

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de
conducción: monocristales superconductores y nanoestructuras
plasmónicas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Fernando Gálvez Alonso

Directores

José Luis Vicent López
Miguel Ángel García García-Tuñón
David Pérez de Lara

Madrid, 2018

Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de conducción: monocristales superconductores y nanoestructuras plasmónicas

Tesis doctoral



Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales

Fernando Gálvez Alonso

Dirigida por:

José Luis Vicent López

Miguel Ángel García García-Tuñón

David Pérez de Lara

Madrid 2017

A mis padres

A mis hermanos

"It's better to light a candle than curse the darkness"

-Terry Pratchett (1948-2015), **Men at Arms**

Agradecimientos

Esta tesis se ha realizado en el departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid entre los años 2011 y 2017.

Me gustaría comenzar agradeciendo a todos los miembros del Departamento de Física de Materiales la ayuda prestada durante estos años. A los directores de departamento Fernando Sols y Miguel Ángel González por su buena disposición para resolver todos los asuntos administrativos que han surgido en este periodo. A los profesores del departamento, en especial a los coordinadores de los laboratorios de prácticas, cuya ayuda ha sido imprescindible para salir airoso de estas primeras experiencias docentes. A los técnicos del departamento, Esther Garrido y Carlos Romero por su valiosísima ayuda tanto con los laboratorios de prácticas como con los "de verdad".

También quiero agradecer a los técnicos del CAI de Técnicas Físicas, Julio Romero y Andrea su gran ayuda con los licuefactores, fuente de líquidos criogénicos y dolores de cabeza casi a partes iguales.

Muchos han sido los becarios ("locales" y de estancia) que han pasado por el departamento durante estos años, con los que he compartido quejas, debates sobre lo divino y lo humano, cañas y sobre todo buenos momentos. No quiero que mi mala memoria me traicione y acabe olvidando mencionar a alguien, por lo que podéis contar con que la lista completa está aquí, aunque sea invisible a los ojos. Gracias a todos.

Me gustaría dar las gracias también al profesor Jacobo Santamaría y su grupo, con los que he compartido sala blanca, especialmente a Alberto, Mirko y Gloria por su ayuda con el sistema de litografía.

A Bonifacio, por preocuparse y hacerme de rabiarse desde mis tiempos como alumno de la ya extinta licenciatura.

Al profesor José Francisco Fernández del Instituto de Cerámica y Vidrio, por permitirme el hacer uso de sus instalaciones, indispensable para el buen término de esta tesis. También me gustaría agradecer al resto de

miembros del Instituto que me acogieran durante las breves horas que veía la luz del sol.

A los doctores Daniel Granados y Manuel Rodríguez del Instituto Imdea Nanociencia quería agradecer su ayuda en general, y en particular su importante colaboración en el diseño y fabricación de las nanoestructuras magnéticas. Y aunque no pertenezca al Imdea, quiero incluir también a Patricia por las horas de laboratorio y cafés que hemos compartido allí.

Al profesor José Colino y al doctor Gabriel Rodríguez de la Universidad de Castilla-La Mancha, por no escatimar esfuerzos para sacar adelante las medidas del monocristal 012, cosa que dio mucha más guerra de lo previsto.

Al doctor Jorge Spottorno del Instituto de Magnetismo Aplicado por su ayuda con las simulaciones de COMSOL.

Al profesor Ivan K. Schuller de la Universidad de San Diego y su grupo por las películas de ftalocianinas con las que inicié mi andadura en esto de los plasmones.

Al doctor Kirill Pervakov del Lebedev Physical Institute por proporcionar los cristales que protagonizan la segunda gran parte de esta tesis.

Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la concesión de la Beca FPU que se ha encargado de mi manutención los últimos cuatro años.

También dentro del ámbito "profesional" , quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mi grupo de investigación. La ayuda que me han prestado apretando tuercas, con discusiones científicas o simplemente manteniendo un buen ambiente ha sido muy importante, aunque por desgracia esto parece que no se suele valorar como es debido. A Elena le agradezco todas las ocasiones que me echó una mano, incluyendo con las rebeldías de los platos del AJA. A Elvira su ayuda en general, y en particular su memoria fotográfica respecto a los tiempos remotos del laboratorio. A todos los que han pasado por el grupo como parte de la Familia de las Bajas Temperaturas: Alicia, Luis, Jorge, Yu Bin y en especial a *sensei* Javi, de quien tantas cosas he aprendido (algunas un poco traumáticas) y a mi esbirro Víctor, que ha sido un apoyo fundamental en la recta final de la tesis.

Por último, quería agradecer a mis directores de tesis José Luis, Miguel Ángel y David la confianza que han puesto en mí durante estos años, así como los grandes esfuerzos que han dedicado tanto profesional como personalmente para que todo este trabajo saliera adelante. Aunque a veces se ha hecho difícil tener tantos "jefes", he aprendido tantas y tan distintas cosas de cada uno de ellos que creo que el esfuerzo ha merecido la pena. Muchas gracias.

Fuera del mundo de la investigación también hay muchas personas que han contribuido directa o indirectamente, así que quiero dedicarles el pedacito de esta tesis que les corresponde.

A mis amigos de la universidad: Alma, Ali, Bego, Carlos, Cris, Dani Ferrer, Dani Soria, Desi, Jose Cascales, Jose González, Kiko, Lourdes, Marta R y Marta O... porque parece mentira que hayan pasado casi 12 años desde el curso 0, y espero que dentro de otros 12 años aún sigamos compartiendo buenos momentos. Mención extra merecen Ali y Marta R, que además me han soportado como compañeras de docenas de cafés en ésta, nuestra facultad.

A Aída, de quien he aprendido mucho en el laboratorio, y sobre todo por el importante apoyo que supuso cuando las cosas estaban cuesta arriba.

A Álvaro, que no solo es un crack científico, también me dio a conocer el Mundodisco.

A mis amigos de Toledo: Alberto, Celia, Esther y Rocío. Aún tengo la voluntad de cocinaros la Cena Prometida, mil perdones por el retraso.

A mis compañeros de piso Víctor y Alberto, por ser tan buena gente y consentir que invadiera el salón durante la escritura de esta tesis.

A mis compañeros de Jiu Jitsu, y en especial al maestro Freddy, gracias a quien he conseguido cosas de las que nunca me había creído capaz.

A los Codigonautas: Carmen Galletas, Dani Sin Mote, David Hater, Hanzid y Manu Nevem. Mola encontrar gente tan friki como uno mismo. Incluyo honoríficamente a Ana, que es menos friki pero gana puntos porque estudia Física.

A Patri y Hikaru, por ser tan vosotros. Espero que compartamos muchas tardes más.

A Javi, Sara y Sergio, un Grupo de Malas Pécoras cuya contribución ha sido insustituible. De verdad, gracias y seguid ahí.

A Elena, porque todo lo que pueda poner por escrito se quedaría corto. Esta tesis también es tuya.

Y por último, quería dar las gracias de forma muy especial a mi familia. A mis padres Fernando y Esperanza, por todo el esfuerzo que han puesto en criar a un niño tan preguntón como yo, por alimentar mi curiosidad, por transmitirme valores y porque sé que, aunque sea un hijo un poco ausente, ellos están ahí. A mis hermanos Jorge y Conchi, que han tenido la paciencia para lidiar conmigo durante veintitantos años. A mi tío Antonio y mi tía Conchi, que me enseñaron a valorar el conocimiento, cada uno a su manera. A mi abuela Juliana, para quien siempre he sido el más guapo. Y a mis abuelos Antonio y Cipriano, que se fueron hace tiempo pero siguen en mi memoria.

Contenidos

Índice.....	i
Resumen en español.....	v
Resumen en inglés.....	viii
Lista de abreviaturas.....	xi
1. Introducción.....	1
1.1. Excitaciones colectivas en la banda de conducción.....	1
1.2. Superconductividad.....	3
1.2.1. <i>Perspectiva histórica</i>	3
1.2.2. <i>Fenomenología básica: Las ecuaciones de London</i>	3
1.2.3. <i>Teoría BCS</i>	5
1.2.4. <i>Teoría de Ginzburg-Landau</i>	6
1.2.5. <i>Superconductores de tipo I y tipo II</i>	7
1.2.6. <i>Superconductores de alta temperatura</i>	10
1.3. Plasmones de superficie.....	13
1.3.1. <i>Plasmones de superficie en nanoestructuras</i>	13
1.3.2. <i>Breve revisión histórica</i>	13
1.3.3. <i>Propiedades fundamentales de los plasmones de superficie propagantes</i>	15
1.3.4. <i>Excitación de plasmones superficiales mediante luz</i>	19
1.4. Planteamiento de la tesis.....	22
Referencias.....	23
2. Técnicas experimentales.....	27
2.1. Técnicas de fabricación.....	27
2.1.1. <i>Litografía por haz de electrones</i>	27
2.1.2. <i>Fotolitografía</i>	30
2.1.3. <i>Pulverización catódica</i>	32

2.1.4. Evaporación por haz de electrones.....	35
2.1.5. Wet etching.....	37
2.2 Técnicas de caracterización.....	40
2.2.1 Amplificador Lock-In.....	40
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	42
2.2.3. Resonancia de plasmones superficiales.....	44
2.2.4. Magnetometría por efecto Kerr magneto-óptico.....	50
2.2.5. Medidas de transporte a baja temperatura.....	57
2.3. Programas de simulación.....	61
2.3.1 Winspall.....	61
2.3.2. Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF).....	62
2.3.3. COMSOL Multiphysics.....	64
Referencias.....	65
3. Monocristales superconductores.....	67
3.1 Superconductores basados en hierro: descubrimiento y primeros estudios.....	67
3.2 Planteamiento del experimento.....	69
3.2.1 Descripción de las muestras.....	69
3.2.2. Sistema de medida.....	70
3.2. Resistividad de los monocristales en función de la temperatura.....	72
3.2.1. Diagrama de fases: Efecto del dopaje en las transiciones estructural y antiferromagnética y en la aparición de superconductividad.....	72
3.2.2. Caracterización de la fase de vidrio de vórtices.....	77
3.3. Medidas de transporte con campo magnético aplicado.....	80
3.3.1. Campo paralelo al eje c : Curvas $R(H)$ y cálculo de las longitudes coherentes.....	80
3.3.2. Campo paralelo al plano ab : cálculo de la longitud coherente y el factor de anisotropía.....	82
3.3.3. Dependencia del campo crítico superior con el ángulo.....	85
3.4. Estudio de las curvas características $V-I$	88

3.4.1. Determinación del origen de los mecanismos de anclaje.....	89
3.4.2. Análisis de las fuerzas de anclaje.....	97
3.4.3. Comportamiento dinámico en el plano ab.....	100
3.5. Conclusiones.....	103
Referencias.....	105
4. Sistemas plasmónicos.....	113
4.1. Corrección de la respuesta angular del fotodiodo en la configuración de Kretschmann-Raether.....	113
4.1.1. Introducción.....	113
4.1.2. Montaje experimental.....	115
4.1.3. Caracterización de la respuesta angular del fotodiodo.....	115
4.1.4. Valoración del efecto sobre las curvas de SPR.....	116
4.1.5. Corrección de la respuesta del fotodiodo.....	119
4.2. Efectos de calentamiento en sensores basados en SPR.....	122
4.2.1. Introducción.....	122
4.2.2. Descripción de la muestra.....	123
4.2.3. Montaje experimental.....	124
4.2.4. Caracterización óptica.....	126
4.2.5. Medidas de resistencia en condiciones de resonancia.....	127
4.2.6. Evaluación del salto de resistencia en función del ángulo de incidencia.....	130
4.2.7. Estimación del aumento de temperatura asociado al cambio de resistencia.....	132
4.3. Estudio de un dispositivo híbrido plasmónico-ferromagnético.....	139
4.3.1. Introducción.....	139
4.3.2. Descripción de la muestra.....	141
4.3.3. Montaje experimental.....	143
4.3.4. Caracterización magnética de los nanoimanes.....	146
4.3.5. Caracterización óptica.....	148
4.3.6. Modelado de las curvas de reflectividad.....	151
Conclusiones.....	157

4.4.1. Corrección de la respuesta angular del fotodiodo en la configuración de Kretschmann-Raether.....	157
4.4.2. Efectos de calentamiento en sensores basados en SPR.....	157
4.4.3. Estudio de un dispositivo híbrido plasmónico- -ferromagnético.....	158
Referencias.....	159
5. Conclusiones	169
Publicaciones	173

Resumen

Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de conducción: monocristales superconductores y nanoestructuras plasmónicas

En esta tesis se han estudiado dos tipos de sistemas cuyas propiedades proceden del comportamiento colectivo de los electrones en la banda de conducción, como son los superconductores y los sistemas plasmónicos. Ambos son ejemplos paradigmáticos de fenómenos colectivos en la banda de conducción y resultan de un gran interés tanto en el terreno de la investigación fundamental como de cara a aplicaciones tecnológicas. Mientras que en el caso de los superconductores hay una interacción mutua entre electrones, ésta no existe para los plasmones. Así, aunque ambos efectos se originan en la banda de conducción, las propiedades características de cada uno de estos sistemas son muy diferentes.

Los superconductores estudiados han sido monocristales dopados con níquel del compuesto BaFe_2As_2 . Estos cristales forman parte de la clase de superconductores descubierta más recientemente, los nicturos de hierro. En este tipo de materiales la superconductividad se consigue a partir del dopado del compuesto padre (p. ej. el BaFe_2As_2 en nuestro caso), de forma análoga a otros sistemas superconductores bien conocidos como son los cupratos. Sin embargo, al contrario que en estos últimos compuestos, la presencia de átomos ferromagnéticos (como el propio hierro, o elementos dopantes como el níquel y el cobalto) en la estructura cristalina no suprime la superconductividad.

Por otra parte, los sistemas plasmónicos estudiados han sido películas de oro nanoestructuradas. En las películas delgadas de metales nobles, como es nuestro caso, aparecen plasmones de superficie propagantes. Estas excitaciones toman la forma de ondas transversales que

se propagan a lo largo de la intercara entre el metal y el entorno dieléctrico, siendo muy susceptibles a las variaciones de dicho entorno, por lo que su uso en la fabricación de sensores ha sido ampliamente explorado.

Para la caracterización de los distintos sistemas estudiados en esta tesis se ha hecho uso de las técnicas experimentales adecuadas en cada caso al tipo de sistema estudiado. Estas técnicas comprenden desde la medida de transporte eléctrico a bajas temperatura con y sin aplicación de campo magnético, para los monocristales superconductores, hasta la magnetometría Kerr y la resonancia de plasmones superficiales para las películas de oro nanoestructuradas. Para la nanoestructuración de los sistemas plasmónicos se han empleado técnicas de micro y nanofabricación, entre las que destacan la pulverización catódica y la litografía por haz de electrones.

Respecto a los monocristales superconductores de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, el trabajo realizado en esta tesis se ha centrado en la caracterización de sus propiedades de transporte mediante medidas eléctricas. Los aspectos en los que se ha enfocado el trabajo han sido:

-El estudio del comportamiento resistivo de los cristales con la temperatura, principalmente para el entorno en el que tiene lugar la transición superconductora. Se ha observado cómo las características de la transición superconductora difieren para los distintos dopados.

-El análisis de la respuesta resistiva en función del campo magnético aplicado. Dada la anisotropía estructural presente en este tipo de monocristales, no solo se ha estudiado la respuesta para distintas intensidades sino también para diferentes orientaciones del campo magnético. El comportamiento observado experimentalmente corresponde al de un sistema cuasibidimensional, mostrando características a medio camino entre el régimen superconductor 2D y el 3D.

-La caracterización de la dinámica de los vórtices superconductores mediante el estudio de las curvas características V-I, profundizando en los mecanismos de anclaje que determinan el comportamiento observado en cada cristal. Se ha encontrado que para el cristal dopado con $x = 0.10$ el mecanismo principal es el debido a fluctuaciones espaciales de la temperatura crítica, mientras que para el cristal con $x = 0.12$ el anclaje

predominante es el asociado a variaciones del recorrido libre medio de los portadores provocadas por la presencia de defectos.

En cuanto a los sistemas plasmónicos, los experimentos realizados se han centrado en el estudio de situaciones estrechamente ligadas con la problemática real de los sensores basados en resonancia de plasmones superficiales. Los efectos estudiados han sido:

-El calentamiento del elemento sensor (película de oro) debido a la disipación de energía térmica en condiciones de resonancia. Para evaluar el aumento de temperatura producido se ha optado por un método basado en la medida de la resistencia eléctrica de la película de oro, que tiene la ventaja de no ser invasivo con el sistema óptico empleado para excitar los plasmones de superficie. Combinando los resultados experimentales con simulaciones por ordenador, se ha estimado el aumento de temperatura asociado a la excitación de plasmones con dos láseres de distintas densidades de potencia, similares a las empleadas en sensores basados en resonancia de plasmones.

-La influencia de la presencia de nanoestructuras metálicas ferromagnéticas sobre la propagación de plasmones superficiales en una película de oro. El sistema estudiado consiste en un dispositivo híbrido en el que se manifiestan de forma intensa tanto resonancia de plasmones como señal ferromagnética. Para estudiar este dispositivo se diseñó un novedoso montaje experimental no convencional que permitiera la caracterización de ambas propiedades. Mediante la combinación de las medidas ópticas experimentales y simulaciones por ordenador, se ha determinado que el dispositivo híbrido nanoestructurado se puede describir como un medio efectivo, en cuya superficie la propagación de plasmones queda confinada a una serie de canales definidos por la disposición geométrica del patrón de nanoestructuras.

Abstract

Two paradigmatic cases of collective excitations in the conduction band: superconducting single crystals and plasmonic nanostructures

In this thesis, two different kinds of systems whose properties arise from a collective behavior of conduction band electrons have been studied. These systems are superconductors and plasmonic materials, both being paradigmatic examples of collective phenomena in the conduction band. These systems are of great interest in the fields of basic research and technological applications. While for superconductors there is a mutual interaction between electrons, that is not the case for plasmons. Therefore, even when both effects emerge from the conduction band, the characteristic features of each system are quite different.

The superconductors studied in this thesis are nickel-doped single crystals of the BaFe_2As_2 compound. These crystals belong to the most recently discovered group of superconductors: the iron pnictides. In these materials, superconductivity is achieved through doping of the parent compound (i. e. BaFe_2As_2 in our case), in a similar way than in other well-known superconducting systems as cuprates. However, the presence of ferromagnetic atoms (such as iron in the parent structure or dopants like nickel and cobalt) in the iron pnictides does not suppress superconductivity, as it happens in cuprates.

On the other hand, the plasmonic systems studied are nanostructured gold thin films. Noble metals thin films, as the ones we have worked with, show extended surface plasmons. These excitations take the form of transverse waves propagating along the metal/dielectric interface and are very susceptible to modifications of the surrounding environment.

Due to this feature, surface plasmons have been widely explored in the development of sensors.

In order to carry out the characterization of the systems studied in this thesis, different experimental techniques have been used. These techniques range from low temperature electrical transport measurement with and without applied magnetic field for the superconducting single crystals, to Kerr magnetometry and surface plasmon resonance for the nanostructured gold thin films. Micro and nanofabrication techniques, such as magnetron sputtering and electron beam lithography, have been used in the fabrication of the nanostructured plasmonic systems.

Regarding superconducting $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ single crystals, the work has been focused on the characterization of the transport properties using electrical measurements. The following topics have been addressed:

- The study of the resistive behavior of the single crystals for temperatures around the superconducting transition. It has been observed that the superconducting transition shows different features depending on the doping level.

- The analysis of the resistive response under magnetic fields. Due to the structural anisotropy present in this kind of single crystals, we have studied the response for different field intensities and orientations. The observed behavior fits to a quasi-two-dimensional system, showing features in between 2D and 3D superconducting regimes.

- The characterization of vortex dynamics through characteristic V-I curves, studying in depth the pinning mechanisms that govern the observed behavior for each crystal. It was found that for the doping level of $x = 0.10$ the main mechanism originates in spatial fluctuations of the critical temperature, while for the $x = 0.12$ doping level the main pinning mechanism is associated to variations of the mean free path of charge carriers caused by the presence of defects.

Concerning plasmonic systems, the experiments carried out have been focused on the study of problems associated to the phenomenology in surface plasmon resonance-based sensors. The studied effects are the following:

-Heating of the sensing element (gold film) due to the thermal energy dissipated in resonant conditions. The evaluation of the temperature increase has been carried out by measuring the electrical resistivity of the gold film, which has the advantage of being a non-invasive method. Combining the experimental results with computer simulations, we have estimated the local temperature increase associated to plasmon excitation for two different lasers, with output powers of the order of the typically used in SPR-based sensors.

-The influence that the presence of ferromagnetic metallic nanostructures has on the propagation of surface plasmons in a gold film. The studied system is a hybrid device which shows both intense plasmon resonance and ferromagnetic response. To study this device, a novel experimental setup allowing the simultaneous characterization of both properties was developed. By means of optical measurements and computer simulations, we have determined that the hybrid device can be described as an effective medium, with the surface plasmons propagation confined to a series of channels defined by the geometry of the pattern of nanostructures.

Lista de abreviaturas

- ATR** - *Attenuated Total Reflection*: Reflexión total atenuada
- BCS** : (Teoría de) Bardeen, Cooper y Schrieffer
- DC** - *Direct Current*: Corriente continua
- EBL** - *Electron Beam Lithography*: Litografía por haz de electrones
- EELS** - *Electron Energy Loss Spectroscopy*: Espectroscopía electrónica de pérdidas de energía
- ESP** - *Extended Surface Plasmons*: Plasmones superficiales propagantes
- MBE** - *Molecular Beam Epitaxy*: Epitaxia por haces moleculares
- MOKE** - *Magneto-Optical Kerr effect*: Efecto Kerr Magneto-óptico
- LSP** - *Localized Surface Plasmons*: Plasmones superficiales localizados
- PVD** - *Physical Vapor Deposition*: Deposición física en fase vapor
- SEM** - *Scanning Electron Microscopy*: Microscopía electrónica de barrido
- SERS** - *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*: Espectroscopía superficial Raman mejorada
- SPP** - *Surface Plasmon Polaritons*: Polaritones plasmónicos de superficie
- SPR** - *Surface Plasmon Resonance*: Resonancia de plasmones superficiales
- SQUID** - *Superconducting Quantum Interference Device*: Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
- TAFF** - *Thermal Activated Flux Flow*: (Modelo de) *Flux flow* activado térmicamente
- VG** - *Vortex Glass*: (Modelo de) Vidrio de vórtices

1

Introducción

1.1 Excitaciones colectivas en la banda de conducción

La banda de conducción de los sólidos constituye uno de los terrenos más relevantes e interesantes para la investigación en física de la materia condensada. Este sistema lo conforman un enorme número de electrones (fermiones) confinados en un sólido, cuyo comportamiento es el de partículas cargadas sin más ligaduras que las asociadas a su propia naturaleza fermiónica y a las condiciones de contorno correspondientes. Desde principios del siglo XX, comenzando con la aparición del modelo de Drude [1], la banda de conducción ha sido objeto de abundante investigación tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Mientras que con los primeros modelos semiclásicos de electrones libres ya se consiguieron resultados sorprendentemente correctos a pesar de sus grandes limitaciones, fue Landau [2], con su teoría describiendo la banda de conducción como un líquido de Fermi y la introducción del novedoso concepto de cuasipartícula, quien estableció los cimientos para describir el estado fundamental a baja temperatura de los electrones de conducción.

De entre los numerosos efectos relacionados con los electrones de conducción, sobresalen los fenómenos cooperativos ligados al comportamiento colectivo de dichos electrones. Un ejemplo muy claro lo constituye el magnetismo itinerante, donde el único origen de la aparición de magnetismo espontáneo es la banda de conducción. El modelo de Stoner [3] explica este efecto en términos de la competencia y balance entre el aumento de la energía cinética de los electrones de conducción y la disminución de la energía asociada a la interacción de canje. En esta situación, la banda de conducción se desdobra en dos sub-bandas de espines opuestos (+ 1/2 y -1/2) con poblaciones distintas, lo que resulta en la aparición de una imanación neta originada exclusivamente por momentos magnéticos itinerantes no localizados.

En esta tesis se han estudiado dos ejemplos paradigmáticos de fenómenos colectivos debidos exclusivamente a los electrones de la banda de conducción como son los efectos superconductores y los plasmones. La superconductividad, es un fenómeno que se manifiesta como un estado colectivo macroscópico de electrones con interacciones que dan lugar a estados ligados de pares de electrones (pares de Cooper) a nivel microscópico. Por su parte, los plasmones también constituyen un estado de excitación colectivo de los electrones de la banda de conducción, aunque al contrario que en la superconductividad, no se presentan interacciones entre los electrones individuales. Por lo tanto ambos efectos constituyen dos efectos paradigmáticos muy diferentes de fenómenos colectivos en la banda de conducción.

Los sistemas superconductores estudiados en esta tesis son monocristales dopados del compuesto BaFe_2As_2 , pertenecientes al grupo de superconductores recientemente descubiertos [4,5]. Estos nuevos superconductores constituyen un tema de investigación de gran actualidad dado que tienen Fe en su composición.

El otro tipo de sistemas estudiados son plasmones en películas de oro, concretamente los plasmones superficiales propagantes. Estas excitaciones, originadas también en la banda de conducción pero de naturaleza muy distinta a la superconductividad, han sido un tema de investigación muy importante durante el siglo pasado [6], hasta el punto de motivar el desarrollo de una disciplina propia, la plasmónica [7], y a día de hoy aún siguen siendo un campo muy activo tanto en el terreno de la investigación fundamental como en el desarrollo de aplicaciones [8]. Los sistemas estudiados experimentalmente en esta tesis se encuentran nanoestructurados por lo que se estudia uno de los aspectos de máxima actualidad en investigación hoy en día, como es el comportamiento de efectos cooperativos en sistemas de dimensionalidad reducida.

En resumen en este trabajo de tesis doctoral se estudian efectos colectivos de la banda de conducción en dos situaciones muy diferentes con muestras distintas: Por un lado, efectos colectivos con electrones de conducción con interacción mutua en monocristales dopados, y por otro efectos colectivos con electrones de conducción sin interacción mutua en estructuras de baja dimensionalidad.

1.2 Superconductividad

1.2.1 Perspectiva histórica

El descubrimiento de la superconductividad se remonta a 1911, cuando H. Kamerling Onnes, tres años después de conseguir licuar el helio, observó una brusca caída en la resistencia de una muestra de mercurio [9] al reducir su temperatura a unos pocos Kelvin. Durante las décadas siguientes, se sucedieron los experimentos alrededor de este nuevo fenómeno, y un gran número de científicos se implicaron en la resolución del puzzle que la superconductividad representaba. Finalmente, entre 1950 y 1960, con el asentamiento de las teorías de Ginzburg-Landau [10] y BCS [11] se consideró que los mecanismos responsables de la superconductividad quedaban satisfactoriamente explicados. Sin embargo, el campo de investigación se revitalizó con el descubrimiento, en 1986, de los superconductores de alta temperatura [12], una nueva clase de materiales que presentaban superconductividad muy por encima del límite teórico de 30 K que establecía la teoría BCS. A pesar de que estos materiales (óxidos de cobre de estructura cristalina compleja) mostraban la misma fenomenología general que los superconductores clásicos, los mecanismos responsables de la superconductividad eran diferentes. Nuevamente, en las décadas posteriores se realizaron considerables esfuerzos teóricos y experimentales para dilucidar la física tras estos materiales. El último hito lo marca el reciente descubrimiento [4,5] de una nueva clase de superconductores basados en hierro, cuyo estudio es a día de hoy un tema de investigación muy activo.

1.2.2 Fenomenología básica: Las ecuaciones de London

Lo que Kamerling Onnes observó en su laboratorio fue que para varios metales como el plomo, el mercurio y el estaño, la resistencia eléctrica desaparecía completamente por debajo de una temperatura crítica, T_c , que era característica de cada material. Este comportamiento de conductor "perfecto" se manifiesta de forma muy clara en experimentos con anillos superconductores, en los que se han estimado tiempos de decaimiento de más de 10^5 años para corrientes persistentes circulando en su interior.

La siguiente característica fundamental de la superconductividad es el diamagnetismo perfecto, descubierto en 1933 por Meissner y Ochsenfeld [13]. Este efecto se manifiesta no sólo como el impedimento de que las líneas de campo atraviesen un superconductor, sino que también son expulsadas del interior del material cuando se enfría, en presencia de campo, desde el estado normal hasta su temperatura crítica. La existencia de este efecto *Meissner* implica que la superconductividad puede ser destruida por un campo crítico H_c , que está termodinámicamente relacionado con la diferencia de energía libre (*energía de condensación*) entre los estados normal y superconductor a campo cero.

Estas dos propiedades básicas se pueden describir a partir de las ecuaciones fenomenológicas que F. y H. London desarrollaron en 1935:

$$\frac{\partial \mathbf{J}_S}{\partial t} = \frac{n_S \cdot e^2}{m} \mathbf{E}$$
$$\nabla \times \mathbf{J}_S = -\frac{n_S \cdot e^2}{m} \mathbf{B}$$

donde \mathbf{J}_S es la densidad de las supercorrientes, \mathbf{E} el campo eléctrico, n_S la densidad de electrones superconductores, m la masa de estos electrones y \mathbf{B} el campo magnético. Mientras que la primera ecuación representa la superconductividad perfecta, la segunda ecuación, combinada ecuación de Maxwell $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{J}$ implica que el campo magnético se apantalla exponencialmente desde el interior del superconductor con una longitud de penetración:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 \cdot n_S \cdot e^2}}$$

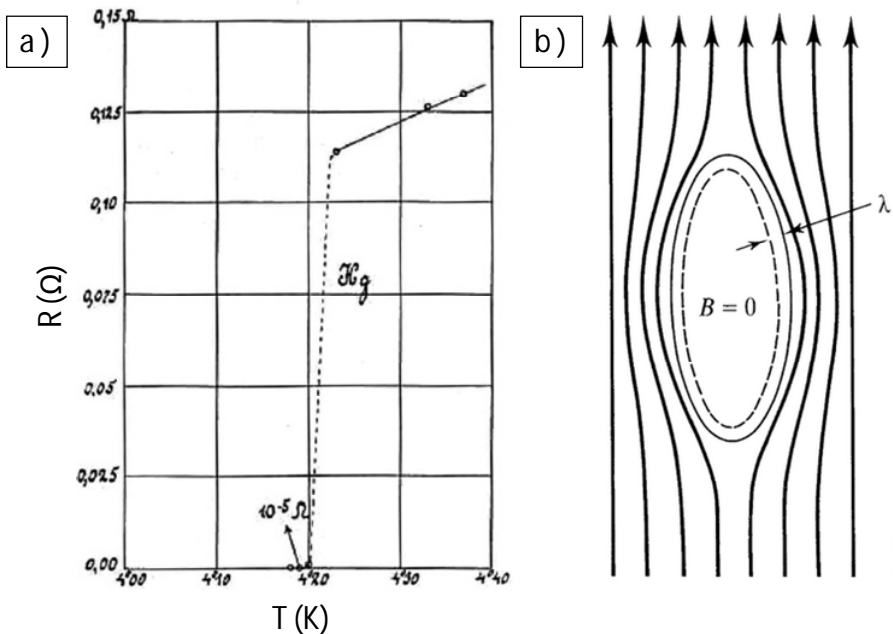


Figura 1.1 a) Transición superconductor en el mercurio [9]. b) Expulsión de las líneas de flujo magnético del interior de un superconductor [14].

1.2.3 Teoría BCS

En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron su teoría microscópica de la superconductividad [11]. Según la teoría BCS, incluso una débil interacción atractiva entre electrones, como la causada por la interacción electrón-fonón, es capaz de producir una inestabilidad en el estado fundamental del gas de electrones (mar de Fermi). Esta provocaría la formación de pares de electrones ligados ocupando estados de momento y spin iguales con signos opuestos. Estos estados ligados, denominados pares de Cooper, tienen una extensión espacial del orden de la longitud de coherencia ξ_0 [15] y constituyen los portadores de carga superconductores ya anticipados anteriormente.

Una de las principales predicciones de la teoría era que para romper un par de Cooper en dos excitaciones fundamentales, se necesita una energía mínima $E_g = 2 \cdot \Delta(T)$, cuyo valor crecía desde cero a T_c hasta un límite $E_g(0) = 2 \cdot \Delta(0) = 3.528 \cdot k_B \cdot T_c$ para $T \ll T_c$. El buen acuerdo

entre esta predicción y los resultados de experimentos previos fue una de las primeras verificaciones de la teoría microscópica.

1.2.4 Teoría de Ginzburg-Landau

Aunque anterior a la teoría BCS, la teoría de Ginzburg-Landau recibió inicialmente menos atención debido a su carácter fuertemente fenomenológico, hasta que en 1959 Gor'kov demostró que ésta se podía obtener directamente como un caso límite de la teoría BCS a temperaturas próximas a T_c [16].

La teoría de Ginzburg-Landau parte de la introducción de una pseudofunción de onda compleja $\psi(r) = |\psi(r)| e^{i\varphi(r)}$ como parámetro de orden para la transición superconductor, dentro del marco general de la teoría de transiciones de fase de segundo orden de Landau. Esta pseudofunción de onda representa a los electrones superconductores, y a partir de ella se puede definir la densidad de electrones superconductores como:

$$n_s = |\psi(r)|^2$$

Asumiendo que ψ es pequeña y varía lentamente en el espacio, la energía libre del sistema viene dada por:

$$F = F_N + \alpha |\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2e^* \mathbf{A})\psi(r)|^2 + \frac{|\mathbf{B}(r)|^2}{2\mu_0}$$

donde F_N es la energía libre del estado normal, m^* y e^* la masa y carga efectivas de los portadores de carga, y α y β dos parámetros que dependen de la temperatura. En ausencia de campos y gradientes, se obtiene:

$$F_S - F_N = \alpha |\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(r)|^4$$

La diferencia $F_S - F_N$ es la energía de condensación, y para que al sistema le resulte energéticamente favorable encontrarse en estado superconductor, dicha diferencia debe tomar un valor negativo, lo que implica que $\alpha(T) < 0$ y $\beta(T) > 0$.

A partir de la expresión de la energía libre, se pueden derivar las ecuaciones diferenciales de Ginzburg-Landau, que describen la distribución espacial del parámetro de orden $\psi(r)$, las supercorrientes $\mathbf{J}_s(r)$ y el campo magnético $\mathbf{B}(r)$.

De las ecuaciones diferenciales de Ginzburg-Landau, se obtiene de forma natural una longitud de coherencia:

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}} = \frac{\xi(0)}{\sqrt{1 - T/T_C}}$$

que representa las variaciones espaciales del parámetro de orden ψ . También se obtiene, además, que la longitud de penetración de los campos magnéticos en el superconductor es:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 \cdot |\psi|^2 \cdot e^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{1 - T/T_C}}$$

y que coincide, como era de esperar, con la longitud de penetración de London cuando se identifica $|\psi|^2 \equiv n_S$. A partir de estas longitudes características se define el parámetro de Ginzburg-Landau:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

1.2.5 Superconductores de tipo I y tipo II

La importancia del parámetro de Ginzburg-Landau reside en que su valor determina el signo de la energía superficial de las paredes de dominio entre zonas de material normal y superconductor. Así, para el caso de los superconductores clásicos (o de tipo I), en los que $\xi \gg \lambda$, el parámetro toma un valor $\kappa \ll 1$ que implica que la energía de pared es positiva. Esto significa que al superconductor le resulta energéticamente desfavorable crear este tipo de paredes y por lo tanto tiende a minimizar el número de paredes bajo la aplicación de campos magnéticos elevados, lo que se manifiesta en la aparición de una estructura de dominios (estado intermedio) de tamaño intermedio entre el tamaño macroscópico de la muestra y la longitud de coherencia microscópica.

Para el caso en que el parámetro de Ginzburg-Landau es grande (por ejemplo para $\lambda > \xi$), planteado por primera vez por Abrikosov [17], la situación es la contraria y la energía de pared es negativa. De esta forma, bajo la aplicación de campo, el material tiende a subdividirse en el máximo número de dominios posible, limitado por la longitud de coherencia. A este tipo de superconductores se les denomina de tipo II, para diferenciarlos de

los superconductores clásicos, y el punto de separación entre un tipo y otro fue establecido por el propio Abrikosov en $\kappa = 1/\sqrt{2}$.

Al contrario que en los superconductores de tipo II, la ruptura de la superconductividad en los materiales con $\kappa > 1/\sqrt{2}$ se produce de manera continua, permitiendo una penetración gradualmente mayor del flujo magnético a partir de un primer valor crítico H_{C1} hasta alcanzar un campo H_{C2} para el que el material es atravesado por completo por las líneas de campo (Figura 1.2a). Gracias a esta penetración parcial del flujo, el coste en energía para mantener el campo fuera del superconductor es menor, por lo que este campo crítico H_{C2} resulta ser mucho mayor que el campo crítico termodinámico H_C .

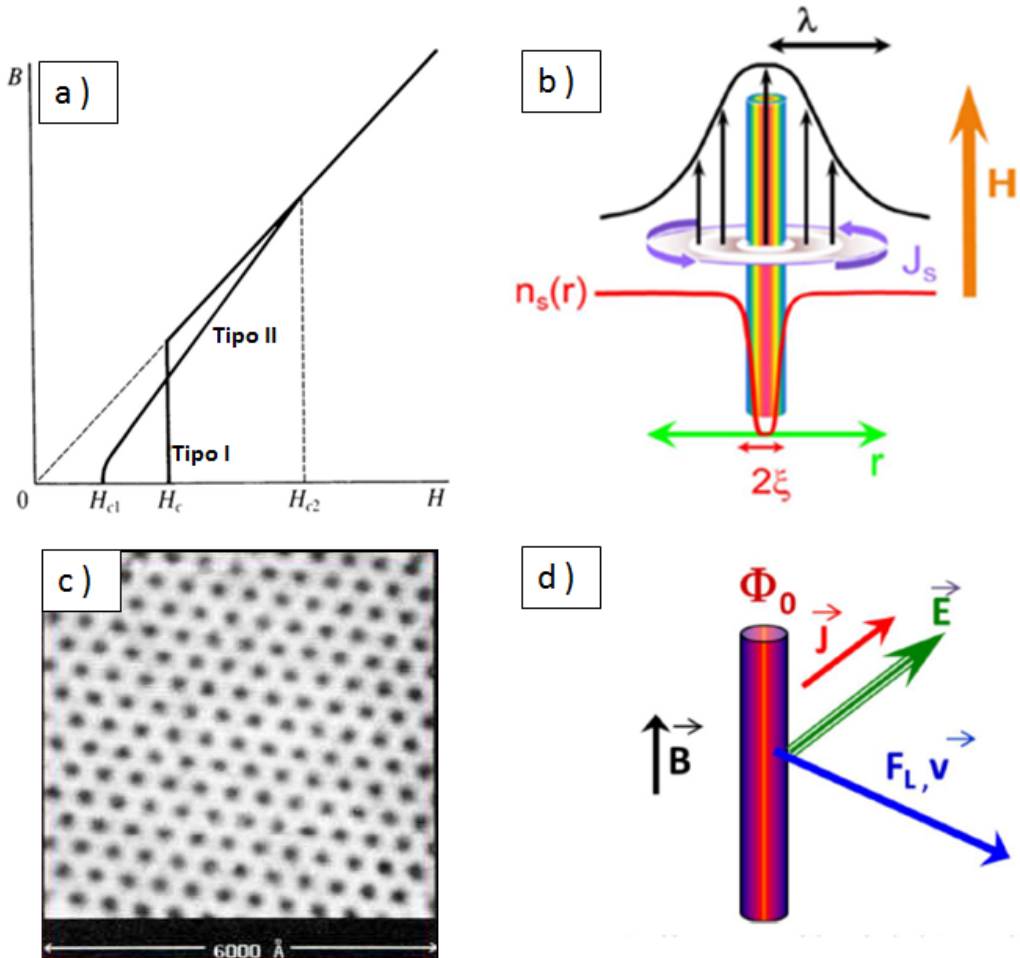
1.2.5.1 Vórtices superconductores

En el estado mixto entre H_{C1} y H_{C2} el flujo magnético no forma dominios laminares como en el caso de los superconductores de tipo I, sino que penetra en forma de un conjunto de "tubos" de flujo, denominados vórtices, cada uno de los cuales contiene un solo cuanto de flujo de valor:

$$\phi_0 = \frac{h}{e^*} = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$$

Morfológicamente, estos vórtices (Figura 1.2b) constan de una zona (núcleo) de material en estado normal de radio ξ , rodeada de supercorrientes que confinan el campo en el interior del vórtice, apantallándolo del resto del superconductor. Cuando dos vórtices se aproximan entre sí una distancia menor que λ , el solapamiento de los campos magnéticos hace que aumente la energía magnética. Para minimizar este efecto, aparece un potencial de repulsión que tiende a alejarlos la máxima distancia posible. De acuerdo con las predicciones de Abrikosov, corroboradas más tarde experimentalmente (Figura 1.2c), la estructura que adoptan los vórtices al organizarse es una red triangular. Al aumentar el campo aplicado, aumenta también el número de vórtices y por lo tanto el parámetro de red, a_0 , disminuye como:

$$a_0 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{\phi_0}{B}}$$



1. 2. a) Comparativa de la penetración del flujo magnético en los superconductores de tipo I y tipo II. b) Estructura de un vórtice superconductor. c) Red de Abrikosov observada en NbSe₂ mediante microscopía túnel [18]. d) Esquema de la dinámica de un vórtice superconductor ante la introducción de una corriente externa.

Cuando la densidad de vórtices sea tan alta que los núcleos de los vórtices comienzan a solapar, la superconductividad se habrá destruido por completo y todo el material se encontrará en estado normal. El valor para el que ocurre esto es el campo crítico, H_{C2} , cuya dependencia con la temperatura es de la forma:

$$H_{C2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(T)^2} = H_{C2}(0) \cdot \left(1 - T/T_C\right)$$

1.2.5.2 Dinámica de vórtices

En presencia de una corriente eléctrica externa, \mathbf{J}_{ext} , los vórtices experimentan una fuerza de Lorentz de valor:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J}_{ext} \times \mathbf{u} \cdot \phi_0$$

donde \mathbf{u} representa el vector director de las líneas de flujo que atraviesan los vórtices. Por efecto de esta fuerza los vórtices se desplazan, induciendo un campo eléctrico:

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$$

donde \mathbf{B} es el campo magnético aplicado y \mathbf{v} la velocidad de desplazamiento de los vórtices. Se puede ver cómo \mathbf{E} es paralelo a \mathbf{J}_{ext} (Figura 1.2d) por lo que la caída de potencial inducida por este campo eléctrico tiene la misma dirección y sentido que la corriente externa aplicada.

De acuerdo con esto, en un superconductor de tipo II perfecto bajo la aplicación de cualquier corriente eléctrica externa, por pequeña que sea, se producirá disipación, impidiendo que se muestre conductividad perfecta por encima de H_{C1} . Por suerte, los defectos presentes en los materiales reales actúan como centros de anclaje que dificultan el movimiento de los vórtices, haciendo que en la práctica la disipación no aparezca hasta que la corriente aplicada alcance una cierta intensidad crítica, J_C .

1.2.6 Superconductores de alta temperatura

El descubrimiento por parte de Bednorz y Müller de superconductividad en el compuesto "LBCO" (un óxido complejo de lantano, bario y cobre) [12], no solo fue un hito por mostrar una temperatura crítica (~35 K) por encima del límite predicho por la teoría BCS, sino que además abrió el campo de toda una nueva clase de superconductores con gran potencial. De hecho, tras este descubrimiento inicial, se sucedió el descubrimiento de una gran cantidad de nuevos superconductores, también óxidos de cobre complejos, pero basados en otros compuestos como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ ("YBCO") ([19],[20]), el "BSCCO" [21] y el "TBCCO" [22]. Esta nueva clase de superconductores mostraba las mismas propiedades que los superconductores conocidos hasta entonces, aunque los mecanismos responsables eran distintos.

1.2.6.1 Modelo de Lawrence-Doniach y teoría de Ginzburg-Landau anisótropa

El modelo de Lawrence-Doniach [23], desarrollado inicialmente para explicar las consecuencias de la estructura laminar en un material superconductor, y aplicado en el marco de los dicalcogenuros de metales de transición con moléculas orgánicas intercaladas, resultó de especial utilidad para analizar los nuevos óxidos superconductores, en los que la superconductividad se originaba en las capas de Cu-O. En este modelo, los superconductores laminares se visualizan como un conjunto apilado de superconductores bidimensionales (cada uno de ellos con un parámetro de orden bidimensional $\psi(x, y)$) acoplados entre sí por túnel Josephson entre capas adyacentes [24].

Tomando como dirección z la del eje c de la estructura cristalina, de manera que los planos ab serían las láminas superconductoras, y en ausencia de campo magnético, el modelo de Lawrence-Doniach establece que la energía libre para el sistema de capas toma la forma:

$$F = \sum_n \int \alpha |\psi_n|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi_n|^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \left(\left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2m_c s^2} |\psi_n - \psi_{n-1}|^2$$

donde las distintas masas m_{ab} y m_c representan los diferentes modos de transporte a lo largo de las direcciones principales, suponiendo que la pequeña anisotropía en el plano ab no es relevante.

Mientras que para bajas temperaturas el sistema se encuentra en un régimen bidimensional, a partir de cierta temperatura se produce el cambio efectivo a un régimen tridimensional. En este régimen próximo a T_c , donde predominan los fenómenos de longitud de onda larga, el modelo de Lawrence-Doniach se reduce a la teoría 3D de Ginzburg-Landau con anisotropía elipsoidal, con la masa representada por un tensor de masa efectiva cuya diagonal principal es $1/m_{ab}$, $1/m_{ab}$, $1/m_c$.

Debido a esta anisotropía en las masas, aparece también una anisotropía en las longitudes de onda, que pasan a definirse como:

$$\xi_i(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_i |\alpha(T)|}}$$

donde el subíndice i representa cada uno de los términos de la diagonal principal. De manera análoga, los campos críticos según las dos direcciones principales pasan a ser:

$$H_{C2||c} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}$$
$$H_{C2||ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c}$$

Dentro de esta aproximación tridimensional, la dependencia del campo crítico con el ángulo para valores intermedios entre los dos casos límite anteriores se puede expresar como:

$$\left(\frac{H_{C2}(\theta) \sin \theta}{H_{C2||c}}\right)^2 + \left(\frac{H_{C2}(\theta) \cos \theta}{H_{C2||ab}}\right)^2 = 1$$

o en la forma equivalente:

$$H_{C2}(\theta) = \frac{H_{C2||c}}{\sqrt{\sin^2 \theta + (1/\gamma^2) \cdot \cos^2 \theta}}$$

donde θ es el ángulo del campo con el plano ab y γ es el factor de anisotropía, definido como:

$$\gamma = \frac{H_{C2||ab}}{H_{C2||c}}$$

1.3 Plasmones de superficie

1.3.1 Plasmones de superficie en nanoestructuras

Dentro del grupo de excitaciones colectivas que conforman los plasmones de superficie, el caso más importante tanto desde el punto de vista fundamental como en términos de aplicaciones son los plasmones de superficie en nanoestructuras metálicas. Dependiendo de las dimensiones de la nanoestructura, se pueden distinguir entre plasmones superficiales localizados (*LSPs*), plasmones superficiales propagantes (*ESPs*) y modos plasmónicos.

Los plasmones superficiales localizados aparecen en nanopartículas con dimensión "0" [25,26], esto es, mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, y consisten en oscilaciones en fase de la nube electrónica de la partícula. Este tipo de plasmones se caracterizan por una longitud de onda de resonancia, para la que se produce la excitación.

Cuando las nanoestructuras solo poseen una dimensión mucho más pequeña que la longitud de onda incidente, como pueden ser las películas delgadas, presentan plasmones superficiales propagantes [6]. Este tipo de plasmones de superficie toman la forma de ondas que se propagan por la interfaz metal-dieléctrico con una relación de dispersión característica.

Por último, en estructuras mesoscópicas con dimensiones del orden de la longitud de onda incidente, los plasmones de superficie aparecen como ondas estacionarias, denominadas modos plasmónicos [REFBRONGERSMA], producto de la interacción constructiva entre las ondas iniciales y las reflejadas en los bordes de la nanoestructura. Esta interferencia constructiva solo se produce para ciertas longitudes de onda múltiplo de las dimensiones de la nanoestructura.

Dado que los sistemas con que se ha trabajado en esta tesis presentan plasmones de superficie propagantes, la introducción desarrollada en este capítulo se centrará en los fundamentos físicos de éstos.

1.3.2 Breve revisión histórica

Los primeros vestigios del uso de plasmones localizados se remontan hasta decenas de siglos atrás, siendo la copa de Licurgo (Figura

1.3) no solo el ejemplo más famoso sino también el más antiguo. Este artefacto romano del siglo IV, fabricado en cristal con inclusiones de nanopartículas metálicas, muestra distintos colores dependiendo de si se observa la luz transmitida desde su interior o la reflejada en su exterior. Este enigmático efecto es debido a la interacción de la luz con los plasmones localizados de las nanopartículas embebidas en el interior, de tal forma que al excitarse en las distintas condiciones de iluminación, las nanopartículas actúan como filtro de color sobre la luz blanca y el vidrio muestra un color diferente. Éste fue también el principio empleado durante los siglos posteriores para tintar el cristal utilizado en las vidrieras de iglesias y catedrales. Sin embargo, los primeros estudios científicos no aparecieron hasta 1904, cuando Garnett [27] describió en términos de la teoría de Drude [1] los diferentes colores observados en cristales dopados. Años después, la teoría de dispersión luminosa por partículas metálicas esféricas, desarrollada por Mie [28] y ampliada por Gans [29] para el caso de partículas esferoidales, sentó las bases teóricas para explicar la fenomenología de los plasmones de superficie localizados. Finalmente, en 1964 De Voe completó la descripción para el caso de nanopartículas de formas complejas mediante la introducción del método de aproximación por dipolos discretos [30].



