

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



**TRABAJO DE FIN DE GRADO**

Código TFG: FM21

Estudio de las distintas configuraciones magnéticas de  
nanoestructuras tipo hielo de espín

Different magnetic configurations of spin ice like nanostructures

Supervisor: Álvaro Muñoz Noval

**Jairo Madoz Ontañón**

Grado en Física

Curso académico 2023-24

Convocatoria extraordinaria de julio

Calificación: 9,0

## **Resumen**

Los hielos de espín son una serie de materiales magnéticos de dimensiones nanométricas que presentan una fascinante analogía con la estructura cristalina del hielo de agua, donde las reglas de coordinación de los momentos magnéticos en los vértices de la red imitan las reglas de orden del hielo. Estos sistemas presentan una frustración geométrica que impide el orden magnético de largo alcance, imposibilitando un estado de mínima energía y resultando en numerosas configuraciones altamente degeneradas y correlaciones de corto alcance. De manera adicional, los hielos de espín exhiben excitaciones no triviales en la forma de monopolos magnéticos emergentes, y han sido objeto de estudio durante los últimos años con el fin de diseñar materiales con propiedades magnéticas novedosas.

En resumen, los hielos de espín son un sistema intrigante que demuestra cómo los principios básicos y la geometría de la red pueden conducir a fenómenos complejos y propiedades exóticas en materiales magnéticos.

## **Abstract**

Spin ice systems are a kind of magnetic nanomaterials that exhibit a fascinating analogy with the crystalline structure of water ice, where the coordination rules of the magnetic moments at the lattice vertices mimic the ice rule. These systems present geometric frustration that prevents long-range magnetic order, making a minimal energy state impossible and resulting in numerous highly degenerate configurations and short-range correlations. Additionally, spin ice systems display non-trivial excitations in the form of emergent magnetic monopoles. In recent years, they have been studied to design materials with novel magnetic properties.

To summarize, spin ice is an intriguing system that demonstrates how basic principles and lattice geometry can lead to complex phenomena and exotic properties in magnetic materials.

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi supervisor, Álvaro Muñoz Noval, por su invaluable guía y apoyo durante todo el proceso de redacción de este trabajo.

Asimismo, quiero agradecer a Ana Parente Campos por haberme cedido algunas de las imágenes de su tesis doctoral para la parte final de mi proyecto.

# Tabla de Contenidos

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1.    Introducción a la frustración magnética .....	1
1.2.    El hielo de agua como sistema frustrado .....	3
<b>2. Hielos de espín</b> .....	4
2.1.    Red de pirocloro .....	4
<b>3. Hielos de espín artificiales</b> .....	5
3.1.    Red cuadrada.....	5
3.2.    Red hexagonal – <i>pseudohielo</i> de espín .....	8
<b>4. Monopolos efectivos</b> .....	11
4.1.    Desorden en la red hexagonal. Estados Ice I y Ice II.....	13
<b>5. Técnicas de caracterización de hielos de espín</b> .....	14
5.1.    Introducción a ciertas técnicas de estudio.....	14
5.2.    Imágenes de estructuras de hielos de espín .....	15
<b>6. Conclusiones</b> .....	17
<b>7. Bibliografía</b> .....	17

# 1. Introducción

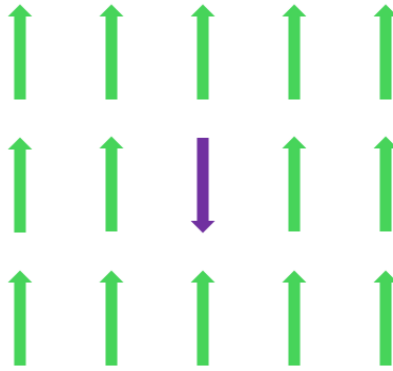
Este trabajo se centra en el estudio bibliográfico de los hielos de espín. En particular, estudiaremos este tipo de estructuras tanto en materiales de origen natural como en redes artificiales, diseñadas mediante técnicas de litografía. Analizaremos los distintos tipos de redes según su geometría, las interacciones entre los espines magnéticos y los diferentes estados de energía. Continuaremos explorando las excitaciones del sistema y los conceptos de orden y desorden del estado magnético general. Finalmente, aprenderemos sobre algunas técnicas experimentales de estudio por medio de imágenes reales de estructuras de tipo hielo de espín. Pero antes de entrar en los detalles, es necesaria una pequeña introducción sobre el magnetismo y la frustración magnética.

## 1.1. Introducción a la frustración magnética

La frustración magnética es un fenómeno fundamental en la física de la materia condensada que se define como un estado de competencia entre interacciones tal que no todas pueden satisfacerse <sup>1</sup>. En el caso de frustración magnética, las interacciones entre los espines de los átomos o electrones no pueden alcanzar un estado de mínima energía, es decir, los momentos magnéticos en un sistema no llegan a ordenarse de manera coherente. Como consecuencia, la frustración entre los espines de materiales magnéticos puede producir múltiples estados exóticos degenerados a baja temperatura, que siguen teniendo un extensivo conjunto de grados de libertad. A modo de sintetizar la idea principal, decimos que un sistema frustrado es aquel que describe una situación en la que

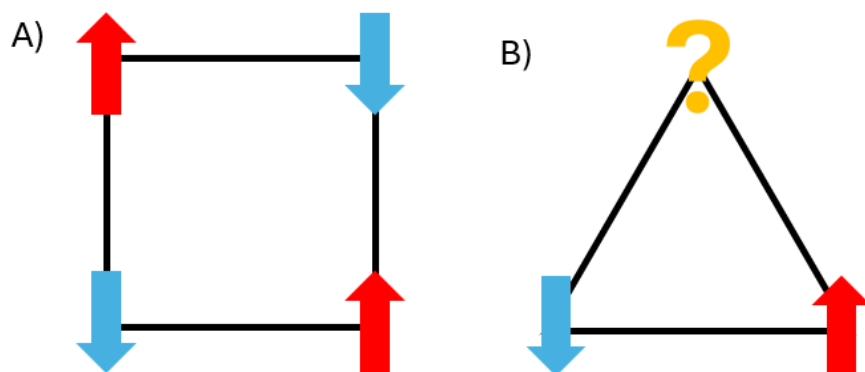
- no todas las restricciones pueden satisfacerse simultáneamente y
- no todas las contribuciones a la energía potencial del sistema pueden ser minimizadas simultáneamente.

La frustración magnética se debe principalmente a la geometría y simetría de la red, en cuyo caso hablamos de *frustración geométrica*, aunque las interacciones competidoras entre los espines juegan también un papel importante <sup>2</sup>. El caso más sencillo de comprender es el de espines de Ising con acoplamiento antiferromagnético entre vecinos más cercanos. El modelo de Ising se refiere a un modelo matemático utilizado en la mecánica estadística para describir el ferromagnetismo, en el que cada espín de la red está bloqueado en una dirección fija y sólo puede tomar uno de dos valores posibles: +1 (o hacia arriba) y -1 (o hacia abajo) <sup>3</sup> (ver figura 1).



**FIGURA 1: Modelo de Ising de un material magnético.** Casi todos los espines están ordenados en la misma dirección, cada uno de ellos con un valor +1. Hay un espín desordenado frente al resto, apuntando en la dirección contraria y con un valor de -1. (Figura adaptada de la referencia [3]).

Volviendo al ejemplo anterior, se considera una red con estructura cuadrada y otra con estructura triangular. En la red cuadrada, el orden antiferromagnético es sencillo de conseguir, situando dos espines apuntando hacia arriba y los otros dos hacia abajo. Sin embargo, en la red triangular no existe ninguna combinación posible de los tres espines de manera que queden antialineados todos a la vez, impidiendo satisfacer su correspondiente interacción antiferromagnética <sup>4</sup>.



