

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Nanoestructuras magnéticas electrodepositadas: nuevas
geometrías y aplicaciones**

**Electrodeposited magnetic nanostructures: new geometries
and applications**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Claudia Fernández González

Directores

Sandra Ruiz Gómez
Lucas Pérez García

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

Nanoestructuras magnéticas electrodepositadas: nuevas geometrías y aplicaciones
Electrodeposited magnetic nanostructures: new geometries and applications

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Claudia Fernández González

DIRECTORES

Sandra Ruiz Gómez

Lucas Pérez García

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas



Programa de Doctorado en Física

Tesis Doctoral

**Nanoestructuras magnéticas
electrodepositadas: nuevas geometrías y
aplicaciones**

**Electrodeposited magnetic nanostructures: new
geometries and applications**

Claudia Fernández González

Dirigida por: Sandra Ruiz Gómez
Lucas Pérez García

Octubre de 2022

Claudia Fernández González

Nanoestructuras magnéticas electrodepositadas: nuevas geometrías y aplicaciones

Tesis Doctoral. Diciembre de 2022

Dirigida por Sandra Ruiz Gómez and Lucas Pérez García

Fundación IMDEA Nanociencia

División de Nanomagnetismo

Universidad Complutense de Madrid

Surface Science and Nanostructures Group

Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids

Spin3D Group

Resumen

Las micro y nanoestructuras magnéticas son la base de muchas de las aplicaciones tecnológicas actuales en áreas muy diversas como el almacenamiento de información, las energías renovables o la tecnología biomédica, entre otras. En particular, los nanohilos ferromagnéticos — nanomateriales magnéticos con sección menor que su longitud — tienen un potencial enorme en el desarrollo de este tipo de tecnologías y, de hecho, en la literatura se pueden encontrar ejemplos de su utilización como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética, en procesos de liberación controlada de fármacos, en el desarrollo de imanes permanentes o en distintos tipos de aplicaciones de sensado. Además desde el punto de vista de la física fundamental, los nanohilos cilíndricos son una excelente plataforma para el estudio de los nuevos fenómenos físicos relacionados con la nanoescala y, en particular, con los nuevos fenómenos físicos que emergen del magnetismo en sistemas curvilíneos. En esta tesis doctoral, centrada en la síntesis y caracterización de nanohilos electrodepositados, abordamos nuevas estrategias de fabricación que permitan avanzar en ambos campos: desarrollo de nuevas aplicaciones y búsqueda de nuevas propiedades físicas.

Desde un punto de vista de las aplicaciones, una de las principales limitaciones para la incorporación de nanohilos electrodepositados en nuevos dispositivos es la baja producción de material asociado a esta técnica de fabricación. Hasta la fecha, la síntesis de nanohilos metálicos ferromagnéticos se centraba en el estudio de las propiedades fundamentales de estas nanoestructuras, y en el prototipado de dispositivos, para los cuales la cantidad de nanohilos no es un requisito fundamental. Sin embargo, en aplicaciones a mayor escala, donde la cantidad de nanohilos requerida es elevada (por ejemplo, en la fabricación de materiales compuestos por fases cerámicas o plásticas y nanoestructuras) aumentar el ritmo de producción de nanohilos es indispensable. En esta tesis abordamos este problema y mostramos un nuevo método de síntesis, basado en la electrodeposición asistida por membrana, que permite aumentar la producción de nanohilos varios ordenes de magnitud respecto a la producción a escala de laboratorio. Para ello, hemos optimizado los principales parámetros del proceso de electrodeposición y anodización que limitan la cantidad de material obtenido (densidad de poros, espesor de las membranas, duración de los procesos de anodizado. . .). Además, manteniendo el foco en su aplicación a nivel

industrial realizamos esta optimización de los parámetros reduciendo además los costes de las materias primas utilizadas en el proceso de producción. Para mostrar las bondades del proceso de escalado, como aplicación práctica mostramos la utilización de nanohilos ferromagnéticos de FeCo fabricados con este proceso, en combinación con nanopartículas de ferrita, para fabricar un prototipo de imán permanente sin tierras raras en su composición.

Los nanohilos son el sistema magnético más sencillo en el que aparecen propiedades físicas ligadas al nanomagnetismo tridimensional y, en este sentido, sus propiedades han sido ampliamente estudiadas en los últimos años, mostrando texturas de espín topológicamente protegidas o la ruptura del límite de Walker, entre otros fenómenos interesantes. Las propiedades magnéticas de los nanohilos pueden controlarse a través de la geometría, de la composición y de la nanoestructuración de los mismos. En este sentido, en esta tesis doctoral hemos explorado el control de las propiedades magnéticas de nanohilos a través del control de su composición química siguiendo dos estrategias diferentes: introduciendo cambios de composición en la dirección radial de los hilos — hilos multicapa — e introduciendo cambios de composición en la dirección axial.

En el primer caso, hemos explotado la capacidad de la electrodeposición para generar recubrimientos conformes para crear nanohilos magnéticos formados por multicapas en la dirección radial de los nanohilos. En principio, la metodología propuesta no tiene limitaciones en cuanto a la composición o número de las capas, más allá de las impuestas por la geometría del sistema. Tras exponer el método de síntesis de manera general y con el fin de ilustrar su modo de funcionamiento, hemos preparado nanohilos compuestos por dos materiales magnéticos separados por un material no magnético. En la tesis doctoral mostramos cómo es posible modificar las propiedades magnéticas del sistema y, en particular, las interacciones entre las capas magnéticas a través del control del espesor de la capa no magnética que los separa.

En el segundo caso, hemos diseñado un método de síntesis que permite generar gradientes de composición periódicamente repetidos a lo largo del eje longitudinal del nanohilo. En particular, utilizando la electrodeposición pulsada sintetizamos nanohilos de FeNi donde el ratio Fe/Ni varía de manera gradual a lo largo de la dirección axial de los hilos. La introducción de estos gradientes de composición permite modificar gradualmente las propiedades magnéticas de los nanohilos lo que afecta a la textura de espín observado en los mismos. Más interesante aún, la introducción de este gradiente de composición introduce asimetrías en los procesos de imanación colectivos de los nanohilos que pueden asociarse a la existencia de un efecto tipo *ratchet* en el movimiento de las paredes de dominio magnético.

A pesar de que los nanohilos electrodepositados son una excelente plataforma para el estudio de los fenómenos físicos asociados al magnetismo tridimensional, su geometría cilíndrica limita tanto la observación de nuevos fenómenos físicos como el desarrollo de aplicaciones novedosas. Por ello, en el último capítulo de esta tesis doctoral proponemos un nuevo método de síntesis que permite obtener nanoestructuras tubulares magnéticas con geometrías complejas, no accesibles con las técnicas actualmente existentes. Este método se basa en combinar la deposición asistida por haz de electrones, que permite imprimir nanoestructuras tridimensionales pero que está limitada en cuanto a la calidad y versatilidad de los materiales, con la electrodeposición, técnica que está limitada a nanohilos. Combinando ambas técnicas, demostramos que es posible imprimir plantillas tridimensionales de material no magnético que posteriormente son recubiertos por materiales magnéticos electrodepositados, yendo un paso más lejos en el estudio y control de las propiedades magnéticas de nanoestructuras tridimensionales.

Abstract

Magnetic micro and nanostructures are one of the main building blocks of many existing technological applications, spanning from information storage and renewable energies to biomedical technology, among others. Ferromagnetic nanowires — magnetic nanomaterials with a section less than their length — have enormous potential in the development of nanotechnology applications. In fact, there are already different examples of their use as contrast agents in medical imaging, in controlled drug delivery, in the development of permanent magnets or in different types of sensing applications. Furthermore, from the point of view of fundamental physics, cylindrical nanowires are an excellent playground for the study of new physical phenomena arising from the nanomagnetism in curvilinear systems. In this PhD thesis, focused on the synthesis and characterization of electrodeposited nanowires, we address new manufacturing strategies that allow progress in both fields: development of new applications and search for new physical properties.

In larger-scale applications, where the number of nanowires required is high — for example, in the preparation of composites —, increasing the rate of produced nanowires is essential. We have addressed this problem and present a new synthesis method which allows to increase the production of nanowires by several orders of magnitude compared to lab-scale production. For that, we have optimized the main parameters of the anodization process for preparing the templates that limit the amount of material obtained — pore density, membrane thickness, duration of the anodizing processes...—, as well as the electrodeposition parameters. In addition, considering the potential application at an industrial level, we have optimized the parameters having in mind the reduction of cost of the raw materials. To show the potential of the scaling process, we have prepared a rare-earth-free bonded magnet using FeCo nanowires in combination with ferrite nanoparticles.

Nanowires are the simplest three-dimensional nanomagnetic systems and their properties have been extensively studied in recent years, showing topologically protected spin textures or the breaking of the Walker limit, among others novel physical effects linked to curvature. The magnetic properties of the nanowires can be controlled through their geometry, composition and nanostructuring. In this sense, we have explored the control of the magnetic properties of nanowires through the control of their chemical composition following two different strategies: introducing

composition changes in the radial direction of the wires — multilayered nanowires— and introducing compositional changes in the axial direction.

We have firstly prepared magnetic nanowires formed by multilayers in the radial direction of the nanowires, exploiting that electrodeposition allows conformal growth on metallic substrates. The developed technology has no limitations regarding the composition or number of layers, beyond those imposed by the geometry of the system. After showing the main characteristics of the synthesis method, we present the results on the preparation of nanowires composed of two magnetic materials separated by a non-magnetic one. We show how the magnetic properties of the system as well as the interaction between the magnetic layers can be controlled by an accurate control of the thickness of the different layers.

To go deeper in the control of the magnetization processes in nanowires, we have designed a synthesis method that allows to generate periodically distributed compositional gradients along the longitudinal axis of the nanowires. In particular, using pulsed electrodeposition, we have synthesized FeNi nanowires where the Fe/Ni ratio varies gradually along the axial direction, gradually modifying the magnetic properties of the nanowires. This modification affects the spin texture measured in the nanowires. Even more interesting, the introduction of this composition gradient introduces asymmetries in the collective magnetization processes of the nanowires that can be associated with the existence of a *ratchet* effect in the dynamics of the magnetic domain walls.

Nanowires are an excellent platform for the study of physical phenomena associated with three-dimensional magnetism. However, their cylindrical geometry limits both the observation of new physical phenomena and the development of novel applications. To overcome this limitation, in the last chapter of this manuscript we propose a new synthesis method that allows obtaining magnetic tubular nanostructures with complex geometries, not accessible with currently existing techniques. This method is based on combining electron beam-assisted deposition, which allows three-dimensional nanostructures to be printed but is limited in terms of the quality and versatility of the materials, with electrodeposition, a technique that, in the case of 3D nanomaterials, is mostly limited to the synthesis of nanowires. Combining both techniques, we demonstrate that it is possible to print three-dimensional templates of non-magnetic material that are later coated with electrodeposited magnetic materials, going one step further in the study and control of the magnetic properties of three-dimensional nanostructures.

Índice general

Resumen	I
Abstract	v
1 Introducción	1
1.1 Nanohilos ferromagnéticos: nueva física y nuevas aplicaciones	1
1.2 Electrodeposición y nanotecnología	3
1.3 Nanohilos ferromagnéticos electrodepositados	6
1.4 Objetivos y estructura de la tesis doctoral	8
2 Técnicas experimentales y de caracterización	11
2.1 Síntesis de membranas de alúmina	11
2.1.1 Electropulido	11
2.1.2 Anodización	12
2.1.3 Eliminación de aluminio y apertura de poros	16
2.2 Electrodeposición asistida por membrana	16
2.3 Técnicas de microscopía y espectroscopía electrónica	18
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y FE-SEM)	18
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	19
2.4 Técnicas de caracterización magnética	21
2.5 Técnicas de radiación sincrotrón	22
2.5.1 Microscopía y espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPEEM)	22
2.5.2 Microscopía y espectroscopía de transmisión de rayos X (TXM)	25
2.6 Simulaciones micromagnéticas	26
3 Escalado del proceso de fabricación de nanohilos	29
3.1 Materiales compuestos de nanohilos y nanopartículas para aplicacio- nes en imanes permanentes	30
3.2 Escalado en la producción de membranas de alúmina	37
3.2.1 Diseño del sistema de anodización en doble paso	37
3.2.2 Adaptación del proceso de anodización	41

3.3	Electrodeposición de nanohilos de FeCo	51
3.4	Fabricación de un imán compuesto	54
3.5	Conclusiones	55
4	Nanohilos magnéticos con cambios de composición radial	57
4.1	Estructura multicapa y acoplamientos magnéticos	57
4.2	Síntesis de nanohilos con cambios de composición radial	59
4.3	Caracterización morfológica y estructural	63
4.4	Caracterización magnética	68
4.4.1	Nanohilos individuales	68
4.4.2	Simulaciones micromagnéticas	69
4.5	Medidas magnéticas en conjuntos de nanohilos	74
4.6	Conclusiones	77
5	Nanohilos con comportamiento magnético asimétrico	79
5.1	Efecto ratchet en nanoestructuras	79
5.2	Síntesis de nanohilos con gradientes de composición axiales	82
5.3	Configuración magnética de los nanohilos	86
5.3.1	Medidas en nanohilos individuales	86
5.3.2	Comportamiento magnético colectivo	89
5.4	Conclusiones	92
6	Nanotubos magnéticos tridimensionales	93
6.1	Proceso de síntesis	94
6.2	Fabricación y caracterización magnética de nanotubos 3D de Ni curvos.	101
6.3	Conclusiones	103
7	Conclusiones y trabajo futuro	105
7.1	Conclusiones	105
7.2	Trabajo futuro	108
8	Conclusions and further work	111
8.1	Conclusions	111
8.2	Further work	113
	Referencias	119

Introducción

1.1. Nanohilos ferromagnéticos: nueva física y nuevas aplicaciones

Las micro y nanoestructuras magnéticas son la base de muchas de las aplicaciones tecnológicas actuales en áreas muy diversas como el almacenamiento de información [1], las energías verdes y el desarrollo de imanes permanentes [2], la fabricación de sensores [3] o la tecnología biomédica [4]. En este sentido, los nanohilos ferromagnéticos — nanomateriales magnéticos con sección menor que su longitud — tienen un potencial enorme en el desarrollo de la tecnología presente y futura [5]. Por ejemplo, en el campo de la tecnología biomédica, la elevada relación entre la longitud y el diámetro que presentan estas nanoestructuras hace que sea posible modificar su respuesta magnética variando su geometría [6, 7], extendiendo su campo de aplicación a agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética [8], en tratamientos contra el cáncer [9, 10] o en procesos de liberación controlada de fármacos [11], entre otras. Su geometría también se puede aprovechar para el desarrollo de imanes permanentes [12-14], para la producción de etiquetas o códigos de barras [15], como filtros de microondas [16] o para el desarrollo de sensores [17]. Por último, se espera que los nanohilos jueguen un rol fundamental en el desarrollo de nuevas tecnologías para el almacenamiento de información [18, 19], el desarrollo de nuevos dispositivos lógicos [20, 21] o en el avance de la computación neuromórfica [22].

Aparte de su potencial uso en aplicaciones, los nanohilos ferromagnéticos son muy interesantes desde un punto de vista fundamental ya que son una excelente plataforma para el estudio de los nuevos fenómenos físicos relacionados con el magnetismo tridimensional [23]. Tradicionalmente, los trabajos de investigación en el área del nanomagnetismo y la espintrónica se han centrado fundamentalmente en el estudio de nanopartículas [4] y de sistemas bidimensionales fabricados mediante una combinación de técnicas de crecimiento de película delgada y litografía convencional (fotolitografía y litografía por haz de electrones) [24]. Estos sistemas bidimensionales son generalmente películas delgadas o nanocintas de sección rectangular en las que los momentos magnéticos están confinados en dos dimensiones del espacio (tal

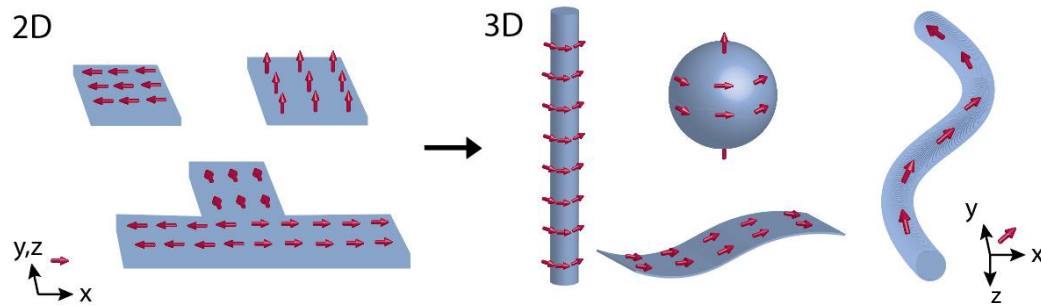


Figura 1.1 Representación esquemática de la orientación de los momentos magnéticos en nanoestructuras bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D).

y como aparece representado en la parte izquierda de la figura 1.1). El avance en el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis [25, 26] ha permitido la fabricación de nanoestructuras tridimensionales que no solo pueden presentar geometrías complejas sino también geometrías curvas. Esto ha permitido expandir el magnetismo a la tercera dimensión, lo que lleva asociado tanto la aparición de nuevos fenómenos físicos como la presencia de nuevas texturas de espín[27] (ver parte derecha de la figura 1.1).

Debido a su geometría cilíndrica, los nanohilos son las nanoestructuras magnéticas tridimensionales más sencillas. Por tanto, son sistemas muy interesantes para explorar estos nuevos fenómenos físicos ligados a la geometría tridimensional y a la curvatura. En particular, en los nanohilos cilíndricos ferromagnéticos aparecen nuevos tipos de paredes de dominio, diferentes a las observadas en los sistemas bidimensionales. En la figura 1.2 se muestran las paredes de dominio existentes en los sistemas bidimensionales, donde todas presentan el mismo carácter topológico. Sin embargo, para sistemas tridimensionales como los nanohilos cilíndricos, la curvatura de su superficie da lugar a la estabilización de dos tipo de paredes: *vortex domain wall* y *puntos de Bloch*. Mientras que las primeras son topológicamente idénticas a las paredes encontradas en los sistemas 2D, las segundas son una nueva textura de espín con un singularidad local donde la imanación se cancela, haciendo que sea topológicamente diferente al resto de paredes de dominio. La aparición de este tipo de estructuras magnéticas fue predicha teóricamente hace décadas [28, 29] y reportada de manera experimental recientemente [30].

La importancia de la aparición de este nuevo tipo de pared reside en sus propiedades dinámicas. En los últimos años se ha invertido un gran esfuerzo en el estudio del movimiento de paredes en sistemas bidimensionales como las nanocintas magnéticas, encontrando una limitación fundamental- el límite de Walker [31]. Al desplazar

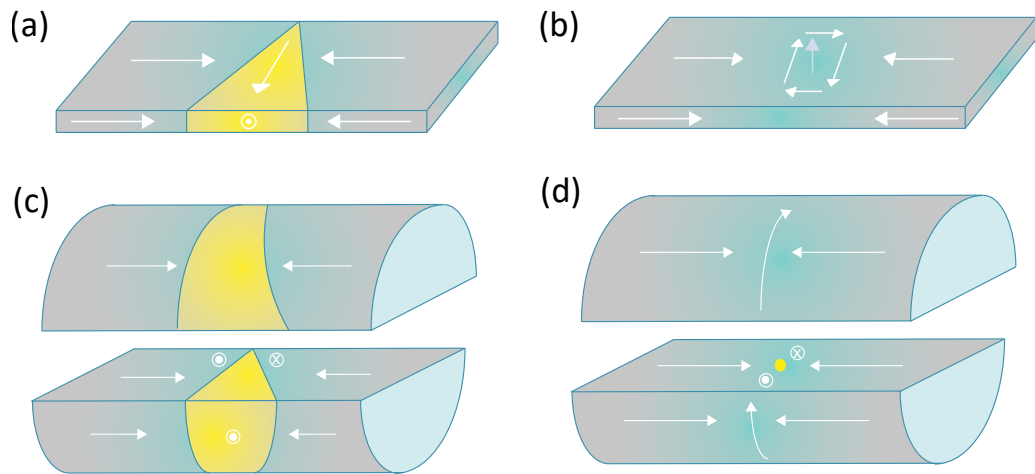


Figura 1.2 Esquema de las paredes de dominio magnéticas transversales (a) y de Bloch en sistemas bidimensionales. Pared de dominio transversal (c) y de Bloch point (d) en nanohilos cilíndricos. Figura replicada del trabajo de Jamet y col. [35].

paredes magnéticas a lo largo de un sistema bidimensional, estas alcanzan un valor máximo de la velocidad a partir de la cual las paredes son inestables y comienzan a transformar su textura de espín perdiendo velocidad. En aquellos sistemas tridimensionales en los que se pueden estabilizar paredes de puntos de Bloch se ha observado la supresión del límite de Walker. Es decir, las paredes de dominio se desplazan sin cambiar su configuración magnética a lo largo del nanohilo emitiendo ondas de espín (*spin waves*), llegando a alcanzar velocidades de hasta 1000 nm/s [32-34]. Esta desaparición de la transformación de las paredes de dominio es debida a la existencia de dos paredes que son topológicamente diferentes, no siendo posible pasar de una a otra como en el caso de los sistemas bidimensionales. Estas nuevas propiedades dinámicas son muy interesantes para el desarrollo de nuevos dispositivos en el área de la espintrónica donde el control del movimiento de los dominios magnéticos en nanohilos es un requisito fundamental y donde la velocidad del movimiento de las paredes magnéticas está intrínsecamente relacionada con la velocidad de transferencia de la información.

1.2. Electrodeposición y nanotecnología

Para avanzar en el estudio del nanomagnetismo tridimensional, tanto desde el punto de vista básico como para el desarrollo de aplicaciones, es necesario el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis que permitan el crecimiento de nanoestructuras con

formas complejas. La electrodeposición, combinada con otras técnicas de nanoestructuración, es una de las técnicas más prometedoras en este sentido [36].

La electrodeposición es una técnica de síntesis química basada en un proceso catódico que involucra transferencia de carga entre la superficie de un sustrato e iones presentes en un electrolito [37]. Por tanto, sólo puede llevarse a cabo sobre sustratos metálicos, superficies metalizadas o semiconductores altamente dopados. Además, como la mayoría de métodos de síntesis química, la electrodeposición es una técnica de crecimiento conforme, que permite recubrir de manera homogénea tanto superficies planas como materiales con formas complejas. A diferencia de otras técnicas de crecimiento, la electrodeposición no requiere del uso de vacío o alta temperatura lo que simplifica los costes y ha permitido su implantación industrial, fundamentalmente para la producción de recubrimientos protectores pero también en áreas tecnológicas [38]. Eligiendo adecuadamente el electrolito, la electrodeposición permite crecer metales puros y aleaciones. No obstante, es importante tener en cuenta que, en el caso de las aleaciones, en principio no hay una relación directa entre la composición del electrolito y la composición de la aleación. Hay dos motivos fundamentales para ello. Por un lado, la diferencia entre los potenciales de reducción de los distintos metales que forman la aleación hace que los iones de metales con menor potencial de reducción se incorporen más fácilmente a la aleación, como ocurre por ejemplo con las aleaciones de FeMn [39], MnBi [40] o FeGa [41, 42] entre otras. Por otro lado, entre los metales correspondientes al grupo del Fe se da el fenómeno de la codeposición anómala por la que el metal menos noble se deposita preferentemente frente al más noble, lo que dificulta el control de la composición de la aleación [43, 44]. Es importante tener en cuenta además que este efecto se magnifica cuando se trata de la electrodeposición de nanomateriales [45].

Además de depositar metales o aleaciones, la electrodeposición permite sintetizar materiales con estructura multicapa, mediante dos aproximaciones diferentes. Por un lado, el sustrato puede exponerse de manera alternativa a dos (o más) electrolitos que contienen iones electroactivos de un único material metálico (*double-bath electro-deposition*), permitiendo de esta manera el crecimiento de cualquier combinación de materiales que puedan electrodeponerse individualmente [46]. Aunque esta técnica permite crecer una gran cantidad de heteroestructuras, es difícil de implementar cuando se pretenden fabricar multicapas. Por ello, es mucho más habitual utilizar un único electrolito (*single-bath electro-deposition*). En esta técnica se combinan iones electroactivos de diferentes materiales en el un mismo electrolito. Cambiando el potencial de crecimiento es posible reducir diferentes iones, y por tanto, es posible depositar láminas de diferente composición [43]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que no todas las combinaciones de materiales son posibles: para crecer

dos láminas consecutivas de diferentes materiales es necesario que los potenciales de reducción de cada material estén suficientemente separados ya que, en caso contrario, crece una aleación en lugar de una estructura multicapa. Escogiendo los materiales adecuados y las condiciones de crecimiento apropiadas es posible sintetizar multicapas de elevada calidad cristalina con propiedades magnéticas similares a aquellas sintetizadas utilizando técnicas de deposición física [47-49].

Por sus características y, en particular, por el hecho de que permite recubrir de manera conforme únicamente superficies conductoras, la electrodeposición es una técnica muy útil para la síntesis de nanoestructuras, utilizando para ello plantillas o máscaras aislantes sobre superficies conductoras [50-52]. Durante el proceso de electrodeposición de sustratos recubiertos con máscaras aislantes, únicamente se depositará material en aquellas zonas del sustrato donde el electrolito esté en contacto directo con la superficie conductora, reproduciendo el patrón definido por la máscara sobre el sustrato. De hecho, esta es la base de la técnica de crecimiento más utilizada para la fabricación de nanohilos metálicos: la electrodeposición asistida por membrana nanoporosa [53, 54]. Este proceso se basa en la utilización de plantillas nanoporosas, cuyos poros se rellenan con material metálico durante el proceso de electrodeposición, formando nanohilos cilíndricos. Las membranas más utilizadas para la fabricación de nanohilos por electrodeposición son de policarbonato (PC) [55] o alúmina (AAO) [56, 57] y la principal diferencia entre ambas está en la distribución de poros: las membranas de PC presentan una distribución aleatoria resultante del proceso de fabricación por bombardeo iónico [58], mientras que las de alúmina presentan una distribución de poros altamente ordenada generando un patrón hexagonal, estructura característica del óxido de aluminio (Al_2O_3) formado durante el proceso de anodización [54]. Antes del proceso de electrodeposición es necesario cubrir una de las caras de las membranas con un material conductor, que actuará como cátodo durante el proceso de electrodeposición. Tras el proceso de electrodeposición es posible obtener matrices de nanohilos verticales (manteniendo la membrana) o nanohilos individuales en disolución (eliminando la membrana con un ataque químico).

Además, la electrodeposición se puede utilizar para la fabricación de nanoestructuras con morfologías más complejas. Una posibilidad es modificar los poros de las membranas en los procesos de electrodeposición asistida por membrana. En el caso de la utilización de PC es posible fabricar plantillas con poros interconectados variando el ángulo de incidencia de los iones pesados que, por perforación, generan los poros de la membrana [59]. Por otro lado, con las membranas de alúmina, el proceso de anodización se puede modificar de manera que se generen cambios radiales en los poros [60, 61], con la posibilidad de llegar a conectarse entre si formando redes

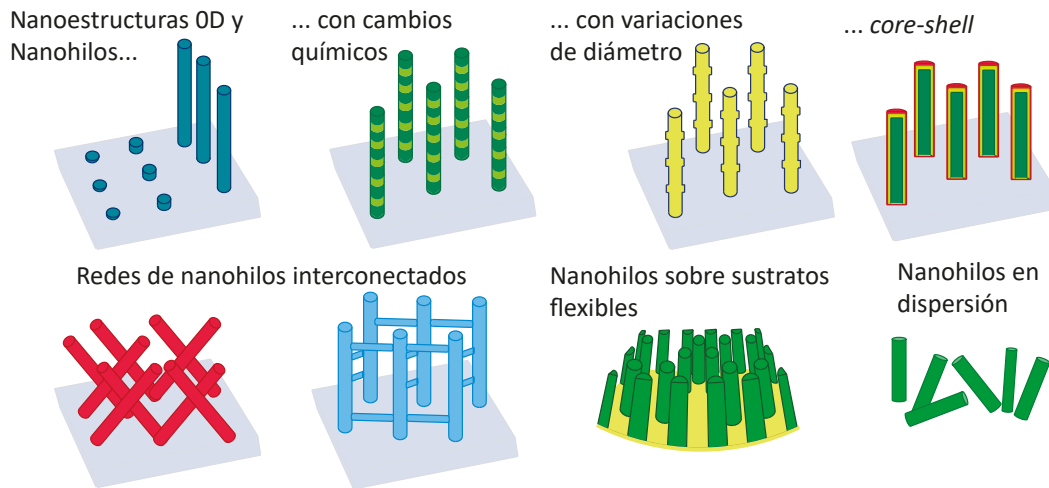


Figura 1.3 Esquema de los diferentes tipos de nanoestructuras que se pueden obtener con la técnica de síntesis de electrodeposición asistida por membrana.

tridimensionales [62]. La utilización de estas membranas como plantillas en procesos de electrodeposición permite crear matrices de nanohilos o nanotubos interconectados, muy interesantes para el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos y espín-caloritronicos [63, 64]. Otra alternativa para la fabricación de nanoestructuras tridimensionales complejas es la combinación de la electrodeposición con otras técnicas avanzadas de litografía como la litografía láser [52] o la litografía de doble fotón [65-67]. Esta combinación permite crear estructuras de formas complicadas como *buckyballs* magnéticas[68], microrobots [69] o tetrapódos [70], abriendo el campo para la fabricación de una enorme cantidad de estructuras con potencial interés en nanomagnetismo tridimensional. En la figura 1.3 se muestran algunos de los ejemplos citados de nanoestructuras sintetizadas por electrodeposición asistida por plantilla.

1.3. Nanohilos ferromagnéticos electrodepositados

Como hemos explicado anteriormente, la electrodeposición es una técnica muy versátil que, combinada con plantillas porosas, permite fabricar nanohilos ferromagnéticos. En los últimos años, se ha realizado una intensa investigación en la modificación de las propiedades magnéticas de nanohilos ferromagnéticos electrodepositados siguiendo diversas estrategias. A continuación se revisan estas estrategias para poner en contexto las que se han seguido y desarrollando en esta tesis doctoral.

Dado que la fabricación de nanohilos requiere de una plantilla nanoporosa, una de las estrategias consiste en la modificación de la morfología de los nanohilos electrodepositados y, con ello, sus propiedades magnéticas, modificando las membranas nanoporosas de AAO, introduciendo por ejemplo modulaciones en el diámetro. Estas membranas se fabrican mediante un proceso electroquímico de anodización, que consiste en una reacción de oxidación de la superficie de Al en presencia de un medio ácido. Modificando los parámetros de anodización (potencial aplicado, temperatura y composición del electrolito) se pueden introducir cambios en el diámetro de poro de manera controlada [71, 72]. Utilizando estas membranas como plantilla para la electrodeposición, se obtienen nanohilos con modulaciones de diámetro a lo largo del eje longitudinal (*bamboo-like*) [73, 74]. Estas modificaciones locales del diámetro actúan como puntos de anclaje para las paredes de dominio magnético cuando se mueven bajo la aplicación de campos magnéticos y corrientes [75], lo que puede impulsar el uso de los nanohilos en aplicaciones en espintrónica. Siguiendo esta misma estrategia y haciendo estos cambios de diámetros más abruptos, es posible realizar interconexiones entre los hilos dando lugar a planos que se extienden de manera ortogonal a la matriz de nanohilos. En este caso, la generación de estos planos de interconexión tiene un efecto directo en las propiedades de la matriz de hilos observando un cambio de la dirección del eje fácil, que pasa de estar situado a lo largo de los hilos a situarse en perpendicular a los mismos. Además, jugando con la distancia entre los planos y el diámetro de los hilos puede controlarse la dirección de este eje fácil de imanación [76].

Una aproximación diferente consiste en utilizar las estrategias mencionadas anteriormente para fabricar multicapas por electrodeposición que permiten introducir cambios de composición en la dirección axial de los nanohilos. La técnica de doble electrolito es la menos utilizada, pero se pueden encontrar distintos trabajos donde se intercalan diferentes materiales magnéticos, como por ejemplo Ni/Co [77] o NiCo/Ni [78], a lo largo de la dirección axial de los nanohilos. Además de tener propiedades magnéticas diferentes, el Ni (fcc) y el Co (hcp) tienen estructuras cristalinas distintas. La diferencia de orientación cristalina de ambos materiales hace que las intercaras sean abruptas y se generen *stray fields* que actúan como puntos de anclaje de las paredes de dominio. Combinando segmentos de diferente composición y variando las longitudes de cada segmento se pueden generar estructuras multidominio [78, 79].

Habitualmente se utiliza la técnica de único electrolito para sintetizar multicapas en nanohilos. En la mayor parte de los casos se combinan segmentos magnéticos y no magnéticos, generalmente de Cu [80, 81], permitiendo una modificación de las propiedades magnéticas de este tipo de nanohilos eligiendo adecuadamente los

materiales que forman las distintas capas, así como el espesor de las mismas [82]. De este modo, es posible observar fenómenos físicos muy interesantes como la aparición de superparamagnetismo en nanohilos [83] o la medida de efectos tipo *ratchet* en los procesos de imanación [84]. También es posible aprovechar la dependencia del fenómeno de la codeposición anómala con el potencial de crecimiento para fabricar nanohilos con cambios locales de composición en la dirección axial. Esto genera cambios locales en las propiedades magnéticas, en especial en la imanación de saturación y/o en la anisotropía magnetocristalina, creando así distintos perfiles de energía para el movimiento de las paredes de dominio a lo largo del hilo. Por ejemplo, los cambios locales de composición $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ en nanohilos de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) actúan como puntos de anclaje para el movimiento de paredes, además de inducir la aparición de paredes magnéticas protegidas topológicamente [85-87].

Como se puede ver en estos ejemplos, los nanohilos ferromagnéticos pueden albergar texturas magnéticas complejas, responsables de la existencia de nuevas propiedades físicas. En estas estructuras, tanto la morfología como la composición modifican estas propiedades. Mediante los ejemplos citados, se ha visto como utilizando la electrodeposición se pueden fabricar una amplia variedad de nanohilos con propiedades magnéticas muy distintas y con potencial aplicación e interés para el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos.

1.4. Objetivos y estructura de la tesis doctoral

Por todo lo dicho anteriormente, los nanohilos ferromagnéticos electrodepositados suponen un campo de trabajo muy interesante, tanto para el estudio de propiedades magnéticas asociadas al magnetismo tridimensional, como para su implementación en aplicaciones en diversos campos de la nanotecnología. Para ello es necesario, por un lado, ampliar las posibilidades de control de las propiedades magnéticas durante la electrodeposición de los nanohilos y, por otro, proponer una forma de escalar la producción de nanohilos, con el fin de cerrar el *gap* existente entre la fabricación de prototipos en el laboratorio y el desarrollo de aplicaciones reales en el mercado. Con estas ideas en mente, planteamos los objetivos de la tesis doctoral:

Escalado en la producción de nanohilos. Los nanohilos electrodepositados han mostrado en los últimos años un enorme potencial para el desarrollo de aplicaciones. No obstante, en la mayor parte de los casos, la escasa producción de material limita su uso al desarrollo de prototipos. Es necesario por tanto idear

un método de crecimiento que escale la fabricación de nanohilos. Planteamos en este sentido los objetivos siguientes:

- Optimizar la fabricación de membranas nanoporosas permitiendo un aumento en la cantidad de nanohilos y una reducción de costes y tiempos de fabricación.
- Optimizar el crecimiento de nanohilos ferromagnéticos en las membranas anteriores.
- Mostrar la bondad de método de escalado fabricando un *composite* de nanohilos y nanopartículas que pueda utilizarse en la fabricación de imanes permanentes.

Modificación de las propiedades magnéticas de nanohilos. Como hemos visto en la introducción, la nanoestructuración permite el control de las propiedades magnéticas de los nanohilos. En este sentido, planteamos los siguientes objetivos:

- Diseñar un protocolo de crecimiento que permita la fabricación de nanohilos con modificación de la composición en la dirección radial.
- Con el fin de validar el protocolo de crecimiento, estudiar las propiedades magnéticas de un sistema magnético tipo tricapa.
- Fabricar nanohilos con gradientes axiales de composición, con el fin de obtener procesos asimétricos de imanación (efectos tipo *ratchet*).

Crecimiento de nuevas estructuras tridimensionales. La aparición del nanomagnetismo tridimensional requiere el desarrollo de nuevos sistemas de crecimiento. En este sentido, en la tesis doctoral planteamos el siguiente objetivo:

- Explorar la combinación de FEBID y electrodeposición para la fabricación de estructuras magnéticas tridimensionales.

Técnicas experimentales y de caracterización

En este capítulo se resumen las técnicas experimentales y de caracterización utilizadas durante el desarrollo de la tesis doctoral.

2.1. Síntesis de membranas de alúmina

Para la fabricación de los nanohilos en esta tesis doctoral se ha utilizado electrodeposición asistida por plantilla nanoporosa. Antes del crecimiento es necesario preparar las plantillas. Describimos en esta sección el procedimiento seguido para la fabricación de plantillas nanoporosas de alúmina (AAO) a partir de discos de Al.

2.1.1. Electropulido

Para fabricar las membranas de AAO partimos de discos de Al de elevada pureza ($\sim 99.999\%$) suministrados por Goodfellow. El proceso de síntesis de las membranas comienza por la limpieza y el electropulido de los discos.

El proceso de limpieza de la superficie de los sustratos de aluminio se realiza sumergiendo la muestra en acetona, etanol y agua durante 10 min para cada disolvente en baño de ultrasonidos. Después de la limpieza se realiza el electropulido, proceso que juega un papel muy importante en la formación de poros y el crecimiento ordenado de los mismos en la membrana [88]. Se lleva a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos, donde el disco de Al actúa como ánodo. Como cátodo se utiliza una malla de Pt. Aplicando una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo se genera un flujo de corriente desde el ánodo, donde la superficie metálica del aluminio se disuelve en el electrolito, hasta el cátodo. En el cátodo (malla de Pt en este caso) ocurre la reacción de reducción de H^+ y evolución de H_2 . Durante el electropulido se reduce la rugosidad superficial del aluminio mediante la eliminación de las impurezas superficiales, consiguiendo una superficie lisa y plana con acabado especular. El electropulido se lleva a cabo utilizando una disolución de ácido perclórico y etanol

en proporción 1:4 vol., aplicando un potencial constante de 20 V durante 5 minutos y manteniendo la temperatura de la disolución a 3°C. El electrolito se mantiene en constante agitación para evitar la concentración de burbujas de H₂ en la superficie del cátodo.

2.1.2. Anodización

El proceso electroquímico de anodización consiste en oxidar la superficie del Al para formar una lámina nanoporosa de óxido de Al (Al₂O₃, o alúmina). De la misma manera que el electropulido, se lleva a cabo en una celda de dos electrodos, donde el Al actúa como ánodo y como cátodo se utiliza una malla de Pt. Los principales parámetros que controlan la anodización y por tanto, la morfología de las membranas de alúmina, son el voltaje aplicado, el electrolito, la temperatura y el tiempo de anodización.

La anodización de Al en electrolitos acuosos da lugar a la formación de películas de óxido con dos morfologías diferentes: el uso de electrolitos neutros o ligeramente ácidos (pH 5-7) origina una capa de óxido de tipo barrera [89, 90] (ver figura 2.1.a) mientras el uso de electrolitos ácidos produce la formación de una capa de óxido nanoporosa (AAO) (ver figura 2.1.b) [57, 72, 91]. La cinética de la reacción es diferente en cada caso. Mientras que en el caso de la formación de una capa de óxido tipo barrera, la densidad de corriente bajo condiciones potencioestáticas, así como el ritmo de crecimiento, decrece exponencialmente con el tiempo (figura 2.1.c), en el caso de la formación de AAO, la densidad de corriente es constante durante la anodización bajo condiciones potencioestáticas debido a que el espesor de la capa barrera formada en el fondo de los poros se mantiene constante (figura 2.1.d).

En el caso del proceso de formación de AAO, se pueden diferenciar cuatro etapas en la evolución de la densidad de corriente con el tiempo, tal y como se muestra en la figura 2.1.d. En la primera región (i), la densidad de corriente decrece rápidamente debido a la formación de una capa de óxido de Al de elevada resistividad, situación similar a la descrita en la figura 2.1.c. Esta bajada de la densidad de corriente alcanza un valor mínimo en la región (ii) que se corresponde con la formación de poros en las irregularidades superficiales del Al. Estas irregularidades inducen un calentamiento local debido a la concentración de líneas de campo eléctrico que favorece la disolución asistida químicamente de la alúmina. En la región (iii), la densidad de corriente decrece y se produce una competición entre la nucleación de nuevos poros y el aumento de tamaño de los ya existentes. En la última región (iv) la densidad de corriente decrece ligeramente hasta alcanzar un valor constante,

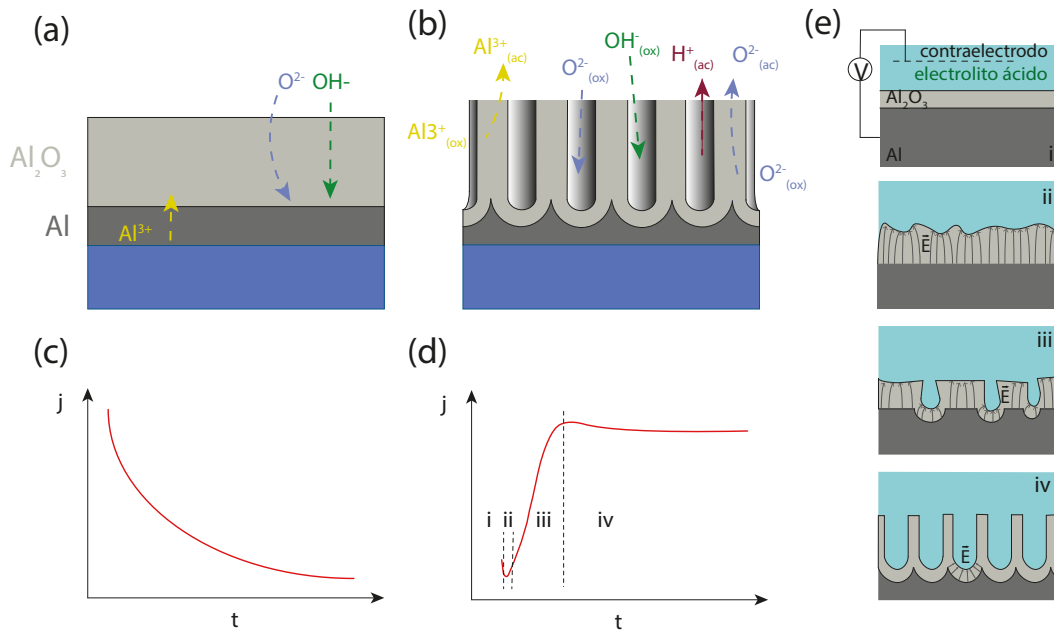
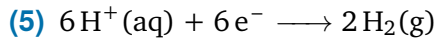
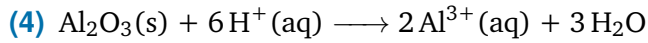
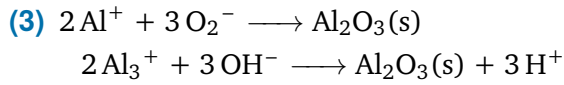
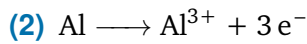
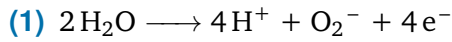


Figura 2.1 Esquema de la migración de iones durante el proceso de anodización de Al en (a) electrolitos básicos y (b) electrolitos ácidos. Evolución de la densidad de corriente durante el proceso de anodización para (c) electrolitos básicos y (d) ácidos. (e) Esquemas de las diferentes etapas de la formación de poros correspondientes a los cuatro regímenes diferenciados durante la anodización en electrolitos ácidos.

donde se alcanza el equilibrio entre el crecimiento y la disolución de la alúmina. Este valor constante de la densidad de corriente indica el ritmo de crecimiento de los nanoporos. El espesor de la capa de óxido es linealmente proporcional a la carga total, y por tanto, al tiempo de anodización, mientras que el espesor de la capa barrera al fondo de los poros es constante. En este caso, hay un balance entre la formación de alúmina en la intercara metal/óxido por medio de la migración de O^{2-}/OH^- hacia el Al y la disolución asistida por campo eléctrico del óxido en la intercara óxido/electrolito con la consecuente formación de cationes Al^{3+} [92, 93].

La formación de las membranas de AAO tiene lugar a través de reacciones químicas siguientes. Inicialmente se produce una reacción de separación de las moléculas de agua (1) en la intercara electrolito/óxido. En la intercara metal/óxido se forman iones Al_3^+ cuando el aluminio se oxida (2), reaccionando con los iones O^{2-}/OH^- que migran a través de la capa barrera debido al campo eléctrico generado (3). Si la concentración de iones H^+ es lo suficientemente alta ($pH < 1.77$), se produce la disolución asistida por campo de la capa de óxido en las hendiduras de la intercara óxido/electrolito (4). Finalmente se produce la formación de hidrógeno en la superficie del cátodo (5).