Figura 1.3. La copa de Licurgo iluminada a) desde el exterior (luz reflejada) y b) desde el interior (luz transmitida). *Imagen tomada de [31].*

Por otra parte, los primeros estudios documentados sobre plasmones superficiales propagantes en intercaras metal-dieléctrico (a los que nos referiremos en adelante simplemente como plasmones superficiales) datan de 1902, cuando Woods observó anomalías en medidas de reflexión óptica sobre redes de difracción metálicas [32]. Más tarde, estas anomalías fueron estudiadas por Fano y asociadas con ondas electromagnéticas en la superficie de dichas redes [33]. Ya en 1956, Pines describió teóricamente las características de la pérdida de energía experimentada por electrones rápidos viajando a través de metales, y las atribuyó a oscilaciones colectivas de los electrones libres del metal a las que denominó "plasmones" [34]. Un año después, Ritchie propuso el concepto de plasmones superficiales, en el contexto de pérdidas de energía de electrones en películas delgadas, demostrando que podían existir modos plasmónicos cerca de la superficie de los metales, que fueron verificados experimentalmente más tarde por Powell y Swan [35]. El propio Ritchie observó en 1968 las anomalías de Wood, y las describió en términos de la resonancia de plasmones superficiales excitados en las redes [36]. Sin embargo, el mayor avance en el estudio de plasmones superficiales tuvo lugar cuando Otto [37], Kretschmann y Raether [39,40] presentaron métodos sencillos para conseguir la excitación óptica de plasmones superficiales en películas metálicas. Finalmente, en 1974 Cunningham acuñó el término "polaritones plasmónicos de superficie" [41] y se describió el efecto de aumento que producían sobre la señal Raman superficial (*SERS*) [42]. Desde entonces, y sobre todo a partir de la década de 1990, la expansión en el uso del *SERS*, la posibilidad de definir las propiedades ópticas de estructuras metálicas mediante técnicas de nanoestructuración y el desarrollo de sensores han sido protagonistas del rápido crecimiento en el número de aplicaciones en que se encuentran presentes los plasmones superficiales.

1.3.3 Propiedades fundamentales de los plasmones de superficie propagantes

La mayoría de las propiedades ópticas de los metales pueden describirse adecuadamente mediante el modelo de Drude, asumiendo que el material está formado por una red de núcleos iónicos y una nube de electrones que se mueven libremente en el interior del metal. Estos electrones de conducción muestran oscilaciones colectivas cuantizadas en

forma de ondas de plasma. El cuanto de volumen de plasma tiene una energía $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi \cdot n \cdot e/m}$, siendo ω_p la frecuencia de plasma, n la densidad de electrones, m la masa y e la carga del electrón, y que resulta ser del orden de 10 eV para la mayoría de los metales [6],[43].

Una extensión muy importante de la física de plasmas la constituyen los plasmones de superficie. En este marco se puede demostrar que la teoría de Maxwell, con las condiciones de contorno adecuadas, permite la propagación de ondas a lo largo de una superficie metálica con frecuencias dentro de un rango desde $\omega = 0$ hasta $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, dependiendo del vector de onda k [6].

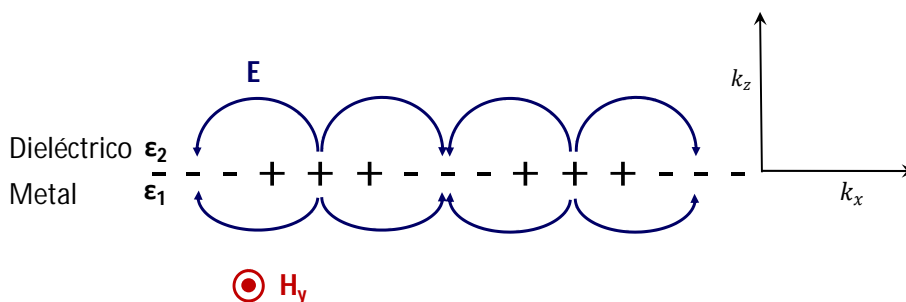


Figura 1.4. Esquema de la propagación de plasmones superficiales propagantes.

1.3.3.1 Relación de dispersión

La existencia de fluctuaciones coherentes de electrones en forma de oscilaciones de plasma superficiales fue inicialmente demostrada mediante experimentos de espectroscopia EELS [35]. La dependencia de la frecuencia ω de estas oscilaciones longitudinales en función de su vector de onda k_x viene dada por la relación de dispersión $\omega(k_x)$. Estas fluctuaciones de carga confinadas en la dirección z dentro de una distancia del orden de 1 Å, llevan asociado un campo electromagnético transversal y longitudinal (Figura 1.4), cuyo valor es máximo para la superficie del metal, $z = 0$, y que tiende a cero para $|z| \rightarrow \infty$. Este campo viene descrito por la ecuación [6]:

$$E = E_0^\pm \exp(+i(k_x \cdot x \pm k_z \cdot z) - \omega t)$$

donde el signo $-$ se toma para $z \leq 0$ (interior del metal), y el signo $+$ para $z \geq 0$, k_z es imaginario, lo que se traduce en el decaimiento exponencial del

campo en el eje z , y $k_x = 2\pi/\lambda_p$, siendo λ_p la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de plasma.

Aplicando las ecuaciones de Maxwell para la frontera entre un metal "infinito" con función dieléctrica $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 + i\varepsilon''_1$ y un medio dieléctrico ε_2 (p. ej. aire) se obtiene que:

$$D_0 = \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0$$

$$k_{z1} = \sqrt{\varepsilon_1 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}, \quad k_{z2} = \sqrt{\varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2}$$

El vector de onda k_x es continuo en la intercara, y su relación de dispersión se puede escribir como:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$$

Asumiendo que tanto ω como ε_2 son reales, y que $\varepsilon''_1 < |\varepsilon'_1|$, se obtiene que k_x es un vector de onda complejo $k_x = k'_x + ik''_x$ con:

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}}$$

$$k''_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon'_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\varepsilon''_1}{2(\varepsilon'_1)^2}$$

donde k''_x representa la absorción interna, mientras que para que k'_x sea real $\varepsilon'_1 < 0$ y $|\varepsilon'_1| > \varepsilon_2$, condición que se cumple en los metales y en semiconductores dopados cerca de la frecuencia característica.

Comparando la relación de dispersión de los plasmones superficiales con la de la luz (Figura 1.5) se comprueba cómo aunque para valores de k'_x pequeños ambas están muy próximas, la relación de dispersión de los plasmones superficiales siempre queda por debajo, por lo que éstos no se pueden transformar en luz y se consideran no radiativos. Por otra parte, para k'_x grandes o cuando $\varepsilon' \rightarrow -\varepsilon_2$, la relación de dispersión se aproxima a:

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}$$

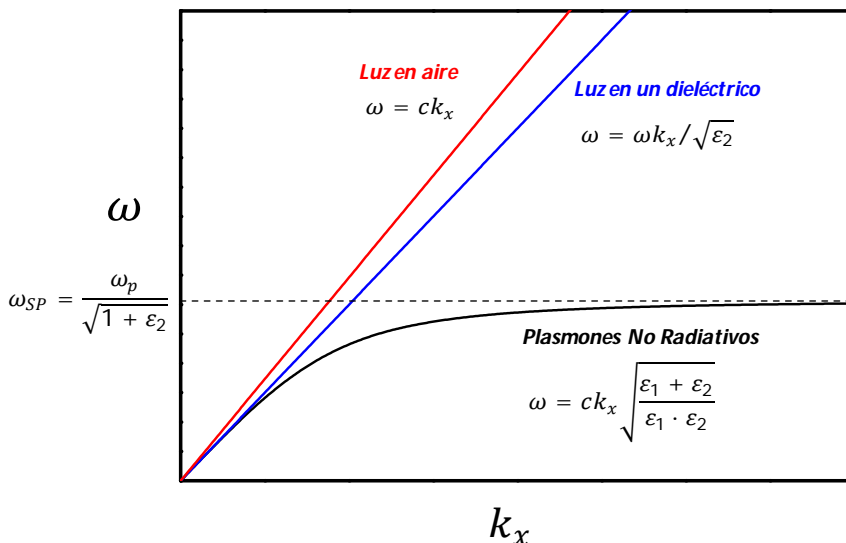


Figura 1.5. Relaciones de dispersión para: luz propagándose en aire (rojo), luz propagándose en un dieléctrico (azul) y plasmones superficiales no radiativos en un metal con ϵ_1 (negro).

donde ω_p es la frecuencia de plasma del gas de electrones libre en el metal

$$\omega_p = \sqrt{4\pi \cdot n \cdot e^2 / m} .$$

1.3.3.2 Longitud de penetración y longitud de propagación

Como ya se ha mostrado, dada la naturaleza imaginaria de los vectores de onda k_{zi} , la amplitud del campo eléctrico de los plasmones superficiales disminuye exponencialmente en la dirección normal a la superficie (Figura 1.6). Se puede definir por tanto la longitud de penetración para la que el campo cae hasta un $1/e$ veces ($\sim 37\%$) su valor en la intercara como:

-Para el medio dieléctrico:
$$\delta_d = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_1' + \epsilon_2}{\epsilon_2^2}}$$

-Para el metal:
$$\delta_m = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_1' + \epsilon_2}{\epsilon_1'^2}}$$

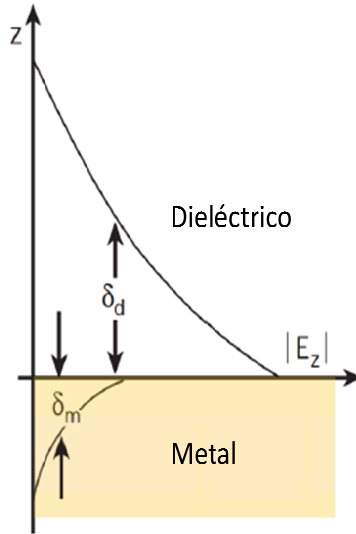


Figura 1.6. Esquema del decaimiento espacial del campo eléctrico de los plasmones superficiales. Se han señalado las longitudes de penetración en cada medio (Figura adaptada de [44]).

Análogamente, dado que la intensidad de los plasmones que se propagan a lo largo de la superficie disminuye exponencialmente como $\sim \exp(-2k_x'' \cdot x)$, se define la longitud de propagación como la distancia respecto al punto de origen para la cual la el módulo del campo disminuye hasta un $\sim 37\%$ de su valor inicial:

$$L_i = \frac{1}{2k_x''}$$

1.3.4 Excitación de plasmones superficiales mediante luz

El uso de fotones para excitar plasmones superficiales se encuentra con la dificultad, ya mencionada, de que la relación de dispersión de los plasmones queda por debajo de la línea de la luz ($k_x < \omega/c$). Así, para una determinada energía de fotón, $\hbar\omega$, es necesario incrementar su vector de onda $\hbar\omega/c$ en una cantidad adicional Δk_x para poder "convertir" los fotones en plasmones superficiales. Los plasmones que resultan de este acoplamiento se denominan polaritones plasmónicos superficiales (SPP) [6], y para conseguirlo existen dos métodos principales: usando redes de difracción y mediante el fenómeno de reflexión total atenuada.

1.3.4.1 Acoplamiento por redes de difracción

Cuando la luz incide con un ángulo θ_0 sobre una red de difracción de constante a , el haz incidente puede difractarse, incrementando o disminuyendo la componente del vector de onda paralela a la superficie en una cantidad $k_x = k \cdot \sin \theta_0$ [6]. La excitación de los plasmones de superficie se consigue cuando la componente del vector de onda en el plano para un orden de difracción determinado coincide con la de los plasmones, estableciendo la condición para el acoplamiento:

$$k_{SP} = n_0 \cdot k \cdot \sin \theta_0 + k_{red} = n_0 \cdot k \cdot \sin \theta_0 \pm \nu \cdot G$$

donde ν es un número natural, G el vector recíproco de la red $G = \frac{2\pi}{a} n_0$ y n_0 el índice de refracción del dieléctrico en el que se encuentra la red.

En este caso, la detección de la excitación se manifiesta como un mínimo en la intensidad de luz reflejada. Además, el proceso puede ocurrir a la inversa, de tal manera que la propagación de plasmones por la superficie de la red de difracción resulte en la transformación de los plasmones en luz.

1.3.4.2 Acoplamiento mediante reflexión total atenuada

Si la luz se refleja en una superficie metálica cubierta por un medio dieléctrico de constante $\epsilon_0 > 1$, por ejemplo un prisma de vidrio, el momento de los fotones pasa a ser $(\hbar\omega/c)\sqrt{\epsilon_0}$, y la proyección del vector de onda en la superficie:

$$k_x = \sqrt{\epsilon_0} \frac{\omega}{c} \sin \theta_0$$

De esta manera, se puede encontrar un ángulo de incidencia θ_0 para el que la relación de dispersión de los plasmones interseca con la proyección del vector de onda de los fotones (Figura 1.7), de manera que se consiga la excitación de los plasmones superficiales en la intercara metal/aire. Como en el caso anterior, la resonancia se detecta a través de la observación de un mínimo en la intensidad de la luz reflejada [37].

Otra forma de ver este proceso es considerar la formación de ondas evanescentes en la frontera vidrio/metal para la iluminación en condiciones de reflexión total atenuada. Estas ondas se propagan con una velocidad de fase $v = \omega/k_x = c/(\sqrt{\epsilon_0} \sin \theta_0)$ en la intercara, transfiriendo el momento

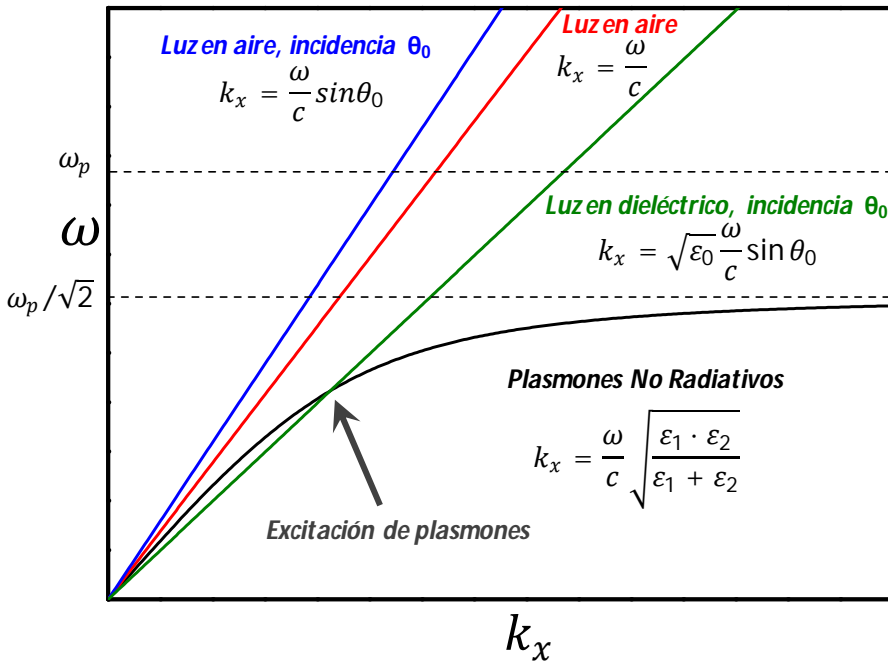


Figura 1.7. Relaciones de dispersión para: Luz propagándose en aire (rojo), plasmones superficiales no radiativos en un metal ϵ_1 (negro), luz incidiendo desde aire con un ángulo θ_0 (azul) y luz incidiendo desde un dieléctrico ϵ_0 con un ángulo θ_0 (verde). Se ha señalado el punto en el que la relación de dispersión de la luz incidente desde el dieléctrico interseca con la de los plasmones, produciendo su excitación.

necesario para cumplir la condición de resonancia de los plasmones superficiales.

Para excitar plasmones superficiales mediante este método, se pueden considerar dos configuraciones principales: la configuración de Otto [37] y la configuración de Kretschmann-Raether [39]. En el Capítulo 2 se tratarán con más detalle ambas configuraciones y su uso en sistemas experimentales, así como los mecanismos físicos implicados.

1.4 Planteamiento de la tesis

La exposición del trabajo realizado en esta tesis se ha organizado de la siguiente manera:

-El **Capítulo 1** se ha dedicado a la introducción de los conceptos físicos fundamentales sobre superconductividad y plasmones de superficie, de manera que sirvan de base para la exposición y análisis de los experimentos realizados.

-En el **Capítulo 2** se detallan las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo, incluyendo tanto las técnicas de fabricación como las de caracterización y los programas empleados en las simulaciones.

-El **Capítulo 3** contiene los resultados obtenidos en los experimentos con monocristales superconductores. El análisis se ha enfocado en la descripción de las propiedades de ambos compuestos, puestas en contexto y comparadas con los principales estudios del campo. A través de medidas de transporte eléctrico, se ha caracterizado la respuesta de los cristales bajo distintas condiciones de temperatura y campo magnético aplicado. Se ha puesto un especial énfasis en mostrar cómo la influencia de los defectos intrínsecos influye en las propiedades de transporte.

-El **Capítulo 4** se dedica a los experimentos realizados en sistemas con resonancia de plasmones de superficie, orientados al uso de este fenómeno en el diseño de sensores. Previamente al desarrollo de los experimentos con películas nanoestructuradas, se incluye como sección introductoria un estudio sobre la influencia de la orientación de un elemento del sistema experimental (el fotodiodo) en las medidas y cómo corregir los errores asociados. La siguiente sección se dedica al estudio de los efectos de calentamiento asociados a la excitación de plasmones de superficie, mientras que en la última sección se analiza la influencia que un conjunto de nanoestructuras ferromagnéticas ordenadas produce en la propagación de plasmones superficiales.

-Por último, en el **Capítulo 5** se resumen las principales conclusiones de este trabajo.

Referencias

- [1] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle", *Ann. Phys.* **306**(3) (1900) 566.
- [2] L. D. Landau, "The theory of a Fermi liquid", *Soviet Physics JETP-USSR* **3**(6) (1957), 920.
- [3] E. C. Stoner, "Collective electron ferromagnetism", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **165**(922) (1938) 372.
- [4] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, "Iron-based layered superconductor: LaOFeP", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, "Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K", *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [6] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [7] S. A. Maier, *Plasmonics* Springer-Verlag, Berlin (2006).
- [8] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sensors and Act. B Chem.* **54** (1999) 3.
- [9] H. Kamerling Onnes, "Further experiments with liquid helium. D. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury", *Leiden Comm.* **122b** (1911)
- [10] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, "On the theory of superconductivity", *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, "Microscopic theory of superconductivity", *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [12] G. Bednorz, K. A. Müller, "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system" *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [13] W. Meissner, R. Ochsenfeld, "Ein neuer Effect bei Eintritt der Supraleitfähigkeit", *Naturwissenschaften* **21** (1933) 787.

- [14] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity, 2nd edition*, Dover Books on Physics (2004).
- [15] T. E. Faber, A. B. Pippard, "The penetration depth and high-frequency resistance of superconducting aluminium" *Proc. Roy. Soc. (London)* **A231** (1955) 336.
- [16] L. P. Gor'kov, "Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity", *Soviet Physics - JETP* **9** (1959) 1364.
- [17] A. A. Abrikosov, "On the magnetic properties of superconductors of the second group", *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **32** (1957) 1442.
- [18] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, J. V. Waszczak, "Scanning tunneling microscope observation of the Abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid", *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 214.
- [19] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure", *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [20] S. Hikami, T. Hirai, S. Kagoshima, "High transition temperature superconductor: Y-Ba-Cu oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L314.
- [21] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, "A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [22] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, "Superconductivity in the rare-earth-free Tl Ba Cu O system above liquid-nitrogen temperature", *Nature* **232** (1988) 55.
- [23] W. E. Lawrence, S. Doniach, *Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys.* (1970) editado por E. Kanda, p361.
- [24] P. W. Anderson, "c-Axis electrostatics as evidence for the interlayer theory of high-temperature superconductivity", *Science* **279** (1998) 1196.
- [25] M. Vollmer, U. Kreibitz, *Optical properties of metal clusters, Springer series in material sciences* Springer-Verlag, Berlín (1995)
- [26] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles. fundamentals and applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**(28) (2011) 283001.

- [REFBRONGERSMA] M. L. Brongersma, P. G. Kik, *Surface plasmon nanophotonics* Springer-Verlag, Berlín (1988).
- [27] J. C. M. Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, **203** (1904) 385.
- [28] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik*, **330**(3) (1908) 377.
- [29] R. Gans, "Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen", *Annalen der Physik*, **342**(5) (1912) 881.
- [30] H. De Voe, "Optical properties of molecular aggregates. i. classical model of electronic absorption and refraction", *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 393.
- [31] "The Lycurgus Cup" - <https://britishmuseum.tumblr.com>
- [32] R. W. Wood, "On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum", *Proceedings of the Physical Society of London*, **41** (1964) 393.
- [33] U. Fano, "The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves)", *J. Opt. Soc. Am.* **31** (1941) 213.
- [34] D. Pines, "Collective energy losses in solids", *Rev. Mod. Phys.* **28** (1956) 184.
- [35] C. J. Powell, J. B. Swan, "Origin of the characteristic electron energy losses in magnesium", *Phys. Rev.*, **116** (1959) 81.
- [36] R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, R. N. Hamm, "Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction", *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1530.
- [37] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", *Z. Phys.* **216** (1968) 398.
- [39] H. Raether, E. Kretschmann, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light", *Z. Naturforsch. A* **23** (1968) 2135.

[40] E. Kretschmann, "Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen", *Z. Phys.***241**(4) (1971) 128.

[41] S. L. Cunningham, A. A. Maradudin, R. F. Wallis, "Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve", *Phys. Rev. B* **10** (1974) 163.

[42] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. Mcquillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode", *Chem. Phys. Lett.* **26**(2) (1974) 163.

[43] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* John Wiley&Sons, Inc. 8th edition (2005).

[44] A. Serrano, "Modified Au-based nanomaterials studied by surface plasmon resonance spectroscopy", *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, 2014.

2 Técnicas experimentales

2.1 Técnicas de fabricación

2.1.1 Litografía por haz de electrones

La litografía electrónica por haz de electrones (*EBL* por sus siglas en inglés) es una técnica de nanofabricación que utiliza un haz de electrones acelerados como radiación para alterar un polímero sensible y definir patrones con distintos propósitos. El uso de los electrones como radiación, permite alcanzar una resolución muy alta, afectada en última instancia más por las propiedades de la resina y la óptica del sistema que por los límites de difracción. El sistema básico consiste en una columna de microscopio electrónico de barrido conectada a un software específicamente diseñado para controlar el haz siguiendo patrones definidos por el usuario.

Para la definición de las nanoestructuras magnéticas en esta tesis, se ha utilizado un equipo de litografía por haz de electrones perteneciente al CAI de Técnicas Físicas de la UCM. Este equipo consta de un microscopio electrónico de barrido de *Zeiss*, equipado con una plataforma móvil y un filamento de LaB_6 , y una unidad de control de *Raith*, que comprende el software y hardware necesarios para dirigir y controlar las propiedades del haz de electrones durante la litografía. El equipo permite operar con voltajes de aceleración entre 0.5 kV y 30 kV y alcanzar una resolución máxima de 50 nm.

El proceso de litografiado se realiza en varias etapas, la primera de las cuales consiste en el recubrimiento (*spin coating*) del sustrato con resina sensible a electrones. Para ello, se utiliza una centrifugadora (*spinner*) que apresa el sustrato sobre el eje rotatorio mediante una pequeña bomba de vacío. Cuando se hace girar el eje, la resina es proyectada progresivamente, de manera que la capa depositada va reduciéndose hasta alcanzar el espesor deseado. El grosor y la uniformidad de la capa dependerán tanto de la velocidad y tiempo de centrifugado, como de la concentración del componente polimérico y el disolvente usado para la dilución.



Figura 2. 1. Equipo de Litografía electrónica *Raith 50* utilizado en la tesis.

En nuestro caso, se ha utilizado PMMA 950 diluida al 4% en anisol de *Microchem*. Esta resina es de tipo positivo, lo que significa que la exposición al haz de electrones provoca la ruptura de enlaces en la cadena polimérica, volviéndola más vulnerable al líquido de revelado de manera que éste creará "huecos" en las zonas que han sido expuestas. En contraposición, las resinas negativas sufren el proceso opuesto, ya que la exposición al haz refuerza enlaces y evita que esas zonas sean disueltas por el revelador.

De acuerdo con las hojas de datos proporcionadas por el fabricante, el proceso de centrifugado se realiza a 5000 rpm durante 1 minuto para conseguir un espesor de 200 nm. Posteriormente, el sustrato se sitúa sobre una placa calefactora a 180 °C durante un minuto para eliminar el disolvente.

Una vez preparado el sustrato con la resina, se fija en la plataforma del microscopio electrónico y se procede a la calibración de éste. El primer ajuste a realizar es el centrado de la óptica de la columna del SEM, para lo cual se hace variar rápidamente el enfoque (*focus wobble*) mientras se toman imágenes de un elemento de referencia (que puede ser una mota de polvo, una muestra patrón o una marca de exposición hecha con el haz de

electrones en la propia resina), de manera que se van variando los posicionadores mecánicos de la columna hasta que el elemento enfocado se mantiene centrado mientras se realiza el *focus wobble*. A continuación se corrige el astigmatismo, utilizando para ello los controles del software del microscopio. Por último, se alinea el sistema de referencia del microscopio con los ejes de la muestra y se realiza la corrección de los campos de escritura. Esta corrección es crítica cuando se pretenden hacer litografías que excedan el tamaño del campo de escritura, pues al desplazar la plataforma para continuar litografiando la región adyacente, se puede producir el desalineado (*stitching*) entre los patrones de ambas regiones.

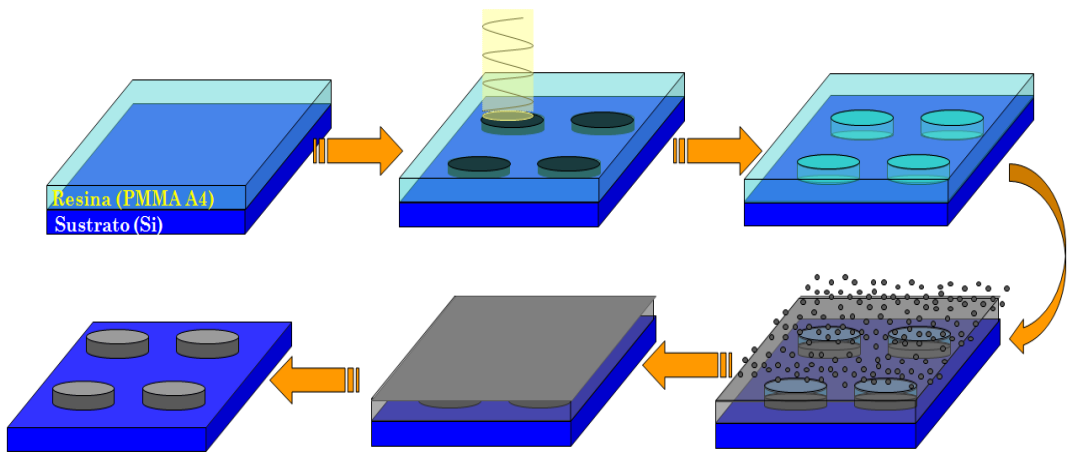


Figura 2.2. Esquema de las distintas etapas del proceso de fabricación de nanoestructuras por litografía electrónica + pulverización catódica empleado en la tesis.

Tras ajustar todo el sistema, el siguiente paso es cargar el diseño a litografiar en el software de escritura y elegir los parámetros relativos a la dosis. Esta elección es crítica para determinar la nanoestructuras fabricadas, ya que tanto una subexposición como una sobreexposición del patrón repercutirán negativamente en la resolución final obtenida. Por ello, es conveniente preparar muestras previas con tests de dosis, los cuales permiten elegir la densidad de corriente óptima para obtener nanoestructuras bien definidas y con las características deseadas para el sustrato y resina utilizados. Una vez ajustado todo teniendo en consideración los mencionados tests, se pasa a realizar la exposición.

Después de la exposición, se lleva a cabo el revelado en MIBK:IPA 1:3 (dilución de metilisobutil-cetona en alcohol isopropílico) durante un minuto, de tal manera que, como ya se ha señalado para resinas positivas, el patrón queda definido en forma de huecos en la resina correspondientes a las zonas que han sido expuestas al haz de electrones. Finalmente, después de depositar el material sobre la litografía, se sumerge la muestra en acetona para disolver la resina y levantar (*lift-off*) la película delgada sobrante.

2.1.2 Fotolitografía

La fotolitografía o litografía óptica es una técnica de microfabricación en la que se emplea un haz de luz, generalmente ultravioleta, para transferir un patrón sobre una resina sensible a esta radiación. Al contrario que en la litografía electrónica, el haz no se puede dirigir de manera controlada y precisa para definir el patrón, sino que se emplea una máscara interpuesta entre la lámpara y la muestra de tal forma que solo se exponga el área deseada. En esta técnica la resolución está fuertemente limitada por la longitud de onda de la luz utilizada, siendo del orden de la micra para sistemas convencionales.

En esta tesis se ha utilizado un alineador de máscaras de *Karl Suss* perteneciente al CAI de Técnicas Físicas de la UCM. Este equipo dispone de una lámpara de mercurio (con longitudes de emisión de 365 nm y 405 nm) refrigerada por aire comprimido, acoplada a un microscopio óptico y a un sistema de posicionamiento mecánico. La máscara usada consiste en una capa de cromo depositada sobre una placa de cuarzo (transparente al ultravioleta) con el diseño del patrón que se desea transferir. Dicho diseño se usará para mantener una capa de resina protectora en forma de puente de medida sobre la película de oro para proteger esta zona del posterior ataque químico.

De forma análoga a la EBL, el proceso de litografía se divide en varias etapas. En primer lugar se recubre el sustrato con la resina adecuada, que en nuestro caso es la resina positiva S1813 de *Microchem*, se centrifuga a 5000 rpm durante un minuto para obtener una capa de 1.3 μm de grosor y finalmente se sitúa sobre la placa calefactora a 115 °C durante un minuto.



Figura 2.3. Alineador de máscaras utilizado en la tesis.

Una vez preparada la capa de resina, el siguiente paso consiste en alinear la máscara con la muestra. Para ello, se fija la muestra en la plataforma móvil y por medio un conjunto de tornillos micrométricos se ajusta la posición y orientación de ésta respecto al motivo de la máscara, fijada a su vez a una plataforma con conexiones de vacío que sostienen por succión la placa de vidrio. Tras el alineamiento geométrico, se emplea el microscopio óptico para ajustar la separación entre la muestra y la máscara, variando la altura hasta que el enfoque es adecuado de manera que se eviten efectos de sombreado que perjudicarían la resolución final. A continuación, se expone la muestra a la luz ultravioleta durante 4 segundos. El tiempo de exposición depende de la potencia de salida de la lámpara, calibrada en 11.3 mW/cm^2 para 365 nm y 27 mW/cm^2 para 405 nm en nuestro equipo.

Por último, se lleva a cabo el revelado usando MIF-319 de *Microchem* durante un minuto, enjuagando después la muestra en agua desionizada durante otro minuto para evitar que el revelador siga erosionando (aunque más lentamente) el área no expuesta.

2.1.3 Pulverización catódica

La fabricación de las nanoestructuras de permalloy en esta tesis (ver Capítulo 4.3) ha sido realizada mediante pulverización catódica (*sputtering*) de tipo magnetrón. Ésta es una técnica de deposición física en fase vapor (*PVD* por sus siglas en inglés) que se basa en el bombardeo de iones sobre una pastilla o disco (*blanco*) del material a depositar. Una de las ventajas de la técnica es que permite fabricar películas delgadas de una gran variedad de materiales, desde metales magnéticos como el permalloy a metales no magnéticos, semiconductores o incluso aislantes, si bien es cierto que son necesarias ligeras variaciones en el equipo dependiendo de las características del material a depositar. En el caso que nos ocupa, para la fabricación se han empleado magnetrones de tipo DC adaptados para blancos magnéticos.

Todo el proceso tiene lugar en una cámara de alto vacío, trabajando con presiones base en el rango de 10^{-8} - 10^{-7} Torr. Es importante controlar y reducir al máximo esta presión, puesto que de ella dependerá la concentración de impurezas en la película depositada, lo cual puede ser un factor crítico para las propiedades de dicha película.

Para llevar a cabo el crecimiento, y después de haber reducido la presión base en la cámara el máximo posible, se comienza introduciendo argón gaseoso de alta pureza (99.999 %). La presión de trabajo se fija en un rango entre 1 y 10 mTorr, y el control se realiza ajustando el regulador de flujo mientras se continúa evacuando la cámara con una bomba turbomolecular apoyada por una bomba rotatoria. Durante todo el proceso, la bomba turbomolecular trabaja en modo de rendimiento reducido, bien por bloqueo parcial de la apertura de bombeo o bien por limitación electrónica de las revoluciones por minuto (o ambos simultáneamente). De esta forma se alivia la tensión mecánica sobre la turbina de la bomba y a la vez se reduce el consumo de gas argón.

Una vez ajustada la presión de argón en la cámara, se procede a la creación de plasma por ionización de los átomos de este gas inerte. Para ello, se aplica una gran diferencia de potencial entre los componentes del magnetrón que actúan como electrodos: el blanco de material a depositar actúa como cátodo y la carcasa del magnetrón, aislada eléctricamente del

blanco, actúa como ánodo. De esta manera, el campo eléctrico generado ioniza los átomos del gas en las proximidades del blanco.

Para conseguir que los iones de argón impacten contra el blanco, el magnetrón consta de un conjunto de imanes permanentes situados inmediatamente bajo el blanco, dispuestos de tal forma que las líneas de campo magnético deflecan los cationes hacia el mismo, arrancando con sus impactos átomos del material a depositar. Incidentalmente, las líneas de campo fuerzan trayectorias helicoidales en los electrones del plasma, lo que consigue aumentar la tasa de ionización del gas y ayuda a mantener este plasma a menor presión de la necesaria para el encendido inicial. Es importante señalar que la pieza metálica en que se hallan insertados los imanes permanentes ha de ser refrigerada por agua, para evitar que la cantidad de calor disipada en la generación y mantenimiento del plasma deterioren las propiedades de estos imanes.

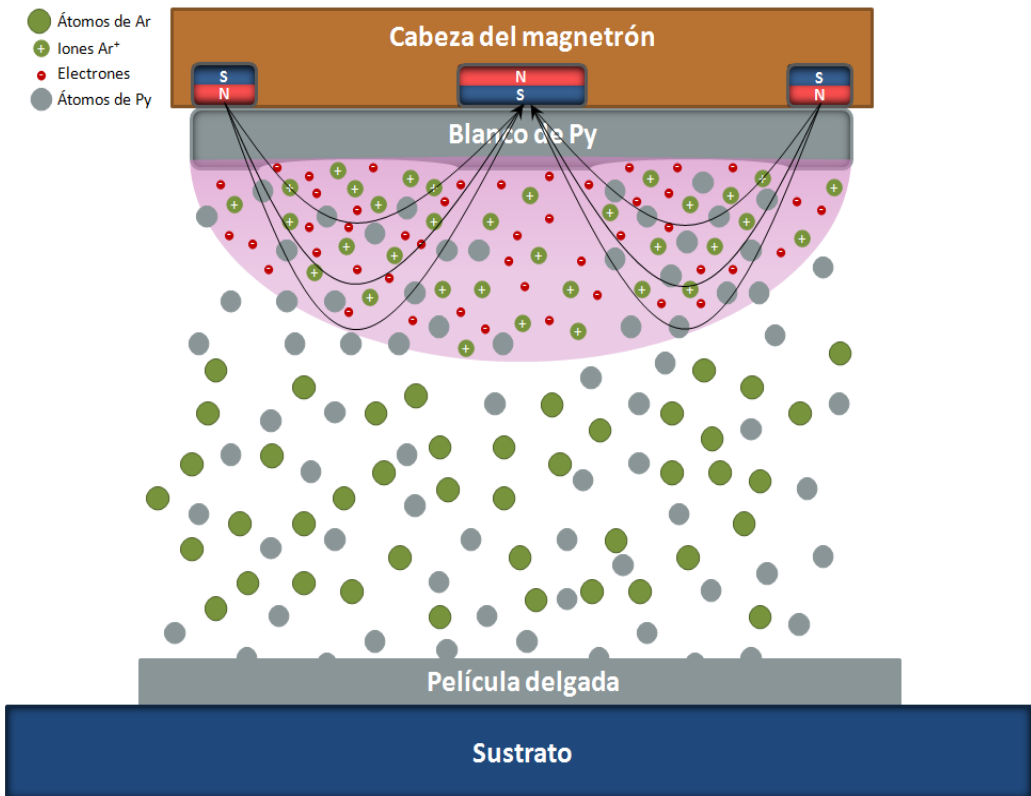


Figura 2.4. Esquema del proceso de pulverización catódica.

Finalmente los átomos de material arrancados, eléctricamente neutros y por lo tanto no afectados ni por el campo eléctrico ni por el magnético generados en el magnetrón, salen despedidos en una trayectoria aproximadamente perpendicular a la superficie del blanco. Así, el sustrato sobre el cual se desea crecer la película delgada es situado frente al magnetrón, de manera que los átomos se adhieran formando poco a poco la película. Las características estructurales de la película dependen de un gran número de parámetros que pueden ser controlados durante el proceso, entre ellos la presión de argón en la cámara, la distancia del sustrato al blanco y la potencia de trabajo del magnetrón. Todo ello, unido a la variedad de materiales que se pueden emplear como blancos, hacen del sputtering una técnica muy versátil en nanofabricación.



Figura 2.5. Equipo de pulverización catódica AJA utilizado en la tesis

Para el desarrollo de esta tesis, se ha utilizado un equipo de sputtering de la marca *AJA International* perteneciente al Laboratorio de Superconductividad y Películas delgadas de la UCM. Este equipo consta de una cámara con dos magnetrones acoplados a la misma con cierres KF (anillo de vitón) y un portamuestras giratorio, compuesto por dos platos que permiten introducir varios sustratos a la vez y fabricar diferentes muestras de manera sucesiva e independiente durante el mismo proceso. Además, el equipo dispone de una trampa de nitrógeno líquido que puede ser utilizada para reducir el número de impurezas en la cámara, permitiendo alcanzar presiones base de hasta $2 \cdot 10^{-8}$ Torr.

2.1.4 Evaporación por haz de electrones

Las películas delgadas de oro han sido fabricadas empleando un equipo de evaporación por haz de electrones. En este tipo de técnica *PVD*, se emplea un haz de electrones acelerado hasta un blanco del material a depositar, de manera que el calentamiento producido por la transferencia de energía de los electrones al blanco produce la evaporación del mismo.

Para esta técnica, es necesario trabajar en una cámara de vacío a presiones por debajo de $7.5 \cdot 10^{-5}$ Torr, puesto que un buen vacío es imprescindible tanto para permitir el flujo de los electrones hasta el blanco, como para aumentar el recorrido libre medio de los átomos evaporados, del cual depende la calidad de la película depositada.

La fuente que provee el haz de electrones es un filamento metálico (p. ej. de wolframio) por el que se hace pasar una corriente para calentarlo hasta su temperatura de emisión de electrones. Antes de comenzar con este proceso, es conveniente realizar un desgasificado del filamento, eliminando las moléculas de gas que hayan quedado adsorbidas por exposición de éste a la atmósfera (por ejemplo al abrir la cámara). Para ello, se introduce una corriente progresivamente creciente hasta que se observa un aumento de la presión en la cámara y se mantiene así durante unos minutos, hasta que vuelva a descender.

Una vez conseguido el flujo de electrones, se dirige éste hacia el blanco del material a depositar mediante la aplicación de un alto voltaje positivo (del orden de kV) sobre dicho blanco. Dependiendo del material a depositar, el blanco puede ser una pequeña barra insertada directamente

en el hueco (*pocket*) o una cantidad de hilos o bolitas (*pellets*) contenidos en un crisol instalado en el *pocket*. Los electrones emitidos desde el filamento impactan en el blanco, transfiriéndole una gran cantidad de energía que aumenta su temperatura y, en última instancia, provoca su evaporación. Cabe notar que, mientras que para el material en forma de barra basta con realizar este proceso directamente para evaporar los átomos de la superficie, cuando el material se introduce en un crisol en forma de hilos o pellets es necesario un proceso de fundido previo para homogeneizar el blanco y permitir una evaporación uniforme. Por otra parte, también es importante señalar el hecho de que la pieza en la que se encuentran los *pockets* ha de ser continuamente refrigerada con un flujo de agua, para evitar su deterioro dada la gran cantidad de energía térmica desprendida en el proceso.

Finalmente, el material evaporado se va depositando poco a poco sobre el sustrato colocado sobre el blanco, formando la película a un ritmo que dependerá tanto de la distancia entre ellos como de la potencia empleada en la evaporación. Para poder controlar el espesor depositado, es necesaria una calibración previa en función de dispositivos externos como pueden ser una microbalanza de cuarzo o un medidor de flujo.

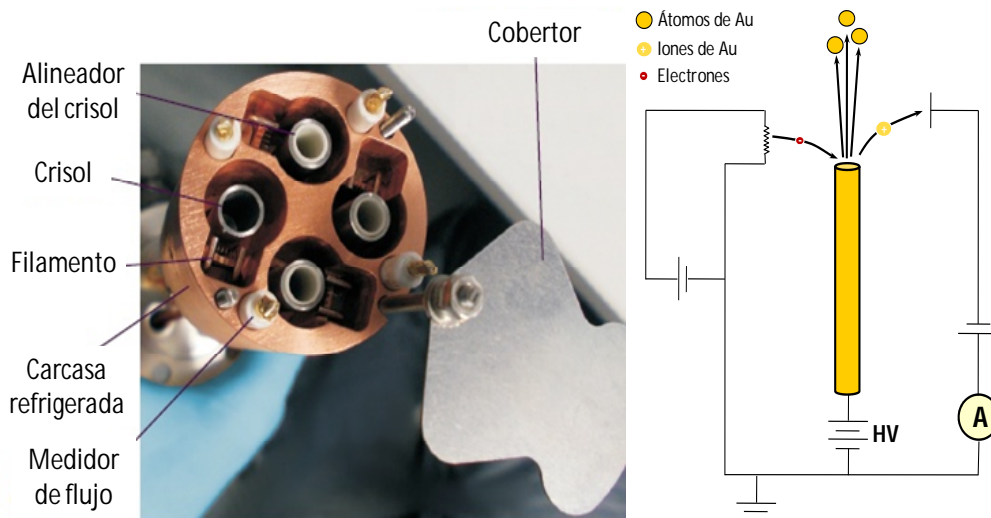


Figura 2.6. Detalle de la cabeza del evaporador (izq.) y esquema del proceso de evaporación por haz de electrones (der.).

El sistema utilizado en esta tesis pertenece al Grupo de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC. El equipo consta de una cámara de vacío, con capacidad para alcanzar presiones de hasta $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, que contiene un minievaporador *QUAD-EV-C* de *Mantis Deposition*. Este evaporador contiene cuatro *pockets* con sus respectivos filamentos que permiten la evaporación simultánea de varios materiales, tanto en forma de barra como contenidos en crisoles. Para esta tesis se ha utilizado uno de los *pockets* con un crisol de molibdeno instalado, en el que se han introducido hilos de oro de alta pureza (99.99%). El espesor de la película fue controlado mediante un medidor de flujo que posee el propio evaporador, basado en la detección de los átomos ionizados durante la evaporación, que corresponden a un porcentaje fijo sobre la cantidad total de material evaporado.

2.1.5 Wet etching

De manera general, se denominan como *etching* toda una serie de técnicas empleadas en microfabricación para eliminar capas superficiales de un determinado material mediante ataque químico selectivo. El empleo de estas técnicas suele combinarse con el uso de máscaras protectoras (realizadas mediante litografía óptica por ejemplo) para crear patrones complejos de un material sobre la superficie de otro material o sustrato. Se puede distinguir entre ataques en seco (*dry etching*), en los que se usa un plasma de iones reactivos, y ataques húmedos (*wet etching*), cuando el atacante es un líquido o disolución.

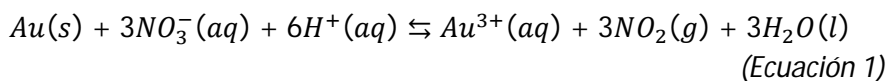
Comparado con los ataques en seco, el *wet etching* tiene la ventaja de ser más selectivo, pues se pueden elegir las especies químicas más adecuadas para atacar el material deseado manteniendo intacto el sustrato. Por otra parte, una característica fundamental del *wet etching* es que actúa de manera isótropa, esto es, ataca toda la superficie del material expuesta simultáneamente. Esto puede presentar un problema cuando se trabaja con máscaras protectoras si no se detiene el proceso a tiempo, ya que el ataque puede continuar bajo la máscara y eliminar material de las zonas en las que se pretende conservar.

En esta tesis se ha llevado a cabo un *wet etching* con agua regia para atacar películas de oro depositadas sobre sustratos de vidrio, como parte

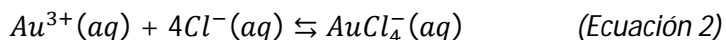
del proceso de fabricación de las muestras descritas y estudiadas en el Capítulo 4.2.

El agua regia es una disolución acuosa formada por la mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico en una proporción molar óptima de 1:3 (3 partes de HCl por cada parte de HNO₃). El motivo de utilizar agua regia es que éste es uno de los pocos disolventes capaces de atacar químicamente metales nobles como el oro o el platino. La disolución del oro se produce gracias a la acción combinada de los dos ácidos, ninguno de los cuales puede disolverlo individualmente, en un proceso que se divide en dos partes:

-Por un lado el ácido nítrico, que es un potente oxidante, es capaz de disolver pequeñas cantidades de oro. Aunque en la práctica esta cantidad es ínfima, la acción del ácido aporta iones Au³⁺ a la disolución. De esta manera, se establece el equilibrio:



-Por otra parte, los aniones Cl⁻ procedentes del ácido clorhídrico reaccionan con estos cationes Au³⁺ para formar complejos según el proceso:



Así, se reduce la concentración de iones Au³⁺ en la disolución, de manera que para mantener el equilibrio mostrado en la Ecuación 1 es necesario que el ácido nítrico vuelva a oxidar átomos de oro. Dado que los procesos descritos por las Ecuaciones 1 y 2 tienen lugar de manera simultánea, la reacción continúa hasta que se agota alguno de los componentes (idealmente el oro). Cabe notar que en la práctica no se suele pretender eliminar completamente todo el oro presente en la muestra, sino solo la parte que no se encuentra protegida por la máscara, de manera que es necesario detener el ataque (por ejemplo, enjuagando la muestra en abundante agua desionizada) tras haber consumido el oro de la zona desprotegida para evitar, como se ha mencionado anteriormente, que se produzca el ataque de la película bajo la capa protectora.

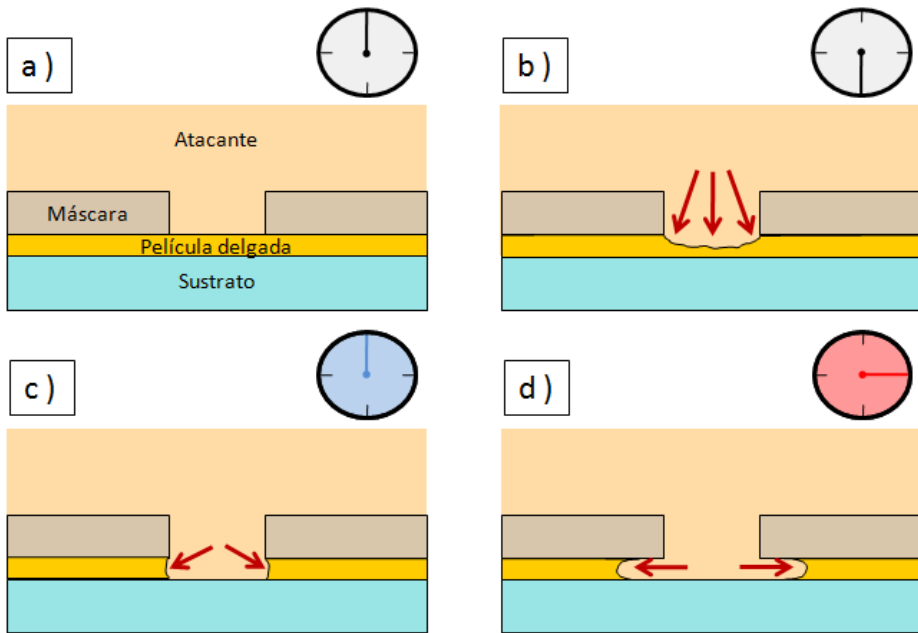


Figura 2.7: Esquema del proceso de wet etching. El ataque químico elimina el material desprotegido (a,b) hasta que solo queda película bajo la máscara (c). Si la reacción no se detiene en este punto, el material bajo la máscara también empieza a ser atacado (d).

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Amplificador Lock-In

Los amplificadores *Lock-In* son uno de los instrumentos más útiles para medir la respuesta de un sistema a un estímulo periódico con una cierta frecuencia ω . Esencialmente, un amplificador *Lock-In* es un voltímetro capaz de extraer la componente que posee una frecuencia determinada dentro de la señal de entrada introducida. Generalmente, la señal así registrada se presenta caracterizada por su amplitud y fase respecto a la señal de referencia.

El funcionamiento de los amplificadores *Lock-In* se basa en la descomposición de señales por desarrollo en serie de Fourier. Si se considera una señal experimental $V_{out}(t)$ en un intervalo de tiempo $(0, T)$, es posible expresarla como una suma de funciones sinusoidales:

$$V_{out}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n \cdot \cos(\omega_n t)$$

donde las frecuencias son de la forma $\omega_n = \frac{n\pi}{T}$, y los coeficientes V_n , que corresponden a la amplitud de la componente con frecuencia ω_n , se calculan como:

$$V_n = \frac{2}{T} \int_{t=0}^T V_{out}(t) \cdot \cos(\omega_n t)$$

Suponiendo que la componente de interés sea la de frecuencia ω_r , para aislar dicha componente el amplificador *Lock-In* multiplica $V_{out}(t)$ por una señal de referencia $V_{ref}(t) = V_{ref} \cdot \cos(\omega_r t + \theta)$, de tal manera que:

$$\begin{aligned} V_{out}(t) \cdot V_{ref}(t) &= V_{ref} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} V_n \cdot \cos(\omega_n t) \cdot \cos(\omega_r t + \theta) = \\ &= \frac{V_{ref}}{2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} V_n \cdot \cos(\omega_n t) \cdot \cos(\omega_r t + \theta) = \\ &= \frac{V_{ref}}{2} \sum_{n=0}^{\infty} V_n \cdot [\cos((\omega_n - \omega_r) \cdot t + \theta) + \cos((\omega_n + \omega_r) \cdot t + \theta)] \end{aligned}$$

A continuación, la señal resultante pasa por un integrador, de forma que todos los términos se anulan excepto el correspondiente a la frecuencia $\omega_n = \omega_r$. Así, la salida del filtro es una señal continua de la forma:

$$V_{fil} \propto \frac{V_{ref} \cdot V_r}{2} \cos \theta$$

Sin embargo, esta señal de salida tiene el inconveniente de ser proporcional al desfase θ entre la señal medida $V_{out}(t)$ y la señal de referencia $V_{ref}(t)$, el cual es generalmente desconocido. Este problema se puede resolver mediante el uso de un amplificador Lock-In de doble fase (Figura 2.8), en los cuales se introduce una segunda señal de referencia $V'_{ref}(t)$ desfasada $\pi/2$ respecto de la primera. Se obtiene así una nueva señal filtrada de la forma:

$$V'_{fil} \propto \frac{V_{ref} \cdot V_r}{2} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{V_{ref} \cdot V_r}{2} \sin \theta$$

Combinando estas dos señales, es inmediato obtener la amplitud V_r de la componente de frecuencia ω_r contenida en $V_{out}(t)$:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \sqrt{V_{fil}^2 + V'_{fil}{}^2} &\propto 2 \sqrt{\frac{1}{4} V_{ref}^2 \cdot V_r^2 \cdot \cos^2(\theta) + \frac{1}{4} V_{ref}^2 \cdot V_r^2 \cdot \sin^2(\theta)} \\ &= V_{ref} \cdot V_r \end{aligned}$$

así como su desfase respecto al estímulo:

$$\tan \theta = \frac{V'_{fil}}{V_{fil}}$$

Experimentalmente, esto se traduce en que si se excita un sistema físico con un estímulo periódico de la forma $\propto \cos(\omega_r t)$, al introducir la respuesta del sistema en el amplificador *Lock-In*, se obtendrá la amplitud de la componente de frecuencia ω_r . Puesto que la respuesta de un sistema a una excitación periódica debe ser una señal de la misma frecuencia, de este modo se eliminan todas las demás componentes, que son fundamentalmente ruido, registrando con mayor precisión la respuesta del sistema al estímulo introducido.