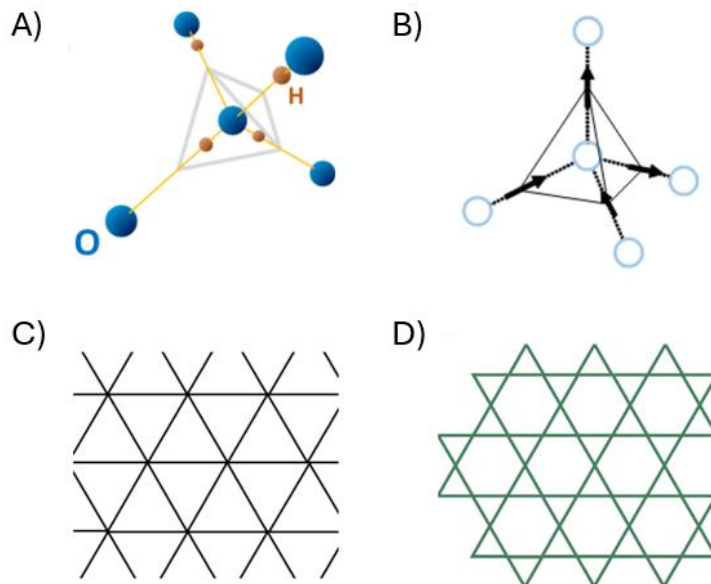
**FIGURA 2: Frustración geométrica.** A) Red cuadrada no frustrada. Se corresponde con 2 estados degenerados de mínima energía, equivalentes por simetría. B) Red triangular frustrada. Se corresponde con 6 estados degenerados de mínima energía, no equivalentes por simetría. (Ambas figuras son adaptadas de la referencia [4]).

Clasificamos entonces la red cuadrada como una red no frustrada, pues la simetría permite la alineación de espines que permite minimizar la energía total, resultando en un número menor de configuraciones posibles y una menor entropía residual. En cambio, diremos que la red triangular sí es una red frustrada, pues existe una mayor dificultad para que todos los espines se alineen de manera que minimicen la energía total debido a la simetría, lo que genera un gran número de configuraciones de espín de energía similar, aumentando el desorden y la entropía residual. El término ‘entropía residual’ en este contexto se refiere a la cantidad de desorden o configuraciones posibles que persisten incluso cuando el sistema se encuentra a temperaturas muy bajas, cerca del cero absoluto <sup>5</sup>.

## 1.2. El hielo de agua como sistema frustrado

Uno de los primeros sistemas conocidos de frustración geométrica, además de ser el más común, es el hielo cristalino o hielo de agua. La estructura del hielo está compuesta por celdas tetraédricas, donde un átomo de oxígeno se encuentra en el centro de los tetraedros y otros cuatro átomos de oxígeno se sitúan en los vértices. Cada átomo de hidrógeno media la conexión entre dos átomos de oxígeno, de manera que cada oxígeno tiene dos enlaces de hidrógeno donados y dos aceptados, resultando en dos hidrógenos cercanos y dos lejanos para cada oxígeno de la red <sup>6</sup> (figura 3A y 3B). Esta es la denominada regla de Pauling o regla del hielo <sup>7</sup> (*ice rule*, en inglés). La orientación de cada molécula en la red depende exclusivamente de la orientación de sus cuatro próximos vecinos, y no depende directamente de las moléculas más distantes, siendo por ello la orientación una función de interacción de corto alcance. Por lo tanto, es imposible minimizar la energía de interacción entre cada par de átomos de hidrógeno y oxígeno, haciendo del hielo cristalino un sistema frustrado.

Otros ejemplos de sistemas frustrados son la red triangular antiferromagnética bidimensional, comentada previamente, donde cada punto de la red pertenece a seis triángulos distintos (figura 3C), y la red *kagome* bidimensional (hablaremos de ella más adelante), formada por triángulos que conforman una estructura hexagonal, donde cada punto de la red pertenece sólo a dos triángulos <sup>8</sup> (figura 3D). Cuanto menor sea el número de restricciones del sistema, mayor será el número de estados fundamentales degenerados de mínima energía, y por consecuencia, mayor será la frustración geométrica.



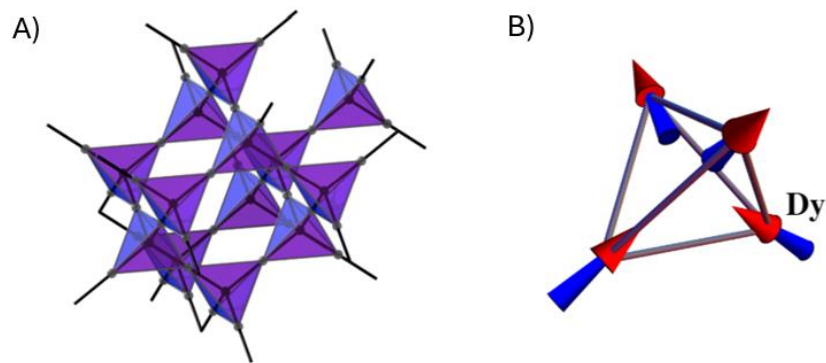
**FIGURA 3: Sistemas (o redes) geoméricamente frustrados.** A) Posición de los átomos de oxígeno (azul) e hidrógeno (naranja) en el hielo cristalino. Cada molécula de agua está rodeada por otras cuatro moléculas, según la regla del hielo, formando estados fundamentales degenerados. B) Similar al hielo cristalino, pero los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por espines magnéticos con sus correspondientes momentos. (Figuras A y B son adaptadas de la referencia [6]). C) Red triangular donde cada punto está compartido por 6 triángulos. D) Red kagome, formada por triángulos con vértices compartidos. (Figura de la referencia [4]).

## 2. Hielos de espín

### 2.1. Red de pirocloro

El mismo argumento utilizado para explicar la frustración en los cristales de hielo es aplicable a sistemas magnéticos formados por nanoestructuras de imanes, donde los elementos del sistema sufren interacciones como consecuencia de la competencia entre sus momentos magnéticos. Esto sucede de manera natural en los pirocloros, materiales formados por redes tridimensionales de tetraedros interconectados, donde cada vértice del tetraedro corresponde con una posición de espín magnético. En la red de pirocloro, los espines están dispuestos de manera similar a los enlaces de hidrógeno en el hielo del agua, por lo que la orientación de los momentos magnéticos de los átomos se comporta de manera análoga al caso de la estructura de hielo cristalino <sup>6,9,10</sup>.

El concepto de estado fundamental macroscópicamente degenerado fue introducido por primera vez por Pauling <sup>7</sup> para describir el desorden de los protones en el hielo. En la red de pirocloro, donde la frustración surge del hecho de que los espines ocupan los vértices de una red de tetraedros enlazados, no existe ninguna configuración de espines que satisfaga simultáneamente todas las interacciones entre los espines. Se espera que el estado fundamental sea muy degenerado, como el del hielo cristalino, de modo que esté desordenado hasta a temperaturas cercanas a 0 K. Este desorden es puramente estático. Por lo tanto, nos referimos al modelo anterior de un pirocloro ferromagnético con anisotropía local de Ising como el "modelo de hielo de espín" <sup>10</sup>. Algunos ejemplos de materiales con red de pirocloro son el  $Dy_2Ti_2O_7$  y el  $Ho_2Ti_2O_7$ .



**FIGURA 4: Estructura de la red de pirocloro.** A) Los momentos magnéticos en el hielo de espín siguen la forma de la red de pirocloro, que consiste en tetraedros con vértices compartidos. (Figura de la referencia [11]). B) Dibujo de uno de los tetraedros de la red de pirocloro del  $Dy_2Ti_2O_7$ . Se puede apreciar la analogía entre el hielo de espín y el hielo cristalino de agua. Un espín apuntando hacia dentro del tetraedro representa un hidrógeno cercano al oxígeno del centro, mientras que un espín apuntando hacia afuera significa un hidrógeno lejano al oxígeno. Por lo tanto, la suma de todos los espines magnéticos de los vértices en el estado fundamental debe ser cero: dos espines hacia dentro y dos espines hacia fuera. (Figura de la referencia [12]).

Las interacciones magnéticas de los hielos de espín se describen con buena precisión teniendo en cuenta la interacción a vecinos cercanos y el acoplamiento dipolar de largo alcance <sup>9,13</sup>. Estas interacciones favorecerían una alineación colineal de los espines que no es posible debido a las limitaciones impuestas por la anisotropía cristalina del sistema. Las energías de interacción ahora se minimizan mediante orientaciones locales de los espines

de la red que siguen la llamada "regla del hielo de espín" o "*spin-ice rule*" (muy similar a la anterior regla de Pauli): dos espines apuntan hacia el centro del tetraedro y dos apuntan en dirección opuesta a los tetraedros (dos dentro/dos fuera). A pesar de que esta configuración minimice la energía local, no es posible satisfacer la regla del hielo de espín en toda la red sin generar frustración. Al igual que en ocasiones anteriores, la existencia de frustración magnética conduce a un gran número de configuraciones de baja energía.

