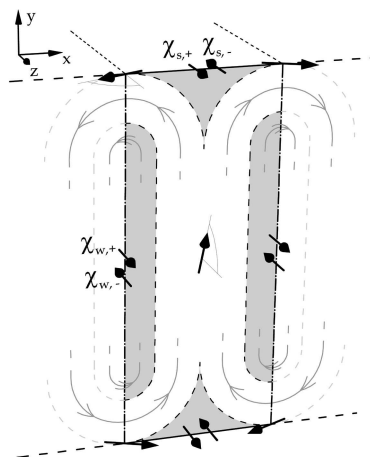
$$\chi_{w+} + \chi_{w-} = 1 \qquad \chi_{s+} + \chi_{s-} = 1 \qquad (6.98)$$

Las energías de canje, anisotropía y potencial de las paredes y regiones cargadas cambian de la siguiente forma al invertir el giro de su imanación:

$$\left. \begin{aligned} E_{i,j+}(\theta_0) &= E_{i,j-}(\pi - \theta_0) \\ E_{p,j+}(\theta_0, H) &= E_{p,j-}(\pi - \theta_0, -H) \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} i = A, K \\ j = w, s \end{array} \quad (6.99)$$

donde  $E_{i,j+}$  es la energía  $i$  ( $= A, K$ ) cuando en la región  $j$  ( $= w, s$ ) la imanación gira pasando por la dirección  $+z$ , y por tanto  $E_{i,j-}$  es la energía cuando la imanación gira pasando por  $-z$ .

El valor de estas energías en la estructura completa viene dado por el valor medio de las dos configuraciones, teniendo en cuenta la fracción de paredes y



**Figura 6.9.** Durante el proceso de inversión irreversible parte de las paredes y de la superficie ( $\chi_{w+}$  y  $\chi_{s+}$ ) están en la dirección  $+z$ , y la otra parte ( $\chi_{w-}$  y  $\chi_{s-}$ ) están en la dirección  $-z$ .

regiones que tiene cada una:

$$\langle E_{i,j} \rangle = E_{i,j+} \chi_{j+} + E_{i,j-} \chi_{j-} \quad i = A, K, p \quad j = w, s \quad (6.100)$$

En cuanto a la energía magnetostática, en la aproximación de este modelo, no varía al invertir la imanación de las regiones cargadas. La carga magnética y su distribución dentro de las regiones cargadas sólo dependen de la componente normal ( $m_y$ ) de la imanación, y ésta no cambia al pasar de girar en un sentido a girar en el otro.

## 6.8 Estructura de mínima energía y simulación del ciclo de histéresis

La energía magnética total de la estructura propuesta depende de las constantes o características del material (imanación de saturación  $M_s$ , constante de canje  $A$ , y constante de anisotropía  $K_u$ ), las dimensiones de la película (espesor  $t$ , y dimensiones laterales a través del factor desimanador  $N_z$ ), de

los parámetros de la estructura (anchura de los dominios  $D$ , anchura de las paredes  $\delta$ , ángulo de la imanación en el dominio básico  $\theta_0$ , y fracciones de paredes o regiones cargadas en una de las direcciones  $\chi_{w\pm}, \chi_{s\pm}$ ), y del campo magnético aplicado ( $H$ ).

En primer lugar es necesario determinar las constantes del material que forma la película y sus dimensiones. Una vez conocidos, y para un valor del campo aplicado  $H$ , es necesario minimizar la energía total en función de los parámetros de la estructura ( $D, \delta, \theta_0, \chi_w, \chi_s$ ) para obtener la estructura de equilibrio.

Para llevar a cabo la minimización, partiendo de una configuración inicial, se varían los parámetros de la estructura siguiendo el gradiente de la energía. Para evitar que la variación de uno o varios parámetros domine el proceso de minimización, dado al carácter tan diferente que tienen los distintos parámetros (y diferentes unidades) se ha corregido el gradiente de la manera siguiente:

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\nabla \langle e_{tot} \rangle \cdot \Delta \mathbf{x}}{|\nabla \langle e_{tot} \rangle \cdot \Delta \mathbf{x}|} \kappa = \sum_{i=1}^n \frac{\partial e_{tot}}{\partial x_i} \Delta x_i \mathbf{u}_i \kappa / \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial e_{tot}}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (6.101)$$

donde  $x_i$  es cada uno de los parámetros y donde  $\kappa$  es el coeficiente que controla el módulo del vector incremento de estos. Los coeficientes  $\Delta x_i$  permiten que la variación de la energía con cada uno de los parámetros sea equivalente ( $\Delta D = \Delta \delta = 1$  nm,  $\Delta \theta_0 = 0.1^\circ$ ,  $\Delta \chi_w = \Delta \chi_s = 0.01$ ).

La estructura magnética en el equilibrio, obtenida mediante la minimización de la energía total, puede depender de los valores que tomen inicialmente los parámetros de ésta. Esta dependencia es la que permite simular el ciclo de histéresis de la película. Estudiando la evolución de la estructura de mínima energía al variar el campo magnético aplicado, se pueden relacionar cada una de las partes del ciclo de histéresis con el comportamiento de los distintos parámetros que determinan la estructura.

Los valores iniciales de los parámetros de la estructura que se han utilizado al comenzar la simulación del ciclo de histéresis han sido los valores de la

estructura en el equilibrio para un campo magnético próximo al campo de saturación.

### 6.8.1 Constantes de la aleación $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$

Para calcular la energía magnética de una película de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  con la estructura magnética del modelo propuesto es necesario conocer la imanación de saturación  $M_s$ , la constante de canje  $A$  y la constante de anisotropía  $K_u$  de esta aleación.

Desde los años 70 se sabe que el valor de la imanación de saturación de las aleaciones amorfas de  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$  depende de su composición [105, 106]. García-Arribas y colaboradores han observado una variación lineal de la imanación espontánea de estas aleaciones a 0 K [107], y cuya extrapolación hasta  $x = 0$  se aproxima mucho al valor del Co *hcp* puro  $\mu_{\text{Co}} = 1.72\mu_B$  [126]). Este comportamiento también fue observado anteriormente por Hüller y col. [127].

En el mismo trabajo García-Arribas y col. también realizan medidas de la variación de  $M_s$  con la temperatura. El valor de la imanación de saturación que obtiene para la aleación  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  a temperatura ambiente es  $M_s = 272$  kA/m. El valor de la densidad de esta aleación, necesario para calcular la imanación de saturación a partir de la imanación específica, ha sido tomado de uno de los trabajos que Cargill realizó sobre estas aleaciones [106]. Es importante remarcar que las muestras que se utilizaron en este trabajo fueron obtenidas por electrodeposición y en condiciones de crecimiento similares a las que se han utilizado en este estudio.

En cuanto a la constante de canje de estas aleaciones es muy poca la información que se encuentra en la bibliografía. Para la aleación que se ha utilizado en el estudio se ha obtenido el valor de  $A = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-12}$  J/m, calculándolo a partir de los resultados presentados por Cargill [106] en uno de los primeros trabajos que proporcionan medidas magnéticas de estas aleaciones, mediante la ec. [128]:

$$A = \frac{DM_s(0)}{2g\mu_B} \quad (6.102)$$

donde  $D$  es la constante de rigidez de ondas de spin,  $M_s(0)$  es el valor de la imanación de saturación a la temperatura de 0 K (tabla 6.1),  $g$  es el factor de desdoblamiento espectroscópico, y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. Para el factor  $g$  se ha utilizado el valor correspondiente al cobalto ( $g = 2.2$ ) [129].

Fracción molar de P	$M_s(0)$ (emu/g)	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	$D$ (meV Å <sup>2</sup> )	$A$ (J/m) $\times 10^{-12}$
0.19	108	7.97 ± 0.04	129 ± 10	4.34
0.203	114	7.94	118	4.18
0.22	97	7.89	121	3.62
0.236	94	7.90	99	2.87
0.24	<b>93</b>	<b>7.89</b>	<b>97</b>	2.78

**Tabla 6.1.** Valores de la constante de canje calculados mediante la ec. 6.102 a partir de los valores publicados por Cargill [106]. Los valores en negrita han sido obtenidos por extrapolación.

Los datos sobre la constante de anisotropía de estas aleaciones también son muy escasos en la bibliografía. Además, teniendo en cuenta que este valor se ve afectado fuertemente por las tensiones internas de la muestra, su valor puede variar dependiendo de las condiciones de crecimiento de la aleación. Como un orden de magnitud se puede tomar el valor de 1000 J/m<sup>3</sup> que Sonnberger y col. han publicado [130].

## 6.9 Análisis de los resultados del modelo propuesto

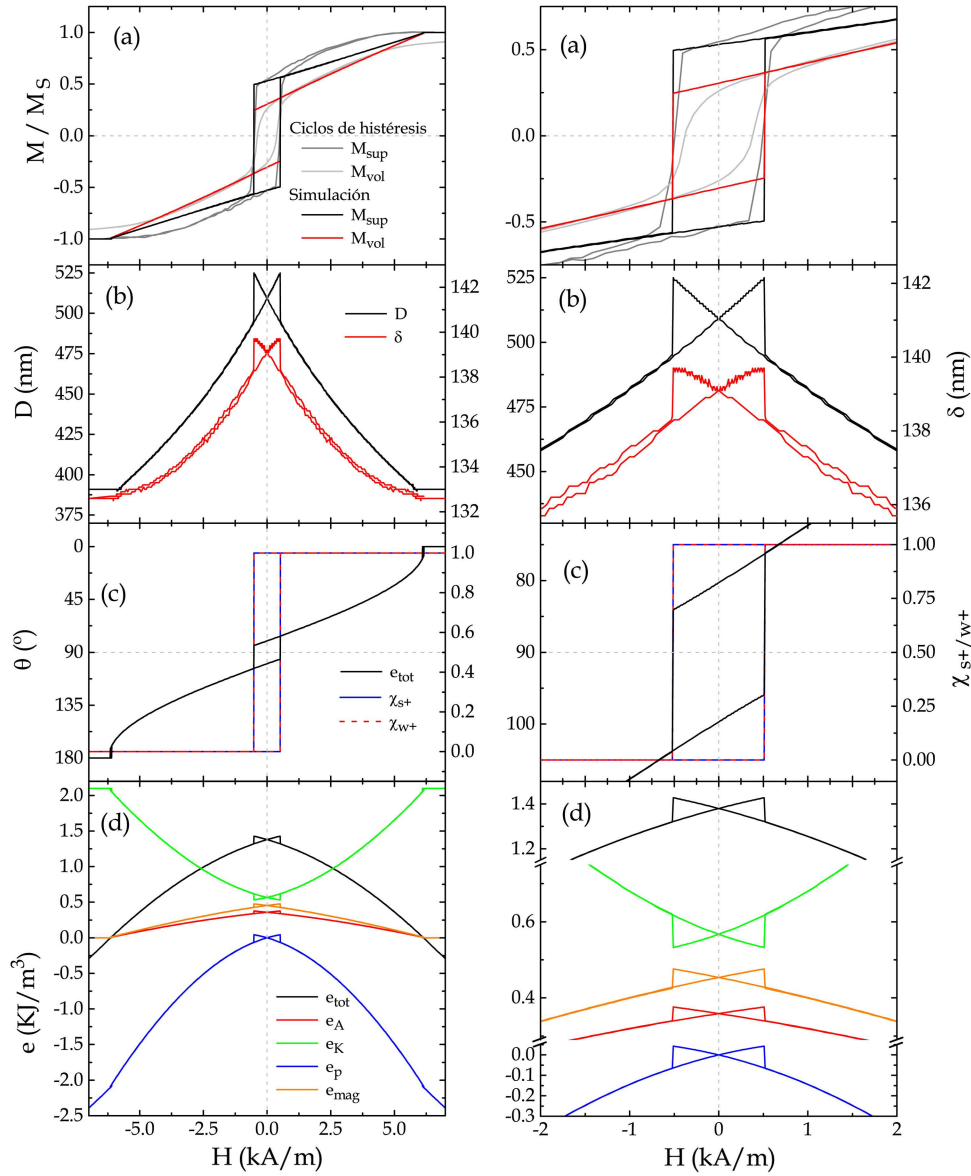
La simulación de la estructura magnética de equilibrio de las películas y las cintas mediante el modelo propuesto ha permitido relacionar su evolución al aplicar un campo magnético en las direcciones longitudinal y transversal con los ciclos de histéresis medidos.

En primer lugar se va a analizar el ciclo de histéresis de una cinta de Co<sub>0.76</sub>P<sub>0.24</sub> en su dirección longitudinal con estructura de dominios *stripe* rectos (fig. 6.10.a). Como ya se ha expuesto previamente el comportamiento de

una cinta en estas condiciones es muy similar al de una película. De hecho la simulación es la misma en ambos casos (factor desimanador  $N_z = 0$ ). La simulación se ha realizado para un espesor  $t = 2 \mu\text{m}$ , y con los valores de la constante de canje  $A$  y de imanación de saturación  $M_s$  citados en la apartado anterior. El valor de la constante de anisotropía que mejor ajuste a proporcionado ha sido  $K_u = 2.1 \text{ kJ/m}^3$ .

Partiendo de la configuración de saturación, tanto en los ciclos medidos como en los obtenidos por simulación, se observa que la imanación rota de manera reversible desde la dirección del campo hasta formar casi  $90^\circ$  en la remanencia. La simulación revela que en esta parte del ciclo también aumentan la anchura de los dominios ( $D$ ) y de las paredes ( $\delta$ ) (fig. 6.10.b). El aumento de  $D$  es el resultado del balance entre el aumento de la energía de canje en las regiones de cierre y la disminución de la energía de anisotropía (sobre todo en los dominios básicos) que tienden a aumentar  $D$ , y el aumento de la energía magnetostática que trata de disminuir  $D$ . Como se ve en la figura 6.10.d, la variación de la energía de anisotropía es mayor que las otras contribuciones, por lo que el resultado es el aumento de  $D$ . Por otro lado, el aumento de  $\delta$  está producido por el balance entre el aumento de la energía de canje y la disminución de la energía de anisotropía dentro de las paredes. A pesar de todo, la energía total de la estructura aumenta debido a la disminución de la energía potencial al girar la imanación.

La simulación del ciclo de histéresis en la superficie se desvía del ciclo obtenido experimentalmente sobre todo para los valores altos del campo ( $H \sim H_{sat}$ ). Suponemos que esto se debe a que la estructura que se propone en el modelo no debe ser la más favorable en la nucleación de los dominios, ya que mientras la imanación en el volumen disminuye debido a su desviación hacia la dirección normal (*stripes* débiles), la superficie se mantiene saturada. Esto continua así hasta que el aumento de la energía magnetostática fuerce a la estructura a girar la imanación cerca de la superficie para cerrar el flujo, a costa de aumentar la energía de canje. Es probable que entre la configuración



**Figura 6.10.** Simulación de (a) los ciclos de histéresis en la superficie y el volumen de la cinta de 2  $\mu\text{m}$  de espesor medidos en su dirección longitudinal. También se muestra la evolución de (b) la anchura de los dominios  $D$  y de las paredes  $\delta$ , la evolución de (c) el ángulo de la imanación con el plano de la película  $\theta_0$  y de las fracciones de superficie  $\chi_s$  y de paredes  $\chi_w$  en las que la imanación gira pasando por la dirección  $+z$ , y la evolución de (d) la energía total y sus contribuciones (energías de canje, de anisotropía, potencial y magnetostática).