En los experimentos descritos en el Capítulo 4, se han utilizado moduladores mecánicos (*chopper*) para convertir haces de luz láser en estímulos periódicos, registrando la respuesta con un amplificador Lock-In

conocida como volumen de interacción, cuyo tamaño depende tanto de la energía de los electrones incidentes como de las propiedades del material. Las principales señales emitidas como producto de la interacción son:

- Electrones secundarios, empleados para la toma de imágenes topográficas en microscopía de barrido.

- Electrones retrodispersados, que proporcionan información topográfica complementaria a la de los electrones secundarios.

- Electrones retrodispersados difractados, que de los que se puede obtener información sobre la estructura y orientación cristalina.

- Fotones en el rango espectral de los rayos X, que permiten caracterizar la composición química de la muestra.

- Luz visible, empleada en técnicas de catodoluminiscencia.

Lógicamente, el registro de cada tipo de señal requiere un detector específico, conectado a un sistema electrónico apropiado que digitalice, almacene y permita la visualización gráfica de la información recabada.

En cuanto a los aspectos técnicos, esencialmente un *SEM* consta de un cátodo metálico (generalmente wolframio LaB_6) que actúa como fuente de electrones mediante un proceso de emisión termoiónica. Los electrones generados son acelerados eléctricamente y a continuación atraviesan varios grupos de lentes electromagnéticas y aperturas que controlan la forma y tamaño del haz enfocado sobre la muestra. Finalmente, un último juego de bobinas permite deflectar el haz de electrones para controlar el barrido. Por su parte, la muestra examinada se coloca en un receptáculo al final de la columna del *SEM*, montada sobre una plataforma móvil. En esta última cámara se encuentran también todos los detectores necesarios para el registro de las señales deseadas. Todo el conjunto que conforma la columna del *SEM* se encuentra conectado a una serie de bombas de vacío, que mantienen a la presión adecuada cada sección (por ejemplo, la cámara del filamento tiene que estar a una presión más baja que el espacio de la muestra) para asegurar el correcto funcionamiento del equipo.

2.2.3 Resonancia de plasmones superficiales

2.2.3.1 Introducción

El fenómeno de la resonancia de plasmones superficiales (*SPR*) no solo ha sido fundamental en el estudio de la física de estas excitaciones de la banda de conducción, sino que también constituye una herramienta experimental muy útil para la caracterización de películas delgadas en entornos dieléctricos [2]. Gracias a la sensibilidad de la resonancia al entorno, es posible aprovechar este fenómeno para el estudio de procesos físicos y químicos en superficies metálicas, por lo que ha sido ampliamente utilizado en el desarrollo de sensores para diversas aplicaciones [5].

Como ya se expuso en el Capítulo 1, una de las formas de conseguir la resonancia de plasmones superficiales mediante la excitación con luz es a través del acoplamiento con un prisma de vidrio. Este método, denominado reflexión total atenuada (*ATR* por sus siglas en inglés) fue descrito y demostrado a mediados de siglo por los experimentos de Otto [3] y Kretschmann [4].

El estudio de la resonancia de plasmones superficiales mediante el método de reflexión total atenuada, concretamente en la configuración de Kretschmann-Raether, ha sido la técnica principal empleada en la caracterización óptica de películas nanoestructuradas de oro, como se verá en el Capítulo 4.

2.2.3.2 Configuraciones para ATR

A la hora de implementar un sistema de caracterización basado en ATR, se pueden considerar dos variantes principales:

-En la configuración de Otto (Figura 2.9a), la superficie metálica se coloca a una cierta distancia del prisma óptico, separada de éste por una capa de medio dieléctrico. Para que se pueda producir de forma óptima el acoplamiento entre el campo evanescente de la luz que incide desde el prisma y los plasmones de superficie del metal, la distancia que los separa debe ser del orden de la longitud de onda λ incidente. De esta forma, cuando la luz incide con un cierto ángulo, la proyección del vector de onda del campo evanescente en el plano coincide con el vector de onda de los plasmones de superficie para la frecuencia considerada, produciéndose la

excitación y propagación de los plasmones a lo largo de la interfase entre el dieléctrico y el metal.

-En la configuración de Kretschmann-Raether (Figura 2.9b), la lámina metálica se acopla directamente al prisma óptico, ya sea creciendo la película sobre el propio prisma o sobre un sustrato de vidrio que se acople posteriormente al prisma. En este caso, la película también se ilumina desde el prisma con un ángulo $\theta > \theta_c$, de tal manera que el campo evanescente generado en la interfase prisma/metal se propaga hasta alcanzar la cara opuesta de la película. Para un cierto ángulo θ_0 , la proyección del vector de onda en el plano de la onda evanescente intersecta con la relación de dispersión de los plasmones en la interfase metal/dieléctrico, produciendo la excitación de éstos.

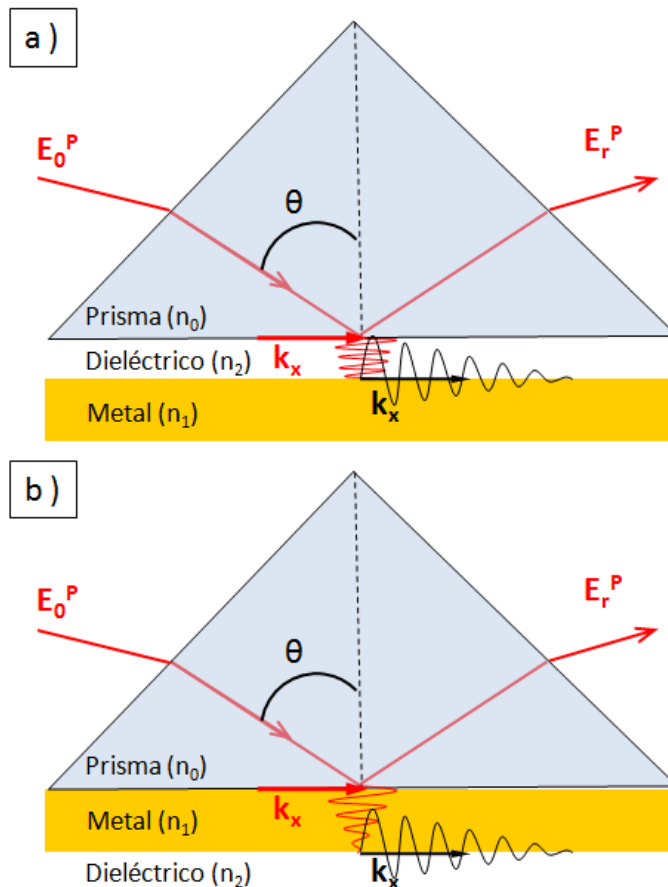


Figura 2.9. Configuraciones para la excitación de plasmones por ATR: a) configuración de Otto b) configuración de Kretschmann-Raether.

Como sistemas experimentales, las dos configuraciones expuestas tienen un funcionamiento muy similar, y pueden proveer la misma información. La diferencia entre ambas es de tipo práctico, pues mientras que la configuración de Otto permite caracterizar películas delicadas que podrían verse dañadas al ponerse en contacto con el prisma, resulta a su vez menos versátil y más compleja de manejar que la configuración de Kretschmann-Raether.

2.2.3.3 Descripción física de la excitación de plasmones por ATR

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, el método de excitación de plasmones de superficie a través de ATR se basa en el acoplamiento del sistema plasmónico que se pretende excitar con un prisma óptico, de manera que gracias a éste se puede generar el momento extra en los fotones necesario para acoplar su relación de dispersión con la de los plasmones superficiales de la película. Así, la cantidad de momento transferida por el fotón en condiciones de resonancia era:

$$k_x = \sqrt{\varepsilon_0} \frac{\omega}{c} \sin \theta_0$$

Para describir cuantitativamente la forma del mínimo en la intensidad reflejada, en el caso particular de la configuración de Kretschmann-Raether, se puede acudir a las ecuaciones de Fresnel para un sistema de tres capas 0/1/2, en el que la primera capa (medio 0) correspondería al dieléctrico del prisma, la segunda (medio 1) al metal de la película y la última (medio 2) sería el medio que rodea a la película, por ejemplo aire. Para este sistema, considerando un haz de luz polarizada en el plano (p) la reflectividad viene dada por [6]:

$$R = |r_{012}^p|^2 = \left| \frac{E_r^p}{E_0^p} \right|^2 = \left| \frac{r_{01}^p + r_{12}^p \exp(2ik_{z1}d)}{1 + r_{01}^p r_{12}^p \exp(2ik_{z1}d)} \right|^2$$

siendo E_0^p la amplitud del campo eléctrico incidente, E_r^p la del reflejado y con los coeficientes r_{ik}^p dados por:

$$r_{ik}^p = \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} - \frac{k_{zk}}{\varepsilon_i} \right) / \left(\frac{k_{zi}}{\varepsilon_i} + \frac{k_{zk}}{\varepsilon_i} \right)$$

Si el medio 1 cumple que $|\varepsilon_1'| \gg 1$ y $|\varepsilon_1''| \gg |\varepsilon_1'|$, la reflectividad en torno a la resonancia se puede aproximar a una lorentziana de la forma:

$$R = 1 - \frac{4\Gamma_i\Gamma_{rad}}{[k_x - (k_x^0 + \Delta k_x)]^2 + (\Gamma_i + \Gamma_{rad})^2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde $k_x^0 + \Delta k_x$ es el vector de onda del plasmón en resonancia. El término Δk_x se puede aproximar por:

$$\Delta k_x = \left[\frac{\omega}{c} \frac{2}{1 + |\varepsilon'_1|} \left(\frac{|\varepsilon'_1|}{|\varepsilon'_1| - 1} \right)^{3/2} \exp(-2|k_x^0|d_1) \right] r_{01}^p(k_x^0)$$

Mientras que la parte real de este término causa el desplazamiento de la posición de la resonancia, su parte imaginaria aporta una componente de amortiguamiento adicional, $\text{Im}\{\Delta k_x^0\} = \Gamma_{rad}$, al amortiguamiento interno, $\Gamma_i = \text{Im}\{k_x^0\}$.

Se puede comprobar que la Ecuación 1 presenta un mínimo, que además toma el valor cero cuando se cumple $\Gamma_i = \Gamma_{rad}$. Esta condición, para una longitud de onda dada, fija el espesor d_{min} de la película metálica para el que la reflectividad en resonancia se anula ($R = 0$).

Es precisamente el término radiativo Γ_{rad} el que determina las características del mínimo de reflectividad para espesores d_1 mayores o menores que d_{min} . Físicamente, este término representa la radiación generada en la interfase 1/2 por la onda de luz tras propagarse a través de la película metálica. Esta radiación retrodispersada interacciona destructivamente con la onda reflejada en la interfase 0/1, lo que determina el valor final de R, de tal manera que:

-Para espesores $d_1 > d_{min}$, dado que la onda propagada en la película metálica se atenúa exponencialmente, el campo retrodispersado también tiende a reducirse y por tanto el valor de R se aproxima a la unidad.

-Para espesores $d_1 < d_{min}$, el término radiativo Γ_{rad} supera el valor de $2\Gamma_i$ y continúa aumentando según disminuye el espesor, de manera que el valor de la reflectividad tiende de nuevo a la unidad.

En la Figura 2.10a se muestra cómo, de acuerdo con lo anteriormente descrito, el valor de d_1 determina la posición del mínimo en la reflectividad, su forma y altura. De esta forma, mediante el análisis de la curva de resonancia, no solo se puede obtener la función dieléctrica de la película metálica sino también su espesor.

Finalmente, y aunque no se vaya a desarrollar en detalle aquí, cabe mencionar el caso de un sistema de cuatro capas, en el que la película metálica se encuentra recubierta por otro medio dieléctrico. Para este sistema, se puede comprobar cómo la posición del mínimo en la curva de resonancia así como su forma dependen del espesor e índice de refracción de esta capa dieléctrica (Figura 2.10b). Nuevamente, esta propiedad puede ser aprovechada para caracterizar capas dieléctricas depositadas en películas metálicas a través del estudio de la curva de resonancia.

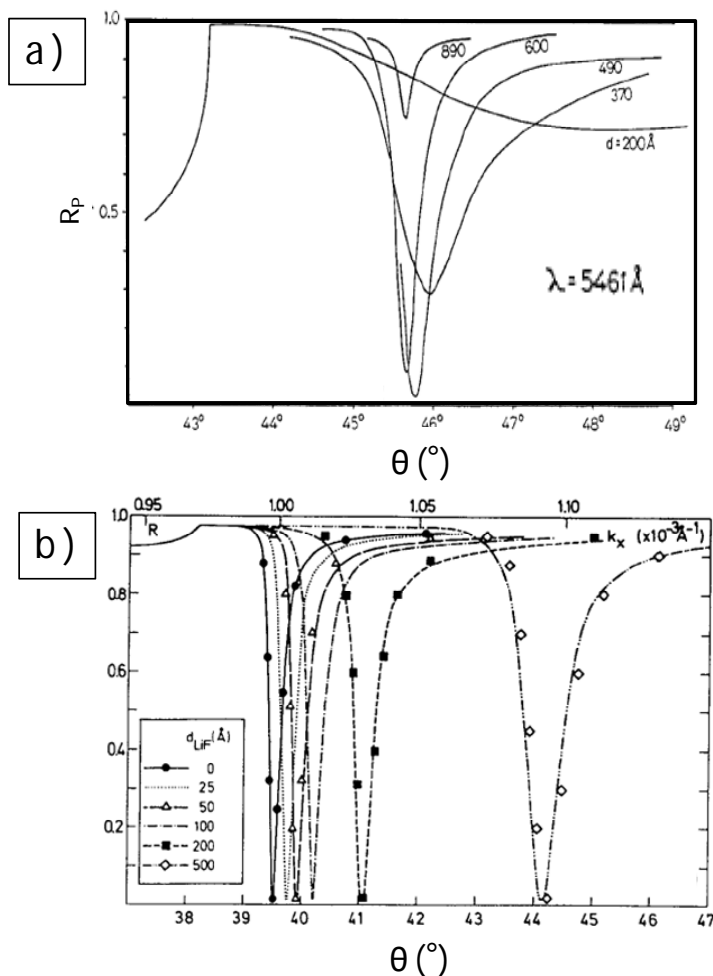


Figura 2.10. a) Posición del mínimo en la reflectividad según el espesor de la película. b) Modificación de la curva de resonancia de una película metálica (plata) al depositar capas dieléctricas de distintos espesores. Figuras adaptadas de [6]

2.2.3.4 Montaje básico en la configuración de Kretschmann-Raether

En la Figura 2.11 se esquematiza el montaje experimental correspondiente a la configuración de Kretschmann-Raether. Una fuente láser polarizada en el plano se hace incidir sobre la película metálica a través del prisma óptico al que se encuentra acoplada y que, a su vez, se sitúa sobre una plataforma giratoria. Esta plataforma permite variar el ángulo de incidencia del haz de luz sobre la película, de manera que se pueda realizar un barrido hasta encontrar el ángulo θ_0 para el que se excitan los plasmones de superficie. La luz reflejada se intercepta con un fotodiodo a la salida del prisma, de tal manera que registrando su señal en función del ángulo de incidencia se puede construir la curva de reflectividad.

Además, se pueden incluir en el sistema otros elementos que, si bien no son estrictamente necesarios, pueden resultar extremadamente útiles para conseguir una relación señal/ruido óptima. Ejemplos de tales elementos serían polarizadores, moduladores de señal, aperturas ópticas y divisores de haz.

Finalmente, vale la pena notar que en términos físicos es indiferente utilizar un prisma rectangular o uno semicircular. La elección depende en última instancia de las preferencias del investigador. Por un lado, los prismas triangulares requieren una alineación más cuidadosa del láser, puesto que solo los puntos situados en el eje de rotación se mantienen en su lugar al girar el prisma, y si la película es parcialmente inhomogénea el espectro registrado correspondería a una mezcla entre zonas de propiedades diferentes. Este problema no aparece al trabajar con prismas semicirculares, sin embargo se pueden presentar otros asociados a su geometría, tales como problemas de enfoque o dificultades de alineamiento si la semicircunferencia no es perfecta.

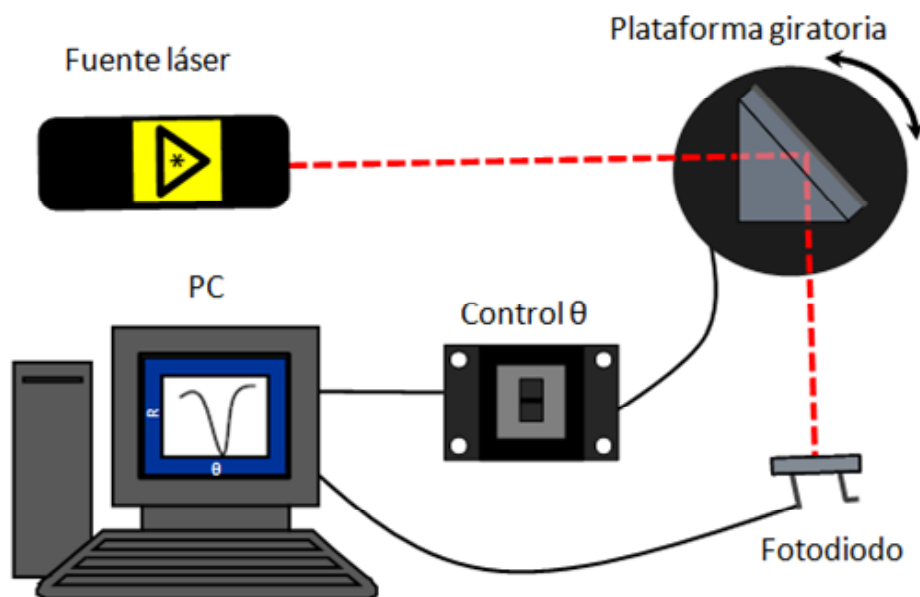


Figura 2.11. Esquema de un sistema básico en configuración de Kretschmann-Raether para la caracterización de plasmones en películas delgadas.

2.2.4 Magnetometría por efecto Kerr magneto-óptico

2.2.4.1 Introducción

La magnetometría por efecto Kerr magneto-óptico (*MOKE*, por sus siglas en inglés) es una técnica versátil, no destructiva ni invasiva muy extendida en el estudio de materiales magnéticos. Mediante el análisis de la imanación en el material a través de esta técnica, se puede obtener información sobre la coercitividad o la anisotropía magnética. Al contrario que otras técnicas como el *SQUID*, el *MOKE* no proporciona valores absolutos de la imanación, por lo que normalmente los ciclos de histéresis se presentan normalizados al valor de saturación. Sin embargo, el *MOKE* permite medir en condiciones para las que técnicas como el *SQUID* no son apropiadas, y resulta especialmente útil en el estudio de estructuras de baja dimensionalidad, como películas delgadas [7] y patrones microestructurados de elementos magnéticos [8,9], gracias a su alta sensibilidad para profundidades del orden de nanómetros.

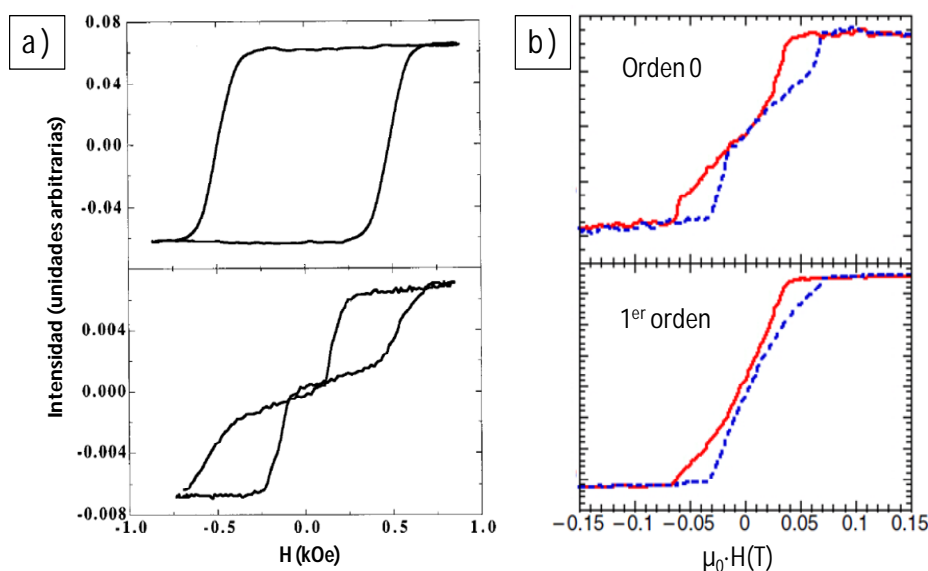


Figura 2.12. Ejemplos de ciclos de histéresis obtenidos por MOKE. a) Nanoestructuras alargadas de cobalto con relaciones de aspecto de 6 (superior) y 1.2 (inferior). b) Discos de permalloy para el haz reflejado (superior) y el primer orden de difracción (inferior). Figuras adaptadas de [8] Y [9] respectivamente.

En esencia, el *MOKE* se puede ver como un cambio en la intensidad y/o polarización de la luz reflejada en la superficie de un material imantado. Este efecto toma su nombre de John Kerr, físico escocés que en 1846 observó el cambio de rotación de la luz reflejada en hierro imantado, de manera análoga al efecto descrito treinta años antes por Faraday en sus experimentos con vidrio sometido a campos magnéticos.

Dependiendo de la orientación de la imanación relativa al plano de la muestra y al plano óptico de la luz incidente, se pueden distinguir tres geometrías distintas para el *MOKE*: longitudinal, transversal y polar. Partiendo de estas configuraciones básicas, se han desarrollado técnicas como el *d-MOKE* [9] o el *MOKE* vectorial [10] que han contribuido a la extensión del efecto Kerr como uno de los métodos de caracterización de materiales magnéticos más ampliamente utilizados.

En el desarrollo de esta tesis, la magnetometría por efecto Kerr magneto-óptico ha sido empleada para la caracterización de los ciclos de histéresis de nanoestructuras magnéticas de permalloy, integrada en un sistema de medida no convencional que se detallará en el Capítulo 4.3.

2.2.4.2 Geometrías para medidas MOKE

Como ya se ha indicado, se pueden distinguir tres geometrías básicas atendiendo a la disposición relativa entre la imanación del material, el plano de la muestra y el plano óptico del haz de luz incidente, generalmente proveniente de una fuente láser. A la hora de decantarse por una técnica u otra es necesario tener en cuenta no solo las características de la muestra objeto de estudio, sino que también hay que tener en mente que cada una de ellas requiere de un montaje experimental distinto.

A continuación se describe brevemente cada una de las tres geometrías, esquematizadas en la Figura 2.13.

-En la configuración **longitudinal**, la imanación es paralela a la superficie de la muestra y se encuentra en el plano óptico. El haz reflejado presenta, respecto al incidente, una rotación del plano de polarización y un desfase, de manera que el haz de luz incidente linealmente polarizada pasa a estar elípticamente polarizado.

-Para la geometría **transversal** la imanación es también paralela a la superficie de la muestra, pero normal al plano óptico. En este caso, el efecto Kerr se manifiesta como una variación en la intensidad del haz reflejado, y solo aparece cuando la luz incidente está polarizada en el plano (polarización p)

-En la disposición **polar**, la imanación está contenida en el plano óptico, pero es perpendicular a la superficie de la muestra. El efecto en el haz reflejado es, al igual que en el caso longitudinal, una rotación del plano de polarización más un desfase.

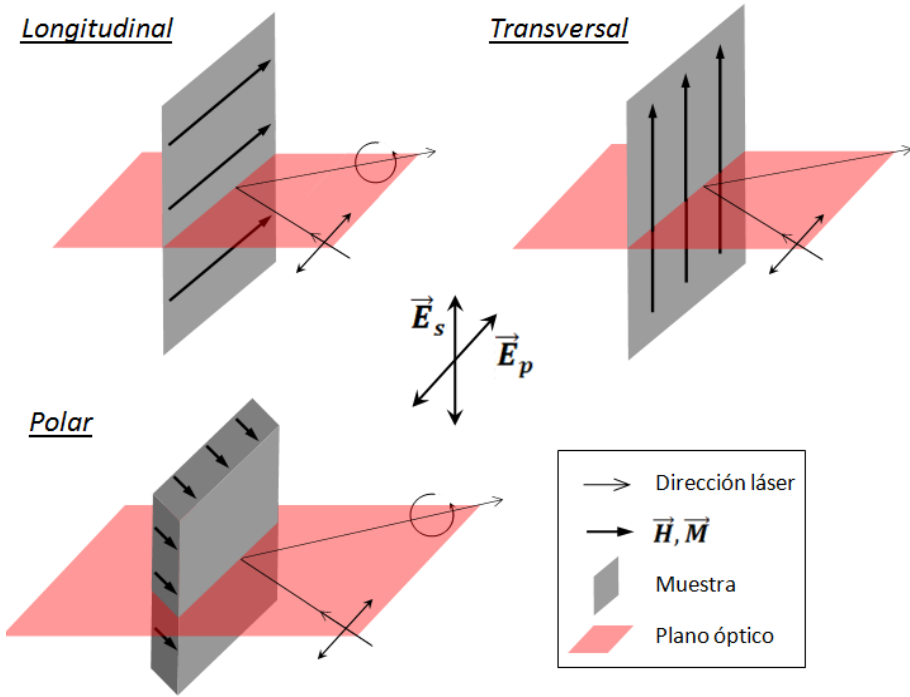


Figura 2.13. Esquema de las diferentes geometrías para la medida de MOKE.

Por su relevancia en el experimento del Capítulo 4.3, cabe destacar la ya mencionada técnica **d-MOKE**, denominada también *Bragg-MOKE* en ocasiones. Esta técnica, que generalmente usa la configuración transversal como base, se basa en el análisis de los haces difractados por una superred de estructuras magnéticas, por lo que solo puede emplearse en sistemas que muestren una periodicidad del orden de la longitud de onda de la fuente de luz empleada. De acuerdo con la literatura [9], la gran ventaja reside en la información magnética adicional que proveen las señales de los haces difractados, por ejemplo respecto a factores de forma y dominios magnéticos [11], y que combinada con métodos de simulación micromagnética permite un análisis más detallado que el simple estudio del haz reflejado.

2.2.4.3 Descripción física del efecto Kerr

Aunque el estudio riguroso del efecto Kerr magneto-óptico para el caso general resulta extremadamente complejo, es posible particularizar

para situaciones experimentales concretas (configuración polar, longitudinal o transversal) y realizar una serie de aproximaciones que permiten simplificar las ecuaciones sin perder validez en la descripción del fenómeno. Así, se aborda a continuación el tratamiento del problema para la configuración longitudinal con un haz láser incidente polarizada en el plano.

Partiendo de un haz de luz que incide desde un medio no magnético con índice de refracción n_0 sobre un medio magnético de índice n_1 , imanado a lo largo de una dirección arbitraria, el tensor dieléctrico ϵ se puede generalizar a primer orden como:

$$\epsilon = \epsilon_{xx} \begin{pmatrix} 1 & iQm_z & iQm_y \\ iQm_z & 1 & iQm_x \\ iQm_y & iQm_x & 1 \end{pmatrix}$$

donde m_x, m_y, m_z son los cosenos directores para las direcciones del vector imanación \mathbf{M} y se ha supuesto por simplicidad que $\epsilon_{zz} = \epsilon_{xx}$. Todos los parámetros físicos se tratan como números complejos, mientras que la constante magnetoóptica Q se define:

$$Q = i \frac{\epsilon_{xy}}{\epsilon_{xx}}$$

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell para el tensor dieléctrico generalizado, la relación entre las amplitudes incidente y reflejada viene dada por la matriz de reflexión de Fresnel, \mathbf{R} :

$$E'' = \mathbf{R} \cdot E \rightarrow \begin{pmatrix} E''_p \\ E''_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix}$$

donde los coeficientes r_{ij} representan el cociente del campo eléctrico incidente polarizado j y el campo eléctrico reflejado polarizado i . Las expresiones de estos coeficientes, para Q aproximada a primer orden, son:

$$r_{pp} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} - \frac{i2n_0n_1 \cos \theta_0 \sin \theta_1 m_x Q}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}$$

$$r_{sp} = \frac{in_0n_1 \cos \theta_0 (m_y \sin \theta_1 + m_z \cos \theta_1) Q}{(n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1)(n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1) \cos \theta_1}$$

$$r_{ss} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1}$$

$$r_{ps} = - \frac{in_0 n_1 \cos \theta_0 (m_y \sin \theta_1 - m_z \cos \theta_1) Q}{(n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1)(n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1) \cos \theta_1}$$

siendo θ_0 el ángulo de incidencia y θ_1 el ángulo de refracción complejo, determinado mediante la ley de Snell como se muestra en la Figura 2.14.

A partir de las expresiones anteriores, se pueden definir los coeficientes de rotación Kerr complejos como:

$$\theta_K^p \equiv r_{sp} / r_{pp} \quad \theta_K^s \equiv r_{ps} / r_{ss}$$

Sustituyendo las ecuaciones y particularizando para la configuración longitudinal ($m_y = 1$, $m_z = m_x = 0$) con luz incidente polarizada en el plano (p), la rotación Kerr queda expresada:

$$(\theta_K^p)^{long} = \frac{\cos \theta_0 \tan \theta_1}{\cos(\theta_0 + \theta_1)} \cdot \frac{in_0 n_1 Q}{(n_1^2 - n_0^2)}$$

A pesar de las aproximaciones realizadas para su cálculo, la expresión anterior muestra un buen acuerdo con las medidas experimentales, como se puede ver por ejemplo en [12]. Esta expresión es especialmente útil para el diseño de un experimento de caracterización con *MOKE*, pues permite estimar el ángulo para el que la rotación Kerr es máxima, lo que resulta en una mayor señal *MOKE*.

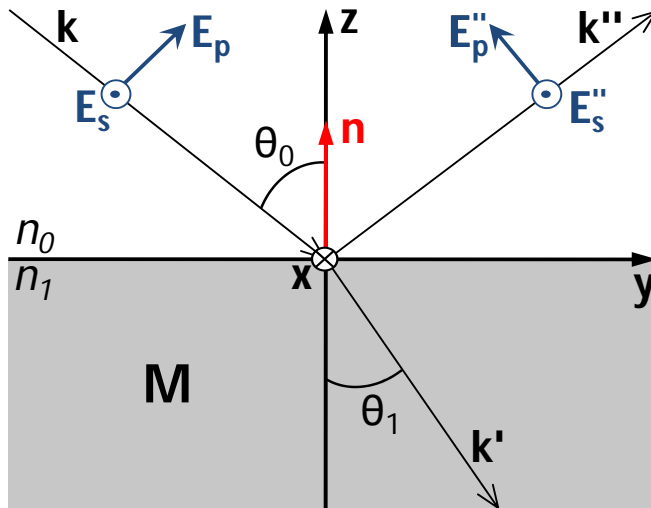


Figura 2.14. Diagrama de la interacción de un haz de luz incidente con un medio magnético con imanación *M*.

2.2.4.4 Implementación de un sistema MOKE básico

Uno de los mayores atractivos de la magnetometría *MOKE* es la relativa sencillez con que se puede implementar un sistema de medida de características básicas, si bien para medidas de precisión o en muestras complejas es necesaria la inclusión de más elementos y un adecuado tratamiento de la señal [13,14].

En la Figura 2.15 se muestra el esquema simplificado de un sistema *MOKE* longitudinal. Aunque se disponga de una fuente de luz láser polarizada, es conveniente emplear un polarizador adicional como muestra la figura, ya que habitualmente la luz generada por estas fuentes no está perfectamente polarizada. La muestra se sitúa entre las piezas polares de un electroimán, de tal manera que el campo se aplique en el plano óptico y paralelo a la superficie de la muestra. El haz reflejado por la muestra es recogido por un fotodiodo, previo paso a través de un segundo polarizador (analizador), que es el elemento que permite discriminar la componente de la polarización rotada por efecto Kerr. Para un registro óptimo de la rotación Kerr, es conveniente que el eje óptico del analizador esté rotado unos 85° - 87° respecto al plano de polarización de la luz incidente.

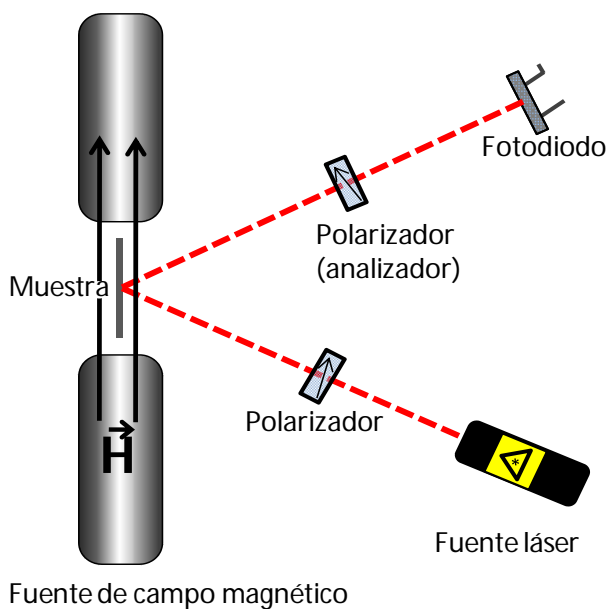


Figura 2.15. Esquema de un sistema MOKE longitudinal básico.

Como nota final, ejemplos de elementos que se pueden añadir al montaje básico incluirían láminas retardadoras, lentes, aperturas ópticas, moduladores de señal, divisores de haz y comparadores electrónicos.

2.2.5 Medidas de transporte a baja temperatura

Para las medidas de transporte a baja temperatura en esta tesis (Capítulo 3), se ha utilizado un criostato de helio líquido comercial de la casa *Cryogenic*. Este equipo, en operación conjunta con un controlador de temperatura *Lakeshore 350*, permite estabilizar muestras a temperaturas de hasta 4.2 K con una precisión $\sim 1\text{mK}$, con la posibilidad incluso de reducir más la temperatura a costa de perder precisión en la estabilización. Además, el criostato está equipado con un solenoide superconductor con capacidad para generar un campo magnético de hasta 8 T.

Esencialmente, el criostato consiste en un gran cilindro metálico con varias capas de aislamiento térmico que permite almacenar helio líquido y transferirlo de forma controlada a un espacio interior en el que se sitúa la muestra a analizar. En la Figura 2.16a se esquematiza el interior del criostato.

La estructura del criostato está diseñada en forma de capas, cada una de las cuales mejora sucesivamente las condiciones de aislamiento térmico, tanto en términos de transferencias de calor por conducción como por convección y radiación. La primera de las capas, consta del cilindro exterior, fabricado en acero inoxidable, y una primera camisa de vacío. Esta camisa consiste en un espacio hueco que se evacúa mediante una bomba turbomolecular hasta alcanzar presiones por debajo de 10^{-5} mbar, de manera que se reduzca el contacto térmico entre ésta y el baño de nitrógeno líquido de la capa siguiente. El baño de nitrógeno líquido conforma la siguiente capa de aislamiento, cumpliendo la función de mantener a ~ 77 K la primera pared de la camisa de vacío interna. Esta segunda camisa de vacío, en la que se mantienen presiones del orden de 10^{-6} mbar, consta de dos finas paredes de aluminio, material que actúa como escudo para reducir la transferencia térmica por radiación, ya que tiene una reflectividad muy alta y una emisividad muy baja. La baja presión en la segunda camisa de vacío, permite evitar la transferencia por conducción y convección hacia el reservorio de helio que conforma la última capa. El reservorio actúa además como baño para el solenoide

superconductor, manteniéndolo a la temperatura requerida para su operación, y no se encuentra en contacto directo con el espacio de la muestra sino que está conectado a este por una pequeña cañería cuya apertura se regula mediante una válvula de aguja.

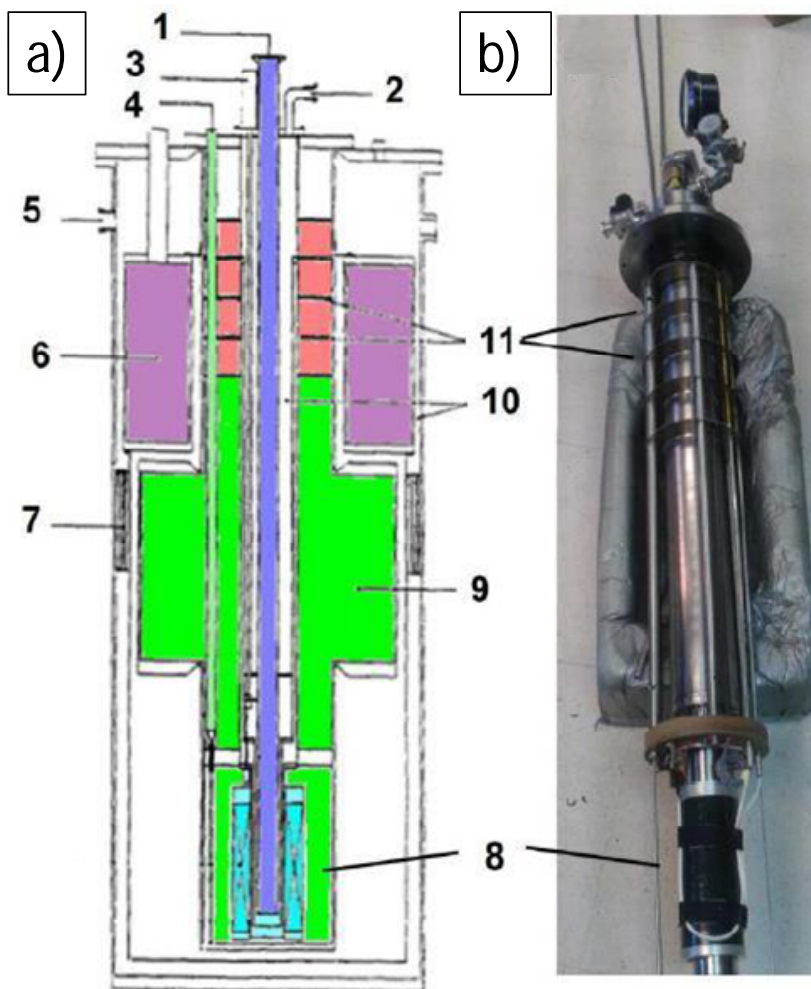


Figura 2.16. a) esquema del criostato completo y b) fotografía de la columna interior. Las partes detalladas en a) se corresponden con: 1-Espacio de la muestra 2-Entrada para la bomba rotatoria 3-Válvula de aguja 4-Conducto de transferencia de helio líquido 5-Entrada para bomba turbomolecular 6-Depósito de nitrógeno líquido 7-Superaislante 8-Solenoides superconductor 9-Reservorio de helio líquido 10-Camisas de vacío 11-Placas para limitar la convección.

Para situar la muestra en el interior del espacio de medida, se coloca ésta en el extremo de una pértiga (portamuestras) y se introduce por la apertura superior del criostato. La columna interior (Figura 2.16b) por la que se hace pasar el portamuestras está dividida en secciones para reducir las pérdidas por conducción y convección. A su vez, el propio portamuestras contiene su propia estructura de aislamiento, y conduce por su interior los cables que unen las conexiones eléctricas de la muestra con los instrumentos de medida.

Previo al proceso de enfriado, es necesario evacuar el espacio de la muestra con una bomba rotatoria, para evitar la formación de hielo (de agua, CO₂, N₂...) que pueda perturbar las medidas o deteriorar el equipo. Este bombeo se mantiene también durante la medida, aprovechando la expansión del helio líquido para enfriar de manera más eficiente la muestra.

Por otra parte, en la propia válvula de aguja se localiza una pequeña resistencia (*heater*) que permite regular la temperatura final del gas de helio que llega a la muestra, posibilitando el control de la temperatura de ésta.

El campo magnético aplicado se controla a través de una fuente de corriente continua, que introduce en el solenoide superconductor la intensidad correspondiente al campo deseado a través de los bornes situados en la parte superior del criostato. El solenoide contiene un interruptor superconductor activado mediante un *heater* que permite controlar el estado del circuito. Así, con el *heater* encendido, el circuito del solenoide se encuentra abierto, y la corriente se introduce directamente desde la fuente a través de los bornes. Por el contrario, con el *heater* apagado, se cierra el circuito superconductor del solenoide y éste queda aislado de la fuente, de tal manera que la corriente eléctrica queda atrapada en su interior y es posible mantener el campo magnético aplicado (modo persistente) sin necesidad de la fuente. Aunque este modo es más eficiente de cara a reducir la evaporación de helio y el ruido introducido por la fuente, hay que tener precaución al utilizarlo, pues cuando se pretenda volver a conectar el solenoide a la fuente es necesario asegurarse que la diferencia de potencial en ésta es la misma que había al atrapar la corriente, de lo contrario podría producirse la evaporación violenta (*quench*) del helio líquido por sobrecalentamiento asociado a la reactancia inductiva. Por último, siempre que se opere el solenoide hay que asegurarse de que el

nivel de helio en el baño es suficiente como para mantenerlo cubierto por completo, ya que si parte del solenoide quedara descubierta mientras se introduce corriente, esa parte dejaría de ser superconductora y comenzaría a disipar térmicamente por efecto Joule, lo que provocaría la evaporación del helio y, subsiguientemente, un *quench*.

Finalmente, todo el proceso de toma de medidas es controlado a través de una interfaz gráfica de medida basada en el software *Labview*. Desde esta interfaz se puede operar tanto el control de temperatura como la fuente de campo magnético y la instrumentación (fuente y multímetro) para las medidas de transporte. En relación al control de temperatura, como se ha indicado se realiza a través de un *heater* situado en la válvula de aguja, aunque dado que lo que se pretende es controlar la temperatura de la muestra, es ésta la lectura (realizada a través del termopar integrado en el portamuestras) de referencia para el control electrónico de la potencia del *heater*, siguiendo un esquema típico de realimentación en ciclo cerrado. Otra ventaja de la interfaz desarrollada en *Labview* es que permite programar la rutina de medida de manera que cancele el valor del voltaje termoeléctrico.

de vidrio, el sistema multicapa constaría de cuatro medios: prisma, sustrato de vidrio, oro y aire. En el caso de que sobre el oro se depositara otro material, el sistema constaría de cinco medios, y así sucesivamente.

Sobre esta base, el software ofrece la posibilidad de ajustar un espectro experimental a una curva teórica, obteniendo los parámetros del sistema equivalente al que corresponderían las medidas experimentales. Dada la gran cantidad de parámetros implicados, para asegurar que la simulación representa de forma razonable al sistema real, es necesario acotar las posibilidades a partir de un conocimiento básico del sistema estudiado. Así, suponiendo que se conoce número de capas del sistema y las características de alguna de ellas (dependiendo de la complejidad del sistema), se mantienen estos parámetros como fijos y se evalúa la curva para distintas combinaciones del resto de parámetros (características de la capa o capas "problema"). Dicho ajuste puede llevarse a cabo a mano, mediante la evaluación visual del ajuste, o realizarse de forma automática mediante un proceso de computación iterativo, para el que se impondría el límite de convergencia adecuado. En la Figura 2.17, se muestra a modo de ejemplo el ajuste de los parámetros del sistema teórico simulado a una curva experimental.

En esta tesis, el software *Winspall* se ha utilizado en el Capítulo 4 tanto para caracterizar sistemas sencillos (películas de oro sobre vidrio) como para evaluar las propiedades de sistemas complejos (películas de oro nanoestructuradas) a partir del ajuste de curvas experimentales.

2.3.2 Object Oriented Micromagnetic Framework (OOMMF)

Para la simulación de los ciclos de histéresis de las nanoestructuras magnéticas fabricadas en esta tesis (ver Capítulo 4.3), se ha empleado el código libre *OOMMF* [16]. Este paquete provee una interfaz gráfica (Figura 2.18) a través de la cual se puede definir el problema a resolver, permitiendo la modificación de un gran número de variables, desde la forma, dimensiones y el tipo de anisotropía del sistema, hasta parámetros de la simulación como el volumen de la celda unidad considerada.

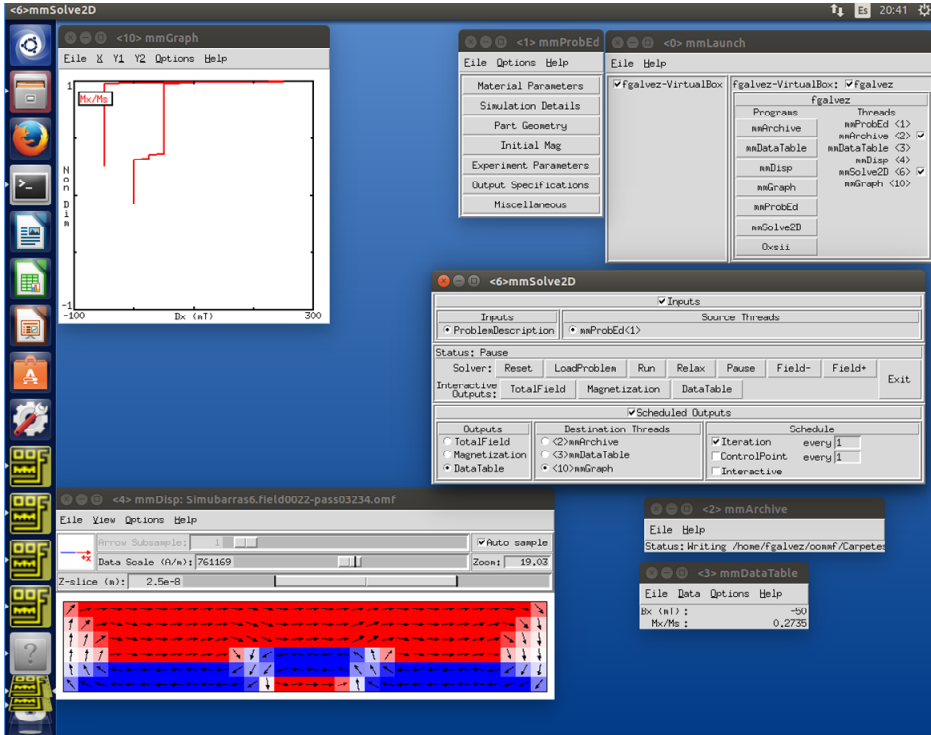


Figura 2.18. Interfaz de OOMMF durante la simulación de una nanoestructura ferromagnética.

OOMMF trabaja en el marco de la teoría micromagnética, dividiendo el sistema problema en celdas unidad de volumen V a las que asigna un momento magnético $\mu = M_S \cdot V$, siendo M_S la imanación de saturación del material. Una vez planteado el problema, el programa lo resuelve mediante las ecuaciones de Landau-Lifshitz-Gilbert:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}_{eff}] + \frac{\alpha}{M_S} \left[\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right]$$

donde γ es el factor giromagnético $\gamma = g \cdot \mu_B / \hbar$, α es un parámetro fenomenológico que determina el peso del término de amortiguamiento y \mathbf{B}_{eff} es el campo efectivo local que sienten los momentos magnéticos, que viene dado por:

$$\mathbf{B}_{eff} = \frac{dE}{d\mathbf{M}}$$

siendo E la energía total del sistema, que viene dada por la suma de las contribuciones de canje, anisotropía magnetocristalina, Zeeman y magnetostática:

$$E = E_{\text{Canje}} + E_{\text{Anisotropía}} + E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{Magnetostática}}$$

2.3.3 COMSOL Multiphysics

COMSOL es una plataforma informática que dirigida al modelado y simulación de sistemas físicos para su resolución mediante métodos numéricos. Este software permite plantear una gran variedad de problemas en el marco de la física de la materia condensada, ofreciendo la posibilidad de elegir tanto la geometría y las composiciones del sistema a estudiar hasta los valores de las constantes físicas implicadas y el tipo de fenómenos que se quiere analizar.

Para la resolución de los problemas planteados, *COMSOL* utiliza distintos métodos de análisis numérico, aunque se basa principalmente en el método de elementos finitos . Además, la arquitectura del software permite la simulación de problemas con distintos procesos físicos acoplados actuando simultáneamente en el mismo sistema.

Referencias

- [1] V. Bouzas, M. A. García, "Amplificadores Lock-In", *Revista Española de Física* 23 (3), (2009) 48
- [2] H. Raether, "Significance of surface plasmons for surface studies", *Journal de Physique*, **4** (31) (1970) C-59.
- [3] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection" *Zeitschrift für Physik*, **216** (1968) 398.
- [4] H. Raether, E. Kretschmann, "Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light", *Zeitschrift für Naturforschung. A*, **23** (1968) 2135.
- [5] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sensors and Act. B Chem.* **54** (1999) 3.
- [6] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* Springer-Verlag, Berlin, (1998).
- [7] C. C. Robinson, "Longitudinal Kerr Magneto-optic effect in thin films of iron, nickel, and permalloy", *J. Opt. Soc. Am.* **55**(6) (1963) 681.
- [8] J. A. Johnson, M. Grimsditch, V. Metlushko, P. Vavassori, B. Ilic, P. Neuzil, R. Kumar, "Magneto-optic Kerr effect investigation of cobalt and permalloy nanoscale dot arrays: Shape effects on magnetization reversal", *Appl. Phys. Lett.* **77**(26) (2000) 4410.
- [9] J. L. Costa-Krämer, A. Bengoechea, R. Alvarez-Sánchez, F. Briones, "Pure magneto-optic diffraction and Kerr microscopy of periodic domain structures", *IEEE Trans. Magn.* **41**(11) (2005) 4229.
- [9] M. Grimsditch, P. Vavassori, "The diffracted magneto-optic Kerr effect: what does it tell you?" *J. Phys. C: Cond. Mat.* **16** (2004) R275.
- [10] A. Westphalen, M.-S. Lee, A. Remhof, H. Zabel, "Invited article: Vector and Bragg magneto-optical Kerr effect for the analysis of nanostructured magnetic arrays", *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 121301.
- [11] I. Guedes, N. J. Zaluzec, M. Grimsditch, V. Metlushko, P. Vavassori, B. Ilic, P. Neuzil, R. Kumar, "Magnetization of negative magnetic arrays: Elliptical holes on a square lattice", *Phys. Rev. B* **62**(17) (2000) 11719.