La estructura nanoporosa de la membrana se define por diferentes parámetros como son el diámetro de poro (D_p) y la distancia entre los mismos (D_{int}), el espesor de la capa barrera (t_b), el espesor de la pared de los poros (t_w), la densidad de poros (ρ_p) y la porosidad (P). Los valores de estos parámetros dependen de las condiciones de anodización: voltaje aplicado, pH, tipo y concentración del electrolito, así como la temperatura del mismo [54, 57]. Para AAO con una distribución hexagonal de poros ideal, se pueden establecer las siguientes relaciones entre los parámetros teniendo únicamente en cuenta consideraciones geométricas [94]:

$$D_{int} = D_p + 2t_w$$
$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{3}D_{int}^2}$$
$$P(\%) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D_p}{D_{int}} \times 100$$

En tamaño de poro depende del voltaje de anodización y del electrolito, siendo posible ajustarlo en un rango entre 5 y 900 nm (mediante ensanchamiento de los poros) [92, 95, 96]. El diámetro de poro aumenta con el voltaje de anodización y con la temperatura y decrece con el aumento del pH del electrolito debido a un aumento en la velocidad de disolución del óxido en el fondo de los poros [97]. Habitualmente se utilizan tres tipos de electrolitos para la preparación de las membranas de AAO, cubriendo diferentes rangos de diámetro de poro: ácido sulfúrico ($D_p \sim 20$ nm), ácido oxálico ($D_p \sim 50$ nm) y ácido fosfórico ($D_p \sim 200$ nm).

Además de depender del electrolito, el tamaño de poro depende del potencial aplicado. En función del potencial aplicado los procesos de anodización se clasifican en anodización suave (*mild anodization*) o anodización fuerte (*hard anodization*).

En la anodización suave, el rango de potenciales aplicados está por debajo del potencial de ruptura del óxido formado. El proceso de anodización suave, que consta de

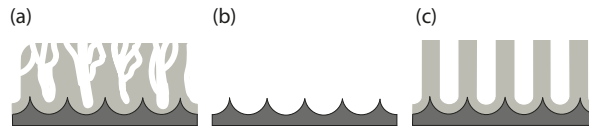


Figura 2.2 Esquema de la morfología de los poros y de la superficie del sustrato de aluminio después de: (a) la primera anodización, (b) ataque químico de la alúmina y (c) la segunda anodización.

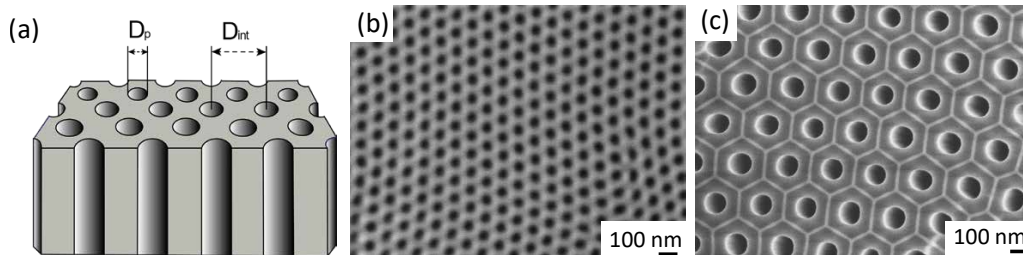


Figura 2.3 Membranas de alúmina. (a) Esquema de los parámetros diámetro de poro D_p y distancia entre poros D_{int} . Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de alúminas sintetizadas utilizando un proceso de anodización suave (b) y fuerte (c).

dos procesos consecutivos de anodización, se propuso por primera vez por Masuda y Fukuda [98] y también se conoce como anodización en doble paso. En el caso particular de esta tesis doctoral, se ha realizado una primera anodización en ácido oxálico 0.3 M, aplicando 40 V a 3°C durante 24 h. Durante este proceso de anodización se produce un autoordenamiento de los poros en la intercara metal/óxido (ver figura 2.2.a). Una vez finalizada la primera anodización, se elimina el óxido formado mediante un ataque químico con una disolución de 0.18 M CrO_3 y 0.72 M H_3PO_4 . La superficie del aluminio presenta un patrón hexagonal que facilita el crecimiento de poros ordenados en la dirección normal al sustrato (ver figura 2.2.b). El segundo proceso de anodización se lleva a cabo bajo las mismas condiciones que el primero y, al final del mismo, se obtiene un patrón de poros altamente ordenados con un diámetro de poro homogéneo (ver figura 2.2.c). La densidad de corriente durante ambos pasos de anodización es de 1.8 mA/cm^2 . Con el fin de obtener membranas de $60 \mu\text{m}$ de espesor fijamos el tiempo de la segunda anodización en 20 h. Con este procedimiento de anodización se obtienen membranas con $D_p = 57 \pm 5 \text{ nm}$ y $D_{int} = 100 \pm 5 \text{ nm}$ (ver figura 2.3.b).

Para obtener tamaños de poro mayores se ha utilizado un proceso de anodización fuerte [72]. En este proceso, el potencial aplicado es mayor que el potencial de ruptura del óxido formado. Para evitar la formación de grietas y defectos en las membranas, es importante disipar el calor generado en la membrana de alúmina debido a la alta concentración de campo eléctrico en la interfase aluminio/alúmina. Para ello, el electrolito ácido se combina con aditivos como el etanol [72, 99], que

permite reducir la temperatura de la anodización debido a su baja temperatura de congelación (-114.3°). Además, debido a su baja temperatura de evaporación, el etanol actúa como disipador de calor durante el proceso, lo que es importante para prevenir posibles incrementos locales de temperatura que pueden quemar la intercara aluminio/alúmina [99]. Durante esta tesis doctoral se ha utilizado un proceso de anodización fuerte para sintetizar nanohilos de tamaño de poro de 100-120 nm, utilizando como electrolito una mezcla de ácido oxálico 0.3 M y 5 % vol. etanol a una temperatura de 0°. Se ha utilizado un potencial de 80 V durante 5 minutos que posteriormente se ha aumentado hasta 140 V a un ritmo de 0.08 V/s. La densidad de corriente alcanzada para 140 V fue de 50 mA/cm² y el tiempo total de la anodización de 2h. Con este proceso de anodización se obtienen tamaños de poro de $D_p = 110 \pm 10$ nm y $D_{int} = 300 \pm 10$ nm (ver figura 2.3.c).

2.1.3. Eliminación de aluminio y apertura de poros

Tras la fabricación de las membranas de alúmina, es necesario eliminar, mediante ataque químico, el Al sobrante y la capa barrera de óxido que hay en el fondo de los poros. Para la eliminación del aluminio se ha utilizado una disolución de 3.25 M HCl y 0.74 M CuCl₂. Para eliminar la capa barrera del fondo de los poros se ha utilizado una disolución de H₃PO₄ 5%vol. El tamaño de poro de las membranas se puede aumentar con este electrolito llegando hasta los 70 nm en el caso de las membranas de doble paso y hasta los 200 nm en el caso de las membranas de anodización fuerte.

2.2. Electrodeposición asistida por membrana

La electrodeposición se ha llevado a cabo en una celda de tres electrodos (ver figura 2.4). La celda se compone de una base de acero inoxidable sobre la que colocamos la muestra, en este caso la membrana de AAO o PC, que actúa como cátodo durante la electrodeposición. Para ello, previamente a la electrodeposición metalizamos una de sus caras con una película delgada conductora. Como ánodo utilizamos una malla de Pt y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (NaCl 3 M). Todos los potenciales mencionados en esta tesis doctoral están referidos a este electrolito. Atornillada a la base de la celda se encuentra la tapa, que se compone de un cilindro hueco de teflón que posteriormente se rellena con el electrolito. El electrolito consiste en una disolución de base acuosa que contiene los iones metálicos de los materiales que van a ser reducidos en el sustrato (iones

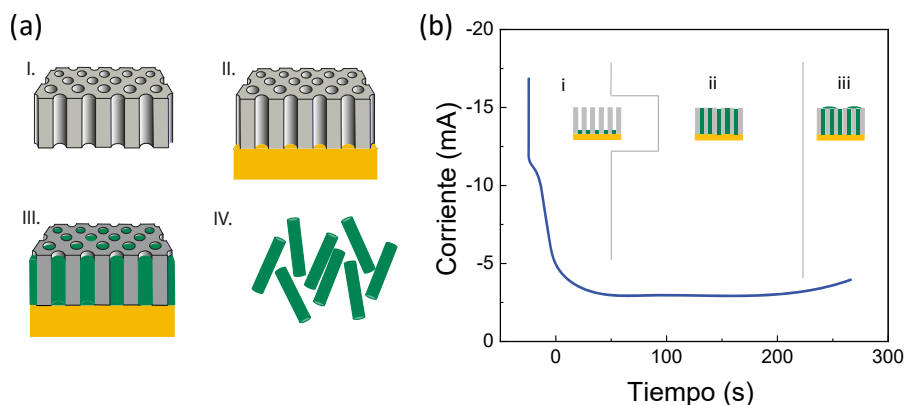


Figura 2.5 (a) Esquema del proceso de síntesis de nanohilos por electrodeposición: como sustrato se utilizan membranas nanoporosas (I), sobre las que se evapora un contacto metálico (II) que actúa de cátodo durante el proceso de electrodeposición. Durante este proceso los poros de la membrana se rellenan con material metálico (III). Los nanohilos se pueden mantener en la membrana o liberarlos de la misma mediante ataque químico (IV). (b) Evolución temporal de la corriente durante el proceso de electrodeposición de nanohilos. Aparecen indicadas las tres etapas del proceso: (i) nucleación, (ii) región de crecimiento constante, (iii) rebose.

este segundo régimen en el que los poros se rellenan, la longitud de los nanohilos es lineal con el tiempo lo que permite controlar la longitud de estos a través del tiempo de electrodeposición. Finalmente, cuando el material depositado alcanza la parte superior de la membrana, el material crecido rebosa por encima de esta y comienza a formarse una lámina delgada sobre la misma. La superficie activa para la electrodeposición aumenta y por consiguiente aumenta el valor de corriente, lo que permite detectar fácilmente cuando los poros están completamente rellenos (iii).

2.3. Técnicas de microscopía y espectroscopía electrónica

2.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) es una técnica de caracterización que se basa en barrer la superficie de la muestra con un haz de electrones, recogiendo las señales emitidas por la muestra durante el barrido.

Durante esta tesis doctoral hemos utilizado un microscopio SEM JEOL JSM 6335F para llevar a cabo la caracterización estructural y química de los nanohilos. Este

microscopio se encuentra disponible en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la UCM y está equipado con un detector de rayos X de Oxford Instruments, modelo X-Max de 80 mm² con una resolución de 127 eV a 5.9 KeV que hemos utilizado para llevar a cabo la caracterización química mediante Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS*). En esta técnica se detectan los rayos X originados de las colisiones inelásticas entre los electrones del haz de un microscopio electrónico con los electrones de la muestra para acceder a la composición química de la misma. Las medidas de EDS se han utilizado en esta tesis para estudiar la composición química de los nanohilos.

Para la caracterización de las membranas de alúmina hemos utilizado un microscopio SEM de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM*) modelo ZEISS disponible en IMDEA Nanociencia. Su funcionamiento es igual al de un SEM convencional, pero cuenta con diversos tipos de detectores de electrones secundarios que permiten obtener mayor resolución y profundidad de campo, dando una mayor apariencia tridimensional a las imágenes. Además, este microscopio permite tomar imágenes utilizando bajos voltajes de aceleración de los electrones (1-5 kV), lo que evita la acumulación de carga eléctrica en muestras aislantes. Para la caracterización de las membranas de alúmina hemos utilizado voltajes y corrientes del filamento emisor de electrones de 2 kV y 1.2 pA, respectivamente.

2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) es una técnica de caracterización que se basa en la interacción entre la muestra y un haz de electrones que atraviesan la misma. Los modos de operación más comunes en microscopía electrónica de transmisión son:

- Modo de barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*): se utiliza un sistema de barrido que permiten enfocar el haz de electrones en puntos concretos de la muestra y realizar barridos. Este sistema proporciona una gran resolución y es muy útil para realizar análisis químicos.
- Modo de alta resolución (*High-Resolution, HR-TEM*): se utilizan lentes para la corrección de aberraciones (cromáticas y/o esféricas) que permiten mejorar la resolución del microscopio (<0.05 nm). Para ello las muestras tiene que ser muy delgadas, con espesor inferior a 100 nm.
- Imagen de campo claro (*Bright Field, BF*): con las lentes detectoras de campo claro, la imagen se forma únicamente con electrones no dispersados, de

manera que las zonas de la muestra que originan una mayor dispersión de los electrones muestran contrastes oscuros. Este modo de adquisición de imágenes es sensible a las regiones de mayor espesor de la muestra, fronteras de grano, dislocaciones, etc.

- Imagen de campo oscuro (*High Angle Annular Dark Field, HAADF*): los detectores HAADF recogen los electrones dispersados elásticamente en medidas en modo STEM. Las imágenes HAADF muestran un elevado contraste Z, lo que permite hacer un análisis químico a escala atómica del material.
- Difracción de electrones (*Electron Diffraction, ED*): los electrones dispersados elásticamente por la muestra contienen información sobre la estructura cristalina y la orientación de la misma. Estos electrones se enfocan con las lentes situadas después de la muestra para formar un patrón de difracción de electrones, que da información sobre la calidad cristalina de la muestra, así como sobre su orientación.

Además, de la obtención de imágenes, a lo largo de la tesis doctoral también hemos utilizado este tipo de microscopios para realizar medidas de espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (*Electron Energy Loss Spectroscopy*). Esta técnica de espectroscopía electrónica se basa en analizar las pérdidas de energía que sufren los electrones primarios al interactuar inelásticamente con la muestra. Esta técnica se lleva a cabo en microscopios TEM, donde los electrones se pueden acelerar en un rango de energías mayor que en SEM. Las pérdidas de energía de los electrones se pueden detectar haciendo pasar los electrones transmitidos por la muestra por diferentes filtros de energía, que separan los electrones en función de su energía. Combinando EELS con el modo STEM se pueden obtener mapas bidimensionales de composición. Una de las ventajas que ofrece la espectroscopía EELS en comparación con otras técnicas de espectroscopía (como EDS) es su alta sensibilidad a elementos ligeros (C, N, O, ...) lo que permite comprobar el estado de oxidación de las muestras.

Las medidas de TEM realizadas durante esta tesis doctoral se llevaron a cabo en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid en colaboración con la Dra. María Varela del Arco y con Alejandra Guedeja-Marrón Gil. El equipo utilizado fue un TEM de alta resolución modelo JEOL ARM200cF equipado con un corrector de aberración esférica CEOS y un espectrofotómetro Gatan Quantum (EELS). Como voltaje de aceleración de los electrones se utilizaron 200 kV.

2.4. Técnicas de caracterización magnética

Las medidas de caracterización magnética se llevaron a cabo utilizando los magnetómetros SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) modelo MPMS-5S (Quantum Design) del Instituto de Magnetismo Aplicado — en colaboración con la Dra. Patricia de la Presa — y del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón — en colaboración con la Dra. Irene Lucas— así como el Magnetómetro de Muestra Vibrante (*VSM - Vibrating Sample Magnetometer* modelo EZ-7 (MicroSense) del Instituto de Técnica Aeroespacial (INTA) en colaboración con el Dr. Ruy Sanz y Carolina Martín-Rubio. Además de las medidas de ciclos de histéresis, a lo largo de la tesis doctoral hemos utilizado el VSM para realizar diagramas de curvas de primera imanación (*First Order Reversal Curves, FORC* [101, 102]). Describimos a continuación muy brevemente los principios de esta técnica.

Los diagramas FORC se construyen con curvas de inversión de la imanación de primer orden (*First Order Reversal Curves*) y son utilizados para entender los procesos magnéticos en sistemas pequeños (nanopartículas, nanohilos...). Para obtener las curvas de primera imanación (ver figura 2.6.b), primero se satura la muestra aplicando campo magnético igual a H_{Sat} . Una vez saturada, la medida se inicia desde un estado magnético intermedio (denominado campo de inversión, H_R) desde el que se aplican campos hasta volver al estado de saturación. La curva de primera imanación (o *histerón*) se muestra en color verde. Midiendo los histerones consecutivos hasta llegar a valores donde H_R es igual a H_{Sat} se obtiene la medida FORC (ver figura 2.6.c).

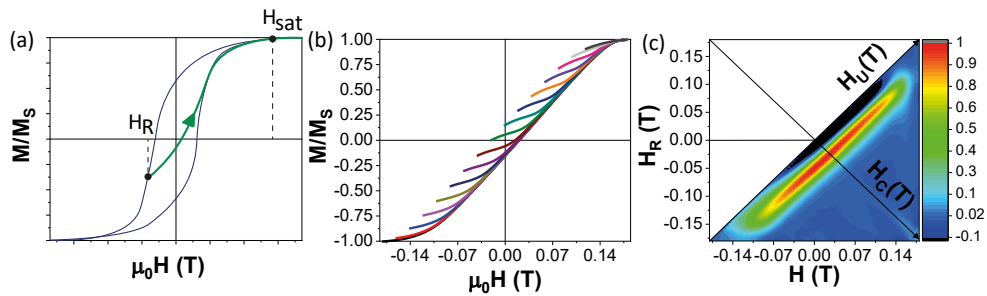


Figura 2.6 Representación de los parámetros clave para la interpretación de los diagramas FORC. (a) *Hysteron* donde se definen el campo coercitivo (H_C) y el campo de interacción (H_U). En verde aparece la curva de primera imanación. (b) Definición de FORC. Las medidas empiezan a campo aplicado H_R , con las medidas de la imanación a lo largo del FORC representadas por $M(H_R, H)$ aplicando campos magnético de valores negativos a positivos, M_S , hasta el campo de saturación, H_{Sat} . (c) Distribución de Preisach (o distribución FORC) representado en coordenadas (H_C, H_U).

Los datos de la imanación de los histerones se utilizan para determinar la distribución FORC, que se define como la segunda derivada mixta de la imanación (M), basada en el modelo de distribución de Preisach [101, 103]:

$$\rho(H, H_R) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(H_R, H)}{\partial H \partial H_R} \quad (2.1)$$

Para representar el diagrama FORC es conveniente cambiar las coordenadas, de manera que la distribución quede en función del campo coercitivo (H_c) y el campo de interacción (H_u). Ambos campos quedan definidos por:

$$H_C = \frac{H - H_R}{2} \quad (2.2)$$

$$H_U = \frac{H + H_R}{2} \quad (2.3)$$

En la figura 2.6.c se muestra un ejemplo de diagrama FORC representada en función de estas nuevas coordenadas.

2.5. Técnicas de radiación sincrotrón

2.5.1. Microscopía y espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPEEM)

La microscopía de rayos X de fotoemisión de electrones (*X-ray Photoemission electron microscopy, XPEEM*) es un tipo de microscopía basada en el efecto fotoeléctrico. Cuando una muestra es iluminada por una haz de fotones con una energía ($h\nu$) mayor que su función de trabajo (ϕ), se emiten electrones desde la superficie del material. Las variaciones en la fotoemisión de electrones se utilizan para generar imágenes de contraste de la muestra.

Las medidas de XPEEM realizadas durante esta tesis doctoral se llevaron a cabo en la línea de luz CIRCE del sincrotrón ALBA. CIRCE es una línea de rayos X blandos que cuenta con un monocromador de rejilla plana que cubre el rango de energías de 100-2000 eV. La fuente de esta línea es un undulador helicoidal APPLE II que permite el control total de la polarización de la luz, lo que permite obtener fotones lineal o circularmente polarizados. Esta línea cuenta con un microscopio Elmitec

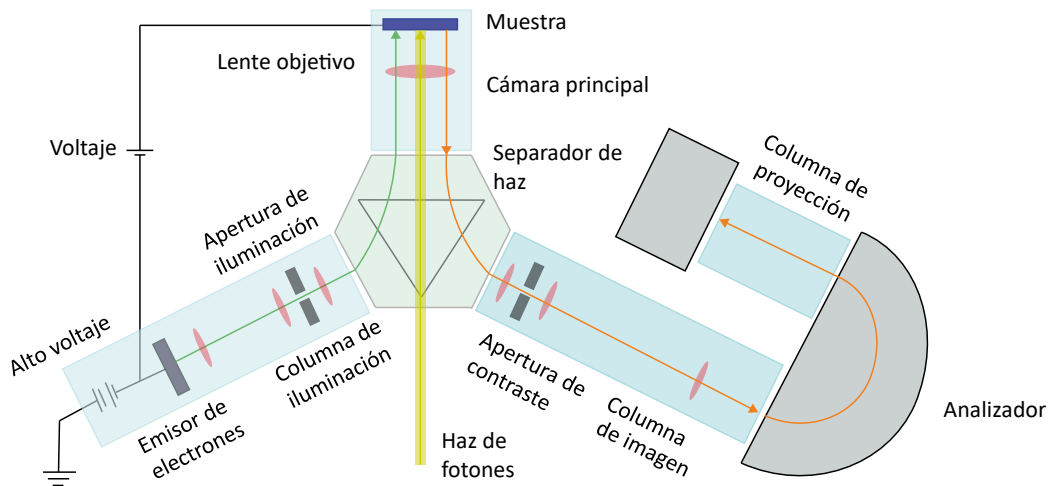


Figura 2.7 Diagrama esquemático del microscopio Elmitec LEEM/PEEM III. Figura replicada de la referencia [105].

LEEM/PEEM III (ver figura 2.7). En este microscopio, la muestra se encuentra en un portamuestras sometido a alto voltaje (10-20 kV) en el interior de una cámara de ultra-alto vacío. El haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra formando un ángulo de 16° . Los electrones fotoemitidos pasan por la lente objetivo, las aperturas (de contraste o energía), el analizador, que los separa en función de su energía y las lentes proyectoras antes de llegar al detector. La resolución espacial de esta técnica es de 20-30 nm. Además, esta línea cuenta con portamuestras que permiten aplicar campos magnéticos in-situ, tanto en el plano como fuera del plano lo que permite estudiar las propiedades magnéticas de la muestra bajo un amplio rango de condiciones [104].

La técnica de microscopía PEEM se puede utilizar para hacer imágenes de los electrones secundarios emitidos a una determinada energía cinética (por ejemplo, la energía del borde de absorción L_2 del Fe) haciendo un barrido a diferentes energías de fotón incidente. Además de obtener imágenes de absorción, se pueden obtener espectros de absorción seleccionando la región de interés de la muestra, y representando los valores de intensidad de la imagen en función de la energía del fotón incidente. Con esta técnica de absorción de rayos X (*X-Ray Absorption Spectroscopy*), se puede caracterizar químicamente una muestra además de estudiar los estados de oxidación del elemento seleccionado.

La técnica de Dicroísmo Magnético Circular de rayos X (*X-ray Magnetic Circular Dicroism*) nos permite estudiar la configuración magnética de una muestra mediante la obtención de imágenes de contraste magnético. En esta técnica, la muestra es iluminada con fotones circularmente polarizados positiva (μ^+) y negativamente

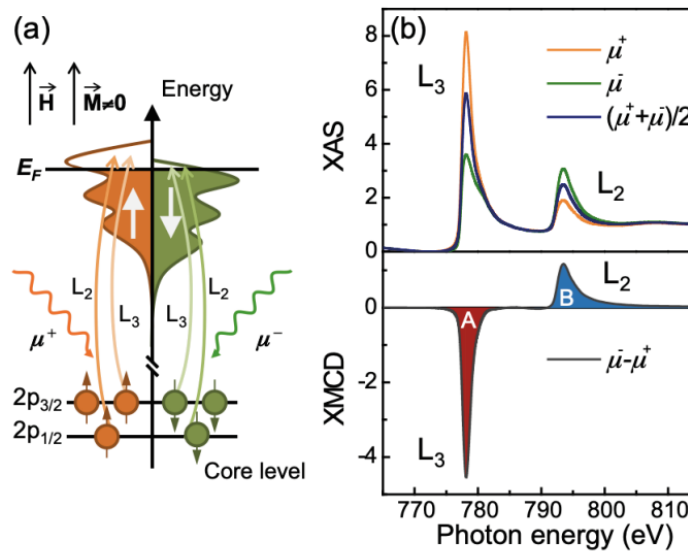


Figura 2.8 (a) Esquema XMCD de un sistema de un electrón en un material magnético. Los electrones del nivel $2p_{2/3}$ son excitados preferencialmente a estados *spin-up* en la banda 3d, mientras que los electrones de los niveles $2p_{1/2}$ son excitados preferencialmente a estados *spin-down*. (b) Espectros XAS y XMCD para el borde Fe $L_{2,3}$, mostrando la absorción para fotones polarizados positivamente (μ^+) y negativamente (μ^-), la suma (espectro de absorción) y la diferencia (espectro XMCD). Figura extraída de la referencia [106].

(μ^-). En el caso de los materiales magnéticos, la absorción de fotones circularmente polarizados en la banda 3d es diferente para cada sentido de la polarización. Esta diferencia de absorción se debe a una diferente orientación del espín de los electrones en los niveles $p_{1/2}$ y $p_{2/3}$ (correspondientes a los bordes de absorción L_2 y L_3 , tal y como se muestra en la figura 2.8.a).

Como se puede ver en la figura 2.8.b, el borde L_3 tiene una mayor intensidad de absorción cuando el haz de fotones incidente está circularmente polarizado positivamente (μ^+), mientras que el borde L_2 muestra mayor absorción para fotones incidentes circularmente polarizados negativamente (μ^-). La señal dicroica se obtiene restando ambas señales de absorción ($\mu^- - \mu^+$).

Tomando imágenes PEEM iluminando la muestra con fotones μ^+ y μ^- , y restándolas posteriormente, se obtienen imágenes donde el contraste es de origen magnético. Las zonas claras (y oscuras) en estas imágenes se corresponden con regiones de la muestra donde los momentos magnéticos están alineados paralelos (o antiparalelos) al haz de fotones incidentes, mientras que en las regiones con contraste gris intermedio los momentos magnéticos se orientan en ángulos diferentes, no observándose contraste cuando el momento magnético es perpendicular al haz incidente.

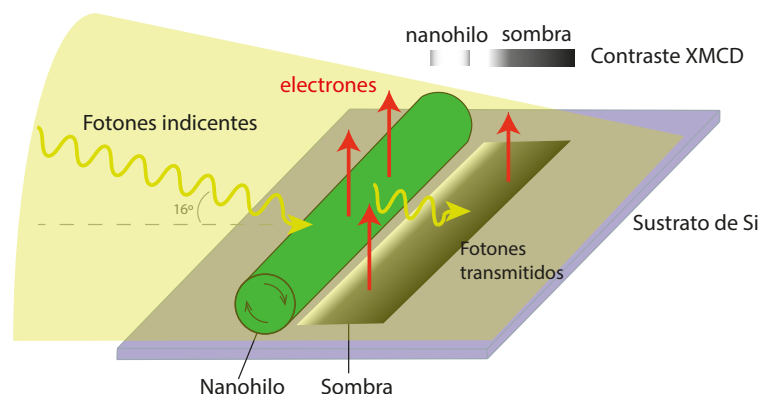


Figura 2.9 Esquema de los procesos de emisión de fotoelectrones en configuración *shadow-PEEM*.

A pesar de que esta técnica es sensible únicamente a la superficie del material (5-10 nm de profundidad), es posible utilizarla para estudiar la configuración magnética de nanoestructuras aprovechando el bajo ángulo de incidencia de los rayos X (normalmente de 16°). Recogiendo los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra, así como los generados por el haz de fotones transmitidos por la muestra y proyectados sobre la superficie del sustrato se puede obtener información tanto de la superficie como del interior de la nanoestructura (ver figura 2.9). Esta técnica se conoce como *Shadow XMCD-PEEM*. Es necesario mencionar que los contrastes claros de fotoemisión se corresponden con contrastes oscuros en transmisión y viceversa.

2.5.2. Microscopía y espectroscopía de transmisión de rayos X (TXM)

En la microscopía de transmisión de rayos X (*Transmission X-Ray Microscopy, TXM*) la muestra se ilumina con un haz de fotones monocromáticos, analizándose el haz transmitido a través de la muestra. La intensidad, energía y dirección de los rayos X transmitidos proporcionan información sobre la muestra. Las medidas de TXM realizadas durante esta tesis doctoral se llevaron a cabo en la línea de luz MISTRAL del sincrotrón ALBA. Esta línea trabaja con rayos X blandos en el rango de energías de fotón de 270-1200 eV.

En la figura 2.10 se muestra un esquema del microscopio. Un condensador formado por un capilar de vidrio elíptico de reflexión simple enfoca luz monocromática procedente del sincrotrón sobre la muestra, instalada en un goniómetro y una placa de traslación x-y-z. La señal transmitida es recogida por una *zone plate* Fresnel (de 25 nm de ancho de zona más externa) que actúa como lente objetivo del microscopio,

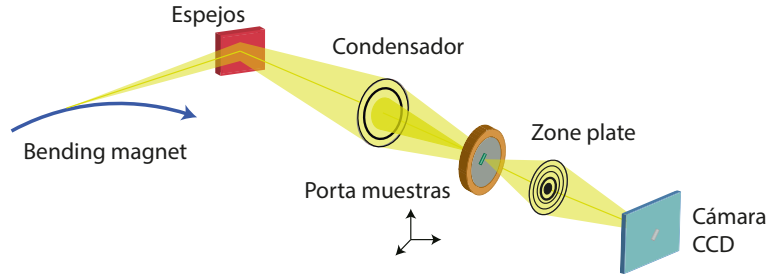


Figura 2.10 Esquema del microscopio de transmisión de rayos X. Figura replicada de la referencia [107].

generando una imagen de magnificación $\sim \times 1600$ que se proyecta directamente en una cámara CCD. La resolución espacial esperada es de 30 nm.

Utilizando el microscopio de transmisión se pueden obtener tanto espectros de absorción como imágenes XMCD. En el primer caso, los espectros de absorción se extraen en un serie de imágenes de absorción medidas para distintos valores de energía de fotón incidente a lo largo de un borde de absorción. Por otro lado, midiendo imágenes de absorción para luz circularmente polarizada a derechas y a izquierdas es posible obtener imágenes de XMCD como la diferencia de ambas imágenes de absorción. A diferencia del caso de la microscopia de fotoemisión de rayos X, al tratarse de transmisión, las imágenes de dicroísmo, con contraste magnético, se obtienen como:

$$\text{XMCD} = \log(\mu^+) - \log(\mu^-) \quad (2.4)$$

2.6. Simulaciones micromagnéticas

Con el fin de entender mejor el comportamiento de los nanohilos, hemos realizado simulaciones micromagnéticas utilizando el código MuMax3 basado en elementos finitos [108]. Con este código, la muestra magnética a simular es discretizada en celdas cúbicas en las que la imanación es homogénea. La dinámica de la imanación bajo un campo magnético externo aplicado se describe con la ecuación de *Landau-Lifshitz-Gilbert* (LGG):

$$\frac{dM}{dt} = \gamma \mu_0 M \times H - \left(\frac{\alpha}{M_s} M \times \frac{dM}{dt} \right) \quad (2.5)$$

donde M es la imanación en cada celda (imanación local), γ la constante giromagnética, μ_0 la permeabilidad magnética en vacío y α la constante de amortiguamiento.

El campo magnético efectivo de cada celda del sistema contiene diferentes contribuciones que dependen de la imanación, el campo externo aplicado y los parámetros del material. El estado de relajación de un sistema magnético se define como el estado de mínima energía y tiene en cuenta las siguientes contribuciones a la energía total:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{ex} + \epsilon_a + \epsilon_d + \epsilon_z + \dots \quad (2.6)$$

- Energía de intercambio o canje (ϵ_{ex}): tiene origen cuántico y ocurre cuando los electrones de un mismo o diferentes átomos solapan sus funciones de onda. Este solapamiento altera la energía de los estados en función de la disposición de los espines electrónicos. La interacción de canje tiende a alinear los momentos magnéticos entre sí y se define como:

$$\epsilon_{ex} = \int_V A_{ex} (\nabla \vec{m})^2 dV \quad (2.7)$$

donde A_{ex} es la constante de canje y \vec{m} el momento magnético. En el caso de matrices de nanohilos, el termino de energía de canje se extiende a los 6 primeros vecinos.

- Energía magnetostática o dipolar (ϵ_d): es la energía almacenada por el campo creado por la imanación. La energía magnetostática se debe a la interacción dipolar del momento magnético de cada átomo con el campo magnético generado por los átomos vecinos y promueve la creación de dominios magnéticos para reducir la imanación neta del material. Se define como:

$$\epsilon_d = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV \quad (2.8)$$

donde H_d el campo desimanador.

- Término de anisotropía (ϵ_a): tiene en cuenta la interacción de los momentos magnéticos con el campo cristalino creado por la red de átomos. En el caso de sistemas uniaxiales se define como:

$$E_a = K_u \cdot \text{sen}^2 \Theta \quad (2.9)$$

donde el término K_u es la constante de anisotropía.

- Energía de Zeeman (ϵ_z): se debe a la interacción de los momentos magnéticos del material con el campo magnético externo aplicado. A diferencia a las energías nombradas anteriormente, este término de energía es extrínseco al material y promueve la reorientación de la imanación en la dirección del campo aplicado. Se define como:

$$\epsilon_z = - \int_V \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} dV \quad (2.10)$$

donde \vec{H} es el campo magnético aplicado.

Escalado del proceso de fabricación de nanohilos

Tal y como hemos visto en la introducción, la electrodeposición asistida por membrana es una técnica muy utilizada para la producción de nanohilos metálicos debido a su versatilidad en lo referente a dimensiones de los nanohilos (con diámetro entre 10 y 200 nm y longitudes de decenas nanómetros hasta más de 100 μm), composición (metales puros, aleaciones, óxidos) y posibilidades de nanoestructuración. No obstante, a fecha de hoy no es posible obtener nanohilos electrodepositados en grandes cantidades, lo que limita la utilización de estas nanoestructuras a entornos de investigación científica y al desarrollo de prototipos y dispositivos a pequeña escala.

En principio, son varios los posibles campos que se beneficiarían de la posibilidad de fabricar nanohilos magnéticos a gran escala, fundamentalmente relacionados con aplicaciones asociadas al control de las propiedades magnéticas a través de la geometría y composición, así como a la fabricación de compuestos, en combinación con otros materiales. La forma cilíndrica de los nanohilos favorece el control de su movimiento bajo la aplicación de campos magnéticos externos, lo que los hace muy interesantes para aplicaciones biomédicas donde se pueden utilizar para transporte localizado de fármacos [10, 109] o en procesos de detección y tratamiento contra el cáncer [110-112]. Además, la posibilidad de sintetizar nanohilos con una estructura multicapa permite controlar su respuesta a campos magnéticos externos así como obtener materiales con funcionalizaciones múltiples [113, 114]. Por otro lado, la posibilidad de combinar los nanohilos magnéticos con otros materiales (polímeros, cerámicos ...) permite desarrollar materiales compuestos con un amplio campo de aplicaciones: sensores táctiles basados en propiedades magnetoeléctricas y/o magnetostrictivas [115, 116], almacenamiento de energía [117, 118], pinturas atenuadoras de microondas [119], imanes permanentes [12, 120, 121], etc.

En principio, la electrodeposición es una técnica escalable industrialmente y, de hecho, la electrodeposición de películas delgadas se utiliza de manera habitual para la fabricación de recubrimientos resistentes a la corrosión [122, 123], en la industria microelectrónica [124-126] o para la fabricación de discos duros [127, 128]. No obstante, no existen en la literatura ejemplos del procesos de escalado

en la fabricación de nanohilos electrodepositados. En el caso del escalado en la producción de nanohilos, es importante reseñar que, tanto el proceso de crecimiento de los nanohilos como la obtención de las membranas se pueden llevar a cabo con equipos sencillos y no se requieren condiciones ambientales especiales (por ejemplo atmósferas controladas, bajas presiones, ...) que, además de complicar el proceso a gran escala, supondrían una mayor inversión inicial en equipamiento e infraestructuras.

Con el objetivo de potenciar el uso de estas nanoestructuras en un amplio rango de aplicaciones y a su mismo tiempo diseñar y producir dispositivos a gran escala, hemos estudiado la posibilidad de escalar el proceso de producción de nanohilos metálicos. En este capítulo, proponemos un protocolo completo para el escalado del procedimiento de fabricación de nanohilos — desde la preparación de plantillas de alúmina hasta la fabricación y almacenamiento de los nanohilos — con dos objetivos principales: aumentar la capacidad de producción de nanohilos, a escala de laboratorio proporcionando una base para una futura implementación industrial y reducir los costes del proceso para ampliar su competitividad en futuras aplicaciones donde se necesiten grandes cantidades de nanohilos. En particular, la investigación se ha centrado en la obtención de una cantidad suficiente de nanohilos que permita la fabricación de materiales magnéticos compuestos (*composites*) para el desarrollo de imanes permanentes.

3.1. Materiales compuestos de nanohilos y nanopartículas para aplicaciones en imanes permanentes

Los imanes permanentes son unos de los componentes fundamentales en la tecnología actual. Se encuentran presentes en una amplia variedad de dispositivos de producción, transporte y uso de energía eléctrica como electrodomésticos[129], automóviles y otros sistemas de transporte[130] o turbinas eólicas[131] así como en sistemas de almacenamiento de información [132]...

Los imanes permanentes son materiales magnéticos que presentan un valor elevado del campo coercitivo y que, en ausencia de campo magnético externo aplicado, tienen una imanación elevada, con valores de remanencia próximos a la imanación de saturación. De hecho, este tipo de materiales suelen presentar ciclos de histéresis cuadrados y anchos, como el que aparece esquematizado en la figura 3.1.a. Los

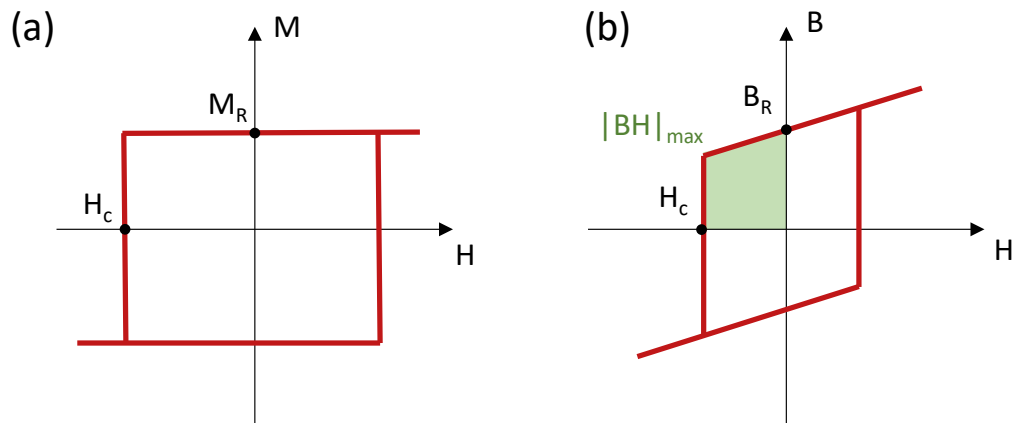


Figura 3.1 Ciclo de histéresis ideal para un imán permanente: (a) ciclo de M vs H y (b) ciclo de B vs H . El producto de energía máximo se representa por el área bajo la curva de B vs H en el segundo cuadrante, en color verde. Figura replicada del trabajo de J.M.D. Coey [133].

imanes permanentes tienen un elevado producto de energía, parámetro que mide la cantidad de energía almacenada por el imán.

$$|BH|_{max} = BH = \mu_0 (H + M) \quad (3.1)$$

El ciclo de histéresis de B vs H (figura 3.1.b) relaciona la densidad de flujo magnético en función del campo generado por el imán durante los procesos de imanación y desimanación. El producto de energía se puede cuantificar experimentalmente como el área bajo el ciclo de histéresis B vs H en el segundo cuadrante (región verde).

La figura 3.2.a muestra el valor del producto de energía para distintos imanes permanentes, así como su evolución a lo largo de los años. Como puede verse, existe una gran diferencia entre el producto de energía para imanes permanentes en cuya composición aparecen tierras raras (SmCo, NdFeB, ...), que presentan valores elevados — 22-32 MGOe para el SmCo [134, 135] y 5-60 MGOe para el NdFeB [136] — y el producto de energía para aquellos basados en ferrita [137, 138] — producto de energía inferior a 10MGOe — y o para AlNiCo [139, 140].

A pesar de las buenas propiedades magnéticas que presentan los imanes permanentes basados en tierras raras, su incorporación en productos tecnológicos plantea una serie de problemas importantes:

- Los yacimientos de tierras raras se encuentran localizados en pocas regiones del mundo, siendo China el país líder de extracción de estos materiales (aporta más del 80 % de la material prima)[141]. Esta situación ofrece la posibilidad a los países extractores de controlar el comercio y el valor en mercado de estos

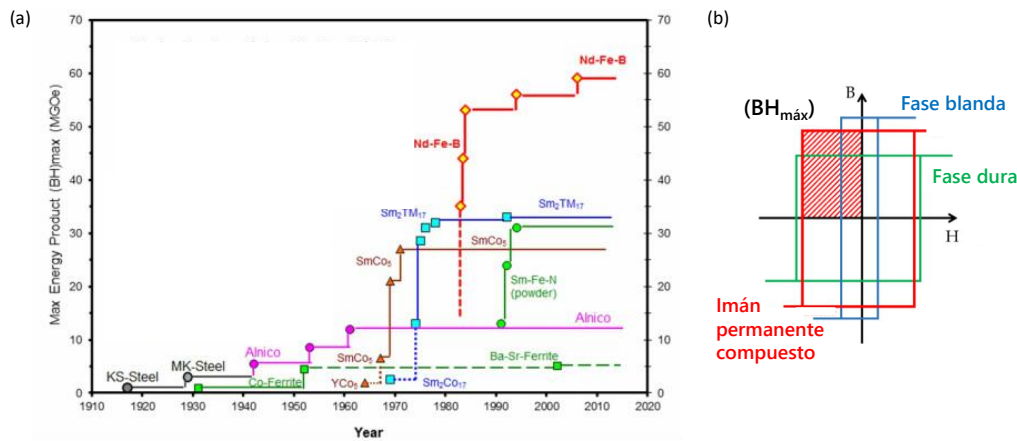


Figura 3.2 (a) Evolución del producto de energía en la última década para materiales utilizados en imanes permanentes. (b) Ciclos de histéresis esquematizados para materiales magnéticamente duros (línea verde), blandos (línea azul) y para materiales compuestos por ambos (línea roja).

minerales, como el caso de las limitaciones de venta de tierras raras llevadas a cabo por China durante los años 2009 y 2010 y el alza de precios durante el año 2011 [142] que supuso una subida del precio del Nd un 750% y del Dy un 2000%.

- Los minerales de los que se extraen las tierras raras a menudo están mezclados con materiales radiactivos como el torio. Separar los materiales produce grandes cantidades de compuestos cancerígenos como sulfato, amoníaco y ácido clorhídrico. El procesamiento de 1 tonelada de tierras raras puede producir hasta 2000 toneladas de desechos tóxicos [143].
- Constituyen una fuente limitada de materia prima. Únicamente para cubrir las necesidades previstas en relación con la sustitución de los vehículos con motor de combustión por vehículos eléctricos sería necesario disponer de cinco veces más material del existente en la tierra.

Por ello, uno de los principales retos de investigación actuales en magnetismo se centra en la producción de imanes permanentes libres de tierras raras con propiedades mejoradas con respecto a los imanes basados en ferritas y otras aleaciones como AlNiCo. En general, es complicado obtener materiales magnéticos que presenten, a la vez, un alto valor del campo coercitivo y de la imanación. Por ello, una posible estrategia para el desarrollo de imanes permanentes es fabricar materiales compuestos que contengan materiales magnéticamente duros — con alta coercitividad — y materiales magnéticamente blandos que proporcionen un mayor valor de la remanencia sin que se produzca reducción del campo coercitivo [144]. La figura 3.2.b muestra

un esquema del efecto esperado en el ciclo de histéresis del material compuesto al combinar un material magnéticamente blando con un material magnéticamente duro.

Los nanohilos son nanoestructuras que debido a su morfología presentan una alta anisotropía de forma, con un eje de imanación paralelo al eje del nanohilo. Si los nanohilos tienen un diámetro adecuado, esta anisotropía hace que en ausencia de campo magnético externo, la imanación se oriente paralela al eje. Como hemos comentado anteriormente, la electrodeposición es una técnica muy adecuada para el crecimiento de aleaciones de metales ferromagnéticos del grupo del Fe, aleaciones magnéticamente blandas pero con un valor alto de la imanación de saturación [145, 146]. Por tanto, la combinación de nanohilos ferromagnéticos utilizando un método que permita orientar las nanoestructuras de manera que el aumento en la remanencia sea máximo, puede ser una buena estrategia para el desarrollo de imanes permanentes libres de tierras raras.

Presentamos en esta sección un estudio realizado en colaboración con el consorcio europeo *Amphibian*, coordinado por el Dr. Adrián Quesada, del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), donde exploramos la posibilidad de fabricar compuestos formados por partículas de ferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{17}$ y nanohilos de FeCo [12]. Al contrario que las tierras raras, las ferritas de estroncio son un material magnéticamente duro muy abundante en la corteza terrestre y presentan un precio de mercado bajo (1.4 €/kg). Su estructura cristalina tipo espinela, con alta anisotropía magneto-cristalina, hace que el valor del campo coercitivo sea elevado. Por otro lado, los nanohilos de FeCo presentan una elevada anisotropía de forma determinada por su geometría cilíndrica. Además, las aleaciones de FeCo, que son magnéticamente blandas, presentan una imanación de saturación elevada [147-149].