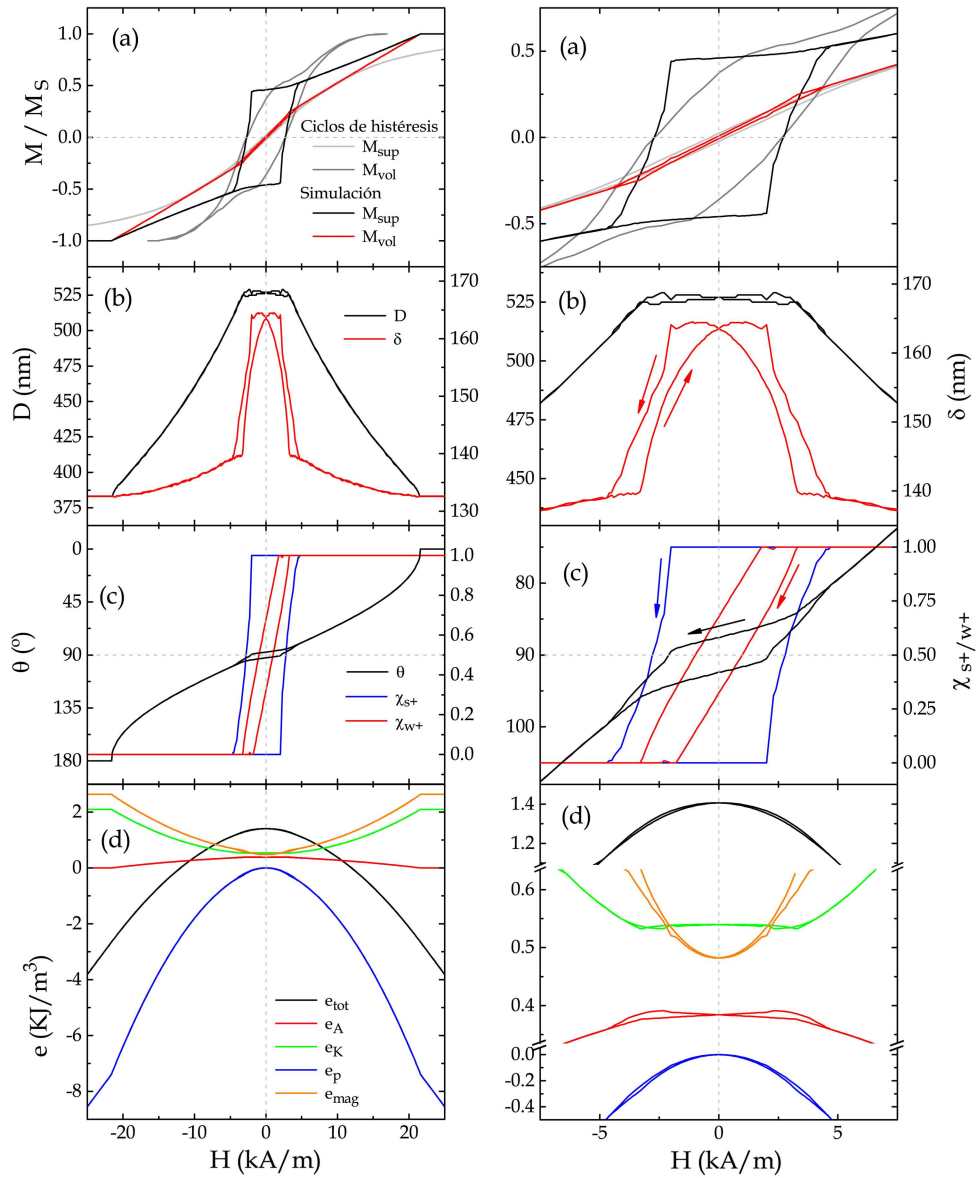
de saturación y la estructura que se ha propuesto la muestra pase por una configuración de dominios o regiones de cierre parcial.

Según la simulación, a campo  $H$  nulo el ángulo de la imanación con la dirección de los *stripes* es  $\theta_0 = 80.3^\circ$ . Esto quiere decir que la mayor contribución a la imanación de remanencia viene de las paredes de dominios y de las regiones cargadas.

Al aplicar campo en el sentido contrario desde la remanencia, continua la rotación reversible hasta que tiene lugar una inversión abrupta e irreversible de la imanación. En este proceso el ángulo de la imanación  $\theta_0$ , según el modelo, pasa de  $84.1^\circ$  a  $103.8^\circ$  y se produce la inversión del giro de la imanación dentro de todas las paredes y regiones cargadas ( $\chi_{w+}$  y  $\chi_{s+}$  pasan de 1 a 0) (fig. 6.10.c). Esta variación brusca de la estructura de estas regiones produce una disminución de la energías de canje y potencial, que a su vez producen una disminución de las anchuras  $D$  y  $\delta$ , y la disminución de la energía total. A partir de aquí la estructura sigue el mismo comportamiento reversible que tenía antes.

Una vez realizado el análisis anterior pasamos a analizar el efecto del campo desimanador en la estructura magnética de la cinta al aplicar el campo en la dirección transversal (fig. 6.11.a). Para realizar esta simulación se han tomado los mismos parámetros que en la simulación anterior salvo el factor desimanador, para el que se ha tomado el valor de  $N_z = 0.0406$ , que permite corregir los ciclos del volumen y la superficie de las microcintas en la dirección transversal (figs. 5.8 y 5.10) como se ha expuesto en la sección 5.2.1.

Partiendo, igual que antes, de la configuración de saturación se observa el mismo comportamiento que en el caso anterior, salvo por el valor de la permeabilidad, que en este caso es considerablemente menor. Como era de esperar, la inversión irreversible de las paredes comienza antes de alcanzar la remanencia, cuando el campo aplicado es 3.3 kA/m. Este resultado es el



**Figura 6.11.** Simulación de (a) los ciclos de histéresis en la superficie y el volumen de la cinta de  $2 \mu\text{m}$  de espesor medidos en su dirección transversal. También se muestra la evolución de (b) la anchura de los dominios  $D$  y de las paredes  $\delta$ , la evolución de (c) el ángulo de la imanación con el plano de la película  $\theta_0$  y de las fracciones de superficie  $\chi_s$  y de paredes  $\chi_w$  en las que la imanación gira pasando por la dirección  $+z$ , y la evolución de (d) la energía total y sus contribuciones (energías de canje, de anisotropía, potencial y magnetostática).

esperable, ya que el campo interno (ec. 5.3) de la cinta en ese punto del ciclo es  $-500$  A/m y el ángulo  $\theta_0$  es  $84.1^\circ$ , que coinciden con el campo coercitivo y con el ángulo de la imanación en la inversión irreversible de la cinta en la dirección longitudinal. Desde este punto hasta la remanencia la imanación sigue rotando hasta el ángulo  $\theta_0 = 87.6^\circ$ , mientras continua la inversión irreversible de las paredes hasta  $\chi_{w+} = 0.324$ . En este estado, la fracción de paredes que se han invertido es mayor a la fracción de las que han permanecido, lo que compensa la imanación neta debida a la desviación de la imanación de la dirección normal.

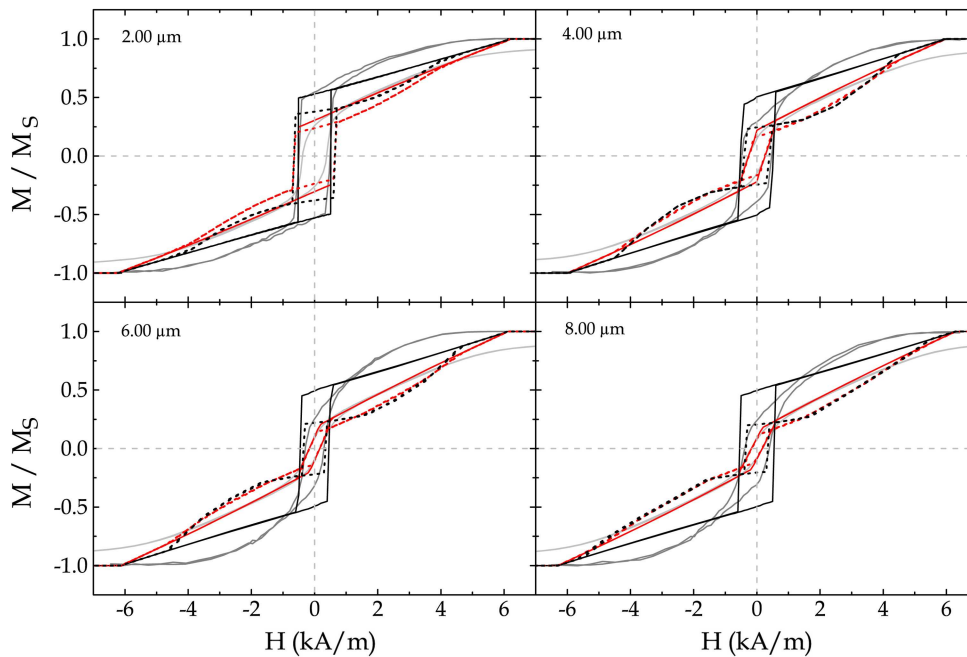
A partir de esta configuración, al aplicar campo en el sentido opuesto, continua el proceso de inversión hasta que para campo  $1.8$  kA/m todas las paredes están orientadas en la dirección del campo, momento en el que el ángulo  $\theta_0$  es  $89.1^\circ$ . A partir de ahí continúa la rotación de la imanación hasta que para el campo  $2.0$  kA/m el ángulo alcanza el valor de  $90^\circ$  y comienza la inversión irreversible de las regiones cargadas.

A diferencia del comportamiento de las anchuras  $D$  y  $\delta$  en la dirección longitudinal, ahora, durante la inversión de las paredes  $\delta$  aumenta drásticamente, y después disminuye durante la inversión de las regiones cargadas hasta un valor muy similar al que tenía antes de los procesos irreversibles. Sin embargo  $D$  se mantiene prácticamente constante mientras tanto. Otra diferencia con el comportamiento al aplicar el campo en la otra dirección es que la variación de las contribuciones de la energía es mucho más suave, y la energía total evoluciona de manera continua.

Uno de los resultados más importantes de esta simulación ha sido entender la diferencia entre los procesos de inversión irreversible de las paredes y de las regiones cargadas. Las paredes comienzan la inversión cuando su energía potencial aumenta de manera importante debida a un campo en sentido opuesto, antes de que el ángulo  $\theta_0$  llegue a  $90^\circ$ . Por el otro lado, las regiones cargadas, cuya contribución a la energía potencial es mucho menor que la de las pare-

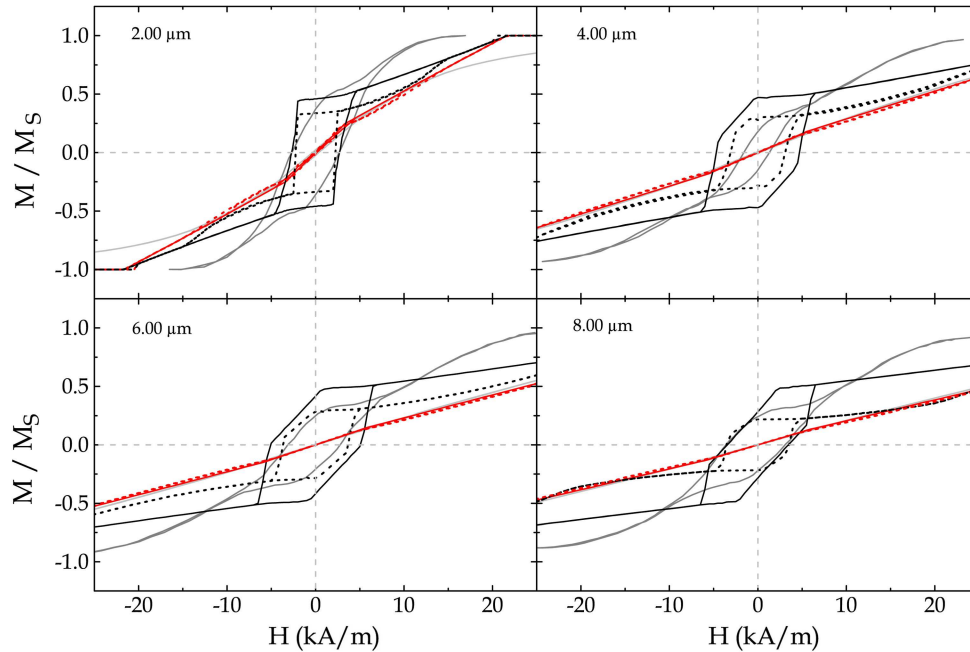
des, por tener una sección mucho menor, no comienzan a invertirse hasta que  $\theta_0 \simeq 90^\circ$ . En ese instante la energía de canje, que en estas regiones es más importante que la energía potencial, es muy similar en ambos sentidos, y se vuelve más favorable la posición invertida.

Este comportamiento se pone de manifiesto bajo la influencia de un campo desimanador en el plano de la película, que hace que la inversión de las paredes se produzca de manera lenta. Esto tiene lugar sobre todo al aplicar el campo magnético en la dirección transversal de las cintas, aunque al aumentar el espesor de éstas también se puede observar el mismo efecto en la dirección longitudinal, debido al aumento del factor desimanador en esa dirección (fig. 6.12).



**Figura 6.12.** Simulación de los ciclos de histéresis en (negro) la superficie y en (rojo) el volumen de cintas de (a) 2  $\mu\text{m}$ , (b) 4  $\mu\text{m}$ , (c) 6  $\mu\text{m}$  y (d) 8  $\mu\text{m}$  de espesor medidos en su dirección longitudinal. Los ciclos con línea discontinua han sido simulados permitiendo la ondulación de los dominios.

Como se puede apreciar en las figuras 6.12 y 6.13, los ciclos simulados para espesores mayores se desvían cada vez más de los ciclos obtenidos experimentalmente. En la dirección longitudinal la mayor diferencia está en la

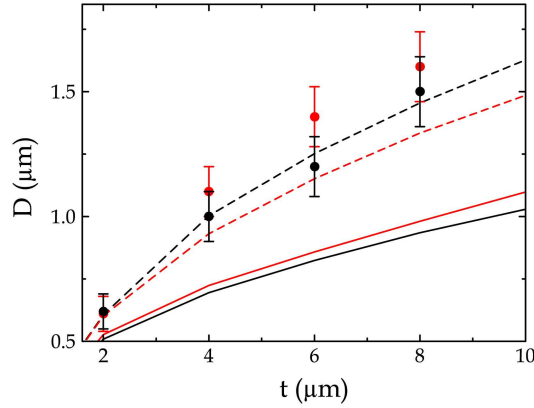


**Figura 6.13.** Simulación de los ciclos de histéresis en (negro) la superficie y en (rojo) el volumen de cintas de (a) 2  $\mu\text{m}$ , (b) 4  $\mu\text{m}$ , (c) 6  $\mu\text{m}$  y (d) 8  $\mu\text{m}$  de espesor medidos en su dirección transversal. Los ciclos con línea discontinua han sido simulados permitiendo la ondulación de los dominios.

disminución de la imanación de remanencia en el ciclo experimental mientras que en el ciclo simulado se mantiene prácticamente constante. Por otro lado, en la dirección transversal, no sólo se diferencian en la imanación de remanencia, sino también en el campo coercitivo.

Otro de los comportamientos en los que falla el modelo a la hora de ajustar los resultados experimentales es la dependencia de la anchura de los dominios  $D$  con el espesor de la muestra. El modelo muestra la tendencia creciente de

$D$ , aunque ésta es mucho menor a la observada en las microcintas (fig. 6.14).



**Figura 6.14.** (●) Variación de la anchura de los dominios en la remanencia en las direcciones (negro) longitudinal y (rojo) transversal, y curvas calculadas según el modelo propuesto (*líneas continuas*) con dominios rectos y (*líneas discontinuas*) con dominios ondulados.

Suponemos que estas diferencias vienen producidas fundamentalmente por la ondulación de los dominios *stripe*, como se aprecia en las imágenes de MFM (figs. 5.13 y 5.14), que no ha sido tomada en cuenta en el modelo propuesto. Los efectos más significativos de esta ondulación es la disminución de la imanación neta, y la disminución de la energía magnetostática de la estructura, que permite que la anchura de los dominios aumente (sec. 1.4).

Para comprobar si esta hipótesis es cierta se han estimado las variaciones que produce la ondulación de los dominios en las diferentes contribuciones a la energía.

## 6.10 Ondulación de los dominios en la superficie

Kittel en el 46 [47] comparó la energía magnetostática de la estructura abierta de dominios *stripe* con la de una estructura con imanación perpendicular en forma de tablero de ajedrez (*checkerboard*) y observó que ésta es menor en

el segundo caso. De manera similar, cuando los dominios *stripe* se ondulan la distancia entre los polos de distinto signo de las dos regiones cargadas se reduce, disminuyendo así la energía magnetostática de la película [50, 64, 65, 122, 124]. Sin embargo, la ondulación de los dominios produce un aumento de la energía de canje, acumulada principalmente en las paredes magnéticas. La amplitud y la longitud de la ondulación de la estructura esta determinada por el balance de ambas energías.

Goodenough fue el primero en indicar que, para que la ondulación de los dominios *stripe* sea favorable energéticamente, la amplitud que la ondulación tiene en la superficie debe de reducirse en el interior de la película hasta hacerse nula [122]. Goodenough supuso que esto sucedería en la mitad del espesor de la película. Sin embargo, posteriormente otros autores han utilizado el mismo argumento pero dejando la profundidad de desaparición de la ondulación como otro parámetro libre de la estructura magnética [50, 131].

Aunque en la literatura existen varios trabajos en los que se desarrolla el cálculo de estructuras abiertas de dominios *stripe* onduladas, el autor no ha encontrado ningún trabajo sobre la ondulación de estructuras de flujo cerrado.

### 6.10.1 Energía magnetostática de *stripes* ondulados

A continuación se va a calcular la energía magnetostática de la estructura propuesta en el caso general de dominios *stripe* ondulados, con una amplitud  $a$  y un periodo (o longitud de onda)  $\lambda$ .