- [12] C.-Y. You, S.-C. Shin, "Derivation of simplified analytic formulae for magneto-optical Kerr effects", *Appl. Phys. Lett.* **69** (9) (1996) 1315.
- [13] J. M. Teixeira, R. Lusche, J. Ventura, R. Fermento, F. Carpinteiro, J. P. Araujo, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, "Versatile high sensitivity and automatized angular dependent vectorial Kerr magnetometer for the analysis of nanostructured materials", *Rev. Sci. Instrum.* **82**(4) (2011) 043902.
- [14] D. A. Allwood, G. Xiong, M. D. Cooke, R. P. Cowburn, "Magneto-optical Kerr effect analysis of magnetic nanostructures", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** (2003) 2175.
- [15] El código del *freeware Winspall* se puede conseguir en <http://www.mpip-mainz.mpg.de/knoll/soft/>
- [16] M. J. Donahue, D. G. Porter, "OOMMF User's guide, version 1" *Interagency Report NISTIR* (1999) 6376.

3

Monocristales superconductores

3.1 Superconductores basados en hierro: descubrimiento y primeros estudios

Las primeras observaciones de superconductividad en nicturos de hierro se remontan a 2006, con la descripción de transiciones superconductoras a temperaturas de hasta 5 K en $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ [1] y 2008, cuando otro trabajo del mismo grupo atrajo el interés sobre este tipo de compuestos. En este segundo trabajo, se mostraron transiciones superconductoras a temperaturas de hasta 26 K en $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [2]. La estructura cristalina de este compuesto pertenece al grupo tetragonal de tipo ZrCuSiAs (1111 [3]), y alterna capas de FeAs con capas de LaO a lo largo del eje c . Dado el carácter contrapuesto de superconductividad y ferromagnetismo, supuso una gran sorpresa que precisamente un material compuesto por un metal ferromagnético como el hierro presentara temperaturas críticas tan altas, que incluso aumentaban al aplicar presión (~43 K [4]). También se encontró que la sustitución del lantano por otras tierras raras magnéticas mejoraba las temperaturas críticas ([5-7]), alcanzando valores de hasta 56 K [8]), aunque en contraste con el caso anterior, la aplicación de presiones hace disminuir la temperatura crítica [9]. Posteriores trabajos describieron nuevos superconductores con estructuras similares basadas en el esquema de capas de FeAs, como el LiFeAs [10-12] (con estructura cristalina de tipo 111) o los compuestos derivados del BaFe_2As_2 [13, 14]. De hecho, las investigaciones se han enfocado especialmente en los compuestos de la familia 122, gracias a la relativa facilidad para obtener monocristales de mayor tamaño [15].

Desde los inicios, los superconductores de alta temperatura basados en hierro fueron comparados con los bien conocidos cupratos [16]. A pesar de las grandes diferencias entre los compuestos padre de ambas familias de superconductores de alta temperatura, las similitudes son evidentes: desde la estructura laminada y las similares características de los diagramas de

fases hasta la inducción de superconductividad por dopado de portadores de carga y supresión del ordenamiento antiferromagnético [2,16,17]. Sin embargo, y aunque aún es un tema abierto, parece bien establecido que los mecanismos que originan la superconductividad en los nicturos son diferentes [18,14].

Dentro del grupo de superconductores de alta temperatura basados en hierro, la familia AFe_2As_2 (siendo A un elemento alcalino-térreo) de nicturos dopados muestra características muy deseables de cara a posibles aplicaciones prácticas: campos críticos (H_{C2}) elevados, altas densidades de corriente críticas (J_c) [19-28], altas energías de activación térmica (U_0) [29] y una anisotropía relativamente baja [30,24]. Además, el proceso de crecimiento de monocristales de AFe_2As_2 dopados es mucho más rápido y está mejor optimizado [26,31,32] que el de otros superconductores basados en hierro [33,34].

En este capítulo se han estudiado monocristales pertenecientes a la familia del $BaFe_2As_2$, concretamente compuestos dopados con níquel. El objetivo es caracterizar, mediante medidas de transporte eléctrico, las propiedades de estos monocristales y estudiar los mecanismos de anclaje presentes y la dinámica de vórtices para distintas condiciones de temperatura y campo magnético aplicado.

3.2 Planteamiento del experimento

3.2.1 Descripción de las muestras

Las muestras estudiadas en este capítulo son monocristales del nicturo de hierro BaFe_2As_2 , dopados con distintas concentraciones de níquel, facilitados por el *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow*. Los cristales fueron crecidos mediante el método conocido como *self-flux* [15]. El desarrollo de este proceso consta de varias etapas, que incluyen distintos tratamientos térmicos de los precursores contenidos en ampollas de cuarzo selladas con atmósfera de vacío en el interior, y permite controlar la estequiometría nominal de los monocristales sintetizados a través de la variación de las proporciones relativas entre los precursores.

El BaFe_2As_2 y sus derivados pertenecen a la familia de nicturos de hierro alcalino-térreos [18], caracterizados por una estructura laminar de tipo 122. Esta estructura consta de capas de átomos de hierro enlazados de forma tetraédrica con átomos de arsénico, apiladas alternamente con capas de átomos de bario según la estructura mostrada en la Figura 3.1a.

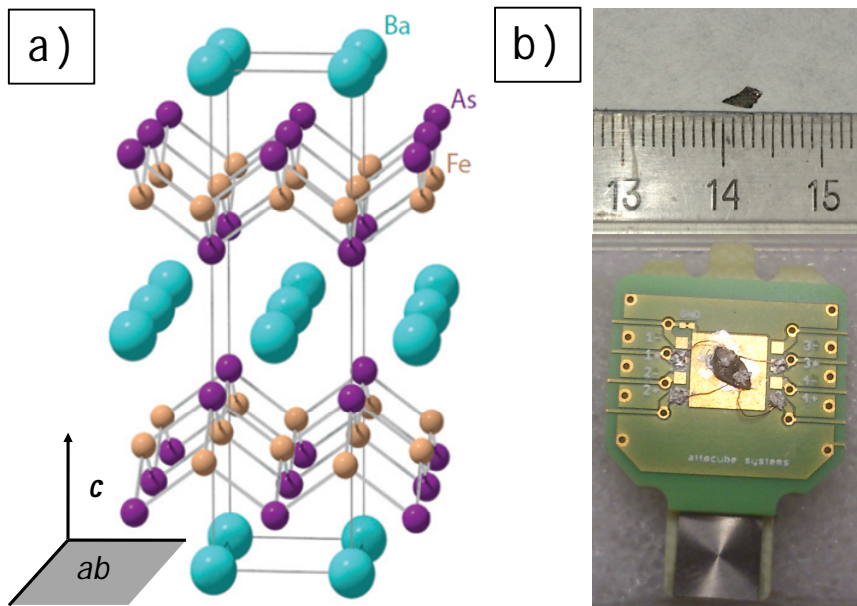


Figura 3.1. a) Estructura cristalina del BaFe_2As_2 [14]. b) Fotografía de los monocristales estudiados: $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$ (superior) y $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ en el portamuestras de medida (inferior).

En los compuestos dopados con metales de transición ($\text{BaFe}_{2-x}\text{MT}_x\text{As}_2$), como es el caso de los cristales que nos ocupan, se sustituyen de átomos de hierro por los del dopante utilizado. Esta sustitución no provoca grandes cambios en la estructura cristalina a temperatura ambiente, apenas una variación del ~5% en la constante de red según el eje c para un dopado $x=0.3$ de Ni [15]. Sin embargo, para bajas temperaturas, la modificación estructural hace que las propiedades difieran drásticamente respecto a las del compuesto padre.

La figura 3.1b muestra los cristales estudiados en este capítulo, correspondientes a dopados nominales de níquel de $x=0.10$ y $x=0.12$ respectivamente. Las dimensiones de ambos cristales son similares, aproximadamente 4 mm de largo y 3 mm de ancho, si bien el grosor es mayor para el monocristal de dopado 0.12 (1.2 mm frente a 0.3 mm).

3.2.2 Sistema de medida

Para el estudio de las propiedades de transporte de los monocristales se han utilizado dos equipos distintos:

-Las medidas en el cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ se han llevado a cabo con el criostato de helio descrito en el Capítulo 2. Dado que este equipo contiene una bobina superconductora con capacidad para aplicar campos magnéticos de hasta 8 T, en él se han realizado las medidas para campos altos.

-El cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ se ha medido en un criostato de la casa *Attocube* ubicado en el Instituto de Nanociencia, Nanotecnología y Materiales Moleculares de la Universidad de Castilla-La Mancha. Este criostato posee tres conjuntos de bobinas superconductoras que permiten controlar la dirección del campo magnético aplicado con gran precisión, aunque el módulo en el plano XY está limitado a 2 T, por lo que ha sido empleado para medidas en las que era vital una alineación cuidadosa.

Las medidas eléctricas se han llevado a cabo contactando cables delgados de cobre con pintura de plata sobre la superficie del monocristal. A su vez, los cables se conectaron a los terminales del portamuestras correspondiente, al cual se conectan tanto la fuente de corriente eléctrica (*Keithley 6221*) como el voltímetro digital (*Keithley 2182a*).

Aunque en todos los casos se ha utilizado una configuración de 4 puntas, la disposición de los contactos eléctricos es diferente dependiendo de la posición de la configuración concreta elegida, como se puede ver esquematizado en la figura 3.2a. En el caso de la disposición 1, se interpuso una delgada lámina de mica entre el portamuestras y los contactos inferiores, tal y como se muestra en la Figura 3.2b. De esta forma, se evitan posibles fugas de corriente a través de la superficie del portamuestras pero a la vez se mantiene un buen contacto térmico, gracias a las propiedades de la mica [35],[36].

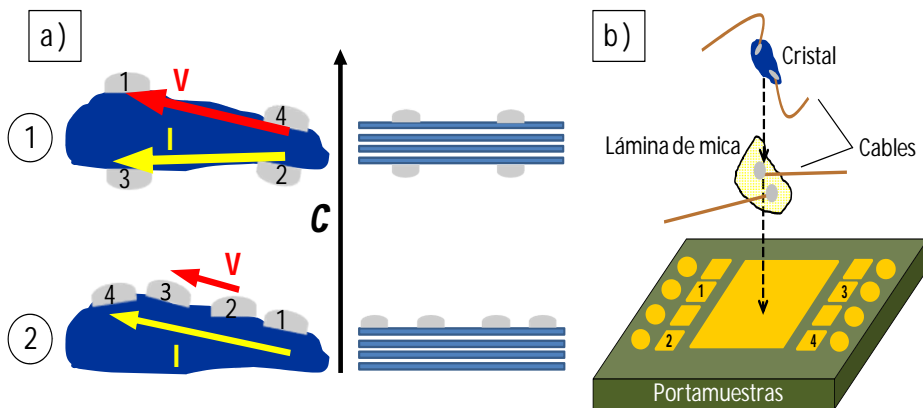


Figura 3.2. a) Esquemas de las configuraciones 1 y 2, comparadas con la dirección de apilamiento de los planos cristalinos. b) Montaje de las muestras para la configuración 1.

En adelante se adoptará el siguiente convenio para simplificar la notación a la hora de hacer referencia al cristal y configuración empleados:

-Las medidas para $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{010}\text{As}_2$ se etiquetarán como *Nic010*, siempre empleando la configuración 1

-Las medidas para $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{012}\text{As}_2$ se etiquetarán como *Nic012a* para la configuración 1 y *Nic012b* para la 2.

3.2 Resistividad de los monocristales en función de la temperatura

3.2.1 Diagrama de fases: Efecto del dopaje en las transiciones estructural y antiferromagnética y en la aparición de superconductividad

Es bien conocido el hecho de que los compuestos de las familias 122 presentan transiciones de fase estructurales y antiferromagnéticas [37-41]. En el caso del BaFe_2As_2 ambas transiciones (ver Figura 3.3) se producen de manera simultánea, de tal forma que se pasa de una fase tetragonal paramagnética a alta temperatura a una fase ortorrómbica antiferromagnética para baja temperatura. Estas transiciones de fase llevan asociadas una reducción de la dispersión de los electrones de conducción, así como una disminución de la densidad de estados, lo que se manifiesta claramente en las curvas de resistividad en función de la temperatura a través de la aparición de un pico (difícil de detectar por su reducida magnitud) seguido de una brusca caída en la resistividad (Figura 3.3a).

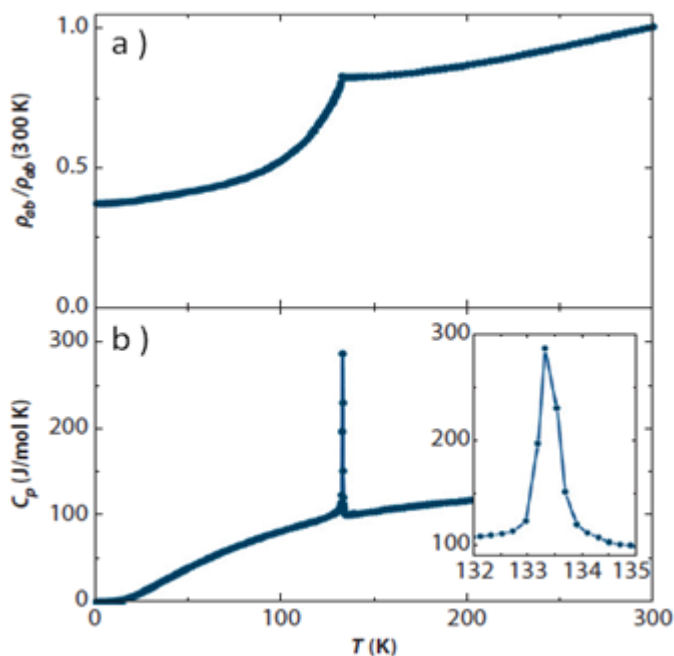


Figura 3.3. Transición estructural y magnética en el BaFe_2As_2 caracterizada a) mediante medidas de transporte eléctrico y b) termodinámicamente [39]

Como ya se ha indicado anteriormente, el dopado del BaFe_2As_2 con metales de transición modifica ligeramente la estructura, disminuyendo el parámetro de red en el eje vertical. Este cambio, sin apenas incidencia en las propiedades a alta temperatura, tiene sin embargo un gran efecto en las propiedades a baja temperatura, comenzando por la transición estructural/antiferromagnética. Así, la inclusión de átomos del elemento dopante comienza por desplazar ambas transiciones, haciendo que dejen de ser simultáneas, y acaba por suprimirlas totalmente (Figura 3.4a).

Sin embargo, la consecuencia más llamativa del dopado con metales de transición es la aparición de superconductividad. Este estado superconductor del que carece el compuesto padre BaFe_2As_2 es el que ha atraído el foco sobre este tipo de materiales, ya que los mecanismos responsables son de naturaleza muy distinta a los superconductores anteriormente conocidos. Al contrario que en otros superconductores de alta temperatura como los cupratos, la sustitución en posiciones metálicas de la red (Cu en estos últimos y Fe en los nicturos) no solo no suprime la superconductividad, sino que la induce. Así, parece que en una gran parte de los nicturos de hierro, incluyendo el BaFe_2As_2 , la aparición de superconductividad está relacionada con la supresión de la transición estructural y del ordenamiento antiferromagnético de largo alcance, por efecto del desorden provocado en la red más que por la introducción de portadores adicionales, como evidencian estudios con dopados isoelectrónicos [42-44]. Por otra parte, éste es un tema que aún queda lejos de estar completamente resuelto, dado que en otros compuestos no se induce superconductividad a pesar de que se supriman estas transiciones [45, 46], por ello los mecanismos implicados han de ser más complejos.

En el caso que nos ocupa, el diagrama de fases del BaFe_2As_2 dopado con níquel (Figura 3.4b) muestra que para un rango de concentraciones entre ~ 0.05 y 0.1 , hay coexistencia entre superconductividad y ordenamiento antiferromagnético de largo alcance. Sin embargo, la concentración de níquel en la que la temperatura crítica es máxima, y que se identifica como el nivel de dopado óptimo, corresponde con la supresión completa del ordenamiento antiferromagnético. Se comprueba además que dopados superiores actúan en detrimento de la superconductividad, de tal manera que la temperatura crítica se ve progresivamente deprimida hasta

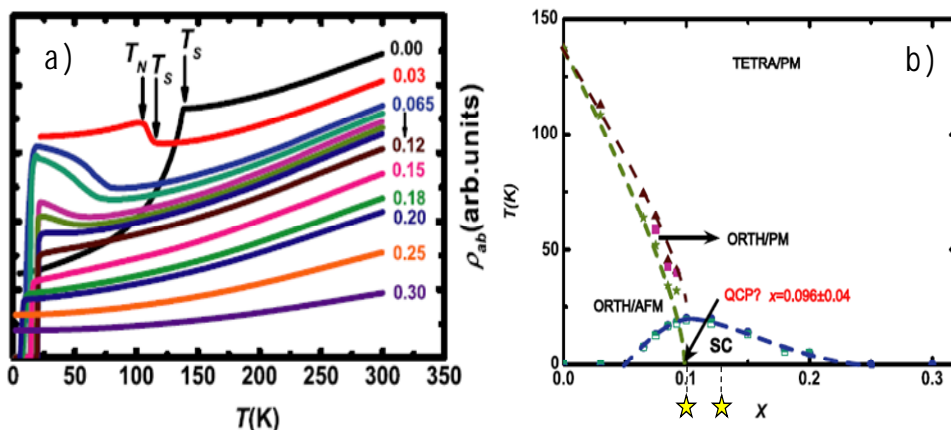


Figura 3.4. a) Efecto del dopado en la resistividad del $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. b) Diagrama de fases del $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [15], las estrellas señalan la posición en el diagrama de los cristales estudiados, de acuerdo con su composición.

que para una determinada concentración el estado superconductor es completamente suprimido.

En la Figura 3.5 se representa la resistividad en función de la temperatura registrada para los cristales estudiados. Mientras que las medidas en *Nic010* presentan el comportamiento esperado para el nivel de dopado óptimo ($x=0.10$), con la supresión completa de las transiciones estructural y antiferromagnética, la dependencia observada en el cristal con $x = 0.12$ difiere de la forma esperada para el compuesto ligeramente sobredopado. Así, las curvas medidas muestran la disminución de resistividad típica de la transición simultánea desde el estado tetragonal-paramagnético al estado ortorrómbico-antiferromagnético, característica del BaFe_2As_2 pero no así del compuesto dopado con níquel (u otros metales de transición como el cobalto [14]), si bien la temperatura a la que se ha registrado (~ 60 K) es inferior a la que presenta el compuesto padre (~ 130 K [15,47,14]).

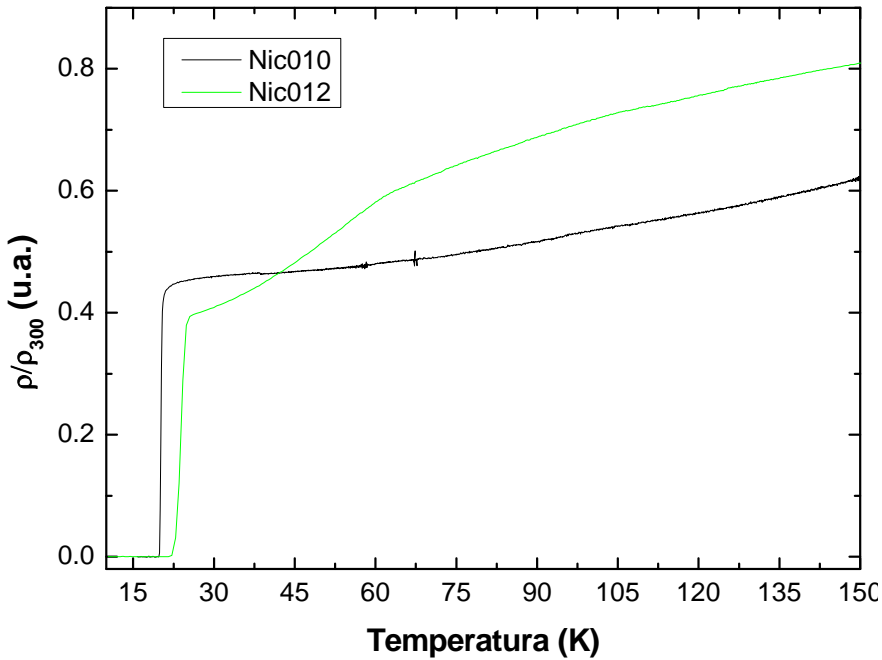


Figura 3.5. Curvas de resistividad normalizada para los cristales con los que se ha trabajado en el experimento.

Aunque el comportamiento de *Nic012* es atípico en el $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, sistemas como el $\text{Ba}_{0.95}\text{Sn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [48] muestran también un desplazamiento en temperatura de las transiciones, siendo aún simultáneas, pero a diferencia de nuestro caso este compuesto no manifiesta superconductividad. Una posible explicación a lo observado podría ser la distribución no homogénea de los átomos de níquel en el volumen del cristal, de forma que en la muestra se combinen fases resistivas con transición estructural/antiferromagnética a alta temperatura con fases en las que la transición está suprimida pero sí presentan superconductividad y son las que determinan el comportamiento a baja temperatura.

Mediante el estudio en detalle de la transiciones mostradas en la Figura 3.6 se puede establecer que el nivel de dopado de la muestra *Nic010* es el óptimo, pues la transición es mucho más brusca que la registrada para *Nic012* como evidencia el cálculo de la derivada de la resistividad (Figura 3.6, interior). El hecho de que la temperatura crítica sea menor para la muestra con dopado óptimo entra dentro del margen de variabilidad

derivado de la fabricación, y no es raro encontrar diferencias del orden de 3 K entre cristales procedentes de la misma ampolla (y por tanto con la misma composición nominal), o encontrar ejemplos en la literatura de cristales con la misma composición nominal pero distintas temperaturas críticas (20.1 K [15] frente a 19.5 K [31] en $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$ o 24 K [24] frente a 22 K [23] en $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$). Como ya se ha mencionado, en alguno de los cristales se han utilizado distintas disposiciones de contactos, aunque siempre en configuración de 4 puntas (ver Figura 3.2), lo cual puede explicar la diferencia (Figura 3.6, área sombreada) entre las transiciones de *Nic012a* y *Nic012b*, en relación con la presencia de defectos estructurales. Si bien la diferencia es tan pequeña que ambas configuraciones pueden considerarse igualmente válidas, será necesario tener en cuenta el hecho de que la configuración 2 es más susceptible a los defectos estructurales del cristal.

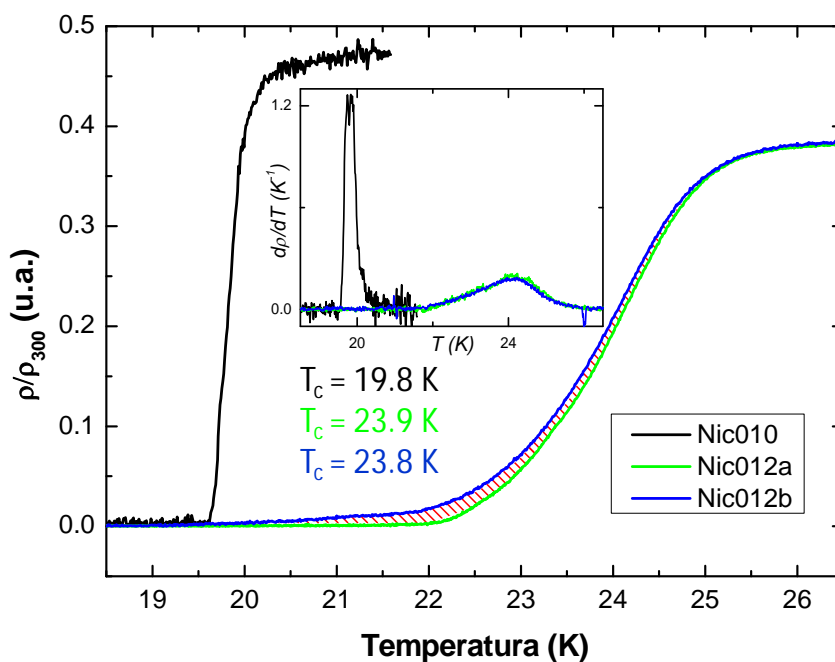


Figura 3.6. Detalle de la transición superconductora. Las temperaturas críticas indicadas corresponden al punto en el que la resistencia cae hasta un valor 50% de la resistencia del estado normal previo a la transición. En el recuadro interior se muestran las transiciones caracterizadas a través de la derivada de la curva de resistividad frente a temperatura.

3.2.2 Caracterización de la fase de vidrio de vórtices

El estudio de la región de *flux flow* en superconductores de tipo II cobró gran importancia con el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura, en los que aparece una región reversible con resistividad no nula. Esta región resistiva se explica generalmente en el marco del modelo *TAFF* (*Thermal Assisted Flux Flow*) [49], según el cual se forma una fase de líquido de vórtices a medida que la red de vórtices se desancla progresivamente por efecto térmico al aumentar la temperatura por encima de la línea de irreversibilidad.

Se ha comprobado también que, dependiendo del desorden, puede surgir una fase de vidrio de vórtices (*VG* por *Vortex Glass*) por debajo de una cierta temperatura T_g para la cual la resistividad es nula [50,51,52]. La aparición de esta fase se manifiesta como un comportamiento crítico de la resistividad al aproximarse la temperatura a T_g .

Teniendo en cuenta los dos modelos anteriores, el estudio de la región de *flux flow* permite obtener la energía de activación $U_0(H)$ (el potencial de anclaje al que se ven sometidos los vórtices), que es un parámetro vital de cara a las posibles aplicaciones.

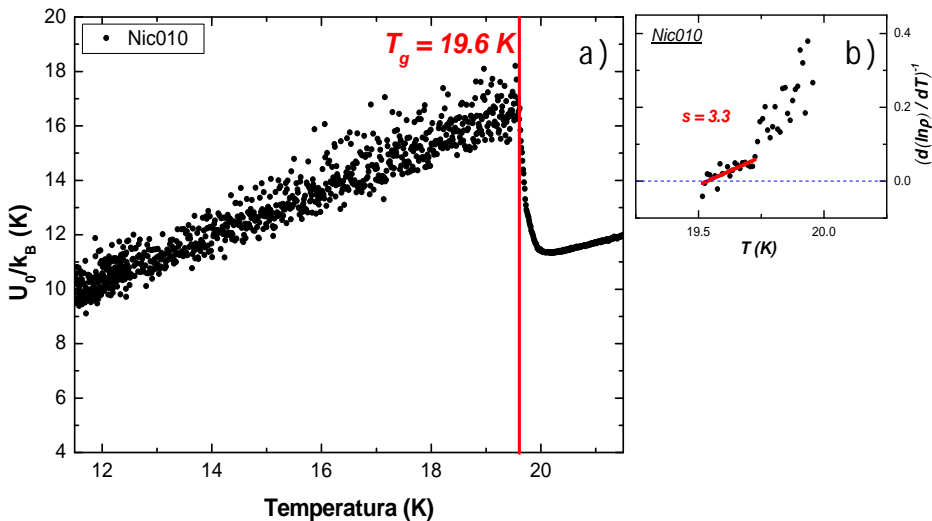


Figura 3.7. a) Energía de activación efectiva a campo 0 en función de la temperatura para el cristal $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$. La línea roja vertical señala la temperatura a la que se produce la transición *VG*. b) Caracterización de la transición *VG* para el mismo cristal, incluyendo el ajuste a la Ecuación 1 (línea roja) y el exponente crítico asociado a esta transición.

Con el objetivo de establecer un marco en el que interpretar posteriores medidas realizadas en nuestros cristales, se han analizado las curvas de resistividad en términos del modelo de *vortex glass* modificado [53,54,55]. De acuerdo con el modelo *VG*, la resistividad cerca del estado de vidrio de vórtices se puede describir en términos de una dependencia potencial de la forma [56]:

$$\rho \sim [(T - T_g)/T_g]^s \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde s es el exponente crítico de la fase de vidrio de vórtices. De esta forma, al representar $(d(\ln\rho)/dT)^{-1}$ frente a la temperatura, se observa un comportamiento lineal por debajo de T_g y de cuya pendiente se puede extraer el exponente crítico s .

Las Figuras 3.7b, 3.8b y 3.8c muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 1, para la región lineal correspondiente al estado de vidrio de vórtices. Los valores del exponente crítico calculado, en el rango de 1.8 a 3.3 son coherentes con el valor $s = 2.8$ esperado para la transición *VG* [51]. Por lo tanto, en adelante será razonable interpretar nuestros datos experimentales en el marco del modelo *VG*.

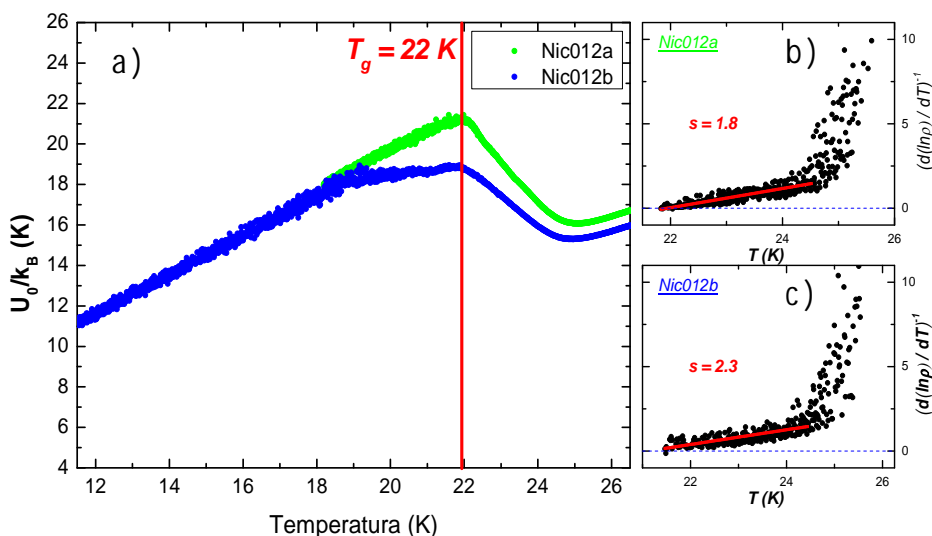


Figura 3.8. a) Energía de activación efectiva a campo 0 en función de la temperatura y caracterización de la transición *VG* para el cristal $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ medido en b) configuración no local y c) configuración local. Se incluyen la estimación de la temperatura de la transición *VG* así como los ajustes a la Ecuación 1 con los correspondientes exponentes críticos calculados.

Por otra parte, según el modelo de VG modificado [29], cerca de la transición al estado de vidrio de vórtices se puede considerar que $T - T_g$ es directamente proporcional a $k_B T - U_0$, siendo U_0 la energía de activación efectiva, que será función de la temperatura y el campo aplicado H . Así, sustituyendo respectivamente T y T_g por $k_B T$ y U_0 en la Ecuación 1, se llega a la expresión:

$$U_0(H, T) = k_b T [1 + (\rho/\rho_n)^{1/s}]^{-1} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Haciendo uso de los exponentes críticos s calculados, se puede emplear la Ecuación 2 para caracterizar la energía de activación de nuestros sistemas a campo 0, sustituyendo directamente los datos experimentales, tal y como se muestra en las Figuras 3.7a y 3.8a. Tanto la forma de la curva como el rango de valores están en buen acuerdo con lo descrito en la literatura [29], y además permiten estimar con precisión los valores de la temperatura de la transición VG. De esta manera, al mantenernos dentro del entorno cercano a esta temperatura, aseguraremos que el comportamiento de los vórtices superconductores en nuestro sistema se podrá interpretar en el marco del modelo de vidrio de vórtices (*vortex glass*).

Finalmente, son destacables las diferencias en la transición VG entre el cristal $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ y el $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$, tanto en la temperatura T_g a la que tienen lugar como en la anchura de la propia transición, que es notablemente mayor para el cristal de concentración 0.12. Esta diferencia podría achacarse a una combinación de dos mecanismos principales: la concentración de portadores libres y la presencia de defectos estructurales [57]. Así, la mayor concentración de portadores libres asociada al dopaje más elevado afectará a la densidad de electrones superconductores, modificando por tanto la morfología de los vórtices. Por otro lado, una presencia de defectos más elevada afectará a las características de la transición. Sin embargo, comparando las curvas de la Figura 3.8 y teniendo en cuenta que la configuración de medida empleada en *Nic012b* es más susceptible a los defectos estructurales, se podría considerar que el segundo mecanismo afecta más a la energía de activación que a la propia anchura de la transición VG.

3.3 Medidas de transporte con campo magnético aplicado

3.3.1 Campo paralelo al eje c : Curvas $R(H)$ y cálculo de las longitudes coherentes

El comportamiento resistivo de los nicturos de la familia 122 bajo la aplicación de campo magnético se caracteriza principalmente por la práctica ausencia de ensanchamiento de la transición superconductor a campos bajos, así como por una anisotropía moderada, mucho menor que la que muestran otros superconductores anisótropos como los nicturos de la familia 1111 (ver introducción de este capítulo) o los cupratos de alta temperatura [24]. Es destacable, sin embargo, que la gran mayoría de los estudios al respecto se basan en medidas puramente magnéticas. Por ello, en esta sección se pondrá un especial énfasis en comparar los resultados obtenidos a través de nuestras medidas de transporte eléctrico con los de las medidas magnéticas recogidos en la literatura.

En la Figura 3.9 se recogen curvas de resistencia frente a campo magnético aplicado tomadas a distintas temperaturas para los dos cristales estudiados. En todos los casos, el campo se aplica en la dirección paralela al eje c , y se ha elegido un rango de temperaturas próximo a la temperatura crítica.

Las curvas registradas en ambos cristales muestran el comportamiento característico de los superconductores tipo II, con una zona de resistencia nula que se extiende hasta que se alcanza un cierto campo, partir del cual la resistencia aumenta progresivamente hasta saturar para un valor máximo. Dado que los monocristales medidos están dopados, se aprecia una considerable anchura de la transición comparada con el comportamiento habitual de monocristales superconductores como los de NbSe_2 (Figura 3.9c). El criterio que se ha adoptado para extraer $H_{C2}(T)$ es el habitual en la literatura, tomándolo como el valor al que se alcanza el 90% de la resistencia final tras la transición.

Los valores de H_{C2} correspondientes a las curvas de la Figura 3.9 se muestran en la Figura 3.10a. Estos valores concuerdan con los registrados mediante medidas magnéticas en otros trabajos [31], por lo que tanto nuestro método de medida como el criterio elegido para calcular H_{C2} se pueden considerar válidos. A partir de estas medidas es posible también

obtener las longitudes de coherencia en el plano ab , ξ_{ab} para cada uno de los cristales. Para ello, basta con recurrir a la teoría de Ginzburg-Landau, que establece que la longitud de coherencia sigue una dependencia con la temperatura de la forma:

$$\xi(T) = \frac{\xi(0)}{\sqrt{1 - T/T_C}}$$

siendo $\xi(0)$ la longitud de coherencia para 0 K.

La longitud de coherencia para 0 K se puede obtener directamente a partir del ajuste de los puntos experimentales $(\xi(T), T)$ según la expresión anterior, como se muestra en la Figura 3.10b. Considerando que el campo crítico H_{C2} se puede expresar en función de la longitud de coherencia como:

$$H_{C2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(T)^2}$$

siendo ϕ_0 el cuanto de flujo magnético, es inmediato calcular los valores de $\xi(T)$ a partir de los campos críticos experimentales (Figura 3.10a). Dado que la longitud de coherencia diverge cuando la temperatura se aproxima a T_C , para el ajuste mostrado en la Figura 3.10b se han utilizado solo los puntos de la región sombreada en la Figura 3.10a, que corresponden a temperaturas suficientemente alejadas de T_C como para presentar de forma clara el comportamiento lineal.

3.3.2 Campo paralelo al plano ab : cálculo de la longitud coherente y el factor de anisotropía

Para completar la descripción del cristal $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ se registraron series de curvas $R(H)$ análogas a las de la Figura 3.9a pero variando el ángulo θ entre el campo y la muestra según el sistema de referencia que se esquematiza en la Figura 3.11c. Estas curvas, que corresponden a $\theta = 45^\circ$ y $\theta = 0^\circ$, se muestran en las Figuras 3.11a y 3.11b, mientras que los campos críticos correspondientes se representan en la Figura 3.11d. Analizando estos últimos, se observa que la dependencia de H_{C2} para $\theta = 45^\circ$ es muy similar a la de $\theta = 90^\circ$, difiriendo únicamente en el valor de la pendiente. Sin embargo, para $\theta = 0^\circ$ la forma de la curva se aparta notablemente de la predicha por la teoría de Ginzburg-Landau. Este

comportamiento es el habitual en superconductores laminados de alta temperatura [59], en los que se produce una transición desde un régimen de superconductividad tridimensional a un régimen cuasi-bidimensional, para el que hay que modificar la teoría de Ginzburg-Landau [60,61].

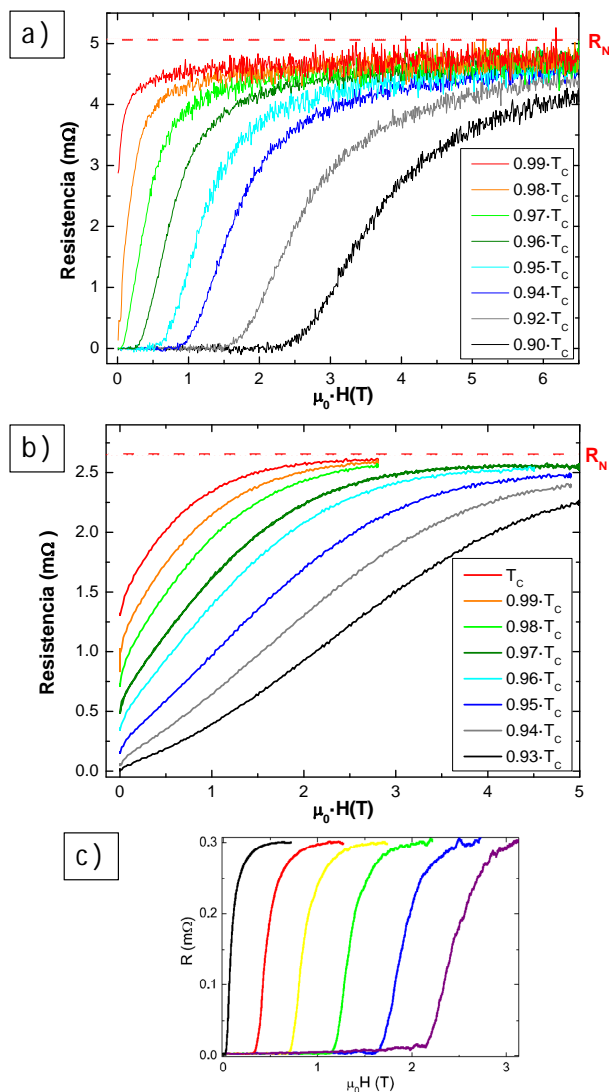


Figura 3.9. Curvas R(H) aplicando un campo magnético paralelo al eje c para a) el cristal BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As₂ introduciendo una corriente I = 5 mA y b) el cristal BaFe_{1.88}Ni_{0.12}As₂ con corriente I = 1 mA. En c) se muestra como comparación la forma de las curvas R(H) para un monocristal de NbSe₂ no dopado [58]

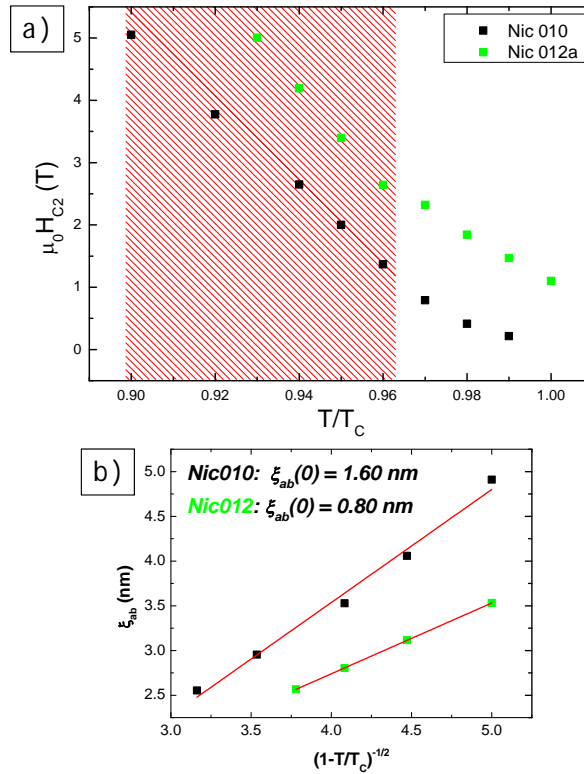


Figura 3.10. a) Campos críticos obtenidos a partir de las curvas de la Figura 3.9. b) Cálculo de los valores de la longitud de coherencia en función de la temperatura a partir de los campos críticos mostrados en a) y ajuste de los puntos para la estimación de $\xi_{ab}(0)$.

El punto en el que se produce la transición del régimen tridimensional al cuasi-bidimensional, viene determinado por la temperatura a la cual la longitud de coherencia comienza a ser del orden de la separación entre los distintos planos Fe-As. Por otra parte, a pesar de la desviación del comportamiento descrito por la teoría de Ginzburg-Landau, la pendiente de la zona lineal a baja temperatura es prácticamente la misma (aunque un poco mayor), por lo que aún se puede estimar la longitud de coherencia ξ_c a partir de los campos críticos. Así, considerando que en este caso la teoría anisótropa de Ginzburg-Landau establece que:

$$H_{C2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab} \cdot \xi_c}$$

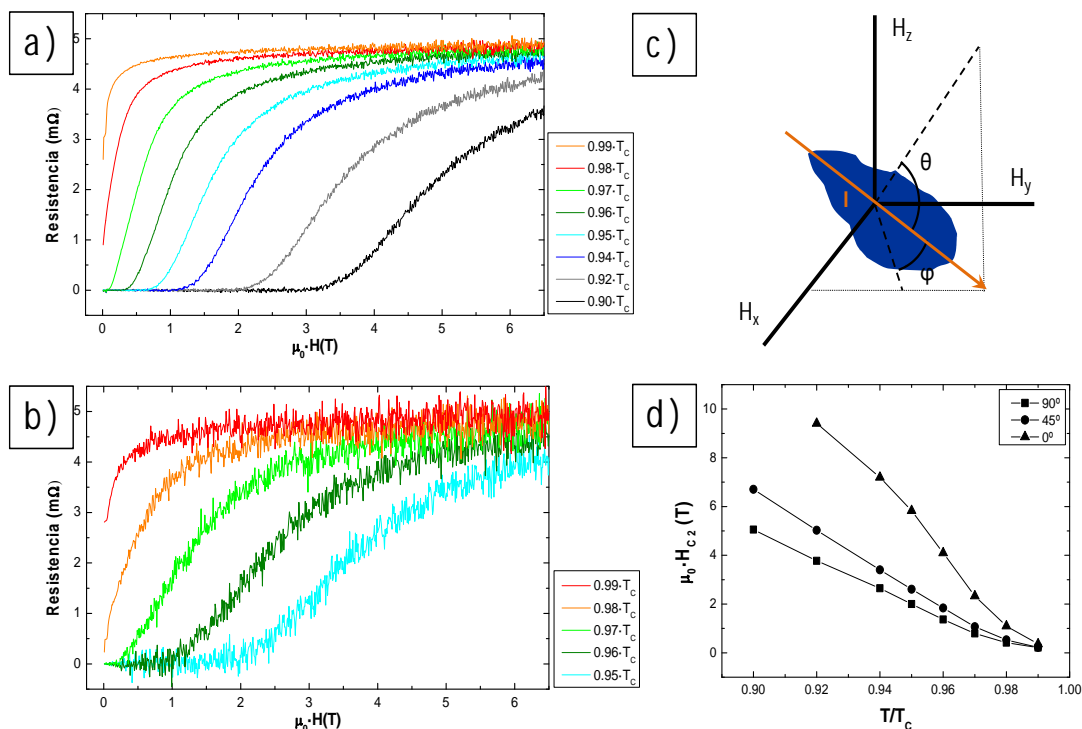


Figura 3.11. Curvas $R(H)$ para el cristal $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}As_2$ introduciendo una corriente $I = 5$ mA y aplicando el campo con un ángulo de a) 45° y b) 0° respecto al plano de la muestra esquematizado en c). En d) se comparan los valores de H_{c2} calculados para las distintas orientaciones del campo estudiadas.

se obtiene del ajuste lineal mostrado en la Figura 3.12b un valor de $\xi_c(0) = 0.30$ nm. Teniendo en cuenta que la separación entre planos Fe-As es de 1.30 nm para el $BaFe_2As_2$ y sus compuestos derivados [15], queda claro el origen cuasi-bidimensional del comportamiento observado.

Por otra parte, a partir de las curvas $H_{c2}(T)$ para $\theta = 90^\circ$ y $\theta = 0^\circ$ se puede obtener el factor de anisotropía γ del cristal, que viene definido por

$$\gamma = \frac{H_{C2}^{ab}}{H_{C2}^c}$$

y que depende, como se observa en la Figura 12c, de la temperatura. Tanto los valores de γ como las pendientes dH_{c2}/dT son muy semejantes a los obtenidos mediante medidas magnéticas en otros compuestos similares como el $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ [24].

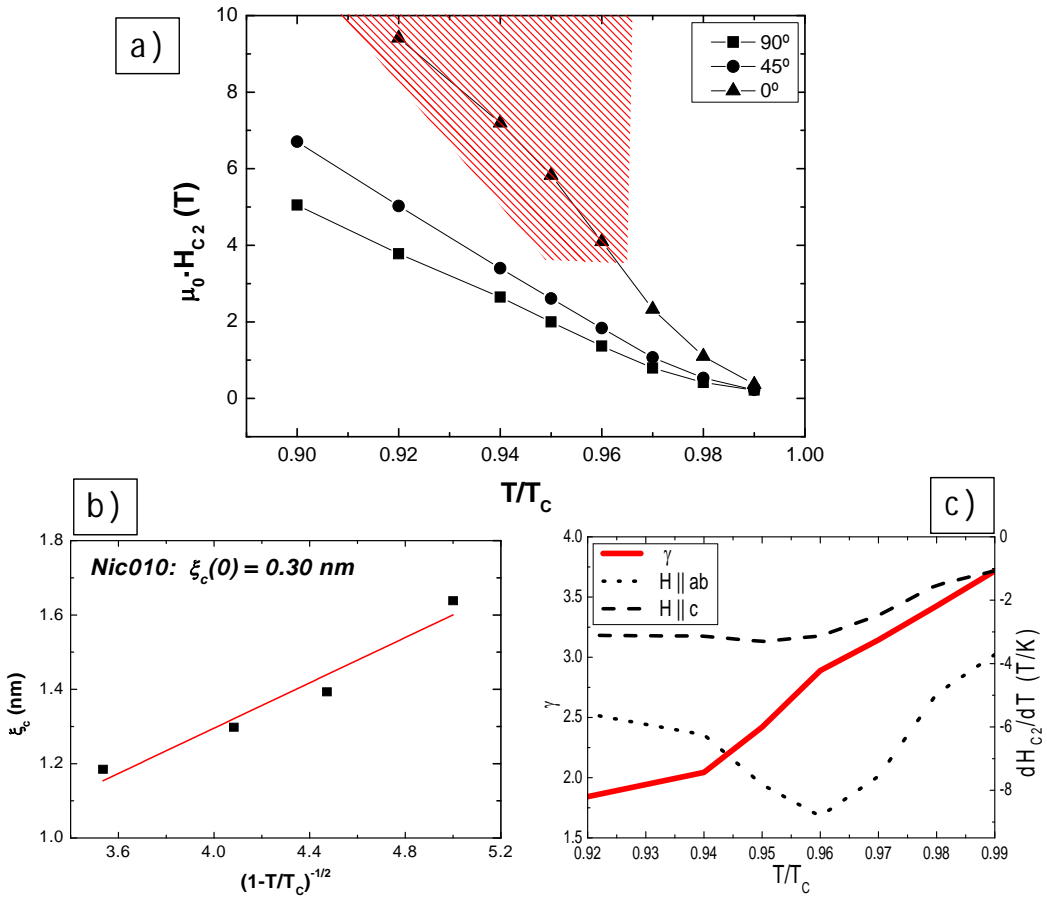


Figura 3.12. a) Campos críticos para las distintas orientaciones estudiadas b) Cálculo de las longitudes coherentes $\xi_c(T)$ y Estimación de $\xi_c(0)$ a partir de la zona sombreada en a). c) Factor de anisotropía $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$ y pendiente de las curvas $H_{c2}(T)$ para $\theta=0^\circ$ y $\theta=90^\circ$.

3.3.3 Dependencia del campo crítico superior con el ángulo

Por último, se ha registrado y analizado una serie de curvas $R(H)$ a temperatura fija variando el ángulo θ entre 90° y -10° de manera continua en pasos de 5° , excepto para el último tramo, en el que se utilizó un paso menor para caracterizarlo mejor. En la Figura 3.13 se muestra esta serie de curvas (a) y los campos críticos calculados para cada una de ellas (b).

El comportamiento de los superconductores anisótropos tridimensionales se puede describir en el marco de la teoría anisótropa de

Ginzburg-Landau. Así, en estos materiales, se espera una dependencia del campo crítico con el ángulo H_{C2} de la forma:

$$H_{C2}(\theta) = \frac{H_{C2}^c(T)}{\sqrt{\sin^2 \theta + \frac{1}{\gamma^2} \cos^2 \theta}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde $H_{C2}^c(T)$ es el valor del campo crítico paralelo al eje c para la temperatura considerada y γ el parámetro de anisotropía. Al ajustar nuestras medidas experimentales a la ecuación anterior, encontramos que éstos se pueden describir aproximadamente por la expresión:

$$\mu_0 \cdot H_{C2}(\theta) = \frac{1.24}{\sqrt{\sin^2 \theta + 0.083 \cdot \cos^2 \theta}}$$

de la cual se extraen $\mu_0 \cdot H_{C2}^c(0.96 \cdot T_c) = 1.24 T$ y $\gamma = 3.5$. Estos valores son muy similares a los obtenidos directamente de las curvas $R(H)$, $H_{C2}^c(0.96 \cdot T_c) = 1.37 T$ (Figura 3.10a) y $\gamma = 4.1$ (Figura 3.12c), por lo que el ajuste se puede considerar razonablemente bueno.