Con el fin de explorar la dependencia de las propiedades finales del compuesto con el diámetro de los nanohilos, hemos utilizado nanohilos de 30 nm, 50 nm y 100 nm. Para sintetizar los nanohilos por electrodeposición hemos utilizado plantillas comerciales de policarbonato (PC) suministradas por Sterlitech. La figura 3.3.a muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido obtenida en una membrana con poros de 50 nm de diámetro. En esta imagen puede observarse claramente la distribución aleatoria de nanoporos en la superficie de la membrana, resultante del proceso de fabricación de este tipo de plantillas. El espesor de todas las membranas utilizadas es de $6\mu\text{m}$ y la densidad de poros de 6×10^8 poros/ cm^2 .

Para utilizar las membranas en el proceso de electrodeposición, depositamos una capa delgada de Au mediante evaporación térmica sobre una de las caras de la membrana, que actúa como electrodo de trabajo. Realizamos la electrodeposición

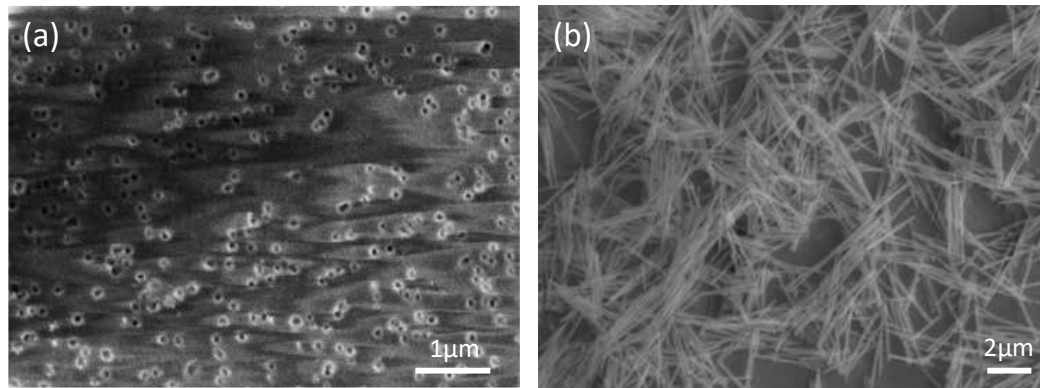


Figura 3.3 Imagen SEM de (a) la superficie de una membrana nanoporosa de PC y (b) nanohilos de FeCo crecidos por electrodeposición, tras eliminar la membrana de PC.

en una celda de tres electrodos, utilizando un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M NaCl). Usamos un electrolito de base acuosa, de composición CoSO_4 (0.09 M) como fuente de Co^{2+} , FeSO_4 (0.1 M) como fuente de iones de Fe^{2+} y H_3BO_3 (0.4 M) como aditivo. Ajustamos el pH a 2.7 utilizando H_2SO_4 . Crecimos los nanohilos a un potencial constante de -1.1 V hasta rellenar por completo las 6 μm de espesor de las membranas. Después del crecimiento, eliminamos la capa de Au utilizando una disolución de I_2 (0.1 M) y KI (0.6 M) y eliminamos la membrana mediante varios ciclos de limpieza en diclorometano, acetona y etanol en un baño de ultrasonidos. En la figura 3.3.b se muestran los nanohilos una vez liberados de la membrana. Como se puede observar, el diámetro de los hilos es constante en toda su longitud.

Para tener más información sobre la estructura de los nanohilos, hemos realizado medidas de TEM. La figura 3.4.a muestra una imagen de un nanohilo de 50 nm de diámetro en el que se pueden observar dos regiones diferenciadas: la parte central o núcleo, en la que se observa un contraste más oscuro, con un diámetro de aproximadamente 40 nm, rodeado por un borde o corteza de entre 6 y 8 nm de espesor, donde se observa un contraste más claro. Al estar expuesto al aire, la parte externa del nanohilo se oxida, dando lugar a la estructura núcleo-corteza observada. La figura 3.4.b muestra una imagen de alta resolución donde se observa una ordenación atómica diferente en las dos regiones del hilo, núcleo a la izquierda de la línea amarilla y corteza a la derecha. En la imagen se pueden observar las franjas cristalinas mientras que el tamaño de grano y los parámetros de red son difíciles de obtener. Realizando la transformada de Fourier (FFT) en zonas localizadas es posible obtener información adicional sobre el orden local. La figura 3.4.c y la figura 3.4.d muestran esta estructura para el núcleo y la corteza respectivamente. Mientras que el núcleo presenta un diagrama compatible con una estructura cúbica

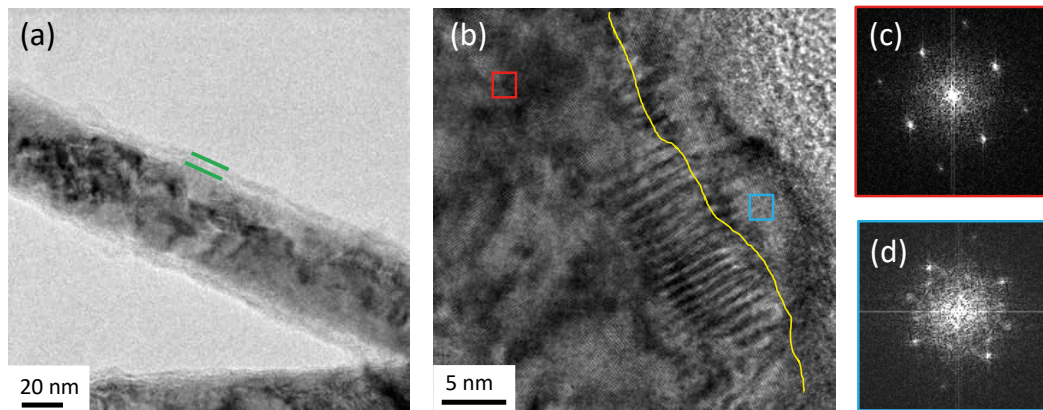


Figura 3.4 (a) Imagen TEM de un segmento de un nanohilo de 50 nm de diámetro. (b) Imagen de TEM de alta resolución de una región del hilo mostrado en (a). Patrones de la transformada de Fourier (FFT) del núcleo del nanohilo (c) y de la corteza (d). Figura extraída del trabajo de Guzmán-Mínguez y col. [12].

centrada en el cuerpo (bcc) esperada para la aleación FeCo metálica, el patrón de la corteza es más ruidoso, mostrando una estructura claramente más desordenada, debida probablemente a la formación de un óxido amorfo o muy poco cristalino.

Con el fin de estudiar las propiedades magnéticas de los nanohilos, cada una de las dispersiones de nanohilos de distintos diámetros, una vez eliminada la matriz de PC y seca, se introdujo en una matriz de vidrio (509 Crystalbond) y la mezcla se consolidó bajo la aplicación de un campo magnético con el fin de alinear los nanohilos. Como este método no permite una determinación precisa de la masa introducida de nanohilos, con el fin de conocer la imanación de saturación se realizaron también medidas en muestras desordenadas de nanohilos (sin la matriz de vidrio). Los valores de la imanación de saturación (M_s) obtenidos fueron 115, 150 y 176 Am^2/kg para 30, 50 y 100 nm de diámetro, respectivamente. Los valores obtenidos son menores comparados con los reportados en la literatura: $M_s = 240 - 248 \text{ Am}^2/\text{kg}$ para nanohilos con composición $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ [150, 151]. Esta reducción en la imanación de saturación se debe a la presencia de la capa de oxidación superficial que recubre los nanohilos cuya M_s es del orden de $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ [152].

En la figura 3.5 se muestran las curvas de imanación para nanohilos de diferentes diámetros, ordenados en el interior de una matriz de vidrio. En las gráficas se observan claras diferencias entre los ciclos de histéresis medidos aplicando campo magnético paralelo y perpendicular al eje de los nanohilos. Los ciclos medidos aplicando campo magnético paralelo al eje longitudinal — representados en negro — presentan una forma rectangular, indicación de que los procesos de inversión de la imanación están dominados por la nucleación y desplazamiento de paredes de dominio magnético, comportamiento asociado a la existencia de un eje de fácil imanación paralelo a la

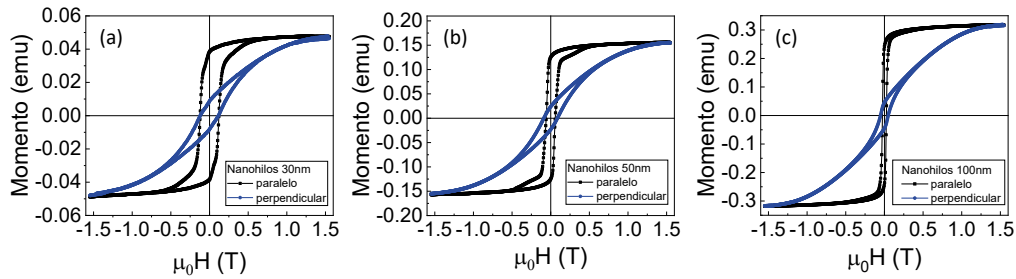


Figura 3.5 Curvas de imanación de nanohilos de FeCo medidas a temperatura ambiente y orientados aplicando un campo magnético externo dentro de una matriz de vidrio.

dirección del campo magnético externo. Por el contrario, los ciclos representados en azul, medidos aplicando campo magnético en la dirección perpendicular al eje de los hilos, la relación M_r/M_s es menor, característica de la existencia de procesos de imanación por rotación. Además, en estos ciclos de histéresis no se alcanza la imanación de saturación con el campo máximo aplicado, indicando que, en este caso, el campo aplicado es paralelo a un eje difícil de imanación. Los nanohilos presentan por tanto una clara anisotropía, con el eje fácil en la dirección axial. Sabiendo que la anisotropía magnetocristalina del FeCo es relativamente baja [153], es razonable asumir que la anisotropía de forma de los nanohilos es la responsable de este comportamiento. Esto también justifica la reducción de los valores del campo coercitivo con el aumento del diámetro de los hilos: 96 kA/m, 46 kA/m y 20 kA/m para 30, 50 y 100 nm de diámetro, respectivamente. A menor diámetro, mayor es la relación de aspecto longitud/diámetro y mayor la anisotropía de forma.

Con el fin de estudiar el posible efecto de la oxidación de los hilos en las propiedades magnéticas, hemos repetido las medidas un año después manteniendo los nanohilos expuestos al aire durante ese tiempo, obteniendo las mismas curvas de imanación y los mismos valores de campo coercitivo. Esto implica que la capa de oxidación alrededor de los nanohilos es pasivante y mantiene su espesor, protegiendo al núcleo de una posterior oxidación y manteniendo las propiedades físicas y químicas de la nanoestructura.

Teniendo en cuenta las propiedades magnéticas mostradas por los nanohilos, hemos considerado que, para la fabricación de material compuesto para producir imanes permanentes, los nanohilos de 50 nm presentan el mejor compromiso de campo coercitivo e imanación de saturación: los nanohilos de 100 nm tienen un campo coercitivo muy pequeño y los de 30 nm una imanación de saturación muy baja. Además, es importante tener en cuenta que, para maximizar el acoplo entre las fases blanda y dura de los imanes, es importante que la fase blanda tenga un comportamiento biestable y, a medida que aumenta el diámetro de los nanohilos pueden

aparecer componentes azimutales de la imanación que modificarían los procesos de imanación, lo que supone un motivo adicional para descartar los nanohilos de 100 nm.

3.2. Escalado en la producción de membranas de alúmina

El principal problema que presenta la electrodeposición utilizando como plantilla membranas de PC es la poca cantidad de material obtenido por membrana. Esto se debe a la baja densidad de poros (10^8 poros/cm²) y al espesor de las membranas, no superior a 6 μ m. La cantidad de material magnético que puede obtenerse con estas plantillas es del orden de 0.01 mg/cm² de membrana, cantidad insuficiente para fabricar imanes permanentes. Para aumentar la masa de nanohilos electrodepositados hemos optado por utilizar membranas de AAO, cuya densidad de poros es mayor.

3.2.1. Diseño del sistema de anodización en doble paso

El primer paso realizado en la tesis doctoral para la obtención de membranas de AAO fue el diseño y puesta en marcha de un sistema para llevar a cabo la síntesis de estas plantillas de alúmina utilizando el proceso de anodización en doble paso propuesto en 1995 por Masuda y Fukuda [98] que permite obtener membranas con un diámetro menor de 100 nm. En particular, en esta tesis doctoral hemos utilizado un electrolito de ácido oxálico (C₂H₈O₄) con una concentración 0.3 M a una temperatura de 3°C, con un potencial aplicado entre los electrodos de 40 V.

En la figura 3.6 se muestra un esquema del sistema propuesto. Consta de una fuente estabilizada en voltaje (EA Elektro-Automatik) conectada a la celda de anodización. La celda se sitúa en el interior de un vaso de Pyrex de doble camisa conectado a una refrigeradora (Frigiterm Selecta) para controlar la temperatura de la disolución. El sistema cuenta con un agitador de paletas (RW 11 Lab Egg IKA) que sirve para homogeneizar la temperatura de la disolución y dispersar las burbujas que se generan en los electrodos durante el proceso electroquímico. Para mejorar el aislamiento térmico, introducimos el conjunto del vaso térmico y celda de anodización en una caja de polietileno expandido (figura 3.6.b). Para la adquisición de datos utilizamos un polímetro Poliscopes conectado a los extremos de una resistencia conectada en

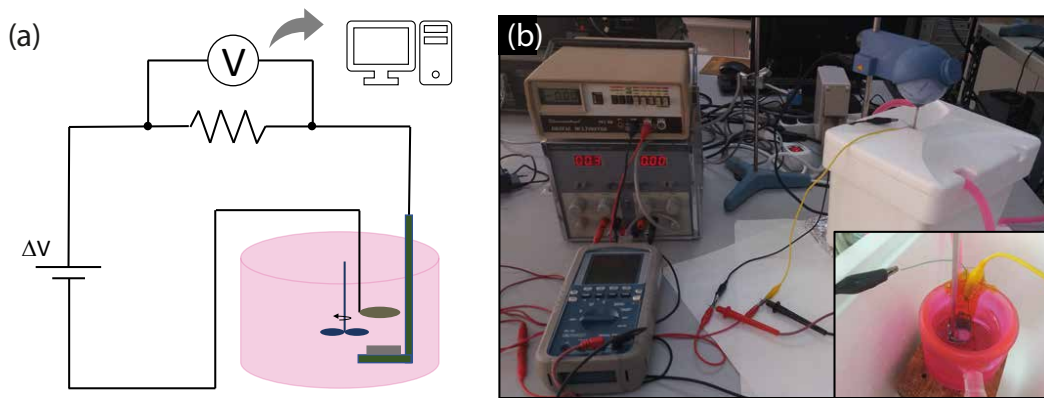


Figura 3.6 (a) Esquema del circuito eléctrico utilizado en el sistema de anodización de doble paso. (b) Imágenes del sistema de anodización montado en el laboratorio, donde se observan los distintos equipos utilizados, el sistema para mantener la temperatura constante y la celda de anodización.

serie con el circuito. Los valores de corriente de anodización se obtienen a partir de las medidas de voltaje en los extremos de la resistencia.

Para llevar a cabo la anodización es necesario realizar un contacto eléctrico en un disco de Al, manteniendo el contacto aislado del electrolito durante todo el proceso. Detallamos en la figura 3.7 el primer prototipo fabricado con dos portamuestras de vidrio dispuestos en forma de L. Los motivos por los que hemos escogido el vidrio como material para el soporte de anodización son su estabilidad química, la facilidad para encontrarlo en cualquier laboratorio y su bajo precio. Sobre la base de la L fijamos una lámina de Cu que hará de contacto eléctrico entre el aluminio y la fuente a través de un cable soldado a la lámina de Cu (ver figura 3.7.a). El sustrato de Al se pega con pintura conductora a la chapa de Cu y todo el conjunto se aísla para evitar filtraciones del electrolito entre ambos metales, de manera que la única superficie metálica que esté en contacto con el electrolito durante el proceso de anodización es la superficie de Al que se quiere anodizar. Para garantizar este aislamiento hemos utilizado una resina epoxi de alta resistencia química (Loctite 3423) que resiste a los procesos de electropulido y de anodizado. Sin embargo, su eliminación posterior es compleja y requiere uso de Metil-2-Pirrolidona durante 24 h.

La utilización de este soporte de vidrio presenta varias ventajas: puede fabricarse fácilmente en el laboratorio, el vidrio presenta buena resistencia química y la resina epoxi tiene buena adherencia al vidrio, con lo que el aislamiento eléctrico es perfecto. No obstante, la utilización de resina epoxi aumenta considerablemente el tiempo de preparación de la alúmina nanoporosa, ya que son necesarias al menos 12 h de curado de la resina y 24 h para su eliminación con Metil-2-Pirrolidona después del proceso de anodización. Además, los soportes son de único uso y una mala aplicación

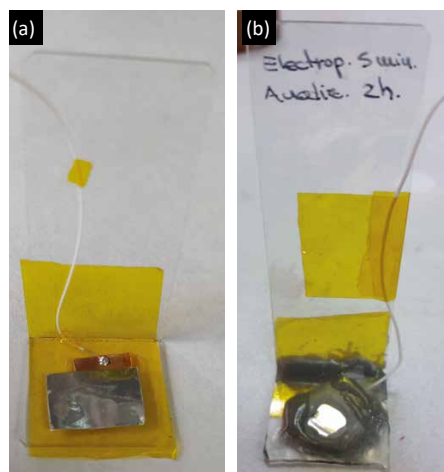


Figura 3.7 Soporte de anodización de vidrio (a) sin sellar, (b) sellado.

de la resina (burbujas, mala fijación) hace que el electrolito entre en contacto con el Cu y falle el anodizado. Para ahorrar tiempo y mejorar la eficiencia del proceso de anodización, evitar la exposición de la membrana de alúmina a disolventes orgánicos y disponer de un soporte no desechable, diseñamos un segundo soporte.

Este segundo soporte se diseñó para utilizar como material de partida discos de Al de $500\ \mu\text{m}$ de espesor y 15 mm de diámetro. El disco de Al va posicionado sobre un disco de Cu de mayor diámetro, que garantiza un buen contacto eléctrico en toda la muestra a anodizar. Con el fin de poder reutilizarlo, decidimos usar un nuevo modo de aislamiento mediante el uso de un sistema de O-rings de Viton®, termopolímero perteneciente a la familia de los cauchos que presenta alta resistencia química y excelente deformación a compresión lo que hace que sea muy utilizado en sistemas de sellado con juntas tóricas.

Realizamos el diseño de la celda utilizando el software libre *Free-CAD*. La figura 3.8 muestra una representación tridimensional del nuevo prototipo de soporte, así como los planos del mismo. El soporte consta de dos piezas:

- Una pieza en L similar a la utilizada en el soporte de vidrio. En la parte inferior de la pieza se sitúa un disco de Cu con un cable soldado por la cara inferior. El cable se extrae fuera del electrolito por un orificio situado en la base de la L. Para sellar este orificio se utiliza la resina epoxi anteriormente citada.
- Una tapa con un agujero circular en el medio que sirve para sujetar y presionar el disco de aluminio contra el cobre de manera que garantice el contacto eléctrico. Esta pieza cuenta con una hendidura para colocar el O-ring.

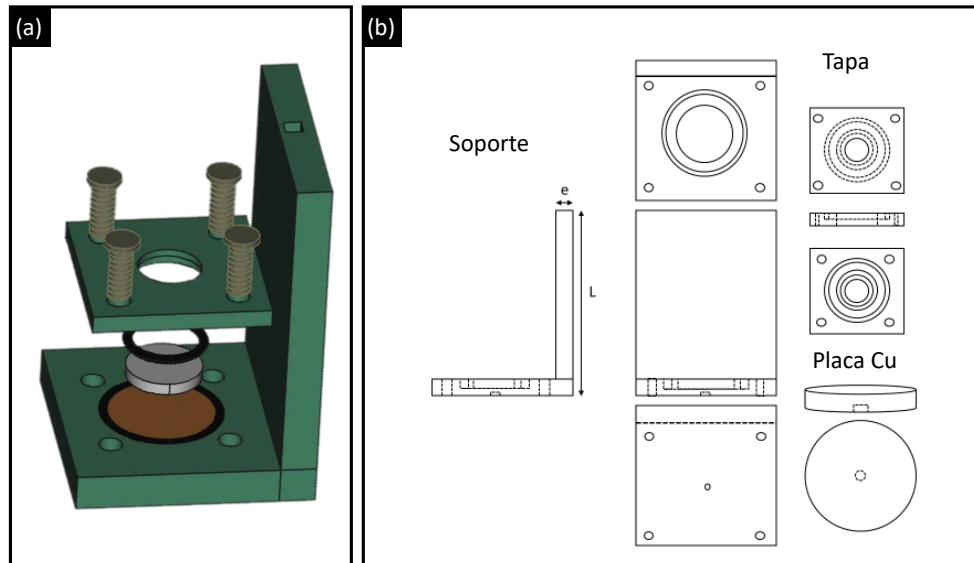


Figura 3.8 Diseño 3D (a) y planos (b) del nuevo soporte de anodización.

Los principales criterios de selección a la hora de escoger los materiales con los que fabricar el soporte fueron la resistencia química y la facilidad de mecanizado. El soporte se introduce en el electrolito de anodizado y cualquier cambio en el material puede modificar el proceso. La facilidad de mecanizado agiliza su fabricación y proporciona mejores acabados. Las principales características que debe cumplir el material son, por tanto, las siguientes:

- Alta resistencia química.
- Aislante eléctrico.
- Buen mecanizado (que facilite el proceso de producción).
- Resistencia mecánica (que no se rompa durante el uso y que tenga una larga vida útil).
- Bajo coste (que no suponga un incremento destacable del coste de la producción de las plantillas de alúmina)
- Resistencia a temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso (entre 0-3 °C).

El grupo de materiales que más se adapta a estas necesidades son los polímeros, por su elevada estabilidad ante la exposición a sustancias químicas y su fácil mecanizado. Hemos decidido utilizar el policloruro de vinilo (PVC, $(C_2H_3Cl)_n$) para la fabricación del soporte por su elevada resistencia química a las disoluciones de anodización y

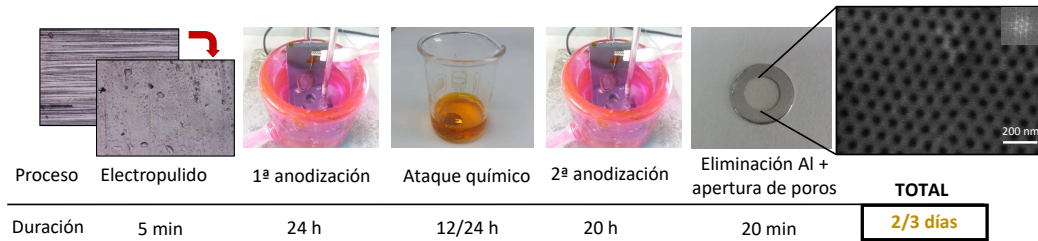


Figura 3.9 Esquema del proceso de anodización en doble paso utilizado para la fabricación de plantillas de AAO a partir de discos de Al de 99.999 % de pureza.

ataque de la alúmina. Para sujetar la tapa a la pieza en L escogimos tornillos de acero galvanizado, ya que proporcionan mejor sujeción y resistencia mecánica que los tornillos de PVC.

Con el fin de realizar diferentes pruebas, se fabricaron distintos prototipos con impresión 3D. Una vez optimizado el soporte, encargamos su fabricación al Taller Mecánico de la Universidad Complutense.

En la figura 3.9 se detallan los distintos procesos de la anodización en doble paso, así como la duración de cada uno de ellos. Utilizamos como material de partida discos de Al de elevada pureza (99.999 % Al, Goodfellow). El primer paso es la preparación de la superficie del aluminio con un proceso de pulido electroquímico para eliminar los defectos superficiales (rayaduras, marcas de laminado, etc) utilizando como electrolito una disolución de HClO_4 y EtOH 1:4 vol. aplicando 20 V durante 5 minutos. Tras el electropulido, ambas anodizaciones se llevan a cabo en las mismas condiciones descritas anteriormente. Tras la primera anodización, se elimina la alúmina con un ataque químico utilizando una disolución de H_3PO_4 (0.72 M) y CrO_3 (0.18 M) y finalmente se lleva a cabo la segunda anodización. Una vez sintetizada la alúmina, se elimina con ataque químico el aluminio sobrante utilizando una disolución de CuCl_2 (0.74M) y HCl (3.25M) y la capa barrera de alúmina que cierra los poros con una disolución de H_3PO_4 5 %. Este proceso de anodización permite obtener AAO con una distribución de poros altamente ordenada. No obstante, los tiempos de anodización son largos, siendo necesarios entre 2-3 días para la realización del proceso completo y la obtención de la membrana de alúmina.

3.2.2. Adaptación del proceso de anodización

Debido a los largos tiempos de síntesis, la anodización en doble paso no es apta para la producción de grandes cantidades de material, pues el rendimiento del

proceso es muy bajo y el material de partida (Al 99.999 %) eleva el precio final de las nanoestructuras electrodepositadas. Para reducir costes y tiempos de producción de membranas de AAO hemos estudiado la posibilidad de utilizar aluminio de baja pureza como material de partida y de modificar algunos parámetros del proceso de anodización en doble paso.

Hay dos características principales del aluminio de partida que influyen en la morfología y calidad final de las membranas de alúmina nanoporosas, la pureza y la rugosidad superficial. La pureza del aluminio es uno de los factores determinantes de su valor en el mercado. La existencia de impurezas en el aluminio puede generar defectos durante el proceso de anodización debido a la diferencia de potenciales de oxidación de los átomos de Al, Fe y Si, dos de las principales impurezas que se pueden encontrar en el Al. Además, la presencia de impurezas durante el proceso de anodización afecta los procesos de migración cooperativa de iones a lo largo de la capa de óxido. Por otro lado, la densidad de corriente durante el proceso de anodización del aluminio de baja pureza es menor que para el aluminio 99.999 % ya que la disolución asistida por campo y la resistividad iónica de la película de óxido de aluminio se ven modificadas por la presencia de átomos de Fe y a la influencia en la migración cooperativa de iones en la capa de óxido ejercida por los átomos de Si [154]. La microestructura de las membranas de AAO también se ve afectada por la presencia de impurezas. La concentración de átomos de Fe y Si en la intercara metal/óxido pueden llegar a bloquear el crecimiento del óxido haciendo que el ritmo de crecimiento no sea heterogéneo en toda la superficie del aluminio [155].

La diferencia de precio entre el aluminio de elevada pureza (99.999 %) y las aleaciones de aluminio oscila en tres órdenes de magnitud. Por tanto, pese a que la calidad del material obtenido puede ser peor, para un proceso de escalado industrial hemos optado por utilizar como materia prima aluminio comercial de baja pureza así como aluminio reciclado de piezas de descartes de talleres mecánicos. El grado de pureza del aluminio viene dado por el número y cantidad de otros materiales que contiene. Las impurezas más comunes son el hierro, silicio y el cobre, y dependiendo de su concentración, existen diferentes aleaciones de aluminio, clasificadas como series de aluminio [156]. En este trabajo hemos escogido aluminio AA1050, perteneciente a la serie AA1000, que se caracteriza por tener un 99.5 % de Al y cuyas impurezas son Fe y Si en concentraciones <0.25 y <0.2 respectivamente [157].

En relación con el proceso de anodización, es importante reseñar que como el objetivo final es la producción de nanohilos liberados de la membrana, el orden de los poros no es un parámetro importante. Por ello, para aumentar el rendimiento hemos simplificado el protocolo de anodización, cambiando el proceso de doble



Figura 3.10 (a) Celda utilizada para la realización de procesos de anodización a temperatura ambiente. (b) Imagen del sistema en el laboratorio. (c) Circuito eléctrico del sistema de anodización múltiple.

paso por un método de anodización en único paso [158-160]. Además, para acelerar el proceso de oxidación de la superficie del aluminio durante el anodizado hemos estudiado la posibilidad de anodizar a temperatura ambiente.

En la figura 3.10 se muestra el sistema de anodización en único paso desarrollado en esta tesis doctoral. Para anodizar a temperatura ambiente hemos diseñado un nuevo tipo de celdas de anodización, donde en este caso no es necesario el control de temperatura. La figura 3.10.a muestra las partes de la celda. Consta de una base de acero sobre la que se coloca el disco de aluminio a anodizar. Sobre el aluminio, y encajado con el cuerpo de la celda, se coloca una junta tórica de viton para sellar y aislar la base de la celda del electrolito, contenido en el cuerpo de la celda. Como sistema de agitación del electrolito, proponemos el uso de un agitador magnético, introduciendo un pequeño imán en el interior de la celda. El diseño interior del cuerpo de teflón cuenta con una hendidura de las dimensiones adecuadas para mantener el imán cilíndrico separado de la superficie del aluminio y así evitar daños superficiales durante la agitación. El contraelectrodo de Pt se sujeta a la pared del cuerpo de la celda con cinta adhesiva Kapton®.

Al no tener la limitación del sistema de refrigeración hemos estudiado la posibilidad de aumentar la cantidad de membranas producidas al día utilizando dos estrategias diferentes: aumentando el área de aluminio a anodizar o conectando varias celdas de anodización en paralelo.

Con el fin de estudiar la posibilidad de aumentar el área de anodización, probamos tres tamaños diferentes de discos de aluminio: 14 cm^2 , 46 cm^2 y 96 cm^2 . Al realizar el proceso de anodización para discos de 46 y 96 cm^2 se alcanzan corrientes de anodización de 1.5 A y 7 A respectivamente, y la temperatura del disco de aluminio se eleva por encima de los 80°C , afectando al proceso de formación de poros y llegando a evaporar parte del electrolito. Además, los procesos de pulido mecánico

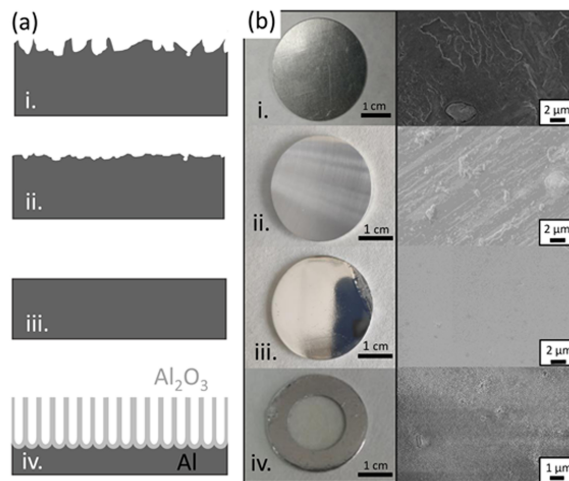


Figura 3.11 (a) Esquemas de la sección transversal del sustrato de aluminio durante la preparación de las membranas de alúmina: i) material inicial, ii) después del pulido mecánico, iii) después del pulido electroquímico y iv) después del proceso de anodización. (b) Imágenes de microscopía óptica (izquierda) y electrónica (derecha).

se complican ya que es más difícil obtener una superficie plana y homogénea cuanto mayor es el diámetro de los discos. Por tanto, aunque esta opción puede ser válida si se optimizan los distintos parámetros en una aplicación industrial a gran escala — refrigerando los discos e introduciendo procesos de pulido industriales — es muy complicada de optimizar en el laboratorio, por lo que la descartamos.

Con el fin de aumentar la cantidad de membranas producidas, pusimos en marcha la segunda propuesta que consiste en conectar en paralelo varias celdas de anodización de manera que, usando una misma fuente de potencial, se pueda llevar a cabo la anodización simultánea de varias muestras de aluminio. En los paneles b y c de la figura 3.10 se muestra el esquema eléctrico y el sistema de anodización puesto en marcha en el laboratorio.

La preparación de membranas de AAO utilizando aluminio AA1050 como material de partida se esquematiza en la figura 3.11. Cuando el aluminio de partida proviene de reciclaje, la superficie inicial está más dañada que en el caso de aluminio comercial de elevada pureza. Por ello, es necesario realizar un proceso de limpieza y pulido mecánico y electroquímico previos a la anodización. La limpieza consiste en un baño de ultrasonidos con acetona, etanol y agua durante 10 minutos en cada disolvente para eliminar la suciedad superficial. Tras esta limpieza, se realiza un pulido mecánico, utilizando una pulidora automática y papeles de lija de carburo de silicio (SiC) de diferente tamaño de grano (de #800 a #4000, Struers) para eliminar los defectos superficiales (ver panel i de la figura 3.11.b) y así evitar problemas

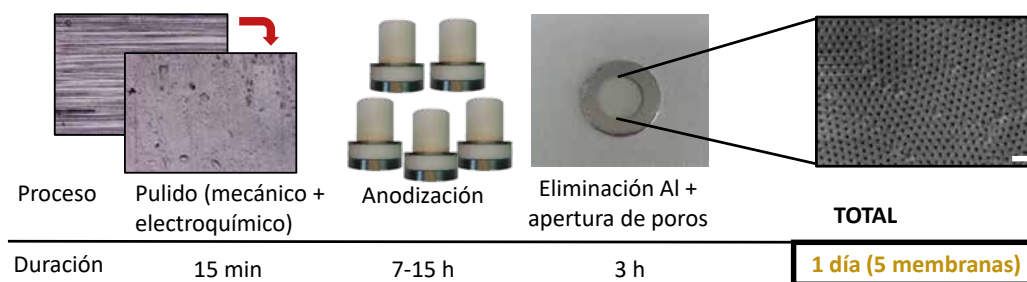


Figura 3.12 Esquema del proceso de anodización en único paso. El proceso se inicia con un pulido mecánico y electroquímico seguido por el proceso de anodización y la posterior eliminación del aluminio y apertura de poros. Este proceso permite obtener 5 membranas por día.

durante la anodización y obtener plantillas de alúmina con una distribución de poros homogénea. Es importante durante este proceso mantener la superficie del aluminio lo más plana posible. Una vez que el aspecto superficial del aluminio no muestra defectos visibles se lava con abundante agua para eliminar posibles restos del SiC. Después de este pulido mecánico, el aspecto superficial del sustrato mejora, como se observa en la imagen macroscópica mostrada en el panel ii de figura 3.11.b. No obstante, a nivel microscópico la superficie sigue presentando heterogeneidades en forma de surcos, resultantes del pulido mecánico. Para suavizar y mejorar la superficie en la microescala llevamos a cabo un proceso de electropulido en una disolución de ácido perclórico y etanol (1:4 vol.) a un potencial constante de 20 V, a una temperatura de 3°C durante 5 minutos (ver panel iii de la figura 3.11.b). Después de este proceso, la superficie del sustrato es especular tanto en la macro como microescala. El último paso es el proceso de anodización (panel iv de la figura 3.11.b).

Con el fin de reducir el tiempo de anodización hemos utilizado un protocolo de único paso similar al descrito en el trabajo de Bruera y col [158]. Los discos de aluminio previamente pulidos se anodizaron en ácido oxálico con una concentración 0.3 M, aplicando 40 V durante 15 h. La figura 3.12 muestra los tiempos asociados a este proceso de anodización en único paso. Como se puede observar, este nuevo procedimiento tiene una duración mucho más corta que el proceso de anodización de doble paso descrito anteriormente.

Tal y como hemos comentado anteriormente, la presencia de impurezas y la rugosidad superficial en el material de partida de Al da lugar a distintos tipos de defectos. La figura 3.13.a muestra una sección transversal de una membrana preparada a partir de este tipo de aluminio. Se puede ver como la superficie de la alúmina tiene un aspecto heterogéneo debido a la rugosidad del aluminio, que desencadena distintos gradientes de concentración de campo eléctrico en la superficie haciendo que los

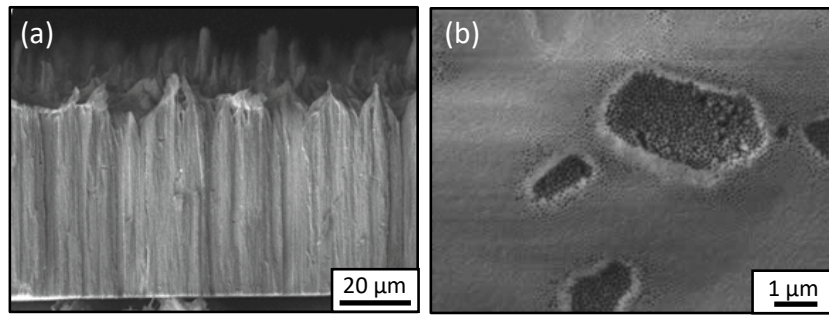


Figura 3.13 Defectos superficiales en membranas de alúmina sintetizadas utilizando aluminio 99.5 %. (a)Sección transversal y (b) vista superficial de los defectos.

surcos del aluminio se anodifican preferentemente frente a los picos, generando ese patrón de picos y valles. La figura 3.13.b muestra una imagen de la superficie, en la que se pueden ver defectos ocasionados por concentración de impurezas. Estas oclusiones tienen tamaños irregulares y son superficiales, afectando únicamente a las últimas 1-2 μm de espesor de la alúmina.

Con el fin de estudiar posibles efectos asociados al aumento de temperatura del electrolito en la morfología de las plantillas de óxido y para evaluar la necesidad de un ambiente de temperatura controlado durante el proceso de anodización, se seleccionaron tres valores de temperatura cercanos a la temperatura ambiente: 20°C, 25°C y 30°C. Para comparar los resultados obtenidos mediante este proceso de anodización utilizando aluminio reciclado, hemos preparado una muestra de referencia utilizando aluminio comercial (99.999 % de pureza) siguiendo el mismo protocolo. La única diferencia es que estos sustratos presentan una superficie menos dañada que el aluminio AA1050 procedente de reciclado, lo que hace innecesario el pulido mecánico por lo que únicamente realizamos el pulido electroquímico para conseguir superficies planas sin defectos.

En las imágenes de SEM de la figura 3.14 se muestra la cara superior de las alúminas de AA1050 anodizadas a diferentes temperaturas y la muestra referencia de aluminio 99.999 %. Para el análisis del tamaño de poro, distancia entre poros y porosidad de las membranas se ha utilizado el programa de análisis de imagen ImageJ y varias imágenes de SEM de diferentes zonas de cada membrana. La estructura de poros con orden hexagonal característica de este tipo de óxido únicamente se observa en la membrana sintetizada a partir de aluminio de elevada pureza. La ausencia de impurezas en el aluminio favorece una anodización homogénea en toda la superficie que da como resultado un elevado grado de ordenación de los poros y mayor homogeneidad en el diámetro de los mismos, reflejado en el estrechamiento de la distribución de tamaño de poro representado por las gráficas en la esquina inferior

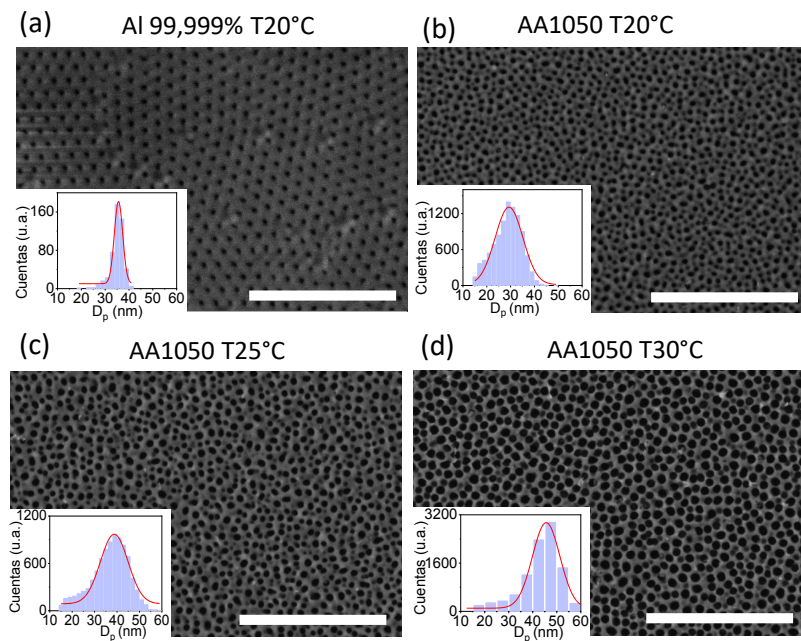


Figura 3.14 Imágenes de la cara superior de las plantillas de alúmina anodizadas en ácido oxálico 0.3 M, aplicando 40 V durante 2 h a diferentes temperaturas. La escala es de 1 μm en todas las imágenes. Los histogramas representan la distribución del tamaño de poro, calculados utilizando el programa ImageJ.

izquierda de las imágenes. Sin embargo, entre las muestras de AA1050 anodizadas a diferentes temperaturas no se observan cambios en la morfología y distribución de los poros.

En la figura 3.15 se muestran los valores del diámetro de poro, distancia entre poros y la porosidad de las alúminas en función de la temperatura de síntesis. El diámetro de poro aumenta ligeramente con la temperatura, desde valores de $D_p \sim 29$ nm hasta $D_p \sim 46$ nm, valor comparable con el obtenido para la muestra de aluminio de elevada pureza. Este ligero aumento del tamaño de poro se debe a un aumento en el ritmo de ataque químico de las paredes de los poros por parte del electrolito al aumentar la temperatura.

El tamaño de poro se puede aumentar mediante ataque químico de la alúmina. Para membranas con una distribución hexagonal ordenada de los poros, el espesor de las paredes de los poros (E_p) se relaciona con el tamaño de poro y la distancia entre poros mediante la siguiente ecuación[161]:

$$E_p = \frac{D_{int} - D_p}{2} \quad (3.2)$$

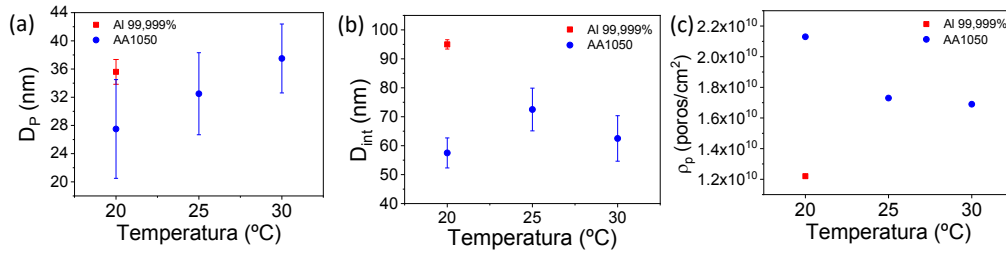


Figura 3.15 (a) Diámetro de poro (D_p), (b) distancia entre poros (D_{int}), (c) densidad de poros (ρ_p) en función de la temperatura de anodización para aluminio 99.999 % y AA1050, calculados a partir de las imágenes de la figura 3.14.

El diámetro de poro se puede aumentar hasta valores cercanos a E_p ($\Delta D_p \sim E_p$) en el caso de las membranas altamente ordenadas. En membranas con una distribución de poros no ordenada (las fabricadas con AA1050) no se cumple la ecuación (3.2), el espesor de la capa barrera es menor y no constante en toda la muestra. En este tipo de muestras la posibilidad de aumentar el tamaño de poro está limitada a un rango más pequeño ($\Delta D_p \ll E_p$).

La distancia entre poros (D_{int}) se determina desde el centro de un poro al centro del poro vecino y, para membranas ordenadas viene dada por:

$$D_{int} = D_p + 2E_p \quad (3.3)$$

Esta distancia entre poros varía linealmente con la diferencia de potencial aplicada durante la anodización [94]:

$$D_{int} = 2.5V \quad (3.4)$$

En la gráfica de la figura 3.15.b se puede observar como la distancia entre poros se mantiene prácticamente constante con la temperatura en un valor menor que el esperado por la ecuación 3.3. Para un potencial aplicado de 40 V, siguiendo esta relación, D_{int} debería ser del orden de 100 nm, valor que se observa en la muestra de referencia. Por lo tanto, la composición inicial del aluminio también tiene influencia sobre este parámetro. Debido a la disminución de la distancia entre poros, la porosidad de las alúminas obtenidas con AA1050 es mayor, presentando valores máximos para la muestra con poros de menor diámetro. El hecho de aumentar el número de poros por unidad de superficie utilizando aluminio AA1050 es beneficioso para el proceso de escalado, permitiendo aumentar la cantidad de material electrodepositado por área de membrana.

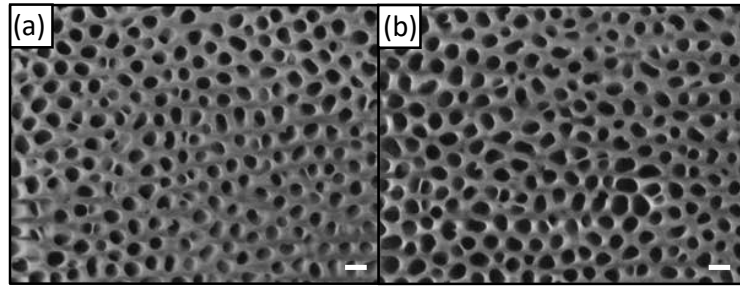


Figura 3.16 Imágenes SEM de la cara superior de las plantillas de alúmina, obtenidas por anodización de AA1050, después del proceso de apertura de poros. El proceso de anodización se llevó a cabo utilizando: (a) malla de Pt y (b) lámina de acero al carbono como contraelectrodo. La escala es de 100 nm en ambas imágenes.