Los espines de los vértices siguen el modelo de Ising. En una red de pirocloro, 6 de las 16 posibles configuraciones siguen la regla del hielo de espín, por lo que existen 6 posibles estados de mínima energía para un único tetraedro. Esto implica que el estado fundamental clásico es altamente degenerado. Además, las correlaciones de espín son de largo alcance, es decir, la relación entre los espines de las partículas o átomos se mantiene significativa incluso a grandes distancias. Este comportamiento es un indicador de que los espines están organizados de manera coherente en todo el sistema <sup>2</sup>.

### **3. Hielos de espín artificiales**

A nivel práctico, resulta complicado conocer por completo la configuración de la red de espines en materiales de hielo de espín. A pesar de que los estudios sobre materiales magnéticos geoméricamente frustrados hayan avanzado rápidamente desde el descubrimiento del primer hielo de espín en 1997 <sup>10</sup>, las dificultades anteriores han sugerido un nuevo enfoque para el estudio de la frustración geométrica. En los últimos años se han utilizado técnicas de nanofabricación para crear sistemas artificiales que sigan la regla del hielo de espín. Estas aproximaciones en 2 dimensiones, conocidas como hielos de espín artificiales, consisten en fabricar una película de material ferromagnético en forma de islas nanométricas, donde cada isla constituye un dominio magnético independiente <sup>3</sup>. Estos sistemas permiten un control absoluto de la geometría y la posibilidad de estudiar los elementos individuales de la red de espines mediante técnicas como la Microscopía de Fuerza Magnética (MFM). La creación de estas nanoislas magnéticas, típicamente fabricadas mediante litografía por haz de electrones, ha alcanzado un alto nivel de madurez tanto experimental como teóricamente, permitiendo estudiar la orientación del momento magnético de cada isla y la anisotropía de forma que determina el tamaño y la dirección del momento en los dominios ferromagnéticos <sup>12</sup>.

De manera semejante al caso de los hielos de espín en redes de pirocloro, las nanoislas están dispuestas de modo que sus momentos magnéticos se frustran, resultando en que no todas las interacciones dipolares entre las nanoislas puedan satisfacerse simultáneamente.

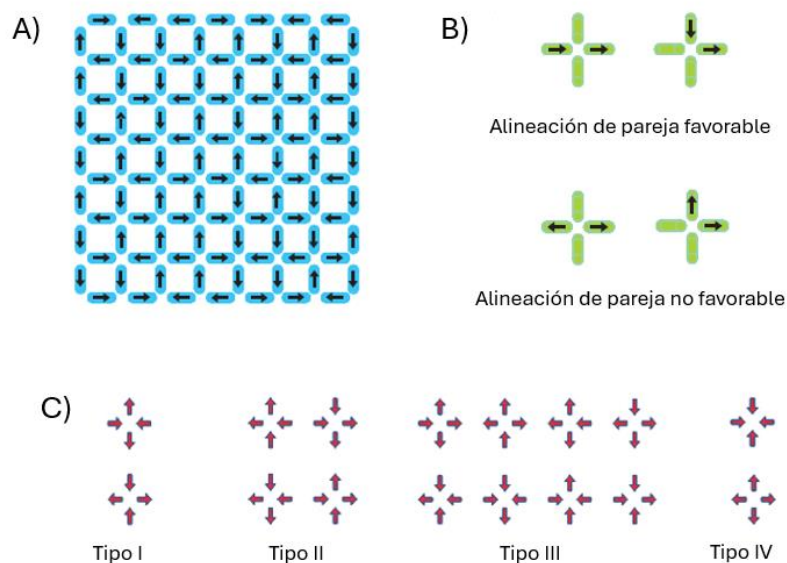
#### **3.1. Red cuadrada**

Uno de los primeros ejemplos de hielo de espín artificial fue fabricado por Wang *et al.* en 2006 <sup>1</sup>. El estudio fue llevado a cabo sobre estructuras frustradas formadas por una red cuadrada bidimensional de alargadas islas de permalloy, de manera que los ejes largos de las islas alternan su orientación a lo largo de las dos direcciones principales de la red (figura

5A). Fue necesario diseñar las islas magnéticas suficientemente pequeñas como para que fuesen monodominio, evitando que se rompiesen en dominios magnéticos locales. Por lo tanto, cada isla (o barra) se comporta como un dipolo magnético.

Los puntos de interés de la red son los vértices, lugares donde convergen cuatro islas distintas y por lo tanto objeto de estudio de frustración. Las islas vecinas más cercanas en dicho vértice son perpendiculares entre sí, mientras que las segundas islas vecinas más cercanas son colineales y están directamente enfrentadas a lo largo del vértice <sup>1</sup>. Dos momentos magnéticos en un vértice se pueden alinear para maximizar o minimizar la energía de interacción dipolar del par. Como se muestra en la figura 5B, es energéticamente favorable cuando los momentos del par de islas están alineados de modo que una apunta hacia dentro y la otra hacia afuera, mientras que es energéticamente desfavorable cuando ambos momentos apuntan hacia dentro o ambos apuntan hacia afuera.

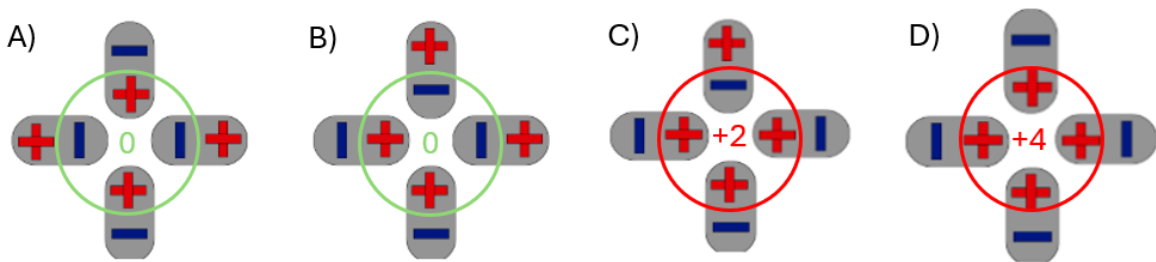
Existen 16 casos, agrupados en 4 tipos distintos según la simetría, de posibles configuraciones que cuatro momentos magnéticos pueden adoptar en un mismo vértice (figura 5C). Las configuraciones están etiquetadas del I al IV, siendo I la de menor energía. No existe ninguna configuración que minimice todas las interacciones dipolo-dipolo. A pesar de que la configuración I es la de menor energía, solo minimiza la energía en cuatro de las seis parejas posibles, y por lo tanto el sistema presenta frustración geométrica.



**FIGURA 5: Ilustración de la estructura y frustración de la red cuadrada.** A) Geometría de la red cuadrada. Las flechas indican la dirección del momento magnético correspondiente a cada isla. B) Vértices de la red, indicando las interacciones de dipolo favorables y no favorables energéticamente. C) Las 16 posibles configuraciones que pueden adoptar los cuatro momentos magnéticos en el mismo vértice, agrupadas en distintos tipos según la simetría y la energía. (Figuras de la referencia [1]).

La energía de cada vértice viene dada por la suma de los momentos magnéticos de las islas que lo forman. De este modo, la energía de un vértice estará directamente relacionada con su carga efectiva. Los vértices de tipo I y II, en los que se cumplen la regla del hielo de espín, tienen dos momentos magnéticos apuntando hacia dentro del vértice (dos dipolos con la

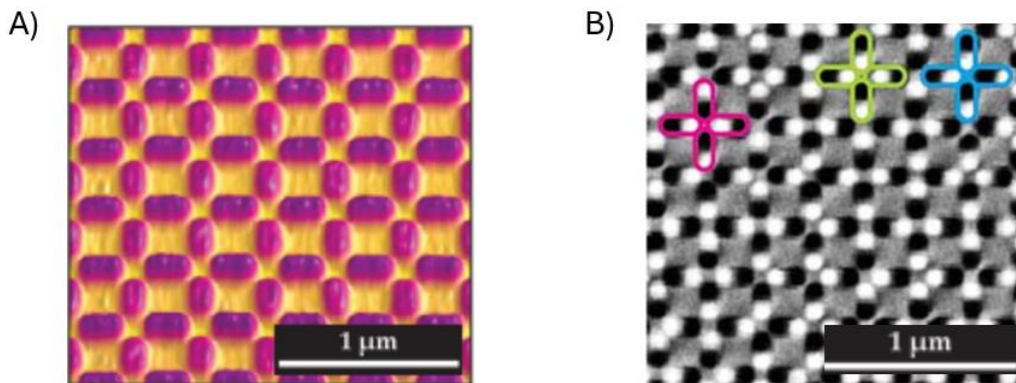
parte positiva hacia el centro) y dos apuntando hacia afuera (dos dipolos con la parte negativa hacia el centro) <sup>3</sup>. Por lo tanto, la carga efectiva de los vértices de tipo I y II será  $-2 + 2 = 0$ . En los vértices de tipo III, puede darse el caso de que haya tres momentos apuntando hacia el centro y uno hacia fuera (carga efectiva de  $+3 - 1 = +2$ ), o tres momentos apuntando hacia fuera y uno hacia el centro (carga efectiva de  $-3 + 1 = -2$ ). Los vértices de tipo IV pueden tener todos sus momentos apuntando hacia dentro (carga efectiva de  $+4$ ) o bien todos sus momentos apuntando hacia fuera (carga efectiva de  $-4$ ). La figura 6 esquematiza dichas configuraciones.