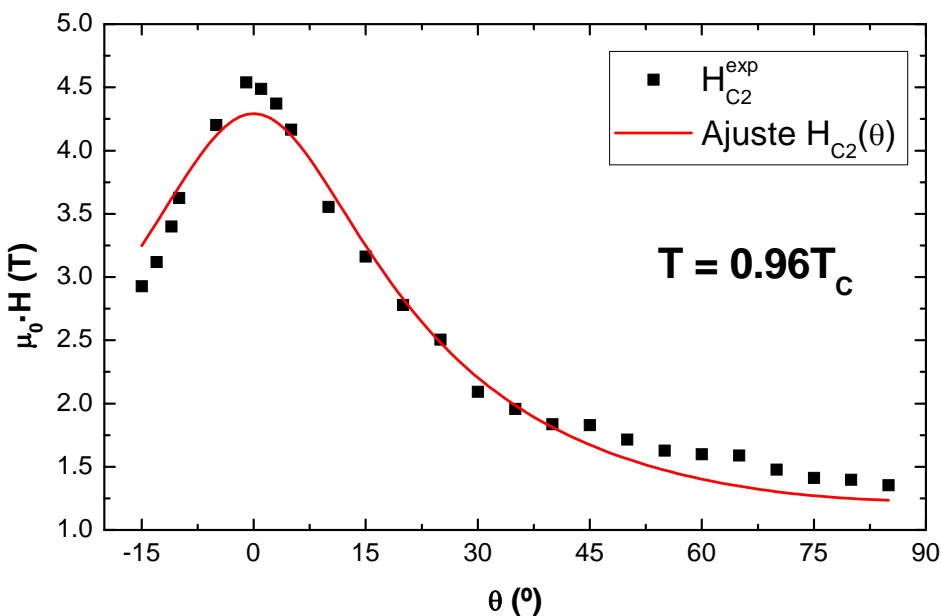


Figura 3.13. Campos críticos en función del ángulo del campo aplicado para el cristal $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ introduciendo una corriente $I = 5 \text{ mA}$ a temperatura $0.96 \cdot T_c$. Se incluye el ajuste de los datos experimentales a la Ecuación 3.

A pesar del buen ajuste de la curva a la Ecuación 3, se puede observar cómo la desviación de los datos experimentales es notable en torno a $\theta = 0^\circ$, donde la forma de la curva es aguda. Esta discrepancia se podría explicar en términos del carácter cuasi-bidimensional de la muestra, ya que precisamente en los superconductores bidimensionales la curva $H_{C2}(\theta)$ presenta una forma de pico muy agudo para $\theta = 0^\circ$ [59,62]. Por lo tanto, el hecho de que nuestras medias experimentales $H_{C2}(\theta)$ presenten un comportamiento intermedio entre el de los superconductores tridimensionales y el de los bidimensionales, apunta de nuevo al carácter cuasi-bidimensional del cristal $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$.

3.4 Estudio de las curvas características V-I

A pesar del gran número de estudios de dinámica de vórtices que se han llevado a cabo en cristales de la familia de los nicturos de hierro dopados [47,24, 63-68], este es un campo aún abierto dada la complejidad de los mecanismos de anclaje implicados. Es bien conocido el hecho de que la dinámica de los vórtices y las propiedades termodinámicas de los superconductores anisótropos cambian al variar el ángulo del campo magnético respecto al eje c de los cristales [69]. Sin embargo, los resultados experimentales son aún controvertidos. Así, mientras que se ha encontrado que la energía de activación U_0 en monocristales de $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ se mantiene constante cuando se aplican campos con ángulo $45^\circ < \theta < 0^\circ$ [66], la corriente crítica (que depende directamente de U_0) aumenta monótonamente al disminuir θ , excepto para ángulos muy próximos a 0° (paralelos o casi al plano ab).

En esta sección se abordará el estudio de curvas Voltaje vs Intensidad registradas bajo diferentes condiciones de temperatura y campo, variando tanto el módulo como el ángulo de aplicación. Además de profundizar en la caracterización de nuestros cristales, se pretende mostrar que es posible el estudio de este tipo de cristales mediante medidas puramente de transporte eléctrico, como herramienta complementaria a las técnicas empleadas habitualmente, que estiman el valor de la corriente crítica a partir de curvas de imanación empleando el modelo de estado crítico de Bean [70,71].

3.4.1 Determinación del origen de los mecanismos de anclaje

En la Figura 3.14 se representa una muestra de las series de curvas V-I a distintas temperaturas, tomadas en ambos cristales aplicando el campo paralelo al eje c . Para calcular las corrientes críticas, se ha tomado como criterio de voltaje crítico $V_c = 0.25 \mu\text{V}$ (correspondiente a un campo eléctrico de $12.5 \cdot 10^{-5} \text{ V/m}$), representado por la línea discontinua azul en las gráficas, y a partir del cual la dependencia del voltaje con la corriente indica disipación apreciable, señal de que los vórtices se mueven dentro del régimen de *flux flow*. Las corrientes críticas calculadas para el conjunto completo de medidas realizadas se representan en la Figura 3.15.

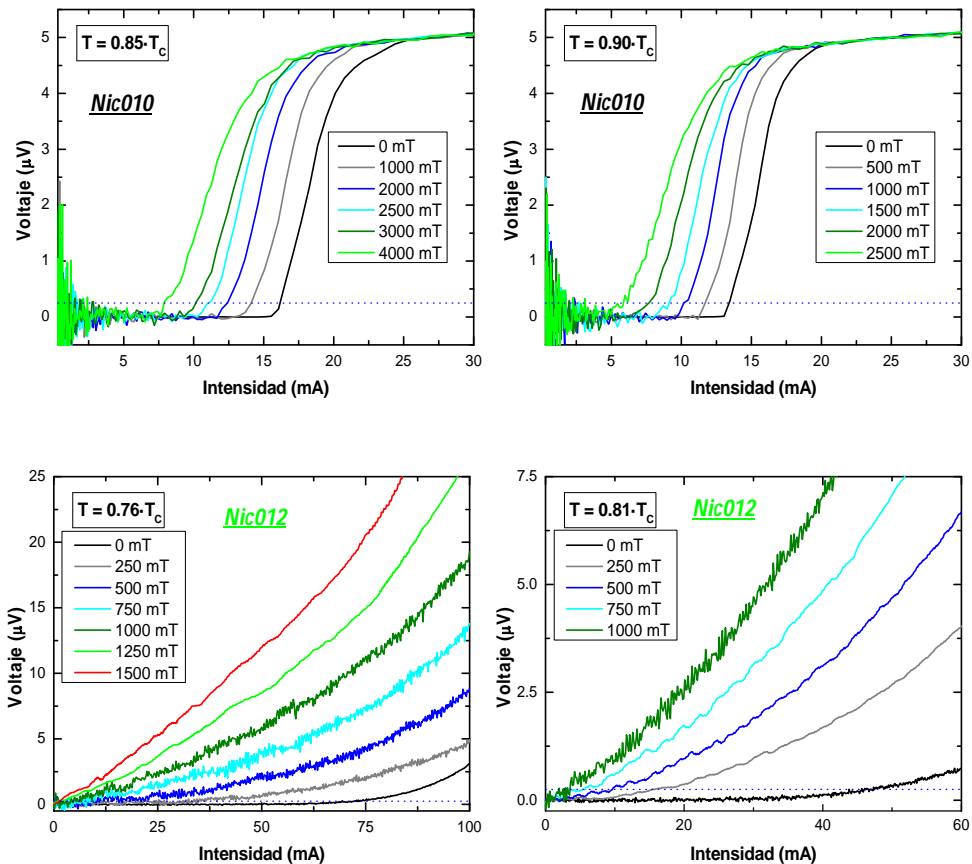


Figura 3.14. Curvas V-I para los cristales $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ y $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ a distintas temperaturas y bajo la aplicación de campos magnéticos paralelos al eje c de los cristales.

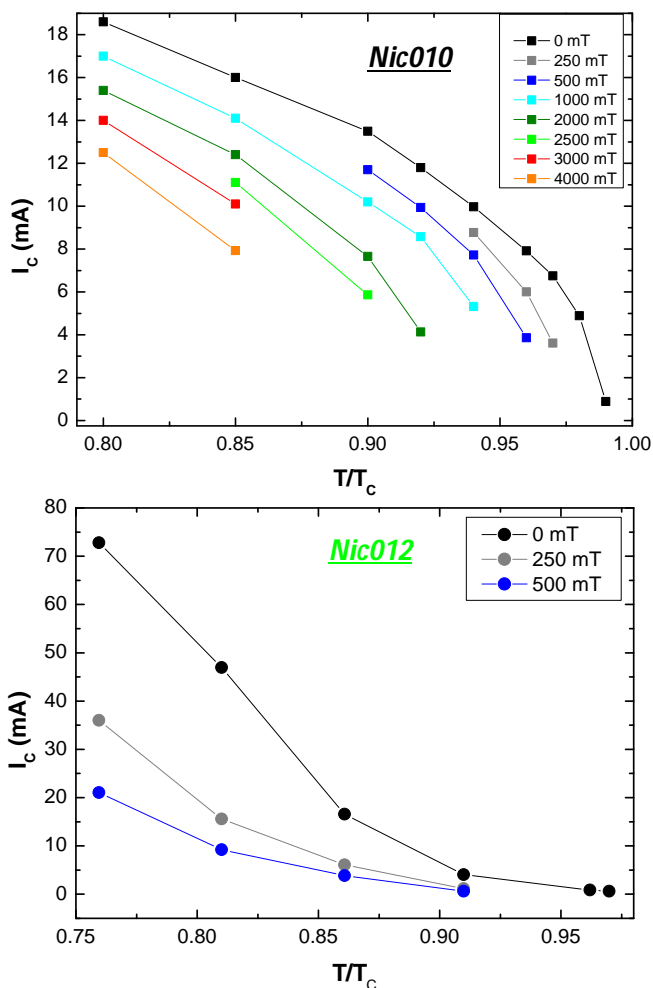


Figura 3.15. Valores de corriente crítica correspondientes a las curvas de la Figura 3.14, para un voltaje crítico de 0.25 μ V. Las líneas de las gráficas son guías visuales.

A primera vista se puede comprobar que las corrientes críticas, relacionadas como ya se ha mencionado con la energía de activación, son mucho mayores en el caso del cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ que en el $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$. Además, aunque en los dos casos disminuye de forma monótona con la temperatura, la curvatura de las gráficas es opuesta. La razón de esta discrepancia, se encuentra en el tipo de anclaje predominante en cada una de las muestras. A este respecto, se han descrito dos mecanismos básicos para explicar la disminución de la corriente crítica con

la temperatura en los superconductores anisótropos [69]: por un lado, el anclaje producido por variaciones espaciales del parámetro α de la teoría de Ginzburg-Landau asociadas al desorden en la temperatura de transición en la matriz superconductora (δT_c), mientras que el otro es el anclaje causado por la fluctuación espacial del recorrido libre medio de los portadores de carga inducido por defectos no superconductores intercalados en la red superconductora (δl). Estos diferentes orígenes del anclaje de vórtices pueden estar relacionados con la forma de las muestras, las técnicas de fabricación u otros factores externos, aunque en el caso de los nicturos de hierro dopados aún no está muy claro.

El anclaje de tipo δT_c es el mecanismo predominante en superconductores como el $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [21], y también ha sido observado en cristales de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ con baja concentración de defectos [72]. El origen de este mecanismo se encuentra en variaciones espaciales de la temperatura crítica, que provocan modulaciones de los términos lineal y cuadrático de la función de energía libre de Ginzburg-Landau ($\alpha|\psi|^2 + (\beta/2)|\psi|^4$). La dependencia de la corriente crítica cuando predomina el mecanismo δT_c es de la forma [73]:

$$\frac{I_c(t)}{I_c(0)} = (1 - t^2)^{7/6} \cdot (1 + t^2)^{-5/6} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde t representa la temperatura reducida, $t=T/T_c$, y $I_c(0)$ la corriente crítica para 0 K.

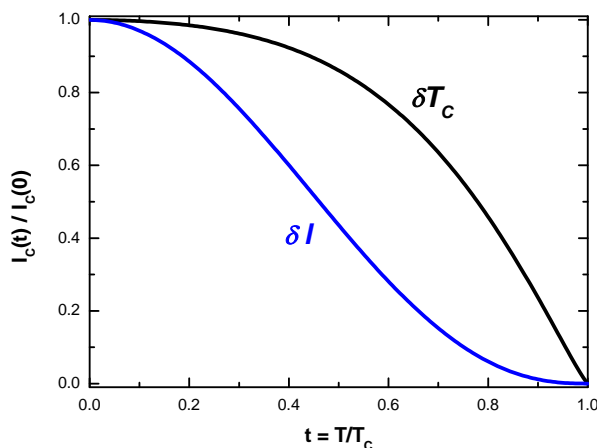


Figura 3.16. Dependencia de la corriente crítica con la temperatura según el mecanismo de anclaje predominante.

Por su parte, el anclaje de tipo δI se ha mostrado como el predominante en cristales de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ [74] y $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$. En este caso, las fluctuaciones del recorrido libre medio de los portadores de carga que originan este anclaje, afectan al término $|\nabla\psi|^2$ de la función de energía libre de Ginzburg-Landau debido a la modificación de las componentes M y m del tensor de masas efectivas. En este caso, la corriente crítica sigue la expresión[73]:

$$\frac{I_c(t)}{I_c(0)} = (1 - t^2)^{5/2} \cdot (1 + t^2)^{-1/2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Teniendo en cuenta este marco teórico, se pueden interpretar los resultados experimentales obtenidos, y así profundizar en la comprensión de las propiedades de nuestros cristales. Para ello, en primer lugar se ha intentado interpretar la serie de medidas correspondiente al cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ en términos de los mecanismos expuestos. Así, se ha encontrado que los datos experimentales se pueden ajustar razonablemente a la expresión de la Ecuación 4, como se muestra en la Figura 3.17.

Además, si se normalizan los valores experimentales de corriente crítica utilizando el parámetro I_{c0} de los ajustes, se comprueba cómo todas las series experimentales pueden escalar a una misma curva. Si bien es cierto que el ajuste no es perfecto, lo que implica contribuciones secundarias, sí es lo bastante bueno como para afirmar que el mecanismo principal de anclaje en este cristal es de tipo δT_c .

Procediendo de manera análoga para las medidas correspondientes al cristal $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$, se observa que en este caso los datos experimentales se ajustan a la Ecuación 5, tal y como se puede ver en la Figura 3.18.

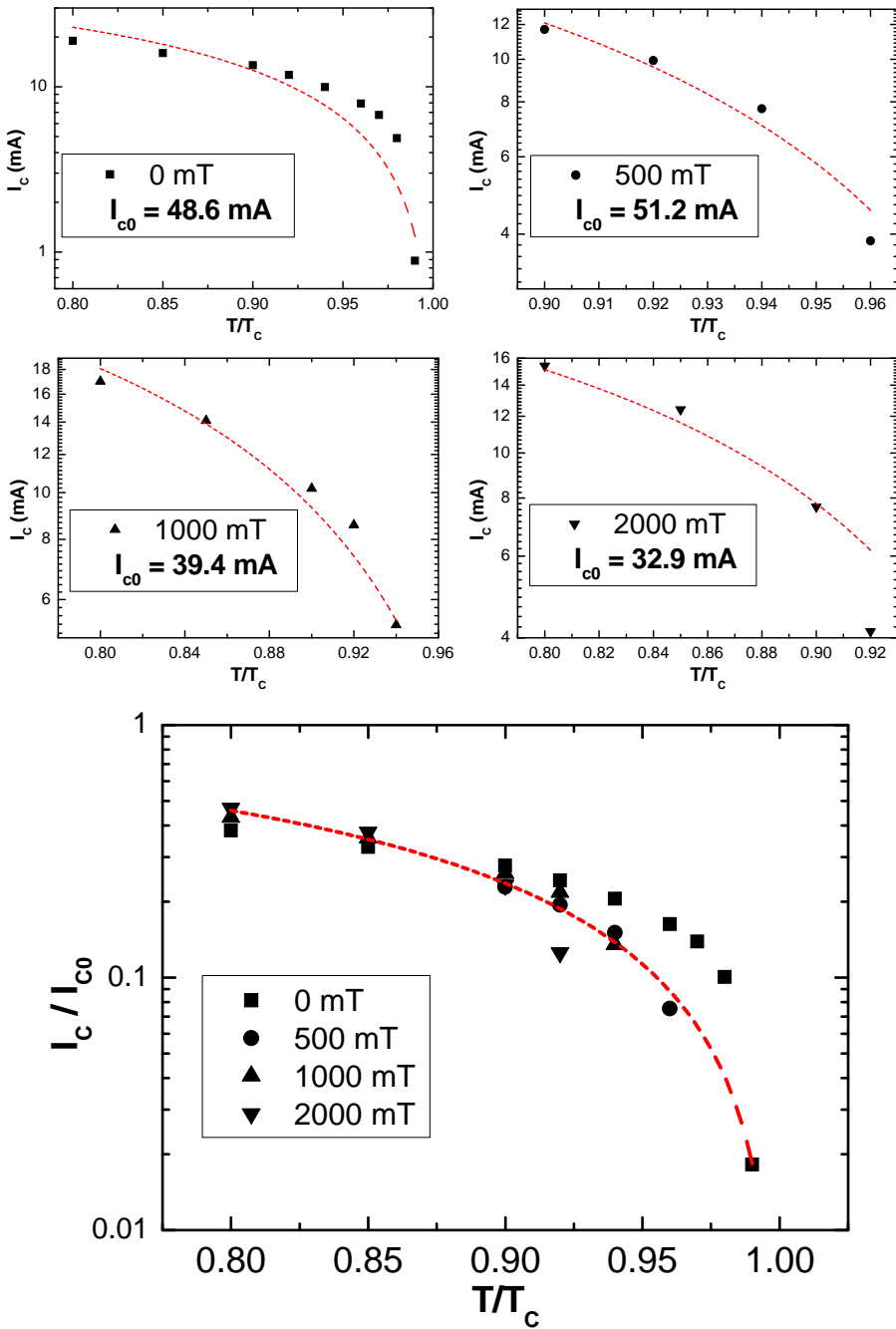


Figura 3.17. Ajuste de las corrientes críticas experimentales medidas en el cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ a la Ecuación 4. En la gráfica inferior, se muestra cómo al normalizar los datos experimentales se consigue el colapso a una única curva.

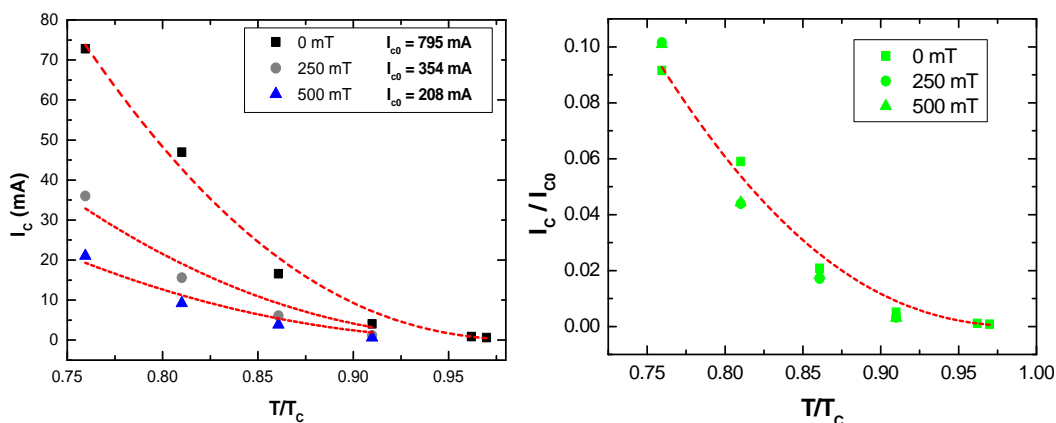


Figura 3.18. Ajuste de las corrientes críticas experimentales medidas en el cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ a la Ecuación 5. En la gráfica de la derecha se muestra el colapso de todos los puntos experimentales normalizados a una única curva.

Nuevamente, se comprueba cómo mediante la normalización de los valores experimentales a los correspondientes I_{c0} de los ajustes se consigue el colapso de todos los puntos a una única curva. Por lo tanto, se puede afirmar que en el caso del cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$, el mecanismo de anclaje predominante es el de tipo δI .

Así pues, los resultados anteriores refuerzan lo que se sugirió al estudiar la fase de vidrio de vórtices en ambos cristales, y es que la presencia de defectos en el cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ es mayor y mucho más determinante en las propiedades del monocristal.

3.4.2 Respuesta en función del ángulo θ

Para completar el estudio de los mecanismos de anclaje, se incluyen en la Figura 3.19 varias series de curvas V-I en las que el campo magnético se aplicó a diferentes ángulos, complementando así las mostradas en la Figura 3.14.

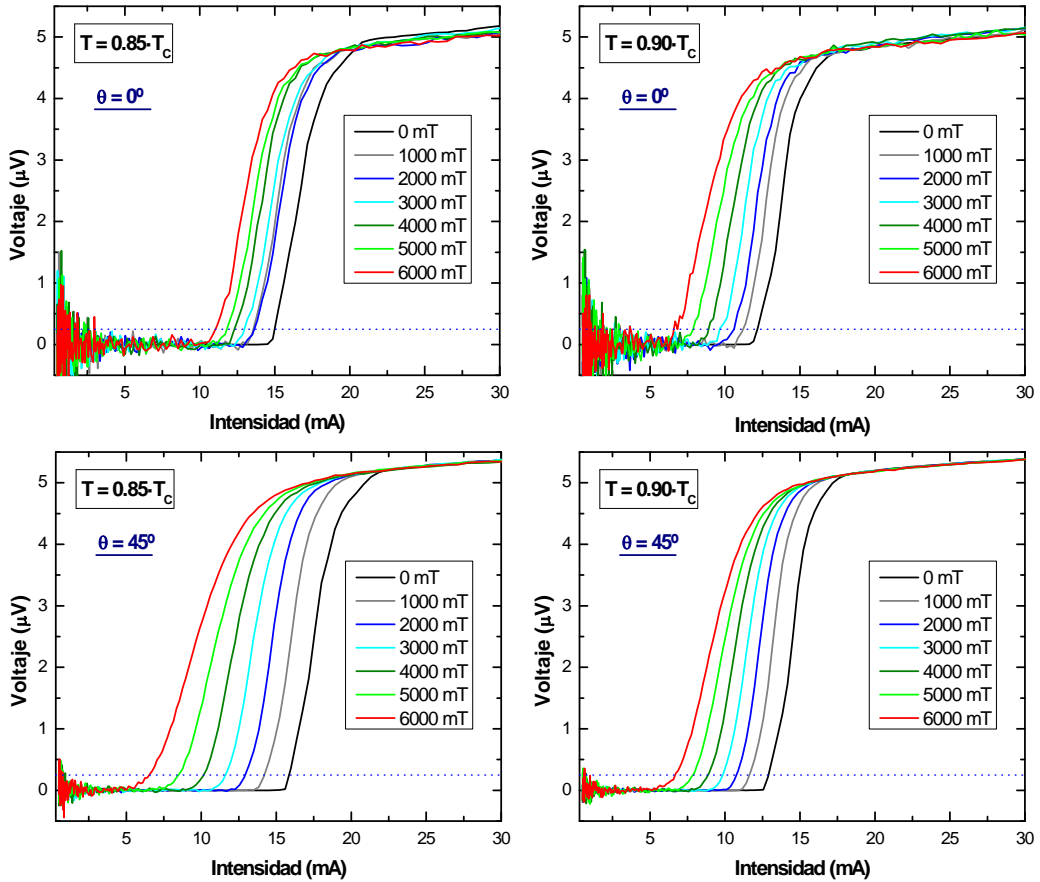


Figura 3.19. Curvas V-I para el cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ aplicando campos magnéticos con ángulos de 45° y 0° respecto al plano ab (ver Figura 11c para los ejes de referencia).

Al analizar en detalle la dependencia de la corriente crítica con el módulo y ángulo del campo aplicado, encontramos comportamientos en general muy similares a los descritos en otros experimentos realizados con técnicas de caracterización puramente magnéticas [31,24,75], aunque con algunas discrepancias. En primer lugar, observamos que la corriente crítica disminuye monótonamente con el campo sin presentar ningún mínimo a campo bajo como sí se aparece en otros trabajos [31,75]. Además, aunque la magnitud de las corrientes críticas obtenidas es del orden de las descritas en la literatura [31,24], en nuestros cristales disminuye de forma más rápida con el módulo del campo, efecto que resulta mucho más acusado en el

Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de conducción

crystal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$. Tanto la ausencia de picos como la mayor tasa de decrecimiento indican una mayor concentración de defectos en la red cristalina [75], hecho que se mantiene en la línea de los análisis anteriores, que revelaban una influencia secundaria de los defectos en el anclaje para el crystal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ y el predominio en el caso del crystal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$.

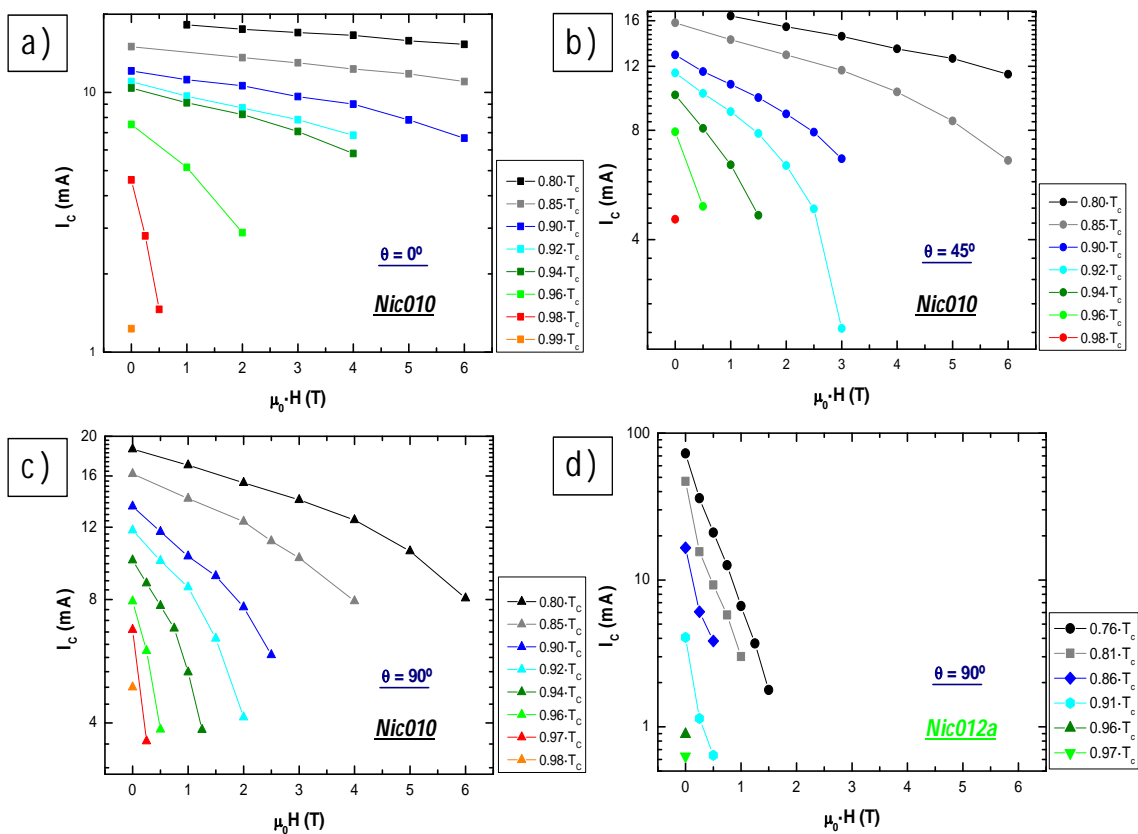


Figura 3.20. Corrientes críticas en función del módulo y ángulo del campo magnético aplicado para los cristales de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ (a,b,c) y $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$. Las líneas de las gráficas corresponden a guías visuales.

Por otra parte, si se compara la dependencia de las corrientes críticas con el ángulo del campo aplicado (Figura 3.21) se puede notar un detalle significativo, y es que aparece un punto de corte a campo bajo en el que las tres curvas se cruzan entre sí, invirtiéndose la posición vertical relativa entre ellas. Este hecho ya ha sido observado anteriormente [31],

aunque aún no ha recibido un tratamiento en profundidad y hasta ahora se había descrito para campos aplicados con un ángulo θ muy bajo, mientras que en nuestro caso el efecto es apreciable incluso para $\theta = 45^\circ$.

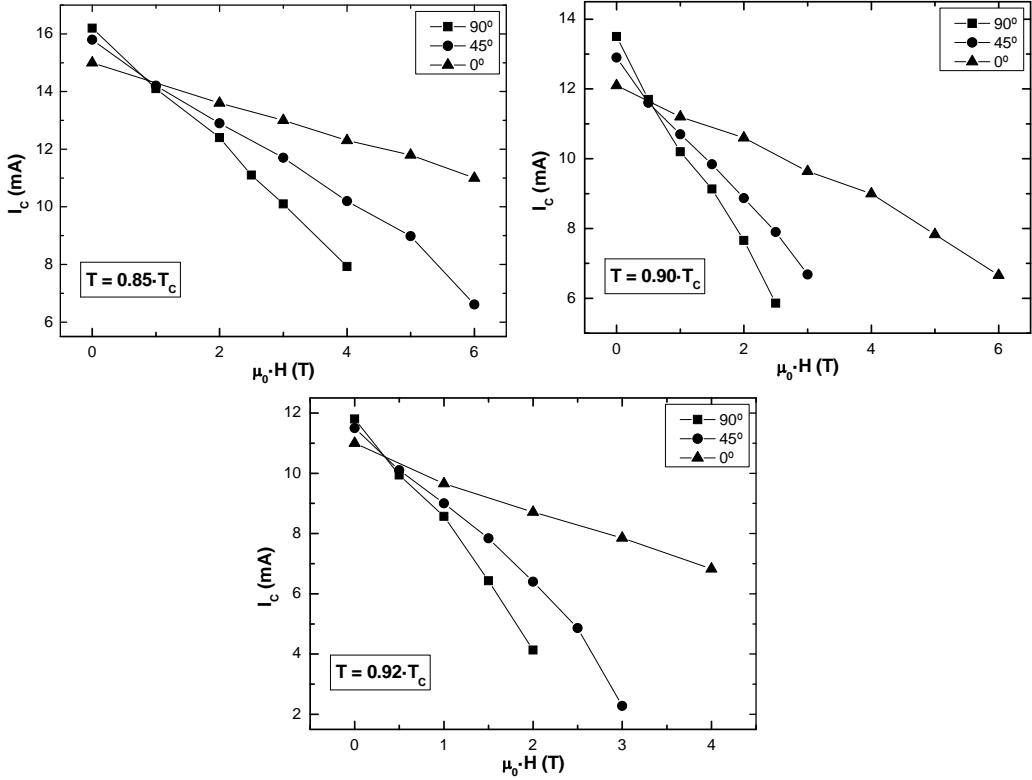


Figura 3.21. Comparativa de los valores de corriente crítica en función del ángulo aplicado para el cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$. Las líneas de las gráficas corresponden a guías visuales.

3.4.2 Análisis de las fuerzas de anclaje

Otra magnitud física importante que se puede extraer de las curvas V-I anteriores y que aporta información sobre los centros de anclaje, es la propia fuerza de anclaje. Esta magnitud se calcula multiplicando la corriente crítica por el módulo del campo aplicado para una determinada temperatura. La forma más habitual de construir este tipo de curvas, consiste en representar de la fuerza de anclaje normalizada, $f_p(H) = \frac{F_p(H)}{F_p^{max}} = \frac{I_c(H) \times H}{(I_c(H) \times H)^{max}}$ en función del campo magnético reducido, h . Aunque la

definición rigurosa del campo magnético reducido se hace a partir del campo crítico $h_c = \frac{H}{H_{c2}}$, dada la dificultad para estimar éste en algunos casos es habitual utilizar de manera equivalente en su lugar el campo de irreversibilidad, $h_{irr} = \frac{H}{H_{irr}}$ [72,31,24]. En nuestro caso, dado que ha sido posible estimar el campo crítico directamente a partir de las curvas $R(H)$, es éste el que se ha utilizado para la representación gráfica.

En la Figura 3.22 se muestran las curvas de fuerza de anclaje normalizada para los dos cristales estudiados, correspondientes a los datos experimentales contenidos en la Figura 3.20.

Como se puede ver en la Figura 3.22b, para el cristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ cuando se aplica el campo con ángulo $\theta = 90^\circ$, se consigue el colapso de todas las series a distintas temperaturas de la Figura 3.22a a una sola curva. La forma de la curva resultante se ajusta bien al modelo desarrollado por Dew-Hughes [76], que predice para un anclaje de vórtices individuales el escalado:

$$f_p \propto (a \cdot h_{c2})^p \cdot (1 - a \cdot h_{c2})^q$$

donde la expresión original se ha modificado para introducir a , un parámetro fenomenológico que representa la relación entre el campo reducido calculado a partir del campo crítico y el calculado a partir del campo de irreversibilidad $a = \frac{h_{irr}}{h_c}$.

Sin embargo, para las series a $\theta = 0^\circ$ (Figura 3.22e) se puede ver cómo, a pesar de que no se llegó a aplicar un campo lo suficientemente alto como para alcanzar el máximo para las temperaturas más bajas, la curvatura de las distintas gráficas es muy diferente y se puede apreciar que la posición del máximo es diferente para cada temperatura, por lo que no se conseguiría el escalado de todas las series a una sola curva. En este caso, la ausencia de escalado puede ser debida a que, al aplicar el campo paralelo al plano ab , las corrientes de apantallamiento constan de dos componentes (una paralela al plano ab y otra paralela al eje c) que pueden estar sometidos a diferentes mecanismos de anclaje [31], que combinen los dos mecanismos básicos δ y δT_c .

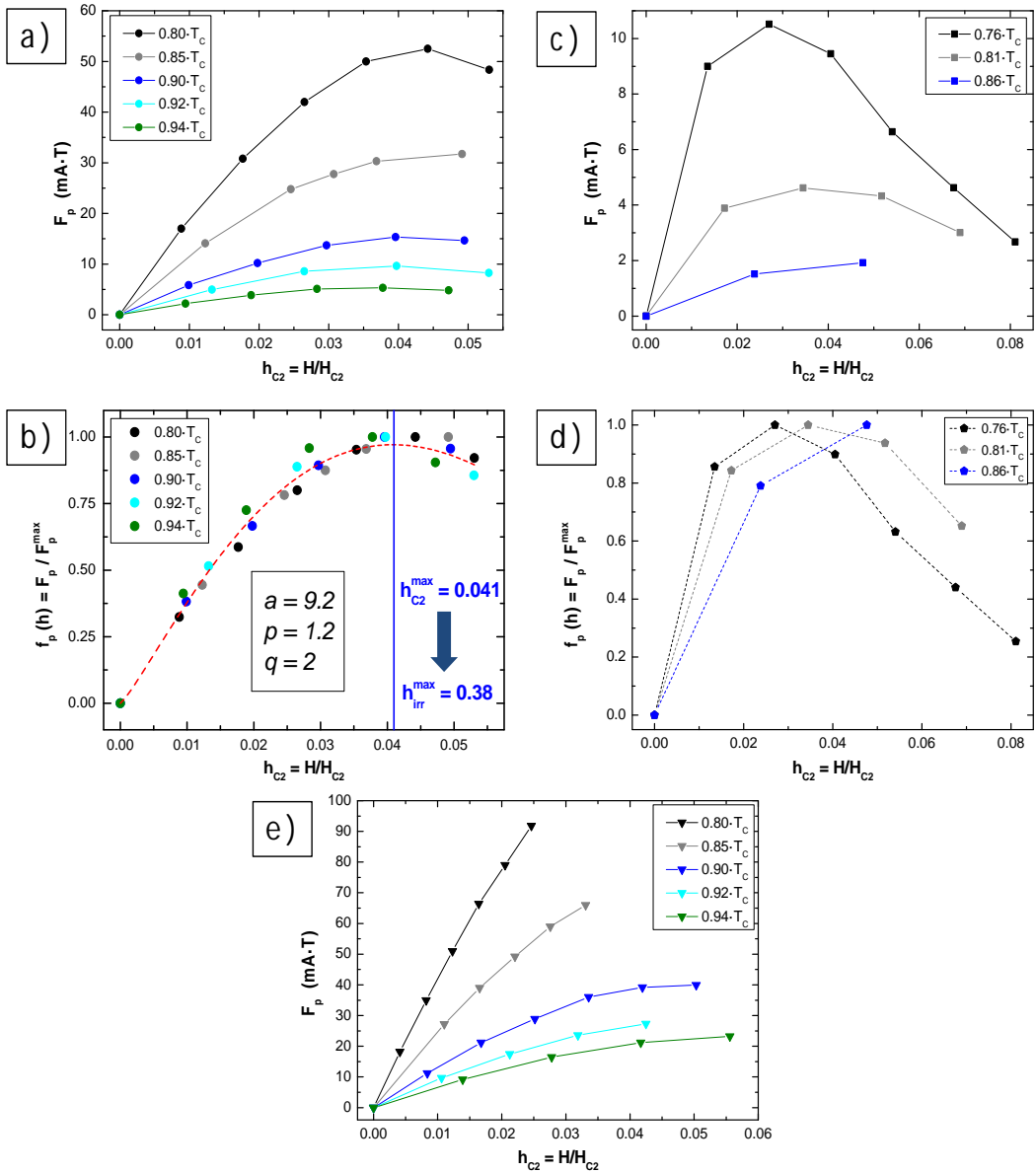


Figura 3.22. Curvas de fuerza de anclaje (a, c, e) y fuerza de anclaje normalizada (b,d) frente al campo magnético reducido para los cristales de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ (a,b,e) y $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ (c,d). Solamente la línea discontinua en b) representa el ajuste a la expresión de Dew-Hughes, mientras que en el resto de las gráficas las líneas son guías visuales. Todas las gráficas corresponden a campos aplicados con $\theta = 90^\circ$ excepto e), que corresponde a $\theta = 0^\circ$.

Por otra parte, la patente ausencia de escalado en las curvas para $\theta = 90^\circ$ para el cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ (Figuras 3.22c y d) también podría achacarse a la influencia de diferentes mecanismos de anclaje, aunque en este caso su origen serían distintos tipos de defectos, pues los análisis anteriores ya han apuntado de manera bastante clara a que en este cristal el mecanismo de anclaje predominante es el de tipo δ /.

3.4.3 Comportamiento dinámico en el plano *ab*

Por último, se ha estudiado la forma de las curvas V-I al variar el ángulo del campo magnético aplicado con respecto a la dirección de la corriente, manteniendo éste en el plano. Para hacer que la corriente eléctrica fluya de la manera más recta posible, las medidas se han realizado utilizando la disposición de contactos local esquematizada en la Figura 3.1a para el cristal de $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$.

Con el objetivo de establecer los ejes de referencia con la mayor precisión posible, se comenzó llevando a cabo medidas de alineamiento según los dos ángulos considerados. Este proceso de alineamiento se basa en el hecho de que cuando la corriente eléctrica es paralela a los vórtices, cuya dirección es la del campo aplicado, la fuerza de Lorentz resultante sobre éstos será mínima (en el caso ideal nula). Así, se registró la resistencia de la muestra mientras se realizaba un barrido en ángulo, manteniendo el módulo del campo magnético constante, en dos series distintas, una para caracterizar la orientación respecto al eje *c* (ángulo θ) y otra para el alineado con respecto a la dirección de la corriente eléctrica (ángulo φ).

En la Figura 3.23 se muestran las series de curvas V-I registradas variando el ángulo φ , manteniendo el módulo fijo, para dos temperaturas y módulos del campo magnético diferentes. Como se puede ver, el cambio de orientación del campo magnético no parece afectar a la forma y posición de las curvas, ya que todas aparecen prácticamente superpuestas. Esto queda más claro al revisar las corrientes críticas para cada una de las curvas, ya que más allá de pequeñas oscilaciones achacables al nivel de ruido, para todos los ángulos se obtiene el mismo valor, que solo depende del módulo del campo magnético y la temperatura.

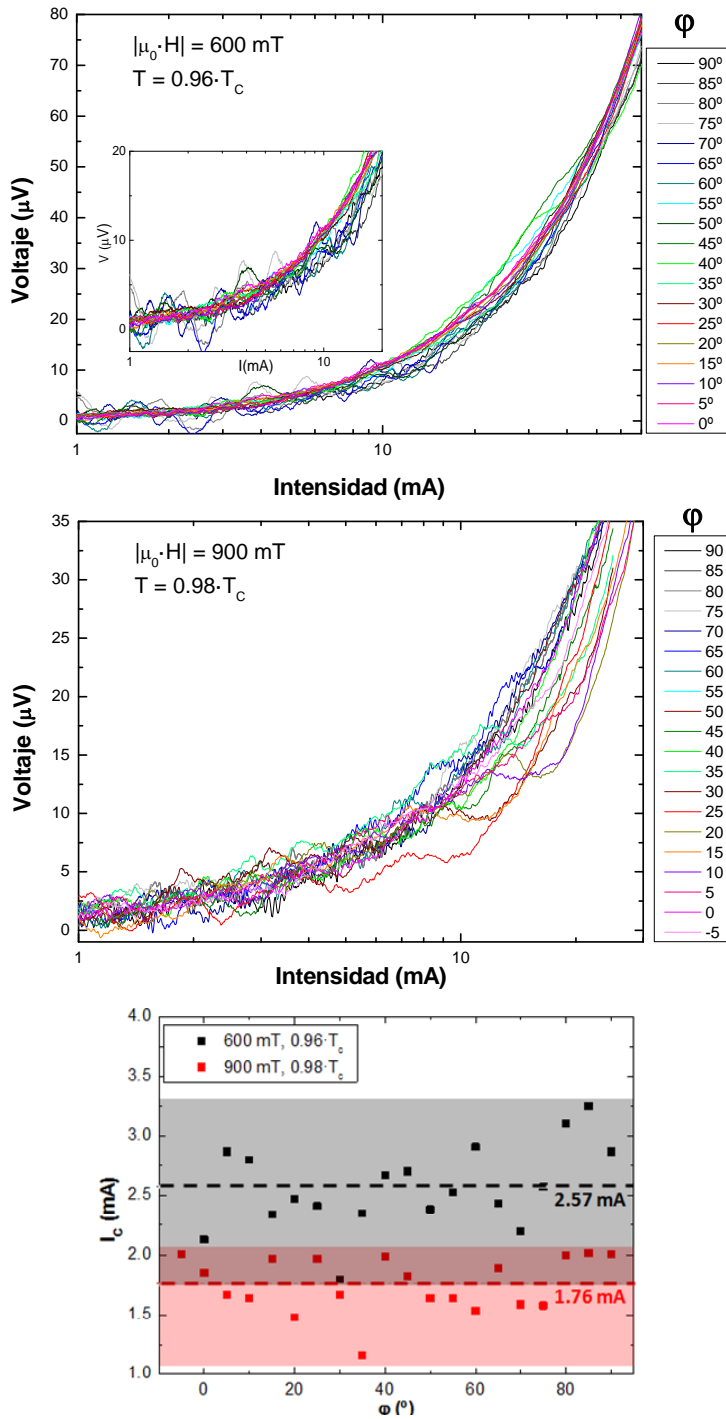


Figura 3.23. Curvas V-I en función del ángulo entre el campo magnético y la corriente, ϕ , y valores de la corriente crítica para cada una de ellas.

El hecho de que no se observe una dependencia clara con el ángulo podría ser indicativo de hasta qué punto la presencia de defectos intrínsecos domina la dinámica de vórtices en el superconductor. Así, se puede ver que la forma de todas las curvas por encima de I_c sigue la relación lineal (nótese que el eje x de las gráficas de la Figura 3.23 es logarítmico) característica del régimen de *free flux flow* en sistemas con bajo anclaje.

Debido a esta presencia de defectos, la influencia otros mecanismos como los procesos de corte de vórtices asociados a perturbaciones helicoidales por efecto de una corriente longitudinal [77,78,79], queda prácticamente suprimida. Para confirmar esto, se ha tomado una serie de curvas a distintas temperaturas cercanas a la temperatura crítica, manteniendo aplicado un campo magnético de módulo fijo paralelo a la corriente. En la Figura 3.24 se muestra esta serie de curvas, así como el valor de la corriente crítica asociada a cada una de ellas. De acuerdo con el modelo de Brandt [78,79], la dependencia de la corriente crítica en función de la temperatura cuando se aplica un campo magnético paralelo a la corriente es de la forma:

$$I_{c||} \sim (T_c(H) - T)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde $T_c(H)$ es la temperatura crítica del sistema bajo un campo magnético de módulo H . Al intentar ajustar valores de corriente crítica experimentales a esta expresión, se obtiene un exponente de 0.23, mucho menor del 0.5 esperado, con lo que queda claro que éste no es el mecanismo predominante en nuestro cristal.

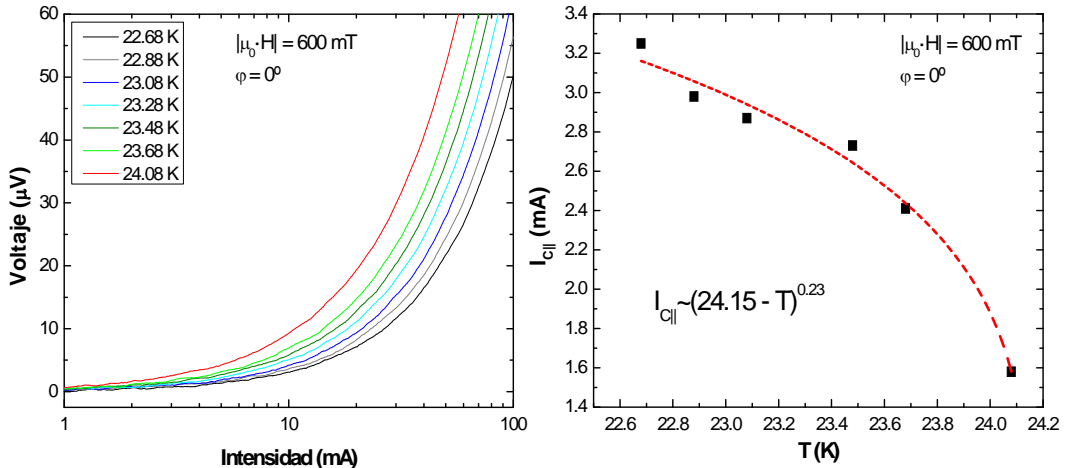


Figura 3.24. Curvas V-I a distintas temperaturas aplicando un campo magnético de 600 mT paralelo a la corriente. Se muestran los valores de corriente crítica para cada una de las curvas, incluyendo el ajuste de éstos a la Ecuación 6.

3.5 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado monocristales del nicturo de hierro BaFe_2As_2 dopados con distintas concentraciones de níquel, enfocando el trabajo en la caracterización mediante medidas eléctricas de las propiedades de transporte y la dinámica de vórtices para temperaturas próximas a la temperatura crítica y bajo la aplicación de campos magnéticos:

- La caracterización de los parámetros fundamentales (T_c , H_{c2} , U_0 e I_c) de los cristales mediante medidas de transporte eléctrico ha mostrado valores del orden de los descritos en la literatura para compuestos similares, procedentes en su mayoría de medidas puramente magnéticas. Así, se ha probado que para caracterizar este tipo de materiales las medidas de transporte son adecuadas. Esto presenta varias ventajas, ya que mediante las medidas de transporte no solo se pueden obtener directamente algunos parámetros (H_{c2} por ejemplo), además el montaje experimental es más sencillo y se puede realizar en equipos más accesibles.

- Las propiedades de transporte del compuesto $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}$ ("sobredopado") han mostrado estar fuertemente dominadas por la

presencia de defectos intrínsecos en el material, como evidencian la forma de la transición superconductor y la dependencia de T_c , descrita claramente por el mecanismo δI [73]. Las curvas características V-I, tanto para campo paralelo al eje c como en el plano ab , también muestran el predominio de los defectos en el comportamiento dinámico por encima de otros mecanismos, como los procesos de corte de vórtices [78,79].

-Por otra parte, la transición superconductor en el compuesto $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}$ presenta la forma descrita en la literatura para un dopado "óptimo" [15], con una $T_c \sim 20$ K dentro del rango esperado. Las medidas de transporte en este compuesto apuntan a que el principal mecanismo que rige la dinámica de vórtices es el de tipo δT_c [73], si bien se han observado algunas discrepancias que sugieren una influencia secundaria de los defectos en el monocristal.

-Finalmente, los resultados obtenidos para el monocristal de $BaFe_{1.90}Ni_{0.10}$ apuntan a un comportamiento cuasibidimensional, más acusado para campos magnéticos aplicados con un ángulo muy bajo respecto al plano ab . Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la longitud coherente calculada, $\xi_c(0) = 0.30$ nm es bastante menor que la distancia entre planos superconductores, $c = 1.30$ nm [15]. Experimentalmente se manifiesta en la dependencia de la corriente crítica (Figura 3.21), y más claramente en la del campo crítico superior (Figuras 3.12 y 3.13) respecto al ángulo θ .

Referencias

- [1] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, "Iron-based layered superconductor: LaOFeP", *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, "Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05-0.12) with T_C = 26 K", *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [3] V. Johnson, W. Jeitschko, "ZrCuSiAs: A 'filled' PbFCl type", *J. Solid State Chem.* **11** (1974) 161.
- [4] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, "Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound LaO_{1-x}F_xFeAs", *Nature* **453** (2008) 376.
- [5] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao, "Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound Nd[O_{1-x}F_x]FeAs", *Europhys. Lett.* **82** (2008) 57002.
- [6] H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, "Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO_{1-y}", *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 063707.
- [7] Z. A. Ren, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. X. Li, Z. Cai, C. G. Can, D. X. Li, S. L. Ling, Z. Fang, Z. Z. Xian, "Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm[O_{1-x}F_x]FeAs", *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- [8] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, Z. Xu, "Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO", *Europhys. Lett.* **83** (2008) 67006.
- [9] N. Takeshita, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, T. Ito, "Remarkable suppression of T_C by pressure in NdFeAsO_{1-y} (y = 0.4)", *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 075003.
- [10] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, A. M. Guloy, "LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with T_C = 18 K", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 060505(R).
- [11] X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, C. Q. Jin, "The superconductivity at 18 K in LiFeAs system", *Solid State Commun.* **148** (2008) 538.

- [12] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, S. J. Clarke, "Structure and superconductivity of LiFeAs", *Chem. Commun.* **2008** (2008) 5918.
- [13] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 107006.
- [14] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, "FeAs-Based Superconductivity: A case study of the effects of transition metal doping on BaFe_2As_2 ", *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** (2010) 27.
- [15] Y. Chen, X. Lu, M. Wang, H. Luo, S. Li, "Systematic growth of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ large crystals", *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 065004.
- [16] B. Batlogg, "A critical review of selected experiments in high- T_c superconductivity" *Physica B Condens. Matter* **169** (1-4) (1991) 7.
- [16] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, D. F. Fang, "Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ " *Nature* **453** (2008) 761.
- [17] J. Dong, L. Ding, H. Wang, X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, S. Y. Li, "Thermodynamic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Europhys. Lett.* **83** (2008) 27006.
- [18] D. C. Johnston, "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides", *Adv. Phys.* **59** (2010) 803.
- [19] L. Fang, Y. Jia, J. A. Schlueter, A. Kayani, Z. L. Xiao, H. Claus, U. Welp, A. E. Koshelev, G. W. Crabtree, W. K. Kwok, "Doping- and irradiation-controlled pinning of vortices in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ single crystals", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 140504.
- [20] B. Shen, P. Cheng, Z. Wang, L. Fang, C. Ren, L. Shan, H. H. Wen, "Flux dynamics and vortex phase diagram in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ " *Phys. Rev. B* **81** (2010) 014503.
- [21] N. Haberkorn, M. Miura, B. Maiorov, G. F. Chen, W. Yu, L. Civale, "Strong pinning and elastic to plastic vortex crossover in Na-doped CaFe_2As_2 single crystals", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 094522.
- [22] R. Prozorov et al, "Vortex phase diagram of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 224506.