La distribución de carga en cada capa cargada también tiene la misma periodicidad en el plano  $(x, z)$  que la estructura de *stripes*. En este caso general, para *stripes* simétricos y ondulados la distribución superficial de polos en la

$i$ -ésima capa viene dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \sigma_i(x, z) = & \sigma_i \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[ \theta \left( x - \left( 2n + \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} - a \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right) \cdot \right. \\ & \cdot \theta \left( -x + \left( 2n + \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} + a \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right) - \\ & - \theta \left( x - \left( 2n - \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} - a \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right) \cdot \\ & \left. \cdot \theta \left( -x + \left( 2n - \frac{1}{2} \right) D + \frac{w_i}{2} + a \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right) \right] \quad (6.103) \end{aligned}$$

Todas las expresiones que se obtienen en este caso general se pueden reducir a sus equivalentes en el caso particular de *stripes* rectos tomando únicamente  $a = 0$ .

Los coeficientes del desarrollo en serie de Fourier de la distribución de carga  $i$ -ésima (ec. 6.103) vienen ahora dados por:

$$c_{i,mn} = \begin{cases} 0 & m = \text{par} \\ (-1)^{(m+1)/2} i \frac{2\sigma_i}{m\pi} \operatorname{sen} \left( m\pi \frac{w_i}{2D} \right) J_n \left( m\pi \frac{a}{D} \right) & m = \text{impar} \end{cases} \quad (6.104)$$

donde  $J_n$  son las funciones de Bessel de primera especie y orden  $n$ . El potencial magnético escalar producido por las distribuciones de carga  $i$ -ésima y su simétrica en la parte inferior de la película calculado a partir de la ec. 6.74 es:

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = & \sum_{\substack{m,n=-\infty \\ m=\text{impar}}}^{\infty} (-1)^{(m+1)/2} i \frac{\sigma_i}{m\pi} \operatorname{sen} \left( m\pi \frac{w_i}{2D} \right) J_n \left( m\pi \frac{a}{D} \right) P_{mn}^{-1} \cdot \\ & \cdot \exp \left[ i \left( m \frac{\pi}{D} x + n \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right] \left[ \exp \left( -P_{mn} |y - y_i| \right) - \exp \left( -P_{mn} |y + y_i| \right) \right] \quad (6.105) \end{aligned}$$

donde  $y_i$  es la coordenada de la capa  $i$ -ésima (ec. 6.87). Empleando las siguientes propiedades de las funciones de Bessel de primera especie y de orden  $n$ :

$$J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.106)$$

$$\begin{aligned} J_n(-x) &= J_n(x) & n = \text{par} \\ J_n(-x) &= -J_n(x) & n = \text{impar} \end{aligned} \quad (6.107)$$

la expresión del potencial magnético (ec. 6.105) se puede reducir a:

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = & \sum_{\substack{m,n=0 \\ m=\text{impar}}}^{\infty} \sum (-1)^{(m-1)/2} \frac{4\sigma_i}{(1+\delta_{n0})m\pi} \operatorname{sen}\left(m\pi\frac{w_i}{2D}\right) J_n\left(m\pi\frac{a}{D}\right) P_{mn}^{-1} \cdot \\ & \cdot \operatorname{sen}\left(m\frac{\pi}{D}x + n\frac{\pi}{2}\right) \cos\left(n\frac{2\pi}{\lambda}z - n\frac{\pi}{2}\right) \left[ \exp(-P_{mn}|y - y_i|) - \exp(-P_{mn}|y + y_i|) \right] \end{aligned} \quad (6.108)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker, que cumple:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (6.109)$$

La energía magnetostática, a partir de la ec. 6.76, teniendo en cuenta la simetría de las capas cargadas superior e inferior de la película:

$$\begin{aligned} \langle e_{mag} \rangle = & \frac{\mu_0}{2t} \sum_{i,j=1}^N \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \sum' c_{i,mn} c_{j,-m-n} P_{mn}^{-1} \cdot \\ & \cdot \left[ \exp(-P_{mn}|y_j - y_i|) - \exp(-P_{mn}|y_j + y_i|) \right] \end{aligned} \quad (6.110)$$

A partir de las ecs. 6.110 y 6.104 se obtiene la siguiente expresión de la energía magnetostática para *stripes* ondulados:

$$\begin{aligned} \langle e_{mag} \rangle = & \frac{4\mu_0}{\pi^2 t} \sum_{i,j=1}^N \sum \sigma_i \sigma_j \sum_{\substack{m=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} m^{-2} \cdot \\ & \cdot \operatorname{sen}\left(m\pi\frac{w_i}{2D}\right) \operatorname{sen}\left(m\pi\frac{w_j}{2D}\right) J_n^2\left(m\pi\frac{a}{D}\right) P_{mn}^{-1} \cdot \\ & \cdot \left[ \exp(-P_{mn}|j - i|\Delta y) - \exp(-P_{mn}|t - D + (j + i - 1)\Delta y|) \right] \end{aligned} \quad (6.111)$$

Esta expresión se puede reducir a la obtenida para *stripes* rectos (ec. 6.89) teniendo en cuenta que las funciones de Bessel también cumplen:

$$\begin{aligned} J_0(0) &= 1 \\ J_n(0) &= 0 \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (6.112)$$

**Solución numérica de la energía magnetostática**

Al igual que en el caso de la estructura de dominios sin ondular, calcular el valor medio de la energía magnetostática mediante la ec. 6.111 cada vez que se quiere evaluar la energía total de la película requeriría mucho tiempo de calculo. Para evitar esto, se ha buscado de nuevo una expresión que aproxime el valor de esta ecuación con suficiente precisión:

$$\langle e_{mag} \rangle \simeq 1.3580 \cdot 10^{-2} \mu_0 M_s^2 \sin^2(\theta_0) \xi(D/t) \alpha(a/D, \lambda/D) \quad (6.113)$$

donde la función  $\xi(x)$  es la misma que en el caso de dominios *rectos* (ec. 6.94). La dependencia de la energía magnetostática con la amplitud ( $a$ ) y la longitud ( $\lambda$ ) de la ondulación viene dada por la función  $\alpha$ , que también aproximamos de la siguiente manera:

$$\alpha(a/D, \lambda/D) \simeq \eta(a/D) f(\lambda/D) \quad (6.114)$$

donde las funciones  $\eta$  y  $f$  se aproximan a las expresiones:

$$\eta(x) \simeq 0.136 + \frac{1 - 0.136}{1 + (x/0.836)^{1.84}} \quad (6.115)$$

$$f(\lambda/D) \simeq 0.797 + 4.35 \exp\left(-\frac{\lambda/D}{0.804}\right) \quad (6.116)$$

La aproximación que se realiza para deducir la ec. 6.113 es suficientemente buena. Evaluando la ec. 6.111 se ha comprobado que la dependencia de la densidad de energía magnetostática con la anchura de dominios reducida ( $D/t$ ) es perfectamente lineal hasta el valor  $D/t \simeq 0.5$  (al igual que la función  $\xi(D/t)$ ), para cualquier valor de la amplitud ( $a$ ) y la longitud ( $\lambda$ ) de la ondulación. Para valores mayores ( $D/t > 0.5$ ) la energía magnetostática se desvía de la tendencia de la función  $\xi$ , aproximándose más a la dependencia lineal cuanto mayor es  $a$  o menor es  $\lambda$ . Si se tiene en cuenta que la ondulación de los dominios se produce cuando el espesor de la película es mucho mayor que el espesor crítico para la nucleación de dominios ( $D_c/t_c = 1$ , ec. 1.24), siguiendo la ley de Kittel de la raíz cuadrada (ec. 1.25) ( $D/t \propto t^{-1/2}$ ), se puede asumir que la anchura reducida de los dominios ondulados es  $D/t < 0.5$ .

### 6.10.2 Variación de la energía debida a la ondulación de la estructura

Al ondularse la estructura de dominios *stripe* aparece una nueva contribución a la energía de canje debida a la variación de la dirección de la imanación a lo largo de la ondulación. Si la curvatura de las ondulaciones no es muy pronunciada se puede aproximar este aumento de la energía de canje mediante el aumento del volumen de las regiones que tienen esta energía (paredes de dominios, regiones de cierre, semivórtices y regiones cargadas).

Se ha supuesto que la parte de la estructura magnética formada por las regiones de cierre, las regiones cargadas y los semivórtices, se ondula con la misma amplitud ( $a$ ) con la que la estructura se ondula en la superficie. A partir de ahí, la ondulación de las paredes de dominios disminuye su amplitud al adentrarse en la película. El ángulo de inclinación de las paredes dentro de los dominios se ha aproximado de la siguiente manera:

$$\gamma(z) = \text{arctag} \left( \frac{a}{d} \sin \left( \frac{2\pi}{\lambda} z \right) \right) \quad (6.117)$$

donde  $d$  es la profundidad de la ondulación en la pared del dominio, es decir, la profundidad de ondulación de la estructura es igual a  $D/2 + d$ .

La energía de canje de las regiones de cierre, las regiones cargadas y los semivórtices ondulados se ha aproximado mediante:

$$E'_A = E_A \frac{l(a/\lambda)}{\lambda} \quad (6.118)$$

donde  $l(a/\lambda)$  es la longitud de la estructura a lo largo de un periodo de la ondulación, y viene dada por:

$$l(a/\lambda) = \frac{2\lambda}{\pi} E \left( 2\pi \frac{a}{\lambda} i \right) \quad (6.119)$$

donde  $E$  es la integral elíptica completa de segunda especie.

El aumento de la energía de canje debido a la ondulación de las paredes de dominios se ha calculado mediante:

$$E'_A = E_A [(1 - \chi_{ond}) + \chi_{ond} s_{ond}(a/\lambda)] \quad (6.120)$$

donde  $\chi_{ond}$  es la fracción de la altura de la pared ( $t-D$ ) que ésta está ondulada  $2d/(t-D)$ , y  $s_{ond}(a/\lambda)$  es el aumento del área de la parte ondulada de la pared, y se ha aproximado mediante la expresión:

$$s_{ond}(a/\lambda) = \frac{S(a/\lambda)}{\lambda d} = \frac{\lambda}{\pi^2 a} \int_0^{2\pi a/\lambda} E(ui) du \quad (6.121)$$

Por otro lado, la ondulación de la estructura produce una disminución de la imanación neta, que a su vez produce una disminución de la energía potencial debida al campo externo. En las regiones de cierre, las regiones cargadas y los semivórtices la imanación neta y la contribución a la energía potencial de la estructura se ha calculado mediante:

$$M'_z = M_z \langle n_z \rangle \quad E'_z = E_z \langle n_z \rangle \quad (6.122)$$

donde  $\langle n_z \rangle$  es el valor medio del vector unitario tangencial a la estructura a lo largo de un periodo de la ondulación, y viene dado por:

$$\langle n_z \rangle = \frac{2}{\pi} K\left(2\pi \frac{a}{\lambda} i\right) \quad (6.123)$$

donde  $K$  es la integral elíptica completa de primera especie.

La disminución de la imanación neta debida a la ondulación de las paredes ha sido calculada mediante la expresión:

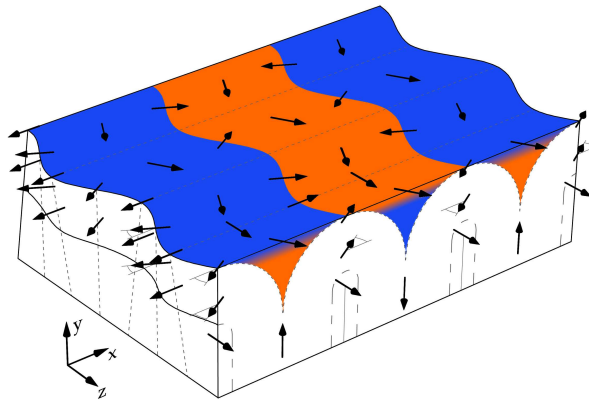
$$M'_z = M_z [(1 - \chi_{ond}) + \chi_{ond} n_{ond}(a/\lambda)] \quad (6.124)$$

donde  $n_{ond}$  es el valor medio del vector unitario tangencial en la parte ondulada de las paredes:

$$n_{ond} = \frac{\lambda}{\pi^2 a} \int_0^{2\pi a/\lambda} K(ui) du \quad (6.125)$$

Según el modelo que se propone en este trabajo, el modelo de Koike desarrollado a partir de la ondulación de una estructura de flujo cerrado de Kittel (dominios *stripe* con dominios de cierre de Landau) no tiene mucho sentido para materiales uniáxicos. Koike y col. [59] suponen que la imanación de los

dominios de cierre, en los que la orientación de la imanación está en principio bien definida, oscila en el plano normal a la dirección longitudinal de los *stripes*, con el fin de acercarse a la dirección normal y reducir así la energía de anisotropía. Sin embargo, en el modelo propuesto la imanación dentro de la región de cierre pasa por todas las orientaciones, de manera que la desviación de la imanación propuesta por Koike y col. pierde sentido. Es mucho más lógico esperar que, siguiendo el modelo propuesto, los polos que se acumulan en las regiones cargadas se atraigan, deformando la estructura para disminuir la energía magnetostática, de la misma manera que sucede en el caso de estructuras abiertas de dominios *stripe* ondulados. (fig. 6.15).



**Figura 6.15.** Esquema del modelo propuesto para explicar la ondulación de los dominios *stripe*. La ondulación de los dominios está provocada únicamente por la atracción magnetostática de los polos que se forman en las regiones cargadas.

### 6.10.3 Otras contribuciones a la energía *stripes* ondulados

Mientras que la energía magnetostática debida a los polos acumulados en las regiones cargadas disminuye al ondularse los dominios, aparece una nueva contribución a esta energía producida por las cargas que aparecen en las paredes

onduladas. La densidad de estas cargas viene dada por:

$$\sigma_w(z) = M_s \text{sen}(\theta_0) \text{sen}(\gamma(z)) \quad (6.126)$$

El signo de estos polos es el mismo del de la carga acumulada en la parte más profunda de la región cargada a la que se aproxima en cada tramo de la ondulación. Esto quiere decir que la interacción magnetostática entre estas nuevas cargas y los polos de las regiones cargadas se opone a la ondulación de los dominios.

Sin embargo, esta contribución a la energía magnetostática es muy difícil de estimar, y en principio su efecto no se espera que sea muy importante, por lo que no ha sido tomada en cuenta en el cálculo de la energía total.

#### **6.10.4 Análisis de los resultados del modelo de *stripes* ondulados**

Los resultados obtenidos a partir de la simulación de los ciclos de histéresis tomando el modelo propuesto, con la ondulación de los dominios, no se ajustan bien a los ciclos de las microcintas de espesor entre 4 y 8  $\mu\text{m}$ . A pesar de esto, este modelo sí es capaz de reproducir la tendencia de la imanación de remanencia de disminuir al aumentar el espesor (fig. 6.12). Este modelo también reduce el campo coercitivo de la superficie en la dirección transversal obtenido a partir del modelo con dominios rectos, acercando su valor al valor real (fig. 6.13).

En cuanto al cálculo de la anchura de los dominios en la remanencia, la ondulación de la estructura del modelo también corrige considerablemente la desviación de los valores obtenidos con el modelo sin ondular respecto de los resultados experimentales (fig. 6.14).

Estos resultados muestran que probablemente la ondulación de la estructura magnética en la proximidad a la superficie es el mecanismo que desvía el modelo propuesto inicialmente del comportamiento magnético de las microcintas de más de 2  $\mu\text{m}$  de espesor. De todas formas, el cálculo de la energía

magnética de la estructura de flujo cerrado ondulada parece ser más complejo que las aproximaciones tomadas en este trabajo, lo que impide un buen ajuste. Por esta razón no tiene sentido profundizar más en el análisis de los resultados proporcionados por este modelo.

## 6.11 Señal MFM

La modulación de la frecuencia de resonancia del *cantilever* debida a la interacción del momento magnético de la punta con el campo de dispersión que se produce en la superficie de una muestra se puede aproximar a (ec. 2.5):

$$\Delta\omega \simeq \frac{\omega_0}{2k} \mu_0 M_{S,punta} \int_{V_{punta}} \frac{\partial^3 \Phi_d}{\partial y^3}(\mathbf{r}) dv$$

Esto quiere decir que la señal obtenida por un MFM, y por lo tanto el contraste de su imagen, es proporcional al valor medio dentro del volumen de la punta de la derivada tercera del potencial escalar del campo de dispersión en la dirección normal al plano de la superficie.