**FIGURA 6: Carga efectiva en los vértices de un hielo de espín con red cuadrada.** A) y B) Vértices de tipo I y II, respectivamente. Hay dos cargas positivas en el centro y dos negativas, luego la carga efectiva es 0. La diferencia entre estas dos situaciones, además de tener en cuenta las configuraciones favorables mostradas en la figura 5B, radica en la distribución de las cargas dentro del vértice <sup>3</sup>. C) Vértice de tipo III. Hay tres cargas positivas en el centro frente a una negativa, resultando en una carga efectiva de +2 (de igual modo la situación inversa con carga -2). D) Vértice de tipo IV. Cuatro cargas positivas en el centro generan una carga efectiva de +4. Situación análoga para cuatro cargas negativas. (Las figuras han sido adaptadas de la referencia [3]).

Es de gran interés comentar las imágenes MFM del hielo de espín artificial obtenidas experimentalmente por Wang *et al.* (figura 7). Los puntos negros y blancos, que indican los polos magnéticos positivos y negativos de las islas ferromagnéticas (hablaremos de este aspecto más adelante), confirman la naturaleza monodominio de las islas y la tendencia de alinear sus momentos magnéticos a lo largo de sus ejes longitudinales. Las imágenes muestran las distintas configuraciones de los vértices ya anticipadas en la figura 5C. Sin embargo, hay un considerable número de vértices de tipo III que no cumplen las reglas del hielo de espín (cerca del 30% de los vértices totales).

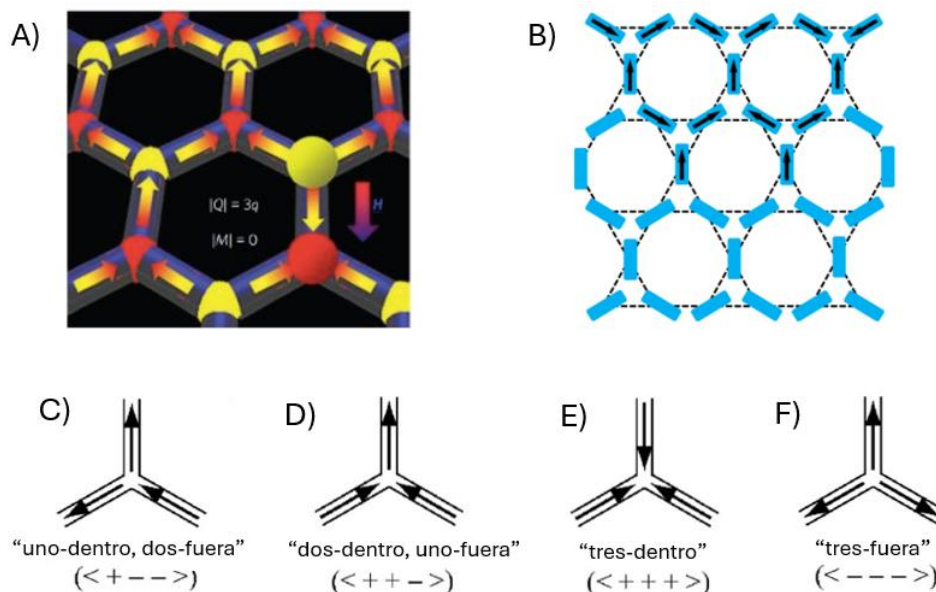
Esta clase de hielos de espín artificiales se comportan de manera análoga a los materiales de hielo de espín a bajas temperaturas, en los que no se ha encontrado evidencia experimental de un orden de largo alcance y solo existen correlaciones de corto alcance, comparables con las del hielo cristalino.



**FIGURA 7: Imágenes MFM y AFM de la red cuadrada de un hielo de espín artificial.** A) Imagen AFM de la topografía de la red. (Figura de la referencia [3]). B) Imagen MFM del contraste de fuerza magnética. Se aprecian perfectamente las islas magnéticas y la orientación de sus respectivos dipolos. Los vértices azul, rosa y verde son del tipo I, II y III, respectivamente. (Figura de la referencia [1]).

### 3.2. Red hexagonal – *pseudohielo* de espín

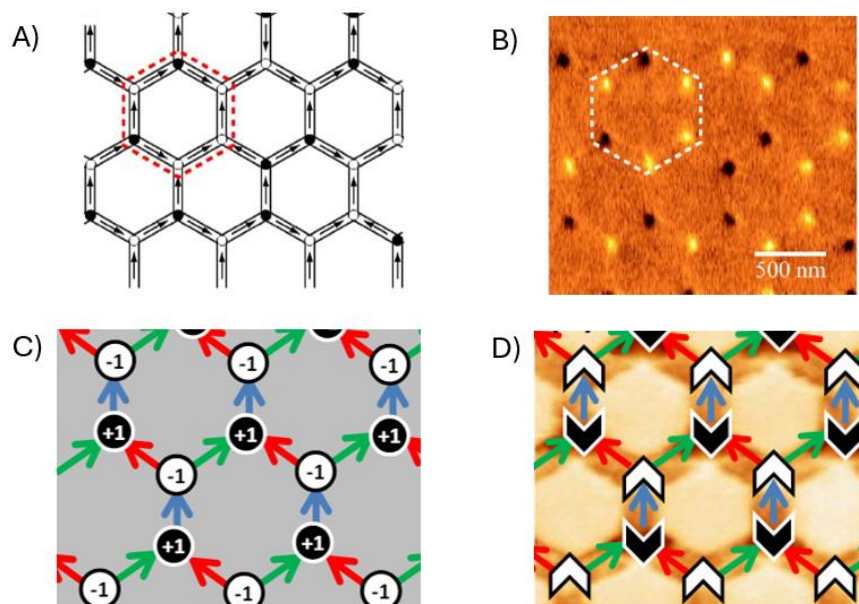
Otro tipo de configuración de hielo de espín, algo más estable que el de la red cuadrada, fue propuesto por Tanaka *et al.* también en 2006<sup>8</sup>. La estructura planteada presenta una geometría hexagonal o de panal de abeja (*honeycomb* en inglés), con características de hielo de espín similares a las de un material pirocloro con un campo magnético en la dirección  $[1\ 1\ 1]$ . Cada vértice de esta estructura conecta tres enlaces de nanocables, es decir, tres momentos magnéticos convergen en cada vértice. La energía se minimiza cuando se obedece una regla del *pseudohielo* de espín: dos momentos apuntan hacia dentro y uno hacia afuera, o viceversa. Las diversas fases de la red se pueden modelar como un modelo de vértice hexagonal que obedece a la regla del pseudohielo de espín, o como una red *kagome* de interacción entre dipolos, o como una red hexagonal de cargas magnéticas<sup>12</sup>.



**FIGURA 8: Ilustración de la estructura y frustración de una red hexagonal.** A) Geometría de la red hexagonal. El punto amarillo grande es un vértice del cual salen tres momentos magnéticos,

mientras que el punto rojo es un vértice donde entran tres momentos magnéticos. (Figura de la referencia [14]). B) Ilustración bidimensional de la red de un material pricloro con campo magnético aplicado en la dirección  $[1\ 1\ 1]$ . Los triángulos formados por las líneas diagonales (discontinuas) son las bases de los tetraedros del sistema tridimensional. (Figura de la referencia [6]). C) - F) Las posibles configuraciones magnéticas en los vértices. La carga efectiva en cada caso sería de -1, +1, +3, -3, respectivamente. Solo en las dos primeras se cumple la regla del pseudohielo de espín (Figuras de la referencia [8]).