Además de estudiar la influencia de la temperatura, hemos estudiado la influencia de la composición del contraelectrodo, utilizando el platino (comúnmente utilizado a escala de laboratorio) y el acero al carbono, material más económico y abundante. El Pt es el material utilizado habitualmente como contraelectrodo en los procesos electroquímicos desarrollados en el laboratorio. No obstante, las mallas de Pt son caras y frágiles, por lo que resulta interesante estudiar el posible efecto de sustituir este tipo de contraelectrodos por otros más robustos y económicos, pensando en un posterior desarrollo industrial del proceso. La figura 3.16 muestran imágenes de los resultados de las anodizaciones realizadas a partir de aluminio AA1050 con dos tipos de contraelectrodos, malla de platino y lámina de acero al carbono, después del proceso de eliminación de la capa barrera con H_3PO_4 5 % volumen a temperatura ambiente durante 2 h. Como se puede observar en las imágenes, la utilización de acero al carbono como contraelectrodo no modifica la morfología de las alúminas. Los distintos parámetros relevantes relacionados con la morfología de las membranas de AAO se han calculado a partir de las imágenes y se han recogido en la tabla 3.1. Como puede verse, no hay diferencias apreciables en el resultado final utilizando un contraelectrodo de Pt y uno de acero al carbono.

El último parámetro estudiado es el tiempo de anodización, que está directamente relacionado con el espesor final de las membranas de AAO y, por tanto, con

Tabla 3.1 Parámetros estructurales de las membranas de alúmina sintetizadas a partir de AA1050 en función del material del contraelectrodo. Datos obtenidos a partir de las imágenes de la figura 3.16.

Contraelectrodo	D_p (nm)	D_{int} (nm)	Densidad de poros (cm^{-2})	A_{poros}/A_{total}
Malla Pt	56.1 ± 6.3	87.4 ± 4.5	1.5×10^{10}	32.5
Disco acero al C	57.5 ± 6.0	87.5 ± 8.7	1.5×10^{10}	33.3

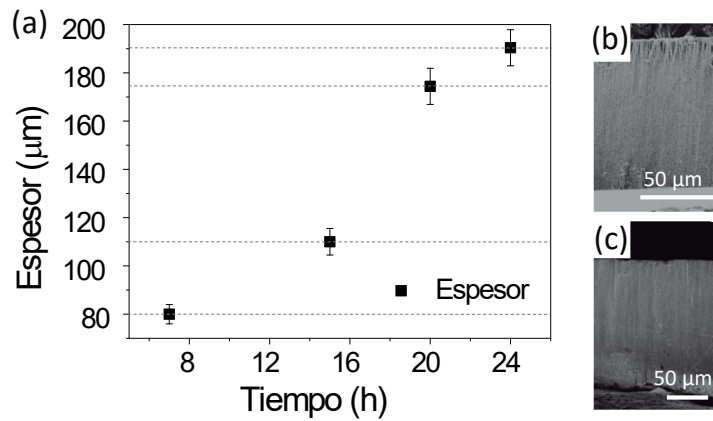


Figura 3.17 (a) Evolución del espesor de la membrana en función del tiempo de anodización. Imágenes de las secciones transversales de las membranas anodizadas durante (b) 7h y (c) 24h.

la longitud de poro y con la longitud máxima de los nanohilos que pueden ser electrodepositados utilizando estas membranas.

La figura 3.17.a muestra la evolución de la longitud de poro en función del tiempo de anodización, para plantillas elaboradas con aluminio de baja pureza. Hay una clara relación lineal entre el tiempo de anodización y el espesor, alcanzando un valor de $190 \mu\text{m}$ para un tiempo de anodización de 24 h. De esta relación lineal se obtiene una tasa de formación de AAO de $7 \pm 1 \mu\text{m/h}$. La calidad de la membrana es buena para todos los tiempos de anodización, mostrando una matriz densa de poros paralelos a lo largo del espesor (ver paneles b y c de la figura 3.17). A pesar de este comportamiento lineal que se puede extender más allá de 24 h de anodización, el uso de membranas de mayor espesor con un tamaño de poro pequeño está limitado por el proceso de electrodeposición, por lo que hemos fijado el tiempo de anodización máximo en 24 h. Otro factor favorable de la anodización en único paso a temperatura ambiente es el aumento del ritmo de crecimiento de la alúmina. Utilizando un proceso de doble paso a bajas temperaturas, el ritmo de formación del óxido es de $3 \mu\text{m/h}$ [162], tres veces inferior al obtenido con la anodización de un solo paso a temperatura ambiente.

Una vez obtenidas las membranas de AAO, para poder utilizarlas como plantilla para el proceso de electrodeposición es necesario eliminar la capa de alúmina que cierra uno de los extremos de los poros. Este proceso se conoce en la literatura como apertura de poros y consiste en un ataque químico del óxido de aluminio. En este trabajo, el ataque se realizó con ácido fosfórico 5 % volumen a temperatura ambiente durante 2 h, cubriendo con la disolución únicamente la superficie que presenta la capa barrera, para así evitar que la disolución penetre en los poros y ataque sus

paredes laterales. Tras la apertura de poros, se evaporó en una de las caras de las membranas una película delgada de Au de ~ 300 nm de espesor mediante un proceso de evaporación térmica. Esta capa actúa como electrodo durante el proceso de electrodeposición. Es importante que la resistencia eléctrica de esta película conductora sea inferior a 1Ω de manera que la caída óhmica que se produzca en el cátodo durante el crecimiento de los hilos sea mínima.

3.3. Electrodeposición de nanohilos de FeCo

El crecimiento de nanohilos por electrodeposición se realiza habitualmente por métodos potencioestáticos, utilizando una celda electroquímica de tres electrodos. No obstante, la utilización de un potencioestato y de un electrodo de referencia complica el diseño de los sistemas de crecimiento y dificulta por tanto su implementación a gran escala. Por eso, decidimos fabricar los nanohilos de FeCo mediante electrodeposición controlada por corriente (electrodeposición galvanostática). En este proceso la celda electroquímica se compone únicamente de dos electrodos (ánodo y cátodo) y el control del crecimiento puede realizarse mediante una fuente de corriente convencional.

Para determinar los parámetros de la electrodeposición controlada por corriente, primero realizamos una calibración utilizando una configuración de tres electrodos (modo potencioestático), en las mismas condiciones en las que realizamos los crecimientos en las plantillas de policarbonato. Aplicando un potencial de -1.1 V, se obtuvo la evolución temporal de la corriente que aparece representada en la figura 3.18.a, a partir de la cual se calculó el valor de la densidad de corriente durante el proceso: -3 mA/cm², valor que se fijó para el crecimiento de hilos de FeCo en configuración de dos electrodos. Tras el crecimiento de los nanohilos, eliminamos la película de Au utilizando una disolución de I₂ (0.1M) y KI (0.6M) y la membrana de AAO con una disolución de H₃PO₄ (0.4M) y H₂CrO₄ (0.2M). Finalmente, transferimos los nanohilos a etanol para su almacenamiento.

Para cuantificar la masa de nanohilos obtenida por membrana realizamos medidas de termogravimetría. Para membranas de alúmina sintetizadas a partir de aluminio AA1050 se obtienen 1.2 mg/cm² de nanohilos, dos órdenes de magnitud más que para membranas de PC (0.01 mg/cm²).

La figura 3.18.b muestra una imagen SEM de la sección transversal de una membrana tras el proceso de electrodeposición. Como se puede observar, la longitud de los hilos es homogénea, lo que indica que el tamaño de poro es constante en toda la

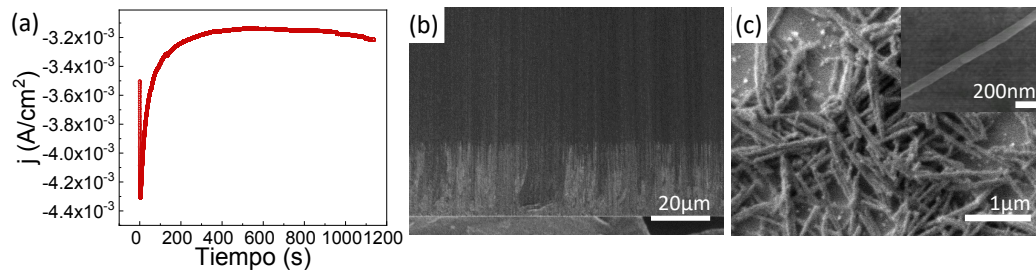


Figura 3.18 (a) Curva de evolución de la densidad de corriente vs tiempo durante el proceso de electrodeposición controlada por potencial. (b,c) Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanohilos de FeCo en la membrana de alúmina y dispersados sobre sustrato de silicio, respectivamente.

membrana. La figura 3.18.c muestra una imagen de los nanohilos, una vez eliminada la membrana. Es importante tener en cuenta que, al eliminar la membrana, los nanohilos se aglomeran debido a sus propiedades magnéticas. Para evitar que se aglomeren y poder estudiarlos individualmente, los nanohilos en disolución son dispersados utilizando ultrasonidos, lo que hace que se rompan en segmentos más pequeños (en este caso de aproximadamente 1-2 μm de longitud). En esta imagen se muestra también que los hilos tienen un diámetro constante. Para determinar la composición, realizamos medidas de EDX en una región de las muestras con hilos aglomerados para aumentar la estadística de la medida. La composición de los nanohilos crecidos es $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$.

La figura 3.19 muestra los espectros de absorción de rayos X obtenidos a partir de series de imágenes de absorción a distinta energía medidas con un microscopio de fotoemisión de electrones (PEEM). Para hacer estas medidas, se utilizaron hilos almacenados en etanol durante 3 meses. Los hilos se dispersaron sobre un sustrato de Si (111) con una película fina de Au para aumentar su conductividad. Los espectros de Co y Fe fueron extraídos de la zona central de la sombra de las imágenes promedio

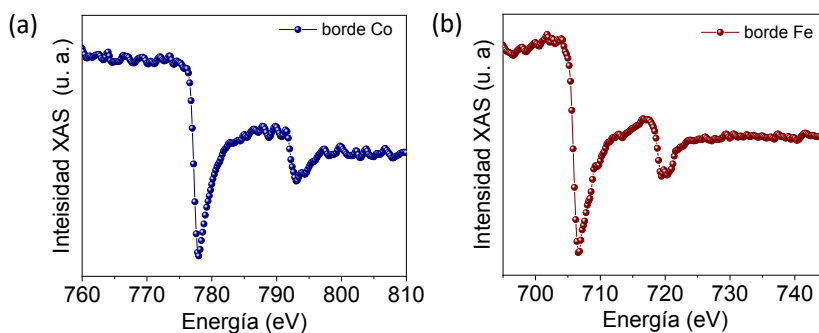


Figura 3.19 Espectros de absorción de rayos X de nanohilos de FeCo medidos en el borde L del cobalto (a) y del hierro (b).

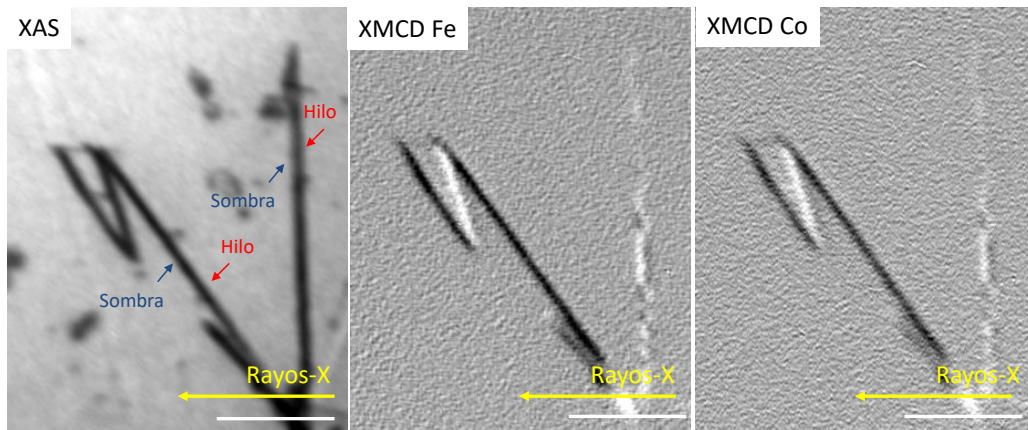


Figura 3.20 Imagen de absorción de rayos X para de los nanohilos de FeCo e imágenes XMCD en los bordes Fe_{L3} y Co_{L3} para el mismo conjunto de nanohilos donde es posible distinguir el contraste magnético solo en la sombra de los hilos. La escala es de $1 \mu m$ en todas las imágenes.

del Co y Fe. A pesar de que los espectros contienen bastante ruido debido a la poca cantidad de material analizada, en su forma se pueden identificar de manera clara los espectros del Co y Fe metálicos, con un pico principal en el borde L_3 y otro más ancho en el L_2 . Hay solo una ligera componente de óxido visible como un pequeño hombro en el pico L_3 , muy probablemente relacionado con la oxidación parcial de la superficie del nanohilo.

Además de estudiar el estado de oxidación, el microscopio PEEM combinado con el dicroísmo circular (X-ray Magnetic Circular Dichroism - XMCD) permite estudiar las propiedades magnéticas de los nanohilos. Es importante mencionar que debido al pequeño diámetro de los hilos (50 nm), en la imagen XAS mostrada en la figura 3.19, solo es visible la sombra. El hecho de poder medir en la sombra del nanohilo y no en la superficie nos permite obtener la configuración magnética del nanohilo a lo ancho del mismo.

Los paneles del centro y de la derecha de la figura 3.20 muestran las imágenes XMCD tomadas en los bordes de absorción $Fe L_3$ y $Co L_3$, respectivamente. Las regiones con contraste blanco y negro se corresponden con áreas cuya imanación es paralela o antiparalela a la dirección del haz incidente de rayos x (indicado en la imagen con una flecha amarilla). En este caso, la dirección del haz de fotones incidente es casi perpendicular al eje de uno de los nanohilos y forma un ángulo de 45° con el resto. Los nanohilos que están orientados a 45° con respecto al haz muestran una configuración monodominio con un contraste más fuerte comparado con el del hilo orientado perpendicularmente al haz. En este último, se pueden ver dos regiones con contraste opuesto a lo largo de la anchura de la sombra. Esto implica que la

imanación de los nanohilos se encuentra principalmente a lo largo de su eje con una pequeña componente de giro de la imanación formando un vórtice o espiral. Se puede observar además como el sentido de giro de esta componente cambia a lo largo del hilo, formando dominios magnéticos con la misma componente axial y opuesta quiralidad en la componente azimutal. Comparando el contraste de los hilos con diferente orientación respecto al haz de rayos x, estimamos que la desviación de la imanación con respecto al eje del nanohilo es aproximadamente 18° . La estructura monodominio en la que la imanación se orienta a lo largo del eje del hilo y que, por tanto, muestra un comportamiento biestable, hace que estas nanoestructuras sean muy prometedoras para aplicaciones magnéticas.

3.4. Fabricación de un imán compuesto

Finalmente, hemos utilizado estos nanohilos para fabricar un material compuesto formado por partículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{17}$ y nanohilos de FeCo y lo hemos utilizado para fabricar un primer prototipo de imán (*bonded magnet*). La principal contribución de este trabajo ha sido la fabricación a gran escala de los nanohilos. La optimización de la síntesis del material compuesto, la fabricación del imán y su caracterización magnética completa se llevaron a cabo durante la tesis doctoral de Jesús C. Guzmán Mínguez.

El proceso de síntesis se detalla en la figura 3.21. Tras fabricar los nanohilos siguiendo el procedimiento seguido en esta tesis doctoral, los nanohilos son liberados de la membrana de alúmina y mezclados con nanopartículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{17}$, resina epoxi y un endurecedor para consolidar el material compuesto. Para la producción del imán, utilizamos 90 mg de nanohilos y 210 mg de nanopartículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{17}$. Durante el proceso de moldeado aplicamos un campo magnético externo para orientar los nanohilos paralelamente entre sí y perpendiculares a la superficie del imán además de presión para curar la resina. La imanación de los nanohilos está dominada por su anisotropía de forma, la orientación perpendicular a la superficie del imán aumenta la imanación en el estado de remanencia y por tanto opone una mayor resistencia a la desimanación.

Tras caracterizar magnéticamente el imán, encontramos que la combinación de nanohilos y nanopartículas aumenta un 20 % la remanencia y 48 % el producto de energía del imán con respecto a los imanes de ferrita convencionales. Esto sitúa a este prototipo de imanes en el gap de energía existente entre los imanes permanentes de ferritas y los basados en tierras raras.

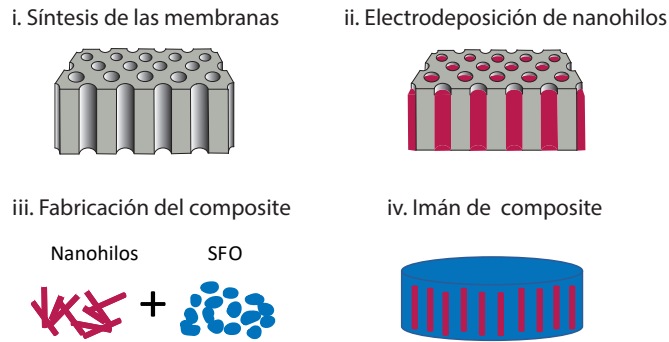


Figura 3.21 Esquema del proceso de fabricación de un imán de *composite*.

3.5. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado una estrategia para el escalado de la electrodeposición de nanohilos metálicos que nos ha permitido aumentar en dos órdenes de magnitud la cantidad de nanohilos producidos con una reducción apreciable del coste de producción. Los principales cambios introducidos han sido:

- Utilización de aluminio AA1050 así como de aluminio reciclado, proveniente de descartes de talleres mecánicos, para la fabricación de plantillas de AAO.
- Realización de la anodización en un proceso de un único paso y a temperatura ambiente. Hemos comprobado que, si bien, las plantillas fabricadas de esta forma presentan un mayor grado de desorden que las fabricadas con doble paso, la calidad de los nanohilos obtenidos es similar. Además, hemos comprobado que la dependencia con la temperatura de anodización en el entorno de temperatura ambiente es pequeña, no afectando críticamente a la morfología de los nanohilos producidos. La anodización a temperatura ambiente nos ha permitido, además, diseñar un sistema con varias celdas de anodización en paralelo, lo que nos ha permitido aumentar el ritmo de producción.
- Fabricación de membranas de gran espesor — cerca de $200\ \mu\text{m}$ — en 24 horas de anodización, lo que nos ha permitido aumentar la cantidad de material producido por área de membrana.
- Establecimiento de las condiciones necesarias para electrodepositar nanohilos de FeCo con composición Fe 65 % y Co 35 % utilizando una celda electroquímica de dos electrodos y controlando el proceso a través de la corriente, lo que permite simplificar los sistemas de electrodeposición así como abaratar el coste del proceso de cara a la industria.

Utilizando este proceso, hemos fabricado nanohilos con las propiedades magnéticas adecuadas y en cantidad suficiente como para fabricar un primer prototipo de imán compuesto con propiedades mejoradas con respecto a los imanes convencionales de ferrita. Además, es importante destacar que este protocolo puede ser adaptado para la fabricación de otro tipo de nanohilos, lo que puede ampliar el campo de aplicación de los nanohilos electrodepositados a otras áreas de la nanotecnología.

Nanohilos magnéticos con cambios de composición radial

En este capítulo proponemos un método de síntesis para la fabricación de nanohilos multicapa con cambios de composición radial. Además, presentamos un estudio preliminar de las propiedades magnéticas de nanohilos FeNi/Au/Co en función del espesor de la capa aislante (Au) y del recubrimiento magnético (Co).

4.1. Estructura multicapa y acoplamientos magnéticos

Desde el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante [163, 164], los sistemas multicapa donde se intercalan materiales magnéticos y no magnéticos han atraído la atención de numerosos estudios y han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos [165]. Las propiedades de estos sistemas multicapa están determinadas por los acoplamientos magnéticos entre las diferentes capas. Estos acoplamientos y la posibilidad de albergar diferentes texturas magnéticas están fundamentalmente controlados por el espesor y la calidad cristalina de cada capa y los defectos de la intercara [166-168].

La mayor parte de los estudios y aplicaciones de los sistemas magnéticos multicapa hasta la fecha se han desarrollado en estructuras planas, generalmente sobre sustratos litografiados. En el caso de las nanoestructuras 3D, como ya se ha mencionado con anterioridad, los nanohilos cilíndricos son unas de las estructuras más estudiadas. En nanohilos se han sintetizado estructuras multicapa con intercaras de materiales ferromagnéticos y no ferromagnéticos a lo largo del nanohilo, como por ejemplo nanohilos de Fe/Cu [169], Cu/Co [170], CoFeP/Cu [171] y FeNi/Cu [172] entre otros. En estos sistemas se ha observado como al variar el espesor de las capas se puede modificar la respuesta magnética de los nanohilos. En el caso particular de los hilos de CoFeP/Cu se demostró que también se puede tener magnetorresistencia gigante en nanoestructuras cilíndricas.

En cuanto a los procesos de fabricación de nanohilos multicapa, la electrodeposición sigue siendo uno de los métodos más utilizados. En todos los ejemplos citados anteriormente los nanohilos se sintetizaron mediante electrodeposición pulsada utilizando un único electrolito que contiene los iones electroactivos de los materiales a depositar, tanto magnéticos como no magnéticos. Este método de síntesis se utiliza generalmente para combinar materiales magnéticos del grupo del Fe con capas no magnéticas de Cu ya que los potenciales de reducción están lo suficientemente separados, lo que permite generar una estructura multicapa con un elevado control sobre la composición de cada lámina utilizando un único electrolito. La estructura obtenida se compone de capas de distintos materiales distribuidas a lo largo del eje longitudinal de los nanohilos (nanohilos multisegmentados). La principal desventaja que presenta este método de síntesis de nanohilos multicapa es la limitación a la hora de utilizar otros materiales no magnéticos (p. ej. Au o Pt) cuyos potenciales de reducción son similares a los de los metales ferromagnéticos.

También pueden encontrarse en la literatura distintas estrategias para sintetizar nanohilos con cambios de composición en la dirección radial (o nanohilos núcleo-recubrimiento) utilizando electrodeposición. La manera más sencilla consiste en llevar a cabo un tratamiento térmico o químico de oxidación después de la electrodeposición, obteniendo nanohilos núcleo-recubrimiento de metal-óxido. Esta estrategia de síntesis de nanohilos cilíndricos metal-óxido metálico se utiliza generalmente para aplicaciones en biomedicina, donde se busca combinar un núcleo magnético con un recubrimiento biocompatible [10, 173]. Las principales desventajas de esta aproximación son la limitación en número de recubrimientos así como en su composición. Con el mismo objetivo de combinar un núcleo magnético con un recubrimiento biocompatible se pueden encontrar en la literatura nanohilos magnéticos sintetizados por electrodeposición con un recubrimiento de Au depositado por un proceso auto-catalítico (*electroless*) [174, 175]. Los procesos de electroless permiten obtener espesores menores que por electrodeposición pero requieren de un aumento de la temperatura durante el proceso de síntesis, que puede afectar al núcleo y limitar las posibles aplicaciones. También es posible combinar procesos electroquímicos con técnicas de evaporación física para sintetizar nanohilos con cambios de composición en la dirección radial. Es el caso de la combinación de la deposición de capas atómicas (*Atomic Layer Deposition, ALD*) con la electrodeposición. La técnica ALD se utiliza para depositar películas delgadas, generalmente de compuestos binarios (óxidos, nitruros o carburos) [176, 177] y algunos elementos magnéticos como el Ni o el Co [178], con elevado control sobre el espesor. Previa a la electrodeposición, se realiza el recubrimiento de los hilos por ALD, cubriendo de manera homogénea la superficie interna de los poros de la membrana. Luego se rellenan los poros con el

material magnético por electrodeposición y se obtienen nanohilos núcleo-corteza. A pesar de la elevada precisión sobre el control del espesor de los recubrimientos utilizando ALD, esta técnica no permite sintetizar nanohilos con varias capas en la dirección radial.

Como se puede observar, la electrodeposición ofrece una gran variedad de posibilidades para la síntesis de nanohilos con cambios de composición donde materiales magnéticos y no magnéticos son combinados. Los procesos de electrodeposición pulsada ofrecen la posibilidad de estructurar los nanohilos en multicapas pero están limitados en cuanto al uso de materiales. En los procesos de síntesis de nanohilos núcleo-recubrimiento, la opción de materiales es más amplia, siendo la principal limitación el número de capas. Además, en este último caso la mayor parte de los trabajos realizados en este tipo de nanohilos núcleo-recubrimiento están enfocados a aplicaciones en el área de la biomedicina, dejando todavía por desarrollar y estudiar los sistemas de nanohilos con cambios de composición radial donde se combinan varias capas magnéticas.

En este capítulo, proponemos una nueva estrategia de síntesis de nanohilos basada en la electrodeposición que permite obtener nanohilos multicapa del tipo núcleo-recubrimientos donde el número de recubrimientos como la elección de los materiales no supongan limitaciones. Esto ofrece la posibilidad de ampliar el estudio de las propiedades físicas de estos sistemas y la influencia de la estructura química en la respuesta magnética.

4.2. Síntesis de nanohilos con cambios de composición radial

El proceso de síntesis de los nanohilos con estructura multicapa se detalla en la figura 4.1. El primer paso es la evaporación de un contacto de Au de 150 nm de espesor sobre una membrana de policarbonato de 50 nm de diámetro de poro en el caso de las muestras crecidas en esta tesis doctoral (a). A continuación, el espesor de esta capa se aumenta por electrodeposición hasta que aporte consistencia suficiente para manipular los nanohilos una vez disuelta la membrana (b). Posteriormente se rellenan los poros de la membrana mediante electrodeposición, fabricando nanohilos de la longitud deseada (c). Una vez crecidos los nanohilos se elimina la membrana y se obtiene una matriz de nanohilos verticales adheridos al sustrato de Au (d). Por último, estos hilos se utilizan como plantilla conductora para recubrir su superficie con distintos materiales metálicos (magnéticos y no magnéticos) que permiten

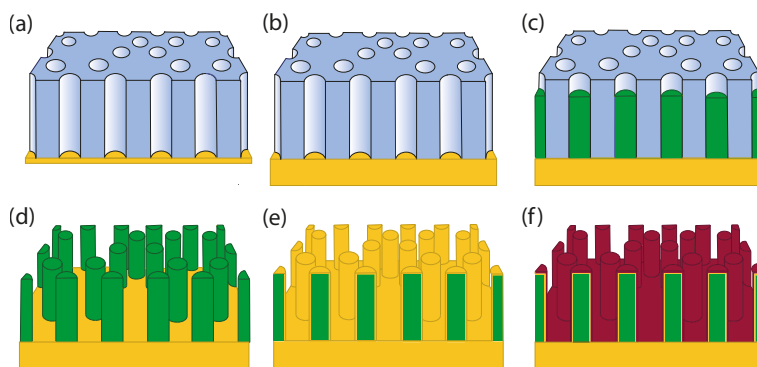


Figura 4.1 Esquemas del proceso de síntesis. (a) Evaporación térmica de Au sobre membrana nanoporosa. (b) Engrosamiento de la capa de Au por electrodeposición. (c) Electrodeposición de los nanohilos. (d) Eliminación de la membrana. (e-f) Crecimiento por electrodeposición de los recubrimientos.

tener una estructura multicapa en la dirección radial (e-f). Tras el crecimiento, los nanohilos multicapa se pueden mantener adheridos al sustrato flexible o se pueden separar de él mediante ultrasonidos, obteniendo una disolución de nanohilos. Detallamos a continuación cada uno de estos procesos.

Una de las etapas críticas del proceso de fabricación es el engrosamiento de la base de Au que sirve de soporte al resto de los crecimientos. Este proceso lo hemos realizado por electrodeposición, engrosando la base hasta tener un espesor de $1 \mu\text{m}$. Es importante tener en cuenta que durante el crecimiento por electrodeposición de láminas de micras de espesor se generan tensiones en la película electrodepositada y más aún si, como en el caso de la electrodeposición de Au, se utilizan altos valores del potencial de crecimiento (-1.5 V). Para que el crecimiento sea lo más homogéneo posible y evitar que se produzcan grietas, el engrosamiento de la base se ha realizado mediante electrodeposición pulsada, alternando pulsos de crecimiento con pulsos de reposo para relajar las tensiones inducidas durante el crecimiento. El crecimiento se ha realizado a partir de un electrolito comercial Orosene (ORE+4, Italgalvano) en modo galvanostato (o de control de corriente), lo que nos permite intercalar pulsos de descanso en los que la corriente es nula ($I = 0 \text{ A}$). La introducción de estos pulsos de descanso permite reducir las tensiones generadas en la superficie del electrodo de trabajo y evitar posibles fisuras de la lámina de Au.

Antes de realizar la electrodeposición en modo galvanostático es necesario calibrar el valor de corriente aplicada para el crecimiento del Au. Para ello, hemos realizado una electrodeposición en una celda de tres electrodos, en modo potencioestático, monitorizando la corriente para un potencial de crecimiento de -1.5 V , obteniendo un valor de densidad de corriente de -14 mA/cm^2 para el crecimiento de las películas

Tabla 4.1 Condiciones de engrosamiento de la base de Au por electrodeposición.

Condiciones engrosamiento base de Au			
Paso	Corriente	Tiempo	Repeticiones
1	40 mA	0.01 s	9000
	0 A	0.1 s	
2	40 mA	0.1 s	4900
	0 A	1 s	

de Au. La secuencia de crecimiento utilizada para engrosar la base de Au, que consta de dos pasos consecutivos, se detalla en la tabla 4.1.

La figura 4.2.a representa la evolución temporal de los valores del potencial en el electrodo de trabajo y la densidad de corriente aplicada en el proceso de engrosar el contacto de Au. Para los pulsos de crecimiento, el potencial aplicado al electrodo de trabajo es mayor (en valores absolutos) lo que implica que se está depositando material. La diferencia de los valores de potencial aplicado en electrodo de trabajo

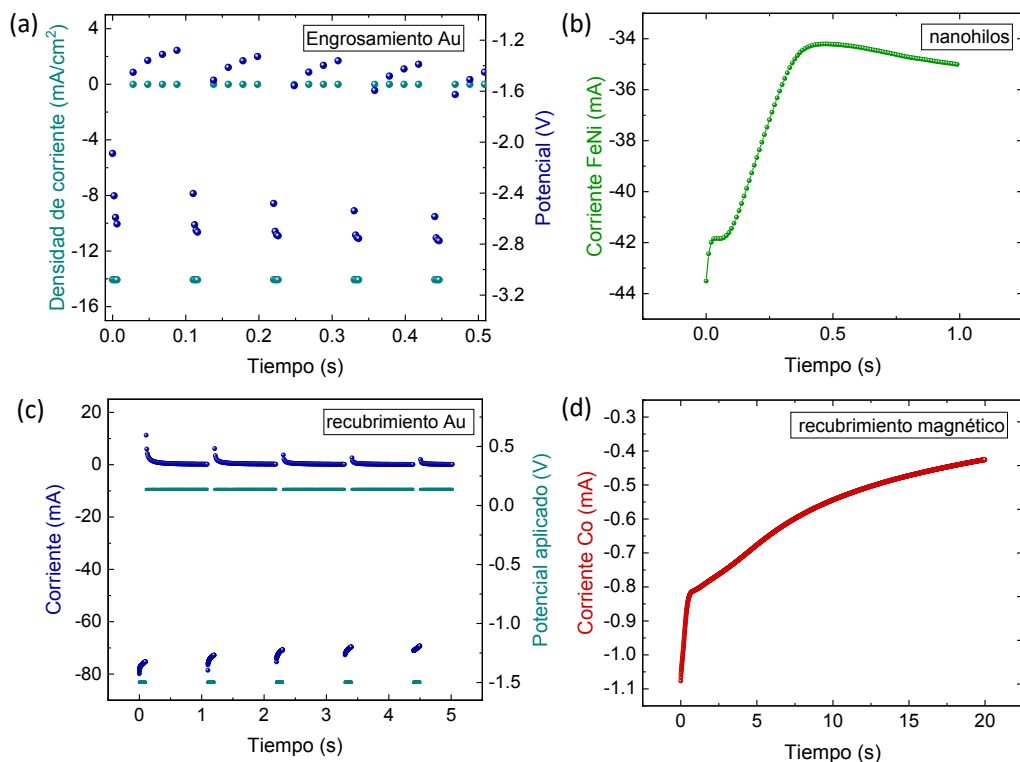


Figura 4.2 Densidad de corriente frente al tiempo para los procesos de electrodeposición de (a) bases de Au, (b) nanohilos de FeNi y (c-d) recubrimientos. En todos los casos, el área total de las membranas utilizadas para el crecimiento es de 2.84 cm².

entre los pulsos de crecimiento y de descanso se corresponde con -1.3 V, cercano a los -1.5 V establecidos en la calibración.

Los materiales escogidos para el crecimiento del núcleo y el recubrimiento magnético de los nanohilos han sido una aleación de FeNi y el Co por dos razones: por un lado, fabricar materiales con distintas propiedades magnéticas y, en especial, con distinto valor del campo coercitivo hace más sencillo estudiar el efecto del acoplamiento magnético entre el núcleo y el recubrimiento en las propiedades magnéticas de la estructura núcleo-recubrimiento. Por otro lado, el hecho de tener materiales magnéticos diferentes en el núcleo y el recubrimiento facilita el estudio de ambas partes de la muestra de manera independiente utilizando técnicas con sensibilidad química como EELS o las técnicas basadas en radiación sincrotrón.

Para depositar los nanohilos de FeNi utilizamos una disolución con NiSO_4 (0.8M) y NiCl_2 (0.02 M) como fuentes de iones Ni^{2+} , FeSO_4 (0.16 M) como fuente de iones Fe^{2+} y H_3BO_3 (0.4M) como aditivo para estabilizar el pH de la disolución. El valor del pH se ajusta a 2.3 añadiendo H_2SO_4 10 % vol. Es importante disminuir el pH de la disolución para evitar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que es insoluble en agua, lo que degradaría la disolución. El potencial aplicado para depositar FeNi con una composición de 20 %Fe y 80 %Ni es de -1.5V, con un ritmo de crecimiento de 250 nm/s. En la figura 4.2.b se muestra la evolución temporal de la corriente durante el crecimiento de los nanohilos.

Para obtener la estructura de hilos multicapa, el siguiente paso es eliminar la membrana de PC mediante ataque químico con diclorometano y posterior limpieza con acetona, etanol y agua para eliminar los posibles restos de material orgánico y aumentar la hidrofiliidad de la superficie de los nanohilos.

Tras la limpieza de los nanohilos, el siguiente paso consiste en electrodepositar los distintos materiales que formarán la estructura, utilizando la superficie de los hilos como electrodo conductor. En el caso de este trabajo, hemos recubierto los nanohilos con una capa de Au y un recubrimiento posterior de Co, obteniendo de este modo una multicapa FeNi/Au/Co en la dirección radial: dos materiales ferromagnéticos separados por un material no magnético. Para el recubrimiento de Au utilizamos de nuevo Orosene como electrolito. En este caso hemos utilizado electrodeposición potencioestática, alternando pulsos de $V=-1.5\text{V}$ (vs V_{REF}) y $V=0\text{V}$ (vs V_{OCP}) siendo V_{REF} el potencial medido por el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y V_{OCP} el potencial de circuito abierto. Los tiempos correspondientes a cada pulso son $t=0.1\text{s}$ para el crecimiento y $t=1\text{s}$ para el pulso de descanso. El espesor de Au es de 10 nm con 15 pulsos.

Para depositar el recubrimiento de Co utilizamos como electrolito una disolución con CoSO_4 (0.01 M) como fuente de iones Co^{2+} y H_3BO_3 (0.1 M) como aditivo para aumentar la conductividad del electrolito y regular el pH de la disolución, que se estabilizó a $\text{pH}=3$ utilizando H_2SO_4 . Es importante tener en cuenta que, en este caso, ha sido necesario utilizar una concentración muy baja de iones electroactivos para limitar la velocidad de crecimiento y poder controlarla. Para obtener valores de espesor de 5, 10 y 30 nm hemos utilizado tiempos de crecimiento de 6, 10 y 20 s respectivamente. En la figura 4.2.(c-d) se muestran las gráficas de corriente frente al tiempo para la electrodeposición de los recubrimientos de Au y Co.

4.3. Caracterización morfológica y estructural

La figura 4.3 muestra las imágenes SEM de nanohilos de FeNi, tanto en sección transversal como en vista superior, tras retirar la membrana de PC utilizada como plantilla durante el crecimiento. Puede comprobarse cómo los nanohilos se mantienen verticalmente adheridos al sustrato flexible de Au, que se observa perfectamente como una película continua de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ bajo los nanohilos (ver figura 4.3.a). Los nanohilos están distribuidos de manera aleatoria, reflejando la distribución de los poros en la membrana de PC (figura 4.3.b). Para mantener los hilos verticales y separados entre si su longitud debe ser menor que $2\ \mu\text{m}$. El sustrato de Au flexible proporciona soporte mecánico durante el proceso de síntesis posterior.

La figura 4.4 muestra nanohilos de FeNi similares a los de la figura 4.3 tras realizar sobre ellos un recubrimiento de Au de 5 nm y, posteriormente, recubrimientos de Co

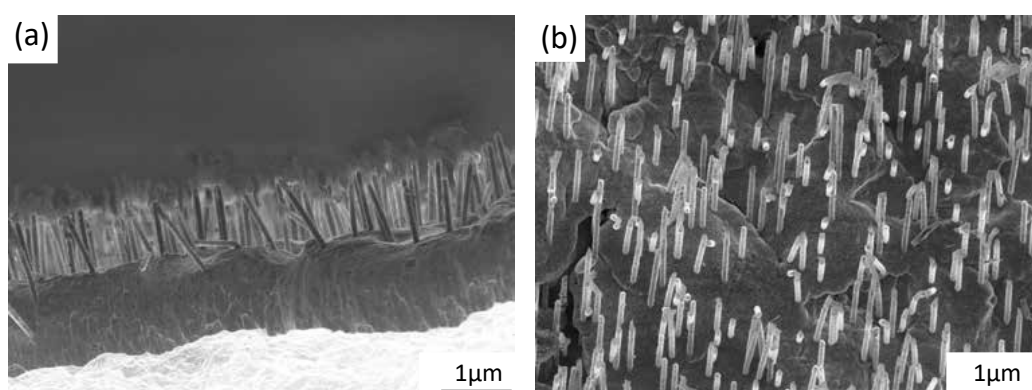


Figura 4.3 Imagen SEM en (a) sección transversal y (b) vista superior de nanohilos magnéticos de FeNi tras retirar la membrana de PC utilizada para el crecimiento. En las imágenes pueden verse tanto los nanohilos como el sustrato flexible de Au que los soporta.

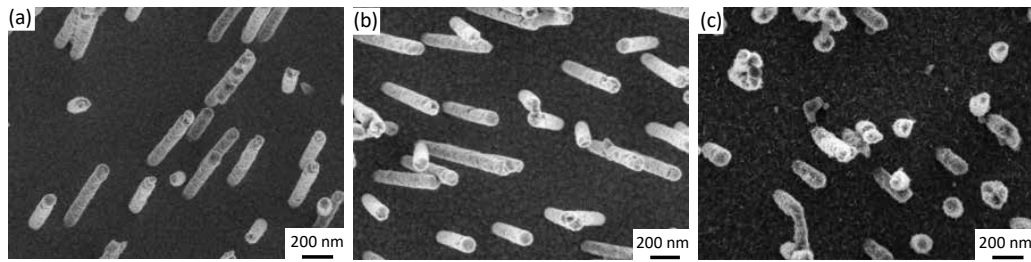


Figura 4.4 Imágenes SEM de nanohilos de FeNi recubiertos por una película delgada de 10 nm de Au y diferentes espesores de Co: (a) 5 nm, (b) 10 nm y (c) 30 nm.

de diferentes espesores. Como se puede observar, el recubrimiento de Co cubre de manera homogénea la superficie de los nanohilos en todos los casos. El recubrimiento de Co tiene una morfología dendrítica, en forma de aguja, característica de láminas de Co electrodepositadas con poco espesor [179, 180]. Es importante también notar que, mientras los nanohilos con recubrimientos de 5 y 10 nm se mantienen separados, al aumentar el recubrimiento hasta 30 nm de Co, se producen aglomeraciones de nanohilos ya que, en algunas regiones de la muestra, el diámetro total de hilo supera la distancia entre hilos vecinos (ver figura 4.4.c).

Para estudiar la estructura cristalina, comprobar la homogeneidad de los recubrimientos y medir con mayor precisión los espesores de cada capa hemos realizado medidas de TEM. La figura 4.5.a muestra una imagen de campo oscuro (HAADF) de los nanohilos de FeNi/Au/Co donde se observa que son policristalinos y que el recubrimiento de Co cubre de manera homogénea la superficie de los nanohilos, manteniendo estos su forma cilíndrica. En la parte derecha se observa un estrechamiento del diámetro que se corresponde al Au que queda en el interior del poro tras la evaporación del contacto eléctrico. El panel b de la figura muestra una imagen con mayor número de aumentos, en la que pueden apreciarse las distintas capas así como un ligero incremento de la rugosidad superficial debido a los diferentes procesos de electrodeposición.

El cambio radial en la composición de los nanohilos se puede observar con más detalle en la figura 4.5.c donde se muestran los mapas de composición química extraídos de las medidas de EELS realizados sobre el área del nanohilo señalada en la imagen con un rectángulo verde. En estos mapas se analizaron los picos de absorción del O K, Co $L_{2,3}$, Au $M_{4,5}$, Fe $L_{2,3}$ y Ni $L_{2,3}$, mostrados de izquierda a derecha respectivamente. La distribución de cada elemento muestra que los nanohilos están formados por un núcleo de FeNi de diámetro 70 nm, cubierto por una capa homogénea de Au de 10 nm y otra capa, también homogénea, de Co de 15 nm de espesor. En esta capa de Co se puede observar la presencia de

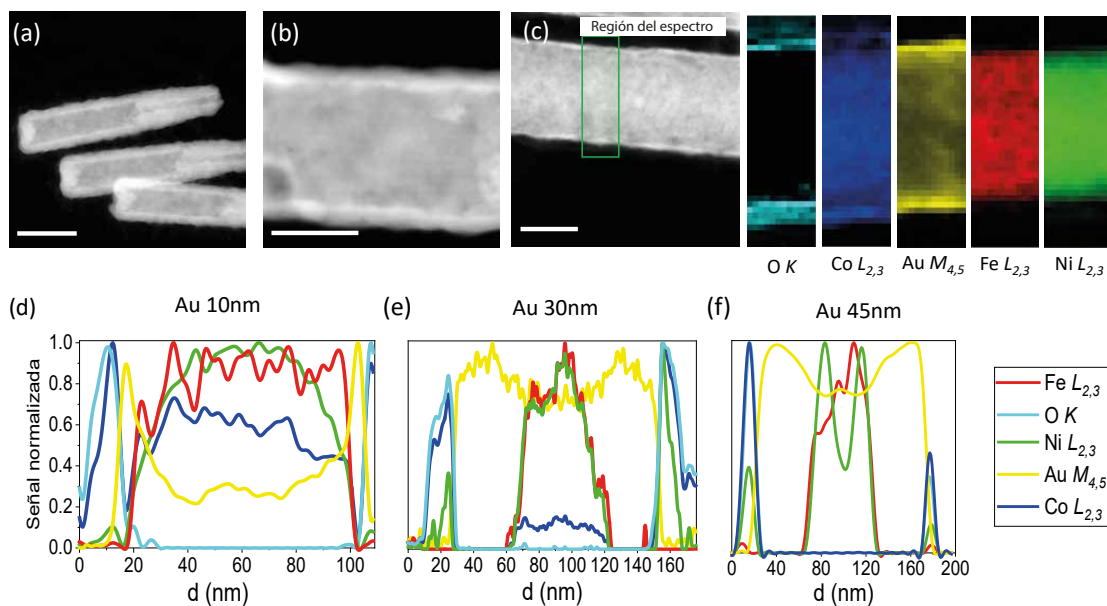


Figura 4.5 Caracterización STEM-EELS de los nanohilos. (a-b) Imágenes tomadas con HAADF STEM de las nanoestructuras con poca magnificación de la muestra y alta magnificación de la sección del nanohilo, respectivamente. (c) Composición de la muestra obtenida por EELS. A la derecha se muestran los mapas de la composición de un segmento del hilo mostrando el contenido en O, Co, Au, Fe y Ni de la región marcada con un rectángulo verde en la imagen. (d-f) Perfiles de composición obtenidos por EELS para muestras con diferente espesor del recubrimiento de Au. La barra de escala es 50 nm para todas las imágenes.

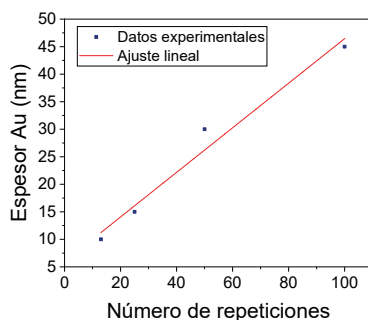


Figura 4.6 Espesor del recubrimiento de Au en función del número de repeticiones de los pulsos de crecimiento y descanso durante el proceso de electrodeposición.

oxígeno superficial, debido a la exposición de la muestra a la atmósfera en el período de tiempo transcurrido entre la síntesis de la muestra y la preparación para las medidas de TEM. No se observa sin embargo oxidación interfacial entre las distintas capas, comprobando por tanto que los distintos procesos de electrodeposición no introducen oxidación en las capas internas de la estructura.