Se puede hacer una primera estimación de la señal MFM aproximando la forma de la punta magnética a un cilindro de radio  $r$  y altura  $h$ . En este caso la modulación de la frecuencia de resonancia se aproxima mediante la expresión simplificada:

$$\Delta\omega(x, z) \simeq -\frac{\omega_0}{2k} \mu_0 M_{S,punta} \int_S \left( \frac{\partial^2 \Phi_d}{\partial y^2}(x', d, z') - \frac{\partial^2 \Phi_d}{\partial y^2}(x', d + h, z') \right) ds' \quad (6.127)$$

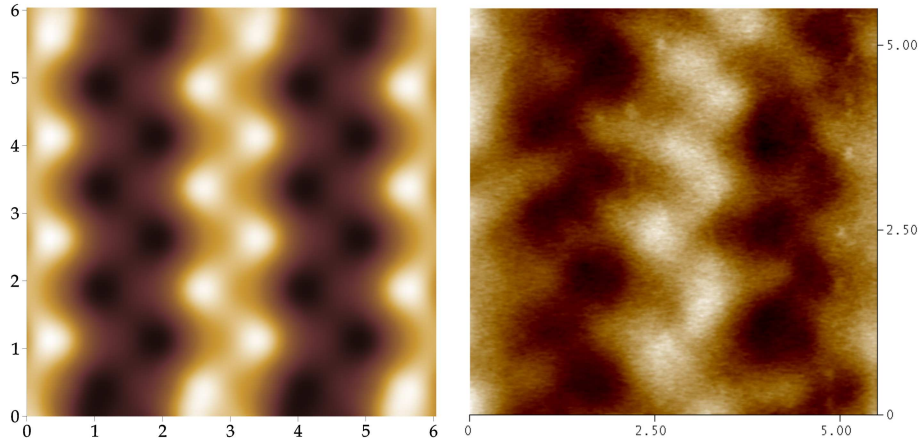
donde  $d$  es la distancia de la posición de equilibrio del cantiliver a la superficie de la muestra, y  $S$  es una superficie circular de radio  $r$  y centrada en  $(x, z)$ .

En el caso de una estructura de dominios *stripe* ondulados, la derivada segunda del potencial del campo de dispersión se puede obtener a partir de la

ec. 6.108:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_d}{\partial y^2}(\mathbf{r}) = & \sum_{i=1}^N \frac{4\sigma_i}{\pi} \sum_{\substack{m,n=0 \\ m=\text{impar}}}^{\infty} (-1)^{(m-1)/2} \frac{P_{mn}}{(1+\delta_{n0})m} \operatorname{sen}\left(m\pi \frac{w_i}{2D}\right) \cdot \\ & \cdot J_n\left(m\pi \frac{a}{D}\right) \operatorname{sen}\left(m\frac{\pi}{D}x + n\frac{\pi}{2}\right) \cos\left(n\frac{2\pi}{\lambda}z - n\frac{\pi}{2}\right) \exp(-P_{mn}y) \cdot \\ & \cdot [\exp(P_{mn}y_i) - \exp(-P_{mn}y_i)] \end{aligned} \quad (6.128)$$

Tomando valores del radio y de la altura del cilindro que aproxima a la punta de 500 nm y 10  $\mu\text{m}$  respectivamente se ha obtenido una imagen similar a la tomada mediante MFM (fig. 6.16).



**Figura 6.16.** (Dcha.) imagen magnética de MFM de una película de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  de 8  $\mu\text{m}$  de espesor tomada aumentando 200 nm la altura de barrido, y (izda.) simulación de la imagen anterior aproximando la punta magnética a un cilindro de 500 nm de radio, 10  $\mu\text{m}$  de altura y distanciada 200 nm de la superficie de la muestra.

Esto muestra que, a pesar de aproximar la punta cónica del microscopio de fuerzas magnéticas<sup>6</sup> a un cilindro, se ha podido reproducir el contraste proporcionado por la técnica.

<sup>6</sup>Las puntas utilizadas para tomar las imágenes (MESP Nanoprobes, Veeco Probes) tenían

## 6.12 Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado un modelo de dominios adecuado para películas con anisotropía perpendicular débil, que ha permitido relacionar el comportamiento magnético de microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  estudiado en el capítulo anterior con la estructura magnética de las muestras.

El modelo desarrollado introduce como mayor novedad la formación de regiones de cierre donde la imanación sigue trayectorias semicirculares. Este modelo, a diferencia del modelo de flujo cerrado de Kittel, permite reproducir características de los ciclos medidos en las microcintas, como la diferencia de la imanación de remanencia de la superficie y el volumen.

El mayor logro del modelo propuesto ha sido la reproducción del ensanchamiento del campo coercitivo de la superficie en dirección transversal. A permitido relacionar este comportamiento con la diferencia entre los mecanismos de inversión irreversible de las paredes y de las regiones cargadas. Mientras el proceso de inversión de las paredes comienza a valores de  $\theta_0$  algo inferiores a  $90^\circ$ , cuando su energía potencial aumenta de manera importante debida al campo en sentido opuesto, en las regiones cargadas la inversión comienza a valores  $\theta_0 \simeq 90^\circ$  cuando la energía de canje, que es la mayor contribución a la energía total por parte de estas regiones, es muy similar tanto si la imanación rota en un sentido o en el otro, ya que la contribución de su energía potencial es mucho menor.

Este comportamiento se pone de manifiesto bajo la influencia de un campo desimanador en el plano de la película, que hace que la inversión de las paredes se produzca de manera lenta, distanciando el comienzo del proceso de inversión irreversible de las paredes y de las regiones cargadas.

Este modelo que ajusta razonablemente bien en el caso de películas y microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  de  $2\ \mu\text{m}$  de espesor, se desvía considerablemente según el aumenta el espesor de las muestras. Se ha mostrado de manera aproximada

---

forma cónica con un ángulo de  $25^\circ$  y  $10\ \mu\text{m}$  de altura, con forma esférica de radio  $25 - 50\ \text{nm}$  en el vértice, y un recubrimiento magnético de  $\text{CoCr}$  de espesor entre  $10$  y  $150\ \text{nm}$ .

que esta desviación es debida muy probablemente a la ondulación de la estructura magnética en la proximidad de la superficie. Sin embargo el modelo desarrollado en este caso no ajusta tan bien como el anterior. Este modelo también propone una alternativa al mecanismo sugerido por Koike y col. para producir la ondulación de los dominios en películas con estructura de dominios *stripes* de flujo cerrado.

Por último, se ha simulado el contraste de una imagen obtenida por MFM para el caso de una estructura ondulada, a partir del cálculo de la segunda derivada del potencial magnético escalar producido por la muestra según el modelo propuesto, y la aproximación de la punta magnética a una forma cilíndrica.

## Capítulo 7

# Conclusiones

Este capítulo recoge los resultados más importantes que se han obtenido en las distintas líneas de trabajo que se han desarrollado en esta tesis doctoral.

Mostramos estos resultados divididos entre los dos objetivos principales que plantearon este trabajo de investigación, **la fabricación de microestructuras magnéticas mediante procesos electroquímicos**, y **el estudio de las propiedades magnéticas de este tipo de estructuras**.

### 7.1 Procesos electroquímicos localizados para fabricar microestructuras

Se han utilizado tres técnicas diferentes con el fin de fabricar microestructuras magnéticas. Una de ellas ha sido la deposición electroquímica selectiva a través de máscaras de resina fotosensible estructuradas mediante litografía óptica. Este tipo de técnica es bien conocida y controlada, y sólo ha sido necesario estudiar la calidad de las estructuras obtenidas. Sin embargo, las otras dos técnicas utilizadas han sido técnicas electroquímicas muy novedosas, lo que ha hecho necesario realizar un estudio mucho más exhaustivo de ellas. Según cada una de las técnicas empleadas, las conclusiones son las siguientes:

**Deposición electroquímica localizada de Co mediante SECM (Cap. 3)**

- La inyección de iones  $\text{Co}^{2+}$  en el electrolito a través de la disolución anódica del ME de Co requiere aplicarle a éste un sobrepotencial elevado ( $\sim 0.4 - 0.5$  V), para evitar la pasivación del ME.
- El mayor ritmo de deposición de los iones  $\text{Co}^{2+}$  sobre la superficie de Au se alcanza cuando el potencial de ésta está por debajo de  $-1.00$  V. A valores más positivos de este potencial los iones  $\text{Co}^{2+}$  se desplazan hacia los centros de nucleación mediante difusión radial lo que hace que el ritmo de crecimiento sea menor.
- Las microestructuras de Co depositadas mediante esta técnica son depósitos con una forma similar a la del ME formados por pequeñas partículas, y en los que la distribución de Co es muy inhomogénea. La inhomogeneidad de los depósitos puede ser debida al alto sobrepotencial necesario para disolver el ME de Co, y a la posible intervención de un ligante (como el ion  $\text{Cl}^-$ ) en la disolución del ME que alcance con mayor facilidad su borde que su región central.

**Litografiado electroquímico de películas delgadas mediante AFM (Cap. 4)**

- El estudio de la evolución del proceso localizado de disolución anódica de una capa delgada ha mostrado que el radio de la región disuelta aumenta a lo largo del proceso siguiendo una ley de potencias, salvo en los instantes iniciales. El radio disuelto también depende de la altura de los pulsos de potencial de manera lineal, y que por debajo de un valor umbral de éste el proceso de disolución no tiene lugar. La dependencia del radio con la duración de los pulsos también es lineal para valores hasta 50 ns, y a partir de ahí la tendencia creciente del radio disminuye.
- El proceso de disolución localizado es suficientemente reproducible, y además se puede llevar a cabo con la punta AFM en movimiento dando

lugar a la disolución de estrechas bandas o a la formación de pequeñas islas en la película.

- Se ha desarrollado un modelo teórico basado en el cálculo de la densidad de corriente farádica en la superficie de la película mediante el cálculo de la evolución temporal de las distintas variables de las que depende el proceso. Este modelo ha permitido ajustar razonablemente bien las dependencias del proceso observadas anteriormente.
- Mediante el modelo teórico se ha simulado la evolución temporal de las variables más importantes del proceso y del perfil de la región disuelta, permitiendo entender mejor el proceso.

### **Deposición electroquímica selectiva mediante máscaras litografiadas** (Cap. 5)

- El ritmo de crecimiento en los bordes de la microestructura (en la escala de toda la muestra) es mayor que en el resto. Este efecto de borde afecta principalmente a las tres primeras microcintas situadas en cada lado de la agrupación. Dentro de cada microcinta se observa el mismo efecto de borde a escala mucho menor. La variación de composición observada entre las microcintas en el borde y el resto es de  $\sim 5\%$ , mientras dentro de cada cinta la composición es homogénea (dentro de la precisión de la técnica EDX).

Dentro del objetivo de fabricar microestructuras magnéticas mediante disolución localizada se había planteado la optimización de un nuevo procedimiento para depositar electroquímicamente bicapas de Au(111)/Co/Cu con un espesor de Co de pocas MLs. En este propósito, se han realizado las medidas necesarias para calibrar el ritmo de crecimiento de cada material con el nuevo soporte y la cantidad de líquido que es necesario extraer de la cavidad para intercambiar completamente la disolución. Finalmente se han crecido va-

rias bicapas y se ha comprobado que poseen una PMA fuerte, y su imanación está fuera del plano.

## 7.2 Microcintas con anisotropía magnética perpendicular débil

Los cambios de la estructura magnética y de su comportamiento en las microcintas con PMA débil estudiadas, respecto a la estructura y comportamiento magnéticos de películas del mismo material, se deben fundamentalmente a la componente en el plano del campo desimanador debida a sus dimensiones laterales.

Los efectos más importantes que se han observado son los siguientes:

- A significativo aumento del campo coercitivo de su superficie en la dirección transversal. A través de la representación del ciclo de histéresis en función del campo magnético interno, se ha mostrado que, los cambios introducidos por el campo desimanador en el plano en los procesos de inversión de la imanación de la superficie dependen fundamentalmente de la imanación neta del volumen de la muestra.
- Un leve aumento de la anchura de los dominios *stripe* en la remanencia, después de saturar en la dirección transversal, respecto a ésta en dirección longitudinal. En ambos casos, la anchura de los dominios se ajusta a una ley de potencias con valores del ajuste similares a los propuestos por otros autores.
- Los dominios *stripe* se alinean con el último campo aplicado intenso, tanto en la dirección longitudinal como en la transversal (anisotropía giratoria – *rotatable anisotropy*). Mientras en la dirección longitudinal la reorientación de los *stripe* comienza en regiones aleatoriamente distribuidas en el volumen de las cintas, y se lleva a cabo en un intervalo pequeño del campo aplicado, en la dirección transversal la reorientación

comienza en la región central de las cintas y se va extendiendo hacia los bordes, a lo largo de un intervalo del campo aplicado mucho mayor.

Con el fin de entender el efecto que el campo desimanador en el plano de las microcintas tiene en su estructura magnética, y cómo éste se refleja en el ciclo de histéresis de la superficie a través de un aumento tan grande de su coercitividad se ha desarrollado un modelo de dominios *stripe* mucho más apropiado para películas con PMA débil que el modelo de flujo cerrado de Kittel, utilizado habitualmente por otros autores en casos similares como primera aproximación.

El modelo propuesto introduce como mayor novedad la aproximación de la orientación de la imanación dentro de las regiones de cierre, suponiendo que ésta sigue trayectorias semicirculares, lo que se ajusta mucho más a las estructuras de equilibrio obtenidas por algunos autores mediante cálculo numérico para este tipo de películas, que la estructura de cierre de Landau-Lifshitz. Además, esta diferencia respecto la estructura de Landau-Lifshitz, permite reproducir la diferencia entre la imanación de remanencia de la superficie y el volumen de las películas con PMA débil.

Las conclusiones más importantes obtenidas mediante este modelo son las siguientes:

- En la evolución de la estructura magnética de una película con PMA débil, a lo largo de su ciclo de histéresis, el proceso de inversión de las paredes comienza a valores de  $\theta_0$  inferiores a  $90^\circ$ , cuando su energía potencial aumenta de manera importante debida al campo en sentido opuesto (en remanencia  $\theta_0 < 90^\circ$ ). Sin embargo, en las regiones cargadas la inversión comienza a valores  $\theta_0 \simeq 90^\circ$  cuando la energía de canje, que es la mayor contribución a la energía total por parte de estas regiones, es muy similar tanto si la imanación rota en un sentido o en el otro. En estas regiones la contribución de su energía potencial es mucho menor.
- El ensanchamiento del campo coercitivo de la superficie en dirección transversal es debido a la diferencia entre los mecanismos de inversión

irreversible de las paredes y de las regiones cargadas, y a la reducción del ritmo de inversión irreversible de las paredes a lo largo del ciclo de histéresis bajo el efecto del campo desimanador en el plano.

- Este modelo ajusta razonablemente bien los ciclos de histéresis de películas y microcintas de  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  de 2  $\mu\text{m}$  de espesor. Sin embargo, se desvía considerablemente según aumenta el espesor de las muestras. Se ha mostrado de manera aproximada que esta desviación es debida muy probablemente a la ondulación de la estructura magnética en la proximidad de la superficie. La ampliación del modelo al caso en que la estructura se ondula no ajusta tan bien como en el caso anterior.
- Se propone una alternativa al mecanismo sugerido por Koike y col. para producir la ondulación de los dominios en películas con estructura de dominios *stripes* de flujo cerrado.
- El modelo propuesto permite también simular el contraste de imágenes obtenidas por MFM para el caso de una estructuras onduladas, a partir del cálculo de la segunda derivada del potencial magnético escalar producido por la muestra según el modelo propuesto, y la aproximación de la punta magnética a una forma cilíndrica.

## Chapter 8

# Conclusions

This chapter summarize the more important results obtained into the different working areas which have been developed in this doctoral thesis.

This results are shown divided into the two main goals which planned this research work, **the fabrication of magnetic microstructures by electrochemical processes**, and **the studying of the magnetic properties of this kind of microstructures**.

### 8.1 Localized Electrochemical processes for fabricating microstructures

In order to fabricate magnetic microstructures three different techniques have been used. One of them has been the selective electrochemical deposition through photosensitive resist masks patterned by optic lithography. This technique is well known and controlled, so it has only been necessary to study the quality of the obtained structures. Nevertheless, the other two techniques have been very new electrochemical techniques, what has made necessary to carry out a much more exhaustive study about them. According to every used technique the conclusions are the following:

**Localized electrochemical deposition of Co by SECM (Chap. 3)**

- Injection of  $\text{Co}^{2+}$  ions in solution by anodic dissolution of the Co ME requires to apply it a high overpotential ( $\sim 0.4 - 0.5$  V), for avoiding the ME passivation.
- The highest deposition rate of the  $\text{Co}^{2+}$  ions on the Au surface is reached at Au potential values below  $-1.00$  V. For more positive values of this potential the  $\text{Co}^{2+}$  ions move towards the nucleation centers by radial diffusion, what makes the growing rate lower.
- The Co microstructures deposited by this technique are deposits with a shape similar to that of the Me and formed by small particles, in which the Co distribution is very inhomogeneous. The inhomogeneity of the deposits can be due the high overpotential needed of the Co ME dissolution, an a possible ligand taking part (as the  $\text{Cl}^-$  ion) in the ME dissolution which reaches the edge easier than the central area.