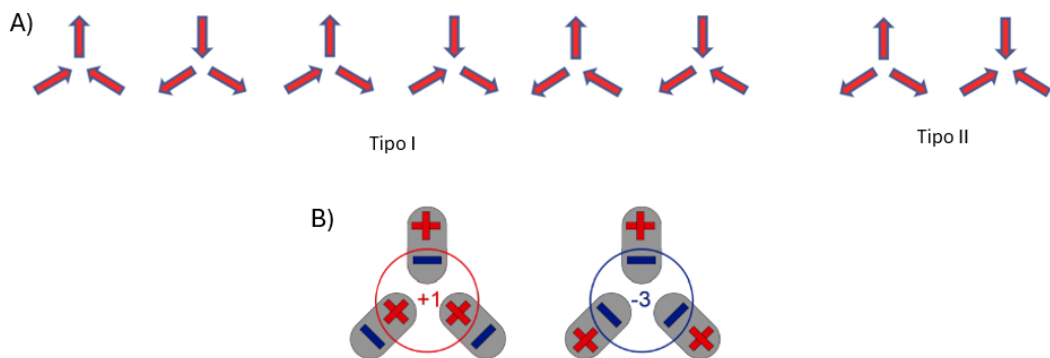
Al igual que en el hielo de espín de red cuadrada, las islas magnéticas del hielo de espín hexagonal están fabricadas con permalloy, y tienen unas dimensiones lo suficientemente adecuadas como para presentar carácter monodominio. Sin embargo, la diferencia principal recae en el hecho de que el segundo es un hielo de espín continuo (o en ocasiones llamado conectado), pues las islas están unidas en los vértices. Este nuevo aspecto provoca la aparición de cargas magnéticas en los vértices<sup>6</sup>, que se deben a una divergencia del campo magnético en cada vértice. Las figuras 9A y 9B muestran la orientación dipolar de las islas magnéticas, en las que podemos observar regiones blancas y negras en cada intersección de la red hexagonal. El diferente contraste magnético se debe al sentido respecto a la imanación de la punta del MFM. Las regiones blancas corresponden a una interacción flujo-punta repulsiva, mientras que las regiones negras corresponden a una interacción atractiva. Esto proporciona información sobre la divergencia neta de magnetización en cada tipo de intersección. Por consecuencia, los puntos blancos indican una isla apuntando hacia la intersección y dos hacia afuera (carga de hielo de espín de -1) mientras que los puntos negros se refieren a dos barras apuntando hacia la intersección y una hacia afuera (carga de hielo de espín de +1)<sup>15</sup>. Mediante MFM se detecta el flujo que se escapa del material en cada intersección y, por lo tanto, en estas estructuras hexagonales proporcionan información sobre el exceso de flujo en un vértice de interacción determinado<sup>16</sup>.



**FIGURA 9: Magnetización en los vértices de hielos de espín de red hexagonal.** A) Ilustración de las configuraciones de magnetización en los vértices de la red hexagonal. Los puntos blancos y negros representan las cargas magnéticas. La flecha de cada isla representa la dirección de la imanación. B) Imagen MFM de la red hexagonal siguiendo la regla del pseudohielo de espín. Debido a la interacción flujo-punta impar, en esta figura y en la anterior aparecen los puntos blancos y negros invertidos (es sólo cuestión de la orientación del campo). (Figuras de la referencia [8]). C)

Dibujo de las configuraciones de magnetización en los vértices y sus correspondientes cargas magnéticas efectivas. D) Dibujo de la magnetización local en cada vértice. Un vértice negro corresponde a una carga positiva: entran dos flechas de momento magnético por la punta y sale una. Un vértice blanco corresponde a una carga negativa: salen dos flechas de momento por la punta y entra una. (C y D adaptadas de la referencia [15]).

Para la red hexagonal existen 8 configuraciones distintas que tres momentos magnéticos pueden adoptar en un mismo vértice, agrupados en dos tipos según la simetría y la energía minimizada. Los vértices de tipo I son aquellos que obedecen la regla del pseudohielo de espín, mientras que los de tipo II tienen todos los momentos actuando igual (los tres apuntando hacia dentro o los tres apuntando hacia afuera). Por lo tanto, los vértices de tipo I tienen una carga efectiva de +1 o -1, mientras que los de tipo II tienen una carga efectiva de +3 o -3.



**FIGURA 10: Vértices en un hielo de espín hexagonal.** A) Las 8 posibles configuraciones que pueden adoptar los tres momentos magnéticos en el mismo vértice, agrupadas en dos tipos según la simetría y la energía. Los vértices de tipo I siguen las reglas del pseudohielo de espín, y son energéticamente más favorables. B) Carga efectiva en los vértices. La imagen de la izquierda corresponde a un vértice de tipo I, donde dos momentos magnéticos entran y uno sale, resultando en una carga efectiva de +1 (punto negro). La imagen de la derecha corresponde a un vértice de tipo II pues tres momentos magnéticos salen de la intersección, generando una carga efectiva de -3 (punto blanco intenso). (Figuras adaptadas de la referencia [3]).

Hasta ahora, la situación puede haber sido algo confusa con respecto a tantas reglas, vértices y configuraciones. Para resumir todos los conceptos y englobarlos en un mismo esquema, se presenta la figura 11. La regla del pseudohielo de espín es similar a la del hielo de espín, pero para tres momentos magnéticos que convergen en un mismo vértice, cumpliéndose la regla si dos momentos entran y uno sale, o viceversa. En el primer caso, la carga efectiva del vértice será de +1 y se tiene un vértice de contraste negro. En el segundo caso, la carga efectiva será de -1, teniéndose un vértice de contraste blanco.

## REGLAS DE PSEUDO SPIN – ICE



**FIGURA 11: Reglas del pseudohielo de espín.** Los círculos de color blanco (-1) y negro (+1) representan la orientación del campo magnético de fuga de la carga situada en el centro de un vértice. Las flechas de los momentos magnéticos indican las posibles configuraciones en cada caso. En rojo se muestran los dos estados de energía no favorables que incumplen las reglas del pseudohielo de espín. (Figura de la referencia [6]).

Es interesante resaltar que los resultados obtenidos experimentalmente por Tanaka *et al.* muestran que todos los vértices presentan alguna de las seis configuraciones de menor energía (configuraciones de tipo I), y que no se dan estados de alta energía con tres momentos hacia dentro o tres hacia afuera. Por lo tanto, cada vértice de la red hexagonal cumple con la regla del pseudohielo de espín. Recordamos que esto no sucedía en la red cuadrada de Wang *et al.*, donde existían ciertos vértices con configuración de tipo III (tres momentos hacia dentro y uno hacia afuera, o viceversa) que no cumplían con las reglas del hielo de espín de minimización de energía. Una posible explicación de este fenómeno es la fuerte interacción dipolar entre vecinos más cercanos en la red hexagonal, lo que hace que la configuración de tipo II sea muy poco favorable.

Los resultados demuestran que la estructura magnética hexagonal es un sistema de hielo de espín ideal para estudiar el fenómeno de frustración magnética. Junto al hielo de espín de red cuadrada, estas nuevas estructuras muestran que los hielos de espín pueden manifestarse en diversas geometrías, y no únicamente en la forma de una red de pirocloro.

## 4. Monopolos efectivos

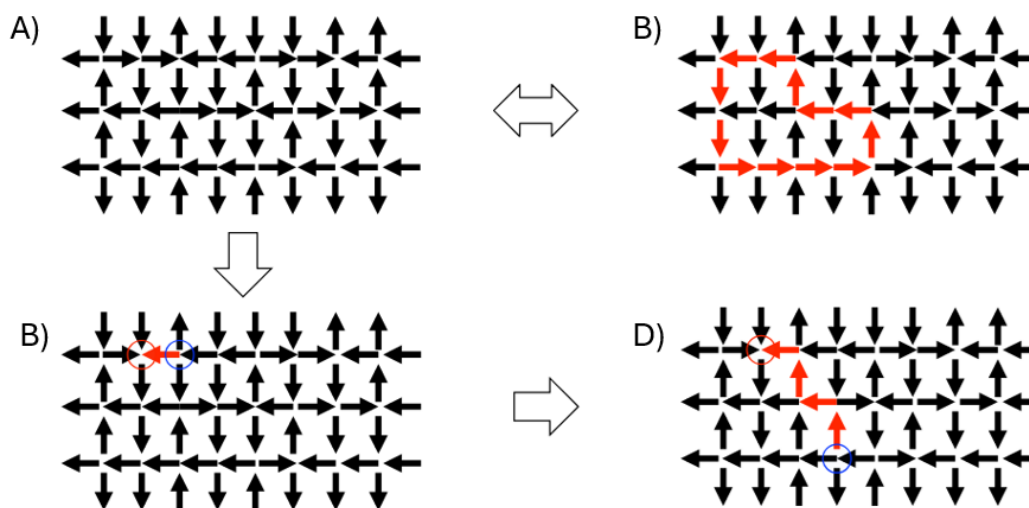
De manera general, los hielos de espín presentan excitaciones que se comportan como cuasipartículas llamadas monopolos magnéticos. Estas excitaciones se pueden considerar analogías de las cargas magnéticas que se mueven en un material. Lo más sencillo será comenzar explicando el caso de un hielo de espín de red cuadrada. Sabemos que la configuración de momentos magnéticos en los vértices de la red “dos adentro - dos afuera” forma estados fundamentales de hielo de espín. Los estados excitados surgen de violaciones de la regla del hielo. Por ejemplo, para un vértice en concreto:

- “Dos adentro – dos afuera”: estado fundamental.
- “Uno adentro – tres afuera” o “tres adentro – uno afuera”: primer estado excitado.
- “Cuatro adentro” o “cuatro afuera”: mayor estado excitado <sup>2</sup>.