Las figuras 4.5.d, 4.5.e y 4.5.f muestran los perfiles extraídos de las medidas de composición a lo largo del diámetro de los nanohilos para muestras de FeNi/Au/Co con diferentes espesores de Au. Como se puede observar en las gráficas, las tres muestras presentan un núcleo de FeNi de aproximadamente 70 nm. Comparando las líneas correspondientes al Au $M_{4,5}$ se pueden observar distintos espesores, de 10 nm (d), 30 nm (e) y 45 nm (f) lo que muestra la posibilidad de controlar el espesor de la capa intermedia. Con el fin de mostrar más claramente esta posibilidad de control, en la figura 4.6 se muestra la relación entre los espesores de Au medidos a través de los perfiles realizados en las medidas de TEM y el número de pulsos de voltaje de crecimiento/descanso aplicados durante la síntesis del recubrimiento de Au. Como se puede observar en la gráfica, existe una clara dependencia lineal entre el número de pulsos y el espesor, demostrando que el proceso de síntesis propuesto permite controlar con precisión el espesor de la capa de Au.

Hemos completado la caracterización de los nanohilos individuales mediante TXM. La figura 4.7 muestra los espectros de absorción de rayos X medidos en los bordes L del Fe (panel a) y del Co (panel b). En el caso del Fe, los picos de absorción asociados a los bordes L_3 y L_2 se encuentran a unas energías de fotón de 707.6 eV y 720.4 eV, respectivamente. En el caso del Co los bordes L_3 y L_2 se encuentra a unas energías de fotón de 778.4 eV y 794.0 eV. Los espectros se corresponden mayoritariamente con los esperables para Fe y Co metálicos [181], mostrando de nuevo que el proceso de electrodeposición no produce oxidación de las intercaras. En el espectro del Co se puede observar un ligero hombro en el pico L_3 que puede atribuirse a una oxidación

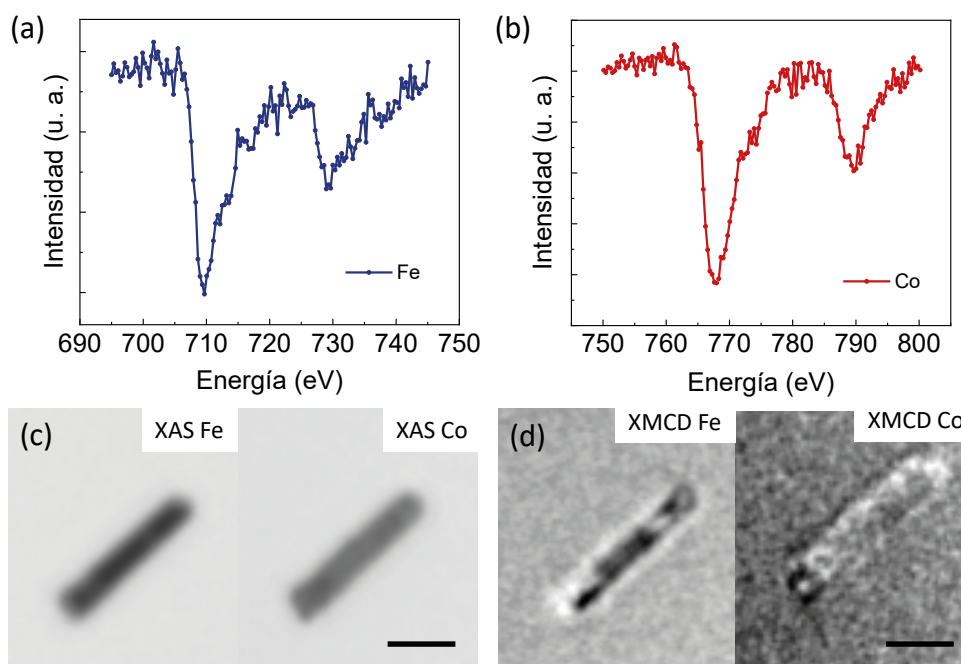


Figura 4.7 Espectros de absorción de rayos X medidos en el borde de absorción del Fe (a) y del Co (b) (c) Imágenes de absorción medidas para energías de fotón del borde L₂ del Fe y Co. (d) Imágenes de contraste magnético medidas con rayos X circularmente polarizados del núcleo (Fe) y del recubrimiento (Co) de los nanohilos. La barra de escala es de 200 nm en todas las imágenes.

parcial de la superficie externa de este recubrimiento al estar expuesta al aire entre la fabricación de los nanohilos y las medidas.

Con el fin de observar la distribución de los distintos elementos, se tomaron imágenes de absorción de rayos X para energías de fotón en los bordes L₂ del Fe y Co (ver figura 4.7.c). Se puede observar cómo la imagen de absorción en el borde del Fe presenta menor diámetro que la medida en el borde del Co, confirmando la distribución de capas observada en las medidas de TEM. Además, el núcleo de Fe presenta un contraste más oscuro que el observado en la imagen del Co, lo que también confirma que el núcleo de Fe tienen mayor espesor que el recubrimiento de Co. Cabe mencionar que los halos que se observan en los bordes de los nanohilos en estas imágenes se deben a que en la medida de absorción del Fe hay una pequeña contribución de absorción del recubrimiento de Au, y en el caso de la imagen de absorción del Co se debe a la morfología de la capa de Co.

4.4. Caracterización magnética

4.4.1. Nanohilos individuales

Utilizando la microscopia TXM hicimos una primera aproximación al estudio de las propiedades magnéticas de estos sistemas, realizando medidas de XMCD-TXM. La figura 4.7.d recoge las imágenes de dicroísmo magnético circular medidas en el borde L_2 del Fe y del Co, respectivamente, en el estado de remanencia después de desimanar la muestra aplicando campos magnéticos alternos y con amplitud decreciente. Es importante mencionar que las imágenes se tomaron inclinando la muestra 10° fuera del plano para poder ser sensibles a la componente de la imanación paralela al eje del nanohilo. En estas imágenes, los rayos X inciden formando un ángulo de 80° con respecto al plano de los hilos.

Como se puede observar, los nanohilos presentan contraste magnético (zonas claras y zonas oscuras en las imágenes) para ambos materiales. En el caso de la imagen del Fe, se observan dominios con contraste magnético opuesto (zonas negras y blancas). En particular, mientras que la zona central del nanohilo presenta un contraste gris oscuro homogéneo, los dos extremos presentan a lo ancho del hilo contraste negro y blanco. Esto es indicativo de una configuración de imanación axial a lo largo del nanohilo con dominios de cierre en forma de vórtice en los extremos algo que, como mostraremos más adelante, también se observa en las simulaciones micromagnéticas. En el caso del Co, el contraste en el hilo es homogéneo excepto en los extremos del mismo, donde se observan contrastes más claros (extremo superior) y más oscuros (extremo inferior). Las imágenes XMCD en el borde del Co presentan menor contraste magnético que el Fe, siendo la absorción más fuerte en el borde del nanohilo, característico de objetos huecos. Dado que el contraste magnético en las imágenes de dicroísmo del Fe y del Co presentan diferencias, esto sugiere que en el estado de remanencia ambos materiales no se encuentran acoplados.

Estos estudios preliminares muestran el potencial de esta técnica para el estudio de la configuración magnética de este tipo de sistemas core-shell. No obstante, no ha habido ocasión durante la tesis doctoral de medir distintos tipos de nanohilos, por lo que este estudio queda abierto para el futuro.

4.4.2. Simulaciones micromagnéticas

Para estudiar en más detalle el comportamiento magnético del sistema hemos realizado simulaciones micromagnéticas de estos sistemas con el fin de entender mejor el comportamiento magnético de éstos. Para simular el comportamiento magnético hemos utilizado el código mumax3 basado en elementos finitos [108]. Los parámetros utilizados en las simulaciones se detallan a continuación. En el caso del FeNi, hemos fijado una imanación de saturación $M_s = 8 \times 10^5$ A/m, una constante de canje $A_{ex} = 1.3 \times 10^{-11}$ J/m y una constante de amortiguamiento $\alpha=0.02$. Para el Co hemos utilizado $M_s = 1.4 \times 10^6$ A/m, $A_{ex} = 1.3 \times 10^{-11}$ J/m y $\alpha=0.5$. El núcleo de los nanohilos se define por un cilindro de longitud 500 nm y diámetro de 50 nm. En el caso de los recubrimientos, hemos variado el espesor para estudiar su influencia en los acoplamientos magnéticos de las diferentes capas. El recubrimiento no magnético se compone de cilindros huecos que recubren los nanohilos con espesores de 5 nm y 15 nm. Para simular el recubrimiento magnético, hemos simulado cilindros huecos además de una lámina delgada, para estudiar tanto la contribución del recubrimiento de los nanohilos como del sustrato de Au sobre el que se sustentan, ya que por el diseño del proceso de crecimiento, el recubrimiento cubre también el sustrato.

Con el fin de entender tanto el posible acoplamiento magnético del núcleo con el recubrimiento de los nanohilos como la contribución de los efectos de interacción con hilos vecinos de la matriz, hemos simulado tanto nanohilos individuales como matrices de nanohilos, sustrato y el conjunto de nanohilos y recubrimiento magnético. En la figura 4.8 se muestran las estructuras simuladas (nanohilos individuales y matrices de nanohilos) así como la dirección del campo aplicado. Los ciclos de

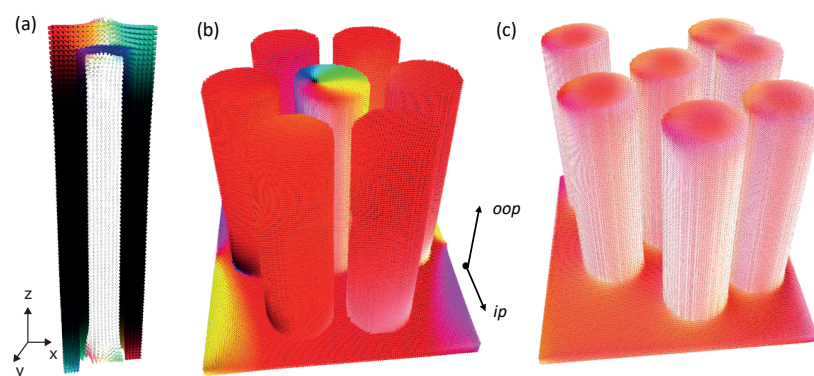


Figura 4.8 Esquema de las geometrías de nanohilos utilizadas para las simulaciones: (a) detalle de la estructura núcleo-recubrimiento, (b) conjunto de nanohilos ordenados siguiendo la plantilla de alúmina y (c) conjunto de nanohilos desordenados siguiendo la plantilla de PC.

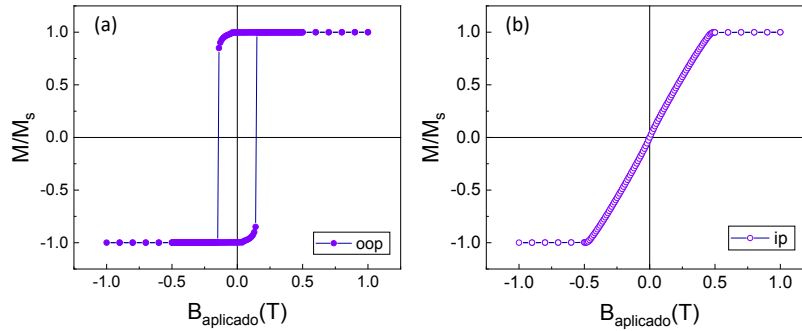


Figura 4.9 Ciclos de histéresis simulados en un hilo de FeNi aplicando el campo en la dirección (a) fuera del plano (*oop*) y (b) en el plano (*ip*).

histéresis se han simulado empezando desde un estado de saturación de la imanación aplicando campo magnético positivo de 1T tanto paralelo al sustrato (*in plane*, “*ip*”) como paralelo al los nanohilos (*out of plane*, “*oop*”).

En la figura 4.9 mostramos los ciclos de histéresis de un nanohilo de FeNi. En esto nanohilos, la estructura policristalina de los hilos hace que el término de energía magnetocristalina sea despreciable y, por tanto, el término de energía de anisotropía está dominado por la geometría de la nanoestructura. La elevada relación longitud/diámetro de los nanohilos hace que la anisotropía de forma sea el término de anisotropía dominante y responsable de configuración magnética del nanohilo. Esta anisotropía de forma se ve reflejada en los ciclos de histéresis, donde se observa un claro eje fácil de imanación a lo largo del eje del nanohilo. El proceso de inversión de la imanación del nanohilo cuando el campo externo se aplica en la dirección del eje del nanohilo (ver figura 4.9.a) se produce por un salto de la imanación producido por la nucleación y rápida propagación de una pared de dominio magnético. Cuando el campo se aplica en la dirección perpendicular al eje del nanohilo, la inversión de la imanación se produce por rotación de la misma (ver figura 4.9.b).

Con el fin de estudiar el efecto de las distribuciones de nanohilos, bien ordenadas (como en una membrana de AAO), o bien desordenadas (como en una membrana de PC), simulamos un conjunto de 7 nanohilos paralelos con distribución ordenada hexagonal y otro conjunto de 7 nanohilos desordenados. La presencia de varios nanohilos implica la aparición de interacciones dipolares debido a la aparición de polos magnéticos en los extremos de los nanohilos, lo que produce una contribución adicional de energía magnetostática. Comparando los ciclos de histéresis de matrices de nanohilos ordenadas y desordenadas (figura 4.10) no se observan diferencias, lo que implica que el término de contribución de la energía de interacción entre nanohilos es minoritario frente a la contribución de anisotropía de forma.

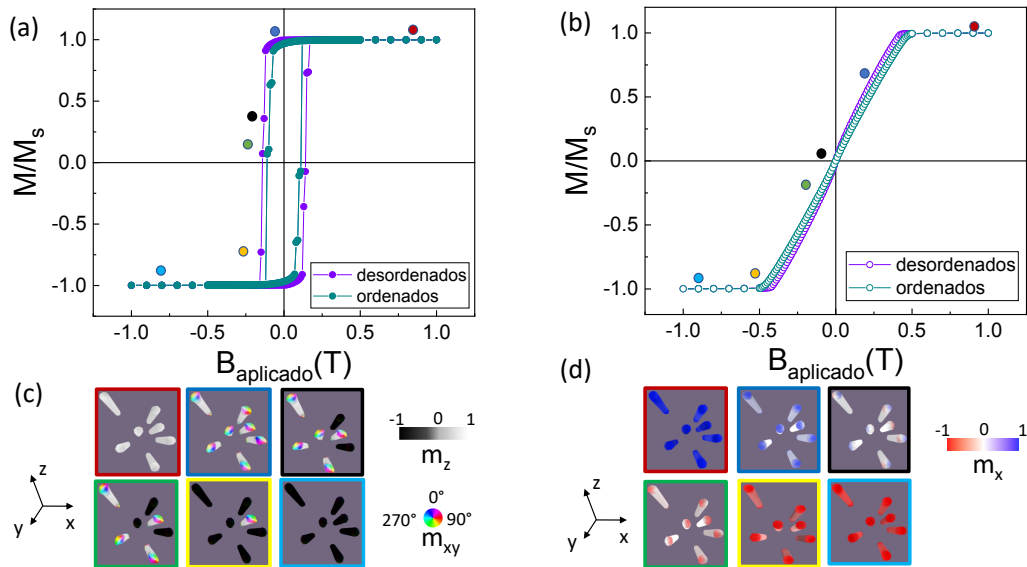


Figura 4.10 Ciclos de histéresis simulados en conjuntos de nanohilos de FeNi ordenados y desordenados aplicando campo *oop* (a) y *ip* (b). Esquemas de la configuración magnética de los nanohilos durante el proceso de inversión de la imanación para el caso *oop* (c) y *ip* (d). Los puntos de color indican las zonas del ciclo de histéresis donde se presentan las texturas magnéticas (con recuadros del mismo color que el punto indicando la zona correspondiente).

El proceso de inversión de la imanación de cada nanohilo de la matriz ocurre de la misma manera que en el caso de nanohilos individuales con la diferencia de que existen estados intermedios donde los nanohilos presentan imanación antiparalela (ver figura 4.10.a). El proceso de inversión de la imanación cuando el campo se aplica a lo largo del eje de fácil comienza con la rotación de los momentos magnéticos de los extremos de los hilos, hasta que el campo aplicado es suficiente como para invertir la imanación. Los hilos que se encuentran a menores distancias unos de otros invierten la imanación a la vez y para un valor menor del campo aplicado que los que están más alejados. En el caso del FeNi, como los hilos presentan un claro eje de fácil imanación, cuando el campo se aplica perpendicular al eje de los nanohilos la inversión de la imanación se produce por rotación de los momentos magnéticos (ver figura 4.10.b).

Una vez estudiado el comportamiento de los nanohilos y con el fin de comprender el comportamiento de la estructura completa, hemos simulado el comportamiento de nanotubos de Co con la forma del recubrimiento externo de la estructura core-shell. Teniendo en cuenta que, en la estructura final, hay una capa recubriendo el sustrato, junto con los 7 nanotubos simulamos también una película delgada de Co. En la figura 4.11 se muestran los ciclos de histéresis simulados en una matriz de nanotubos de espesor 30 nm.

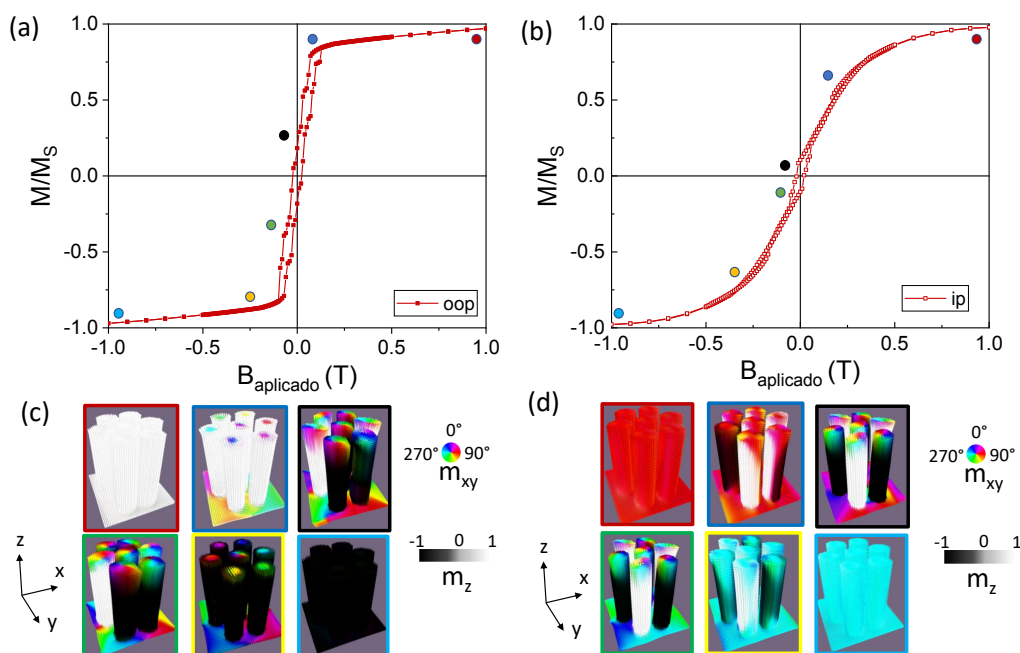


Figura 4.11 Ciclos de histéresis *oop* (a) y *ip* (b) y orientación de los momentos magnéticos durante el proceso de inversión de la imanación para el recubrimiento magnético de 30 nm de Co aplicando campo *oop* (c) e *ip* (d).

Cuando el campo magnético se aplica en la dirección *oop* (ver figura 4.11.a), los ciclos de histéresis presentan procesos de imanación por saltos, cada uno de ellos correspondiente a la inversión de la imanación de un tubo. La película delgada juega un papel muy relevante en los procesos de imanación de este sistema. En concreto, los procesos de imanación con campo aplicado *oop* comienzan con la rotación de los momentos magnéticos de la lámina delgada para, posteriormente, invertirse la imanación en cada nanotubo de manera independiente (ver figura 4.11.c). Los valores del campo coercitivo para los recubrimientos son menores que los de los nanohilos debido a esta contribución de la película delgada, que favorece los procesos de desimanación. La presencia de la película delgada, para la que el campo aplicado está en la dirección de un eje difícil de imanación también contribuye a una reducción de la relación M_R/M_S .

En la figura 4.11.b se muestra el ciclo de histéresis con el campo aplicado en la dirección *ip*. En este caso se pueden observar por separado el inicio de los procesos de inversión de la imanación en el recubrimiento cilíndrico y en la lámina delgada. Como se puede observar en la figura 4.11.d, la inversión de la imanación comienza en la parte cilíndrica, donde los momentos magnéticos se orientan perpendiculares al campo aplicado. Luego comienza a rotar la imanación en las partes planas del recubrimiento y de la lámina delgada hasta orientarse paralelos al campo

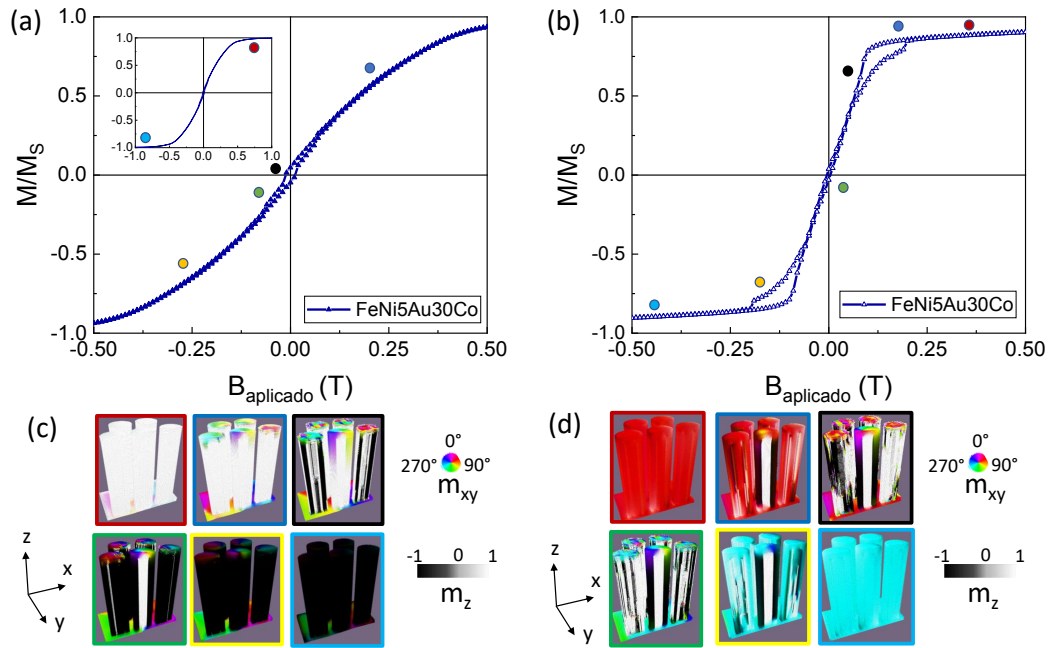


Figura 4.12 Ciclos de histéresis del conjunto de nanohilos de FeNi con recubrimiento de Au y Co para campos aplicados *oop* (a) e *ip* (b). En (c) y (d) se muestran las texturas de imanación durante el proceso de inversión de la imanación partiendo de un estado de saturación para valores de campo positivos. Se muestra una sección transversal de la muestra para ver en detalle la configuración magnética del núcleo y recubrimiento de los hilos.

aplicado. Por último, mediante nucleación y movimiento de paredes, el recubrimiento cilíndrico termina de orientarse en la dirección del campo aplicado.

Tras estudiar por separado la configuración magnética del conjunto de nanohilos y del recubrimiento magnético, presentamos en la figura 4.12 la simulación de nanohilos multicapa con una estructura FeNi/Au/Co, con una capa no magnética de 5 nm de espesor y una capa magnética de Co de 30 nm que recubre tanto los nanohilos como la superficie del sustrato. Como puede verse en la figura, en el ciclo de histéresis del sistema no se observan los comportamientos por separado de ambas partes, sino un comportamiento magnético global, lo que refleja el acomplamiento magnetostático entre ambas capas magnéticas. Además, como se puede ver en los ciclos de histéresis para campos aplicados *oop* e *ip*, no existe un claro eje de fácil imanación. Comparando las figuras 4.11 y 4.12 se puede observar como influye el hecho de tener nanohilos magnéticos con estructura núcleo-recubrimiento.

En el caso del ciclo de histéresis simulado para campos *oop*, mostrado en la figura 4.12.a, los procesos de imanación son fundamentalmente reversibles, por rotación de la imanación, salvo para campos débiles, cercanos a 0.05 T, donde el ciclo de histéresis se ensancha. La figura 4.12.b muestra la orientación de los momentos

magnéticos durante el proceso de inversión de la imanación partiendo de la muestra saturada en la dirección positiva. Cuando el campo se aplica en la dirección contraria, la inversión de la imanación comienza por la rotación de los momentos magnéticos de la película delgada que cubre el sustrato y la parte superior del recubrimiento de Co o, lo que es lo mismo, en las zonas donde el campo está aplicado en la dirección del eje difícil de imanación. En estas zonas aparecen estados de vórtice (ver imagen recuadrada en azul oscuro) que, junto con el aumento del campo aplicado hacia valores negativos hace que se produzca la inversión de la imanación en la componente cilíndrica del recubrimiento así como en el núcleo de los nanohilos, en este caso por nucleación y propagación de paredes de dominio magnéticas (ver imágenes negra y verde), que es lo que da lugar al ensanchamiento del ciclo de histéresis para campos bajos. Una vez el núcleo y la parte cilíndrica de los recubrimientos están orientados en la dirección del campo aplicado, los momentos magnéticos de las partes planas terminan de rotar su imanación (ver recuadros amarillo y azul claro).

En el caso del campo aplicado en la dirección ciclo *ip* (figura 4.12.c) tenemos procesos reversibles para campos aplicados cercanos a 0 T y un ensanchamiento del ciclo para valores de campo de 0.1-0.2 T. En este caso, el proceso de inversión de la imanación, representado en la figura 4.12.d, comienza por la rotación de los momentos magnéticos de la parte cilíndrica del recubrimiento y el núcleo de los nanohilos, seguida de la nucleación y desplazamiento de paredes de dominio magnéticas (ver imágenes azul y negra). Cabe destacar que durante el proceso de inversión de la imanación, la parte cilíndrica del recubrimiento magnético y el núcleo de los nanohilos pasan por un estado donde sus momentos magnéticos se orientan en la dirección perpendicular al campo aplicado (correspondientes a las regiones negras y blancas en las imágenes). En este estado, en las partes planas del recubrimiento magnético se generan vórtices, que se reorientan en la dirección del campo aplicado al llegar a la región indicada en amarillo (ver ciclo de histéresis). Finalmente, los momentos magnéticos de la parte cilíndrica y el núcleo terminan de girar (ver imagen azul clara).

4.5. Medidas magnéticas en conjuntos de nanohilos

Tras estudiar, mediante simulaciones micromagnéticas, el comportamiento esperado de un conjunto de nanohilos, medimos experimentalmente los ciclos de histéresis

a temperatura ambiente utilizando un SQUID. Los resultados presentados muestran la señal magnética de las muestras después de haber extraído la componente diamagnética.

En la figura 4.13 se muestran los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente en matrices de nanohilos de FeNi recubiertos con Au (15 nm) y Co (5nm, 10nm y 30nm). Como puede verse en la figura 4.13.c, los ciclos de histéresis de un conjunto de nanohilos con estructura FeNi/Au(15nm)/Co(30nm) reproducen con bastante detalle el comportamiento observado en las simulaciones micromagnéticas. Al reducir el espesor de la capa externa de Co a 10 nm (figura 4.13.b) o 5 nm (figura 4.13.b), el campo coercitivo medido con el campo aplicado en la dirección del eje longitudinal de los hilos aumenta. Por tanto, la presencia del recubrimiento de Co claramente reduce el campo coercitivo, efecto que resulta, por un lado, el aumento de espesor de la lámina de Co que favorece los procesos de desimación y, por otro, de las interacciones magnetostáticas entre nanohilos que aumentan al aumentar el espesor del recubrimiento magnético, lo que también favorece los procesos de inversión de la imanación para valores bajos del campo aplicado. Al aplicar el campo en la dirección perpendicular al eje de los nanohilos (figuras 4.13.e, 4.13.f y 4.13.g) la contribución de los nanohilos, para los que el campo está aplicado en el eje difícil y de la película de Co crecida sobre el sustrato, para la que el campo está aplicado a lo largo de un eje de fácil imanación se refleja en el valor de la remanencia (M_R/M_S), pasando de un valor de 0.4 para 5 nm de Co a 0.65 para 30 nm de recubrimiento de Co.

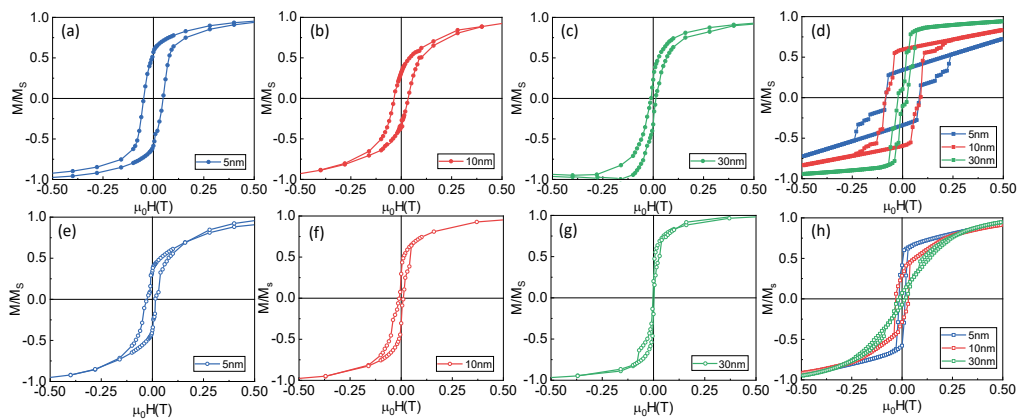


Figura 4.13 Ciclos de histéresis de muestras de nanohilos de FeNi/Au(5 nm)/Co. Los ciclos de histéresis se midieron con el campo aplicado paralelo a los hilos (paneles (a-c)) y perpendicular a los mismos (paneles (e-g)). Los paneles (d) y (h) se corresponden con las simulaciones micromagnéticas del recubrimiento magnético.

Para entender mejor el comportamiento magnético de estos sistemas hemos completado las simulaciones anteriores, simulando el recubrimiento magnético con distintos espesores. En los paneles (d) y (h) de la figura 4.13 se muestran los ciclos de histéresis para una matriz de 7 nanohilos (con la misma distribución que en la figura 4.8.b) para campos magnéticos aplicados paralelos y perpendiculares al eje longitudinal de los nanohilos, respectivamente. Comparando ambas gráficas se observa que el eje de fácil imanación es el eje longitudinal de los nanohilos, como es esperado. Para valores de campo aplicado en esta dirección (*oop*), el aumento del espesor del recubrimiento magnético reduce el valor del campo coercitivo, como se ha observado en las medidas experimentales. Los saltos en los ciclos de histéresis que se corresponden con los estados intermedios descritos en la figura 4.11 no se observan en las medidas experimentales porque no es posible distinguir la inversión de la imanación de cada nanohilo en la medida global de la muestra, pero estos procesos son los responsables de la reducción del campo coercitivo observado al aumentar el espesor del recubrimiento magnético.

La inversión de la imanación en estos sistemas comienza con la rotación de los momentos magnéticos de la película delgada que cubre el sustrato. Después, los recubrimientos cilíndricos empiezan a invertir la imanación cuando el campo aplicado se invierte, y cuando todos están alineados en la dirección del campo aplicado, la película delgada termina de orientarse también en esta dirección.

Para el caso de las simulaciones con el campo aplicado en la dirección *ip*, la inversión de la imanación empieza en los nanohilos, hasta que los momentos magnéticos se orientan paralelos al eje de los nanohilos. Luego, la película delgada empieza a rotar su imanación al mismo tiempo que se originan vórtices en los extremos de los nanohilos. Cuando la imanación de la película delgada está orientada en la dirección del campo aplicado, los momentos magnéticos de los nanohilos terminan de rotar su imanación orientándose en esa dirección. Los resultados experimentales se aproximan más a las simulaciones de recubrimientos de mayor espesor porque la contribución del núcleo ferromagnético se comporta de manera similar al recubrimiento debido al acoplamiento entre ambos, aumentando la contribución de los nanohilos en el proceso global de imanación.

Hemos estudiado también como influye el espesor de la capa no magnética de Au con el objetivo de poder controlar la respuesta magnética de estos sistemas en función de la variación de su espesor. En la figura 4.14 se muestran los ciclos de histéresis para muestras de FeNi/Au/Co(5 nm) donde el espesor de Au se ha variado de 5 nm a 15 nm. La figura 4.14.a muestra los ciclos de histéresis para ambas muestras y para campo aplicado en la dirección del eje de los nanohilos

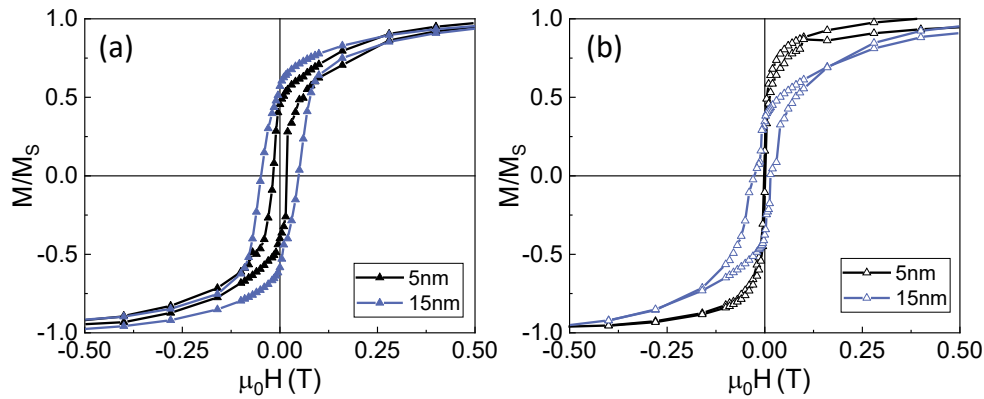


Figura 4.14 Influencia del espesor de la capa de Au en las propiedades magnéticas de matrices de nanohilos de FeNi/Au/Co (5 nm). Los ciclos de histéresis están medidos con el campo aplicado (a) paralelo y (b) perpendicular al eje longitudinal de los nanohilos.

(*oop*). Se observa una reducción del valor de campo coercitivo cuando se reduce el espesor de la capa de Au lo que puede explicarse por un mayor acoplamiento entre el núcleo de FeNi y el recubrimiento de Co que permite la inversión de la imanación de este último para un campo menor. El acoplamiento entre ambas capas también se observa en las medidas realizadas con el campo aplicado en la dirección *ip* (figura 4.14.b) donde solo se observa un proceso de imanación, correspondiente a un eje de difícil imanación. Cuando aumenta el espesor del espaciador de Au, ambas capas se desacoplan, observándose el comportamiento de las diferentes partes magnéticas lo que se ve reflejado, por ejemplo, en la aparición de dos valores para el campo coercitivo claramente diferenciados.

4.6. Conclusiones

En este capítulo hemos propuesto un método de síntesis de nanohilos con variaciones de composición en la dirección radial. El método está basado en un proceso de electrodeposición en múltiples pasos. La síntesis del núcleo de los nanohilos se utiliza la electrodeposición asistida por membrana, donde el diámetro de poro define el diámetro del núcleo interno de la estructura. En el caso de este trabajo hemos utilizado membranas de policarbonato, aunque el método se puede utilizar también con plantillas de otros materiales (p.ej. alúmina, titania, ...). Previamente al crecimiento de los nanohilos es necesario preparar una base lo suficientemente gruesa (aproximadamente $1 \mu\text{m}$) que soporte la estructura y que, en nuestro caso, hemos preparado con una combinación de sputtering y electrodeposición. Una vez

obtenidos los nanohilos y tras eliminar la membrana nanoporosa, se electrodepositan los distintos recubrimientos.

Con el fin de ilustrar el procedimiento propuesto, hemos preparado un sistema formado por tres capas en la dirección radial, combinando dos materiales ferromagnéticos (FeNi y Co) y un separador no magnético (Au). Hemos establecido las condiciones de crecimiento de cada material, tanto en forma de núcleo como de recubrimiento (para FeNi y el Co) y, en el caso particular del material no magnético (Au), hemos establecido un método de electrodeposición pulsada que permite controlar el espesor de esta capa. Hemos estudiado además las propiedades magnéticas de estas estructuras, mostrando que es posible controlar las propiedades del conjunto a través del control de los espesores de cada una de las capas y, en particular, cómo el espesor del separador de Au controla el acoplo entre el núcleo y la capa externa.

El control de las propiedades magnéticas permite la utilización de este tipo de nanohilos en aplicaciones en nanomagnetismo y espintrónica. Pero además, la posibilidad de cambiar la composición de las distintas capas, permite el recubrimiento completo de la estructura con Au, material estable y biocompatible, lo que puede permitir el uso de estos nanohilos en aplicaciones biomédicas [10, 182, 183] y en el desarrollo de sensores [184]. Además, el hecho de poder obtener los nanohilos verticales sobre un sustrato flexible y conductor de Au hace posible su aplicación como electrodos en catálisis [185], estimulación neuronal [186-188] o como dispositivos magnéticos flexibles [189-191].

Nanohilos con comportamiento magnético asimétrico

5.1. Efecto ratchet en nanoestructuras

El control del movimiento de paredes de dominio mediante campos magnéticos o corriente eléctrica es uno de los temas de investigación con mayor desarrollo en la actualidad dentro del campo de la espintrónica ya que constituye las bases para el diseño de nuevos dispositivos magnéticos basados en el movimiento de paredes magnéticas, lo que se conoce como *domain-wall-based spintronics*. El estudio de la dinámica de paredes de dominio bajo influencia de campos externos se ha centrado fundamentalmente en materiales bidimensionales, generalmente nanocintas de sección rectangular, y los avances hasta la fecha han servido para el desarrollo de dispositivos lógicos [20, 21] y de almacenamiento magnético de información, como las memorias de tipo *race track* [18, 19]. En el desarrollo de este tipo de dispositivos en nanoestructuras 2D se han encontrado varios problemas, entre los que destacan los procesos estocásticos de anclado/desanclado de paredes [192, 193] y la limitación física en la velocidad del movimiento de las paredes magnéticas que establece el límite de Walker (*Walker Breakdown*). Por eso, en los últimos años, se ha propuesto como alternativa el estudio de nanosistemas magnéticos tridimensionales que permitan avanzar en la solución de estas limitaciones [23, 27].

Como ya se ha comentado en el capítulo de introducción, los nanohilos cilíndricos son una excelente plataforma para el estudio de fenómenos relacionados con el magnetismo tridimensional y han demostrado tener un gran potencial para su incorporación en dispositivos magnéticos. En relación con el movimiento de paredes de dominio, se ha observado la supresión del límite de Walker [34] en nanohilos cilíndricos, lo que permite el desplazamiento de las paredes de dominio a velocidades del orden de 1000 nm/s. Además, recientemente se han demostrado diversas estrategias que permiten generar zonas de anclado y desanclado de paredes magnéticas, que permiten controlar su dinámica. Estas estrategias se basan en variar el perfil de

energía de la pared a lo largo de la dirección axial del nanohilo, generando estados de mínima y máxima energía que actúan como barreras para el movimiento.

Entre estas estrategias para la modificación local de la energía de pares se encuentra la introducción de cambios en el diámetro de los nanohilos (defectos geométricos), haciendo que estas regiones de los hilos actúen como *trampas* para el anclaje de las paredes [73, 194]. Cuanto mayor sea la diferencia de diámetros de cada región del nanohilo, más fuerte será el anclaje de la pared. Además, dependiendo de la quiralidad de las paredes de dominio en el nanohilo, se pueden generar paredes helicoidales altamente protegidas topológicamente [195, 196]. A pesar de actuar como puntos eficientes de anclaje de las paredes bajo la aplicación de campos magnéticos, estos nanohilos con modulaciones geométricas presentan una desventaja a la hora de estudiar la dinámica de paredes bajo la aplicación de pulsos de corriente: el hecho de que la densidad de corriente no sea constante a lo largo del nanohilo dificulta la interpretación de los resultados [75]. Además, las zonas donde el nanohilo se estrecha tienen una mayor resistencia eléctrica y, por tanto, son zonas donde la temperatura local aumenta por efecto Joule, generando problemas para el desarrollo de dispositivos [197].

Otra posibilidad para controlar el movimiento de las paredes de dominio es introducir cambios de composición a lo largo de la dirección axial del nanohilo, de manera que las propiedades magnéticas se vean modificadas localmente, generando distintos perfiles de energía para el movimiento de las paredes. En este sentido, destacan los trabajos realizados en nanohilos de Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) en los que se introducen cambios locales de composición (zonas ricas en Fe de composición $(\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20})$). Estos segmentos donde la concentración de Fe es mayor actúan como barreras para el desplazamiento de las paredes, debido al aumento local de la imanación de saturación [85], induciendo además la aparición de texturas de espín quirales y estados protegidos topológicamente [86]. Recientemente, en el trabajo de Álvaro-Gómez y col. [87] hemos mostrado cómo estas variaciones de composición modifican la orientación de los momentos magnéticos en la intercara de ambos materiales, generando un giro alrededor del eje del nanohilo (*curling*) con el objetivo de reducir la energía magnetostática del sistema. Por tanto, la introducción de este tipo de modificaciones locales de la composición — o *barreras químicas* — tienen una influencia muy grande en el control de la dinámica de imanación y las texturas de espín de este tipo de estructuras.

Para profundizar un poco más en el control del movimiento de paredes y dar un paso más en el diseño de nanodispositivos espintrónicos basados en nanohilos cilíndricos, es necesario disponer de *shift registers*, dispositivos que permitan el movimiento

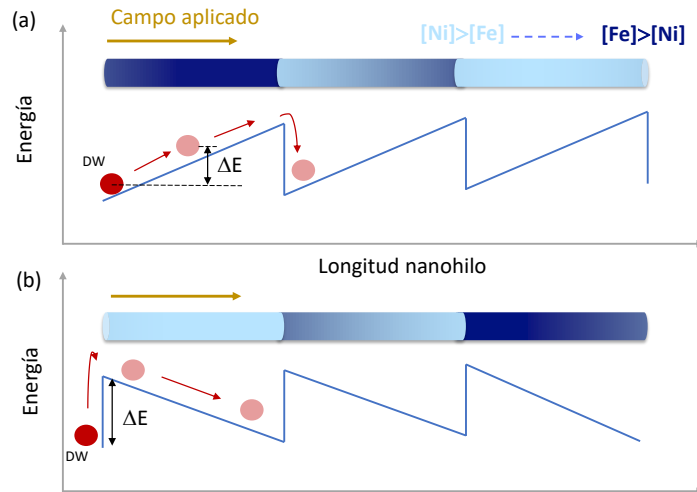


Figura 5.1 Esquema de un nanohilo con gradientes axiales de composición y los perfiles de energía para una pared de dominio magnético (DW) esperados en este tipo de nanohilos.

de la información en un solo sentido. Es por tanto necesario diseñar nanohilos que presenten efecto *ratchet* magnético [198], propagación unidireccional de las paredes de dominio magnético impidiendo dicho movimiento en la dirección opuesta. Este efecto, que se ha observado en diferentes geometrías y nanoestructuras como grafeno [199], películas delgadas con una matriz de agujeros asimétricos [200], o más recientemente, en sistemas que involucran skyrmiones [201, 202], está asociado a la generación de perfiles asimétricos de energía.

En este capítulo proponemos la fabricación de nanohilos que puedan presentar efecto *ratchet* magnético. Para ello, proponemos introducir variaciones continuas de composición en nanohilos de FeNi a lo largo del eje del nanohilo. Como en los trabajos anteriores realizados en nanohilos de permalloy [45, 85, 86], introduciremos estos gradientes a partir de cambios en el potencial durante la electrodeposición asistida por membrana. La figura 5.1 muestra un esquema de la estructura química de los nanohilos junto con el perfil de energía esperado para el movimiento de las paredes de dominio a lo largo de la longitud del nanohilo. En particular, en las figuras 5.1.a y 5.1.b se muestran las barreras de energía (ΔE) para el movimiento de la pared de dominio en función de la dirección del campo magnético aplicado. Como se puede observar, la barrera de energía a superar por la pared de dominio es distinta en función de la dirección del campo aplicado, de manera que los valores de campo magnético necesarios para el desplazamiento de las paredes de dominio son diferentes ($\Delta E_{(a)} < \Delta E_{(b)}$), favoreciendo su desplazamiento en la dirección donde el gradiente de composición aumenta su contenido en Ni (figura 5.1.a).

5.2. Síntesis de nanohilos con gradientes de composición axiales

Para la síntesis de nanohilos de FeNi con gradientes composicionales utilizamos membranas de alúmina de 100 nm de diámetro de poro. Escogimos este tamaño de poro para asegurar que la imanación tiene fundamentalmente componente axial, evitando configuraciones magnéticas tipo *core-shell* (observadas para diámetros mayores) [85] que complican el estudio del efecto de asimetría en la respuesta magnética de los nanohilos.