**Electrochemical lithography of thin films by EC-AFM (Chap. 4)**

- The study of the evolution of the localized anodic dissolution process of a thin film has shown that the dissolved region radius increases along the process following a power law, but the initial instants. The dissolved radius depends linearly on the potential pulse height, and for a value bellow a threshold the dissolution process does not take place. The radius dependence on the pulse width linear up to 50 ns, and from this value the radius increasing tendency decreases.
- The localized dissolution process is reproducible enough, and it can also be carried out with the moving tip giving rise to narrow trenches or to the formation of small isolated islands in the film.
- A theoretical model has been developed based on the calculation of the faradic current density on the film surface by the calculation of the time

evolution of the different variables on which the process depends. This model has allowed to fit reasonably well the observed process dependencies.

- The time evolution of the more important variables of the process and the dissolved region profile have been simulated by the theoretical model, letting to understand better the process.

### **Selective electrochemical deposition by lithographed masks (Chap. 5)**

- The growth rate in the microstructure borders (in the whole sample scale) is larger than in the rest. This edge effect affects mainly to the three first microstrips placed at every array side. In every microstrip the same edge effect is observed at much smaller scale. The composition variation observed among the microstrips in the border and the rest is the  $\sim 5\%$ , while the composition in every strip is homogenea (for the EDX technique precision).

In the aim of fabricating magnetic microstructures by localized dissolution was planned the optimization of a new procedure for the electrochemical deposition of Au(111)/Co/Cu bilayers with a Co layer thickness of few MLs. For this purpose, the necessary measurements for calibrating the growth rate of every component in the new holder and the amount of liquid which is necessary to pump from the cavity for exchanging completely the solution have been carried out. Finally, several bilayers have been grown and it has been checked that they exhibit a strong PMA and out of plane magnetization.

## **8.2 Microstrips with weak perpendicular magnetic anisotropy**

The changes of the magnetic structure and the behavior of the studied microstrips with weak PMA, with respect to the magnetic structure and behav-

ior of films of the same material, are due mainly to the in plane demagnetizing field component produced by their lateral dimensions.

The more important observed effects are the following (Chap. 5):

- A significant increase of the surface coercive force in the transversal direction. By plotting the hysteresis loop as function of the internal magnetic field it has been shown that the changes introduced by the in plane demagnetizing field in the surface magnetization reversal processes depend mainly on the net bulk magnetization of the sample.
- A slight increase of the stripe domain width in the remanence, after saturating in the transversal direction, with respect to that in the longitudinal direction. In both cases the domain width fits to a power law with fitting parameters similar to that proposed by other authors.
- Stripe domains are aligned with the last intense applied field, in both the longitudinal and transversal directions (rotatable anisotropy). While the stripe domain reorientation in the longitudinal direction begins in randomly distributed regions in the strip volume, and it takes place in a short applied field interval, the reorientation in the transversal direction begins in the central area of the strips and expands towards the borders along a much longer applied field interval.

In order to understand the in plane demagnetizing field effect in the microstrip magnetic structure, and how this is mirrored in the surface hysteresis loop by the significant enlargement of its coercivity, a stripe domain model much suitable for weak PMA films than the closed flux Kittel model used usually by other authors as first approximation in similar cases has been developed.

The proposed model introduces as the major novelty the approximation for the magnetization orientation in the closure regions, assuming that this follows semicircular paths, what fits much better to the equilibrium structures obtained by some authors by numerical micromagnetic simulation for this kind

of films, than the Landau-Lifshitz closure pattern. In addition, this difference with respect to the Landau-Lifshitz pattern, lets reproduce the difference between the surface and bulk remanence of films with weak PMA.

The most important conclusions obtained by this model are the following: (Chap. 5):

- In the magnetic structure of a weak PMA film along its hysteresis loop the wall reversal process begins at  $\theta_0$  values lower than  $90^\circ$ , when the potential energy rises significantly due to the field in the opposite sense (in remanence  $\theta_0 < 90^\circ$ ). Nevertheless, the charged region reversal begins at  $\theta_0 \simeq 90^\circ$  values when the exchange energy, which is the largest contribution to the total energy by this regions, is very similar in the both cases when the magnetization rotates in one sense or in the other one. The potential energy contribution in these regions is much lower.
- The enlargement of the surface coercive force in the transversal direction is due to the difference between the irreversible reversal mechanism in the walls and the charged regions, and the reduction of the wall reversal rate along the hysteresis loop under the in plane demagnetizing field effect.
- This model fits reasonably well the hysteresis loops of  $\text{Co}_{0.76}\text{P}_{0.24}$  films and strips with the thickness of  $2 \mu\text{m}$ . However, it deviates considerably as the sample thickness increases. It has been shown approximately that this deviation is probably due to the magnetic structure undulation close to the surface. The extension of the model to the undulated structure case does not fit so well as in the previous case.
- An alternative mechanism to that suggested by Koike et al. is proposed for giving rise to the domain undulation in films with closed flux stripe domain structure.
- The proposed model lets also simulate the contrast of images obtained by MFM for the undulated structure case, from the calculation of the

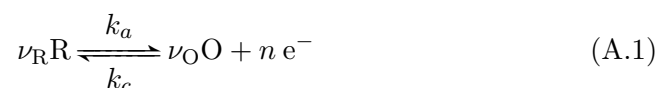
second derivative of the magnetic scalar potential produced by the sample following the proposed model, and approximating the magnetic tip to a cylindrical shape.

## Apéndice A

# Fundamentos de las reacciones de electrodo

En este apéndice se hace una revisión de los conceptos básicos de las reacciones de electrodo que se han empleado en el capítulo 3, y sobre todo en el capítulo 4 en el desarrollo del modelo teórico. El contenido de éste apéndice se ha extraído fundamentalmente de las referencias [96, 132, 133].

Consideremos una reacción de electrodo<sup>1</sup> general descrita por la siguiente expresión:



donde R y O son las especies reductora y oxidante respectivamente,  $\nu_{\text{R}}$  y  $\nu_{\text{O}}$  son sus números estequiométricos, y  $k_a$  y  $k_c$  describen la velocidad de las partes anódica y catódica de la reacción. Cuando se sumerge un conductor (M) en una disolución electrolítica se produce la absorción y de iones y/o la deformación de moléculas polarizables de la disolución en la superficie del conductor debido al campo asimétrico que existe en ésta. Estos procesos, unidos en algunos

---

<sup>1</sup>Una reacción electroquímica es una reacción de oxidación reducción que ocurre en una celda electroquímica, y se compone de las dos reacciones de electrodo que tienen lugar simultáneamente.

casos con procesos de disolución del electrodo y deposición en él, dan lugar a una distribución de carga conocida como *doble capa eléctrica* o *interfase electroquímica*. La estructura de la doble capa es el resultado principalmente de la interacción electrostática entre los iones del electrolito y la carga de la superficie del conductor, que dan lugar a dos tipos de capas de iones adsorbidos (fig. A.1):

- Capa molecular de iones adsorbidos directamente, normalmente aniones. (plano interno de Helmholtz – *Inner Helmholtz Plane*)
- Capa molecular de iones adsorbidos indirectamente, normalmente cationes solvatados. (plano externo de Helmholtz – *Outer Helmholtz Plane*)

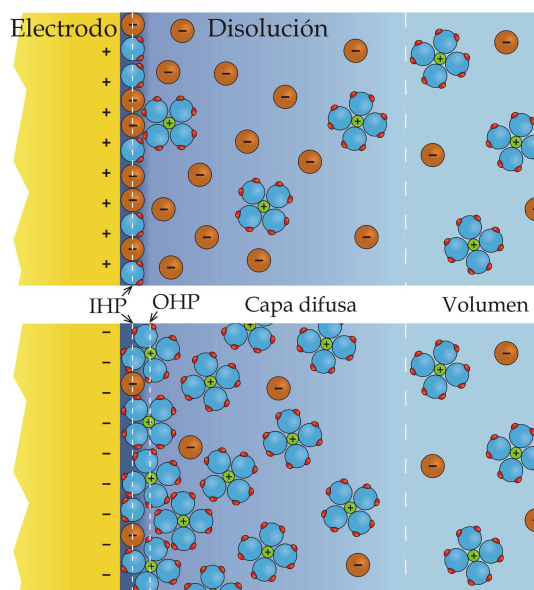
Por otro lado, la competición entre la interacción electrostática y la agitación térmica da lugar a la formación de una capa de carga difusa situada entre las capas anteriores y el volumen de la disolución (modelo de Gouy-Chapman-Stern). Además de la interacción electrostática (de largo alcance) entre el electrodo y las especies cargadas del electrolito, que da lugar a la adsorción de éstas en la superficie del electrodo (*adsorción no específica*), también se puede producir la adsorción de especies de la disolución debido a una interacción de corto alcance como consecuencia de sus propiedades químicas y las del electrodo. En el caso de la adsorción específica de iones o moléculas polares, las propiedades eléctricas de la interfase electroquímica se ven alteradas.

Como consecuencia de esta separación de carga en doble capa surge una diferencia de potencial eléctrico, el cual en el equilibrio termodinámico viene dado por:

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_{sol} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{\nu_O}}{a_R^{\nu_R}} \quad (\text{A.2})$$

donde  $\phi_M$  y  $\phi_{sol}$  son los *potenciales internos* (o de *Galvani*) del electrodo (M) y la disolución,  $a_O$  y  $a_R$  son las actividades<sup>2</sup> de especies O y R, y  $\Delta\phi^0$  es

<sup>2</sup>Actividad (también conocida como concentración efectiva) es una medida de la cantidad de iones químicamente activos en una disolución de estos. La participación de los iones en una reacción química no sólo está determinada por la concentración de los iones sino también



**Figura A.1.** Esquemas de la estructura de la interfase electroquímica en los casos de acumulación de carga (arriba) positiva y (abajo) negativa en la superficie del electrodo. En el segundo caso se muestra la adsorción específica de los aniones del electrolito debida a una interacción de corto alcance con el electrodo, producida por sus propiedades químicas.

la diferencia de potencial en condiciones estándar (actividades de todas las especies igual a 1). La diferencia de potencial *interno*  $\Delta\phi^0$  entre el conductor y la disolución no se puede determinar de manera independiente, ya que el potencial de un electrodo  $E$  sólo se puede medir respecto de otro electrodo, conocido como *electrodo de referencia* (RE). Se define el potencial del electrodo R/O al potencial medido respecto al *electrodo estándar de hidrógeno* (*Standard Hydrogen Electrode* – SHE), que en el equilibrio viene dado por la *ecuación de Nernst*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}} \quad (\text{A.3})$$

de la presencia de otros iones en la disolución. En disoluciones concentradas la actividad de los iones es considerablemente menor que su concentración, mientras que en disoluciones muy diluidas la actividad es aproximadamente igual a ésta.

donde  $E^0$  es el potencial estándar del electrodo. Las actividades se pueden obtener a partir de la concentración molar tomando los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ):

$$a_A = \gamma_A C_A \quad (\text{A.4})$$

Sin embargo, los coeficientes de actividad son casi siempre desconocidos<sup>3</sup>. Para resolver este problema normalmente se utiliza el *potencial formal*  $E^{0'}$ . Este valor es la medida del potencial del electrodo (*vs.* SHE) cuando concentración de las especies O y R es tal que  $C_O^{\nu_O}/C_R^{\nu_R}$  es 1. En este caso la ecuación de Nernst pasa a ser:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^{\nu_O}}{C_R^{\nu_R}} \quad (\text{A.5})$$

El potencial formal está relacionado con el potencial estándar mediante la ecuación:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O^{\nu_O}}{\gamma_R^{\nu_R}} \quad (\text{A.6})$$

Para compuestos sólidos o líquidos puros las actividades son constantes, y por tanto su valor en la ecuación de Nernst se considera 1. En disoluciones acuosas diluidas el agua se puede considerar como un líquido puro, ya que la cantidad de ésta es mucho mayor que la cantidad de cualquier otra especie.

En cuanto a la cinética de la reacción, las velocidades de las partes anódica y catódica de la reacción son proporcionales a la concentración de O y R en la superficie del electrodo:

$$v_a = \frac{j_a}{nF} = k_a C_R^{s \nu_R} \quad v_c = \frac{j_c}{nF} = k_c C_O^{s \nu_O} \quad (\text{A.7})$$

donde  $k_a$  y  $k_c$  son las constantes cinéticas (o de velocidad) de las partes anódica y catódica de la reacción,  $j_a$  y  $j_c$  son las densidades de la corriente parcial anódica y catódica, y  $C_O^s$  y  $C_R^s$  son la concentración de las especies O y R en la superficie del electrodo. Estas constantes cinéticas dependen de la diferencia de potencial de la interfase según:

$$k_a = k_a^0 e^{\alpha n f E} \quad k_c = k_c^0 e^{(\alpha-1) n f E} \quad (\text{A.8})$$

<sup>3</sup>Los coeficientes de actividad muestran la relación entre la concentración activa y la total, por lo que son valores entre 0 y 1.

donde  $f = F/RT$ , y  $\alpha$  es el coeficiente (anódico) de transferencia<sup>4</sup>. Cuando la interfase está en equilibrio<sup>5</sup> la corriente neta es cero, y por tanto las corrientes anódica y catódica son iguales:

$$j_a = nFk_a C_R^{*\nu_R} = nFk_c C_O^{*\nu_O} = j_c \quad (\text{A.9})$$

Si en el volumen de la disolución las concentraciones de las especies son iguales ( $C_O^* = C_R^*$ ), las constantes cinéticas  $k_a = k_c = k^0$  también son iguales, y su valor en estas condiciones se conoce como *constante cinética estándar* ( $k^0$ ) (o *constante cinética intrínseca*). Tomando este valor, las constantes cinéticas se pueden calcular de la siguiente forma:

$$k_a = k^0 e^{\alpha n f (E - E^{0'})} \quad k_c = k^0 e^{(\alpha - 1) n f (E - E^{0'})} \quad (\text{A.10})$$

A partir de las ecs. A.7 y A.10 la densidad de corriente neta a través de la interfase del electrodo (densidad de corriente farádica,  $j_f$ ) viene dada por la suma de las densidades de corriente parcial anódica y catódica, teniendo en cuenta el sentido de ambas corrientes<sup>6</sup>:

$$j_f = j_a - j_c = nFk^0 \left\{ C_R^{s\nu_R} e^{\alpha n f (E - E^{0'})} - C_O^{s\nu_O} e^{(\alpha - 1) n f (E - E^{0'})} \right\} \quad (\text{A.11})$$

En el equilibrio la corriente neta es nula, por lo que las densidades de corriente anódica y catódica son iguales salvo el signo, y su valor, conocido como densidad de corriente de intercambio, viene dada por:

$$j_0 = nFk^0 C_R^{*\nu_R} e^{\alpha n f (E_{eq} - E^{0'})} = nFk^0 C_O^{*\nu_O} e^{(\alpha - 1) n f (E_{eq} - E^{0'})} \quad (\text{A.12})$$

donde el potencial de equilibrio está determinado por la ecuación de Nernst (ec. A.3), suponiendo que la concentración de las especies O y R en la superficie sean iguales a las del volumen de la disolución:

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^{*\nu_O}}{C_R^{*\nu_R}} \quad (\text{A.13})$$

<sup>4</sup>Su valor está entre 0 y 1.

<sup>5</sup>En general, en el equilibrio o cuando la reacción está controlada por el proceso de transferencia de electrones, las concentraciones en la superficie  $C_A^s$  se pueden aproximar mediante las concentraciones en el volumen  $C_A^*$ .

<sup>6</sup>Seguimos el convenio que considera que una corriente anódica es positiva.

A partir de las ecs. A.12 y A.13 se puede obtener una expresión de la densidad de corriente de intercambio en función de la constante cinética intrínseca, del coeficiente de transferencia y de las concentraciones de las especies en el volumen:

$$j_0 = nFk^0 C_O^{*\alpha\nu_O} C_R^{*(1-\alpha)\nu_R} \quad (\text{A.14})$$

y la densidad de corriente total dada por la ec. A.11 se puede escribir como:

$$j_f = j_0 \left\{ \left( \frac{C_R^s}{C_R^*} \right)^{\nu_R} e^{\alpha n f \eta} - \left( \frac{C_O^s}{C_O^*} \right)^{\nu_O} e^{(\alpha-1) n f \eta} \right\} \quad (\text{A.15})$$

donde  $\eta = E - E_{eq}$  es el sobrepotencial. En el caso de que la disolución esté bien agitada o las corrientes se mantengan suficientemente bajas para que las concentraciones en la superficie no difieran apreciablemente de estas en el volumen, la reacción estará controlada por la velocidad de la transferencia de electrones, y la ec. A.15 pasa a ser:

$$j_f = j_0 (e^{\alpha n f \eta} - e^{(\alpha-1) n f \eta}) \quad (\text{A.16})$$

que generalmente se conoce como *ecuación de Butler-Volmer*.