Las figuras 12A y 12B representan dos situaciones de la red cuadrada equivalentes, ya que, a pesar de que no todas las orientaciones de los momentos magnéticos coincidan, en ambos casos todos los vértices cumplen con la regla del hielo de espín. Esto supone que la carga efectiva es nula en todos los vértices. Para pasar de una situación a otra, basta con invertir el sentido de una cadena cerrada de espines y recuperar la estructura inicial.

Sin embargo, si invertimos un solo espín de la red estaremos perturbando el estado fundamental de hielo de espín y creando dos nuevos estados excitados del tipo “uno adentro – tres afuera” y “tres adentro – uno afuera”<sup>5</sup> (figura 12C). De esta forma, al invertir un espín estaremos creando un dipolo magnético.

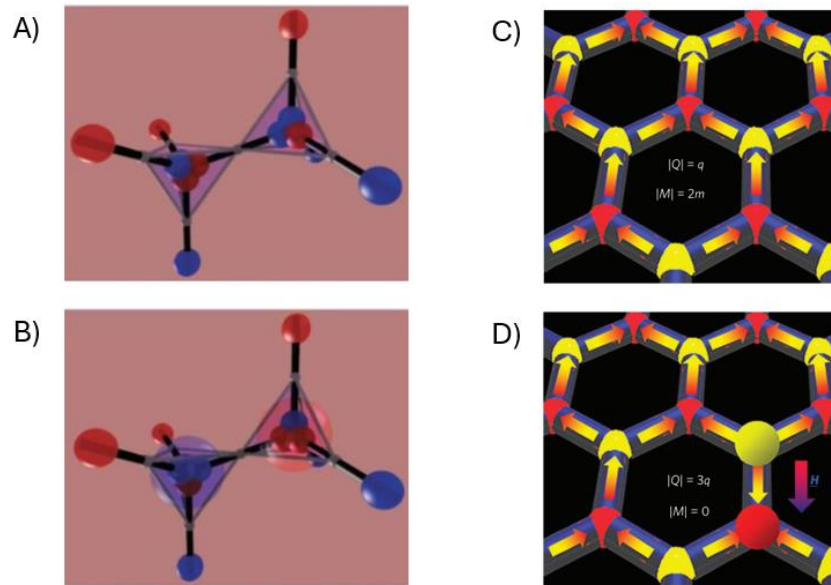
Si provocamos más giros de espín, podremos separar estos dos defectos puntuales, consiguiendo una pareja de cargas magnéticas de distinto valor separadas por una cadena de espines invertidos, denominada cadena o cuerda de Dirac (figura 12D). Estas cargas magnéticas es lo que se conoce como monopolos efectivos (o pareja de monopolo y antimonopolo). Una pareja de monopolos, separados una distancia  $r$  entre ellos, experimenta una interacción de Coulomb<sup>5</sup> a través de campos magnéticos monopolares del tipo  $-\mu_0 q_m^2 / (4\pi r)$ .



**FIGURA 12: Monopolos efectivos en un hielo de espín de red cuadrada.** A) Situación inicial. Todos los vértices obedecen la regla del hielo de espín. B) Situación equivalente al caso A). A pesar de exhibir una cadena cerrada de espines invertidos, todos los vértices siguen cumpliendo la regla del hielo de espín. C) Inversión de un espín y creación de un dipolo magnético. Un vértice de la red pasa a tener  $+3 -1 = +2$  de carga efectiva, mientras que el vértice vecino pasa a tener  $+1 -3 = -2$  de carga efectiva. D) Las cargas efectivas pueden ser separadas por medio de giros de espín, creando una pareja de monopolos magnéticos conectados a través de una cadena de Dirac. (Figuras de la referencia [13]).

Una situación idéntica puede llevarse a cabo en el resto de redes geométricas de los hielos de espín. Para la red de pirocloro, la inversión de un momento magnético genera un momento dipolar local, resultando en dos vértices de la red bajo estados energéticos excitados, uno de ellos con una carga efectiva de  $+2$  y el otro con una carga de  $-2$  (figuras 13A y 13B). Para la red hexagonal o *kagome*, la inversión de un espín provoca una pareja de monopolos con cargas efectivas de  $+3$  y  $-3$ , puesto que el vértice saldría del estado fundamental de hielo de espín y pasaría a tener todos los momentos apuntando hacia el

centro o todos hacia afuera (figura 13C).



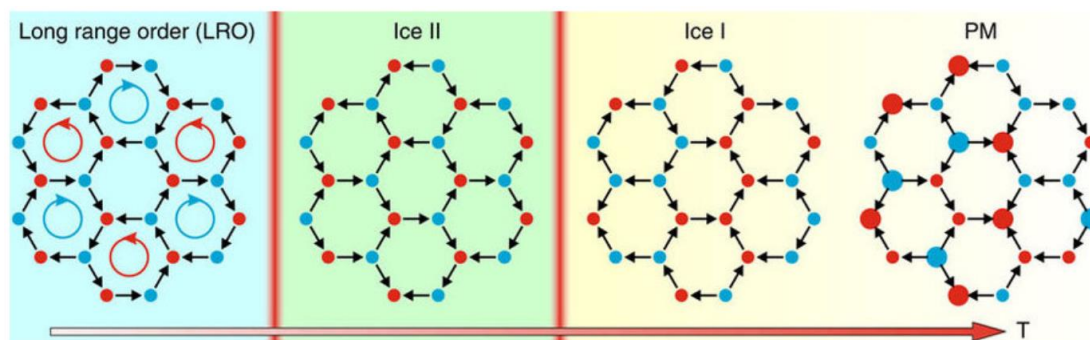
**FIGURA 13: Creación de monopolos magnéticos en redes de pirocloro y hexagonal.** A) Dos tetraedros vecinos obedecen la regla del hielo. Cada uno de ellos tiene dos cargas positivas y dos negativas en el vértice. B) La inversión de un espín produce una pareja de monopolos magnéticos. Uno de los vértices ahora tiene carga +2 y el otro -2. (Figuras de la referencia [5]). C) Los vértices de una red hexagonal en estado fundamental, cumpliéndose la regla del hielo. Cada vértice tiene una carga +1 o -1. D) La inversión de uno de los espines debido a la aplicación de un campo magnético crea una pareja de monopolos magnéticos, de carga efectiva +3 (rojo) y -3 (amarillo). (Figuras de la referencia [17]).

#### 4.1. Desorden en la red hexagonal. Estados Ice I y Ice II

La figura 14 muestra las distintas configuraciones que presenta la red hexagonal en función de la temperatura del sistema, y cómo el número de monopolos aumenta con esta. A temperaturas muy bajas, el sistema se encuentra completamente ordenado. Todos los vértices de la red son de tipo I, y la orientación de los espines es tal que provoca una trayectoria circular de los momentos magnéticos en cada celda hexagonal.

Al aumentar la temperatura, algunos espines de la red se invierten, y se pierde la dirección cerrada de los momentos magnéticos. Los vértices no solo se mantienen de tipo I, sino que además mantienen su carga efectiva. Este estado, denominado Ice II, conserva el orden de carga pero no de espín<sup>3</sup>.

Al seguir aumentando la temperatura del sistema, un mayor número de espines sufren inversión, provocando la pérdida de orden de carga efectiva. Los vértices siguen siendo de tipo I, pero el reparto local de cargas ya no es equitativo: hay regiones con mayor número de cargas positivas y otras donde predominan las negativas. Este estado se denomina Ice I. Llega un punto en el que la temperatura es lo suficientemente elevada como para que comiencen a darse inversiones de espines que no eran energéticamente favorables anteriormente. De este modo, comienzan a surgir vértices de tipo II, donde se viola la regla del hielo de espín. Esta situación, similar a la aparición de monopolos magnéticos, representa el estado de mayor desorden de la red.