Como paso previo al crecimiento de nanohilos de FeNi con cambios en la proporción de Fe y Ni en la dirección axial, realizamos un estudio de las condiciones de electrodeposición que permiten variar la composición de los nanohilos a partir de un único electrolito. Como se ha comentado anteriormente, el sistema FeNi presenta el fenómeno de codeposición anómala [45, 203], lo que permite obtener aleaciones de FeNi con proporción de Fe igual o mayor que la proporción de iones Fe^{2+} del electrolito variando el potencial aplicado durante la electrodeposición. Para estudiar el efecto de la codeposición anómala de aleaciones FeNi en nanohilos de 100 nm de diámetro de poro realizamos una curva de calibración de la composición de los nanohilos en función del potencial aplicado durante el crecimiento, partiendo de un electrolito de permalloy similar al utilizado en el trabajo de Ruiz-Gómez y col. [85], que se compone de NiSO_4 (0.8 M), NiCl_2 (0.02 M), FeSO_4 (0.16 M) y H_3BO_3 (0.4 M). En este electrolito, el contenido en Fe^{2+} en la disolución es del 28 %. El pH de la disolución se ajustó a 2.3 utilizando H_2SO_4 10 %vol. Para cuantificar el contenido de Fe y Ni en los nanohilos, una vez electrodepositados, eliminamos el contacto de Au y la membrana de alúmina mediante ataque químico, tal y como se ha descrito anteriormente, y limpiamos los nanohilos utilizando acetona y etanol, donde finalmente se almacenaron para evitar su oxidación. Para caracterizar la composición de los nanohilos mediante EDX en un SEM, se depositaron unas gotas de disolución en un portamuestras de Si recubierto con Au y se seleccionaron áreas con elevada densidad de nanohilos para tener una buena resolución en la medida de la composición.

La figura 5.2.a muestra el contenido en Fe medido en nanohilos crecidos con distintos potenciales de crecimiento entre -1.5 V (el utilizado para obtener nanohilos de permalloy) y -0.9 V. Como se puede observar, para potenciales mayores que -1.1 V (sobrepotenciales de crecimiento menores), el contenido en Fe de los nanohilos es mayor que el contenido de Fe^{2+} en el electrolito, lo que nos indica que el Fe se deposita de forma preferente frente al Ni debido a que estamos en una región donde

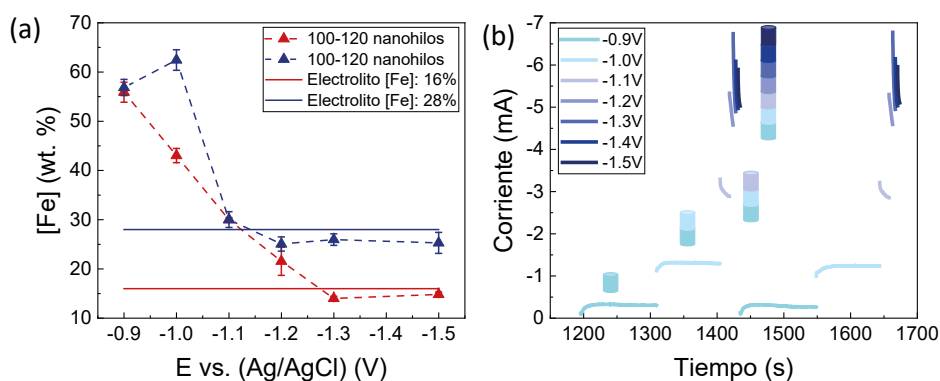


Figura 5.2 (a) Porcentaje de Fe en la composición de los nanohilos en función del potencial aplicado durante el proceso de electrodeposición, para electrolitos que contienen un 16 % y 28 % de iones Fe^{2+} . (b) Evolución de la corriente frente al tiempo durante durante la síntesis por electrodeposición pulsada de nanohilos FeNi con gradiente de composición, formado por tramos de distinta proporción de Fe y Ni representada por distintos tonos azules.

el crecimiento está controlado por la cinética de la reacción de reducción. Para potenciales menores que -1.1 V (mayor sobrepotencial), la cantidad de Fe en los nanohilos se aproxima al contenido de Fe^{2+} en la disolución, independientemente del potencial aplicado. El crecimiento en esta región está controlado por la difusión de los iones en disolución o, lo que es lo mismo, por transporte de masa [45].

El contenido en Fe de nanohilos electrodepositados utilizando este electrolito permite variar únicamente el contenido en Fe entre un 30 % y un 60 %. Para ampliar el rango de composiciones alcanzables con el mismo electrolito realizamos una calibración similar a partir de un electrolito con un menor contenido en Fe^{2+} , en este caso del 16 %. Como se puede observar en la figura 5.2.a, el contenido en Fe disminuye al disminuir el potencial aplicado (aumentar el sobrepotencial) durante la electrodeposición de manera lineal en el rango de potenciales de -0.9 V a -1.3 V, a partir del cual se mantiene constante e igual a la concentración de Fe^{2+} en la disolución. La utilización de este electrolito permite aumentar de manera constante el contenido en Fe y ampliar el rango de variación de Fe en la aleación, por lo que fue este último electrolito el que utilizamos en los crecimientos presentados en este capítulo.

Para generar los gradientes de composición a lo largo del eje de los nanohilos crecimos segmentos de igual longitud para diferentes composiciones utilizando trenes de pulsos de voltaje de amplitud decreciente, tal y como se detalla en la figura 5.2.b. Cada tren de pulsos de voltaje entre -0.9 V y -1.5 V se corresponde con un gradiente de composición, que se repite un número determinado de veces en función de la longitud final de los nanohilos. Como se puede ver en la gráfica, los pulsos

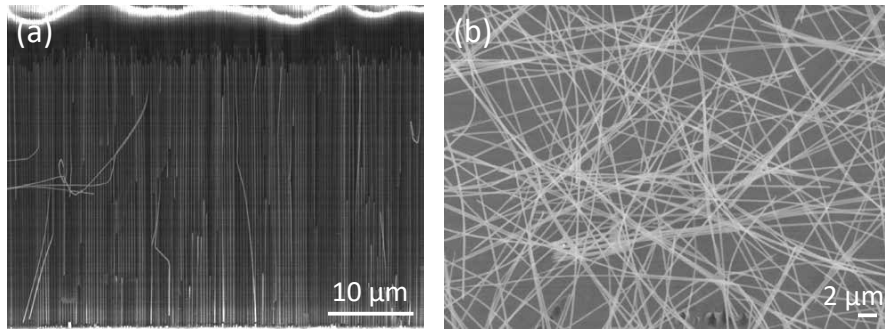


Figura 5.3 Imágenes SEM de los nanohilo de FeNi con gradiente de composición, sintetizados utilizando los trenes de pulsos descritos en la figura 5.2.b. (a) Sección transversal de los nanohilos en la membrana de alúmina. (b) Nanohilos dispersados sobre un sustrato de Si.

correspondientes a sobrepotenciales bajos (menor potencial en valor absoluto) son más largos que los pulsos para sobrepotenciales altos, donde la electrodeposición ocurre de manera más rápida, con el fin de establecer la misma longitud para cada valor de composición. Los valores de corriente representados aumentan a medida que aumenta el sobrepotencial.

La figura 5.3.a muestra una imagen SEM de la sección transversal de una membrana de AAO en la que se han crecido nanohilos con variaciones de composición. Como se puede observar, los poros se rellenan de manera homogénea, dando lugar a nanohilos de igual longitud y sección, en este caso de $30 \pm 2 \mu\text{m}$ y de diámetro $109 \pm 10 \text{ nm}$. Cabe mencionar que en el proceso de evaporación de la lámina de Au se produce una inserción del Au relleno los primeros 200 nm de los poros, tal y como se observa en la parte inferior de la imagen. La figura 5.3.b muestran los nanohilos liberados de la membrana, donde se puede comprobar que tras los procesos de limpieza y ataque químico, el diámetro de los nanohilos se mantiene constante.

Para caracterizar la estructura química de los nanohilos hemos utilizado TXM y TEM. En la figura 5.4.a se muestra una imagen de absorción de rayos X del borde L_3 del Fe medida con microscopía TXM. En esta imagen, las regiones oscuras se corresponden con áreas ricas en Fe mientras las regiones claras se corresponden con áreas ricas en Ni. Como se puede observar, el contraste del hilo cambia gradualmente a lo largo de cada segmento, mostrando un cambio brusco en las regiones donde termina un gradiente químico y empieza el siguiente. Estas variaciones de contraste son proporcionales a la cantidad de Fe presente en cada zona del nanohilo. La figura 5.4.b muestra un perfil de composición a lo largo del eje longitudinal del nanohilos, extraído de la imagen de TXM. En este perfil se observa claramente la variación del contenido en Fe a lo largo de cada uno de los gradientes de compo-

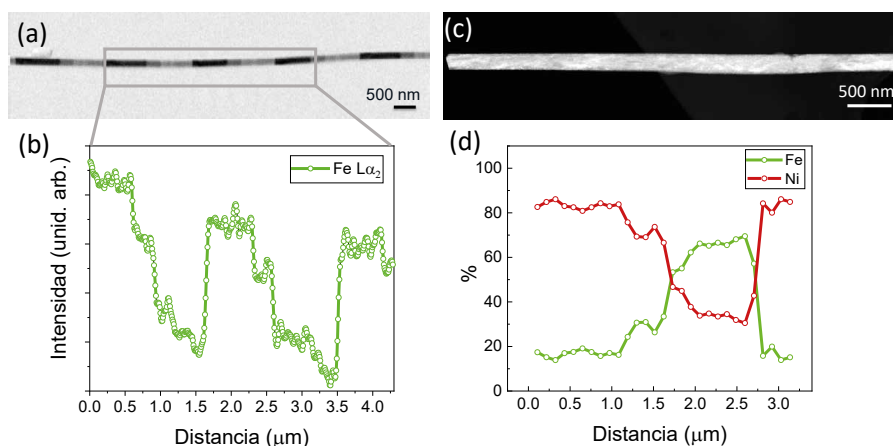


Figura 5.4 (a) Imagen de absorción de rayos X tomada en el borde L_3 del Fe. (b) Perfil de absorción del Fe en el borde L_3 a lo largo del eje longitudinal del nanohilo. (c) Imagen TEM y (d) espectro EELS del Fe y Ni medidos a lo largo del nanohilo.

ción sintetizados a lo largo del nanohilo. Para tener un análisis cuantitativo de la composición y estudiar la estructura cristalina se realizaron medidas de microscopía TEM. En la figura 5.4.c se puede observar como el nanohilo presenta una estructura policristalina. La figura 5.4.d muestra perfiles de composición de Fe y Ni obtenidos con EELS a lo largo del nanohilo. Estos espectros nos dan información de como varía el ratio Fe/Ni a lo largo de cada segmento, siendo la composición en los extremos del gradiente de $Fe_{80}Ni_{20}$ y $Ni_{70}Fe_{30}$.

También se se llevaron a cabo medidas de absorción de rayos X en el borde L del Fe y Ni utilizando microscopía PEEM, con el fin de establecer las energías de fotón correspondientes a los picos de absorción L_2 y L_3 de ambos materiales de cara a posteriores medidas magnéticas, así como para comprobar la posible oxidación de los nanohilos al estar en contacto con etanol y atmósferas oxidantes durante el período transcurrido entre la síntesis y las medidas. La figura 5.5 muestra las imágenes y los espectros de absorción de rayos X para los bordes L del Fe (figura 5.5.a) y del Ni (figura 5.5.b). En las imágenes de absorción se puede diferenciar el nanohilo y su sombra, debido a que los fotones inciden formando un ángulo de 16° con respecto a la muestra. En ambas imágenes se pueden observar cambios periódicos de contraste debido a la mayor absorción en las regiones ricas en Fe (o Ni) en función de la energía de los fotones incidentes. En los espectros de absorción, los picos de absorción L_2 y L_3 del Fe se encuentran en energías de fotón de 719.8 eV y 706.9 eV, y en el caso del Ni en energías de 869.2 eV y 851.9 eV, coincidiendo con los correspondientes al Fe y Ni metálicos [204], lo que indica la ausencia de oxidación de los nanohilos.

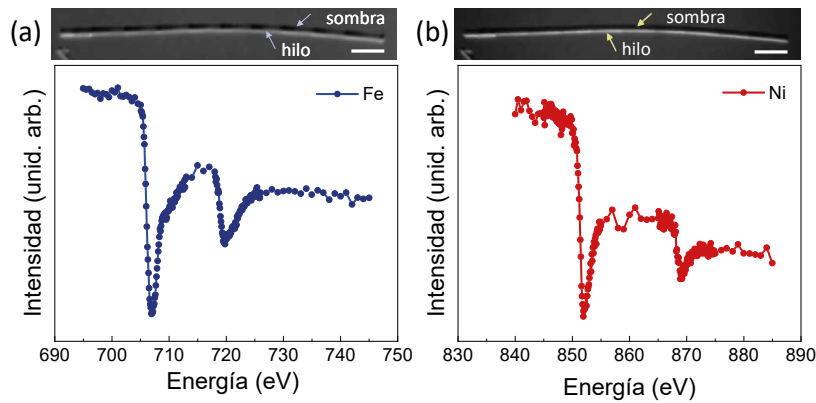


Figura 5.5 Imágenes XAS-PEEM de los nanohilos con gradiente composicional y espectros de transmisión de rayos X extraídos seleccionando el área de la sombra de las imágenes XAS para los bordes de absorción del Fe (a) y del Ni (b). La barra de escala es $2 \mu\text{m}$ en ambas imágenes.

5.3. Configuración magnética de los nanohilos

5.3.1. Medidas en nanohilos individuales

Para estudiar la configuración magnética 3D de los nanohilos realizamos medidas de XMCD-PEEM con los nanohilos depositados en un sustrato de Si recubierto de Cu. Desimanamos la muestra antes de introducirla en el microscopio aplicando campos magnéticos alternos y de amplitud decreciente en la dirección perpendicular a los nanohilos.

En la figura 5.6 se muestran las imágenes de contraste magnético de un nanohilo con gradientes periódicos de FeNi en configuración monodominio. En la 5.6.a, medida con el haz formando un ángulo de 90° con el nanohilo se pueden observar contrastes oscuros y claros que se repiten de manera periódica a lo largo del mismo. Correlacionando esta imagen con la imagen de contraste químico (figura 5.6.d), se observa que las regiones oscuras se corresponden con las zonas donde la composición cambia de $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ a $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, y las regiones claras se observan donde los cambios en la proporción Fe/Ni son menores (a lo largo del gradiente). Por tanto, podemos concluir que la componente de imanación perpendicular al eje del nanohilo varía en función de la composición. A medida que tomamos imágenes para ángulos menores (figuras 5.6.b y 5.6.a,c), el contraste en el nanohilo es mayoritariamente oscuro, lo que indica que la componente axial de la imanación se orienta en la misma dirección a lo largo del nanohilo (estado monodominio). En las regiones correspondientes con el final de cada gradiente (señaladas con líneas verdes discontinuas) se pueden observar ligeros cambios en el contraste correspondientes con la inclinación de la

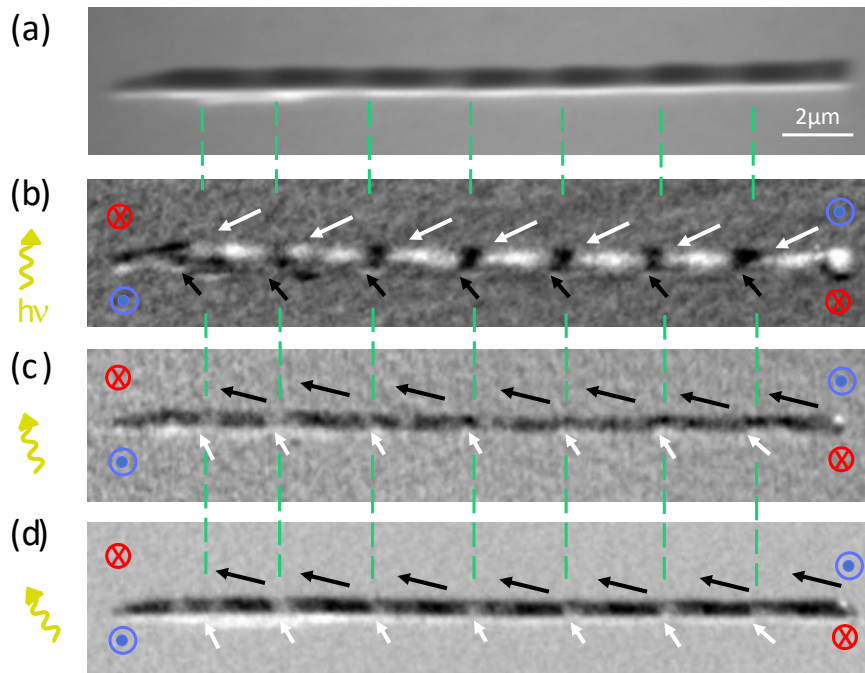


Figura 5.6 (a) Imagen XAS-PEEM medida en el borde L_3 del Fe. (b-d) Imágenes XMCD-PEEM de un nanohilo con gradientes de composición medidas a distintos ángulos con respecto al haz de fotones incidentes: (a) 90 grados, (b) 60 grados y (c) 45 grados. Las flechas indican la orientación de los momentos magnéticos en cada región del nanohilo.

imanación. En todas las imágenes se puede ver en los extremos de los hilos un contraste claro y oscuro en la dirección perpendicular al hilo, esto indica la presencia de dominios de cierre donde la imanación es helicoidal.

La figura 5.7 muestra las imágenes XMCD de un nanohilo con dos dominios magnéticos. Para determinar la posición de la pared de dominio tomamos una imagen donde el nanohilo está alineado con la dirección del haz de fotones incidente (figura 5.7.a) con el objetivo de tener un mayor contraste magnético de los dominios longitudinales en la imagen. En la imagen tomada a 0° se pueden observar los dos dominios magnéticos orientados en la dirección longitudinal del nanohilo y en sentidos opuestos. La flecha amarilla indica la posición de la pared de dominio. Tras rotar la muestra 45° (figura 5.7.b), ambos dominios son todavía visibles. El contraste en el nanohilo y en la sombra es opuesto a ambos lados de la pared. La imagen tomada para un ángulo de 90° (figura 5.7.c) revela la estructura de la pared de dominio. El contraste magnético en la pared es oscuro y claro en la parte superior e inferior de la misma, lo que indica una imanación helicoidal característica de las paredes de Punto de Bloch, ya reportadas en nanohilos cilíndricos [30]. El mismo contraste, pero con menor intensidad, se puede observar en los extremos de cada gradiente de composición (marcados con líneas verdes discontinuas en la imagen),

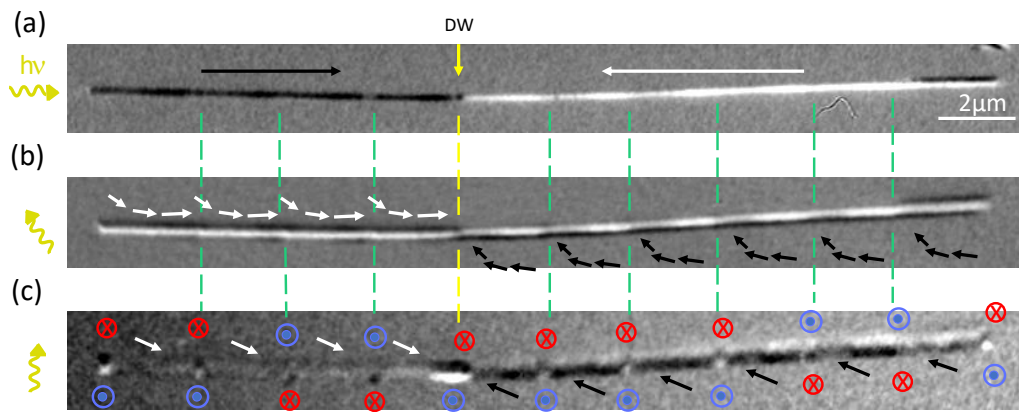


Figura 5.7 Imágenes XMCD-PEEM de un nanohilo con gradientes de composición FeNi a distintos ángulos con respecto al haz de fotones incidentes: (a) 0° , (b) 45° y (c) 90° . La flecha y líneas amarillas muestran la posición de una pared de dominio. Las líneas verdes discontinuas indican las zonas donde comienzan cada uno de los gradientes de composición.

indicando la existencia de una componente azimutal de la imanación, observada también para ángulos menores. Igual que en el caso del nanohilo monodominio, en los extremos del nanohilo se observan dominios de cierre. El contraste gris observado en el dominio izquierdo del nanohilo concuerda con el contraste oscuro de la imagen a 0° , correspondiente a la orientación longitudinal de la imanación. Sin embargo, la parte derecha del nanohilo presenta un contraste más oscuro con cierta componente de giro ya que en esta zona, el haz de fotones incidente no es totalmente perpendicular al nanohilo.

Una vez estudiada la configuración magnética de los nanohilos con gradientes de composición e identificada la posición de la pared de dominio, el siguiente paso es estudiar si los gradientes de composición producen el efecto esperado de asimetría en el desplazamiento de la pared. Para ello, determinamos los campos de inversión de la imanación partiendo de los estados de saturación para campos magnéticos negativos (cambio entre los paneles (i) y (ii) de la figura 5.8) y positivos (cambio entre los paneles (ii) y (iii) de la figura 5.8) aplicando pulsos de campo magnético de 1 s de duración a lo largo del eje longitudinal de los nanohilos en pasos de ± 10 mT.

El panel (i) de la figura 5.8 muestra el estado inicial del nanohilo, caracterizado por una pared de dominio transversal que separa los dominios magnéticos (regiones de contraste oscuro y claro) donde la imanación se orienta a lo largo del eje longitudinal del nanohilo en sentidos opuestos. El campo magnético necesario para invertir la imanación y pasar del estado mostrado en el panel (i) al estado mostrado en el panel (ii) es de -50 mT. Se puede observar como, al saturar la imanación aplicando

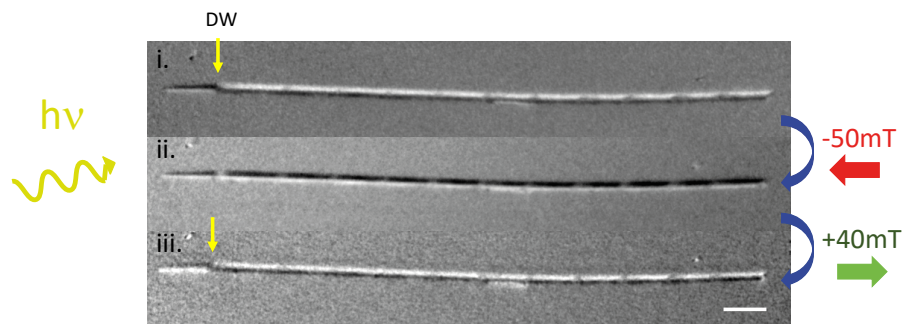


Figura 5.8 Imágenes XMCD-PEEM donde se estudia la inversión de la imanación en función del campo externo aplicado en la dirección de eje longitudinal del nanohilo. (i) Configuración magnética inicial del nanohilo. (ii) Inversión de la imanación tras aplicar un campo magnético negativo. (iii) Inversión de la imanación tras aplicar un campo magnético positivo.

campos negativos, la pared de dominio desaparece. Para establecer el valor del campo de inversión en la otra dirección, aplicamos campo en el sentido positivo, encontrando que el valor del campo aplicado necesario para invertir la imanación y pasar al estado mostrado en el panel (iii) es de 40 mT. En la imagen mostrada en el panel (iii) se puede observar como, al aplicar valores positivos de campo, se vuelve a nuclear la pared de dominio transversal, recuperando el estado inicial observado en el panel (i). Aunque este es un experimento preliminar, se puede observar que existe una asimetría en los campos de inversión de la imanación: es necesario un valor mayor de campo magnético para invertir la imanación en la dirección en la que el ratio Fe/Ni disminuye a lo largo del gradiente (situación mostrada en la figura 5.1.b).

5.3.2. Comportamiento magnético colectivo

Para estudiar en mayor profundidad las interacciones magnéticas que ocurren durante el proceso de imanación de este tipo de nanohilos, medimos diagramas FORC en distribuciones de nanohilos. Para realizar estas medidas, los nanohilos se mantienen en la membrana de AAO, de manera que se encuentran orientados paralelamente unos a otros, siguiendo el patrón hexagonal ordenado de las membranas de AAO (ver figura 5.3.a). La longitud de los nanohilos es constante en todas las muestras medidas e igual a 30 μm . Como referencia para el estudio de la influencia de la estructura química de los hilos en la respuesta magnética, medimos también una matriz de nanohilos de composición homogénea de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

Los histerones se midieron partiendo del estado de saturación, aplicando un campo de 0.3 T a lo largo del eje longitudinal de los nanohilos. El incremento de campo

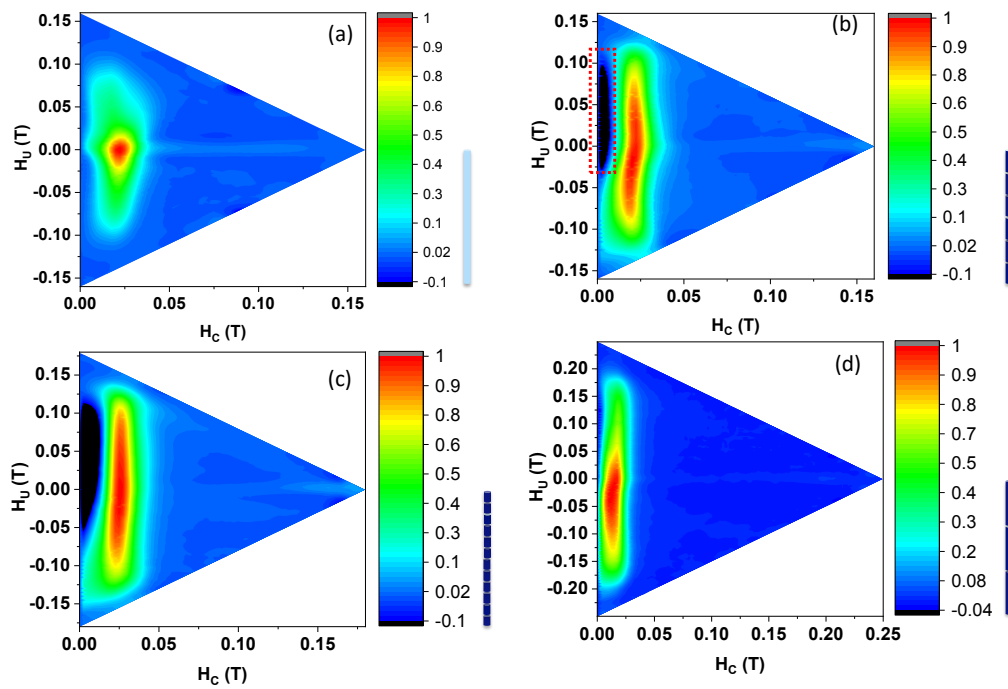


Figura 5.9 Diagramas FORC medidos en matrices de nanohilos de $30\mu\text{m}$ de longitud. (a) Muestra de referencia de nanohilos de Py. (b-d) Nanohilos con gradientes de composición donde el contenido de Fe y Ni varía $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ a $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$ y cuya longitud de gradiente es de $2\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ y $4\mu\text{m}$, respectivamente. A la derecha de la barra de escala se muestra un esquema de la configuración química de los nanohilos.

entre histerones consecutivos fue de 5 mT, y los campos de adquisición de ± 0.15 T (y ± 0.25 T en el caso de la muestra de referencia) llegando hasta campos de saturación de 0.3 T. Los resultados de estas medidas se detallan en la figura 5.9.

En el panel (a) se muestra el diagrama FORC de la muestra de referencia, donde se observa una distribución en forma de elipse alargada en el eje de campos de interacción (H_U) y menos acentuada en el eje de campos coercitivos (H_C), característica de este tipo de nanoestructuras [205-207]. A la distribución del campo de interacción se le atribuyen las fuertes interacciones magnetostáticas que sufren los hilos en la matriz, mientras que la distribución en el eje de campos coercitivos puede ser ocasionada por factores intrínsecos (composición de la muestra, dispersión en la longitud de los nanohilos, etc). Al medir los diagramas FORC de nanohilos con gradientes químicos se observó la misma distribución alargada en H_U asociada a las interacciones magnetostáticas entre hilos y estrecha en el eje H_C . Pero además de esa estructura, comparando los diagramas que aparecen en las figuras 5.9.a y 5.9.b se puede observar cómo al cambiar la estructura química de los nanohilos aparece una asimetría en la distribución de los campos de interacción para valores de campo H_C cercanos a 0 T que se alarga para valores de H_U positivos (zona recuadrada en rojo). En las figuras 5.9.c y 5.9.d se muestran los diagramas FORC para muestras donde se modificó la longitud del gradiente de composición repetido a lo largo de los nanohilos. Se puede observar como la densidad negativa aumenta a lo largo de H_U y H_C a medida que aumenta el gradiente de composición.

Mientras que la distribución a lo largo del eje de campo coercitivo se debe a las interacciones dipolares entre nanohilos y presenta valores similares en las tres muestras (0.025-0.014 T), la distribución de densidad negativa que aparece en los diagramas FORC de las muestras con composición variable no es habitual en este tipo de nanoestructuras, no estando reportada en la literatura. Esta asimetría, que no es ta presente en el diagrama FORC de nanohilos de composición homogénea, es mayor cuanto mayor es el gradiente de composición. Por tanto, atribuimos esta densidad negativa a interacciones de tipo ferromagnético en cada nanohilo causadas por los cambios de composición introducidos lo que supone un reflejo de los posibles procesos asimétricos de imanación que tienen lugar en los nanohilos debido al gradiente asimétrico de energía de pared a lo largo de los mismos.

5.4. Conclusiones

En este capítulo hemos mostrado cómo es posible generar procesos asimétricos de imanación en nanohilos introduciendo un gradiente de composición a lo largo de la dirección axial de los mismos. Para ello hemos explotado el efecto de codeposición anómala que presenta la electrodeposición de aleaciones del grupo del Fe y, mediante electrodeposición pulsada, hemos conseguido controlar la composición de los nanohilos y variar la proporción Fe/Ni en aleaciones de FeNi de manera controlada, generando gradientes periódicamente distribuidos a lo largo del nanohilo. Hemos corroborado la existencia de este gradiente de composición utilizando distintas técnicas de microscopía electrónica (TEM) y de rayos X (TXM y PEEM), verificando además que los nanohilos no se oxidan en el periodo que transcurre entre su síntesis y su caracterización.

Utilizando microscopía XMCD-PEEM hemos estudiado la textura de espín que presentan estos nanohilos y comprobado la respuesta asimétrica en nanohilos aislados, donde hemos observado diferencias en el campo de inversión de la imanación en función del sentido del campo aplicado. Finalmente hemos estudiado el comportamiento colectivo de la imanación mediante diagramas FORC, encontrando una relación entre los cambios en la composición y la aparición de una contribución de densidad negativa en los diagramas. Hemos estudiado como el aumento del gradiente químico en los nanohilos aumenta la distribución negativa de los diagramas FORC, y como su reducción hace que las interacciones magnéticas que generan la asimetría desaparezcan. Por tanto, podemos concluir que la presencia de gradientes de composición en los nanohilos genera procesos asimétricos de imanación en los mismos. Queda abierto para el futuro el estudio sistemático de los procesos de inversión de la imanación y dinámica de paredes de dominio en nanohilos individuales bajo el efecto de campos magnético y de corriente eléctrica.

Nanotubos magnéticos tridimensionales

En este capítulo se presenta el trabajo llevado a cabo durante la estancia en el *Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids* (Dresden, Alemania), en el grupo de la Dra. Claire Donnelly.

Los capítulos anteriores están centrados en estudiar nuevas geometrías y aplicaciones de nanohilos cilíndricos. A pesar de que, como hemos visto, la electrodeposición asistida por membrana es una técnica muy versátil para la síntesis de estas nanoestructuras ofreciendo un amplio rango de posibilidades para modificar la estructura química de los nanohilos, la geometría está limitada a las formas determinadas por los poros de las membranas, lo que reduce el estudio de la influencia de la tridimensionalidad en las propiedades magnéticas a formas cilíndricas. Además, a pesar de las prometedoras predicciones sobre los nuevos fenómenos físicos que aparecen al expandir el magnetismo a la tercera dimensión, muchos de los fenómenos no han podido comprobarse experimentalmente, entre otros motivos, por la carencia de procesos de síntesis que permitan combinar geometrías tridimensionales complejas con materiales de elevada calidad, optimizados para dispositivos nanomagnéticos. Para superar esta limitación, hemos desarrollado un nuevo proceso de fabricación aditiva de nanoestructuras magnéticas basado en la combinación de la electrodeposición — técnica que permite la síntesis de un amplio rango de metales y aleaciones con elevado control sobre la composición, calidad cristalina y propiedades magnéticas pero limitado a la geometría de las membranas — con la técnica de deposición asistida por haz de electrones (*Focused Electron Beam Induced Deposition* (FEBID)) — una técnica de impresión 3D con resolución nanométrica pero limitada al crecimiento de unos pocos materiales magnéticos y no magnéticos (Co, Fe, Ni, Pt, W, ...)[208] generalmente *sucios* (con alto contenido en impurezas como el C). Por poner un ejemplo, el material magnético más utilizado para sintetizar nanoestructuras tridimensionales magnéticas por FEBID es el Co, con el que se puede obtener un contenido metálico del 95 %. Sin embargo, las estructuras de Fe y Ni tienen un contenido de un 75 % y un 40 % respectivamente [209].

Describimos por tanto en este capítulo una técnica de síntesis donde se combinan por primera vez FEBID y electrodeposición para sintetizar nanotubos magnéticos

tridimensionales. Además mostramos los primeros resultados de la caracterización magnética de estructuras tubulares complejas.

6.1. Proceso de síntesis

En esta sección vamos a describir el proceso de síntesis combinada de electrodeposición y FEBID desarrollado en la tesis doctoral. Como el proceso de electrodeposición ya se ha detallado en el capítulo de técnicas experimentales, introducimos brevemente los fundamentos de la deposición FEBID [210, 211]. La técnica FEBID funciona de forma análoga a una impresora 3D. Se lleva a cabo en un microscopio SEM equipado con el gas precursor del material a depositar (ver figura 6.1). La deposición se produce por la descomposición de las moléculas de gas sobre la superficie del sustrato cuando el haz de electrones entra en contacto con el gas precursor. Esta deposición inducida por el haz de electrones ocurre localmente en la región irradiada. Moviendo el haz de electrones se va depositando el patrón de la estructura tridimensional sobre el sustrato. Esto, combinado con un diseño por CAD de las estructuras a depositar, permite un elevado control sobre la geometría con resolución nanométrica [212].

En la figura 6.2 se detalla el proceso de fabricación de los nanotubos magnéticos, combinando FEBID y electrodeposición. En un primer paso, mediante la técnica FEBID se deposita sobre un sustrato plano la estructura tridimensional de material

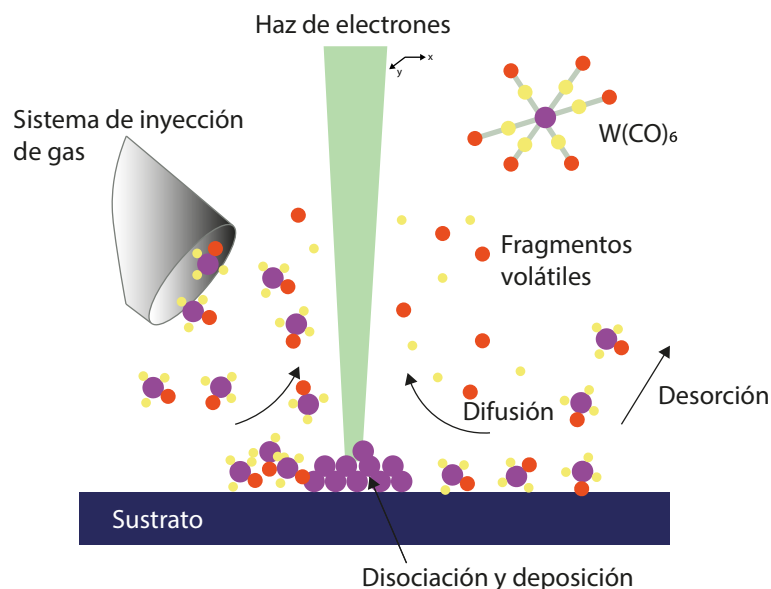


Figura 6.1 Esquema del funcionamiento de la técnica FEBID para el crecimiento de estructuras tridimensionales.

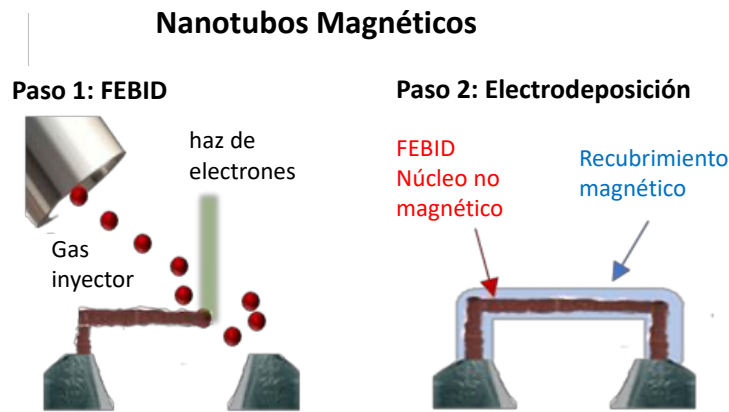


Figura 6.2 Esquema de la técnica propuesta para la síntesis de nanotubos 3D combinando la deposición de estructuras no magnéticas por FEBID (paso 1) que sirven como plantilla para la síntesis de nanotubos magnéticos por ED (paso 2).

no magnético que servirá de plantilla para el crecimiento posterior de los nanotubos. En un segundo paso, utilizando la electrodeposición, la superficie de la estructura se recubre de manera homogénea con una capa de material magnético, dando lugar a una estructura magnética tubular tridimensional.

A continuación, se detallan los requisitos necesarios para la síntesis de nanotubos magnéticos combinando FEBID y electrodeposición:

- Sustrato conductor que garantice un buen contacto eléctrico con la estructura.
- Elevada conductividad de la estructura 3D impresa (reducido contenido en impurezas o residuos derivados del gas precursor).
- Contacto eléctrico de baja resistividad en la intercara nanoestructura-sustrato y entre el sustrato y la celda de electrodeposición, para garantizar el recubrimiento de la nanoestructura.

Una vez establecidos los requisitos fundamentales para combinar ambas técnicas, el primer paso fue encontrar el sustrato adecuado. En la figura 6.3 se muestran las pruebas realizadas.

Como sustrato base se escogió el Si, por presentar una superficie plana y por la facilidad de depositar láminas delgadas de diferentes materiales con buena adhesión. Llevamos a cabo la primera prueba en Si recubierto con una lámina delgada de Cu de 100 nm de espesor (ver figura 6.3.a) que garantizó una buena conductividad superficial. Estos sustratos fueron aptos para el crecimiento por FEBID pero el hecho de que la conductividad del Cu sea más elevada que la de las estructuras depositadas por FEBID hizo que la electrodeposición ocurriese preferentemente sobre el Cu,

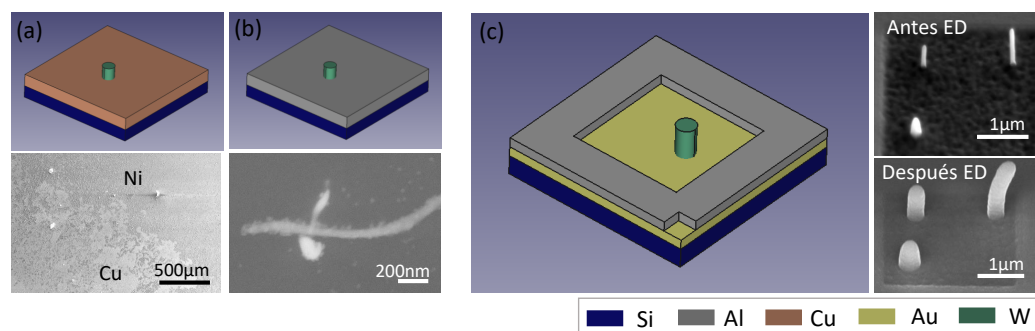


Figura 6.3 Esquemas de los diferentes sustratos de Si probados para la síntesis de nanotubos magnéticos 3D e imágenes SEM después de la electrodeposición de Ni de las estructuras: (a) Si/Cu, (b) Si/Al y (c) Si/Au/Al.

recubriendo la superficie del sustrato (ver imagen SEM en la figura 6.3.a). Con el objetivo de evitar el crecimiento en toda la superficie del sustrato, probamos a utilizar sustratos de Si recubiertos con Al, también de 100 nm de espesor (ver figura 6.3.b). El Al se escogió por tener una superficie que se autopasiva, reduciendo la conductividad. Como se puede ver en la figura, no se observaron problemas para crecer las nanoestructuras 3D pero la electrodeposición de Ni presenta un aspecto no homogéneo, formando pequeñas aglomeraciones de material sobre la superficie de las nanoestructuras. Esto ocurre cuando la conductividad del sistema no es elevada y la resistividad a lo largo de la estructura varía, produciendo el crecimiento de Ni solamente en aquellas zonas que presentan mejor conductividad.

Finalmente probamos sustratos de Si recubiertos con una bicapa de Au y Al, de forma que el Au garantizara un buen contacto eléctrico. Como se puede ver en la figura 6.3.c, dejamos en la muestra dos regiones con el Au expuesto (una en el extremo de la muestra y otra en el centro). La región del extremo se utilizó para contactar directamente la capa de Au a la celda de electrodeposición, asegurando un contacto con resistencia eléctrica baja ($\leq 1 \Omega$). El agujero del centro se utilizó para imprimir las nanoestructuras y asegurar que la electrodeposición se lleva a cabo en esa región, ya que la conductividad de la superficie del Al es menor. Como se puede ver en la diferencia de diámetros de los nanopilares de las imágenes SEM en la figura 6.3.c, estos sustratos fueron aptos para la impresión 3D por FEBID y posterior recubrimiento de las nanoestructuras por electrodeposición de Ni. Comparando las imágenes SEM realizadas antes y después de la electrodeposición se puede observar el aumento de diámetro correspondiente al recubrimiento de Ni. En este caso el recubrimiento de las nanoestructuras se realiza de forma conforme en toda la superficie, no presentando estos aglomerados irregulares observados anteriormente en las nanoestructuras crecidas sobre los sustratos de Si/Al.

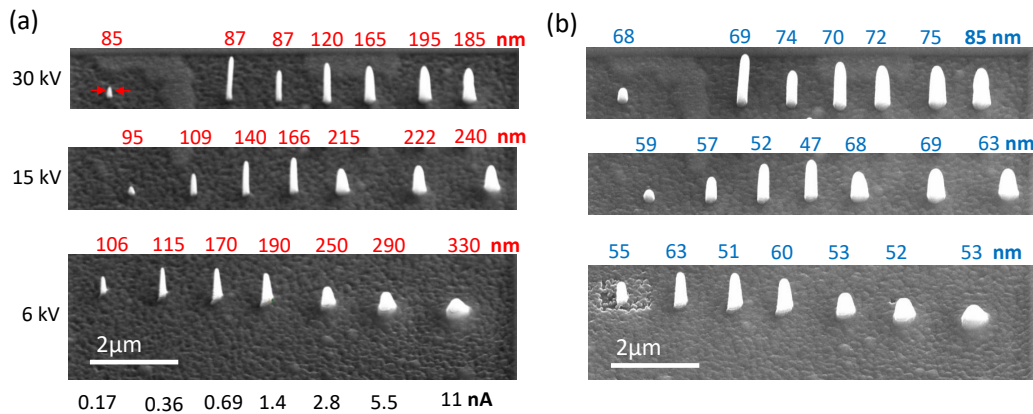


Figura 6.4 Imágenes SEM de: (a) pilares de W sintetizados por FEBID utilizando un flujo de gas de 1 %, tiempo de permanencia (*dwell time*) de 1.4 ms, tiempo de deposición de 60 s y distintos voltajes y corrientes del filamento emisor de electrones; (b) nanotubos de Ni sintetizados por ED utilizando como plantilla los pilares de W. En rojo se detallan los diámetros internos medidos a media altura de las nanoestructuras de W y en azul el espesor de los nanotubos de Ni.

Una vez determinado el sustrato más apropiado, el siguiente paso en el desarrollo de esta nueva técnica de fabricación fue el calibrado de los parámetros de la síntesis por FEBID para estudiar tanto las condiciones óptimas de crecimiento del material conductor como el rango de diámetros internos de las nanoestructuras que se pueden combinar con la posterior electrodeposición. Dentro de los materiales disponibles para la síntesis de nanoestructuras por FEBID se encuentran el Co, el Pt y el W. Descartamos el Co por ser un material magnético, ya que estamos interesados en fabricar estructuras magnéticas tubulares. El Pt combinado con materiales magnéticos puede dar lugar a interacciones Dzyaloshinskii-Moriya en la intercara entre ambos materiales, lo que añade complejidad al estudio que pretendemos realizar con este tipo de materiales sobre la influencia de la curvatura en el estado magnético de los nanotubos. Por estas razones, escogimos el W como material para fabricar las plantillas conductoras tridimensionales sobre las que posteriormente electrodepositaremos el material magnético.