## Apéndice B

# Código de la simulación de Litografiado electroquímico

El programa que se ha desarrollado para simular el proceso de disolución localizada descrito en el capítulo 4 se ha realizado en lenguaje *Basic Orientado a Objetos*.

En este apéndice se muestra la una parte simplificada del código del programa con el fin de permitir hacerse una idea del funcionamiento de éste. El código del programa comienza con la definición de las variables que intervienen en el cálculo, y cuyo valor no depende de la distancia  $x$ :

```
Const Pi = 3.14159265      'Number Pi
Const CteF = 96500        'Faraday's constant
Const CteR = 8.314        'Universal gas constant
Const ee = 1.602E-19     'Electron charge
Const kB = 1.38E-23      'Boltzmann's constant
Const Temper = 300       'Temperature

Dim tp As Single         'pulse width (s)
Dim ttp As Single        'repetition time (s)
Dim Est As Single        'sample-tip potential difference (V)
Dim Ep As Single         'pulse height (V)
Dim Es0 As Single        'initial sample potential (V)
Dim Eeqs As Single       'equilibrium sample potential (V)
Dim Et0 As Single        'initial tip potential (V)
Dim Eeqt As Single       'equilibrium tip potential (V)
Dim ns As Integer        'number of transferred electrons in the sample react.
```

```

Dim nt As Integer      'number of transferred electrons in the tip react.
Dim cs As Single      'specific sample capacity (F/m2)
Dim ct As Single      'specific tip capacity (F/m2)
Dim alphas As Single  'alphas = sample transfer coefficient
Dim alphas_t As Single 'alphat = tip transfer coefficient
Dim j0s As Single     'tip exchange current density (A/m2)
Dim j0t As Single     'tip exchange current density (A/m2)
Dim Dt As Single      'time interval for calculating the system evolution (s)
Dim TolDeta As Single 'max. value of the variation of eta_s and eta_t
Dim CteDiff As Single 'diffusion constant (m2/s)
Dim ConcM_RE As Single 'concentration of M at ref. electrode surface (mol/l)
Dim Csat As Single    'metal saturation concentration in sol. (mol/l)
Dim density As Single 'film density
Dim M_mol As Single   'film molecular mass
Dim th As Single      'film thickness (m)
Dim ro As Single      'specific solution resistivity (Ohm-m)
Dim theta As Single   'tip half angle (rad)
Dim tipRadius As Single 'apex tip radius (m)
Dim x_0 As Single     'initial x value (m)
Dim x_num As Single   'number of points taken along the sample surface
Dim TimeInt As Single 'time interval for simulating the hole formation (s)
Dim nsteps As Integer 'number of steps for dividing TimeInt

```

```

Dt = 5e-11
TolDeta = 0.5
CteDiff = 1e-9
ConcM_RE = 1e-6
alphas = 0.5: alphas_t = 0.5
x_0 = tipRadius * (1 / Sin(theta) - 1) * Tan(theta)

```

Una vez fijado el número de puntos que se va a tomar a lo largo de la superficie (`x_num`), y el número de pasos empleados para simular la evolución temporal del proceso (`nsteps`), se definen los vectores que representan las variables del sistema cuyo valor depende de la distancia  $x$ :

```

Dim eta_s(1 To x_num) As Double 'sample overpotential
Dim Deta_s(1 To x_num) As Double 'sample overpot. variation
Dim eta_t(1 To x_num) As Double 'tip overpotential
Dim Deta_t(1 To x_num) As Double 'tip overpotential variation
Dim Etot(1 To x_num) As Double 'total potential difference
Dim jFs(1 To x_num) As Double 'sample faradic current density
Dim jDiffs(1 To x_num) As Double 'sample diffusion current density
Dim tODiffs(1 To x_num) As Double 'initial time for sample diffusion
Dim jFt(1 To x_num) As Double 'tip faradic current density
Dim jcs(1 To x_num) As Double 'sample charging current density
Dim jct(1 To x_num) As Double 'tip charging current density
Dim jtot(1 To x_num) As Double 'total current density

```

```

Dim ChargeFs(1 To x_num) As Double 'sample faradic charge
Dim ChargeFt(1 To x_num) As Double 'tip faradic charge
Dim deltas(1 To x_num) As Double 'sample diffusion layer thickness
Dim ConcM(1 To x_num) As Double 'concentration of metal M
Dim Thickness(1 To x_num) As Double 'film thickness during dissolution process
Dim radius(1 To nsteps) As Double 'hole radius
Dim ttot(1 To nsteps) As Double 'total time for the dissolution process

```

La base de la rutina utilizada para calcular la carga transferida mediante corriente farádica, en la superficie del electrodo durante un pulso ( $\sigma_{f,s}(x, T_p)$ ), es la siguiente:

```

Private Sub Start()

For j = 1 To x_num
    x(j) = (xmax - xmin) / (x_num - 1) * (j - 1) + xmin
    leng(j) = llength(x(j))
    eta_s(j) = Es0 - Eeqs
    eta_t(j) = Et0 - Ep * tp / ttp - Eeqt
    t0Diffs(j) = 0: t0tLim(j) = 0
    ChargeFs(j) = 0: ChargeFt(j) = 0
    ConcM(j) = 0
Next j
k = 1
tt = 0: ttold = 0
rate = 1

Dim rr As Long, rrtot As Long
Dim Detamax As Single, Detamin As Single
Detamax = 0.05: Detamin = 0.00001
ttold = tt

CalcVariation:
tt = ttold + Dt * rate
If tt <= tp Then
    Est = Es0 - (Et0 + Ep * (1 - tp / ttp))
ElseIf tt <= ttp Then
    Est = Es0 - (Et0 - Ep * tp / ttp)
Else
    GoTo EndOfThePulse
End If

Overflow = False
rrtot = 0
For j = 1 To x_num

If Overflow = False Or (Overflow = True And rate = 1) Then

```

```

Deta_s(j) = 0: Deta_t(j) = 0
Charges_old = ChargeFs(j): Charge_t_old = ChargeFt(j)
ChargeDiffs_old = ChargeDiffs(j)
rr = 1: Etot(j) = 10
jFs(j) = j0s * (Exp(alphas * ns * ee / (kB * Temper) * (eta_s(j) - Eeqs))
  - Exp(-(1 - alphas) * ns * ee / (kB * Temper) * (eta_s(j) - Eeqs)))
If jFs(j) < 0 Then jFs(j) = 0

jFt(j) = j0t * (Exp(alphat * nt * ee / (kB * Temper) * (eta_t(j) - Eeqt))
  - Exp(-(1 - alphat) * nt * ee / (kB * Temper) * (eta_t(j) - Eeqt)))
If jFt(j) > 0 Then jFt(j) = 0

Do While rr < 1000
  If rr = 999 Then
    Deta_s(j) = 0: Deta_t(j) = 0
    Overflow = True
  End If

  jtot(j) = (Est - (Eeqs - Eeqt) - (eta_s(j) + Deta_s(j) - eta_t(j)
    - Deta_t(j))) / (ro * leng(j))

  Deta_s(j) = (tt - ttold) * (jtot(j) - jFs(j)) / cs
  If Abs(Deta_s(j)) > TolDeta Then Deta_s(j) = Sgn(Deta_s(j))
    * TolDeta / 2
  Deta_t(j) = -(tt - ttold) * (jtot(j) + jFt(j)) / ct
  If Abs(Deta_t(j)) > TolDeta Then Deta_t(j) = Sgn(Deta_t(j))
    * TolDeta / 2

  jFs(j) = j0s * (Exp(alphas * ns * ee / (kB * Temper) * (eta_s(j)
    + Deta_s(j) - Eeqs)) - Exp(-(1 - alphas) * ns * ee / (kB * Temper)
    * (eta_s(j) + Deta_s(j) - Eeqs)))
  If jFs(j) < 0 Then jFs(j) = 0
  jFt(j) = j0t * (Exp(alphat * nt * ee / (kB * Temper) * (eta_t(j)
    + Deta_t(j) - Eeqt)) - Exp(-(1 - alphat) * nt * ee / (kB * Temper)
    * (eta_t(j) + Deta_t(j) - Eeqt)))
  If jFt(j) > 0 Then jFt(j) = 0

  ConcM(j) = ConcM_RE * Exp(ns * ee / (kB * Temper) * (eta_s(j) + Deta_s(j)
    - Eeqs))
  If ConcM(j) < 0 Then ConcM(j) = 0
  If ConcM(j) > Csat Then ConcM(j) = Csat

  If t0Diffs(j) = 0 Then
    deltas(j) = 2 * Sqr(CteDiff * (tt - ttold))
  Else
    deltas(j) = 2 * Sqr(CteDiff * (tt - t0Diffs(j)))
  End If

  jDiffs(j) = ns * CteF * CteDiff * ConcM(j) / deltas(j)

```

```
If jFs(j) > jDiffs(j) Then jFs(j) = jDiffs(j)

jcs(j) = Deta_s(j) / (tt - ttold) * cs
jct(j) = Deta_t(j) / (tt - ttold) * ct
jtot(j) = jcs(j) + jFs(j)
Etot(j) = eta_s(j) + Deta_s(j) - eta_t(j) - Deta_t(j) + jt看(j) * ro
        * leng(j)

If Abs(Etot(j) - Est) < 0.001 Then Exit Do
rr = rr + 1
Loop
If jFs(j) > 0 And t0Diffs(j) = 0 Then t0Diffs(j) = ttold

eta_s(j) = eta_s(j) + Deta_s(j)
eta_t(j) = eta_t(j) + Deta_t(j)
ChargeFs(j) = Charges_old + jFs(j) * (tt - ttold)
ChargeFt(j) = Charget_old + jFt(j) * (tt - ttold)
Etot(j) = eta_s(j) - eta_t(j) + jt看(j) * ro * leng(j)

rrtot = rrtot + rr
End If
Next j

If Overflow = True And rate > 1 Then
    rate = rate / 2
    GoTo CalcVariation
End If
If Overflow = False And rrtot / x_num < 2 Then
    If tt > 3 * tp And rate < 64 Then rate = rate * 2
End If

EndOfThePulse:
diff = Abs(Esttpxinit - EsOxinit)
tmrCalculate.Enabled = False
Call EndCalculation

End Sub
```

Esta rutina está basada en cálculo de la densidad de corriente farádica ( $j_{f,s}(x,t)$ ) en el instante  $t$  a partir de los valores previos de las distintas variables del sistema en el instante previo ( $t - \Delta t$ ). Empezando en el instante inicial se puede calcular de manera recurrente el valor de cualquier magnitud en un instante posterior.

En cada instante  $t$  se repite de manera cíclica el cálculo de las variables del sistema hasta lograr que la diferencia entre  $E_{tot}$  y  $\Delta E_{s,t}$  es menor que un valor de tolerancia impuesto:

$$j_{tot} \rightarrow \Delta\eta_s, \Delta\eta_t \rightarrow j_{f,s} \rightarrow C_{M^{n+}}^s \rightarrow j_{f,s} \leq j_{diff} \quad (B.1)$$

↖ loop while  $E_{tot} - \Delta E_{s,t} \geq tolerance$  ↘

Una vez calculado la evolución temporal de la densidad de corriente farádica a lo largo de un periodo  $j_f(x,t)$ , en distintos puntos de la superficie de la muestra, se puede simular fácilmente la evolución temporal de la disolución de la película. Para ello se ha utilizado la siguiente rutina:

```
Private Sub Simulation()
Dim t_int As Double
t_int = TimeInt / nsteps

For i = 1 To nsteps
  ttot(i) = i * t_int
  For j = 1 To x_num
    If ChargeFs(j) > 0 Then
      Thickness(j) = Thickness(j) - t_int * ChargeFs(j) * M_mol / (density
        * ns * CteF * ttp)
    End If
    If j > 1 Then
      If Thickness(j) > 0 And Thickness(j - 1) <= 0 Then
        radius(i) = (x(j) - x(j - 1)) / (Thickness(j) - Thickness(j - 1))
          * (-Thickness(j - 1)) + x(j - 1)
      End If
    End If
  Next j
Next i

End Sub
```

Por último, uno de los detalles de este código es, p. ej., la función utilizada para estimar la distancia que recorren los iones de la disolución entre dos puntos conectados de las capas cargadas de la muestra y la punta:

```
Private Function length(x As Double)
Dim angle As Single
angle = (Pi / 2 - theta)

If x >= 2 * x_0 Then length = angle * (x - x_0)
If x < 2 * x_0 Then length = angle * x_0 * (x / (2 * x_0)) ^ 2
End Function
```



# Lista de símbolos

Símbolo	Descripción
$A$	constante de canje
$a$	amplitud de la ondulación de los dominios <i>stripe</i> (cap. 6)
$a$	radio del microelectrodo (cap. 3)
$c_{dl}$	capacidad específica de la doble capa
$C_i$	concentración de la especie $i$ en la disolución electrolítica
$C_i^*$	concentración de la especie $i$ en el volumen de la disolución
$C_i^s$	concentración de la especie $i$ en la superficie del electrodo
$D$	anchura de los dominios <i>stripe</i> ( $= p/2$ igual al semiperiodo de la estructura) (cap. 6)
$D$	constante de rigidez de ondas de spin (cap. 5)
$D$	coeficiente de difusión (caps. 3, 4)
$D_c$	anchura de los dominios <i>stripe</i> para el espesor crítico de la película
$D_{eq}$	anchura de los dominios en equilibrio
$e^-$	carga del electrón ( $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
$e_A$	densidad de energía de canje
$E_p$	altura del pulso
$E_x$	potencial del electrodo $x$
$\Delta E_{x,y}$	diferencia de potencial entre los electrodos $x$ e $y$

Símbolo	Descripción
$e_K$	densidad de energía de anisotropía
$e_p$	densidad de energía potencial (energía Zeeman)
$e_{mag}$	densidad de energía magnetostática
$e_{tot}$	densidad de energía magnética total
$F$	constante de Faraday ( $= N_A e^- = 96484.6 \text{ C mol}^{-1}$ )
$g$	factor de desdoblamiento espectroscópico
$\mathbf{H}$	campo magnético $H$
$\mathbf{H}_a$	campo magnético $H$ aplicado
$\mathbf{H}_d$	campo de dispersión o desimanador
$\mathbf{H}_{d;mid/vol}$	campo de dispersión o desimanador promediado en el plano medio/en el todo el volumen
$H_{sat}$	campo de saturación
$i$	unidad imaginaria
$i_{T,\infty}$	corriente estacionaria límite del microelectrodo en el volumen de la disolución
$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$	Vectores unitarios paralelos a los ejes $x, y$ and $z$
$j_a, j_c$	densidades de corriente de las partes anódica y catódica de la reacción
$j_f$	densidad de corriente farádica
$j_d$	densidad de corriente por difusión
$j_m$	densidad de corriente por migración
$j_{tot}$	densidad de corriente total
$j_{ch}$	densidad de corriente de carga
$J_i(x)$	flujo de la especie $i$ mediante transporte de masa en una disolución electrolítica
$J_n(x)$	funciones de Bessel de primera especie y orden $n$
$k$	constante elástica del <i>cantilever</i> de AFM

Símbolo	Descripción
$k_a, k_c$	constantes cinéticas de la parte anódica y catódica de la reacción
$k_B$	constante de Boltzmann ( $1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$K_{eff}$	constante de anisotropía magnética perpendicular efectiva
$K_d$	constante de energía magnetostática
$K_u$	constante de anisotropía magnética uniáxica
$l$	distancia entre dos puntos de la capa cargada de la muestra y el electrodo herramienta conectados a través de la disolución
$l_z$	longitud de la muestra en la dirección del eje $z$
$\mathbf{M}$	vector imanación
$\mathbf{m}$	dirección de la imanación o vector de imanación reducida
$\mathbf{M}_{mid/vol}$	vector imanación promediado en el plano medio/en el todo el volumen
$M_s$	imanación de saturación
$m_x, m_y, m_z$	componentes de vector $\mathbf{m}$ en la dirección de los ejes $x, y, z$
$m_{xz}$	componente del vector $\mathbf{m}$ en el plano $xz$ plane
$N$	factor desimanador
$N_A$	numero de Avogadro ( $6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$N_f$	factor desimanador fluxmétrico
$n_i$	carga de la especie $i$ en unidades (con signo) de carga electrónica
$N_m$	factor desimanador magnetométrico
$N_x, N_y, N_z$	factores desimanadores en los tres ejes principales
$n_{\sigma_{+/-}}$	número de capas con carga positiva/negativa
$u_i$	movilidad de la especie $i$
$Q$	factor de calidad (constante de anisotropía reducida del material)