**FIGURA 14: Configuraciones de la red hexagonal en función de la temperatura.** A medida que la temperatura del sistema aumenta, se pierde el orden de la red. La configuración Ice II ha perdido el orden de espín, pero mantiene el orden de cargas efectivas. La configuración Ice I ha perdido ambos órdenes. Si la temperatura es suficientemente alta, se formarán vértices de tipo II, análogos a los monopolos magnéticos. (Figura adaptada de la referencia [13]).

Los monopolos efectivos son fuentes y sumideros de campos magnéticos emergentes. La inducción magnética es también monopolar, pero con la diferencia de que el flujo resultante viaja a través de la cadena de Dirac formada por espines invertidos <sup>5</sup>.

## 5. Técnicas de caracterización de hielos de espín

### 5.1. Introducción a ciertas técnicas

Existen numerosas y diversas técnicas experimentales utilizadas en el estudio de los hielos de espín, centradas principalmente en investigar sus propiedades magnéticas y estructurales. Cada una de ellas proporciona perspectivas únicas sobre este tipo de sistemas magnéticos complejos. Algunas de las técnicas más destacadas son la previamente comentada Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) y la Microscopía de Fotoemisión de Electrones (PEEM).

La MFM es una técnica que permite investigar el comportamiento, la distribución y la orientación de los momentos magnéticos en los hielos de espín a escala nanométrica. El microscopio utilizado es capaz de detectar los campos magnéticos superficiales mediante una sonda magnética sensible, y posteriormente revelar la estructura de los dominios magnéticos con una alta resolución espacial <sup>18</sup>. Esta técnica es fundamental en el estudio de los fenómenos de formación de los dominios magnéticos dentro de una red frustrada y las interacciones entre los momentos magnéticos individuales. Una técnica complementaria es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), la cual es principalmente utilizada en el estudio de la topografía de la superficie de materiales a escala atómica y molecular <sup>19</sup>.

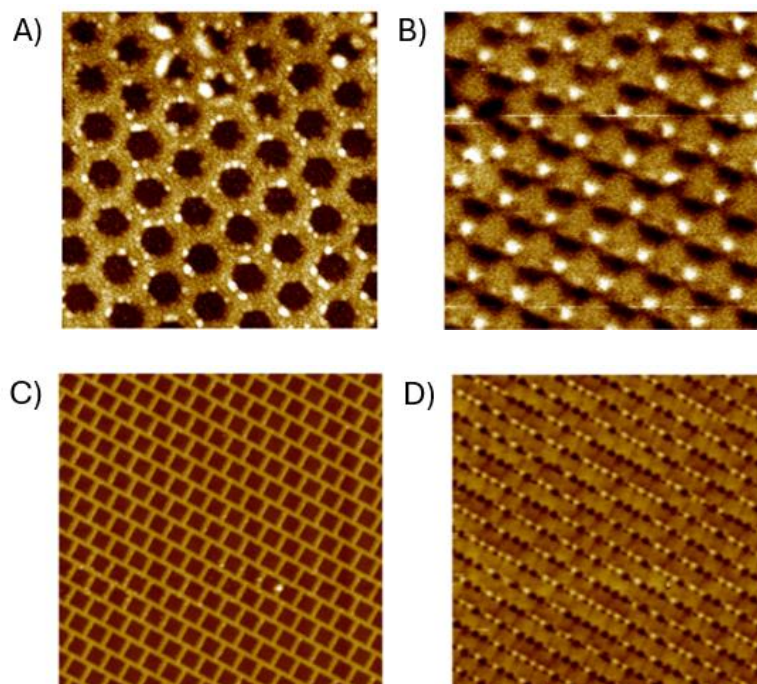
Por otro lado, la PEEM combina la espectroscopía de fotoemisión con la microscopía electrónica para estudiar muestras a escalas nanométricas. Cuando se combina esta técnica con haces polarizados de rayos X, es posible analizar la distribución y orientación de los momentos magnéticos de la red, así como la respuesta magnética de los materiales <sup>20</sup>. Comúnmente, la PEEM con haces polarizados se denomina Microscopía de Fotoemisión de Electrones con Dicroísmo Circular Magnético de Rayos X (XMCD-PEEM) <sup>21</sup>, que es una

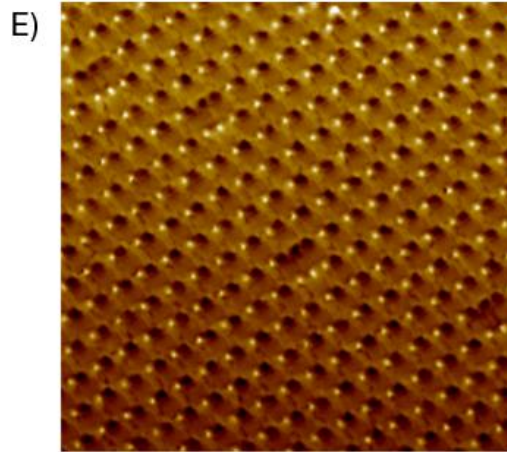
técnica resuelta en espín que utiliza rayos X polarizados (polarización circular) como fuente de excitación. Permite obtener imágenes de alta resolución de los momentos magnéticos, pues es capaz de mapear con precisión la orientación y la magnitud de los espines en una muestra. Se necesitan fuentes sincrotrón para poder emplear esta técnica.

## 5.2. Imágenes de estructuras de hielos de espín

Una vez comprendida la teoría de los hielos de espín, las interacciones entre momentos magnéticos de la red, las posibles geometrías adoptadas, los fenómenos magnéticos que este tipo de sistemas conllevan y las diferentes técnicas experimentales de estudio, se describe a continuación el análisis de una serie de imágenes reales de nanoestructuras de tipo hielo de espín <sup>22</sup>.

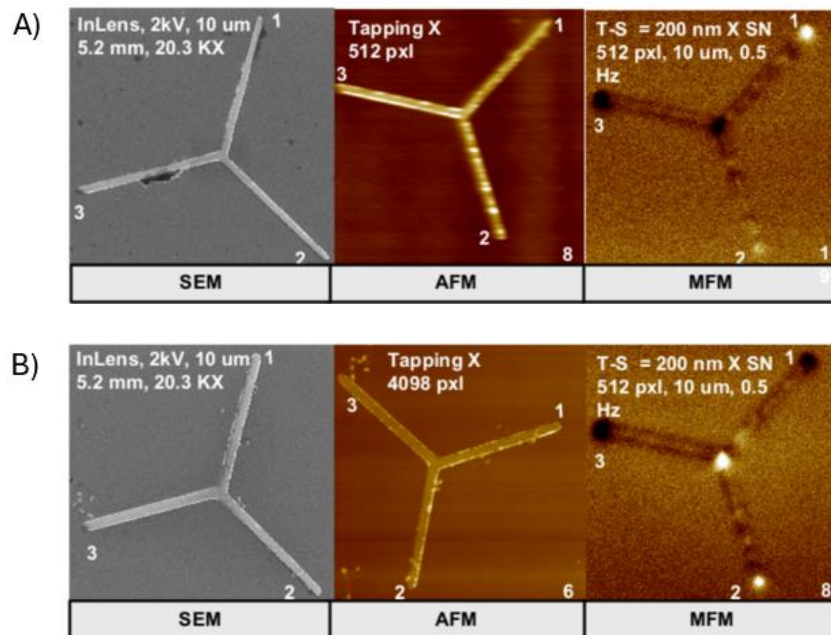
La figura 15 muestra unas imágenes de topografía y MFM (fase) tomadas de hielos de espín artificiales, fabricados a partir de nanoestructuras de cobalto, con geometrías de red hexagonal y red de ladrillo (o *brickwall*, que es un tipo de geometría similar al de la red cuadrada, pero dispuesta en una red hexagonal: cada fila de cuadrados está desplazada medio cuadrado respecto a la fila anterior, simulando una pared de ladrillos). En ellas, somos capaces de distinguir con claridad la forma geométrica de las redes gracias a las imágenes AFM de la topografía. En las imágenes MFM, las cuales muestran la fase magnética de cada hielo de espín, identificamos las zonas de contraste blanco y negro, correspondientes a los vértices de la red y sus respectivas cargas efectivas. La figura 15D muestra un estado de cargas completamente desordenado en toda la red, correspondiente a un Ice I. La figura 15E es la de mejor calidad y claridad. Se aprecia perfectamente un estado de grandes dominios de cargas magnéticas ordenadas. Encontramos, por lo tanto, ordenamiento entre los momentos magnéticos del sistema, que se encuentra en un estado Ice II prácticamente en su totalidad, salvo por alguna pequeña región de defectos.