- [23] Y. Nakajima, T. Taen, T. Tamegai, "Possible superconductivity above 25 K in single-crystalline Co-doped BaFe_2As_2 ", *J. Phys. Soc. Japan* **78** 023702.
- [24] A. Yamamoto, J. Jaroszynski, C. Tarantini, L. Balicas, J. Jiang, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen, D. Mandrus, "Small anisotropy, weak thermal fluctuation, and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 062511.
- [25] M. Shahbazi, X. L. Wang, Z. W. Lin, J. G. Zhu, S. X. Dou, K. Y. Choi, "Magnetoresistance, critical current density, and magnetic flux pinning mechanism in nickel doped BaFe_2As_2 single crystals", *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 07E151.
- [26] X. L. Wang, S. R. Ghorbani, S. I. Lee, S. X. Dou, C. T. Lin, T. H. Johansen, K. H. Müller, Z. X. Cheng, G. Peleckis, M. Shahbazi, A. J. Qviller, V. V. Yurchenko, G. L. Sun, D. L. Sun, "Very strong intrinsic flux pinning and vortex avalanches in $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Phys. Rev. B* **82** (2010) 024525.
- [27] A. K. Pramanik, S. Aswartham, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, V. Kataev, B. Büchner, "Flux dynamics and avalanches in the 122 pnictide superconductor $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 495701.
- [28] D. L. Sun, Y. Liu, C. T. Lin, "Comparative study of upper critical field H_{c2} and second magnetization peak H_{sp} in hole- and electron-doped BaFe_2As_2 superconductor", *Phys. Rev. B* **80** (2009) 144515.
- [29] S. Salem-Sugui Jr, A. D. Alvarenga, H. Q. Luo, R. Zhang, D. L. Gong, "Flux-flow and vortex-glass phase in iron pnictide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ single crystals with $T_c \sim 20$ K", *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 015007.
- [30] H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, "Nearly isotropic superconductivity in $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ", *Nature* **457** (2009) 565.
- [31] K. S. Pervakov, V. A. Vlasenko, E. P. Khlybov, A. Zaleski, V. M. Pudalov, Y. F. Eltsev, "Bulk magnetization and strong intrinsic pinning in Ni-doped BaFe_2As_2 single crystals", *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 015008.
- [32] P. M. Aswathy, J. B. Anooja, P. M. Sarun, U. Syamaprasad, "An overview on iron based superconductors", *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 073001.

- [33] M. Konczykowski, C. J. van der Beek, M. A. Tanatar, V. Mosser, Y. J. Song, Y. S. Kwon, R. Prozorov, "Anisotropy of the coherence length from critical currents in the stoichiometric superconductor LiFeAs", *Phys. Rev. B* **84** (2011) 1850514.
- [34] H. S. Lee, M. Bartkowiak, J. S. Kim, H. J. Lee, "Magnetic-field-induced crossover of vortex-line coupling in SmFeAsO_{0.85} single crystal", *Phys. Rev. B* **82** (2010) 104523.
- [35] W. Hackett, A. M. Thomas, "The electric strength of mica and its variation with temperature", *J. of the Institution of Electrical Engineers-Part I: General* **88** (8) (1941) 295.
- [36] A. S. Gray, C. Uher, "Thermal conductivity of mica at low temperatures" *J. Mater. Sci.* **12** (1977) 959.
- [37] J. Q. Yan, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kracher, R. J. McQueeney, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, A. I. Goldman, P. C. Canfield, "Structural transition and anisotropic properties of single-crystalline SrFe₂As₂", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 024516.
- [38] G. F. Chen, Z. Li, J. Dong, G. Li, W. Z. Hu, X. D. Zhang, X. H. Song, P. Zheng, N. L. Wang, J. L. Luo, "Transport and anisotropy in single-crystalline SrFe₂As₂ and A_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ (A=Sr, Ba) superconductors", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 224512.
- [39] N. Ni, S. Nandi, A. Kreyssig, A. I. Goldman, E. D. Mun, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, "First-order structural phase transition in CaF₂As₂", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 014523.
- [40] F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz, J. D. Thompson, "Synthesis and properties of CaFe₂As₂ single crystals", *J. Phys. J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 322201.
- [41] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, "Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe₂As₂", *Phys. Rev. B* **78** (2008) 020503.
- [42] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V. R. Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, A. Gupta, C. S. Sundar, "Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline BaFe_{2-x}Ru_xAs₂", *Phys. Rev. B* **81** (2010) 174512.

- [43] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, P. Thuéry, S. Poissonnet, "Hole and electron contributions to the transport properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals", *Phys. Rev. B* **81** (2010) 224503.
- [44] A. Thaler, N. Ni, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, "Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals", *Phys. Rev. B* **82** (2010) 014534.
- [45] Y. Luo, Y. Li, S. Jiang, J. Dai, G. Cao, Z. A. "Phase diagram of $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ obtained from electrical resistivity, magnetization and specific heat measurements", Xu, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 134422.
- [46] C. de la Cruz, W. Z. Hu, S. Li, Q. Huang, J. W. Lynn, M. A. Green, G. F. Chen, N. L. Wang, H. A. Mook, Q. Si, P. Dai, "Lattice distortion and magnetic quantum phase transition in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ ", *Phys. Rev. Lett* **104** (2010) 017204.
- [47] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. H. Chen, "Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting BaFe_2As_2 single crystals", *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 117005.
- [48] Y. Su, P. Link, A. Schneidewind, Th. Wof, P. Adelman, Y. Xiao, M. Meven, R. Mittal, M. Rotter, D. Johrendt, Th. Brueckel, M. Loewenhaupt, "Antiferromagnetic ordering and structural phase transition in $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{As}_2$ with Sn incorporated from the growth flux", *Phys. Rev. B* **79** (2009) 064504.
- [49] P. H. Kes, J. Aarts, J. van den Berg, C. J. van der Beek, J. A. Mydosh, "Thermally assisted flux flow at small driving forces", *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1989) 242.
- [50] B. Rosenstein, D. Li, "Ginzburg-Landau theory of type II superconductors in magnetic field" *Rev. Mod. Phys.* **82** (2010) 109.
- [51] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, D. A. Huse, "Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors", *Phys. Rev. B* **43** (1991) 130.
- [52] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity, 2nd edition*, Dover Books on Physics (2004).

- [53] M. Shahbazi, X. L. Wang, S. R. Ghorbani, M. Ionescu, O. V. Shcherbakova, F. S. Wells, A. V. Pan, S. X. Dou, K. Y. Choi, "Vortex-glass phase transition and enhanced flux pinning in C^{4+} -irradiated $BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As_2$ superconducting single crystals" *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 095014.
- [54] A. Rydh, O. Rapp, M. Andersson, "Consistent description of the vortex glass resistivity in high- T_C superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1850.
- [55] M. Andersson, A. Rydh, O. Rapp, "Scaling of the vortex-liquid resistivity in optimally doped and oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ single crystals", *Phys. Rev. B.* (2001) **63** 184511.
- [56] J. del Valle, A. Gomez, E. M. Gonzalez, M. R. Osorio, F. Galvez, D. Granados, J. L. Vicent, "Experimental realization of smectic phase in vortex matter induced by symmetric potentials arranged in two-fold symmetry arrays", *New J. Phys.* **17** (2015) 093022.
- [57] R. Huisman, "Phase diagram of $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ pnictides using transport measurements", *Tesis doctoral*, University of Amsterdam, Noviembre 2010.
- [58] J. del Valle, "Efectos mesoscópicos y longitudes características en sistemas superconductores", *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, 2015.
- [59] C. S. L. Chun, G. G. Zheng, J. L. Vicent, I. K. Schuller, "Dimensional crossover in superlattice superconductors", *Phys. Rev. B* **29**(9) (1984) 4915.
- [60] G. P. Mikitik, "Temperature dependence of the upper critical field of type II superconductors with fluctuation effects" *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **101** (1992) 1042.
- [61] D. I. Glazman, E. Koshelev, "Critical behavior of layered superconductors", *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **97** (1990) 1371.
- [62] T. Uchihashi, "Two-dimensional superconductors with atomic-scale thickness", *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 013002.
- [63] K. S. Pervakov, V. A. Vlasenko, E. P. Khlybov, A. Zaleski, V. M. Pudalov, F. E. Yu, "Bulk magnetization and strong intrinsic pinning in Ni-doped $BaFe_2As_2$ single crystals", *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 015008.

- [64] H. J. Kim, Y. Liu, Y. S. Oh, S. Khim, I. Kim, G. R. Stewart, K. H. Kim, "Vortex-glass phase transition and superconductivity in an underdoped (Ba, K)Fe₂As₂ single crystal", *Phys. Rev. B* **79** 014514.
- [65] R. Kopeliansky, A. Shaulov, B. Y. Shapiro, Y. Yeshurun, B. Roesenstein, J. J. Tu, L. J. Li, G. H. Cao, Z. A. Xu, "Possibility of vortex lattice structural phase transition in the superconducting pnictide Ba(Fe_{0.925}Co_{0.075})₂As₂", *Phys. Rev. B* **81** (2010) 092504.
- [66] M. Shahbazi, X. L. Wang, S. R. Ghorbani, S. X. Dou, K. Y. Choi, "Angular dependence of pinning potential, upper critical field, and irreversibility field in underdoped BaFe_{1.9}Co_{0.1}As₂ single crystal" , *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 102601.
- [67] H. Yang, H. Luo, Z. Wang, H. H. Wen, "Fishtail effect and the vortex phase diagram of single crystal Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂", *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 142506.
- [68] L. M. Wang, C. Y. Wang, U. C. Sou, H. C. Yang, L. J. Chang, C. Redding, Y. Song, P. Dai, C. Zhang, "Longitudinal and transverse Hall resistivities in NaFe_{1-x}Co_xAs single crystals with x = 0.022 and 0.0205: weak pinning and anomalous electrical transport properties", *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 395702.
- [69] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, V. M. Vinokur, "Vortices in high-temperature superconductors", *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 1125.
- [70] C. P. Bean, "Magnetization of hard superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- [71] C. P. Bean, "Magnetization of high-field superconductors", *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 31.
- [72] T. S. Su, Y. W. Yin, M. L. Teng, M. J. Zhang, X. G. Li, "Angular dependence of vortex dynamics in BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As₂ single crystal", *Mater. Res. Express* **1** (2014) 016003.
- [73] R. Griessen, W. Hai-hu, A. J. J. van Dalen, B. Dam, J. Rector, H. G. Schnack, S. Libbrecht, E. Osquiguil, Y. Bruynseraede, "Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in YBa₂Cu₃O₇ and YBa₂Cu₄O₈ films", *Phys. Rev. Lett.* **72** (12) (1994) 1910.

- [74] M. Shahbazi, X. L. Wang, K. Choi, S. X. Dou, "Flux pinning mechanism in $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$ single crystals: Evidence for fluctuation in mean free path induced pinning", *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 032605.
- [75] S. Salem-Sugui Jr, L. Ghivelder, A. D. Alvarenga, L. F. Cohen, H. Luo, X. Lu, "Vortex dynamics as a function of field orientation in $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$ ", *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013) 025006.
- [76] D. Dew-Hughes, "Flux pinning mechanism in type II superconductors", *Phil. Mag.* **30** (1974) 293.
- [77] J. R. Clem, "Spiral-vortex expansion instability in type-II superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 1425.
- [78] E. H. Brandt, "The maximum possible loss-free current of type-II superconductors with flux pinning", *Phys. Lett. A* **77** (1980) 484.
- [79] E. H. Brandt, "Longitudinal critical current in type-II superconductors. I. Helical vortex instability in the bulk", *J. Low Temp. Phys.* **44** (1981) 33.

4

Sistemas plasmónicos

4.1 Corrección de la respuesta angular del fotodiodo en la configuración de Kretschmann-Raether

4.1.1 Introducción

La principal dificultad técnica que aparece en los sistemas experimentales de medida de resonancia de plasmones basados en la configuración de Kretschmann-Raether (Capítulo 2, [1]), es sin duda el hecho de que el haz reflejado va rotando a medida que se barre en ángulo de incidencia. Esto puede hacer que el haz reflejado salga del fotodiodo (total o parcialmente) o incida de manera diferente, distorsionando la respuesta registrada. Por ello, es necesario diseñar un sistema de detección que garantice que la medida de las curvas de reflectividad es fiable y no se ve modificada por artefactos experimentales.

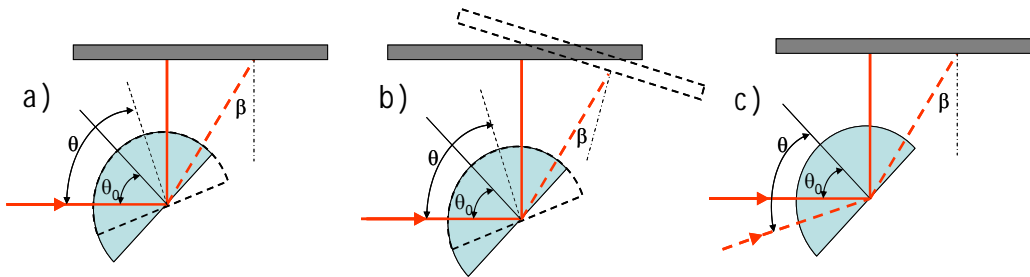


Figura 4.1. Posibles configuraciones para registrar la señal reflejada: a) fotodiodo fijo y plataforma del prisma móvil, b) fotodiodo solidario con la plataforma móvil del prisma, c) fotodiodo y prisma fijos, fuente láser móvil.

Se pueden considerar tres opciones distintas para la colocación del fotodiodo detector en el sistema experimental, como se esquematiza en la Figura 4.1:

a) Fotodiodo fijo. En esta configuración, el fotodiodo está fijo durante toda la medida mientras que el prisma con la muestra rota como se

representa en la Figura 4.1a. En este caso, es necesario el uso de un fotodiodo alargado que garantice que el haz reflejado no se salga del área activa del fotodiodo al tomar las curvas de reflectividad.

Al llevar a cabo el barrido en el ángulo de incidencia del láser sobre la muestra, θ , el ángulo de incidencia del haz reflejado con la normal del fotodiodo, β , varía como:

$$\beta = 2 \cdot (\theta - \theta_0) \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde θ_0 es el ángulo de incidencia para el cual el haz reflejado incide perpendicularmente a la superficie del fotodiodo ($\beta = 0^\circ$), y que para el caso de nuestra geometría corresponde con $\theta_0 = 45^\circ$.

b) Fotodiodo girando solidariamente con la muestra. En esta configuración, esquematizada en la Figura 4.1b, el fotodiodo se monta sobre la plataforma rotatoria que permite girar la muestra, de manera que rota solidariamente con ella. En este caso, la relación entre el ángulo de incidencia del láser sobre la muestra y el ángulo de incidencia del haz reflejado con la normal del fotodiodo viene dada por:

$$\beta = (\theta - \theta_0)$$

c) Haz incidente rotatorio. Esta configuración corresponde al caso en que tanto el prisma como la muestra están fijos y el haz incidente rota para obtener la curva de reflectividad. Esta geometría (Figura 4.1c) es la usada en los sistemas dispersivos, donde el haz incidente se enfoca sobre la muestra de manera que incide simultáneamente con muchos ángulos. El haz reflejado, compuesto por múltiples haces reflejados, se recoge con un conjunto de fotodetectores, cada uno de ellos correspondiente a la luz que ha incidido con un ángulo concreto [2] Al igual que en el caso anterior, para esta geometría la relación entre ángulos viene dada por:

$$\beta = (\theta - \theta_0)$$

El ángulo con el que el haz incide en la superficie del fotodiodo afecta de forma notable a la sensibilidad del dispositivo [3-5], por lo que si este ángulo varía durante la toma del espectro de *SPR* (como es nuestro caso) habría que tener en cuenta su efecto en la forma de las curvas registradas. En esta sección se abordará el problema y se describirá el método desarrollado para la corregir sus efectos [6]

4.1.2 Montaje experimental

El montaje utilizado para el experimento es, en esencia, la configuración básica esquematizada en la Figura 2.11 (ver Capítulo 2). Como fuente de luz se han utilizado dos láseres de He-Ne linealmente polarizados de *Thorlabs*, uno de longitud de onda 633 nm y 0.5 mW, y otro de 543 nm y 0.8 mW, modulados con un *chopper* mecánico, también de *Thorlabs*. El detector objeto del estudio es un fotodiodo de silicio de *Hamamatsu*, alimentado en polarización inversa (modo fotoconductor), y conectado en serie con una resistencia de carga de 5 k Ω . En estas condiciones la caída de potencial en la resistencia de carga es proporcional a la intensidad de corriente generada por la iluminación. Esta caída de potencial se midió con un amplificador *Lock-In SRS830* de *Stanford Research Systems* sincronizado con el *chopper* mecánico.

4.1.3 Caracterización de la respuesta angular del fotodiodo

En primer lugar, se ha medido la respuesta del fotodiodo en función del ángulo de incidencia del haz sobre su superficie bajo la iluminación directa del láser, tanto para luz polarizada en el plano de reflexión (p) como normal a dicho plano (s). Mientras que no hay diferencias apreciables entre las curvas obtenidas con láseres de diferente longitud de onda, como se muestra en la Figura 4.2, las curvas para polarización p y s son notablemente diferentes.

En el caso de la polarización p , la curva de respuesta presenta un mínimo para incidencia normal y crece con el ángulo hasta alcanzar sendos máximos para ángulos de incidencia de $\pm 60^\circ$, a partir de los cuales vuelve a disminuir. Entre -40° y $+40^\circ$ es posible ajustar la curva de respuesta experimental a un polinomio de segundo grado. Dado que para el entorno cercano a la incidencia normal la pendiente es menor, será esta la zona de trabajo idónea, pues las variaciones introducidas por la dependencia angular serán también más pequeñas.

Por el contrario, para la polarización s el comportamiento es el opuesto, ya que el máximo en la respuesta aparece para incidencia normal, disminuyendo de forma monótona con el ángulo de incidencia, tanto en sentido negativo como positivo.

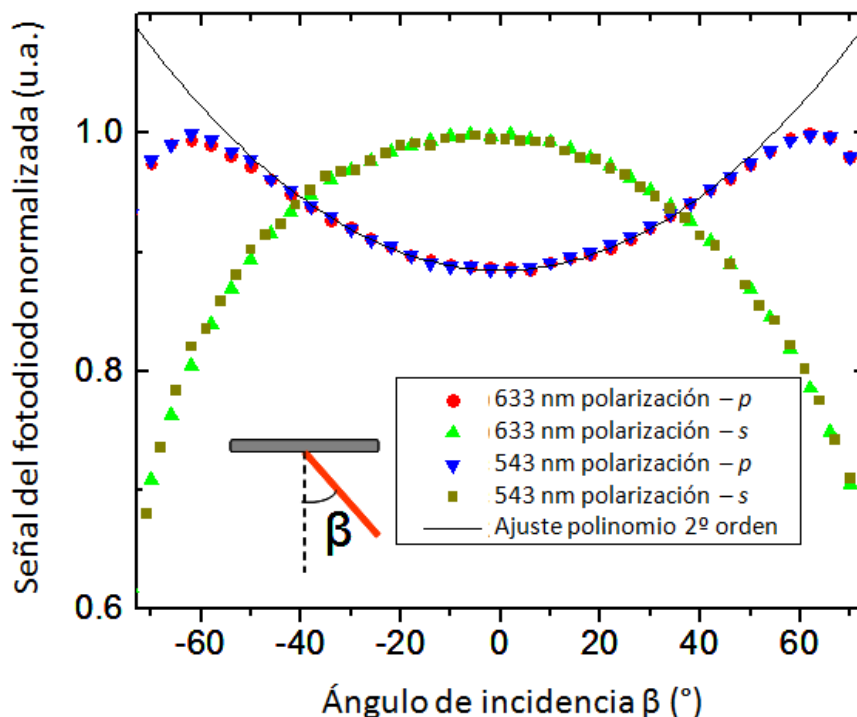


Figura 4.2. Sensibilidad del fotodiodo en función del ángulo de incidencia para distintas longitudes de onda y polarizaciones.

Aunque en nuestro experimento solo hemos trabajado con polarización p, en los casos en los que se trabaje con ambas polarizaciones [7,8] será especialmente importante tener en cuenta las diferencias mostradas, puesto que habrá que aplicar una corrección distinta para cada polarización.

4.1.4 Valoración del efecto sobre las curvas de SPR

Para evaluar hasta qué punto afecta la variación del ángulo β en la forma de las curvas de resonancia, se han registrado espectros en diferentes muestras y para distintas orientaciones relativas del fotodiodo. Así, en la Figura 4.3 se comparan los espectros registrados para una película de oro crecida sobre un sustrato de vidrio (Figura 4.3a) con los de una película de oro también crecida sobre vidrio pero sobre la que se ha depositado, además, una capa de un compuesto orgánico (Figura 4.3b). En ambos casos, se compara la curva registrada con la superficie del fotodiodo paralela al haz

(y por tanto con $\theta_0 = 45^\circ$) (Figura 4.3c) respecto a otra tomada girando el fotodiodo 20° (de manera que $\theta_0 = 55^\circ$) (Figura 4.3d).

La fabricación de las muestras se llevó a cabo con el mismo equipo de evaporación térmica por haz de electrones, depositando 50 nm de oro procedente de hilos fundidos de alta pureza (99.99%) sobre sustratos de vidrio de 1 mm de espesor. El dieléctrico depositado sobre la película de oro en la segunda muestra (Figura 4.3b) consiste en una capa de 20 nm de ftalocianina de cobalto, crecida mediante *MBE* por el grupo del profesor Ivan K. Schuller.

En la Figura 4.3 se recogen los espectros registrados para ambas muestras y bajo las dos condiciones de orientación del fotodiodo señaladas. Comparando las medidas realizadas sobre ambas muestras (Figura 4.3a y 4.3b) para el diodo orientando paralelamente al láser y girado 20° , se observa cómo la curva en orientación paralela muestra una reflectividad menor a ángulos bajos, mientras que para ángulos altos se invierte la situación. Este comportamiento se puede explicar inmediatamente en términos de las curvas de la Figura 4.2:

-Para el extremo de las curvas de reflectividad a ángulo bajo, $\theta = 40^\circ$, el haz reflejado incide con $\beta = -10^\circ$ y $\beta = -30^\circ$ (Ecuación 1) para las orientaciones paralela y girada respectivamente. Dado que por debajo de $\beta = -60^\circ$ la sensibilidad es creciente con el módulo del ángulo, esto causa que la amplitud de la señal registrada con el fotodiodo sea mayor para el caso en que el fotodiodo se ha girado respecto al láser.

-Por el contrario, para el extremo de la curva de reflectividad a ángulo alto, $\theta = 68^\circ$, los ángulos de incidencia del láser sobre el fotodiodo son $\beta = 46^\circ$ y $\beta = 26^\circ$ para las orientaciones paralela y girada respectivamente. Ésta es la situación opuesta al caso anterior, ya que ahora la orientación paralela es la que corresponde con un ángulo de incidencia mayor y por tanto la que tiene mayor sensibilidad.

Aunque cualitativamente el efecto sea el mismo en ambos casos para las dos muestras analizadas, esta variación afecta de forma muy distinta al análisis cuantitativo de las curvas experimentales, especialmente al estudio de la zona de resonancia.

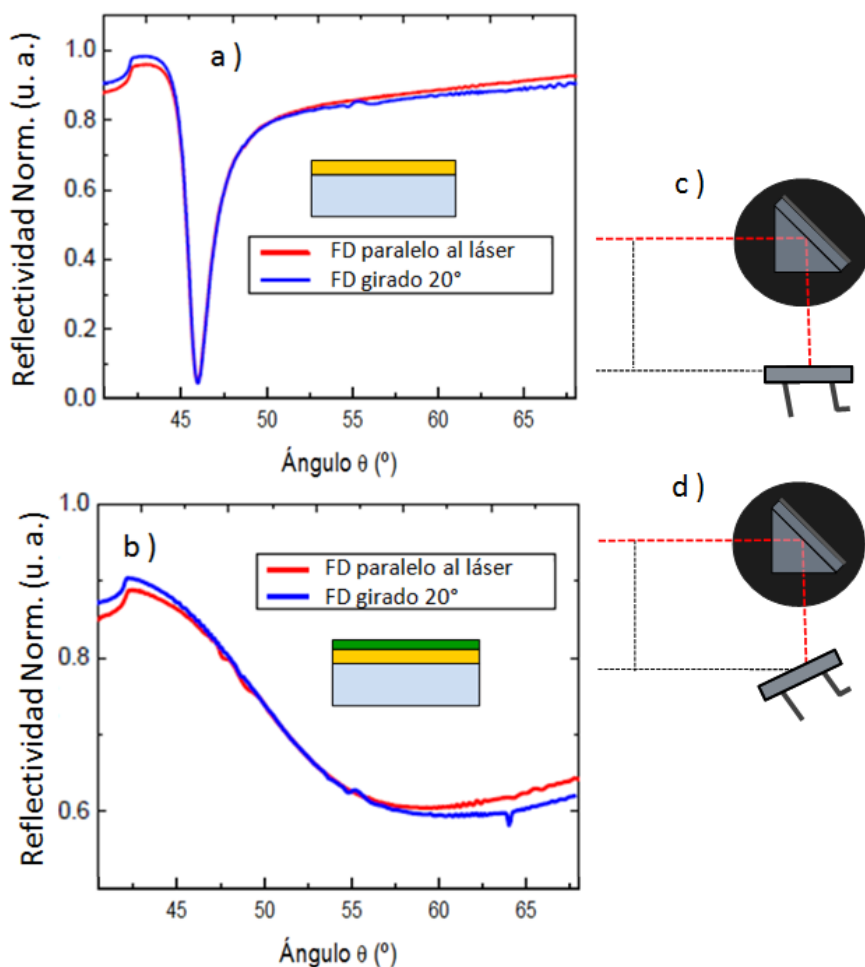


Figura 4.3. Espectros experimentales de SPR con el fotodiodo paralelo y girado 20° para a) 50 nm de oro en sustrato de vidrio y b) 20 nm de ftalocianina de cobalto sobre 50 nm de oro en sustrato de vidrio. Esquema del sistema con el fotodiodo c) paralelo al láser y d) girado 20°.

En el caso de la película de oro no se observa diferencia apreciable entre los máximos obtenidos en las diferentes orientaciones, mientras que para la película recubierta del compuesto orgánico la diferencia es notable. Esto se debe a que la película de oro muestra una resonancia muy estrecha $\Delta\theta \sim 3^\circ$ ($\Delta\beta \sim -6^\circ$) y centrada próxima a $\theta = 45^\circ$ ($\beta = 0^\circ$), donde la sensibilidad del fotodiodo varía muy poco, mientras que la resonancia en la película recubierta se desplaza hacia ángulos mayores y se hace mucho más ancha

[9,10], extendiéndose en un intervalo $\Delta\theta \sim 20^\circ$, para el que la variación de sensibilidad es notable.

Puesto que las características (anchura, posición) del máximo de resonancia son los parámetros más importante a la hora de caracterizar muestras mediante espectros de *SPR*, el que se produzca esta variación puede tener relevancia en el análisis las medidas.

Se han ajustado las curvas experimentales de la Figura 4.2b utilizando el software *Winspall* [11] para extraer de éstos las características de la película orgánica en cada caso.

Asumiendo como parámetros fijos los espesores de las capas (50 nm de oro y 20 nm de ftalocianina), se ha calculado la constante dieléctrica de la capa orgánica obteniendo una diferencia del 15% según la orientación del fotodiodo. Esto muestra hasta qué punto es necesario tener en cuenta el ángulo de incidencia sobre el fotodiodo, sobre todo cuando se analizan sistemas con un amortiguamiento (*damping*) importante como es el caso de estas películas orgánicas.

4.1.5 Corrección de la respuesta del fotodiodo

Para resolver el problema descrito se deben eliminar las distorsiones de las curvas de reflectividad inducidas por la respuesta angular del fotodiodo. Para ello, se pueden emplear las medidas recogidas en la Figura 4.2, en las que para un amplio rango de ángulos de incidencia β se ha registrado la respuesta del fotodiodo, caracterizando así la sensibilidad relativa entre unos ángulos y otros.

Además de utilizar los puntos experimentales para la corrección directa de las curvas, se puede optar también por extraer una expresión analítica que caracterice la respuesta experimental en función del ángulo. Por ello, ya que los resultados experimentales para ángulos de incidencia entre -40° y $+40^\circ$ se ajustan a un polinomio de segundo orden, se puede describir la sensibilidad mediante la función:

$$S(\beta) = 3.84 \cdot 10^{-5} \cdot \beta^2 + 1.06 \cdot 10^{-5} \cdot \beta + 0.885 \quad (\text{Ecuación 2})$$

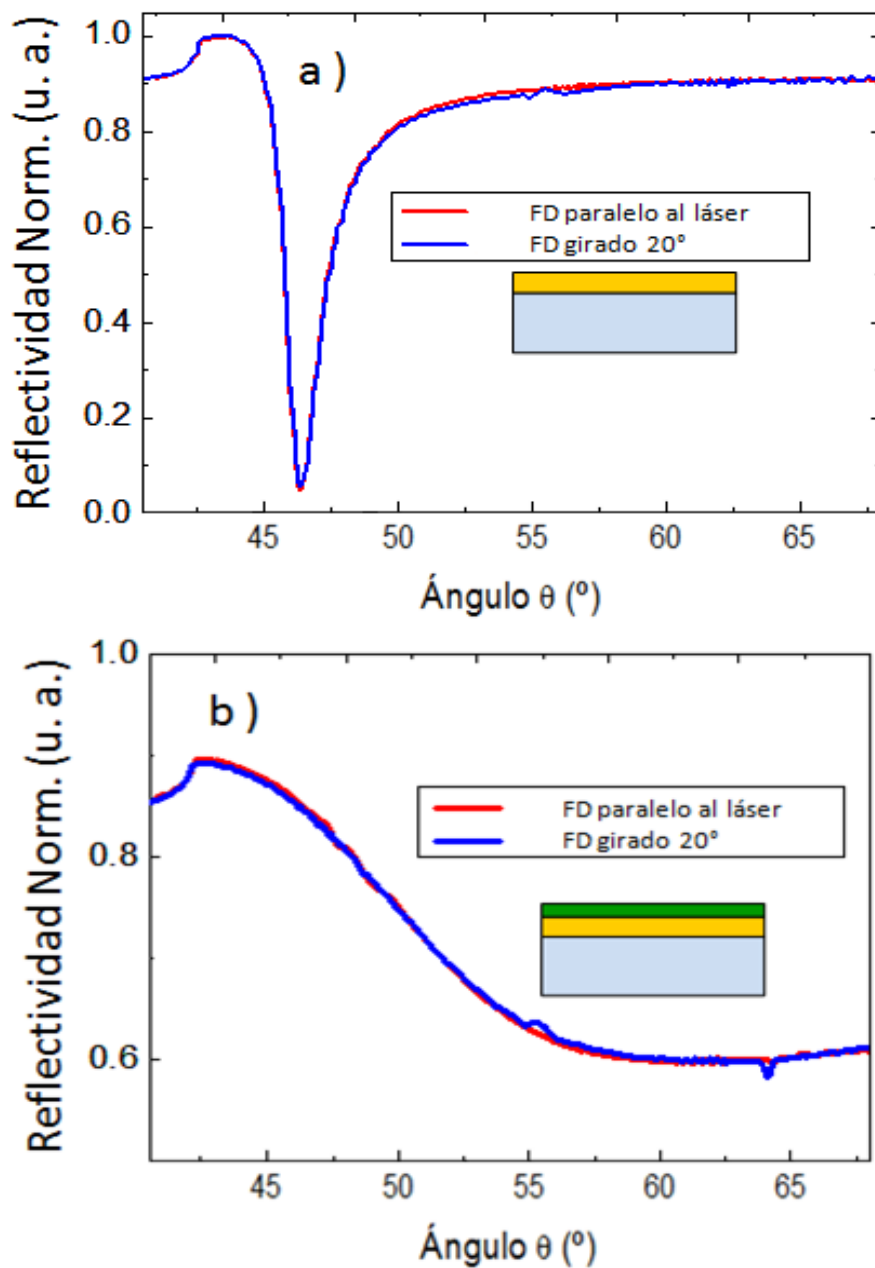


Figura 4.4. Corrección de los espectros experimentales de la Figura 4.3 usando las expresiones derivadas de la Ecuación 2.

Teniendo en cuenta la Ecuación 1, la Ecuación 2 se puede expresar en función del ángulo de incidencia sobre la muestra, θ . Así para el caso del fotodiodo paralelo al haz láser incidente, toma la forma:

$$S(\theta) = 14.74 \cdot 10^{-5} \cdot (\theta - 45^\circ)^2 + 2.12 \cdot 10^{-5} \cdot (\theta - 45^\circ) + 0.88$$

(Ecuación 2.1)

Mientras que para el fotodiodo girado:

$$S(\theta) = 14.74 \cdot 10^{-5} \cdot (\theta - 55^\circ)^2 + 2.12 \cdot 10^{-5} \cdot (\theta - 55^\circ) + 0.885$$

(Ecuación 2.2)

Utilizando estas expresiones para corregir las curvas de la Figura 4.3, dividiendo la reflectividad en cada punto por su correspondiente $S(\theta)$, se han obtenido los resultados mostrados en la Figura 4.4.

Se comprueba claramente cómo tras la corrección, ya no hay diferencias apreciables entre las curvas tomadas para una configuración u otra. Así pues, queda patente cómo mediante el método propuesto y desarrollado es posible anular la influencia del ángulo de incidencia como fuente de error en el registro de espectros de *SPR*.

4.2 Efectos de calentamiento en sensores basados en SPR

4.2.1 Introducción

Como ya se ha explicado en los Capítulos 1 y 2, la resonancia de plasmones superficiales (*SPR*) se basa en la excitación colectiva de los electrones de la banda de conducción en una intercara metal-dieléctrico [1,12,9,13] mediante radiación electromagnética. En el caso de los metales nobles, la resonancia es muy sensible a cualquier modificación del entorno, por lo que el fenómeno es ampliamente utilizado como base para el diseño y fabricación de sensores [2,14,15]. Gracias a su estabilidad química, el oro, en forma de película delgada, es el material más utilizado en este tipo de sensores. El funcionamiento de los sensores se basa esencialmente en la funcionalización de la película de oro para incrementar su afinidad con una especie química objetivo presente en el entorno. La presencia de materia polarizable en la superficie de la película de oro induce cambios en la resonancia del oro [2,16] y permite monitorizar con precisión la adsorción de la especie química sobre la película.

Por otra parte, la excitación de plasmones superficiales en películas delgadas produce la concentración de la energía electromagnética en regiones por encima del límite de difracción [17,18], pudiendo lograrse una amplificación del campo eléctrico de hasta 80 veces el de la luz incidente para intercargas dieléctrico-metal noble [19].

La energía almacenada en forma de plasmones de superficie puede liberarse a través de disipación en forma de calor o como luz reemitida. Cuando la disipación en forma de calor constituye el mecanismo principal, se pueden producir calentamientos locales muy intensos, debido a la gran densidad de energía almacenada localmente [1,19,20]. Este fenómeno se ha de tener muy en cuenta cuando se emplee la *SPR* como sensor, ya que el calentamiento local puede alterar los procesos de absorción y desorción en la película funcionalizada [21,22], provocando resultados erróneos por parte del dispositivo sensor.

Para evitar los problemas asociados al calentamiento excesivo del sensor, se suelen utilizar fuentes láser de baja densidad de potencia ($\sim \text{mW}/\text{mm}^2$). A pesar de ello, la determinación del incremento local de temperatura al usar un sensor basado en *SPR*, incluso con fuentes de baja

potencia, es un problema interesante ya que puede ayuda a descubrir hasta qué punto afecta a la resolución de las medidas.

Dentro del marco del problema descrito, en este capítulo se estudian los efectos de calentamiento producidos por láseres de baja potencia sobre una película delgada de oro crecida sobre un sustrato de vidrio, sistema que asemeja un sensor simple basado en *SPR*, cuando la iluminación se produce en condiciones de resonancia y con densidades de potencia similares a las usadas en los sensores.

Para el desarrollo del experimento, se ha elegido la medida de la conductividad eléctrica como método para evaluar el cambio de temperatura en la película de oro. Dado que la resistividad eléctrica de un material depende de su temperatura [23], resulta relativamente sencillo establecer una equivalencia entre variación de resistencia eléctrica y variación de temperatura en la muestra. Además, la elección de este método indirecto como sensor de temperatura frente a otros métodos directos como podría ser el uso de un termopar tiene una ventaja muy clara, y es que se trata de un método no invasivo. Así, mientras que el uso de un termopar en contacto directo con la película de oro no solo afectaría en los procesos de intercambio de calor en el sistema, sino que también modificaría la respuesta de los plasmones de superficie excitados, las medidas eléctricas se pueden realizar a través de contactos situados fuera de la zona de incidencia del láser. La complicación para este caso estriba en que se requiere un montaje experimental específico, así como una operación cuidadosa del mismo, sobre todo en lo que respecta a la alineación de los elementos ópticos.

4.2.2 Descripción de la muestra

La muestra estudiada consiste en una película de oro de 40 nm de espesor, depositada sobre un sustrato de vidrio y procesada en forma de tira de 2 mm de ancho y aproximadamente 1 cm de largo (ver interior de la Figura 4.5). Para su fabricación, en primer lugar se depositó la película de oro mediante evaporación térmica con haz de electrones de hilos de oro de alta pureza (99.99%) sobre el sustrato de vidrio, previamente limpiado con agua jabonosa y alcohol isopropílico. A continuación, se llevó a cabo un proceso de fotolitografía para definir un patrón con la forma de tira deseada, de manera que la capa de resina protegiera la película del

posterior ataque químico. En este caso, el ataque consistió en la inmersión de la muestra durante unos segundos en una solución de agua regia (una descripción más detallada de este ataque puede encontrarse en el Capítulo 2) hasta eliminar todas las zonas desprotegidas de la película de oro. Para finalizar el ataque la muestra fue enjuagada en agua desionizada y también, posteriormente, en acetona para eliminar la capa de resina. Por último, se empleó pintura de plata para definir cuatro contactos eléctricos en la película, alineados según la disposición que se puede ver en la Figura 4.5, de tal manera que entre los dos contactos centrales quedara un espacio mayor sobre el que enfocar los distintos láseres usados en el experimento.

4.2.3 Montaje experimental

La medida de los espectros de SPR se realizó utilizando la configuración de Kretschmann-Raether [1], implementada según el esquema representado en la Figura 4.5. Para adherir la muestra al prisma, se aplican en el sustrato de vidrio unas gotas de gel de acoplamiento óptico (*index matching gel*) de manera que éste no solo actúe como adhesivo, sino que además conecte y unifique todo el medio óptico bajo la película de oro, convirtiendo las distintas "capas" (prisma, gel y sustrato) en un solo medio efectivo. El prisma de vidrio se encuentra fijado a una plataforma rotatoria que permite controlar con precisión $\sim 0.2^\circ$ el ángulo de incidencia del láser. Como fuentes de excitación para los plasmones se utilizaron dos láseres distintos: un láser rojo de HeNe con una longitud de onda de 632.8 nm y un láser de diodo de estado sólido verde, con longitud de onda de 543 nm. Las potencias de salida de los láseres son respectivamente 1.5 mW y 10 mW, y en ambos casos el perfil de emisión del haz es gaussiano con una anchura a media altura de 1 mm. Para evitar efectos de atenuación debidos a la presencia de los contactos metálicos, el haz láser es enfocado mediante un tornillo micrométrico sobre la película entre los contactos 2 y 3 como muestra la figura 4.5, de tal manera que el área iluminada está constituido únicamente por la película de oro.

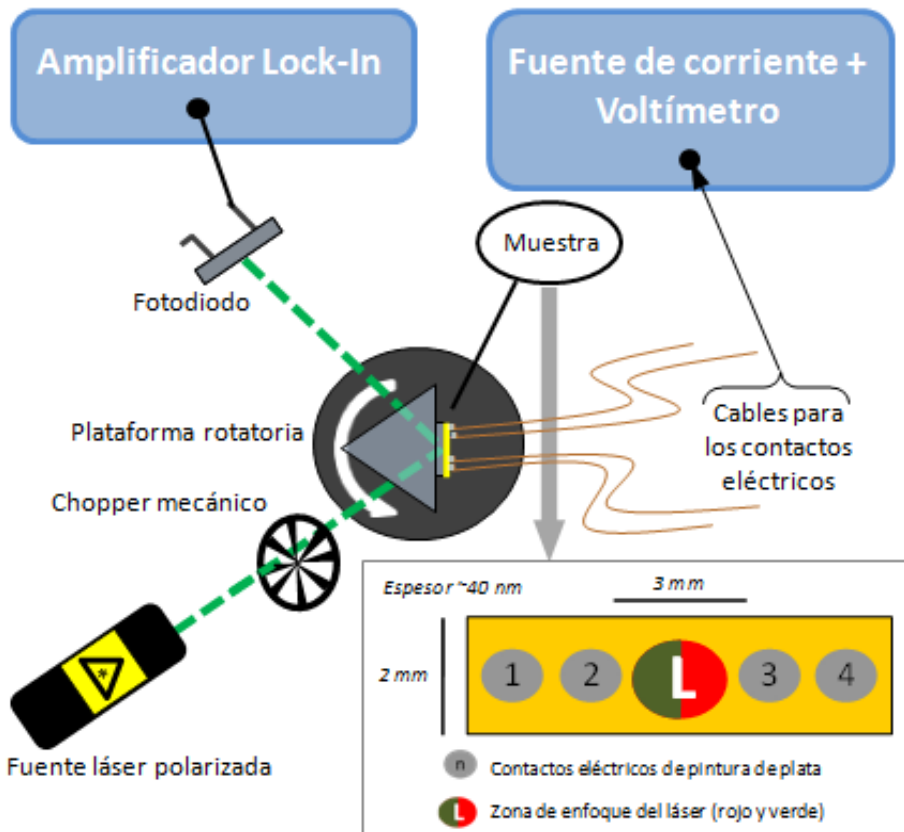


Figura 4.5. Esquema del montaje experimental y de la muestra (interior) con la disposición de los contactos eléctricos para las medidas de transporte.

En la toma de espectros de *SPR* de referencia se emplea un *chopper* mecánico para modular el haz láser con una frecuencia de 133 Hz que, a su vez, se toma como referencia para el amplificador *lock-in* que lee la señal reflejada en el fotodiodo, mejorando así la relación señal-ruido. Sin embargo, esto solo es así en la caracterización de la curva de resonancia de plasmones de superficie. En el resto de medidas, en las que la radiación láser se utiliza como fuente de calentamiento, el *chopper* se usa para modular la iluminación a muy baja frecuencia (~0.1 Hz).

Los contactos de pintura de plata van acoplados a unos cables de cobre delgados (0.1 mm de diámetro) conectados con una fuente de corriente y un voltímetro. De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 4.5, se introduce una corriente eléctrica de 150 mA a través de los contactos

1 y 4, mientras que se mide la caída de potencial entre los contactos 2 y 3. Esta configuración de 4 puntas permite medir la resistencia eléctrica en la zona iluminada por el láser y registrar en tiempo real cualquier variación que se produzca.

Todos los instrumentos de medida y la plataforma giratoria son coordinados y controlados a través de un PC mediante conexiones de puertos serie, lo que permite registrar y representar directamente las lecturas en función del ángulo y el tiempo mediante un programa diseñado en *Visual Basic* al efecto. El prisma óptico, el *chopper*, la plataforma giratoria y las fuentes láser empleados son de *Thorlabs*, mientras que el fotodiodo es de *Hamamatsu*, el amplificador *lock-in* es un *SR830* de *Standford Research Systems* y el voltímetro es un *Keithley 2000*.

4.2.4 Caracterización óptica

En la Figura 4.6 se muestran los espectros de *SPR* medidos en la misma zona de la película de oro para el láser rojo y para el verde. En ambos casos se tomaron un mínimo de 6 espectros, de tal manera que cada gráfica mostrada es la media de esos espectros, mientras que el tamaño de cada punto es del mismo orden que la desviación típica. Debido a pequeñas desviaciones producidas por la deriva del motor de la plataforma rotatoria, la posición de los espectros fue corregida cuando era necesario mediante el ángulo crítico, cuyo valor es 42.6° y resulta independiente del calentamiento o presencia de materia sobre la película de oro [1,24]. En ambas gráficas se han indicado, además, los valores del ángulo de resonancia, pues como se verá más adelante éste es un parámetro clave en el desarrollo del experimento.

En la figura 4.6a se incluye la curva simulada mediante el *freeware Winspall* [11] correspondiente al mejor ajuste de los datos experimentales. De acuerdo con la simulación, las características de la curva corresponden a una película de 40.09 nm de espesor con un índice de refracción $n = 0.17603 + 3.1873 \cdot i$. Se comprueba cómo estos valores son muy similares al espesor nominal del sistema de evaporación y al índice de refracción del oro en la bibliografía [25].

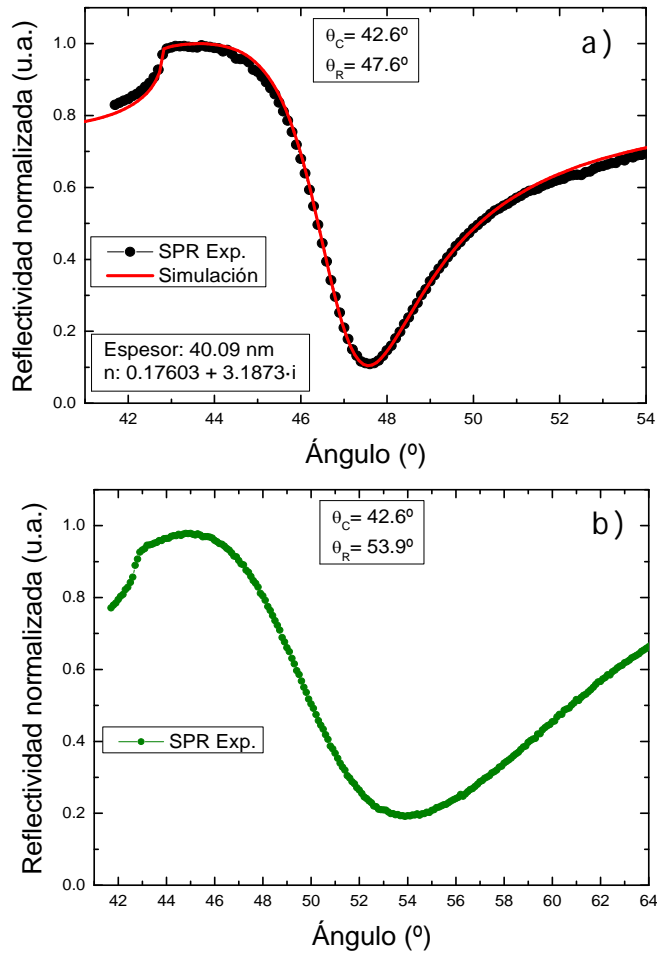


Figura 4.6. Curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia del láser para caracterizar la resonancia de plasmones superficiales para a) 632.8 nm y b) 543 nm. En la gráfica a) se incluye además el ajuste de la curva realizado con *Winspall*.

4.2.5 Medidas de resistencia en condiciones de resonancia

Para comprobar el efecto que la excitación de los plasmones de superficie produce en las propiedades locales de la película de oro, lo más adecuado es estudiar el sistema en condiciones de resonancia. En esta zona del espectro la absorción de radiación por parte de los plasmones es mayor, y por lo tanto los efectos asociados a esta excitación serán más notables. Ésta es, además, la zona de trabajo de los sensores de *SPR*. El primer paso

consistió en alinear el sistema teniendo en cuenta los espectros de caracterización mostrados en la Figura 4.6, de manera que el ángulo de incidencia del láser coincidiera con el ángulo de resonancia para la longitud de onda correspondiente (47.6° para 632 nm y 53.9° para 543 nm).

Dado que el principal interés del experimento es evaluar el cambio relativo de resistencia debido a la excitación de los plasmones, no se iluminó con el láser de manera continua la película de oro, sino que se empleó el *chopper* mecánico para pulsar el haz, bloqueándolo y desbloqueándolo alternativamente en ciclos de una duración aproximada de 10 segundos. Este tiempo es lo suficientemente largo como para asegurar que el sistema ha superado el régimen transitorio y alcanzado un equilibrio térmico estable entre las fuentes de calentamiento (*SPR*) y disipación (conducción y convección a través del sustrato y el entorno). Además, el uso de pulsos permite separar los efectos de la excitación de plasmones de posibles artefactos experimentales, como derivas en la intensidad del haz láser o en la corriente introducida.

En la Figura 4.7 se muestran una serie de datos experimentales para $\lambda = 632$ nm (Figura 4.7a) y otra para $\lambda = 534$ nm (Figura 4.8b). El efecto de la iluminación es evidente, pues cada vez que se enciende o apaga el láser se observa una variación inmediata en la resistencia, un salto que se reproduce cíclicamente en el tiempo según se va alternando entre la posición de iluminación y la de bloqueo.

La variación de resistencia en cada ciclo se ha caracterizado mediante el parámetro ΔR , que representa el valor absoluto de la diferencia entre la resistencia antes y después de apagar/encender (dependiendo del número de ciclo) el láser. En la Figura 4.7c se representa este parámetro para varias series consecutivas, mostrando conjuntamente los valores calculados tanto para la iluminación con el láser rojo como para el verde. Es inmediato comprobar cómo en ambos casos la magnitud del salto no varía apreciablemente en el tiempo, lo cual confirma que es debido únicamente al efecto de la iluminación. El valor del salto es, aproximadamente, $6.3 \cdot 10^{-4} \Omega$ para el láser rojo y $2.7 \cdot 10^{-3} \Omega$ para el verde.