Símbolo	Descripción
$R$	constante universal de los gases ( $= N_A k_B = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\mathbf{r}, \mathbf{r}'$	vectores posición
$t$	espesor de la película
$t_c$	espesor crítico de la película
$t_i$	número de transferencia o número de transporte de la especie $i$
$t_p$	anchura o duración del pulso
$T_p$	tiempo de repetición
$v(x)$	velocidad de un elemento de volumen de la disolución en movimiento
$w(y)$	anchura de la región cargada en la coordenada $y$
$x, y, z$	coordenadas del vector $\mathbf{r}$
$x$	fracción molar de fósforo en las aleaciones de $\text{Co}_{(1-x)}\text{P}_x$
$\beta$	ángulo entre la componente $m_{xz}$ y la dirección longitudinal de los dominios <i>stripe</i>
$\beta_b$	valor del ángulo $\beta$ en la frontera de las regiones de cierre
$\delta$	anchura de las paredes de dominios (cap. 6)
$\delta$	anchura de la capa de difusión de Nernst (cap. 4)
$\delta_B$	anchura de la pared de Bloch
$\delta_{ij}$	delta de Kronecker
$\eta$	sobrepotencial
$\theta_0$	ángulo entre el vector imanación y la dirección longitudinal de los dominios <i>stripe</i> dentro de los dominios básicos
$\theta_s$	ángulo de desviación en la superficie
$\lambda$	longitud de la ondulación de los dominios <i>stripe</i>
$\lambda$	constante de magnetostricción
$\lambda_i$	conductividad iónica equivalente de la especie $i$
$\mu_0$	permeabilidad del vacío ( $4 \cdot 10^{-7} \text{ N s}^2 \text{ C}^{-2}$ )

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>
$\mu_B$	magnetón de Bohr ( $9,27410 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ )
$\nu_A$	número estequiométrico de especie A en la reacción
$\rho$	densidad de volumen de polos magnéticos
$\rho_{sol}$	resistividad específica del electrolito
$\sigma$	densidad de superficie de polos magnéticos
$\sigma_w$	densidad de superficie de polos en las paredes de dominios onduladas
$\gamma_A$	coeficiente de actividad de la especie A
$\gamma_w$	densidad de superficie de la energía de una pared de dominios
$\Phi_x$	potencial eléctrico de la fase $x$ (cap. 4)
$\Phi_d$	potencial escalar magnético del campo desimanador
$\omega_0$	frecuencia angular de resonancia de la punta AFM sin perturbar
$\Delta\omega$	modulación de la frecuencia angular de resonancia de la punta del AFM funcionando en modo tapping
$\chi_{w+/-}$	fracción de paredes magnéticas cuya imanación rota pasando por la dirección $+/-z$
$\chi_{s+/-}$	fracción de regiones cargadas cuya imanación rota pasando por la dirección $+/-z$



# Lista de acrónimos

AFM	Microscopio de Fuerzas Atómicas
ASV	Voltametría de Disolución Anódica
CA	Cronoamperometría
CE	Contraelectrodo
CV	Voltametría cíclica
EC-AFM	Microscopio de Fuerzas Atómicas en entorno Electroquímico
EDX	Microanálisis de rayos X por Dispersión de Energía
ME	Microelectrodo
ML	Monocapa atómica
MFM	Microscopio de Fuerzas Magnéticas
MSE	Electrodo de Sulfato de Mercurio
LIGA	<i>acrónimo de la nomenclatura alemana para: Lithographie</i> (Litografía), <i>Galvanoformung</i> (Electrodeposición), y <i>Abformung</i> (Moldeado)
MOKE	Efecto Kerr Magneto-Optico
PMA	Anisotropía Magnética Perpendicular
RE	Electrodo de Referencia
Q-RE	<i>Quasi</i> Electrodo de Referencia
SECM	Microscopio Electroquímico de Barrido
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
STM	Microscopio Túnel de Barrido



# Symbol list

Symbol	Description
$A$	exchange stiffness constant
$a$	stripe domain undulation amplitude (chap. 6)
$a$	microelectrode radius (chap. 3)
$c_{dl}$	specific double layer capacity
$C_i$	concentration of species $i$ in an electrolyte solution
$C_i^*$	concentration of species $i$ in the solution bulk
$C_i^s$	concentration of species $i$ at the electrode surface
$D$	stripe domain width (= $p/2$ equal to the structure semiperiod) (chap. 6)
$D$	spin-wave stiffness constant (constante de rigidéz de ondas de spin)(chap. 5)
$D$	diffusion coefficient (chaps. 3, 4)
$D_c$	stripe domain width for the critical film thickness
$D_{eq}$	equilibrium domain width
$e^-$	electron charge ( $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
$e_A$	exchange energy density
$E_p$	pulse height
$E_x$	potential of the $x$ electrode
$\Delta E_{x,y}$	potential difference between the $x$ and $y$ electrodes
$e_K$	anisotropy energy density
$e_p$	potential energy (Zeeman energy) density

Symbol	Description
$e_{mag}$	magnetostatic energy density
$e_{tot}$	total magnetic energy density
$F$	Faraday's constant ( $= N_A e^- = 96484.6 \text{ C mol}^{-1}$ )
$g$	spectroscopic splitting factor
$\mathbf{H}$	magnetic $H$ field
$\mathbf{H}_a$	applied magnetic $H$ field
$\mathbf{H}_d$	stray or demagnetizing field
$\mathbf{H}_{d;mid/vol}$	stray or demagnetizing field averaged over the midplane/the entire volume
$H_{sat}$	saturation field
$i$	imaginary unit
$i_{T,\infty}$	steady-state limiting current of the microelectrode in the bulk solution
$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$	unit vectors parallel to the $x, y$ and $z$ axes
$j_a, j_c$	current densities of the anodic and cathodic paths of the reaction
$j_{ch}$	charging current density
$j_f$	faradic current density
$j_d$	diffusion current density
$j_m$	migration current density
$j_{tot}$	total current density
$J_i(x)$	flux of species $i$ by mass transport in an electrolyte solution
$J_n(x)$	Bessel functions of the first kind and order $n$
$k$	spring constant of AFM cantilever
$k_a, k_c$	rate constants of the anodic and cathodic paths of the reaction
$k_B$	Boltzmann's constant ( $1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$K_{eff}$	effective perpendicular magnetic anisotropy constant
$K_d$	magnetostatic energy constant
$K_u$	uniaxial magnetic anisotropy constant (constante de anisotropía uniáxica)

Symbol	Description
$l$	distance between two sites of the sample and tool microelectrode double layers connected by the solution
$l_z$	$z$ direction film length
$\mathbf{M}$	magnetization vector
$\mathbf{m}$	magnetization direction or reduced magnetization vector
$\mathbf{M}_{mid/vol}$	magnetization vector averaged over the midplane/the entire volume
$M_s$	saturation magnetization
$m_x, m_y, m_z$	components of the $\mathbf{m}$ vector in the $x, y, z$ axis directions
$m_{xz}$	component of the $\mathbf{m}$ vector in the $xz$ plane
$N$	demagnetizing factor
$N_A$	Avogadro's number ( $6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$N_f$	fluxmetric demagnetizing factor
$n_i$	charge of species $i$ in signed units of electronic charge
$N_m$	magnetometric demagnetizing factor
$N_x, N_y, N_z$	demagnetizing factors for the three principal axes (for $x, y, z$ axes)
$n_{\sigma_{+/-}}$	número de capas con carga positiva/negativa
$Q$	quality factor (reduced anisotropy material constant)
$R$	universal gas constant ( $= N_A k_B = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\mathbf{r}, \mathbf{r}'$	position vectors
$t$	film thickness
$t_c$	critical film thickness
$t_i$	transference number or transport number of the species $i$
$t_p$	pulse width
$T_p$	repetition time
$v(x)$	velocity of a volume element moving in solution
$w(y)$	charged region width at $y$ coordinate
$x, y, z$	$\mathbf{r}$ vector coordinates

Symbol	Description
$x$	Phosphorus molar fraction in $\text{Co}_{(1-x)}\text{P}_x$ alloys
$\beta$	angle between the $m_{xz}$ magnetization vector component and the <i>stripe</i> longitudinal direction
$\beta_b$	value of $\beta$ angle at the flux closure region boundary
$\delta$	domain wall width (chap. 6)
$\delta$	Nernst diffusion layer thickness (chap. 4)
$\delta_B$	Bloch domain wall width
$\delta_{ij}$	Kronecker delta
$\eta$	overpotential
$\theta_0$	angle between the magnetization vector and the <i>stripe</i> longitudinal direction
$\theta_s$	surface misorientation angle (ángulo de desviación en la superficie)
$\lambda$	stripe domain undulation length
$\lambda$	magnetostriction constant
$\lambda_i$	equivalent ionic conductivity of species $i$
$\mu_0$	permeability of vacuum ( $4 \cdot 10^{-7} \text{ N s}^2 \text{ C}^{-2}$ )
$\mu_B$	Bohr magneton ( $9,27410 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ )
$\nu_A$	stoichiometric number of species A in the reaction
$\rho$	magnetic pole volume density
$\rho_{sol}$	specific electrolyte resistivity
$\sigma$	magnetic pole surface density
$\sigma_w$ o $\gamma_w$	domain wall surface energy density
$\phi_x$	electric potential of the $x$ phase (chap. 4)
$\phi_d$	demagnetizing field magnetic scalar potential
$\omega_0$	resonant angular frequency of the unperturbed AFM tip
$\Delta\omega$	resonant angular frequency modulation for the AFM operating in tapping-mode
$\chi_{w+/-}$	wall fraction in $+/-z$ direction
$\chi_{s+/-}$	surface fraction in $+/-z$ direction

# Referencias

- [1] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner y D. Münchmeyer, *Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic molding (LIGA process)*, *Microelectron. Eng.*, 4 (1986) 35–56.
- [2] W. Bacher, W. Menz y J. Mohr, *The LIGA technique and its potential for microsystems. A survey*, *IEEE Trans. Indust. Electron.*, 42 (5) (1995) 431–441.
- [3] J. M. Riveiro y M. C. Sánchez, *Magnetic anisotropy of electrodeposited Co-P amorphous alloys*, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15 (1980) 1426–1428.
- [4] L. Pérez, O. de Abril, M. C. Sánchez, C. Aroca, E. López y P. Sánchez, *Electrodeposited amorphous CoP multilayers with high permeability*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 215-216 (2000) 337–339.
- [5] G. A. Prinz, *Magnetolectronics*, *Science*, 282 (1998) 1660–1663.
- [6] C. A. Ross, *Patterned magnetic recording media*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31 (2001) 203–235.
- [7] R. P. Cowburn y M. E. Welland, *Room temperature magnetic quantum cellular automata*, *Science*, 287 (5457) (2000) 1466–1468.
- [8] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathlet y H. Launois, *Planar patterned magnetic media obtained by ion irradiation*, *Science*, 280 (5371) (1998) 1919–1922.
- [9] J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent y I. K. Schuller, *Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (1-3) (2003) 449–501.
- [10] G. Thornell y S. Johansson, *Microprocessing at the fingertips*, *J. Micromech. Microeng.*, 8 (4) (1998) 251–262.

- [11] J. D. Madden y I. W. Hunter, *Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition*, J. Microelectromech. Sys., 5 (1) (1996) 24–32.
- [12] E. M. El-Giar, R. A. Said, G. E. Bridges y D. J. Thomson, *Localized electrochemical deposition of copper microstructures*, J. Electrochem. Soc., 147 (2) (2000) 586–591.
- [13] D. M. Kolb, R. Ullmann y T. Will, *Nanofabrication of small copper clusters on gold(111) electrodes by a scanning tunneling microscope*, Science, 275 (5303) (1997) 1097–1099.
- [14] J. C. Ziegler, G. E. Engelmann y D. M. Kolb, *Tip-induced formation of nanometer-sized metal clusters*, Zeitsch. Phys. Chem., 208 (1-2) (1999) 151–166.
- [15] D. Hofmann, W. Schindler y J. Kirschner, *Electrodeposition of nanoscale magnetic structures*, Appl. Phys. Lett., 73 (22) (1998) 3279–3281.
- [16] W. Schindler, D. Hofmann y J. Kirschner, *Nanoscale electrodeposition: A new route to magnetic nanostructures?*, J Appl. Phys., 87 (9) (2000) 7007–7009.
- [17] J. F. Zhou y D. O. Wipf, *Deposition of conducting polyaniline patterns with the scanning electrochemical microscope*, J. Electrochem. Soc., 144 (4) (1997) 1202–1207.
- [18] A.P. Grigin y A. D. Davydov, *Calculation of the limiting current of metal anodic dissolution under natural convection conditions*, Russ. J. Electrochem., 38 (11) (2002) 1206–1209.
- [19] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess y S. Wingquist, *Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe*, Anal. Chem., 58 (4) (1986) 844–848.
- [20] R. C. Engstrom, T. Meany, R. Tople y R. M. Wightman, *Spatiotemporal description of the diffusion layer with a microelectrode probe*, Anal. Chem., 59 (4) (1987) 2005–2010.
- [21] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak y O. Lev, *Scanning electrochemical microscopy - Introduction and principles*, Anal. Chem., 61 (2) (1989) 132–138.
- [22] Allen J. Bard y Michel V. Mirkin, editors, *Scanning Electrochemical Microscopy* (Marcel Dekker, New York, 2001).
- [23] O. E. Hüsser, D. H. Craston y A. J. Bard, *Scanning electrochemical microscopy - High-resolution deposition and etching of metals*, J. Electrochem. Soc., 136 (11) (1989) 3222–3229.

- [24] D. Mandler y A. J. Bard, *A new approach to the high-resolution electrodeposition of metals via the feedback mode of the scanning electrochemical microscope*, J. Electrochem. Soc., 137 (4) (1990) 1079–1086.
- [25] S. Meltzer y D. Mandler, *Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope*, J. Electrochem. Soc., 142 (6) (1995) L82–L84.
- [26] I. Shohat y D. Mandler, *Deposition of nickel-hydroxide structures using the scanning electrochemical microscope*, J. Electrochem. Soc., 141 (4) (1994) 995–999.
- [27] E. Ammann y D. Mandler, *Local deposition of gold on silicon by the scanning electrochemical microscope*, J. Electrochem. Soc., 148 (8) (2001) C533–C539.
- [28] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue y G. Ertl, *Electrochemical micromachining*, Science, 289 (5476) (2000) 98–101.
- [29] V. Kirchner, L. Cagnon, R. Schuster y G. Ertl, *Electrochemical machining of stainless steel microelements with ultrashort voltage pulses*, Appl. Phys. Lett., 79 (11) (2001) 1721–1723.
- [30] J. J. Sun, H. G. Huang, Z. Q. Tian, L. Xie, J. Luo, X. Y. Ye, Z. Y. Zhou, S. H. Xia y Z. W. Tian, *Three-dimensional micromachining for microsystems by confined elchant layer technique*, Electrochem. Acta, 47 (1-2) (2001) 95–101.
- [31] A. L. Trimmer, J. L. Hudson, M. Kock y R. Schuster, *Single-step electrochemical machining of complex nanostructures with ultrashort voltage pulses*, Appl. Phys. Lett., 82 (19) (2003) 3327–3329.
- [32] M. Kock, V. Kirchner y R. Schuster, *Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses—a versatile method with lithographical precision*, Electrochem. Acta, 48 (20-22) (2003) 3213–3219.
- [33] P. Allongue, L. Cagnon, C. Gomes, A. Gündel y V. Costa, *Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM*, Surface Science, 557 (1-3) (2004) 41–56.
- [34] A. Hubert, *The calculation of periodic domains in uniaxial layers by a ‘micro-magnetic’ domain model*, IEEE Trans. Magn., MAG-21 (5) (1985) 1604–1606.
- [35] A. Marty, Y. Samson, B. Gilles, M. Belakhovsky, E. Dudzik, H. Dürr, S. S. Dhesi, G. van der Laan y J. B. Goedkoop, *Weak-stripe magnetic domain evolution with an in-plane field in epitaxial FePd thin films: Model versus experimental results*, J. Appl. Phys., 87 (9) (2000) 5472–5474.