Los parámetros que más influyen en la geometría de las estructuras depositadas por FEBID son el voltaje de aceleración y la corriente del filamento emisor de electrones, las condiciones de foco y astigmatismo del haz, el flujo de gas precursor y el tiempo de deposición, entre otros. En el trabajo de Winkler y col. [213] se detalla (con ejemplos) la influencia de estos parámetros en las estructuras depositadas. Para establecer las condiciones óptimas de crecimiento de las nanoestructuras sintetizamos nanopilares de W fijando un flujo de gas de 1 %, un tiempo de permanencia (*dwell time*) de 1.4 ms y un tiempo de deposición de 60 s, variando la corriente y voltaje del

filamento para modificar el diámetro de los pilares. El diámetro predefinido para el crecimiento fue de 1 nm para asegurar que este parámetro no influye en las pruebas. Las estructuras se depositaron en la región central de la muestra donde eliminamos la capa de aluminio previamente por bombardeo iónico (*Focused Ion Beam*, FIB) con iones de Ga. En la figura 6.4.a se muestran los resultados de la calibración. Comparando las diferentes filas de la imagen para un mismo valor de corriente se observa que, cuanto mayor es el voltaje de aceleración de los electrones, más largos y estrechos son los pilares, y viceversa. También se observa que cuanto mayor es la energía de los electrones, menor es la deposición del W en el sustrato [214] y mayor es la resolución lateral de la nanoestructura sintetizada [215]. Comparando un mismo voltaje de aceleración y variando los valores de corrientes del filamento emisor, se puede observar como el valor del diámetro de los pilares aumenta al aumentar la corriente. El hecho de usar corrientes bajas (≤ 100 pA) garantiza el control de la reacción de deposición por electrones ya que cuando menores son los valores de corriente, más homogénea es la deposición.

Una vez estudiado cómo afecta a la geometría de los pilares el voltaje de aceleración y la corriente del filamento emisor de electrones, abordamos la electrodeposición de Ni sobre estas nanoestructuras. Contactamos la muestra a la celda de electrodeposición por la parte con el Au expuesto en el extremo. Utilizamos como electrolito una disolución de NiSO_4 0.76M, NiCl_2 0.2M y H_3BO_3 0.4M (pH 2.5). Fijamos el potencial de crecimiento en -1 V y el tiempo de crecimiento en de 2 s. Con estas condiciones de crecimiento obtuvimos valores de corriente entre $-20 \mu\text{A}$ y $-30 \mu\text{A}$. La figura 6.4.b muestra los pilares recubiertos con Ni. Como se puede observar, el material magnético se depositó de manera homogénea en los pilares y en la superficie del sustrato. En números azules se muestran los valores de espesor del recubrimiento de Ni, obtenidos restando los diámetros de los pilares medimos en la imagen de la figura 6.4.a a los valores de los diámetros medidos en la imagen de la figura 6.4.b. La diferencia en el espesor del recubrimiento de Ni de unas estructuras a otras se puede deber al grado de pureza de cada pilar. Teniendo en cuenta que el tiempo de electrodeposición fue de 2 s y los espesores obtenidos de 50-85 nm, la tasa de electrodeposición del Ni para este electrolito varía entorno a 25-43 nm/s en función del voltaje de aceleración de los electrones utilizado durante la síntesis.

Como resumen, con las condiciones estudiadas en la prueba descrita, el rango de voltajes y corrientes que se pueden aplicar durante la deposición por FEBID permite sintetizar nanotubos con diámetros internos entre 85-330 nm. En cuanto al espesor, el electrolito descrito permite obtener nanotubos con espesores mayores o igual a 25 nm.

Con el objetivo de obtener nanotubos de menor espesor, estudiamos la posibilidad de reducir el ritmo de crecimiento del proceso de electrodeposición. Para ello, redujimos la concentración de las sales de Ni en el electrolito y calibramos la velocidad de electrodeposición de láminas delgadas de Ni de espesor 20 nm. Para calcular el tiempo de deposición, estimamos la equivalencia en carga que supone depositar una lámina de Ni de 20 nm de espesor y superficie de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$. Utilizando la ecuación de Faraday:

$$Q = \frac{\rho_{Ni} \cdot S \cdot e \cdot F \cdot z}{M} \quad (6.1)$$

donde Q es la carga (en C) involucrada en el proceso electroquímico, ρ_{Ni} es la densidad del Ni (8.9 g/cm^3), S es la superficie de la muestra, e el espesor de la lámina a depositar (en este caso 20 nm), F la constante de Faraday (96485.34 C/mol), z el número de electrones involucrado, ($z=2$ en el caso del Ni) y M la masa molar del Ni (58.7 g/mol). Para realizar la estimación hemos supuesto una eficiencia $\beta = 1$ ya que el único propósito del cálculo es estimar como disminuyen la tasa de deposición en función de la composición. A partir de la ecuación 6.1, obtuvimos que la carga necesaria para obtener una lámina de 20 nm de Ni es de 15 mC. A continuación, llevamos a cabo la electrodeposición de Ni para distintos electrolitos preparados diluyendo en H_2O el electrolito de Ni mencionado anteriormente en las proporciones Ni: H_2O de 1:10, 1:50 y 1:100, calculando el tiempo necesario para depositar 15 mC con cada uno de ellos. Estos valores de tiempo pueden obtenerse a través de la gráfica mostrada en la figura 6.5.a y, como es esperable, el tiempo crece para electrolitos más diluidos.

La figura 6.5.b muestra la evolución de la densidad de corriente durante la electrodeposición. Al diluir el electrolito, la densidad de corriente es menor y, por tanto, se reduce la tasa de crecimiento, siendo de 0.95 nm/s para el electrolito 1:100. En la figura 6.5.c se muestra la evolución de la corriente de electrodeposición para una muestra con dos pilares de W de diámetros 90 nm y 110 nm. Los valores observados de corriente son del orden de μA , lo que implica que la deposición de Ni se está llevando a cabo únicamente en la superficie de las estructuras de W y no en la superficie del sustrato ya que esto implicaría valores de corrientes mayores (del orden de mA). La figura 6.5.d muestra las imágenes de SEM de dos pilares de W antes (izquierda) y después (derecha) de la electrodeposición de Ni. Los pilares se sintetizaron por FEBID utilizando un flujo de gas de W de 1 %, tiempo de permanencia de 1.4 ms y 30 kV y 0.69 nA para el pilar de la izquierda y 15 kV y 1.4 nA para el de la derecha. Como se puede observar, los pilares están recubiertos por una capa homogénea de Ni, produciendo un recubrimiento en forma de nanotubo magnético. Comparando

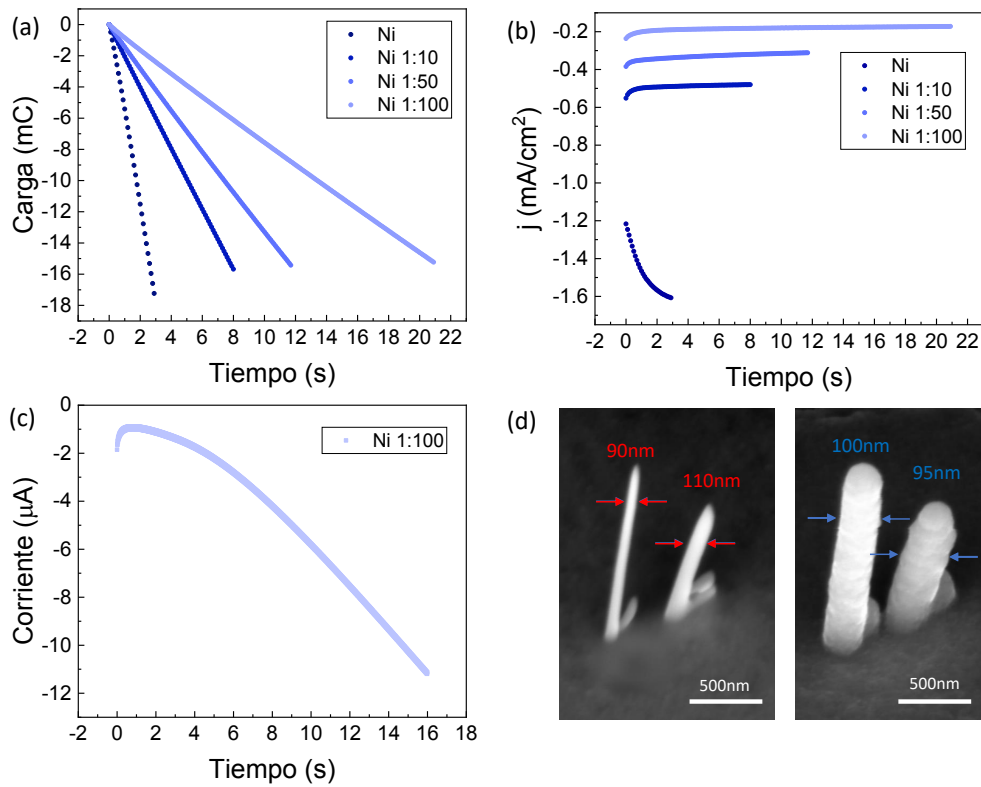


Figura 6.5 (a) Evolución temporal de la carga involucrada en el proceso de electrodeposición de láminas de Ni de 20 nm de espesor para electrolitos con distinta concentración de Ni^{2+} . (b) Densidad de corriente frente a tiempo obtenida durante la electrodeposición de las láminas delgadas de Ni. (c) Curva de la evolución de la corriente frente al tiempo para el recubrimiento magnético de pilares de W utilizando el electrolito de Ni diluido en proporción 1:100. (d) Imágenes SEM de los pilares de W sintetizados por FEBID (izquierda) y recubiertos por Ni formando nanotubos magnéticos (derecha). En rojo se muestran los valores del diámetro de los pilares de W y en azul el espesor de los nanotubos de Ni.

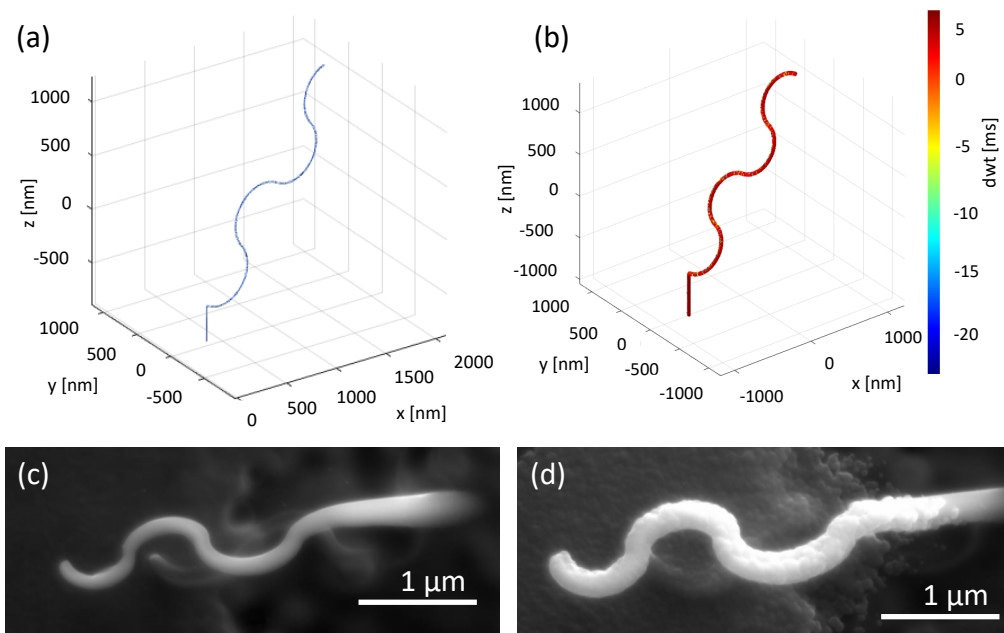


Figura 6.6 (a) Diseño de la estructura con el programa *FreeCad*. (b) Esquema de la estructura con los tiempos de permanencia de cada capa, obtenidos con el algoritmo *F3AST*[212]. (c) Imágenes SEM de la nanoestructura impresa en W y del nanotubo de Ni con curvatura sintetizado a partir de la estructura de W.

los diámetros de los nanopilares antes y después de la electrodeposición calculamos el espesor de los nanotubos (números en azul). Utilizando el electrolito de Ni diluido en proporción 1:100 y aplicando un voltaje de electrodeposición de -1 V, la tasa de electrodeposición del Ni sobre estructuras de W depositadas por FEBID se redujo, siendo el valor para este electrolito de 6 nm/s.

6.2. Fabricación y caracterización magnética de nanotubos 3D de Ni curvos.

Una vez comprobado que es posible combinar las técnicas FEBID y ED para sintetizar nanotubos magnéticos y establecidos los parámetros de síntesis de ambos procesos, exploramos la posibilidad de fabricar estructuras más complejas. El objetivo es obtener nanotubos magnéticos curvados para estudiar la influencia de curvatura en las paredes de dominio magnéticos y en el estado magnéticos de los nanotubos.

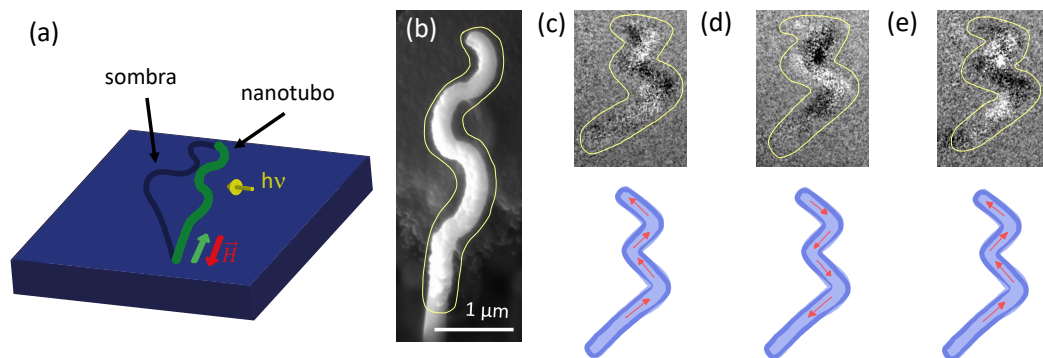


Figura 6.7 (a) Esquema de la muestra y de la geometría de medida en un microscopio XPEEM. (b) Imagen SEM del nanotubo de Ni. Imágenes XMCD de la sombra y esquemas de la orientación de la imanación en los nanotubos (c) en el estado inicial, (d) tras saturar con un campo magnético positivo y (e) tras saturar con un campo magnético negativo.

Para el diseño de las estructuras curvas utilizamos la aplicación libre *FreeCAD* de diseño 3D. En la figura 6.6.a se muestra la estructura diseñada para estudiar, en este caso, como influye la curvatura en la configuración magnética y en las paredes de dominio. Este diseño se exportó en formato .STL (común en impresión 3D) y a través del algoritmo *F3AST* desarrollado por el Dr. Luka Skoric *et al.* [212] del grupo del Dr. Amalio Fernandez Pacheco, se crearon las secuencias de deposición para el FEBID. Esta secuencia del programa se divide en distintas etapas. Primero, se define una geometría con un archivo .STL que se corta usando planos Z constantes, definiendo las capas de la estructura. A partir de cada corte, se crea una malla de puntos de permanencia del haz separados por una distancia de paso lateral de 3 nm. En un segundo paso, se calculan los factores dependientes de la geometría que afectan la deposición y se incluyen como parámetros de crecimiento para cada punto de permanencia. En tercer lugar, se implementa el tiempo de permanencia por capa (ver figura 6.6.b). Finalmente, el patrón de escaneo del haz se genera a partir de las pausas calculadas. Por último, el patrón generado se carga en el programa de control del microscopio SEM y se lleva a cabo la nanoimpresión 3D. En la figura 6.6.c se muestra una imagen de la nanoestructura de W con curvatura depositada. Una vez fabricada la plantilla de W llevamos la electrodeposición obteniendo un nanotubo 3D de Ni con un diámetro interno de 100 nm en la parte más estrecha y 150 nm en la más ancha, y un espesor de 50 nm.

En la figura 6.7 se muestran los resultados preliminares de la caracterización magnética de los nanotubos de Ni con curvatura utilizando la técnica *shadow-XPEEM*. La figura 6.7.a muestra la orientación de la muestra con respecto al haz de fotones incidente y a los campos magnéticos externos aplicados, así como la orientación de la sombra. En concreto, orientamos la muestra con un ángulo de 90° con respecto al

haz de fotones para tener un mayor contraste magnético de los tramos con curvatura. La figura 6.7.b muestra la imagen SEM, donde se resalta la zona de la muestra recubierta con Ni. En las imágenes de dicroísmo magnético (Figuras 6.7.c y 6.7.d) se muestra únicamente la región de la sombra, que presenta la misma forma curvada que la estructura. Se observan regiones con diferentes contrastes (oscuros y claros) lo que implica en primer lugar, que la muestra es magnética. En la imagen de la figura 6.7.c se muestra la configuración magnética inicial antes de aplicar un campo magnético externo. Se pueden observar como, en cada segmento curvo, el contraste magnético cambia de oscuro a claro (desde el extremo superior de la estructura). Este cambio de contraste viene dado por el cambio de la orientación relativa de la estructura con respecto al haz de rayos X y no por la existencia de paredes de dominio. Este contraste indica, por tanto, que la imanación es axial. Tras aplicar un campo magnético suficiente como para saturar la muestra en el sentido positivo, (70 mT) el contraste se invierte (ver figura 6.7.d), orientándose la imanación en sentido opuesto al observado en la figura 6.7.c. Si aplicamos un campo externo saturante en la dirección opuesta (-70 mT) el estado magnético se vuelve a invertir, tal y como se muestra en la figura 6.7.e.

En este tipo de nanoestructuras se pueden encontrar varios tipos de estados magnético en función del diámetro de los nanotubos y el espesor de los mismos. En particular, la imanación se puede orientar en la dirección axial o azimutal del nanohilo [216]. En las imágenes anteriores hemos visto ejemplos en los que la imanación se orienta en la dirección axial. Si la imanación fuese azimutal, los bordes del nanotubo presentarían contrastes opuestos en cada segmento, separados por una región con contraste gris. Esto de hecho se observa en medidas realizadas en nanotubos de Ni sin curvatura, como puede verse en la imagen de XPEEM mostrada en la figura 6.8).

Estos primeros experimentos muestran el potencial de esta nueva técnica para crecer nanoestructuras magnéticas tubulares con resolución nanométrica abriendo la posibilidad de estudiar por primera vez el efecto de la curvatura en la propagación de paredes de dominio magnéticas en tubos con geometrías complejas.

6.3. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado un nuevo proceso de síntesis de nanotubos magnéticos tridimensionales con geometrías complejas, desarrollado a lo largo de la presente tesis doctoral. El proceso se basa en la combinación de la electrodeposición

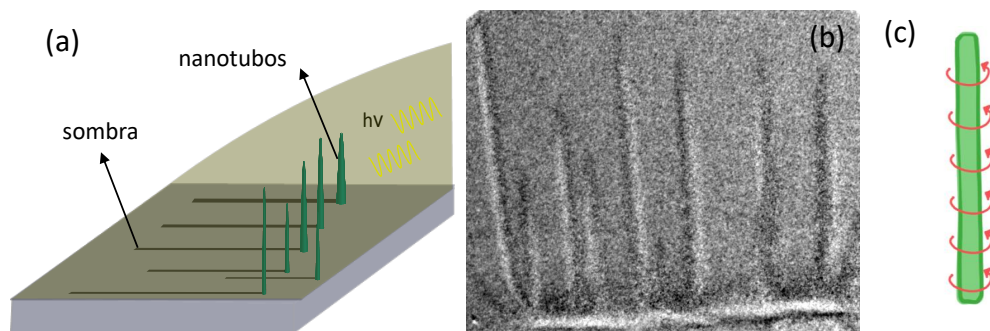


Figura 6.8 Medidas XPEEM en nanotubos de Ni cilíndricos. (a) Esquema de la muestra. (b) Imagen de contraste magnético de la sombra de los nanotubos. (c) Configuración magnética de los nanotubos.

con la técnica FEBID, que es una técnica de nanoimpresión tridimensional. Para desarrollar el proceso ha sido necesario, inicialmente, determinar los requisitos que deben cumplir los sustratos para ser compatibles con ambos procesos de síntesis, encontrando que la mejor solución es utilizar sustratos de Si/Au/Al. Además, hemos determinado parámetros óptimos para la deposición FEBID de las plantillas no magnéticas de W, material elegido entre los disponibles. También hemos determinado las condiciones para realizar procesos de electrodeposición de Ni estas plantillas tridimensionales de W, controlando adecuadamente el ritmo de crecimiento a partir de la dilución del electrolito, para poder controlar el espesor de los nanotubos. Por último, como prueba de concepto, hemos sintetizado estructuras cilíndricas con curvatura que posteriormente se recubrieron con Ni para dar lugar a los nanotubos magnéticos tridimensionales y curvos.

Hemos realizado un estudio preliminar del estado magnético de estos nanotubos mediante XPEEM. Las imágenes de dicroísmo muestran una orientación de la imanación en la dirección axial, en las que no hemos sido capaces de observar paredes de dominio. No obstante, son medidas preliminares y se complementarán en un trabajo futuro utilizando técnicas como STXM que proporcionan una mayor resolución. El nuevo método de síntesis propuesto ofrece la posibilidad de fabricar nanotubos magnéticos con una gran variedad de formas, lo que proporciona una excelente plataforma para estudiar como modificar el estado magnético de nanoestructuras a través del control de su geometría.

Conclusiones y trabajo futuro

Aunque las conclusiones de cada capítulo se han ido recogiendo al final de los mismos, recogemos en este capítulo, a modo de conclusión, los principales resultados de la tesis doctoral. También enumeramos aquellas líneas de trabajo que quedan abiertas, mostrando el grado de avance actual de las mismas y los resultados esperables en el corto y medio plazo.

7.1. Conclusiones

Tal y como se ha expuesto en los distintos capítulos, la tesis doctoral se ha centrado en el desarrollo de nuevas estrategias de síntesis de nanomateriales magnéticos — nanohilos fundamentalmente pero también nanotubos —, basadas en la electrodeposición. Por tanto, la mayor parte de las conclusiones están centradas en procesos de fabricación y nanoestructuración de materiales. Si bien en todos los casos se han obtenido resultados relacionados con las propiedades magnéticas, una parte importante de los resultados magnéticos ha quedado, por falta de tiempo, como trabajo futuro.

Uno de los objetivos fijados al inicio del desarrollo de la tesis doctoral fue el resolver el problema que suponía la escasa producción de material en los procesos de electrodeposición de nanohilos, lo que limitaba su posible uso en el desarrollo de prototipos. En particular, en el contexto del magnetismo, perseguíamos fabricar compuestos de nanohilos y nanopartículas con propiedades magnéticas adecuadas para el desarrollo de imanes permanentes. En relación con la [producción a gran escala de nanohilos](#), hemos presentado un proceso de escalado de los procesos de anodización y crecimiento por electrodeposición de los nanohilos que permite tanto aumentar la capacidad de producción de material, así como reducir el tiempo de fabricación y los costes del proceso, encontrando por lo tanto una vía para la posible incorporación de nanohilos electrodepositados a aplicaciones industriales.

Una de las principales aportaciones realizadas ha sido mostrar que es posible utilizar como material de partida aluminio procedente de piezas recicladas para la fabricación de membranas de AAO, obteniendo membranas con una densidad de poros

mayor que las membranas comerciales, lo que permite reducir los costes totales de producción. Por otro lado, hemos establecido un protocolo que permite reducir el tiempo de síntesis de las membranas de 2 o 3 días a 15 horas simplificando el proceso de anodización de doble paso a único paso y aumentando la temperatura de síntesis de 0° C a temperatura ambiente. Hemos comprobado a lo largo de la tesis doctoral que, si bien la calidad de las membranas de AAO siguiendo este protocolo es ligeramente menor que las fabricadas por los métodos convencionales en cuanto a geometría, homogeneidad y distribución de los poros, es suficiente para el desarrollo de muchas aplicaciones en el campo del nanomagnetismo. Una vez establecidas las condiciones de fabricación de las membranas de AAO, optimizamos el tiempo de anodización con el fin de extraer la mayor cantidad de material por cm² de membrana y estudiamos la posibilidad de fabricar membranas con diámetro superior a los convencionales. Siguiendo el protocolo desarrollado hemos aumentado la cantidad de nanohilos producidos en el laboratorio en dos órdenes de magnitud, lo que nos ha permitido abordar la fabricación de compuestos que integren nanohilos ferromagnéticos en su composición.

Con el fin de seguir reduciendo costes y simplificando el proceso de fabricación de los nanohilos, hemos establecido las condiciones necesarias para controlar la electrodeposición por corriente (en lugar de por potencial) lo que permite simplificar los sistemas de electrodeposición, acercando el proceso aún más a una posible industrialización. Utilizando este proceso, hemos fabricado nanohilos ferromagnéticos de Co₃₅Fe₆₅ con el fin de mezclarlos con polvos de ferrita de estroncio, para fabricar un primer prototipo de imán permanente libre de tierras raras. Para ello, hemos sintetizado cerca de 100 mg de nanohilos. El imán fabricado presenta un incremento del 48 % del producto de energía con respecto a los imanes de ferrita convencionales.

El otro gran objetivo de la tesis doctoral estaba centrado en el desarrollo de nuevos protocolos de síntesis que permitieran un mayor control en las propiedades magnéticas de nanohilos electrodepositados, yendo más allá de las soluciones descritas en la literatura. En este sentido, planteamos dos alternativas: la modulación de la composición en la dirección radial (estructuras tipo *core-shell*) y la síntesis de nanohilos con gradientes axiales de composición que pudieran dar lugar a procesos asimétricos de imanación.

En la relación con la síntesis de nanohilos [modulación radial de la composición](#), hemos establecido las condiciones de crecimiento necesarias para sintetizar este tipo de estructuras. Este proceso de síntesis se basa en la electrodeposición múltiple, generando distintos recubrimientos a partir de una primera matriz de nanohilos

electrodepositados con la ayuda de una plantilla nanoporosa. En la tesis doctoral hemos mostrado que el procedimiento permite obtener matrices de nanohilos con elevado control del espesor de una de las capas lo que es esencial desde el punto de vista de las propiedades de los sistemas, pero también de las aplicaciones.

En particular, tener un control preciso sobre el espesor durante la electrodeposición es esencial en sistemas magnéticos ya que la composición y espesor de cada una de las capas permite modificar las propiedades magnéticas finales de los nanohilos. En particular, hemos estudiado nanohilos de FeNi/Au/Co con diferentes espesores de Co, comprobando que el aumento del espesor de esta capa disminuye el valor del campo coercitivo por dos factores fundamentalmente. Por un lado los espesores mayores en la capa externa favorecen los procesos de desimanación debido a la contribución de la lámina delgada depositada sobre el sustrato de Au durante el crecimiento de la capa externa. Por otro lado, al aumentar el espesor de los recubrimientos se reduce la distancia entre hilos, aumentando las interacciones magnetostáticas que favorecen los procesos de inversión de la imanación a campos magnéticos aplicados mas bajos. Además, hemos estudio los efectos que tiene en el sistema FeNi/Au/Co la variación del espesor de la capa de Au que separa el interior y exterior magnéticos, comprobando como es posible controlar el acoplamiento entre ambas campas, modificando los procesos de inversión de la imanación. Este proceso de síntesis de estructuras multicapa es generalizable a un amplio rango de materiales magnéticos y a múltiples recubrimientos, siendo el único factor limitante el espacio entre nanohilos, determinado por la plantilla nanoporosa.

También hemos mostrado en la tesis doctoral la posibilidad de generar [procesos asimétricos de imanación](#) en nanohilos de FeNi introduciendo gradientes de composición en la dirección axial de los nanohilos. Para ello, variamos el potencial de crecimiento aplicado durante el proceso de electrodeposición, lo que nos ha permitido modular la proporción de Fe y Ni, obteniendo gradientes químicos periódicamente distribuidos a lo largo de los nanohilos. Los nanohilos, estudiados de manera aislada, presentan texturas de espín complejas: se encuentran imanados en la dirección axial de los hilos con una componente de la imanación en la dirección azimutal que depende en la proporción de FeNi y que, por tanto, oscila a lo largo del nanohilo. Además, hemos observando una asimetría en los campos de inversión de la imanación, en función de la dirección del campo externo aplicado. Hemos estudiado además el comportamiento colectivo de los nanohilos a partir de diagramas FORC que muestran como al introducir un gradiente químico en los nanohilos, aparecen densidades negativas en los diagramas únicamente para valores de campos de interacción positivos, nunca observado en este tipo de nanoestructuras. Hemos comprobado que la aparición de este tipo de asimetrías está directamente relacio-

nado con la existencia de gradientes de composición y que además, se acentúan al incrementar el gradiente.

Finalmente, en el último capítulo hemos presentado un [nuevo método de fabricación de nanoestructuras tubulares](#) con curvatura combinando las técnicas FEBID y electrodeposición. Esta técnica aprovecha la capacidad de la técnica FEBID para fabricar estructuras tridimensionales con geometrías complejas y la versatilidad de la electrodeposición para sintetizar aleaciones magnéticas con elevada calidad y control sobre sus propiedades para desarrollar nanoestructuras que no pueden fabricarse por ninguna otra tecnología existente en la actualidad. Hemos realizado una caracterización magnética preliminar de estas estructuras, determinando la configuración magnética de nanotubos rectos y curvados de Ni.

7.2. Trabajo futuro

Tal y como hemos comentado anteriormente, el trabajo de la tesis doctoral se ha centrado en los procesos de síntesis, quedando pendiente en algunos casos, por falta de tiempo, una mayor profundización en el estudio de las propiedades magnéticas y potenciales aplicaciones de los desarrollos propuestos. Recogemos en esta sección alguna de estas líneas de trabajo que quedan abiertas, en las que estamos trabajando en la actualidad.

En relación con el [escalado en la producción de nanohilos](#), quedan dos tareas pendientes. Por un lado, aprovechar el desarrollo del proceso de escalado para desarrollar aplicaciones en otros campos de la nanotecnología. En particular, estamos en contacto con grupos de tecnología de sensores para explorar la detección de este tipo de nanohilos mediante radiofrecuencia, lo que permitiría incluir este tipo de nanohilos en etiquetas identificables a distancia. Por otro lado, en relación con el desarrollo de imanes permanente, seguimos trabajando en la optimizando las propiedades magnéticas de los hilos y profundizando en la física de los procesos de interacción nanohilo-nanopartícula, con el fin de optimizar el producto de energía de los imanes desarrollados en el marco del proyecto.

En el caso de los nanohilos con [modulación radial de la composición](#), ha quedado pendiente en esta tesis doctoral un estudio más completo de las propiedades magnéticas, que estamos llevando a cabo actualmente en dos líneas de trabajo diferentes. Por un lado, estudiando las propiedades magnéticas de cada una de las capas por separado, fabricando los materiales con la estructura adecuada y, por otro, la caracterización magnética con técnicas de radiación sincrotrón, para estudiar la

configuración magnética de cada capa de los nanohilos por separado así como el posible acoplamiento magnético en nanohilos individuales en función del espaciador no magnético. Además, en el campo de la tecnología biomédica, hemos participado en el desarrollo de estructuras *core-shell* de Ni/Au fabricados siguiendo la tecnología propuesta, que están siendo utilizados como electrodos para la excitación de señales neurales en sistemas biológicos.

También queda pendiente como trabajo futuro la medida más exhaustiva de los procesos de imanación en nanohilos con **gradientes axiales de composición**. En particular, y con el fin de explorar su posible aplicación en espintrónica, es muy interesante estudiar la dinámica de las paredes de dominio bajo la acción de pulsos de corriente eléctrica. Este tipo de medidas, que realizaremos mediante TXM y microscopía de fuerza magnética en los próximos meses, tiene que ir precedido de un estudio del tipo de paredes magnéticas que se pueden generar en estos sistemas.

Sin duda, de todos los resultados de la tesis doctoral, el más prometedor como línea de trabajo futura a medio y largo plazo es el desarrollo del **nuevo método de fabricación de nanoestructuras tubulares** basado en la combinación de electrodeposición y FEBID. Como se ha comentado a lo largo del manuscrito, el nanomagnetismo se está expandiendo a la tercera dimensión y los sistemas tridimensionales y curvilíneos presentan un campo de trabajo muy interesante para explorar nuevos fenómenos físicos asociados a la existencia de texturas de espín complejas. La posibilidad de fabricar estructuras tubulares metálicas de composición variada (materiales magnéticamente blandos, duros, magnetostrictivos...) con control sobre su curvatura abre el camino a la exploración tanto del tipo de texturas magnéticas que se pueden estabilizar en estos sistemas como a su dinámica bajo la acción de campos magnéticos y de pulsos de corriente eléctrica.

Conclusions and further work

We sum up in this chapter the main conclusions of the thesis. We also list those research lines that remain open, showing their current status and the expected results in the short and medium term.

8.1. Conclusions

The research of this PhD work has been mainly focused on the development of new strategies for the electrodeposition of magnetic nanomaterials, mainly nanowires but also nanotubes. Therefore, most of the conclusions are focused on synthesis processes and nanostructuring of materials. Although in all cases results related to magnetic properties have been obtained, an important part of the magnetic results has been left, due to lack of time, as future work.

One of the main goals of this work was to face up one of the main drawbacks of the electrodeposition, regarding applications: the low rate of material produced in the electrodeposition of nanowires. We were also particularly interested in fabricating nanowire-nanoparticle composites suitable for developing bonded magnets. In relation to the [large-scale production of nanowires](#), we have developed a process for scaling up the anodization processes to prepare the templates as well as the electrodeposition. This procedure allows both to increase the material production capacity, as well as to reduce manufacturing time and process costs, thus paving the way towards the possible use of electrodeposited nanowires in industrial applications.

One of our main contributions has been to show the possibility of using recycled aluminum as a starting material for the preparation of AAO templates, obtaining templates with a higher pore density than commercial ones, which allows reducing total production costs. We have also established a protocol that allows to reduce the anodization time from 2 or 3 days to 15 hours, simplifying the anodization process from double step to single step and increasing the synthesis temperature from 0° C to room temperature. We have verified that, although the quality of the AAO membranes following this protocol is slightly lower than those manufactured by conventional methods in terms of geometry, homogeneity, and distribution of the

pores, it is good enough for the development of many applications in the field of nanomagnetism. Once the conditions for anodization were established, we optimized the anodizing time to produce the largest amount of material per cm^2 of template and we studied the possibility of preparing templates with a diameter larger than conventional ones. Following the proposed protocol, we have increased the number of nanowires produced in the laboratory by two orders of magnitude, which has allowed us to prepare composites integrating ferromagnetic nanowires in their composition.

To further reduce the costs and to simplify the synthesis, we have settled down the conditions to control electrodeposition by current (instead of potential), which allows simplifying the electrodeposition set-up, bringing the process even closer to possible industrialization. Using this process, we have prepared ferromagnetic $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ nanowires and mixed them with strontium ferrite powders, to make a rare-earth-free bonded magnet. To do this, we have synthesized about 100 mg of nanowires. The prepared magnet shows an increase of 48 % of the energy product with respect to conventional ferrite magnets.

The other main aim of the PhD work was the development of new synthesis protocols for a better control of the magnetic properties of electrodeposited nanowires, going beyond the approaches described in the literature. In this sense, we propose two alternatives: the modulation of the composition in the radial direction (*core-shell* structures) and the synthesis of nanowires with axial gradients of composition that could give rise to asymmetric magnetization processes.

In relation to the synthesis of nanowires with [radial modulation of the composition](#), we have established the growth parameters to synthesize this type of structures. The synthesis process is based on multiple-step electrodeposition, generating different coatings from a first matrix of electrodeposited nanowires. The procedure allows a high control of the thickness of each layer, which is essential from the point of view of the properties of the systems and also for developing applications.

Having precise control over the thickness of each layer is particularly important in magnetic systems since the composition and thickness of each layer determine the magnetic properties of the nanowires. We have studied FeNi/Au/Co nanowires with different Co thicknesses, verifying that the increase in the thickness of the Co layer decreases the value of the coercive field mainly due to two factors. On the one hand, a larger thickness of the outer layer favors demagnetization processes due to the contribution of the thin film deposited on the Au substrate during the growth of the Co layer. On the other hand, the distance between wires is reduced when increasing the thickness of the coatings, increasing the magnetostatic interactions that favor the

reversal processes of the magnetization at lower applied magnetic fields. In addition, we have studied the effects that the variation in the thickness of the Au layer that separates the magnetic core and the outer layer in the FeNi/Au/Co system. We have verified that it is possible to control the coupling between both magnetic layers through the thickness of the Au layer. This multistep electrodeposition process can be extended for the growth of a wide range of magnetic materials and to multiple coatings, being the only limiting factor the distance between nanowires, determined by the nanoporous template.

We have also reported the possibility of generating [asymmetric magnetization processes](#) in FeNi nanowires by introducing composition gradients in the axial. To do this, we have varied the growth potential applied during the electrodeposition process, which has allowed us to modulate the Fe/Ni ratio, obtaining chemical gradients periodically distributed along the nanowires. The nanowires show complex spin textures: they are magnetized in the axial direction with a azimuthal component of magnetization that depends on the Fe/Ni ratio and thus, that oscillates along the length of the nanowire. We have also observed an asymmetry in the switching fields, depending on the direction of the applied external field. We have also studied the collective behavior of the nanowires using FORC diagrams. When introducing a chemical gradient in the nanowires, negative densities appear in the diagrams only for positive values of interaction fields, never reported in arrays of nanowires. This asymmetry is directly related to the existence of composition gradients and increases as the gradient increases.

Finally, we have reported a [new method for preparing tubular nanostructures](#) with curvature combining the FEBID and electrodeposition techniques. This combination takes advantage of the capacity of FEBID to prepare three-dimensional structures with complex geometries and the versatility of electrodeposition to synthesize magnetic alloys with high quality and control over their properties to develop nanostructures that cannot be prepared by any other existing technology. We have performed a preliminary magnetic characterization of these structures, determining the magnetic configuration of straight and curved Ni nanotubes.

8.2. Further work

As previously mentioned, the PhD work has been mainly focused on the synthesis processes, leaving apart, due to lack of time, an in-depth study of the magnetic

properties and potential applications of the proposed systems. We summarize in this section some of these research lines that remain open.

Regarding the [scaling-up of the synthesis of nanowires](#), two tasks remain. On the one hand, we want to take advantage of the development of the scaling process to develop applications in other fields of nanotechnology. In particular, we are in contact with research groups from the area of sensing technology groups to explore the potential detection of nanowires by radiofrequency, which would allow the use of electrodeposited nanowires in contact-less labels. On the other hand, we continue working on optimizing the composites and going deeper into the physics of the nanowire-nanoparticle interaction processes, in order to optimize the energy product of the bonded magnets developed within the framework of the project.

In the case of nanowires with [radial modulation of the composition](#), We are currently carrying out a more complete study of the magnetic properties in two different lines. On the one hand, we are studying the magnetic properties of each of the layers separately, preparing the materials with the appropriate structure for a better understanding the magnetic properties of the arrays of nanowires. On the other, we are going to study the spin texture and magnetic properties of each layer using synchrotron radiation techniques. This measurements would allow us to have a direct image of the possible magnetic coupling between the different layers. Furthermore, in the field of biomedical technology, we have participated in the development of Ni/Au *core-shell* structures prepared following the proposed technology. This arrays of nanowires are being used as electrodes for the excitation of neural signals in biological systems.

We have also leave as future work a more exhaustive measurement of magnetization processes in nanowires with [axial composition gradients](#). In particular, to explore the potential application of these nanowires in spintronics it is necessary to study the dynamics of the domain walls in individual nanowires under the application of pulses of electric current. This type of measurement, which we will carry out using TXM and magnetic force microscopy in the coming months, must be preceded by a study of the type of magnetic walls that can be generated in these systems.

From all the results shown in the manuscript, the most promising to established a future research line in the medium and long term is the development of the [new method for manufacturing tubular nanostructures](#) based on the combination of electrodeposition and FEBID. Three-dimensional and curvilinear nanomagnetic systems are an excellent playground for exploring new physical phenomena associated with the existence of complex spin textures. The possibility of preparing metallic

tubular structures of different composition and magnetic properties (soft, hard, magnetostrictive...) with control over their curvature paves the way towards exploring both the type of magnetic textures that can be stabilized in these systems and their dynamics under the action of magnetic fields and pulses of electric current.

Publicaciones

1. **C. Fernández-González**, A. Guedeja-Marrón, B. L. Rodilla, A., Arché-Nuñez, R. Corcuera, I. Lucas, M. T. González, M. Varela, P. de la Presa, L. Aballe, L. Pérez, S. Ruiz-Gómez. Electrodeposited Magnetic Nanowires with Radial Modulation of Composition. *Nanomaterials*. 12 (2022) 2565.
2. S. Ruiz-Gómez, **C. Fernández-González** and L. Pérez. Electrodeposition as a tool for nanostructuring magnetic materials. *Micromachines* 13 (2022) 1223
3. L. Álvaro-Gómez, S. Ruiz-Gómez, **C. Fernández-González**, M. Schöbitz, N. Mille, K. Hurst, D. Tiwari, A. de Riz, I. M. Andersen, J. Bachmann, L. Cagnon, M. Foerster, L. Aballe, R. Belkhou, J. C. Toussaint, C. Thirion, A. Masseboeuf, D. Gusakova, L. Pérez, O. Fruchart. Micromagnetics of magnetic chemical modulations inserted within soft-magnetic cylindrical nanowires. *Phys. Rev. B* 106 (2022) 054433.
4. S. Ruiz-Gómez, R. Guerrero, M. W. Khaliq, **C. Fernández-González**, J. Prat, A. Valera, S. Finizio, P. Perna, J. Camarero, L. Pérez, L. Aballe, M. Foerster. Direct X-ray detection of the spin Hall effect in CuBi. *Phys. Rev. X* 12 (2022) 031032
5. S. Ruiz-Gómez, **C. Fernández-González**, A. Guedeja-Marrón, A. Serrano, M. A. González Barrio, M. Varela, A. Mascaraque, L. Pérez. Highly Bi-doped electrodeposited Cu nanowires for spintronics applications. *J. Magn. Mater.* 45 (2022) 168645.
6. **C. Fernández-González**, J. Guzmán-Mínguez, A. Guedeja-Marrón, E. García-Martín, M. Foerster, M. Á. Niño, L. Aballe, A. Quesada, L. Pérez, S. Ruiz-Gómez. Scaling Up the Production of Electrodeposited Nanowires: A Roadmap towards Applications. *Nanomaterials* 11 (2021) 1657.
7. J. C. Guzmán-Mínguez, S. Ruiz-Gómez, L. M. Vicente-Arche, C. Granados-Miralles, **C. Fernández-González**, F. Mompeán, M. García-Hernández, S. Erohkin, D. Berkov, D. Mishra, C. de Julián Fernández, J. F. Fernández, L. Pérez, A. Quesada. FeCo nanowire–strontium ferrite powder composites for permanent magnets with high-energy products. *ACS Appl. Nano. Mater.* 3 (2020) 9842-9851

8. S. Ruiz-Gómez, **C. Fernández-González**, E. Martínez, V. Raposo, A. Sorrentino, M. Foerster, L. Aballe, A. Mascaraque, S. Ferrer, L. Pérez. Helical surface magnetization in nanowires: The role of chirality. *Nanoscale* 12 (2020) 17880-17885
9. **C. Fernández-González**, A. Berja, L. Aballe, C. Martín-Rubio, L. Álvaro-Gómez, M. W. Khaliq, E. Martínez, V. Raposo, A. Mascaraque, M. Foerster, M. Á. Niño, R. Sanz, L. Perez, S. Ruiz-Gómez. Asymmetrical magnetization processes in ferromagnetic nanowires. En preparación.
10. B. L. Rodilla, A. Domínguez-Bajo, S. Ruiz-Gómez, A. Arché-Nuñez, **C. Fernández-González**, A. González-Mayorga, J. Camarero, R. Miranda, E. López-Dolado, M. T. González, P. Ocón, M. C. Serrano, L. Pérez. Core-shell metallic flexible nanoelectrodes for neural interfacing. En preparación.

Referencias

- [1] Nicola Jones. “The information factories”. En: *Nature* 561 (2018), págs. 163-166.
- [2] Jeotikanta Mohapatra y Jia Ping Liu. “Chapter 1 - Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future”. En: *Handbook of Magnetic Materials*. Ed. por Ekkes Brück. Vol. 27. Elsevier, 2018, págs. 1-57.
- [3] Myriam Pannetier-Lecoeur y Claude Fermon. “Magnetic Sensors”. En: *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Ed. por Michael Coey y Stuart Parkin. Cham: Springer International Publishing, 2020, págs. 1-25.
- [4] Miriam Colombo, Susana Carregal-Romero, Maria F. Casula y col. “Biological applications of magnetic nanoparticles”. En: *Chem. Soc. Rev.* 41 (11 2012), págs. 4306-4334.
- [5] Julián A. Moreno, Cristina Bran, Manuel Vázquez y Jurgen Kosel. “Cylindrical Magnetic Nanowires Applications”. En: *IEEE Trans. Magn.* 57 (2021), pág. 800317.
- [6] L. Peixoto, R. Magalhães, D. Navas y col. “Magnetic nanostructures for emerging biomedical applications”. En: *Appl. Phys. Rev.* 7 (2020), pág. 011310.
- [7] Aldo Isaac Martínez-Banderas, Antonio Aires, Sandra Plaza-García y col. “Magnetic core-shell nanowires as MRI contrast agents for cell tracking”. En: *J. Nanobiotechnology* 18 (2021), págs. 1-12.
- [8] Sofia Caspani, Ricardo Magalhães, Joao Pedro Araújo y Celia Tavares Sousa. “Magnetic Nanomaterials as Contrast Agents for MRI”. En: *Materials* 13 (2020), pág. 2586.
- [9] Maria F Contreras, Rachid Sougrat, Amir Zaher, Timothy Ravasi y Jurgen Kosel. “Non-chemotoxic induction of cancer cell death using magnetic nanowires”. En: *Int. J. Nanomedicine* 10.110 (2015), págs. 2141-2153.
- [10] Aldo Isaac Martínez-Banderas, Antonio Aires, Marta Quintanilla y col. “Iron-based core-shell nanowires for combinatorial drug delivery and photothermal and magnetic therapy”. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.47 (2019), págs. 43976-43988.
- [11] Xiang-Zhong Chen, Marcus Hoop, Naveen Shamsudhin y col. “Hybrid Magnetoelectric Nanowires for Nanorobotic Applications: Fabrication, Magnetoelectric Coupling, and Magnetically Assisted In Vitro Targeted Drug Delivery”. En: *Adv. Mater.* 29.8 (2017), pág. 1605458.
- [12] JC Guzmán-Mínguez, Sandra Ruiz-Gómez, Luis Moreno Vicente-Arche y col. “FeCo Nanowire–Strontium Ferrite Powder Composites for Permanent Magnets with High-Energy Products”. En: *ACS Appl. Nano Mater.* 3.10 (2020), págs. 9842-9851.
- [13] T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant y col. “Magnetic nanowires as permanent magnet materials”. En: *Appl. Phys. Lett.* 91.17 (2007), pág. 172501.