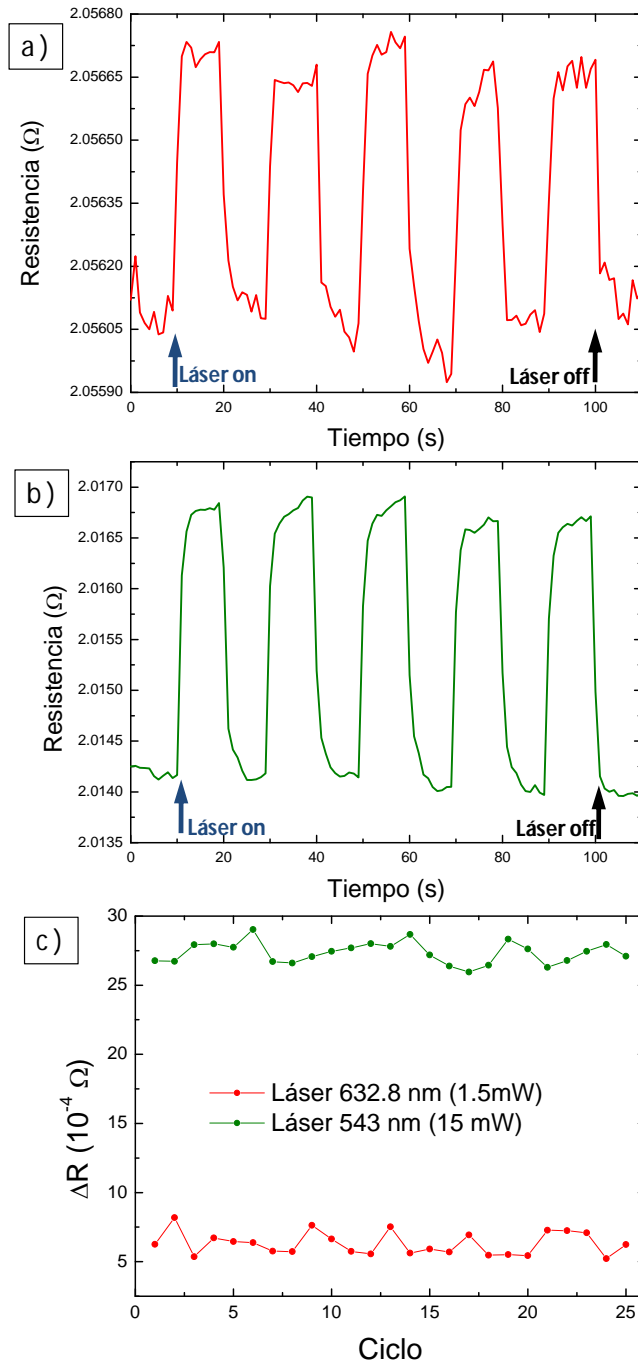


Figura 4.7. Resistencia en función del tiempo para una iluminación modulada en condiciones de resonancia con a) láser rojo de 1.5 mW y b) láser verde de 15 mW. En c) se representa la magnitud de los saltos de resistencia para ambos casos.

4.2.6 Evaluación del salto de resistencia en función del ángulo de incidencia

A pesar de que los resultados presentados en el apartado anterior muestran claramente que la variación de resistencia es producida por los cambios en la iluminación, hay que considerar la posibilidad de que esta variación no sea producida por la excitación de plasmones de superficie, sino que esté asociada a otros fenómenos como la promoción de transiciones interbanda en la película de oro por absorción óptica [26,27], o incluso procesos de absorción originados por defectos en el sílice [28,29,30]. Para descartar esta posibilidad, se llevó a cabo un experimento de control en el que la muestra, en lugar de mantenerse estática, se hacía rotar variando el ángulo de incidencia del láser rojo mientras se registraba la resistencia eléctrica en la tira de oro. De esta forma, se hace un barrido en ángulo siguiendo la curva de resonancia de la Figura 4.6a a la vez que se modula la iluminación en pulsos de 10 segundos.

Los resultados que se presentan en la Figura 4.8 muestran de nuevo cómo los saltos en la resistencia siguen la modulación de los pulsos de luz. Además, se observa claramente cómo la magnitud del salto va variando según se recorre la curva de resonancia de los plasmones de superficie, de tal manera que el cambio de resistencia es mínimo para el ángulo crítico y máximo cuando se alcanza el máximo de la resonancia. Pese a que la intensidad de iluminación es constante en todo el espectro, se observa que el valor del salto de resistencia sigue el mismo comportamiento que la variación de reflectividad, lo que indica que el aumento de resistencia eléctrica es debido a la excitación de los plasmones y no a otros procesos excitados ópticamente.

Adicionalmente, se llevaron a cabo medidas de resistencia con iluminación modulada pero utilizando el haz láser en polarización s , es incapaz de excitar plasmones de superficie. En este caso, no se observaron cambios apreciables en la resistencia, lo que unido a las medidas experimentales descritas en el párrafo anterior confirma que la única causa de la variación de la resistencia es la excitación de los plasmones de superficie.

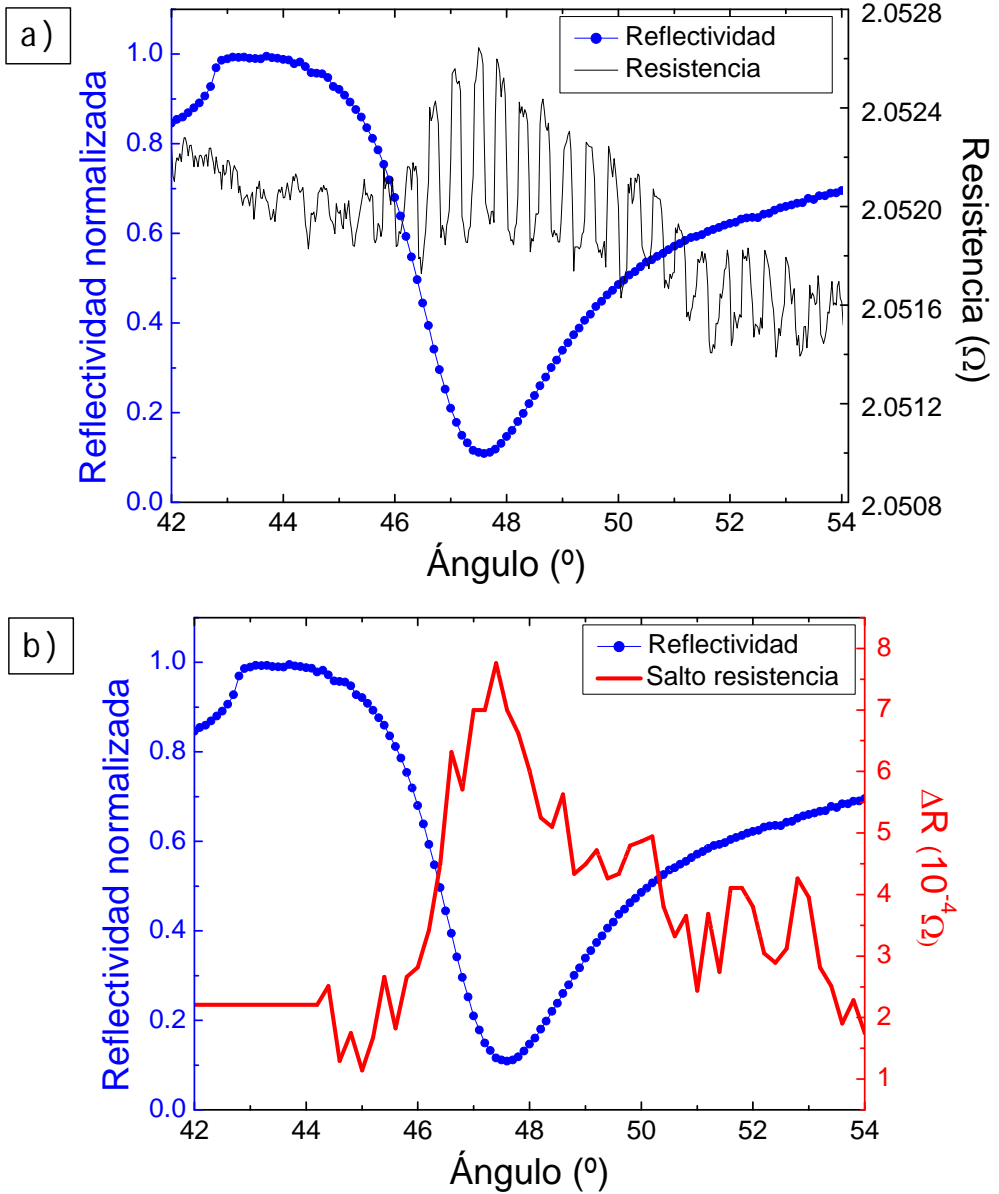


Figura 4.8. Evaluación de la resistencia modulada en función del ángulo de incidencia del láser rojo. a) Resistencia de la muestra. b) Magnitud del cambio de resistencia. Ambas curvas se han superpuesto con la de la Figura 4.6a para mostrar cómo el cambio de resistencia está directamente relacionado con la reflectividad.

4.2.7 Estimación del aumento de temperatura asociado al cambio de resistencia

Dada la geometría particular de la muestra, el cálculo del aumento local de temperatura en la película de oro por efecto de la excitación de plasmones no es sencillo. Un análisis riguroso requiere considerar también el gradiente de temperatura que se establece desde el punto de incidencia hacia la región no iluminada en torno a él, lo que se traduce en pérdidas de calor. Así, la temperatura (y por lo tanto la resistencia) final correspondería al equilibrio térmico alcanzado cuando la potencia disipada por los plasmones se iguala a las pérdidas por transferencia al resto del dispositivo, incluyendo el sustrato de vidrio.

Con el objetivo de analizar los resultados obtenidos, se han considerado dos casos extremos para estimar los límites superior e inferior del aumento de temperatura, comparando posteriormente estos límites con una simulación del sistema realizada mediante el software *COMSOL*.

4.2.7.1 Cálculo del límite inferior

Para establecer el límite inferior, se puede considerar que toda la región en la que se mide la resistencia se calienta uniformemente. El análisis se realiza, por tanto, tomando un área rectangular de 2 mm x 3 mm (Figura 4.5). Puesto que el volumen de esta región es fijo, el cambio de resistencia ha de ser provocado por un cambio en la resistividad del material, es decir:

$$\Delta R = \Delta \rho \cdot \frac{l}{S}$$

donde $l = 3 \cdot 10^{-3}$ m y la sección S es $8 \cdot 10^{-11}$ m² para un espesor nominal de la película de 40 nm. Por otra parte, para el rango de temperaturas en el que se ha trabajado, se puede tratar la dependencia térmica de la resistividad en el marco de la aproximación lineal [23], de manera que:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \rightarrow \frac{\Delta \rho}{\Delta T} = \alpha \cdot \rho_0$$

siendo α un parámetro denominado coeficiente de temperatura de la resistividad, y ρ_0 el valor de la resistividad a la temperatura T_0 . El producto $\alpha \cdot \rho_0$ representa la dependencia térmica de la resistividad, cuyo valor es aproximadamente $8.1 \cdot 10^{-11} \Omega \cdot m \cdot K^{-1}$ para el oro a temperatura ambiente [31].

Combinando las dos expresiones anteriores, y sustituyendo los valores correspondientes, se puede obtener la dependencia del cambio de temperatura (en K) en función del cambio de resistencia (en Ω):

$$\Delta T = \frac{1}{\alpha \cdot \rho_0} \cdot \left(\Delta R \cdot \frac{S}{l} \right) \rightarrow \Delta T = (329) \cdot \Delta R$$

Con lo cual, el límite inferior en el incremento de temperatura para el láser rojo y el verde sería de 0.207 K y 0.89 K respectivamente.

4.2.7.2 Cálculo del límite superior

La estimación del límite superior se puede realizar considerando que solo la región directamente iluminada por el láser se calienta, de manera que el resto de la sección cuya resistencia estamos midiendo no experimenta un cambio de temperatura y por lo tanto su resistividad tampoco varía. Teniendo en cuenta que el punto de incidencia del láser tiene un perfil gaussiano, asumiremos como región de calentamiento el área circular de 1 mm de radio en el que se concentra el 95.5% de la potencia incidente.

Con las consideraciones descritas, el sistema estudiado consistiría en una sección rectangular de material inhomogéneo, cuya resistividad es ρ_1 fuera del círculo iluminado y ρ_2 dentro de él. Así, la resistencia total de este elemento sería la suma de tres resistencias en serie, como se esquematiza en la Figura 4.9a.

El cálculo de la resistencia de las regiones 1 y 3 es inmediato:

$$R_1 = R_3 = \rho_1 \cdot \frac{(L - R)}{2 \cdot W \cdot T}$$

La resistencia de la región 2 (Figura 4.9b) se puede tratar como la de un conjunto de elementos de longitud dx en serie cuyas resistencias se corresponden, a su vez, con la suma de tres resistencias en paralelo, dos de ellas correspondientes a la región con resistividad ρ_1 mientras que la tercera pertenece a la región con resistividad ρ_2 :

$$R_2 = \int_{-R}^R \left(\frac{2}{\rho_1 \cdot \frac{dx}{T \cdot (R - \sqrt{R^2 - x^2})}} + \frac{1}{\rho_2 \cdot \frac{dx}{T \cdot 2 \cdot \sqrt{R^2 - x^2}}} \right)^{-1} =$$

$$= \int_{-R}^R dx \left(\frac{2T \cdot (R - \sqrt{R^2 - x^2})}{\rho_1} + \frac{2T \cdot \sqrt{R^2 - x^2}}{\rho_2} \right)^{-1}$$

Tomando como ρ_1 el valor de la resistividad del oro a temperatura ambiente y teniendo en cuenta que $t = 40$ nm y $R = 1$ mm, al resolver numéricamente la integral anterior se obtiene la dependencia lineal de R_2 con ρ_2 mostrada en la Figura 4.10:

$$\rho_2 = (5.099 \cdot R_2 - 0.67) \times 10^{-8}$$

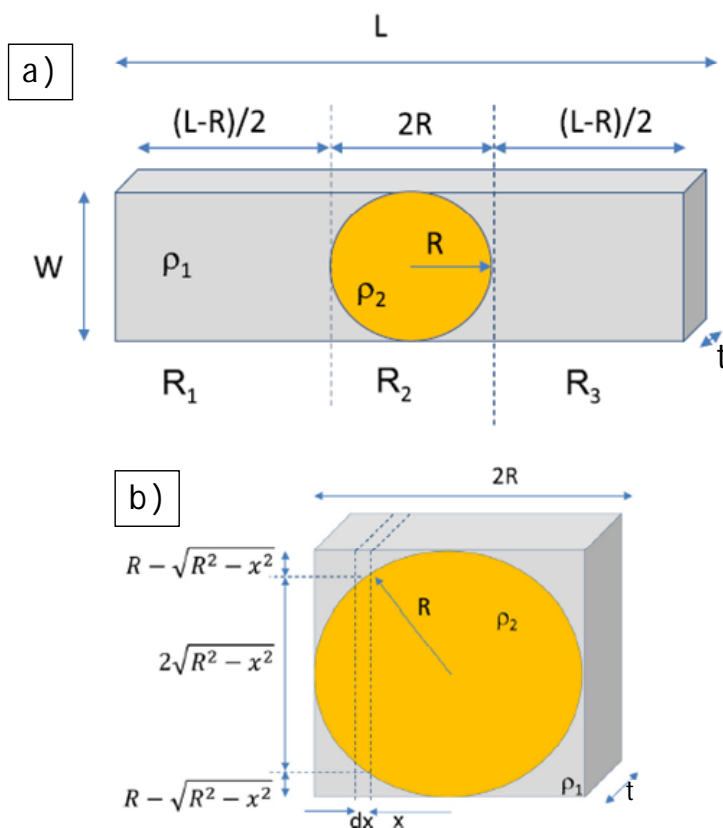


Figura 4.9. Esquema geométrico de la muestra, indicando las distintas regiones consideradas para el cálculo de la resistencia.

Puesto que R_2 es el único término de la resistencia total cuyo valor es variable, el incremento de resistencia medido experimentalmente ha de ser exclusivamente producido por la variación ρ_2 , de tal manera que:

$$\frac{\Delta\rho_2}{\Delta T} = \alpha\rho_0 \quad \rightarrow \quad \Delta T = \frac{\Delta\rho_2}{\alpha\rho_0}$$

$$\rho_2 = (5.099 \cdot R_2 - 0.67) \cdot 10^{-8} \quad \rightarrow \quad \Delta\rho_2 = (5.099 \cdot \Delta R_2) \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta T = \left(\frac{5.099 \cdot 10^{-8}}{\alpha\rho_0} \right) \cdot \Delta R_2$$

Así pues, mediante esta expresión se pueden establecer los límites superiores del incremento de temperatura en 0.40 K para el láser rojo y 1.70 K para el láser verde.

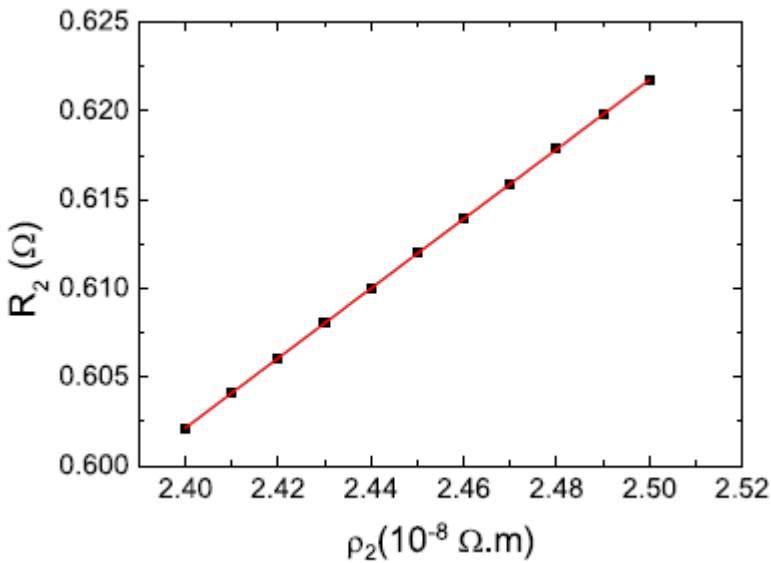


Figura 4.10. Dependencia de la resistencia de la zona 2 con la resistividad del área en el punto de incidencia del láser.

4.2.7.3 Simulación con COMSOL

Por último, se realizó una simulación del experimento mediante el software *COMSOL*. Para ello, se consideró un modelo del sistema consistente en una lámina de oro de 2 mm de anchura y 40 nm de espesor sobre un sustrato de vidrio de 1 mm de espesor. Para simular el efecto del láser se consideraron dos fuentes de calor, de 1.5 mW y 15 mW, cuya potencia es disipada en un disco de 1 mm de radio y 40 nm de espesor tal y como se muestra en las Figuras 4.11a y 4.11b. Finalmente, para la simulación se tomaron una temperatura ambiente de 300 K y un coeficiente de transferencia de calor para la interfase oro/aire de $30 \text{ W/K}\cdot\text{m}^2$ [32].

En la Figura 4.11 se muestran los resultados de la simulación para las fuentes de calor correspondientes a los láseres rojo (c, e) y verde (d, f). Como era esperable, el mayor incremento de temperatura se observa en el centro de los haces, disminuyendo rápidamente hacia los extremos de la lámina de oro hasta reducirse a la mitad para una distancia lineal de 5 mm desde el centro del foco. Los máximos incrementos calculados, de acuerdo con las Figuras 4.11c y 4.11d, son de 0.12 K y 1.22 K para los focos de 1.5 mW y 15 mW respectivamente. Estos valores se encuentran entre los límites superior e inferior calculados anteriormente, por lo que se pueden considerar una estimación consistente del comportamiento térmico de nuestro sistema.

Se ha analizado además el efecto que ejerce el foco térmico localizado en la película de oro sobre el sustrato de vidrio. Tal y como se puede ver en las Figuras 4.11e y 4.11f, que muestran el perfil vertical de temperaturas en el sistema simulado, el vidrio experimenta también un calentamiento significativo hasta una profundidad de un 1 mm. El calentamiento es de unos 0.11 K para la fuente de 1.5 mW y 1.1 K para la de 15 mW. Esta estimación nos permite descartar posibles modificaciones del espectro de resonancia de plasmones asociadas al calentamiento del vidrio; ya que la dependencia térmica del índice de refracción de los vidrios basados en sílice es de aproximadamente 10^{-5} K^{-1} [33], en nuestro caso tendríamos variaciones del orden de 10^{-5} - 10^{-6} , las cuales se pueden considerar despreciables teniendo en cuenta que el índice de refracción de nuestro material es 1.52 a temperatura ambiente.

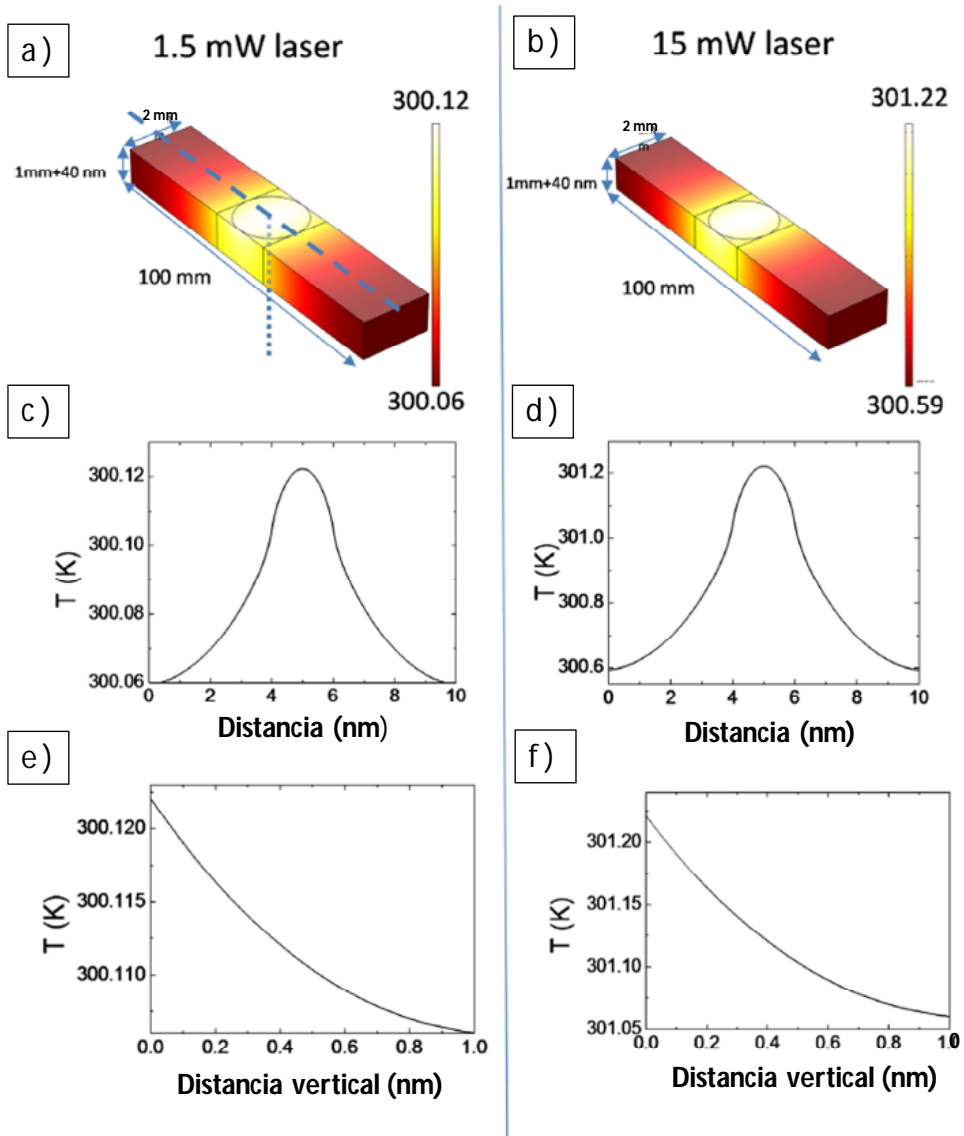


Figura 4.11. Simulaciones con COMSOL para el cálculo de la temperatura en función de la distancia del punto de incidencia del láser para potencias de c,e) 1.5 mW y d,f) 15 mW.

La diferencia fundamental entre las medidas experimentales y los cálculos teóricos se encuentra en el escalado con la potencia del láser incidente. Mientras que la simulación muestra un incremento lineal con la potencia, experimentalmente hemos registrado que una potencia incidente

diez veces mayor supone un aumento de la temperatura en un factor de aproximadamente 4. Estas discrepancias pueden ser explicadas de acuerdo con varios factores que la simulación no tiene en cuenta:

-En la excitación de plasmones de superficie, parte de la energía absorbida por el sistema es reemitida como luz [1], de manera que no toda la potencia absorbida es empleada para calentar el material, como se ha supuesto en la simulación. La magnitud de este proceso de reemisión aumenta de manera no lineal con la intensidad de la luz incidente, por lo que en la práctica, el aumento de la potencia incidente de 1.5 mW a 15 mW no supone incrementar en un factor 10 la potencia disipada en forma de calor.

-La absorción de luz por resonancia de los plasmones superficiales depende de la longitud de onda incidente y es, como se puede ver en la Figura 4.6, ligeramente inferior (~10%) para el láser verde (543 nm) que para el láser rojo (632 nm). Así, aunque la potencia del láser sea diez veces mayor que la del láser rojo, la intensidad absorbida para el láser verde no es 10 veces mayor.

-El sistema alcanza el equilibrio térmico cuando la potencia disipada por la excitación de plasmones de superficie se iguala a la potencia transferida desde el oro hacia el aire. De acuerdo con la ley de transferencia del calor de Fourier [89], la transferencia aumenta con el gradiente de temperatura, por lo que a mayor temperatura, mayor transferencia de calor. De esta manera, la temperatura de equilibrio no aumenta linealmente con la temperatura.

4.3 Estudio de un dispositivo híbrido plasmónico-ferromagnético

4.3.1 Introducción

En el marco del diseño y fabricación de dispositivos, los materiales magnéticos tienen ya un largo recorrido, tanto en su uso como elementos de almacenamiento de memoria [34,35] como, más recientemente, fuentes de corrientes polarizadas en espín [36,37] o filtros de espín [38]. Paralelamente, también se ha explorado la inclusión de elementos plasmónicos en circuitos con el objetivo de utilizar señales ópticas a escalas por debajo del límite de difracción asociado a su longitud de onda [17,18]. Es por ello que el desarrollo de mesoestructuras que presenten simultáneamente propiedades magnéticas y plasmónicas resulta de un gran interés, atendiendo a su uso potencial para la creación de nuevos dispositivos miniaturizados que aprovechen los fenómenos de acoplamiento entre ambos efectos [39-43].

Siguiendo esta línea, el principal desafío lo presenta el conseguir materiales en los que, a temperatura ambiente, coexista el ferromagnetismo con propiedades plasmónicas intensas. La base de esta dificultad se encuentra en la naturaleza contrapuesta de los orígenes de ambos fenómenos. Para que la resonancia de plasmones de superficie resulte intensa, es necesario que los electrones de la banda de conducción estén desacoplados de la red atómica, de manera que su comportamiento sea el de materia plasmónica. Esta condición se cumple en metales nobles como el oro o la plata, que además presentan una alta estabilidad química que previene el deterioro de las propiedades de propagación de los plasmones por oxidación superficial. Por otra parte en los materiales metálicos ferromagnéticos a temperatura ambiente existe una interacción fuerte entre espines localizados y espines itinerantes, causante de la aparición de una polarización magnética macroscópica.

Debido a lo anterior, no es sencillo encontrar materiales simples que combinen ambas propiedades. No ha sido hasta recientemente que han aparecido estudios sobre nanoestructuras de níquel [44-50] o níquel/cobalto [51] y *antidots* de permalloy [52] en los que aparecen plasmones de superficie, en combinación con su carácter ferromagnético, a

temperatura ambiente. Sin embargo, la resonancia de plasmones que presentan estos materiales es notablemente más débil que en metales nobles como el oro o la plata, en los que la excitación de plasmones superficiales puede conseguir amplificar el campo electromagnético local hasta 80 veces [1].

Una alternativa a la búsqueda de materiales que aúnen ambas propiedades consiste en desarrollar sistemas que contengan tanto elementos plasmónicos como ferromagnéticos. En las aproximaciones exploradas para el desarrollo de estos sistemas híbridos se pueden diferenciar dos grandes grupos:

-Como primer grupo se pueden considerar las estructuras híbridas, donde tanto los elementos plasmónicos como los ferromagnéticos que las constituyen son nanométricos. En el desarrollo de este tipo de estructuras han tenido un gran impacto los recientes avances en química coloidal [53], de manera que se han explorado nanopartículas complejas que integran los elementos plasmónicos y ferromagnéticos en diversas configuraciones como dímeros [54], flores [55] o estructuras de tipo núcleo-corteza [56-58]. Otras líneas han desarrollado elementos nanométricos multicapa, orientadas principalmente a la consecución de resonancias selectivas [59-61] en la excitación de plasmones superficiales. En este último caso, las estructuras muestran resonancia de plasmones localizados, al tiempo que permiten la modificación del comportamiento ferromagnético a través de la anisotropía de forma.

-En el segundo gran grupo de sistemas magnetoplasmónicos podemos incluir las multicapas combinadas ferromagnético/plasmónico, tanto continuas como nanoestructuradas, de entre las cuales la configuración más estudiada consiste en una lámina ferromagnética emparedada (*nanosándwich*) en una película delgada plasmónica [39,42,62-66]. En este tipo de estructuras aparece propagación de polaritones plasmónicos superficiales en la superficie del metal plasmónico. Aunque en estos sistemas la anisotropía de forma mantiene la imanación de la lámina ferromagnética en el plano, para películas continuas o estructuras circulares no es posible tener un eje de anisotropía de forma bien definido.

Aparte de estos dos grupos principales, se pueden considerar otras configuraciones, tales como sistemas híbridos en los que uno de los

elementos se encuentra nanoestructurado mientras que el otro se mantiene en forma de película continua. Este tipo de sistemas apenas ha sido estudiado, y en los casos que se han explorado, los trabajos han consistido en nanoestructurar el elemento plasmónico para excitar la resonancia de plasmones localizados [64,67]. En los escasos ejemplos de este tipo de dispositivos que muestran propagación de plasmones superficiales [52,66], la propia estructura interna hace difícil conseguir una respuesta magnética intensa.

El sistema fabricado y estudiado en este capítulo pertenece al último grupo mencionado, ya que consta de una película delgada continua de material plasmónico sobre la que se ha litografiado un conjunto de nanoestructuras ferromagnéticas. Las medidas de caracterización y el análisis realizado van orientados a mostrar que este tipo de configuración resulta viable como sistema práctico, ya que tanto el elemento plasmónico como el magnético muestran una intensidad de respuesta notable.

Cabe señalar que una parte importante del trabajo realizado para la caracterización de la muestra ha consistido en el diseño y montaje de un sistema de medida no convencional, que permitiera realizar simultáneamente tanto medidas de reflectividad para caracterizar la resonancia de plasmones de superficie en el material plasmónico, como la señal magnetoóptica de las nanoestructuras magnéticas. La descripción de este sistema se detallará en la correspondiente sección de este capítulo.

4.3.2 Descripción de la muestra

La muestra estudiada es una película continua de oro de 50 nm de espesor con un patrón de nanoestructuras de permalloy (Ni 80 - Fe 20) depositado sobre ella. La película de oro fue crecida mediante evaporación térmica de hilos de oro de alta pureza (99.99%) con un evaporador por haz electrones sobre un sustrato de vidrio de un milímetro de espesor, limpiado previamente con agua jabonosa y alcohol isopropílico. Sobre esta película de oro, se definió mediante litografía electrónica un patrón de barras de dimensiones nanométricas y, posteriormente, se depositaron 50 nm de permalloy mediante sputtering DC. Por último, se utilizó acetona para el lift-off, retirando los restos de resina y permalloy dejando tan solo las barras sobre la película de oro.

Dos casos paradigmáticos de excitaciones colectivas en la banda de conducción

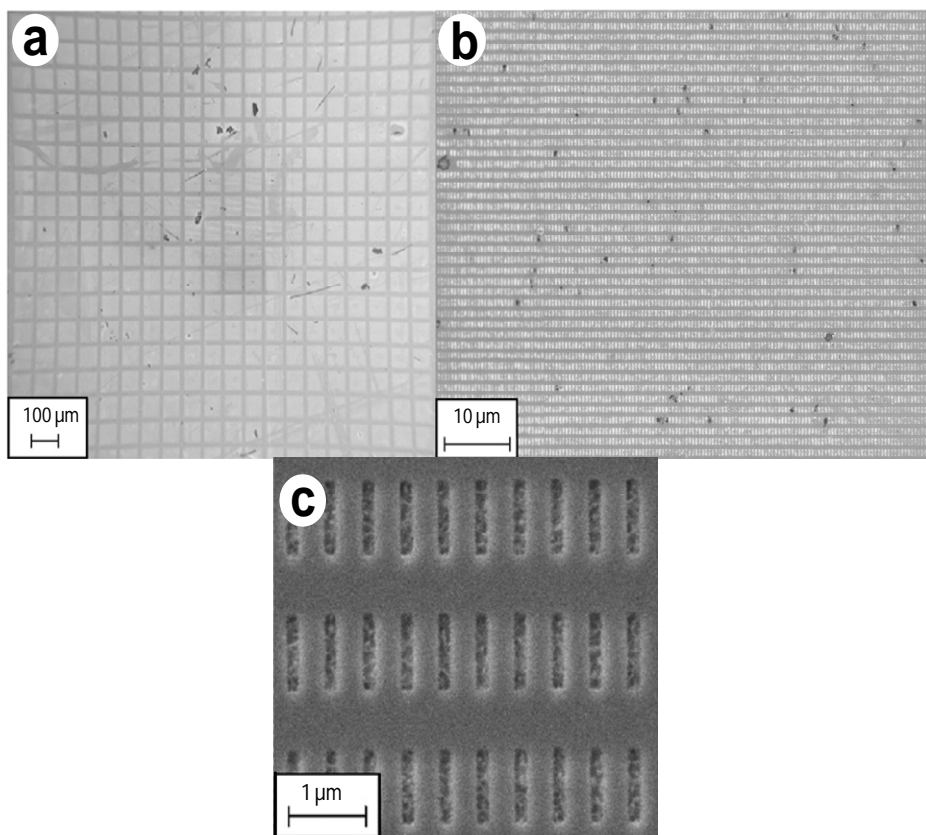


Figura 4.12. Imágenes SEM de la muestra a distintos aumentos usando un voltaje de 5kV. a) contiene el conjunto de todos patrones litografiados, uno de los cuales se ha ampliado en b), mientras que en c) se observa la forma de las barras en detalle.

En la Figura 4.12 se muestran imágenes del patrón litografiado tomadas con microscopio electrónico de barrido a distintas distancias. Las dimensiones de las nanobarras son 150 nm para el eje corto y 800 nm para el largo, repitiéndose en el patrón con periodicidades de 500 nm y 1500 nm en las direcciones de los ejes corto y largo respectivamente. Las barras se encuentran agrupadas en unidades cuadradas de $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$, hasta un total de 400, separadas $15 \mu\text{m}$ entre sí. Teniendo en cuenta las dimensiones de las barras y el espaciado total entre ellas (incluyendo el espaciado entre las unidades cuadradas), la proporción de superficie cubierta por el permalloy es del 11 % de la superficie total de la zona de la muestra litografiada.

4.3.3 Montaje experimental

Como ya se ha mencionado, para la caracterización de esta muestra se ha utilizado un sistema de medida no convencional, diseñado e implementado al efecto, que consta de dos partes diferenciadas capaces de realizar medidas simultáneamente. El esquema del sistema completo se puede ver en la Figura 4.13.

Para la parte destinada a la toma de espectros de *SPR*, se ha partido de la configuración básica Kretschmann-Raether descrita en el Capítulo 2. La muestra es acoplada mediante el gel óptico apropiado a un prisma de vidrio y, a su vez, este prisma se encuentra fijado a una plataforma giratoria cuyo movimiento de rotación puede ser controlado tanto manualmente como a través del PC. La excitación de los plasmones de superficie se realiza con un láser He-Ne de 632.8 nm, enfocando sobre la parte trasera de la muestra y recogiendo el haz reflejado con un fotodiodo plano de silicio cuya respuesta es corregida como se describe en la referencia [6] para minimizar errores debidos a la geometría del sistema. Inmediatamente a la salida del haz láser se interponen un iris, un vidrio divisor de haz y un *chopper* mecánico, dispositivo que esencialmente consiste en un conjunto de aspas giratorias que obstruyen el haz con una frecuencia determinada. De esta manera, la respuesta del fotodiodo se convierte en una señal alterna modulada que puede ser registrada por un amplificador *lock-in* sincronizado con el *chopper*, reduciendo así la contribución al ruido provocada por fuentes de luz externas residuales.

Toda la toma de medidas se controla a través de un PC que permite registrar la señal del fotodiodo en función del ángulo de incidencia del láser sobre la muestra. La calibración inicial de la posición se hace manualmente teniendo en cuenta la geometría del sistema. Posteriormente se realiza también una calibración más fina teniendo en cuenta la posición del ángulo crítico en los espectros registrados. Así, fijando el valor de este ángulo en 42.6° [68], puesto que solo depende del índice de refracción del vidrio y del aire, se pueden corregir posibles errores asociados a la deriva del motor.

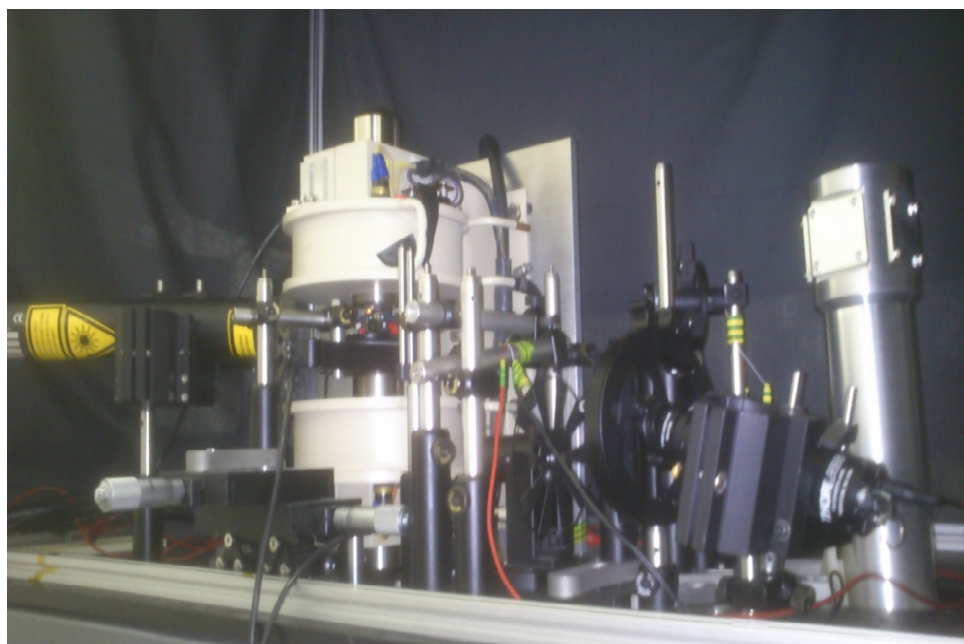
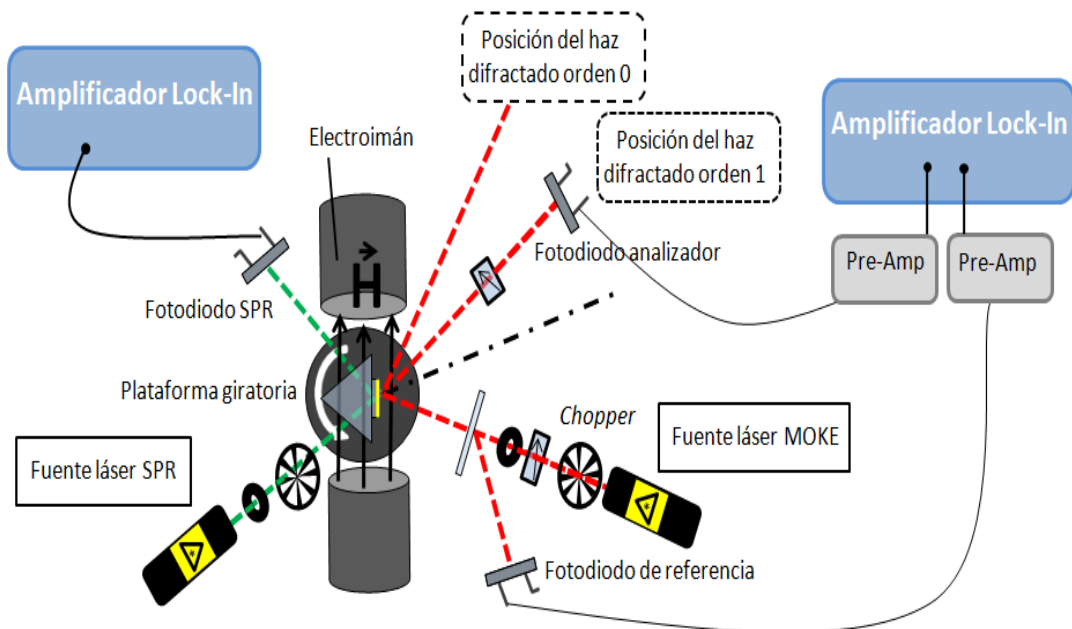


Figura 4.13. Montaje desarrollado para el experimento: fotografía del sistema (superior) y esquema de los componentes (inferior)

La parte destinada al registro de curvas de magnetización consiste en un sistema MOKE longitudinal (ver Capítulo 2). Como fuente de luz se ha utilizado un láser de diodo de 635 nm polarizado en el plano y seguido, además de los correspondientes polarizadores, de un iris y de un vidrio divisor de haz que permite extraer la señal de referencia antes de incidir en la muestra. De nuevo, se ha interpuesto un *chopper* mecánico para poder registrar la señal de los fotodiodos con un amplificador *lock-in*, con la peculiaridad de que en este caso la medida registrada es la diferencia entre las lecturas del fotodiodo de referencia y el analizador tras someter a éstas a una etapa intermedia de amplificación electrónica, compensando así la baja intensidad de la señal recogida por el analizador. La muestra se encuentra situada entre las piezas polares de un electroimán, orientado de tal manera que el campo magnético generado es paralelo al plano de incidencia del láser, configurando por tanto un sistema de MOKE longitudinal.

El sistema de medidas magnetoópticas permite medir, aunque no simultáneamente, tanto el haz reflejado ($m = 0$) como los distintos órdenes de difracción correspondientes a las dimensiones del patrón de nanoestructuras de permalloy, simplemente cambiando la posición del analizador y su fotodiodo correspondiente. La posición angular de los haces difractados se corresponde con la esperada para las dimensiones del patrón, de acuerdo con la ley de Bragg [69], y su intensidad permite centrar el haz incidente sobre el área completa del patrón, pues pequeñas variaciones del punto de incidencia producen reducciones notables de la intensidad difractada. Cada uno de los haces individuales presenta, a su vez, un patrón de difracción acorde con la ecuación de Fraunhofer y el principio de Babinet [69].

También en este caso, tanto el control del módulo del campo magnético como el registro de las medidas del *lock-in* se realizan a través de un PC, con un software que permite ir monitorizando en tiempo real el ciclo de imanación de la muestra analizada.

Toda la instrumentación óptica utilizada, la plataforma giratoria, el *chopper* y las fuentes láser son de *Thorlabs*, mientras que los fotodiodos son de *Hamamatsu*, el electroimán es de *GMW* alimentado por una fuente de corriente *KEPCO* y el amplificador *lock-in* es un *SR830* de *Stanford Research Systems*.

4.3.4 Caracterización magnética de los nanoimanes

Con el objetivo de asegurar la reproducibilidad de las medidas y reducir las contribuciones al ruido por parte de fuentes externas, se registraron un mínimo de tres series por cada curva final presentada. Cada punto individual corresponde al valor medio de varias lecturas consecutivas iniciadas tras un tiempo de espera lo suficientemente grande como para asegurar la estabilización del campo en el valor deseado.

Las curvas de magnetización obtenidas tanto para el haz reflejado como para el primer orden de difracción se muestran en la Figura 4.14. En ambos casos, se observan los ciclos rectangulares esperados, incluyendo los característicos "hombros" propios del primer orden de difracción [70]. El valor del campo coercitivo que se puede obtener gráficamente en los dos casos es de aproximadamente 400 Oe, con remanencias cercanas al 100% a temperatura ambiente, debidas a la anisotropía de forma [71]

En la Figura 4.14a se puede ver también la comparación de la curva medida experimentalmente para el haz reflejado con el ciclo de histéresis teórico de cada elemento magnético individual. Este ciclo se ha obtenido utilizando el *freeware OOMMF* [72] para simular un elemento del mismo material y dimensiones geométricas que los fabricados, empleando un tamaño de celda de 25 nm que permitiera una buena precisión para un tiempo de computación razonable. En la simulación, se aplica sobre el elemento un campo magnético paralelo a su eje mayor, variando su módulo desde 1 kOe hasta -1 kOe de manera continua y tanto en sentido descendente como ascendente de forma que se obtenga un ciclo cerrado.

La simulación se realizó asumiendo dos hipótesis:

-Las dimensiones de la red, son lo bastante grandes como para que las interacciones dipolares magnéticas entre elementos adyacentes sean despreciables [73,74], y por lo tanto cada uno de ellos se comporta como si estuviera aislado.

-La geometría de los elementos propicia que la anisotropía de forma domine a temperatura ambiente, consiguiendo elementos que presentan una distribución de momentos magnéticos monodominio orientados según el eje mayor hasta que se alcanzan los valores de campo de conmutación.

El hecho de que el resultado de la simulación se ajuste bien a la curva experimental, con apenas una pequeña diferencia en el campo coercitivo (450 Oe en el simulado frente a los 400 experimentales) permite afirmar que las nanoestructuras magnéticas fabricadas cumplen ambos requisitos.

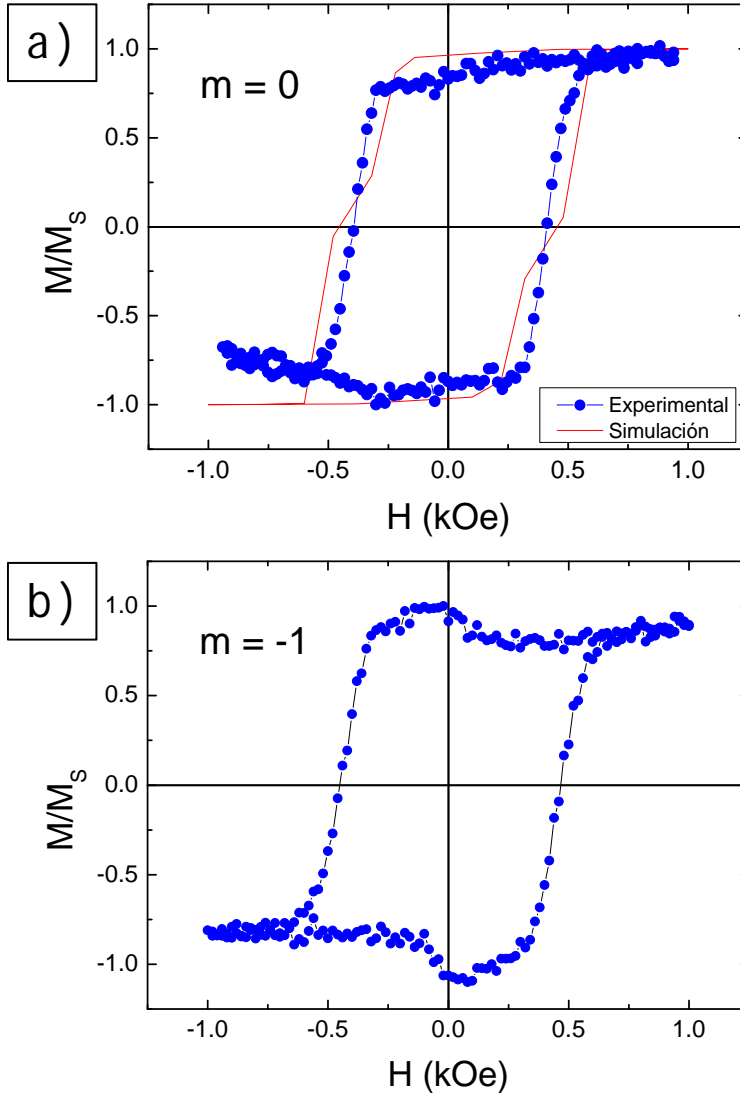


Figura 4.14. Ciclos de histéresis recogidos para el haz reflejado ($m = 0$) y el primer orden de difracción ($m = -1$). En la gráfica para $m = 0$ se incluye la simulación del ciclo de histéresis teórico realizada con OOMMF.

4.3.5 Caracterización óptica

Puesto que los plasmones de superficie son muy sensibles al entorno del medio en el que se propagan, para caracterizar adecuadamente la muestra hay que tener en cuenta que la superficie no es homogénea, ya que consta de zonas con nanoestructuras de permalloy sobre el oro y otras zonas donde la película de oro está directamente en contacto con el aire. Se han realizado medidas en las dos posibles direcciones de propagación de los plasmones de superficie en relación con la geometría del patrón, esto es, en paralelo (longitudinal) o perpendicularmente (transversal) al eje largo de las estructuras. Por último, es importante señalar que mediante el iris se regula el tamaño del haz láser para que éste sea menor que el área total ocupada por las nanoestructuras de permalloy de tal forma que, al enfocar en la parte trasera del patrón, la proporción oro-permalloy es la misma que en éste.

Todas las curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia del láser para las diferentes zonas y orientaciones de la muestra se encuentran recogidas en la Figura 4.15. Cada espectro mostrado es el resultado de promediar un mínimo de 6 espectros registrados consecutivamente en las mismas condiciones, calibrando angularmente cada uno a partir del hombro que aparece en el ángulo crítico como se ha indicado anteriormente [1,9]. El tamaño de los símbolos en la gráfica es del mismo orden que la desviación típica en cada conjunto de datos.

En primer lugar, se comprueba cómo la forma de todos los espectros es la característica de la propagación de polaritones plasmónicos de superficie (*SPP*) en películas de oro [75], incluso en la zona con nanoestructuras de permalloy.

Se observa también que, mientras que para la película de oro se consigue una caída en la reflectividad de más de un 95% en el máximo de resonancia, la zona con el patrón muestra extinciones de 57% y el 51% para las direcciones de propagación paralela y perpendicular respectivamente. El origen de esta diferencia es la atenuación (*damping*) de la resonancia que provoca la presencia de las nanoestructuras metálicas sobre la película de oro, si bien la resonancia sigue siendo intensa a pesar de que éstas son relativamente gruesas (50 nm).