- [36] A. Hubert y R. Schäfer, *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures* (Springer-Verlag, Berlín, 1998), págs. 297–321.
- [37] S. S. Lehrer, *Rotatable Anisotropy in Negative Magnetostriction Ni-Fe Films*, J. Appl. Phys., 34 (4) (1963) 1207–1208.
- [38] N. Saito, H. Fujiwara y Y. Sugita, *A New Type of Magnetic Domain Structure in Negative Magnetostriction Ni-Fe Films*, J. Phys. Soc. Jpn., 19 (7) (1964) 1116.
- [39] Y. Murayama, *Micromagnetics on stripe domain films*, J. Phys. Soc. Jpn., 21 (11) (1966) 2253–2265.
- [40] L. M. Alvarez-Prado, G. T. Pérez, R. Morales, F. H. Salas y J. M. Alameda, *Perpendicular anisotropy detected by transversely biased initial susceptibility via the magneto-optic Kerr effect in  $Fe_xSi_{1-x}$  thin films and  $Fe_xSi_{1-x}/Si$  multilayers: Theory and experiment*, Phys. Rev. B, 56 (6) (1997) 3306–3316.
- [41] B. Kaplan y G. A. Gehring, *The domain-structure in ultrathin magnetic-films*, J. Magn. Magn. Mater., 128 (1-2) (1993) 111–116.
- [42] A. L. Sukstanskii y K. I. Primak, *Domain structure in an ultrathin ferromagnetic film*, J. Magn. Magn. Mater., 169 (1-2) (1997) 31–38.
- [43] M. W. Muller, *Distribution of the magnetization in a ferromagnet*, Phys. Rev., 122 (5) (1961) 1485–1489.
- [44] W. F. Brown, *Rigorous calculation of the nucleation field in a ferromagnetic film or plate*, Phys. Rev., 124 (5) (1961) 1348–1353.
- [45] M. W. Muller, *Domain formation in a ferromagnetic plate*, J. Appl. Phys., 38 (6) (1967) 2413.
- [46] A. Hubert, *Stray field free magnetization configurations*, Phys. Stat. Sol., 32 (2) (1969) 519–534.
- [47] C. Kittel, *Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles*, Physical Review, 70 (11-12) (1946) 965–971.
- [48] C. Kittel, *Physical theory of ferromagnetic domains*, Rev. of Mod. Phys., 21 (4) (1949) 541–583.
- [49] Z. Málek y V. Kamborský, *On the theory of the domain structure of thin films of magnetically uniaxial materials*, Czech. J. Phys., 8 (4) (1958) 416–421.

- [50] R. Szymczak, *A modification of the Kittel open structure*, J. Appl. Phys., 39 (2) (1968) 875–876.
- [51] J. Kaczér, *On the domain structure of uniaxial ferromagnets*, Soviet Phys. - J. Exper. Theor. Phys., 19 (5) (1964) 1204–1208.
- [52] A. Hubert, *Theory of 2-phase domain structures in superconductors and ferromagnets*, Phys. Stat. Sol., 24 (2) (1967) 669–670.
- [53] R. Szymczak, J. Zawadski, D. H. Manh y N. Slepowronski, *domain-structure in  $Y(Fe, T)_{12}$  ( $T = Ti, Cr, Si$ ) compounds*, J. Magn. Magn. Mater., 104-107 (1) (1992) 321–323.
- [54] H. Fujiwara, Y. Sugita y N. Saito, *Mechanism of rotatable anisotropy in thin magnetic films of Ni, Fe, and Ni-Fe*, Appl. Phys. Lett., 4 (12) (1964) 199–200.
- [55] R. J. Prosen, J. O. Holmen y B. E. Gran, *Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films*, J. Appl. Phys., 32 (3) (1961) 91S–92S.
- [56] R. J. Spain, *Dense-banded domain structure in rotatable anisotropy permalloy films*, Appl. Phys. Lett., 3 (11) (1963) 208–209.
- [57] L. D. Landau y E. Lifshitz, *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*, Phys. Z. Sowjetunion, 8 (1935) 153–169.
- [58] A. Hubert, R. Schäfer y W. Rave, *Proceedings of the Fifth Symposium on Magnetism and Magnetic Materials* (World Scientific, Taipei, Taiwan, 1990), chapter The analysis of magnetic microstructure, págs. 25–42.
- [59] K. Koike, H. Matsuyama, W. J. Tseng y J. C. M. Li, *Fine magnetic domain structure of stressed amorphous metal*, Appl. Phys. Lett., 62 (20) (1993) 2581–2583.
- [60] S. Chikazumi y K. Suzuki, *On the maze of silicon iron crystal I*, J. Phys. Soc. Japan, 10 (7) (1955) 523–534.
- [61] C. Kooy y U. Enz, *Experimental and theoretical study of the domain configuration in thin layers of  $BaFe_{12}O_{19}$* , Philips Res. Repts., 15 (1960) 7–29.
- [62] J. Kaczér, M. Zeleny y P. Suda, *Transitional periodic domain structure in thin films of magnetically uniaxial materials*, Czech. J. Phys. B, 13 (8) (1963) 579–585.
- [63] W. F. Druyvesteyn, J. W. F. Dorleijn y P. J. Rijnierse, *Analysis of a method for measuring magnetocrystalline anisotropy of bubble materials*, J. Appl. Phys., 44 (5) (1973) 2397–2400.

- [64] V. A. Zablotskii, K. V. Lamonova y K. L. Metlov, *Energy of undulation domain structure*, IEEE Trans. Magn., 30 (2) (1994) 815–817.
- [65] V. A. Zablotskii, K. V. Lamonova y Yu. A. Mamalui, *Frustrations in the system of bent domains of a thin magnetic film*, Physica B, 205 (3-4) (1995) 371–378.
- [66] S. Hameed, P. Talagala, R. Naik, L. E. Wenger, V. M. Naik y R. Proksch, *Analysis of disordered stripe magnetic domains in strained epitaxial Ni(001) films*, Phys. Rev. B, 64 (18) (2001) 184406–1 – 184406–6.
- [67] R. Szymczak, *Theory of the domain structure of uniaxial ferromagnetic substances*, Archiwum Elektrotechniki, 15 (1966) 477–497.
- [68] B. B. Pant y K. Matsuyama, *Numerical investigation of stripe structures in ferromagnetic thin films with perpendicular anisotropy*, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (9A) (1993) 3817–3822.
- [69] M. Labrune y J. Miltat, *Strong stripes as a paradigm of quasi-topological hysteresis*, J. Appl. Phys., 75 (4) (1994) 2156–2168.
- [70] M. Labrune y L. Belliard, *Stripe domains in multilayers: micromagnetic simulations*, Phys. Stat. Sol. A, 174 (2) (1999) 483–497.
- [71] M. Labrune y A. Thiaville, *Micromagnetic structure in multilayer films with moderate perpendicular anisotropy*, Eur. Phys. J. B, 23 (1) (2001) 17–28.
- [72] L. T. Romankiw, I. Croll y M. Hatzakis, *Batch-fabricated thin-film magnetic recording heads*, IEEE Trans. Magn., MAG-6 (3) (1970) 597–601.
- [73] IBM J. Res. Develop., 41 (1-2) (1997).
- [74] J. I. Golstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Plenum Press, 1992).
- [75] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy* (Springer-Verlag, 1985).
- [76] G. Binnig, C.F. Quate y C. Gerber, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett., 56 (9) (1986) 930–933.
- [77] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P.-J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, H. M. P. A. J. Kulik y G. A. D. Briggs, *How does a tip tap?*, Nanotechnology, 8 (2) (1997) 67–75.
- [78] R. García y A. San Paulo, *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*, Phys. Rev. B, 60 (7) (1999) 4961–4967.

- [79] Y. Martin, C. C. Williams y H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, Appl. Phys. Lett., 61 (10) (1987) 4723–4729.
- [80] S. Porthun, L. Abelmann y C. Lodder, *Magnetic force microscopy of thin film media for high density magnetic recording*, J. Magn. Magn. Mater., 182 (1-2) (1998) 238–273.
- [81] S. Foner, *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer*, Rev. Sci. Instrum., 30 (7) (1959) 548–557.
- [82] J. Kerr, *On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*, Philos. Mag., 3 (19) (1877) 321–343.
- [83] J. Kerr, *On reflection of polarized light from the equatorial surface of a magnet*, Philos. Mag., 5 (1878) 161–177.
- [84] R. Morales Arboleya. *Evolución térmica del acoplamiento magnético de multicapas de  $Gd_xCo_{1-x}$  y propiedades magnéticas de láminas nanoestructuradas 1D de aleaciones de MT-Met (MT: Fe, Co; MET: Si)*. PhD thesis, Universidad de Oviedo, 2002.
- [85] F. Bitter, *Experiments on the nature of ferromagnetism*, Phys. Rev., 41 (1932) 507–515.
- [86] A. Hubert y R. Schäfer, *op. cit.*, pág. 14.
- [87] S. E. S. El Wakkad y H. Hickling, *The anodic behavior of metals. 6. Cobalt*, Trans. Faraday Soc., 46 (10) (1950) 1820.
- [88] S. S. Abd El Rehim, A. A. El Basosi y M. M. Osman, *The influence of halide-ions on the corrosion and passivity of cobalt in an alkaline-medium*, J. Electroanal. Chem., 348 (1-2) (1993) 99–106.
- [89] A. L. Barker, J. V. Macpherson M. Gonsalves, C. J. Slevin y P. R. Unwin, *Scanning electrochemical microscopy: beyond the solid/liquid interface*, Anal. Chim. Acta, 385 (1-3) (1999) 223–240.
- [90] R. M. Wightman y D. O. Wipf, *Electroanalytical Chemistry*, volume 15 (Marcel Dekker, New York, 1989), págs. 267–353.
- [91] Y. Selzer, I. Turyan y D. Mandler, *Studying heterogeneous catalysis by the scanning electrochemical microscope (SECM): The reduction of protons by methyl viologen catalyzed by a platinum surface*, J. Phys. Chem. B, 103 (9) (1999) 1509–1517.

- [92] A. L. Barker, J. V. Macpherson, C. J. Slevin y P. R. Unwin, *Scanning electrochemical microscopy (SECM) as a probe of transfer processes in two-phase systems: Theory and experimental applications of SECM-induced transfer with arbitrary partition coefficients, diffusion coefficients, and interfacial kinetics*, J. Phys. Chem. B, 102 (9) (1998) 1586–1598.
- [93] J. Kwak y A. J. Bard, *Scanning electrochemical microscopy - theory of the feedback mode*, Anal. Chem., 61 (7) (1989) 1221–1227.
- [94] M. Kleinert, H. F. Waibel, G. E. Engelmann, H. Martin y D. M. Kolb, *Co deposition on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study*, Electrochim Acta, 46 (20-21) (2001) 3129–3136.
- [95] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles y M. Palomar-Pardave, *Nucleation and growth of cobalt onto different substrates Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode*, J. Electroanal. Chem., 545 (2003) 39–45.
- [96] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- [97] S. Valizadeh, J. M. George, P. Leisner y L. Hultman, *Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles*, Electrochim. Acta, 47 (6) (2001) 865–874.
- [98] C. J. Slevin, J. V. Macpherson y P. R. Unwin, *Measurement of local reactivity at liquid/solid, liquid/liquid, and liquid/gas interfaces with the scanning electrochemical microscope: Principles, theory, and applications of the double potential step chronoamperometric mode*, J. Phys. Chem. B, 101 (50) (1997) 10851–10859.
- [99] A. Gündel, L. Cagnon, C. Gomes, A. Morrone, J. Schmidt y P. Allongue, *In-situ magnetic measurements of electrodeposited ultrathin Co, Ni and Fe/Au(111) layers*, Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (16) (2001) 3330–3335.
- [100] L. Cagnon, T. Devolder, R. Cortes, A. Morrone, J. E. Schmidt, C. Chappert y P. Allongue, *Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au(111) layers*, Phys. Rev. B, 63 (10) (2001) 104419 – 12.
- [101] J.-N. Chazalviel, *Coulomb screening by mobile charges* (Birkhäuser, 1999), págs. 72–75.
- [102] B. Ya. Pigorov y A. G. Zelinsky, *Numerical simulation of electrode process in Cu/CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system*, Electrochim. Acta, 49 (20) (2004) 3283–3292.
- [103] P. Miecinskias, *Copper dissolution rate as a function of the corroding-surface tilt*, Russ. J. Electrochem., 41 (7) (2005) 731–735.

- [104] W. Schindler y J. Kirschner, *Ultrathin magnetic films: Electrochemistry versus molecular-beam epitaxy*, Phys. Rev. B, 55 (4) (1997).
- [105] G. S. Cargill y R. W. Cochrane, *Amorphous Magnetism* (Plenum Press, 1973).
- [106] G. S. Cargill III y R. W. Cochrane, *Amorphous Cobalt-Phosphorus alloys: atomic arrangements and magnetic properties*, Journal de Physique, 5 (35) (1974) C4-269 – C4-278.
- [107] A. García-Arribas, M. L. Fdez-Gubieda y J. M. Barandiarán, *Comparative study of the structure and magnetic properties of Co-P and Fe-P amorphous alloys*, Physical Review B, 61 (9) (2000) 6238–6245.
- [108] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, volume tomo II (Academic Press Inc., Londres, 1963).
- [109] F. Cebollada. *Estructura, cristalización y propiedades magnéticas del sistema amorfo  $Co_{1-x}P_x$* . Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1992.
- [110] L. Pérez García. *Materiales magnéticos blandos obtenidos por electrodeposición. Aplicaciones a sensores integrados*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 2004.
- [111] O. de Abril, M. C. Sánchez y C. Aroca. New closed flux stripe domain model for weak perpendicular magnetic anisotropy films. Enviado a publicar.
- [112] A. Hubert y R. Schäfer, *op. cit.*, págs. 477–479.
- [113] J. A. Osborn, *Demagnetizing factors of the general ellipsoid*, Physical Review, 67 (11-12) (1945) 351–357.
- [114] D.-X. Chen, C. Prados, E. Pardo, A. Sánchez y A. Hernando, *Transverse demagnetizing factors of long rectangular bars: I. Analytical expressions for extreme values of susceptibility*, J. Appl. Phys., 91 (8) (2002) 5254–5259.
- [115] W. F. Brown, *Theory of the approach to magnetic saturation*, Phys. Rev., 58 (8) (1940) 736–743.
- [116] A. Hubert y R. Schäfer, *op. cit.*, págs. 107–155.
- [117] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1997), pág. 407, 2ª edición.
- [118] A. Holz y H. Kronmüller, *The nucleation of stripe domains in thin ferromagnetic films*, Phys. Stat. Sol., 31 (2) (1969) 787–798.

- [119] W. Heisenberg, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Zeitschrift für Physik, 49 (1928) 619–636.
- [120] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1997), pág. 409, 2ª edición.
- [121] A. Hubert y R. Schäfer, *op. cit.*, págs. 215–220.
- [122] J. B. Goodenough, *Interpretation of domain patterns recently found in BiMn and SiFe alloys*, Phys. Rev., 102 (2) (1956) 356–365.
- [123] L. Spacek, *The surface layer on a ferromagnetic. The energy of some periodic domain structures*, Czech. J. Phys., 9 (2) (1959) 200–214.
- [124] J. Kaczér y L. Murtinová, *On the demagnetizing energy of periodic magnetic distributions*, Phys. Stat. Sol. A, 23 (1) (1974) 79–86.
- [125] K. V. Lamonova, A. L. Sukstanskii y Yu. A. Mamalui, *Static properties of a hexagonal lattice of spiral magnetic domains*, Physica B, 304 (1-4) (2002) 9–14.
- [126] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1996), pág. 449, 7ª edición.
- [127] K. Hüller, G. Dietz, R. Hausmann y K. Kölpin, *The composition dependence of magnetization and Curie-temperature of Fe-P, Co-P and Ni-P*, J. Magn. Magn. Mater., 53 (1-2) (1985) 103–110.
- [128] J. Weissmuller, R. D. McMichael, A. Michels y R. D. Shull, *Small-angle neutron scattering by the magnetic microstructure of nanocrystalline ferromagnets near saturation*, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 104 (3) (1999) 261–275.
- [129] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (Addison Wesley, 1972), pág. 125.
- [130] R. Sonnberger, H. Bestgen y G. Dietz, *The microstructure of amorphous Co-P and Ni-P investigated with TEM and SAXS*, Z. Phys. B, 56 (4) (1984) 289–295.
- [131] R. Gemperle, L. Murtinová y V. Kamberský, *Experimental verification of theoretical relations for the domain structure of uniaxial ferromagnets*, Phys. Stat. Sol., 158 (1) (1996) 229–246.
- [132] L. Kiss, *Kinetics of electrochemical metal dissolution* (Elsevier Science, Amsterdam, 1988).
- [133] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental methods in electrochemistry* (Ellis Horwood/Wiley, New York, 1985).