- [14]D. Niarchos, G. Giannopoulos, M. Gjoka y col. “Toward Rare-Earth-Free Permanent Magnets: A Combinatorial Approach Exploiting the Possibilities of Modeling, Shape Anisotropy in Elongated Nanoparticles, and Combinatorial Thin-Film Approach”. En: *JOM* 67 (2015), págs. 1318-328.
- [15]Mohammad Reza Zamani Kouhpanji y Bethanie J. H. Stadler. “Magnetic Nanowires for Nanobarcoding and Beyond”. En: *Sensors* 21.13 (2021), pág. 4573.
- [16]Rossana Ramírez-Villegas, Isabelle Huynen, Luc Piraux, Armando Encinas y Joaquin De La Torre Medina. “Configurable Microwave Filter for Signal Processing Based on Arrays of Bistable Magnetic Nanowires”. En: *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 65 (2016), págs. 72-77.
- [17]Patrick D. McGary, Liwen Tan, Jia Zou y col. “Magnetic nanowires for acoustic sensors (invited)”. En: *J. Appl. Phys.* 99.8 (2006), 08B310.
- [18]S. Parkin y S.-H. Yang. “Memory on the racetrack”. En: *Nat. Nanotechnol.* 10 (2005), pág. 195.
- [19]S. S. P. Parkin, M. Hayashi y L. Thomas. “Magnetic domain-wall racetrack memory”. En: *Science* 320 (2008), pág. 194.
- [20]Z. Luo, A. Hrabec, T. P. Dao y col. “Current-driven magnetic domain logic”. En: *Nature* 579 (2020), pág. 214.
- [21]D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner y col. “Magnetic Domain-Wall Logic”. En: *Science* 309 (2005), págs. 1688-1692.
- [22]Zdenka Kuncic y Tomonobu Nakayama. “Neuromorphic nanowire networks: principles, progress and future prospects for neuro-inspired information processing”. En: *Adv. Phys.: X* 6.1 (2021), pág. 1894234.
- [23]A. Fernandez-Pacheco, R. Streubel, O. Fruchart y col. “Three-dimensional nanomagnetism”. En: *Nat. Commun* 8 (2017), pág. 15756.
- [24]Vinod Kumar Joshi. “Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices”. En: *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* 19.3 (2016), págs. 1503-1513.
- [25]Dédalo Sanz-Hernández, Claire Donnelly, Lucas Pérez y Amalio Fernández-Pacheco. “Nanofabrication of three-dimensional magnetic structure”. En: *Nanofabrication: Nanolithography techniques and their applications*. Ed. por J. M. de Teresa. Bristol: IOP Publishing, 2020.
- [26]Peter Fischer, Dédalo Sanz-Hernández, Robert Streubel y Amalio Fernández-Pacheco. “Launching a new dimension with 3D magnetic nanostructures”. En: *APL Materials* 8 (2020), pág. 010701.
- [27]Robert Streubel, Peter Fischer, Florian Kronast y col. “Magnetism in curved geometries”. En: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016), pág. 363001.
- [28]Ernst Feldtkeller. “Mikromagnetisch stetige und unetige Magnetisierungskonfigurationen”. En: *Z. Angew. Phys.* 19.6 (1965), págs. 530-+.

- [29] AP Malozemoff y JC Slonczewski. "Magnetic Domain Walls in Bubble Materials". En: *Academic Press* (1979).
- [30] Sandrine Da Col, Ségolène Jamet, Nicolas Rougemaille y col. "Observation of Bloch-point domain walls in cylindrical magnetic nanowires". En: *Phys. Rev. B* 89.18 (2014), pág. 180405.
- [31] Ming Yan, Attila Kákay, Sebastian Gliga y Riccardo Hertel. "Beating the Walker limit with massless domain walls in cylindrical nanowires". En: *Phys. Rev. Lett.* 104.5 (2010), pág. 057201.
- [32] Xiao-Ping Ma, Jiangshan Zheng, Hong-Guang Piao, Dong-Hyun Kim y Peter Fischer. "Cherenkov-type three-dimensional breakdown behavior of the Bloch-point domain wall motion in the cylindrical nanowire". En: *Appl. Phys. Lett.* 117.6 (2020), pág. 062402.
- [33] R Hertel. "Ultrafast domain wall dynamics in magnetic nanotubes and nanowires". En: *J. Phys. Condens. Matter.* 28.48 (2016), pág. 483002.
- [34] M Schöbitz, A De Riz, S Martin y col. "Fast domain wall motion governed by topology and Oersted fields in cylindrical magnetic nanowires". En: *Phys. Rev. Lett.* 123.21 (2019), pág. 217201.
- [35] Ségolène Jamet, Nicolas Rougemaille, Jean-Christophe Toussaint y Olivier Fruchart. "Head-to-head domain walls in one-dimensional nanostructures: An extended phase diagram ranging from strips to cylindrical wires". En: *Magnetic Nano-and Microwires*. Elsevier, 2015, págs. 783-811.
- [36] Sandra Ruiz-Gómez, Claudia Fernández-González y Lucas Pérez. "Electrodeposition as a tool for nanostructuring magnetic materials". En: *Micromachines* 13 (2022), pág. 1223.
- [37] Walther Schwarzacher. "Electrodeposition: a technology for the future". En: *Electrochem. Soc. Interface* 15.1 (2006), págs. 32-35.
- [38] M. Datta. "Applications of electrochemical microfabrication: an introduction". En: *IBM J. Res. Dev.* 42 (1998), págs. 563-566.
- [39] Sandra Ruiz-Gómez, Rocío Ranchal, Manuel Abuín y col. "Antiferromagnetic FeMn alloys electrodeposited from chloride-based electrolytes". En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.11 (2016), págs. 8212-8218.
- [40] B Benfedda, N Benbrahim, A Kadri y col. "Electrodeposition and characterization of manganese-bismuth system from chloride based acidic bath". En: *Electrochim. Acta* 56.3 (2011), págs. 1275-1282.
- [41] D Iselt, U Gaitzsch, S Oswald y col. "Electrodeposition and characterization of Fe80Ga20 alloy films". En: *Electrochim. Acta* 56.14 (2011), págs. 5178-5183.
- [42] Eliot C Estrine, Matt Hein, William P Robbins y Bethanie JH Stadler. "Composition and crystallinity in electrochemically deposited magnetostrictive galfenol (FeGa)". En: *J. Appl. Phys.* 115.17 (2014), 17A918.
- [43] Abner Brenner. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Elsevier, 2013.

- [44]L Perez, C Aroca, P Sánchez, E López y MC Sánchez. “Planar fluxgate sensor with an electrodeposited amorphous core”. En: *Sens. Actuator A Phys.* 109.3 (2004), págs. 208-211.
- [45]Ángela Llavona, Lucas Pérez, M Carmen Sánchez y Víctor de Manuel. “Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe–Ni alloys in nanopores”. En: *Electrochim.Acta* 106 (2013), págs. 392-397.
- [46]LM Goldman, CA Ross, W Ohashi, D Wu y F Spaepen. “New dual-bath technique for electrodeposition of short repeat length multilayers”. En: *Appl. Phys. Lett.* 55.21 (1989), págs. 2182-2184.
- [47]Imre Bakonyi y László Péter. “Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems”. En: *Prog. Mater. Sci.* 55.3 (2010), págs. 107-245.
- [48]K Attenborough, H Boeve, J De Boeck, Gustaaf Borghs y J-P Celis. “Electrodeposited spin valves on n-type GaAs”. En: *Appl. Phys. Lett.* 74.15 (1999), págs. 2206-2208.
- [49]M Alper, K Attenborough, R Hart y col. “Giant magnetoresistance in electrodeposited superlattices”. En: *Appl. Phys. Lett.* 63.15 (1993), págs. 2144-2146.
- [50]Wipula PR Liyanage, Jacob S Wilson, Edward C Kinzel, Brandon K Durant y Manashi Nath. “Fabrication of CdTe nanorod arrays over large area through patterned electrodeposition for efficient solar energy conversion”. En: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 133 (2015), págs. 260-267.
- [51]Sunil Mehla, Selvakannan Periasamy y Suresh Kumar Bhargava. “Readily tunable surface plasmon resonances in gold nanoring arrays fabricated using lateral electrodeposition”. En: *Nanoscale* (2022).
- [52]Justyna K Gansel, Michael Thiel, Michael S Rill y col. “Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer”. En: *Science* 325.5947 (2009), págs. 1513-1515.
- [53]Wojciech J Stępniewski y Marco Salerno. “Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition”. En: *Manufacturing nanostructures* 12 (2014), págs. 321-357.
- [54]CT Sousa, DC Leitao, MP Proenca y col. “Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications”. En: *Appl. Phys. Rev.* 1.3 (2014), pág. 031102.
- [55]Maria Eugenia Toimil-Molares. “Characterization and properties of micro-and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology”. En: *Beilstein journal of nanotechnology* 3.1 (2012), págs. 860-883.
- [56]Alejandra Ruiz-Clavijo, Olga Caballero-Calero y Marisol Martín-González. “Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications”. En: *Nanoscale* 13 (4 2021), págs. 2227-2265.
- [57]Woo Lee y Sang-Joon Park. “Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures”. En: *Chem. Rev.* 114 (2014), págs. 7487-7596.

- [58]YH Chen, JL Duan, HJ Yao y col. “Facile preparation and magnetic properties of Ni nanotubes in polycarbonate ion-track templates”. En: *Physica B: Condens. Matter*: 441 (2014), págs. 1-5.
- [59]Markus Rauber, Ina Alber, Sven Müllerr y col. “Highly-ordered supportless three-dimensional nanowire networks with tunable complexity and interwire connectivity for device integration”. En: *Nano Lett.* 11.6 (2011), págs. 2304-2310.
- [60]Pedro M Resende, Ruy Sanz, Alejandra Ruiz-Clavijo, Olga Caballero-Calero y Marisol Martín-Gonzalez. “Cylindrical three-dimensional porous anodic alumina networks”. En: *Coatings* 6.4 (2016), pág. 59.
- [61]Carlos Garcia, Warner O Rosa, Javier Garcia y col. “Magnetization reversal in radially distributed nanowire arrays”. En: *J. Phys. Chem. C.* 122.9 (2018), págs. 5124-5130.
- [62]Jaime Martín, Marisol Martín-González, Jose Francisco Fernández y Olga Caballero-Calero. “Ordered three-dimensional interconnected nanoarchitectures in anodic porous alumina”. En: *Nat. Commun.* 5 (2014), pág. 5130.
- [63]Tristan da Câmara Santa Clara Gomes, Flavio Abreu Araujo y Luc Piraux. “Making flexible spin caloritronic devices with interconnected nanowire networks”. En: *Sci. Adv.* 5.3 (2019), eaav2782.
- [64]Tristan da Câmara Santa Clara Gomes, Nicolas Marchal, Flavio Abreu Araujo y Luc Piraux. “Spin Caloritronics in 3D Interconnected Nanowire Networks”. En: *Nanomater.* 10.11 (2020), pág. 2092.
- [65]Gwilym Williams, Matthew Hunt, Benedikt Boehm y col. “Two-photon lithography for 3D magnetic nanostructure fabrication”. En: *Nano Res.* 11.2 (2018), págs. 845-854.
- [66]Joseph Askey, Matthew Oliver Hunt, Wolfgang Langbein y Sam Ladak. “Use of two-photon lithography with a negative resist and processing to realise cylindrical magnetic nanowires”. En: *Nanomater.* 10.3 (2020), pág. 429.
- [67]Matthew Hunt, Mike Taverne, Joseph Askey y col. “Harnessing multi-photon absorption to produce three-dimensional magnetic structures at the nanoscale”. En: *Materials* 13.3 (2020), pág. 761.
- [68]Sebastian Gliga, Gediminas Seniutinas, Anja Weber y Christian David. “Architectural structures open new dimensions in magnetism: Magnetic buckyballs”. En: *Mater. Today*. 26 (2019), págs. 100-101.
- [69]Muhammad A Zeeshan, Roman Grisch, Eva Pellicer y col. “Hybrid helical magnetic microrobots obtained by 3D template-assisted electrodeposition”. En: *Small* 10.7 (2014), págs. 1284-1288.
- [70]Sourav Sahoo, Sucheta Mondal, Gwilym Williams y col. “Ultrafast magnetization dynamics in a nanoscale three-dimensional cobalt tetrapod structure”. En: *Nanoscale* 10.21 (2018), págs. 9981-9986.
- [71]Leszek Zaraska, Marian Jaskuła y Grzegorz D Sulka. “Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes”. En: *Mater. Lett.* 171 (2016), págs. 315-318.

- [72]Woo Lee, Ran Ji, Ulrich Gösele y Kornelius Nielsch. “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization”. En: *Nat. Mater.* 5.9 (2006), págs. 741-747.
- [73]Eider Berganza, Cristina Bran, Miriam Jaafar, Manuel Vázquez y Agustina Asenjo. “Domain wall pinning in FeCoCu bamboo-like nanowires”. En: *Scientific reports* 6.1 (2016), págs. 1-7.
- [74]Luis Alfredo Rodríguez, Cristina Bran, David Reyes y col. “Quantitative nanoscale magnetic study of isolated diameter-modulated FeCoCu nanowires”. En: *ACS Nano* 10.10 (2016), págs. 9669-9678.
- [75]A De Riz, B Trapp, JA Fernandez-Roldan y col. “Domain wall pinning in a circular cross-section wire with modulated diameter”. En: *Magnetic Nano-and Microwires*. Elsevier, 2020, págs. 427-453.
- [76]Alejandra Ruiz-Clavijo, Sandra Ruiz-Gomez, Olga Caballero-Calero, Lucas Perez y Marisol Martin-Gonzalez. “Tailoring magnetic anisotropy at will in 3D interconnected nanowire networks”. En: *Phys Status Solidi Rapid Res Lett* 13.10 (2019), pág. 1900263.
- [77]Yurii P Ivanov, Andrey Chuvilin, Sergei Lopatin y Jurgen Kosel. “Modulated magnetic nanowires for controlling domain wall motion: toward 3D magnetic memories”. En: *ACS Nano* 10.5 (2016), págs. 5326-5332.
- [78]Eider Berganza, Miriam Jaafar, Cristina Bran y col. “Multisegmented nanowires: A step towards the control of the domain wall configuration”. En: *Sci. Rep.* 7.1 (2017), págs. 1-8.
- [79]Cristina Bran, Jose Angel Fernandez-Roldan, Rafael P. Del Real y col. “Unveiling the origin of multidomain structures in compositionally modulated cylindrical magnetic nanowires”. En: *ACS Nano* 14.10 (2020), págs. 12819-12827.
- [80]M Susano, MP Proenca, S Moraes, CT Sousa y JP Araújo. “Tuning the magnetic properties of multisegmented Ni/Cu electrodeposited nanowires with controllable Ni lengths”. En: *Nanotech.* 27.33 (2016), pág. 335301.
- [81]Suellen Moraes, David Navas, Fanny Béron y col. “The role of Cu length on the magnetic behaviour of Fe/Cu multi-segmented nanowires”. En: *Nanomaterials* 8.7 (2018), pág. 490.
- [82]L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien y P. C. Searson. “Tuning the properties of magnetic nanowires”. En: *IBM J. Res. Dev.* 49 (2005), págs. 79-102.
- [83]X. T. Tang, y G. C. Wang. “Superparamagnetic behavior in ultrathin CoNi layers of electrodeposited CoNi/Cu multilayer nanowires”. En: *J. Appl. Phys.* 99 (2006), pág. 123910.
- [84]Cristina Bran, Eider Berganza, Jose A. Fernandez-Roldan y col. “Magnetization Ratchet in Cylindrical Nanowires”. En: *ACS Nano* 12 (2018), págs. 5932-5939.
- [85]Sandra Ruiz-Gómez, Michael Foerster, Lucia Aballe y col. “Observation of a topologically protected state in a magnetic domain wall stabilized by a ferromagnetic chemical barrier”. En: *Sci. Rep.* 8.1 (2018), págs. 1-6.

- [86] Sandra Ruiz-Gómez, Claudia Fernández-González, Eduardo Martínez y col. “Helical surface magnetization in nanowires: The role of chirality”. En: *Nanoscale* 12.34 (2020), págs. 17880-17885.
- [87] L. Álvaro-Gómez, S. Ruiz-Gómez, C. Fernández-González y col. “Micromagnetics of magnetic chemical modulations in soft-magnetic cylindrical nanowires”. En: *arXiv preprint arXiv:2205.06705* (2022).
- [88] J. M. Montero-Moreno, M. Sarret y C. Müller. “Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing”. En: *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007), págs. 6352-6357.
- [89] H. Takahashi, Y. Saito y M. Nakayama. “Effects of Electrolyte Anions on The Formation of Barrier Type Oxide Films on Aluminum”. En: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* 33 (1982), pág. 225.
- [90] G. E. Thompson. “Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications”. En: *Thin Solid Films* 297 (1997), págs. 192-201.
- [91] G. E. Thompson y G. C. Wood. “Porous anodic film formation on aluminium”. En: *Nature* 290 (1981), págs. 230-232.
- [92] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue y col. “Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization”. En: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), B384.
- [93] A. Mozalev, A. Surganov y S. Magaino. “Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication”. En: *Electrochim. Acta* 44 (1999), págs. 3891-3898.
- [94] Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B Wehrspohn y Ulrich Gösele. “Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule”. En: *Nano Lett.* 2.7 (2002), págs. 677-680.
- [95] Fan Zhang, Xiaohua Liu, Caofeng Pan y Jing Zhu. “Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6-19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process”. En: *Nanotechnol* 18 (2007), pág. 345302.
- [96] S. Ono, M. Saito y H. Asoh. “Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes”. En: *Electrochim. Acta* 5 (2005), págs. 827-833.
- [97] VP Parkhutik y VI Shershulsky. “Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium”. En: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25.8 (1992), pág. 1258.
- [98] Hideki Masuda y Kenji Fukuda. “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”. En: *Science* 268.5216 (1995), págs. 1466-1468.
- [99] Yanbo Li, Maojun Zheng, Li Ma y Wenzhong Shen. “Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization”. En: *Nanotech.* 17.20 (2006), pág. 5101.
- [100] R. Kumar Pandey, SN Sahu y Suresh Chandra. *Handbook Of Semiconductor Electrodeposition*. CRC Press, 2017.

- [101] Christopher R Pike, Andrew P Roberts y Kenneth L Verosub. “Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves”. En: *J. Appl. Phys.* 85.9 (1999), págs. 6660-6667.
- [102] Costin-Ionuț Dobrotă y Alexandru Stancu. “What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires”. En: *J. Appl. Phys.* 113.4 (2013), pág. 043928.
- [103] Isaac Mayergoz. “Mathematical models of hysteresis”. En: *IEEE Trans. Magn.* 22.5 (1986), págs. 603-608.
- [104] Michael Foerster, Jordi Prat, Valenti Massana y col. “Custom sample environments at the ALBA XPEEM”. En: *Ultramicroscopy* 171 (2016), págs. 63-69.
- [105] Wencan Jin y Richard M Osgood. “Spectroscopic photoemission and low-energy electron microscopy studies of the surface and electronic structure of two-dimensional materials”. En: *ADV PHYS-X* 4.1 (2019), pág. 1688187.
- [106] Gerrit van der Laan y Adriana I Figueroa. “X-ray magnetic circular dichroism: a versatile tool to study magnetism”. En: *Coord. Chem. Rev.* 277 (2014), págs. 95-129.
- [107] Peter Fischer, Dong-Hyun Kim, Weilun Chao y col. “Soft X-ray microscopy of nanomagnetism”. En: *Materials Today* 9.1-2 (2006), págs. 26-33.
- [108] Arne Vansteenkiste, Jonathan Leliaert, Mykola Dvornik y col. “The design and verification of MuMax3”. En: *AIP Adv.* 4.10 (2014), pág. 107133.
- [109] Gozde Yurdabak Karaca, Filiz Kuralay, Emre Uygun y col. “Gold–Nickel Nanowires as Nanomotors for Cancer Marker Biodetection and Chemotherapeutic Drug Delivery”. En: *ACS Applied Nano Materials* 4.4 (2021), págs. 3377-3388.
- [110] Nouf A Alsharif, Fajr A Aleisa, Guangyu Liu y col. “Functionalization of magnetic nanowires for active targeting and enhanced cell-killing efficacy”. En: *ACS Applied Bio Materials* 3.8 (2020), págs. 4789-4797.
- [111] Mohammad Reza Zamani Kouhpanji, Zohreh Nemati, Mohammad Mohsen Mahmoodi y col. “Selective detection of cancer cells using magnetic nanowires”. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.18 (2021), págs. 21060-21066.
- [112] Albert Serrà, Gonzalo Vázquez-Mariño, José García-Torres, Manel Bosch y Elisa Valles. “Magnetic actuation of multifunctional nanorobotic platforms to induce cancer cell death”. En: *Advanced Biosystems* 2.2 (2018), pág. 1700220.
- [113] Monica Tanase, Laura Ann Bauer, Anne Hultgren y col. “Magnetic alignment of fluorescent nanowires”. En: *Nano Letters* 1.3 (2001), págs. 155-158.
- [114] Shan Wang, Guorui Chen, Shaoyu Niu y col. “Magnetic-assisted transparent and flexible percolative composite for highly sensitive piezoresistive sensor via hot embossing technology”. En: *ACS applied materials & interfaces* 11.51 (2019), págs. 48331-48340.
- [115] Ahmed Alfadhel, Bodong Li, A Zaher, Omar Yassine y Jürgen Kosel. “A magnetic nanocomposite for biomimetic flow sensing”. En: *Lab on a Chip* 14.22 (2014), págs. 4362-4369.

- [116]Ahmed Alfadhel y Jürgen Kosel. “Magnetic nanocomposite cilia tactile sensor”. En: *Advanced Materials* 27.47 (2015), págs. 7888-7892.
- [117]M Alnassar, Ahmed Alfadhel, Yu P Ivanov y Jürgen Kosel. “Magnetolectric polymer nanocomposite for flexible electronics”. En: *Journal of Applied Physics* 117.17 (2015), pág. 17D711.
- [118]Pedro Costa, João Nunes-Pereira, Nelson Pereira y col. “Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetolectric polymer-based energy-harvesting devices”. En: *Energy technology* 7.7 (2019), pág. 1800852.
- [119]Papa Gorgui Birame Gueye, Jesús López Sánchez, Elena Navarro, Aida Serrano y Pilar Marin. “Control of the length of Fe₇₃. 5Si₁₃. 5Nb₃Cu₁B₉ microwires to be used for magnetic and microwave absorbing purposes”. En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 12.13 (2020), págs. 15644-15656.
- [120]Jeotikanta Mohapatra, Meiyang Xing, Jacob Elkins y J Ping Liu. “Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys”. En: *J. Alloys Compd.* 824 (2020), pág. 153874.
- [121]Ana María Aragón Sánchez, María Pilar Marín Palacios, Antonio Hernando y col. “Permanently magnetic micro-composite material without rare earth elements and production method thereof”. En: (2017).
- [122]Jianguo Liu, Xiuting Fang, Chengyuan Zhu y col. “Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review”. En: *Colloids Surf. A Physicochem.* 607 (2020), pág. 125498.
- [123]Farzad Nasirpour, Katayoon Alipour, Farhad Daneshvar y Mohammad-Reza Sanaeian. “Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings”. En: *Corrosion Protection at the Nanoscale*. Elsevier, 2020, págs. 473-497.
- [124]Giovanni Zangari. “Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology”. En: *Coatings* 5.2 (2015), págs. 195-218.
- [125]Deenesh Padhi, Srinivas Gandikota, Hoa B Nguyen y col. “Electrodeposition of copper-tin alloy thin films for microelectronic applications”. En: *Electrochim. Acta.* 48.8 (2003), págs. 935-943.
- [126]Wouter Ruythooren, Karen Attenborough, Steven Beerten y col. “Electrodeposition for the synthesis of microsystems”. En: *J. Micromech. Microeng.* 10.2 (2000), pág. 101.
- [127]Tetsuya Osaka. “Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century”. En: *Electrochim. Acta.* 45.20 (2000), págs. 3311-3321.
- [128]B Bozzini, D De Vita, A Sportoletti y col. “Electrodeposited Co-Pt thin films for magnetic hard disks”. En: *J. Magn. Magn. Mater.* 120.1-3 (1993), págs. 300-304.
- [129]Hamed Tahanian, Mehdi Aliahmadi y Jawad Faiz. “Ferrite permanent magnets in electrical machines: opportunities and challenges of a non-rare-earth alternative”. En: *IEEE Transactions on Magnetics* 56.3 (2020), págs. 1-20.

- [130] Tomohira Takahashi, Masatsugu Takemoto, Satoshi Ogasawara, Wataru Hino y Kenichi Takezaki. "Size and weight reduction of an in-wheel axial-gap motor using ferrite permanent magnets for electric commuter cars". En: *IEEE transactions on industry applications* 53.4 (2017), págs. 3927-3935.
- [131] JR Bumby y Richard Martin. "Axial-flux permanent-magnet air-cored generator for small-scale wind turbines". En: *IEE Proceedings-Electric Power Applications* 152.5 (2005), págs. 1065-1075.
- [132] Daniel Dotto München y Hugo Marcelo Veit. "Neodymium as the main feature of permanent magnets from hard disk drives (HDDs)". En: *Waste management* 61 (2017), págs. 372-376.
- [133] JMD Coey. "Permanent magnets: Plugging the gap". En: *Scr. Mater.* 67.6 (2012), págs. 524-529.
- [134] Jian Zhou, Ralph Skomski, C Chen, George C Hadjipanayis y David J Sellmyer. "Sm-Co-Cu-Ti high-temperature permanent magnets". En: *Applied Physics Letters* 77.10 (2000), págs. 1514-1516.
- [135] Laura H Lewis y Félix Jiménez-Villacorta. "Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation". En: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44.1 (2013), págs. 2-20.
- [136] Oliver Gutfleisch. "Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes". En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.17 (2000), R157.
- [137] C de Julian Fernandez, C Sangregorio, J De La Figuera y col. "Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications". En: *J. Phys. D* 54.15 (2021), pág. 153001.
- [138] Farzin Mohseni, Robert C Pullar, Joaquim M Vieira y Joao S Amaral. "Enhancement of maximum energy product in exchange-coupled BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ core-shell-like nanocomposites". En: *J. Alloys Compd.* 806 (2019), págs. 120-126.
- [139] Sajjad Ur Rehman, Qingzheng Jiang, Qing Ge y col. "Microstructure and magnetic properties of alnico permanent magnetic alloys with Zr-B additives". En: *J. Magn. Mater.* 451 (2018), págs. 243-247.
- [140] Zubair Ahmad, Zhongwu Liu y A Ul Haq. "Synthesis, magnetic and microstructural properties of Alnico magnets with additives". En: *J. Magn. Mater.* 428 (2017), págs. 125-131.
- [141] Joseph Gambogi. "Rare earths". En: *Min. Eng.* 2013.July (2013), págs. 78-81.
- [142] Nicola Jones. "The pull of stronger magnets: super-powerful magnets would boost the performance of electric cars and other green technology. Why is it so hard to make them?" En: *Nature* 472.7341 (2011), págs. 22-24.
- [143] Matthias Findeiß y Andreas Schäffer. "Fate and environmental impact of thorium residues during rare earth processing". En: *Journal of Sustainable Metallurgy* 3.1 (2017), págs. 179-189.

- [144] Fausto Fiorillo, Giorgio Bertotti, Carlo Appino y Massimo Pasquale. "Soft magnetic materials". En: *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (1999), págs. 1-42.
- [145] Tetsuya Osaka, Madoka Takai, Katsuyoshi Hayashi y col. "A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity". En: *Nature* 392.6678 (1998), págs. 796-798.
- [146] Xiaomin Liu, Paul Evans y Giovanni Zangari. "Electrodeposited Co-Fe and Co-Fe-Ni alloy films for magnetic recording write heads". En: *IEEE Trans. Magn.* 36.5 (2000), págs. 3479-3481.
- [147] Sara Liébana Viñas, Ruslan Salikhov, Cristina Bran y col. "Magnetic hardening of Fe₃₀Co₇₀ nanowires". En: *Nanotech.* 26.41 (2015), pág. 415704.
- [148] Ester M Palmero, Ruslan Salikhov, Ulf Wiedwald y col. "Enhanced magnetocrystalline anisotropy of Fe₃₀Co₇₀ nanowires by Cu additives and annealing". En: *Nanotech.* 27.36 (2016), pág. 365704.
- [149] Naima Mansouri, Nassima Benbrahim-Cherief, Eric Chainet y col. "Electrodeposition of equiatomic FeNi and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties". En: *J. Magn. Mater.* 493 (2020), pág. 165746.
- [150] J Alonso, H Khurshid, V Sankar y col. "FeCo nanowires with enhanced heating powers and controllable dimensions for magnetic hyperthermia". En: *J. Appl. Phys.* 117.17 (2015), pág. 17D113.
- [151] Qilin Dai, John Q Xiao, Shenqiang Ren y col. "Solution processed MnBi-FeCo magnetic nanocomposites". En: *Nano Research* 9.11 (2016), págs. 3222-3228.
- [152] Adolfo Franco, Emilia Celma de Oliveira Lima, Miguel A Novak y Paulo R Wells. "Synthesis of nanoparticles of Co_xFe_(3-x)O₄ by combustion reaction method". En: *J. Magn. Mater.* 308 (2007).
- [153] Adrian Quesada, Cecilia Granados-Miralles, Alberto López-Ortega y col. "Energy Product Enhancement in Imperfectly Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets". En: *Adv. Electron. Mater.* 2.4 (2016), pág. 1500365.
- [154] Leszek Zaraska, Grzegorz D Sulka, Janusz Szeremeta y Marian Jaskuła. "Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum". En: *Electrochim. Acta* 55.14 (2010), págs. 4377-4386.
- [155] LE Fratila-Apachitei, FD Tichelaar, GE Thompson y col. "A transmission electron microscopy study of hard anodic oxide layers on AlSi (Cu) alloys". En: *Electrochim. Acta* 49.19 (2004), págs. 3169-3177.
- [156] Joseph R Davis y col. *Aluminum and aluminum alloys*. ASM international, 1993.
- [157] Dusan Losic y Abel Santos. "Nanoporous Alumina". En: *Fabr., Str., Prop. and App.* NY: Springer (2015).
- [158] Florencia Alejandra Bruera, Gustavo Raúl Kramer, María Laura Vera y Alicia Esther Ares. "Synthesis and morphological characterization of nanoporous aluminum oxide films by using a single anodization step". En: *Coatings* 9.2 (2019), pág. 115.

- [159] Ghafar Ali, Maqsood Ahmad, Javed Iqbal Akhter, Muhammad Maqbool y Sung Oh Cho. “Novel structure formation at the bottom surface of porous anodic alumina fabricated by single step anodization process”. En: *Micron* 41.6 (2010), págs. 560-564.
- [160] Chun Hong Voon, MN Derman, U Hashim, Khairrel Rafezi Ahmad y Li Ngee Ho. “A simple one-step anodising method for the synthesis of ordered porous anodic alumina”. En: *J. Exp. Nanosci* 9.2 (2014), págs. 106-112.
- [161] Leszek Zaraska, Wojciech J Stępniewski, Eryk Ciepiela y Grzegorz D Sulka. “The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid”. En: *Thin Solid Films* 534 (2013), págs. 155-161.
- [162] Lee Kheng Tan, Maria AS Chong y Han Gao. “Free-standing porous anodic alumina templates for atomic layer deposition of highly ordered TiO₂ nanotube arrays on various substrates”. En: *J. Phys. Chem. C* 112.1 (2008), págs. 69-73.
- [163] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert y col. “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices”. En: *Phys. Rev. Lett.* 61 (21 1988), págs. 2472-2475.
- [164] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach y W. Zinn. “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”. En: *Phys. Rev. B* 39 (7 1989), págs. 4828-4830.
- [165] Albert Fert. “Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics”. En: *Rev. Mod. Phys.* 80 (4 2008), págs. 1517-1530.
- [166] RA Duine, Kyung-Jin Lee, Stuart SP Parkin y Mark D Stiles. “Synthetic antiferromagnetic spintronics”. En: *Nature physics* 14.3 (2018), págs. 217-219.
- [167] Kumari Gaurav Rana, Rafael Lopes Seeger, Sandra Ruiz-Gómez y col. “Imprint from ferromagnetic skyrmions in an antiferromagnet via exchange bias”. En: *Appl. Phys. Lett.* 119.19 (2021), pág. 192407.
- [168] Anjan Soumyanarayanan, Nicolas Reyren, Albert Fert y Christos Panagopoulos. “Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces”. En: *Nature* 539.7630 (2016), págs. 509-517.
- [169] Sofia Caspani, Suellen Moraes, David Navas y col. “The Magnetic Properties of Fe/Cu Multilayered Nanowires: The Role of the Number of Fe Layers and Their Thickness”. En: *Nanomater.* 11.10 (2021), pág. 2729.
- [170] Mohammad Almasi Kashi, Maryam Ghaffari y Foroozan Torshizi. “Structural and magnetic tunability of Co/Cu multilayer nanowires induced by electrolyte acidity and spacer layer thickness”. En: *J. Alloys Compd.* 820 (2020), pág. 153087.
- [171] SA Sharko, AI Serokurova, TI Zubar y col. “Multilayer spin-valve CoFeP/Cu nanowires with giant magnetoresistance”. En: *J. Alloys Compd.* 846 (2020), pág. 156474.
- [172] MH Abbas, A Ramazani, AH Montazer y M Almasi Kashi. “Capturing dual behavior of the parallel coercivity in FeNi/Cu nanowire arrays by fine-tuning of segment thicknesses”. En: *J. Alloys Compd.* 825 (2020), pág. 153992.

- [173] Belén Cortés-Llanos, Aída Serrano, Alvaro Muñoz Noval y col. “Thermal route for the synthesis of maghemite/hematite core/shell nanowires”. En: *J. Phys. Chem. C* 121.41 (2017), págs. 23158-23165.
- [174] Xiaoping Hopkins, Waqas Amin Gill, Rosemarie Kringel y col. “Radio frequency-mediated local thermotherapy for destruction of pancreatic tumors using Ni–Au core–shell nanowires”. En: *Nanotech.* 28.3 (2016), 03LT01.
- [175] In Tak Jeon, Moon Kyu Cho, Jin Woo Cho y col. “Ni–Au core–shell nanowires: synthesis, microstructures, biofunctionalization, and the toxicological effects on pancreatic cancer cells”. En: *J. Mater. Chem.* 21.32 (2011), págs. 12089-12095.
- [176] M Irfan, CJ Wang, U Khan y col. “Controllable synthesis of ferromagnetic–antiferromagnetic core–shell NWs with tunable magnetic properties”. En: *Nanoscale* 9.17 (2017), págs. 5694-5700.
- [177] Imre Miklós Szilágyi y Dávidné Nagy. “Review on one-dimensional nanostructures prepared by electrospinning and atomic layer deposition”. En: *J. Phys. Conf. Ser.* Vol. 559. 1. IOP Publishing. 2014, pág. 012010.
- [178] M Daub, M Knez, U Goesele y K Nielsch. “Ferromagnetic nanotubes by atomic layer deposition in anodic alumina membranes”. En: *J. Appl. Phys.* 101.9 (2007), 09J111.
- [179] Daheum Kim, D-Y Park, BY Yoo, PTA Sumodjo y NV Myung. “Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths”. En: *Electrochim. Acta.* 48.7 (2003), págs. 819-830.
- [180] Damir Hamulić, Ingrid Milošev y Dirk Lützenkirchen-Hecht. “The effect of the deposition conditions on the structure, composition and morphology of electrodeposited cobalt materials”. En: *Thin Solid Films.* 667 (2018), págs. 11-20.
- [181] Gwyn P Williams. “X-ray data booklet”. En: *X-ray data booklet* (2001).
- [182] Aiman Mukhtar, Kaiming Wu, Xiaoming Cao y liyuan Gu1. “Cylindrical magnetic nanowires applications”. En: *Nanotechnol.* 31 (2020), pág. 433001.
- [183] Aldo Isaac Martínez-Banderas, Antonio Aires, Sandra Plaza-García y col. “Magnetic core–shell nanowires as MRI contrast agents for cell tracking”. En: *J. Nanobiotechnology* 18.1 (2020), págs. 1-12.
- [184] Serkan Koylan, Senu Tunca, Gokhan Polat y col. “Highly stable silver–platinum core–shell nanowires for H₂ O₂ detection”. En: *Nanoscale* 13.30 (2021), págs. 13129-13141.
- [185] Julian A Moreno, MA Khan, Yurii P Ivanov y col. “Growth of ordered iron oxide nanowires for photo-electrochemical water oxidation”. En: *ACS Appl. Energy Mater.* 2.12 (2019), págs. 8473-8480.
- [186] Jose E Perez, Bashaer Bajaber, Nouf Alsharif y col. “Modulated nanowire scaffold for highly efficient differentiation of mesenchymal stem cells”. En: *J. Nanobiotechnology* 20.1 (2022), págs. 1-12.
- [187] Ana Domínguez-Bajo, Beatriz Loreto Rodilla, Ivo Calaresu y col. “Interfacing Neurons with Nanostructured Electrodes Modulates Synaptic Circuit Features”. En: *Adv. Biosys.* 4.9 (2020), pág. 2000117.

- [188]Ana Domínguez-Bajo, Juliana M Rosa, Ankor González-Mayorga y col. “Nanostructured gold electrodes promote neural maturation and network connectivity”. En: *Biomaterials* 279 (2021), pág. 121186.
- [189]Guangtao Zan, Tong Wu, Feng Zhu y col. “A biomimetic conductive super-foldable material”. En: *Matter* 4.10 (2021), págs. 3232-3247.
- [190]Guangtao Zan, Tong Wu, Zhenlei Zhang y col. “Bioinspired Nanocomposites with Self-Adaptive Stress Dispersion for Super-Foldable Electrodes”. En: *Adv. Sci.* 9.3 (2022), pág. 2103714.
- [191]Guangtao Zan, Tong Wu, Wenya Dong y col. “Two-Level biomimetic designs enable intelligent stress dispersion for super-foldable C/NiS nanofiber free-standing electrode”. En: *Adv. Fiber Mater.* (2022), págs. 1-14.
- [192]Manuel Muñoz y Jose Luis Prieto. “Suppression of the intrinsic stochastic pinning of domain walls in magnetic nanostripes”. En: *Nat. Commun.* 171 (2016), pág. 63.
- [193]J. Akerman, M. Muñoz, M. Maicas y J. L. Prieto. “Stochastic nature of the domain wall depinning in permalloy magnetic nanowires”. En: *Phys. Rev. B* 82 (2010), pág. 064426.
- [194]Farzad Nasirpour, Seyed-Majid Peighambari-Sattari, Cristina Bran y col. “Geometrically designed domain wall trap in tri-segmented nickel magnetic nanowires for spintronics devices”. En: *Sci. Rep.* 9.1 (2019), págs. 1-11.
- [195]Jose Angel Fernandez-Roldan, Rafael Perez Del Real, Cristina Bran, Manuel Vazquez y Oksana Chubykalo-Fesenko. “Magnetization pinning in modulated nanowires: From topological protection to the “corkscrew” mechanism”. En: *Nanoscale* 10.13 (2018), págs. 5923-5927.
- [196]M Chandra Sekhar, HF Liew, Indra Purnama y col. “Helical domain walls in constricted cylindrical NiFe nanowires”. En: *Appl. Phys. Lett.* 101.15 (2012), pág. 152406.
- [197]José L. Prieto, Manuel Muñoz, Víctor Raposo y Eduardo Martínez. “Joule heating and its role in current-assisted domain wall depinning in nanostrips”. En: *Magnetic Nano- and Microwires (Second Edition)*. Ed. por Manuel Vázquez. Second Edition. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2020, págs. 325-360.
- [198]Reinoud Lavrijsen, Ji-Hyun Lee, Amalio Fernández-Pacheco y col. “Magnetic ratchet for three-dimensional spintronic memory and logic”. En: *Nature* 493 (2013), 647-650.
- [199]C. Drexler, S. A. Tarasenko, P. Olbrich y col. “Magnetic Quantum Ratchet Effect in Graphene”. En: *Nat.Nanotechnol* 8 (2013), págs. 104-107.
- [200]A. Pérez-Junquera, V. I. Marconi, A. B. Kolton y col. “Crossed-Ratchet Effects for Magnetic Domain Wall Motion”. En: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), pág. 037203.
- [201]X. Ma, C. J. O. Reichhardt y C. Reichhardt. “Reversible vector ratchets for skyrmion systems”. En: *Phys. Rev. B* 95 (2017), pág. 104401.
- [202]Saul Vélez, Sandra Ruiz-Gómez, Jakob Schaab y col. “Current-driven dynamics and ratchet effect of skyrmion bubbles in a ferrimagnetic insulator”. En: *Nat. Nanotechnol* 17 (2022), págs. 834-841.

- [203]H Dahms e IM Croll. “The anomalous codeposition of iron-nickel alloys”. En: *J. Electrochem. Soc.* 112.8 (1965), pág. 771.
- [204]Jill Chastain y Roger C King Jr. “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy”. En: *Perkin-Elmer Corporation* 40 (1992), pág. 221.
- [205]TRF Peixoto y DR Cornejo. “Characterizing magnetic interactions in Ni nanowires by FORC analysis”. En: *J. Magn. Magn. Mater.* 320.14 (2008), e279-e282.
- [206]M Ciureanu, F Béron, P Ciureanu y col. “First order reversal curves (FORC) diagrams of Co nanowire arrays”. En: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8.11 (2008), págs. 5725-5732.
- [207]Philip Sergelius, Javier Garcia Fernandez, Stefan Martens y col. “Statistical magnetometry on isolated NiCo nanowires and nanowire arrays: a comparative study”. En: *J. Phys. D* 49.14 (2016), pág. 145005.
- [208]Ivo Utke, Patrik Hoffmann y John Melngailis. “Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication”. En: *J. Vac. Sci. Technol. B* 26.4 (2008), págs. 1197-1276.
- [209]César Magén, Javier Pablo-Navarro y José María De Teresa. “Focused-electron-beam engineering of 3D magnetic nanowires”. En: *Nanomaterials* 11.2 (2021), pág. 402.
- [210]Ivo Utke, Stanislav Moshkalev y Phillip Russell. *Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications*. Oxford University Press, 2012.
- [211]WF Van Dorp y Cornelis W Hagen. “A critical literature review of focused electron beam induced deposition”. En: *J. Appl. Phys.* 104.8 (2008), pág. 10.
- [212]Luka Skoric, Dédalo Sanz-Hernández, Fanfan Meng y col. “Layer-by-layer growth of complex-shaped three-dimensional nanostructures with focused electron beams”. En: *Nano Lett.* 20.1 (2019), págs. 184-191.
- [213]Robert Winkler, Brett B Lewis, Jason D Fowlkes, Philip D Rack y Harald Plank. “High-fidelity 3D-nanoprinting via focused electron beams: Growth fundamentals”. En: *ACS Appl. Nano Mater.* 1.3 (2018), págs. 1014-1027.
- [214]JM De Teresa, Amalio Fernández-Pacheco, R Córdoba y col. “Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID)”. En: *J Phys D Appl Phys* 49.24 (2016), pág. 243003.
- [215]Aleksandra Szkudlarek, Mihai Gabureac e Ivo Utke. “Determination of the surface diffusion coefficient and the residence time of adsorbates via local focused electron beam induced chemical vapour deposition”. En: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11.9 (2011), págs. 8074-8078.
- [216]Jérôme Hurst, Arnaud De Riz, Michal Staňo y col. “Theoretical study of current-induced domain wall motion in magnetic nanotubes with azimuthal domains”. En: *Phys. Rev. B* 103.2 (2021), pág. 024434.

Colofón

Esta tesis doctoral se ha escrito utilizando \LaTeX con el estilo *Clean Thesis* desarrollado por Ricardo Langner y modificado por la autora.

El estilo *Clean Thesis* puede descargarse desde <http://cleanthesis.der-ric.de/>.