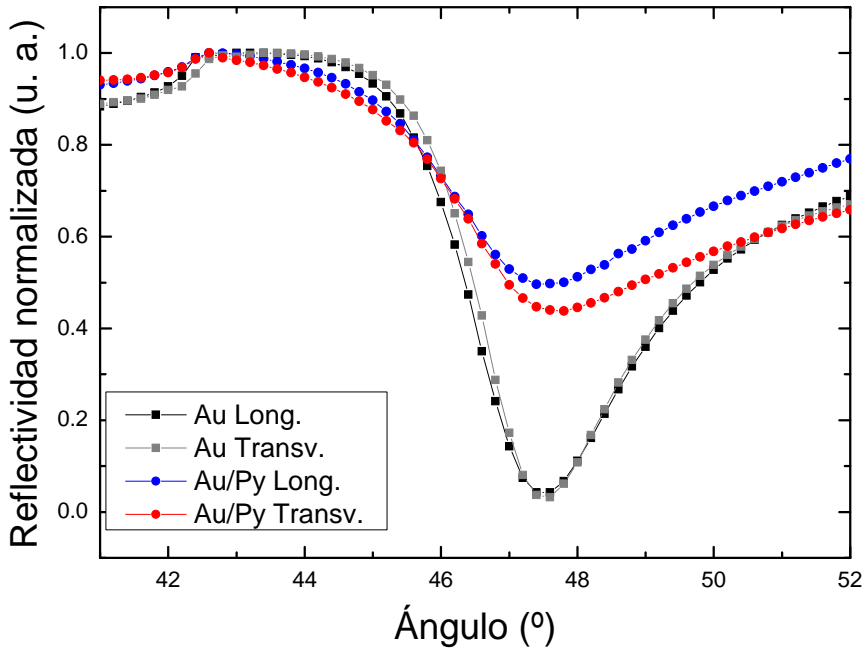


Figura 4.15. Curvas de reflectividad frente al ángulo de incidencia del láser para todas las zonas y configuraciones estudiadas.

Para poder estudiar el efecto de la presencia de las nanoestructuras de permalloy sobre la *SPR* en el sistema, se realizó un análisis de las medidas en la zona de oro sin nanoestructuras. A partir de las curvas registradas se determinó el espesor de la película de oro y su índice de refracción para las dos configuraciones consideradas (longitudinal y transversal). Para ello, se utilizó el *freeware Winspall* [11] para simular curvas de reflectividad de oro sobre sustrato de vidrio y a continuación se ajustaron iterativamente a los espectros experimentales de la zona del oro, dejando como parámetros libres el espesor de la película y su índice de refracción. Como se puede comprobar en la Figura 4.16, ambos cálculos son compatibles, respectivamente, con el error nominal del sistema de evaporación y la bibliografía [25,76].

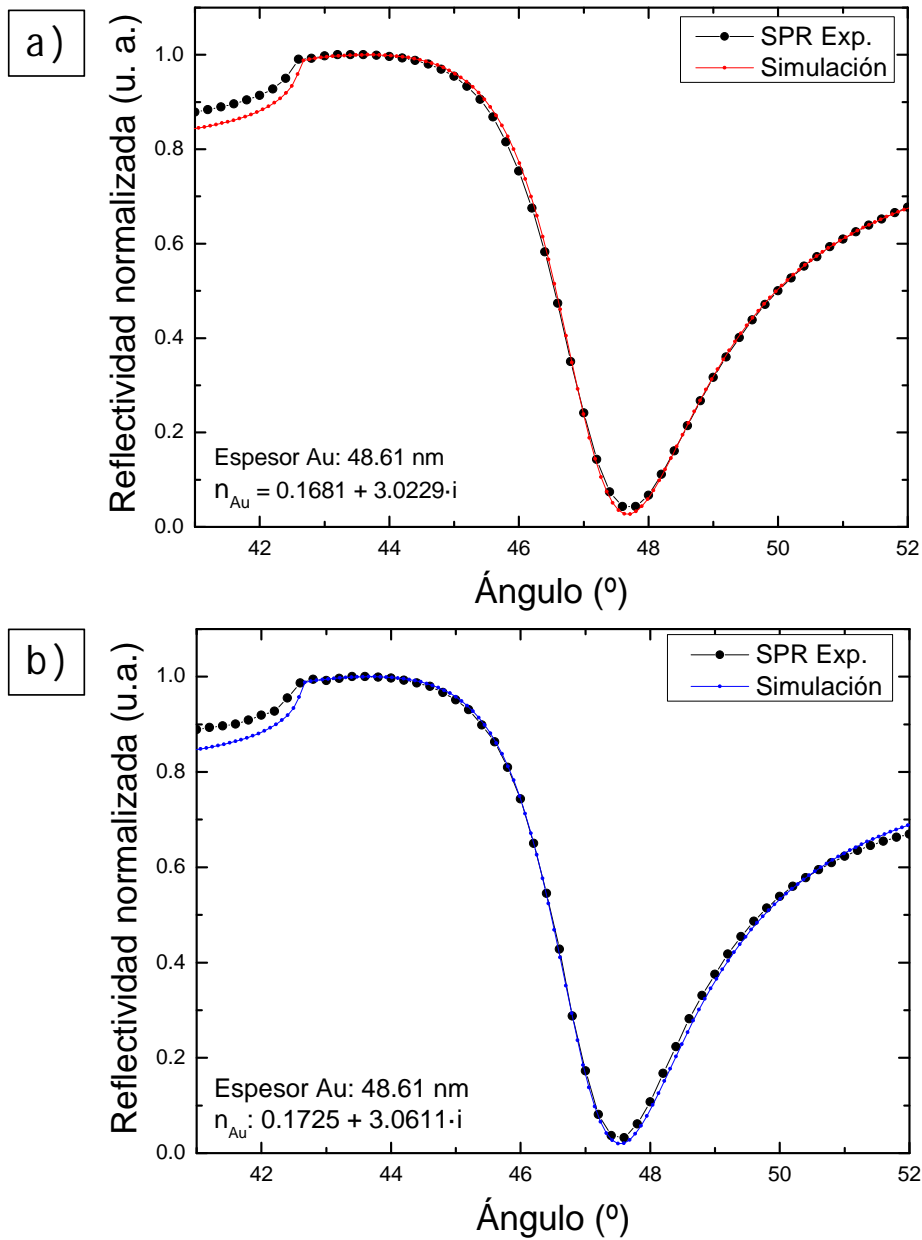


Figura 4.16. Ajuste mediante Winspall de las curvas experimentales para la zona de oro en configuración a) longitudinal y b) transversal.

4.3.6 Modelado de las curvas de reflectividad

4.3.6.1 Interacción de la luz con medios nanoestructurados

Para analizar la interacción de la luz con una muestra como la que se ha estudiado, es imprescindible tener en cuenta la relación entre las dimensiones del patrón y la longitud de onda utilizada. Así, se distingue entre dos regímenes extremos denominados respectivamente "longitud de onda corta" y "longitud de onda larga".

El régimen de longitud de onda corta corresponde al caso en el que la longitud de onda de la luz es mucho menor que las longitudes que definen el patrón. En este caso, se puede considerar que la interacción (por ejemplo la intensidad de luz reflejada, R) tiene lugar con dos medios distintos, de manera que el resultado se puede tratar como la superposición de las interacciones con cada medio, sumando ambas contribuciones de manera ponderada al área relativa de cada uno de los medios:

$$R_{\text{medio estructurado}} = ar \cdot R_{\text{medio } 1} + (1 - ar) \cdot R_{\text{medio } 2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Por el contrario, el régimen de longitud de onda larga corresponde al caso en que las dimensiones que definen el medio nanoestructurado son mucho menores que la longitud de onda considerada. Bajo esta condición, la situación se puede tratar como si la luz interactuase con un medio efectivo cuyo índice de refracción se obtiene a partir de los índices de los componentes individuales que conforman el patrón [77-79]. Para determinar el índice de refracción de este medio efectivo, existen un gran número de teorías dependiendo del problema concreto con el que se trate. Entre estas teorías, la aproximación más sencilla consiste en calcular el índice de refracción a partir de una permitividad dieléctrica efectiva asociada al patrón, que se calcularía a partir de la combinación de las permitividades de cada uno de los elementos que lo constituyen pesadas por sus volúmenes relativos [79-81]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = f_1 \cdot \varepsilon_1 + f_2 \cdot \varepsilon_2 + \dots + (1 - f_1 - f_2 - \dots - f_{n-1}) \cdot \varepsilon_n \quad (\text{Ecuación 4})$$

Finalmente, se puede considerar una tercera situación intermedia, cuando la longitud de onda de la luz es del orden de las dimensiones del patrón. En este caso, un análisis riguroso de la interacción entre la luz y la materia requeriría la resolución de las ecuaciones de Maxwell, lo cual constituye un problema de una gran complejidad. Sin embargo, este

problema también puede ser abordado desde la perspectiva de teorías de medio efectivo, consistentes en asumir que el medio inhomogéneo interactúa con la luz como un medio homogéneo pero cuyas propiedades no se obtienen como en el caso del régimen de onda larga [82,83]. Además en esta escala, cuando el ratio entre la longitud de onda y las dimensiones del patrón es un número entero, las propiedades ópticas pueden variar bruscamente e incluso aparecer resonancias [84].

En nuestro caso, la longitud de onda del láser empleado es de 632 nm y el ángulo de resonancia para la región de oro en contacto solo con el aire es de unos 48°, para un prisma y sustrato con índice de refracción de 1.457. Por lo tanto, la longitud de onda de los *SPP* en la película de oro tiene un valor aproximado de 585 nm [1]. Dado que este valor es del mismo orden que las dimensiones del patrón litografiado en nuestra muestra, es de esperar que estemos en el régimen intermedio descrito. Para comprobarlo, se analizan a continuación los espectros de *SPR* obtenidos en el marco de aproximaciones de medio efectivo según cada uno de los tres regímenes expuestos.

4.3.6.2 Régimen de longitud de onda corta

En esta situación, la interacción se puede tratar como la superposición de las interacciones individuales con los distintos medios, ponderadas al área relativa que ocupa cada uno. En nuestro caso, se puede considerar que la muestra está formada por dos medios:

-Una capa de oro de 50 nm de espesor, que ocupa un área relativa del 89%.

-Una bicapa compuesta por 50 nm de permalloy sobre otros 50 nm de oro, que cubre un 11% del área total.

Así pues, en primer lugar se simularon los espectros de reflectividad para estos dos medios haciendo uso de *Winspall*, tomando como índices de refracción $n_{Au} = 0.18508 + i \cdot 3.4233$ [25] y $n_{py} = 2.2 + i \cdot 3.3$ [85]. Una vez realizadas las simulaciones, se hizo uso de la Ecuación 3 para obtener, de acuerdo con las condiciones de nuestro sistema, el espectro de reflectividad teórico de nuestro medio efectivo para el modelo de longitud de onda corta considerado. Tanto el resultado del cálculo como las simulaciones se muestran en la Figura 4.17a.

Comparando el espectro calculado con los obtenidos experimentalmente, se comprueba que no hay un ajuste aceptable. En concreto, el espectro simulado es muy parecido al del oro, lo cual indica que el cálculo según el modelo considerado subestima en gran medida la atenuación de la resonancia de plasmones debida a la presencia de las barras de permalloy. Este resultado es razonable pues, como ya se ha indicado, las condiciones del experimento no son las del régimen de longitud de onda corta.

4.3.6.3 Régimen de longitud de onda larga

Para este caso, se puede considerar la muestra como una bicapa compuesta por una película de oro más una segunda capa, compuesta esta última por un medio efectivo de permalloy y aire. Utilizando la Ecuación 4, se obtiene la permitividad dieléctrica de este medio efectivo:

$$\varepsilon_{eff} = 0.11 \cdot \varepsilon_{Py} + 0.89 \cdot \varepsilon_{PyAire} = 0.2245 + i \cdot 1.5972$$

Donde la permitividad dieléctrica del aire se ha tomado como $\varepsilon_{Aire} = 1$ y la del permalloy se ha calculado a partir de su índice de refracción [85] y las relaciones $\varepsilon' = n^2 - k^2$ y $\varepsilon'' = 2 \cdot n \cdot k$ [86]. A partir de la permitividad dieléctrica, es inmediato calcular el índice de refracción efectivo:

$$\left. \begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}} \\ k &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}} \end{aligned} \right\} n_{eff} = 0.958 + i \cdot 0.833$$

Como se comprueba en la Figura 4.17b, las curvas obtenidas mediante este segundo modelo tampoco se ajustan bien a los resultados experimentales, ni para la dirección longitudinal ni para la transversal, indicando que la aproximación de longitud de onda larga tampoco es válida para nuestra muestra.

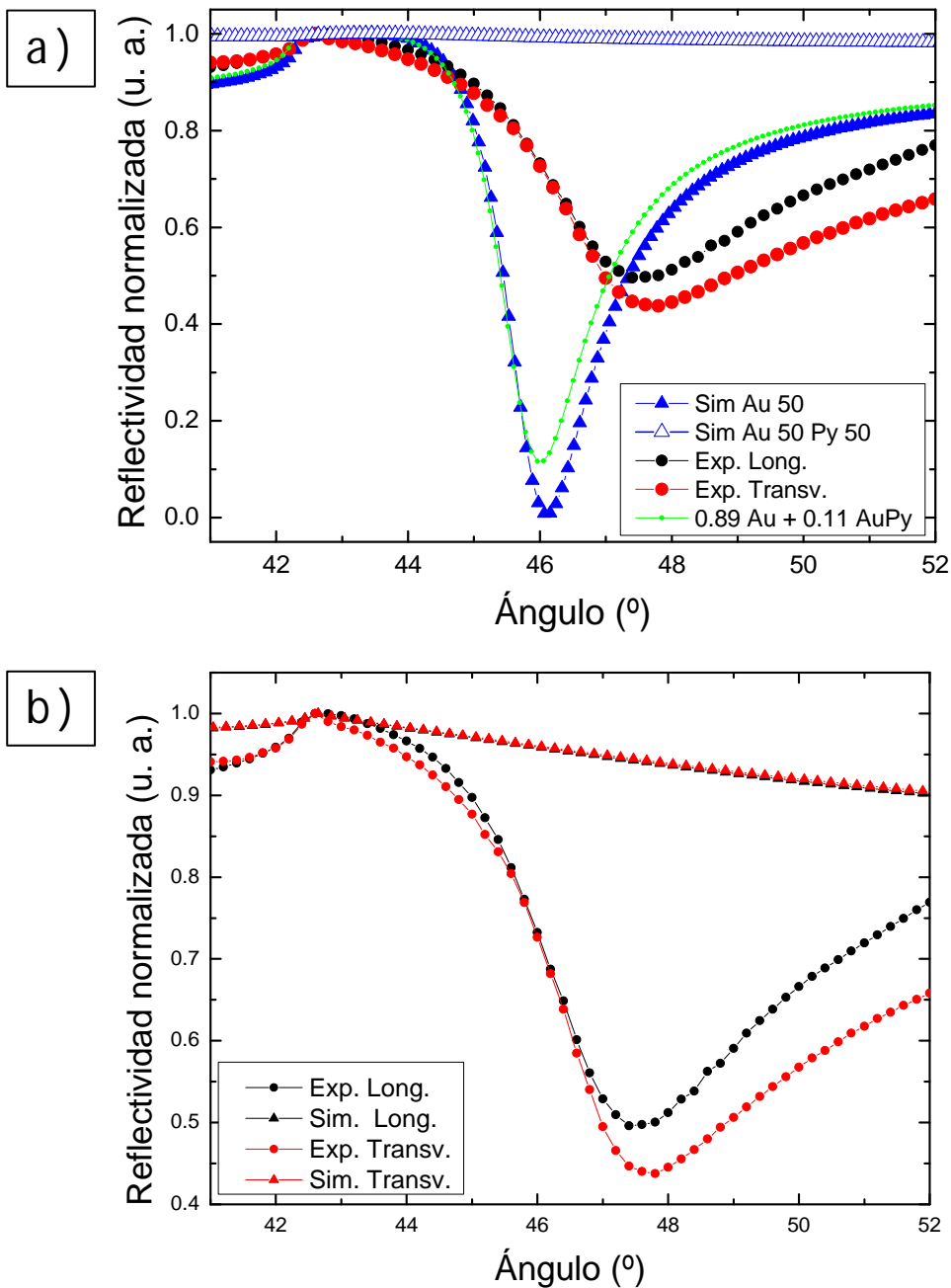


Figura 4.17. Comparativa de las curvas experimentales de reflectividad con las simulaciones según los modelos de a) longitud de onda corta y b) longitud de onda larga.

Para esta última aproximación, se intentaron ajustar los datos experimentales a un sistema formado por una capa inicial de oro con un medio efectivo sobre ella. Usando como referencia los parámetros de las películas de oro obtenidos del ajuste de los datos experimentales en las zonas sin patrón, se simuló la segunda capa dejando todos los parámetros libres para buscar directamente el mejor ajuste.

En la Figura 4.18 se muestran los resultados del mejor ajuste bajo las condiciones de régimen intermedio. Para la dirección longitudinal, los parámetros corresponden a los de una capa efectiva de 15.21 nm de espesor e índice de refracción $n_{Top} = 0.7275 + i \cdot 3.0912$, mientras que en la dirección transversal la capa efectiva tiene 9.26 nm de espesor y $n_{Top} = 1.2612 + i \cdot 3.06$.

Es inmediato comprobar que los ajustes en este caso son mucho mejores que los obtenidos anteriormente, bajo las condiciones de longitud de onda corta y larga. Así pues, se confirma que la forma más óptima de describir el sistema nanoestructurado de la muestra es macroscópicamente, como un medio efectivo cuyo espesor y permitividad dieléctrica no siguen las reglas aditivas en las que se basan las aproximaciones de longitud de onda corta y larga.

Por último, de esta serie de medidas hay que enfatizar precisamente las diferencias entre los dos espectros registrados en la zona con el patrón litografiado. Teniendo en cuenta que la longitud característica de propagación de los *SPP* es del orden de micras, incluso en presencia de rugosidad [87], y por tanto mucho mayor que las dimensiones de nuestro patrón, esta propagación ha de tener lugar a través de los canales determinados por la disposición geométrica de las nanoestructuras. Además, puesto que la distancia entre nanoestructuras para nuestra muestra es distinta según la dirección considerada, queda claro que el tamaño de los canales influye de forma determinante en la manera en que se propagan los *SPP* a través de ellos. Este hecho es consistente con lo observado en otros estudios anteriores [88].

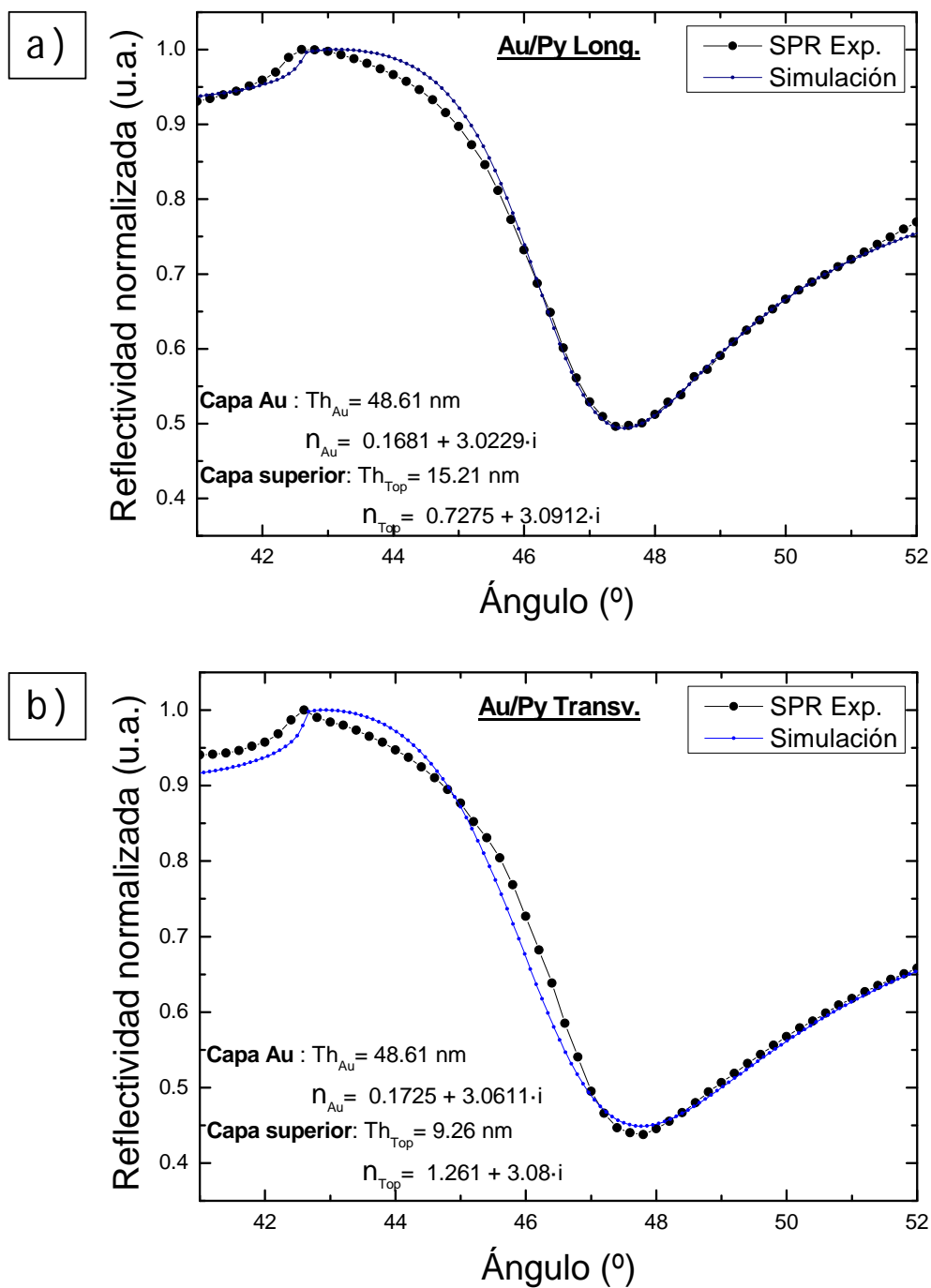


Figura 4.18. Ajuste de las curvas experimentales al modelo de régimen intermedio, detallando los parámetros resultantes, para las configuraciones a) longitudinal y b) transversal.

4.4 Conclusiones

4.4.1 Corrección de la respuesta angular del fotodiodo en la configuración de Kretschmann-Raether

En esta sección se ha estudiado cómo varía la sensibilidad de un fotodiodo alargado en función del ángulo de incidencia del láser. Para eliminar los errores asociados a la dependencia angular observada, se ha desarrollado un método sencillo que permite la corrección de las curvas de resonancia experimentales.

4.4.2 Efectos de calentamiento en sensores basados en SPR

En este experimento se ha estudiado mediante medidas eléctricas la respuesta térmica de un sistema formado por una película de oro sobre vidrio bajo la incidencia de radiación láser en condiciones de excitación de SPR y con densidades de potencia del mismo orden que las utilizadas en los sensores basados en SPR. De los experimentos y cálculos realizados se concluye lo siguiente:

-La radiación láser produce un incremento de la resistencia de la película utilizada como sensor. Este incremento de resistencia es inequívocamente dependiente del ángulo y alcanza su máximo para el máximo de resonancia de la curva de SPR, con lo cual se puede establecer que es la excitación de plasmones la que lo origina, y no otros posibles efectos de absorción de radiación.

-Aun existiendo procesos de reemisión, la mayor parte de la energía absorbida mediante la excitación de los plasmones de superficie se transforma en calor. Esto provoca el aumento de temperatura de la muestra y, en última instancia, origina el incremento de resistencia. Se han empleado dos modelos sencillos para el estudio de la respuesta térmica del sistema que han permitido evaluar los límites inferior y superior de la magnitud del incremento de temperatura asociado al cambio de resistencia. Estos límites se han establecido en (0.207 K - 0.4 K) para el láser rojo de 1.5 mW y (0.89 K - 1.70 K) para el láser verde de 15 mW.

-El modelado del sistema mediante el software *COMSOL* ha arrojado resultados compatibles con los resultados experimentales obtenidos, a pesar de que para la simulación no se ha tenido en cuenta el efecto de los

procesos de reemisión. Este análisis también ha permitido descartar que el efecto del calentamiento sobre el índice de refracción del sustrato modifique de manera significativa las características del espectro de resonancia de plasmones superficiales.

-Los valores de aumento de la temperatura que hemos obtenido permitirán determinar el efecto que los procesos de calentamiento puedan tener sobre el funcionamiento de los sensores basados en *SPR*.

4.4.3 Estudio de un dispositivo híbrido plasmónico-ferromagnético

Esta sección se ha dedicado al estudio de las propiedades de un sistema híbrido formado por un patrón nanoestructurado de elementos ferromagnéticos (nanoestructuras de permalloy) sobre una película delgada de material plasmónico (oro). Las características más relevantes del sistema estudiado son:

-Las barras de permalloy muestran un comportamiento ferromagnético estable a temperatura ambiente, presentando un ciclo cuadrado con un campo coercitivo de 400 Oe. Las dimensiones de las nanoestructuras fueron diseñadas previamente mediante simulaciones, de manera que la anisotropía de forma predominara, definiendo un estado de imanación monodominio con los momentos magnéticos orientados en la dirección del eje mayor.

-La película de oro sigue mostrando una respuesta plasmónica intensa a pesar de la presencia de las barras de permalloy. El hecho de que se consiga una absorción en resonancia de casi un 50% incluso con nanoestructuras relativamente gruesas sobre la película, deja abierta la posibilidad de utilizar esta configuración en un dispositivo híbrido.

-Las propiedades plasmónicas del conjunto se pueden describir apropiadamente mediante teorías de medio efectivo, si bien no es posible calcular teóricamente la respuesta a priori de forma sencilla. Esto es debido a la geometría del patrón nanoestructurado, que impone condiciones complejas a la propagación de los plasmones de superficie en la muestra.

Referencias

- [1] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [2] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sensors and Act. B Chem.* **54** (1999) 3.
- [3] S. Saito, H. Shitomi, I. Saito, "Angular dependence of photodetector responsivity" en *Proceedings of CIE expert symposium on spectral and imaging methods for photometry and radiometry*, CIE x036 (2010) 141.
- [4] T. Saito, "Spectral properties of semiconductor photodiodes" en *Advances in photodiodes* Intech, USA (2011).
- [5] T. Saito, M. Yuri, H. Onuki, "Application of oblique incidence detector to vacuum ultraviolet polarization analyzer", *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 1570.
- [6] F. Gálvez, C. Monton, A. Serano, I. Valmianski, J. de la Venta, I. K. Schuller, M. A. Garcia, "Effect of photodiode angular response on surface plasmon resonance measurements in the Kretschmann-Raether configuration", *Rev. Sci. Instrum.* **83**(9) (2012) 093102.
- [7] S. Zhang, L. Berguiga, J. Elezgaray, T. Roland, C. Faivre-Moskalenko, F. Argoul, "Surface plasmon resonance characterization of thermally evaporated thin gold films", *Surf. Sci.* **601** (2007) 5445.
- [8] T. Roland, A. Khalil, A. Tanenbaum, L. Berguiga, P. Delichère, L. Bonneviot, J. Elezgaray, A. Arneodo, F. Argoul, "Revisiting the physical processes of vapodeposited thin gold films on chemically modified glass by atomic force and surface plasmon microscopies", *Surf. Sci.* **603** (2009) 3307.
- [9] W. Knoll, "Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49** (1998) 569.
- [10] M. Rodríguez Juárez, N. Muñoz Aguirre, L. Martínez Pérez, V. Garibay-Febles, M. Lozada-Cassou, M. Becerril, O. Zelaya Angel, "Optical characterization of polyethylene and cobalt phthalocyanine ultrathin films by means of the ATR technique at surface plasmon resonance", *Phys. Status Solidi A* **230** (2006) 2506.
- [11] El código del *freeware Winspall* se puede conseguir en <http://www.mpip-mainz.mpg.de/knoll/soft/>

[12] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* Springer-Verlag, Berlin (1995).

[13] M. L. Brongersma, P. G. Kik, *Surface plasmon nanophotonics*, Springer-Verlag, Berlin (1988).

[14] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lunström, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing", *Sensors and Act.* **4** (1983) 299.

[15] K. A. Willets, R. P. Vand Duyne "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing" *Annu. Rev. of Phys. Chem.* **58** (2007) 267.

[16] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, "Gas detection by means of surface plasmon resonance", *Sensors and Act.* **3** (1982-1983) 79.

[17] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", *Nature* **424** (2003) 824.

[18] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. CHul Jun, J. S. White, M. L. Brongersma, "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation", *Nat. Mater.* **9** (2010) 193.

[19] L. Röntzsch, K. H. Heinig, J. A. Schuller, M. L. Brongersma, "Thin film patterning by surface-plasmon-induced thermocapillarity", *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 044105.

[20] D. K. Roper, W. Ahn, M. Hoepfner, "Microscale heat transfer transduced by surface plasmon resonant gold nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 3636.

[21] L. K. Lee, D. M. Ruthven, "Analysis of thermal effects in adsorption rate measurements", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **75** (1979) 2406.

[22] E. Reimhult, F. Höök, B. Kasemo, "Intact vesicle adsorption and supported biomembrane formation from vesicles in solution: influence of surface chemistry, vesicle size, temperature, and osmotic pressure", *Langmuir* **19** (2003) 1681.

[23] M. R. Ward, *Electrical engineering science*, McGraw-Hill (1971).

[24] A. Serrano, C. Monton, I. Valmianski, F. Gálvez, A. L. Cortajarena, J. de la Venta, Ivan, K. Schuller, M. A. García, "Study of Co-Phthalocyanine films by surface plasmon resonance spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 103106.

- [25] P. B. Johnson, R. W. Christy, "Optical Constants of the noble metals", *Phys. rev. B* **6** (1972) 4370.
- [26] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold", *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 164705.
- [27] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, "Multipolar emission in the vicinity of metallic nanostructures", *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 1175.
- [28] L. Skuja, "Optical properties of defects in silica" en *Defects in SiO2 and related dielectrics: Science and technology*, NATO Science Series Volume 2 2000, Springer (2000).
- [29] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, "Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica" *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 4672.
- [30] C. D. Marshall, J. A. Speth, S. A. Payne, "Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica", *J. Non-Cryst. Solids* **212** (1997) 59.
- [31] R. A. Matula, "Electrical resistivity of copper, gold, palladium and silver", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 1147.
- [32] R. B. Belser, W. H. Hicklin, "Temperature coefficients of resistance of metallic films in the temperature range 25° to 600°C", *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 313.
- [33] D. B. Leviton, B. J. Frey, "Temperature-dependent absolute refractive index measurements of synthetic fused silica" Disponible en: http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070018851_2007019043.pdf .
- [34] C. A. Ross, "Patterned magnetic recording media", *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**(1) (2001) 203.
- [35] C. A. Ross, H. I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham, R. J. Ram, "Fabrication of patterned media for high density magnetic storage", *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**(6) (1999), 3168.
- [36] T. Jungwirth, J. W. Wunderlich, K. Olejnik, "Spin Hall effect devices", *Nat. Mater.* **11**(5), (2012) 382.

- [37] P. R. Hammar, B. R. Bennett, M. J. Yang, M. Johnson, "Observation of spin injection at a ferromagnetic-semiconductor interface", *Phys. Rev. Lett.* **83**(1) (1999) 203.
- [38] J. F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis, "Spin electronics: a review" *J. Phys. D Appl. Phys.* **35**(18) (2002) R121.
- [39] G. Armelles, A. Cebollada, A. García-Martín, M. U. González, "Magnetoplasmonics: Combining magnetic and plasmonic functionalities", *Adv. Opt. Mat.* **1**(1) (2013) 10.
- [40] V. Temnov, G. Armelles, U. Woggon, D. Guzatov, A. Cebollada, A. García-Martín, J. M. García-Martín, T. Thomay, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, "Active magneto-plasmonics in hybrid metal-ferromagnet structures", *Nat. Photonics* **4**(2) (2010) 107.
- [41] J. B. González-Díaz, A. García-Martín, J. M. García-Martín, A. Cebollada, G. Armelles, B. Sepúlveda, Y. Alaverdyan, M. Käll, "Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity" *Small* **4**(2) (2008) 202.
- [42] E. Ferreiro-Vila, J. B. González-Díaz, R. Fermento, M. U. González, A. García-Martín, J. M. García-Martín, A. Cebollada, G. Armelles, D. Meneses-Rodríguez, E. Muñoz-Sandoval, "Intertwined magneto-optical and plasmonic effects in Ag/Co/Ag layered structures", *Phys. Rev. B* **80**(12) (2009) 125132.
- [43] G. A. Wurtz, W. Hendren, R. Pollard, R. Atkinson, L. Le Guyader, A. Kirilyuk, T. Rasing, I. I. Smolyaninov, A. Zayats, "Controlling optical transmission through magneto-plasmonic crystals with an external magnetic field", *New J. Phys.* **10**(10) (2008) 105012.
- [44] J. Chen, P. Albella, Z. Pirzadeh, P. Alonso-González, F. Huth, S. Bonetti, V. Bonanni, J. Akerman, J. Nogué, P. Vavassori, A. Dmitriev, J. Aizpurua, R. Hillenbrand, "Plasmonic nickel nanoantennas", *Small* **8**(16) (2011) 2341.
- [45] N. Maccaferri, A. Berger, S. Bonetti, V. Bonanni, M. Kataja, Q. H. Qin, S. van Dijken, Z. Pirzadeh, A. Dmitriev, J. Nogué, J. Akerman, P. Vavassori, "Tuning the magneto-optical response of nanosize ferromagnetic Ni disks using the phase of localized plasmons", *Phys. Rev. Lett.* **111**(16) (2013) 167401.

- [46] K. Lodewijks, N. Maccaferri, T. Pakizeh, R. K. Dumas, I. Zubritskaya, J. Akerman, P. Vavassori, A. Dmitriev, "Magnetoplasmonic design rules for active magneto-optics", *Nano Lett.* **14**(12) (2014) 7207.
- [47] N. Maccaferri, K. E. Gregorczyk, T. V. A. G. de Oliveira, M. Kataja, S. van Dijken, Z. Pirzadeh, A. Dmitriev, J. Akerman, M. Knez, P. Vavassori, "Ultrasensitive and label-free molecular-level detection enabled by light phase control in magnetoplasmonic nanoantennas", *Nat. Commun.* **6** (2015) 6150.
- [48] M. Rollinger, P. Thielen, E. Melander, E. Östman, V. Kapaklis, B. Obry, M. Cinchetti, A. García-Martín, M. Aeschlimann, E. Th. Papaioannou, "Light localization and magneto-optic enhancement in Ni antidot arrays", *Nano Lett.* **16**(4) (2016) 2533.
- [49] N. Maccaferri, L. Bergamini, M. Pancaldi, M. K. Schmidt, M. Kataja, S. van Dijken, N. Zabala, J. Aizpurua, P. Vavassori, "Anisotropic nanoantenna-based magnetoplasmonic crystals for highly enhanced and tunable magneto-optical activity", *Opt. Express* **24**(4) (2016) 214411.
- [50] M. Kataja, S. Pourjamal, N. Maccaferri, P. Vavassori, T. K. Hakala, M. J. Huttunen, P. Törmä, S. van Dijken, "Hybrid plasmonic lattices with tunable magneto-optical activity", *Opt. Express* **24**(4) (2016) 3652.
- [51] L. Chen, J. Gao, W. Xia, S. Zhang, S. Tang, W. Zhang, D. Li, X. Wu, Y. Du, "Tunable fano resonances and magneto-optical response in magnetoplasmonic structures fabricated by pure ferromagnetic metals" *Phys. Rev. B* **93**(21) (2016) 214411.
- [52] N. Maccaferri, X. Inchausti, A. García-Martín, J. C. Cuevas, D. Tripathy, A. O. Adeyeye, P. Vavassori, "Resonant enhancement of magneto-optical activity induced by surface plasmon polariton modes coupling in 2D magnetoplasmonic crystals" *ACS Photonics* **2**(12) (2015) 1769.
- [53] W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, A. P. Alivisatos, "Biological applications of colloidal nanocrystals", *Nanotechnology* **14** (2003) R15.

- [54] Y. Lee, M. A. Garcia, N. A. Frey Huls, S. Sun, "Synthetic tuning of the catalytic properties of Au-Fe₂O₄ nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**(7) (2010) 1271.
- [55] S. Chandra, N. A. Huls, M. H. Phan, S. Srinath, M. A. Garcia, Y. Lee, C. Wang, S. Sun, O. Iglesias, H. Srikanth, "Exchange bias effect in Au-Fe₃O₄ nanocomposites", *Nanotechnology* **25**(5) (2014) 055702.
- [56] H. Y. Park, M. J. Sehadat, L. Wang, I. I. Lim, P. N. Njoki, S. H. Kim, M. Y. Jang, J. Luo, C. J. Zhong, "Fabrication of magnetic core@shell Fe Oxide@Au Nanoparticles for interfacial bioactivity and bioseparation" *Langmuir* **23**(17) (2007) 9050.
- [57] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer, M. E. Williams, "Synthesis of Fe oxide core/Au shell nanoparticles by iterative hydroxylamine seeding", *Nano Lett.* **4**(4) (2004) 719.
- [58] F. Bao, J. F. Li, B. Ren, J. L. Yao, R. A. Gu, Z. Q. Tian, "Synthesis and characterization of Au@Co and Au@Ni core-shell nanoparticles and their applications in surface enhanced raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **112**(2) (2008) 345.
- [59] D. Martín-Becerra, V. V. Temnov, T. Thomay, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, G. Armelles, A. García-Martín, M. U. González, "Spectral dependence of the magnetic modulation of surface plasmon polaritons in noble/ferromagnetic/noble metal films", *Phys. Rev. B* **86**(3) (2012) 035118.
- [60] J. C. Banthi, D. Meneses-Rodríguez, F. García, M. U. González, A. García-Martín, A. Cebollada, G. Armelles "High Magneto-optical activity and low optical losses in metal-dielectric Au/Co/Au-SiO₂ magnetoplasmonic nanodisks", *Adv. Mater.* **24**(10) (2012) OP36.
- [61] H. Y. Feng, F. Luo, D. Meneses-Rodríguez, G. Armelles, A. Cebollada, "From disks to ring: aspect ratio control of the magnetoplasmonic response in Au/Co/Au nanostructures fabricated by hole-mask colloidal lithography", *Appl. Phys. Lett.* **106**(8) (2015) 083105.
- [62] V. I. Safarov, V. A. Kosobukin, C. Hermann, G. Lampel, J. Peretti, C. Marlière, "Magneto-optical effects enhanced by surface plasmons in metallic multilayer films", *Phys. Rev. Lett.* **73**(26) (1994) 3584.

- [63] E. Ferreiro Vila, X. M. Bendana, J. B. González-Díaz, A. García-Martín, J. M. García-Martín, A. Cebollada, G. Armelles, D. Meneses, E. Muñoz-Sandoval, "Surface plasmon resonance effects in the magneto-optical activity of Ag-Co-Ag trilayers", *IEE Trans. Magn.* **44**(11), 3303-3306 (2008).
- [64] G. Armelles, A. Cebollada, A. García-Martín, J. M. García-Martín, M. U. Gonzalez, J. B. González-Díaz, E. Ferreiro-Vila, J. F. Torrado, "Magnetoplasmonic nanostructures: systems supporting both plasmonic and magnetic properties", *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **11**(11) (2009) 114023.
- [65] D: Regatos, D. Fariña, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepúlveda, G. Armelles, L. M. Lechuga, "Au/Fe/Au multilayer transducers for magneto-optic surface plasmon resonance sensing" *J. Appl. Phys.* **108**(5) (2010) 054502.
- [66] B. Caballero, A. García-Martín, J. C. Cuevas, "Hybrid magnetoplasmonic crystals boost the performance of nanohole arrays as plasmonic sensors", *ACS Photonics* **3**(2) (2016) 203.
- [67] E. Th. Papaioannou, T. Meyer, B. Hillebrands, "Magneto-optical enhancement in Co/Au patterned nanostructures", *J. Surf. Interf. Mat.* **2** (2014) 40.
- [68] A. Serrano, C. Monton, I. Valmianski, F. Gálvez, A. L. Cortajarena, J. de la Venta, Ivan, K. Schuller, M. A. García, "Study of Co-Phthalocyanine films by surface plasmon resonance spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 103106.
- [69] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley (2002)
- [70] M. Grimsditch, P. Vavassori, "The diffracted magneto-optic Kerr effect: what does it tell you?" *J. Phys. C: Cond. Mat.* **16** (2004) R275.
- [71] R. P. Cowburn, "Property variation with shape in magnetic nanoelements", *J. Phys. D Appl. Phys.* **33**(1) (2000) R1.
- [72] M. J. Donahue, D. G. Porter, "OOMMF User's guide, version 1" *Interagency Report NISTIR* (1999) 6376.
- [73] J. Mejia-Lopez, D. Altbir, A. H. Romero, X. Batlle, I. V. Roshchin, C. P. Li, I. K. Schuller, "Vortex state and effect of anisotropy in sub-100-nm magnetic nanodots", *J. Appl. Phys.* **100**(10) (2006).

- [74] A. O. Adeyeye, J. A. C. Bland, C. Daboo, D. G. Hasko, "Magnetostatic interactions and magnetization reversal in ferromagnetic wires", *Phys. Rev. B* **56**(1) (1997) 3265.
- [75] A. Serrano, O. Rodriguez de la Fuente, M. A. Garcia, "Extended and localized surface plasmons in annealed Au films on glass substrates", *J. Appl. Phys.* **108**(7) (2010) 074303.
- [76] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S. H. Oh, G. D. Boreman, M. B. Raschke, "Optical dielectric function of gold", *Phys. Rev. B* **86**(23) (2012) 235147.
- [77] M. Born, E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press (1970).
- [78] P. Lalanne, M. Hutley, "The optical properties of artificial media structured at a subwavelength scale" en *Encyclopedia of optical engineering*, Marcel Dekker (2003).
- [79] T. C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*, Oxford (2015).
- [80] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials", *Appl. Opt.* **20**(1) (1981) 26.
- [81] M. H. Tyboroski, N. R. Anderson, R. E. Camley, " An effective medium study of surface plasmon polaritons in nanostructured gratings using attenuated total reflection", *J. Appl. Phys.* **115**(1) (2014) 013104.
- [82] X. Zhang, Y. Wu, "Effective medium theory for anisotropic metamaterials", *Sci. REp.* **5** (2015) 7892.
- [83] H. S. Leong, J. Guo, R. G. Lindquist, Q. H. Liu, "Surface plasmon resonance in nanostructured metal films under the Kretschmann configuration", *J. Appl. Phys.* **106**(12) (2009) 124314.
- [84] M. Mrejen, A. Israel, H. Taha, M. Palchan, A. Lewis, "Near-field characterization of extraordinary optical transmission in sub-wavelength aperture arrays" *Opt. Express* **15**(15) (2007) 9129.
- [85] I. Khademi, N. Ansari, M. M. Tehranchi, "Optical characterization of ferromagnetic permalloy via spectroscopic ellipsometry", *Iranian Scientific Society of Engineering Electromagnetics* **3**(1) (2015).

- [86] F. Wooten, *Optical properties of solids*, New York City: Academic Press (1972).
- [87] A. Kolomenski, A. Kolomenskii, J. Noel, S. Peng, H. Schuessler, "Propagation length of surface plasmons in a metal film with roughness", *Appl. Opt.* **48**(30) (2009) 5683.
- [88] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, T. W. Ebbesen, "Channel plasmon-polariton guiding by subwavelength metal grooves", *Phys. Rev. Lett* **95**(4) (2005) 046802.
- [89] J. B. J. Fourier, *The analytical theory of heat*, Cambridge University Press (1878).

5

Conclusiones

En esta tesis se han estudiado sistemas cuya fenomenología viene determinada por la respuesta colectiva de los electrones pertenecientes a la banda de conducción. Los dos tipos de sistemas estudiados han sido:

-En el Capítulo 3 se han estudiado monocristales superconductores de nicturos de hierro. En este tipo de sistemas, la superconductividad se origina en planos concretos de la estructura cristalina, por lo que dependiendo de las condiciones de campo magnético y temperatura pueden mostrar un comportamiento bidimensional o tridimensional. En los experimentos realizados se ha caracterizado la respuesta eléctrica de los cristales a distintas temperaturas y bajo diferentes campos magnéticos aplicados.

-En el Capítulo 4 se ha trabajado con sistemas plasmónicos constituidos por películas delgadas de oro sobre vidrio. En estos sistemas, para excitar la respuesta colectiva de los electrones superficiales y generar plasmones propagantes es necesario acoplar ópticamente la película con un medio óptico. Los experimentos se han centrado en la resonancia de plasmones de superficie excitados mediante *ATR*, evaluando la influencia de los efectos térmicos asociados a la excitación y estudiando la respuesta en presencia de nanoestructuras ferromagnéticas.

Principales resultados de la tesis

En el **Capítulo 3** se llevó a cabo el estudio de monocristales de los nicturos de hierro $\text{Fe}_{1.9}\text{ONi}_{0.10}\text{As}_2$ y $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ mediante medidas de transporte eléctrico, en contraste con las medidas puramente magnéticas empleadas mayoritariamente para la caracterización de este tipo de sistemas. Los valores de temperatura crítica, campo crítico superior, energía de activación y corriente crítica obtenidos muestran un buen acuerdo con los recogidos en la bibliografía, por lo que las medidas de transporte

eléctrico han demostrado ser un método apropiado para la caracterización de este tipo de materiales.

Para el estudio de los mecanismos de anclaje que determinan las propiedades de transporte eléctrico, se han registrado curvas V-I a distintas temperaturas y aplicando campos magnéticos a lo largo de las dos direcciones principales de la estructura cristalina.

-En el compuesto $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ el mecanismo principal lo constituyen los defectos intrínsecos del monocristal (δ), determinando la dinámica de los vórtices por encima de otros mecanismos, como los procesos de corte entre vórtices.

-Para el monocristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ las medidas de transporte muestran que el mecanismo predominante en la dinámica de vórtices es el de tipo δT_C , observándose además influencias secundarias atribuibles a defectos intrínsecos del material.

En el monocristal de $\text{BaFe}_{1.90}\text{Ni}_{0.10}\text{As}_2$ se ha observado un comportamiento cuasibidimensional, que se manifiesta cuando la longitud coherente del material es del orden de la separación entre los planos de Fe-As. La temperatura a la que se produce el cambio del régimen bidimensional a tridimensional se ha estimado en $0.96 \cdot T_C$, lo que se refleja claramente en la forma de la curva de resistencia en función del ángulo del campo magnético con el plano.

En el Capítulo 4 se han estudiado los fenómenos de excitación de plasmones de superficie en películas delgadas de oro sobre vidrio. Se han utilizado técnicas de litografía para fabricar dos sistemas distintos en los que estudiar características relevantes en la construcción de dispositivos basados en resonancia de plasmones superficiales:

-El primer sistema consiste en una película de oro litografiada con contactos eléctricos dispuestos para medir la resistencia de una zona de unos pocos milímetros sobre la que se enfoca un haz láser. Con este sistema se ha estudiado la respuesta térmica de la película de oro al excitar la resonancia de plasmones de superficie con densidades de potencia similares a las usadas en los sensores basados en *SPR*. A través del cambio de resistencia bajo la incidencia del láser se han estimado experimentalmente

incrementos de temperatura entre 0.2 y 0.4 K para una potencia de 1.18 mW/mm², e incrementos de 0.89 K a 1.70 K para 11.8 mW/mm². Para contrastar la validez de los resultados obtenidos mediante la medida de la resistencia, se ha simulado el sistema mediante el software *COMSOL*, lo que ha arrojado resultados muy similares a los experimentales. Estos valores permiten estimar los errores que se cometen en el uso de los sensores debidos a los efectos de calentamiento que genera la excitación de plasmones.

-El segundo sistema consta de una película delgada de oro con un patrón de nanoestructuras ferromagnéticas litografiado sobre su superficie. Estas estructuras son nanoimanes de permalloy que muestran un comportamiento ferromagnético estable a temperatura ambiente, con un campo coercitivo de 400 Oe. Pese a la presencia de estos nanoimanes, la película de oro presenta una respuesta plasmónica intensa (del orden del 50% de la resonancia de una película de oro). La forma de la curva de resonancia observada se puede describir en términos de un modelo de medio efectivo, en el que la respuesta es anisótropa respecto a las direcciones principales del patrón de nanoestructuras magnéticas, debido a la diferente anchura de los canales por los que se pueden propagar los plasmones.

Además, en los experimentos recogidos en este capítulo, se ha corregido la respuesta angular del fotodiodo mediante un método desarrollado durante la tesis. Gracias a este método, se previenen errores asociados intrínsecamente a la geometría de los sistema de medida de *SPR* que modifican el perfil de reflectividad y pueden dar lugar a resultados erróneos.

Publicaciones

- F. Galvez, D. Perez de Lara, J. L. Vicent, "*Experimental set-up for exciting and detecting Magneto-optical effects and Surface Plasmon Resonance simultaneously*" **Enviado a Measurement**
- F. Galvez, D. Perez de Lara, J. Spottorno, M. A. Garcia, J. L. Vicent, "*Heating effects of low power surface plasmon resonance sensors*", Sensors and Actuators B: Chemical, 243 (2017) 806.
- F. Galvez, J. del Valle, A. Gomez, M. R. Osorio, D. Granados, D. Perez de Lara, M. A. Garcia, J. L. Vicent, "*Plasmonic nanodevice with magnetic functionalities: fabrication and characterization*", Optical Materials Express, 6(10) (2016) 3086.
- J. del Valle, A. Gomez, E. M. Gonzalez, M. R. Osorio, F. Galvez, D. Granados, J. L. Vicent, "*Experimental realization of smectic phase in vortex matter induced by symmetric potentials arranged in two-fold symmetry arrays*", New Journal of Physics, 17 (2015) 093022.
- A. Serrano, C. Monton, I. Valmianski, F. Galvez, A. L. Cortajarena, J. de la Venta, Ivan K. Schuller, M. A. Garcia, "*Study of Co-phthalocyanine films by surface plasmon resonance spectroscopy*", Journal of Applied Physics, 115 (2014) 103106.
- A. Serrano, F. Galvez, O. Rodriguez de la Fuente and M. A. Garcia, "*X-Ray irradiation of soda-lime glasses studied in-situ with Surface Plasmon Resonance spectroscopy*", Journal of Applied Physics, 113 (2013) 113104.
- D. Perez de Lara, M. Velez, A. Gomez, F. Galvez, A. Alija, M. A. Garcia, J. I. Martin, E. M. Gonzalez and J. L. Vicent, "*Vortex lattice motion in the flux creep regime on asymmetric pinning potentials*", Superconductor Science and Technology, 26 (2013) 035016.
- F. Galvez, C. Monton, A. Serrano, I. Valmiansky, J. de la Venta, Ivan K. Schuller and M. A. Garcia, "*Effect of photodiode angular response on Surface Plasmon Resonance measurements in the Kretschmann-Raether configuration*", Review of Scientific Instruments, 83 (2012) 093102.