**FIGURA 15: Imágenes de nanoestructuras de hielo de espín.** A) Imagen AFM de la topografía de una muestra de hielo de espín hexagonal (*honeycomb*). Tamaño:  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . B) Imagen MFM de la fase magnética de una muestra de hielo de espín hexagonal. Tamaño:  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . C) Imagen AFM de la topografía de una muestra de hielo de espín de red de ladrillo (*brickwall*). Tamaño:  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . D) Imagen MFM de la fase magnética de una muestra de hielo de espín de red de ladrillo. Corresponde a un estado desordenado de cargas: Ice I. Tamaño:  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . E) Imagen MFM de un hielo de espín de red de ladrillo. Identificamos dominios magnéticos ordenados en toda la red: estado de Ice II. Tamaño:  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . (Todas las imágenes han sido utilizadas con el permiso de la referencia [22]).

La figura 16 muestra otro ejemplo de estructuras tipo hielo de espín artificial, que corresponde a imágenes SEM, AFM Y MFM de nanoestructuras de cobalto en forma de “Y”, que son las unidades básicas (correspondientes a la celda unidad) de los hielos de espín de redes hexagonales. Podemos apreciar, de manera evidente, cómo la orientación relativa de los momentos magnéticos de las barras conforma el signo de la carga magnética central del vértice, obedeciendo las reglas del pseudohielo de espín.



**FIGURA 16: Imágenes de la celda unidad de estructuras de hielos de espín.** Podemos comprobar que los vértices de la red obedecen la regla del pseudohielo de espín. Los puntos negros corresponden a vértices en los que entran dos momentos magnéticos y sale uno, mientras que los puntos blancos son aquellos donde entra un momento magnético y salen dos. El tamaño de cada

barra magnética es de  $3\mu\text{m}$ . (Figuras utilizadas con el permiso de la referencia [22]).

## 6. Conclusiones

A lo largo del trabajo hemos podido comprender que los hielos de espín se identifican como una serie de estructuras magnéticas inusuales que no son capaces de ordenarse a las más bajas temperaturas, a pesar de presentar interacciones ferromagnéticas. De hecho, los hielos de espín tienen entropía residual a bajas temperaturas, que está bien aproximada por la entropía de Pauling del hielo cristalino de agua.

Debido a la gran frustración magnética que sufren los hielos de espín, no es posible llegar a un estado de mínima energía, y existen numerosos estados fundamentales degenerados en lugar de un único estado fundamental estable. Hemos podido estudiar este fenómeno en hielos de espín con distintas redes geométricas, naturales o artificiales, como es el caso de la red de pirocloro, la red triangular, la red cuadrada o la red hexagonal.

Gracias a las interacciones entre los momentos magnéticos de las islas de las redes ha sido posible analizar el comportamiento y la organización de los espines magnéticos en los vértices, que podía variar en función de la geometría de la red, la energía del vértice o la carga magnética. Asimismo, hemos aprendido acerca de las excitaciones emergentes y cómo la creación de monopolos magnéticos frustra el estado fundamental del sistema.

Por último, hemos podido analizar la imanación y configuración magnética de unas muestras de hielo de espín artificial gracias a una serie de imágenes obtenidas mediante técnicas de microscopía.

En cuanto a los estudios futuros sobre los hielos de espín, existe una infinidad de geometrías y topologías por explorar que pueden conducir al descubrimiento de nuevos e intrigantes fenómenos emergentes.

## 7. Bibliografía

- [1] R. F. Wang, C. Nisoli, R. S. Freitas, J. Li, W. McConville, B. J. Cooley, M. S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V. H. Crespi and P. Schiffer, “Artificial ‘spin ice’ in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands”, *Nature* **439**, 303-306 (2006).
- [2] M. Vojta. “Theory of Frustrated Magnetism” (Lecture Notes), *Technische Universität Dresden* (2020).
- [3] L. A. Rodríguez. “Hielos de espín artificiales en nanoestructuras magnéticas” (Trabajo Fin Grado), *Universidad de Oviedo* (2019).
- [4] R. Moessner and A. P. Ramirez. “Geometrical Frustration”, *Physics Today* **59**, 24-29 (2006).
- [5] C. Castelnovo, R. Moessner and S. L. Sondhi. “Magnetic monopoles in spin ice”, *Nature* **451**, 42–45 (2008).
- [6] V. Rollano. “Dinámica de Vórtices Superconductores en Potenciales Variables”

- (Tesis Doctoral), *Universidad Complutense de Madrid*, 69-92 (2019).
- [7] L. Pauling. “The Nature of the Chemical Bond”, *Cornell Univ. Press, Ithaca*, 301-305, 465-468 (1960).
- [8] M. Tanaka, E. Saitoh and H. Miyajima. “Magnetic interactions in a ferromagnetic honeycomb nanoscale network”, *Physical Review B* **73**, 052411 (2006).
- [9] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras. “Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials”, *Science* **294**, 1495-1501 (2001).
- [10] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. “Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, *Physical Review Letters* **79**, 2554-2557 (1997).
- [11] C. Castelnovo, R. Moessner, and S.L. Sondhi. “Spin Ice, Fractionalization, and Topological Order”, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 35-55 (2012).
- [12] C. Nisoli, R. Moessner and P. Schiffer. “Artificial spin ice: Designing and imaging magnetic frustration”, *Reviews of Modern Physics* **85**, 1473-1490 (2013).
- [13] E. Mengotti. “The artificial kagome spin-ice system: from building blocks to emergent monopoles” (Tesis Doctoral), *ETH Zurich* (2010).
- [14] C. Nisoli. “Topology by Design in Magnetic Nano-materials: Artificial Spin Ice”, *Springer Series in Solid-State Sciences* **189**, 85-112 (2018).
- [15] V. Rollano, A. Muñoz-Noval, A. Gomez, F. Valdes-Bango, J. I. Martin, M. Velez, M. R. Osorio, D. Granados, E. M. Gonzalez and J. L. Vicent. “Topologically protected superconducting ratchet effect generated by spin-ice nanomagnets”, *Nanotechnology* **30**, 244003 (2019).
- [16] Yi Qi, T. Brintlinger and John Cumings. “Direct observation of the ice rule in an artificial kagome spin ice”, *Physical Review B* **77**, 094418 (2008).
- [17] S. Ladak, D. E. Read, G. K. Perkins, L. F. Cohen and W. R. Branford. “Direct observation of magnetic monopole defects in an artificial spin-ice system”, *Nature Physics* **6**, 359-363 (2010).
- [18] G. Cordova, B. Y. Lee and Z. Leonenko. “Magnetic Force Microscopy for Nanoparticle Characterization”, *Nano World Journal* **2**, 10-14 (2016).
- [19] F. J. Giessibl. “Advances in atomic force microscopy”, *Reviews of Modern Physics* **75**, 950-983 (2003).
- [20] E. Mengotti, L. J. Heyderman, A. Fraile Rodríguez, A. Bisig, L. Le Guyader, F. Nolting, and H. B. Braun. “Building blocks of an artificial kagome spin ice: Photoemission electron microscopy of arrays of ferromagnetic islands”, *Physical Review B* **78**, 144402 (2008).
- [21] S. Imada, S. Suga, W. Kuch and J. Kirschner. “Magnetic Microspectroscopy by a Combination of XMCD and PEEM”, *Surface Review and Letters* **9**, 877-881 (2002).
- [22] A. Parente Campos. Tesis Doctoral, *Universidad Complutense de Madrid* (2024).
- [23] O. Sendetskyi. “Magnetic Phase Transitions in Artificial Spin Ice” (Tesis Doctoral), *ETH Zurich* (2017).
- [24] S. H. Simon. “The Oxford Solid State Basics”, *Ed. Oxford*, 207-232 (2013).
- [25] S. H. Skjærvø, C. H. Marrows, R. L. Stamps and L. J. Heyderman. “Advances in Artificial Spin Ice”, *Nature Reviews Physics* **2**, 13-28 (2020).
- [26] O. Tchernyshyov and G. Chern. “Fractional vortices and composite domain walls in flat nanomagnets”, *Physical Review Letters* **95**, 197204 (2005).