

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Estructuración de redes de nanoalambres
magnéticos asistida por ablación láser para
modificar la anisotropía magnética efectiva**

Tesis que presenta

René Licea Virgen

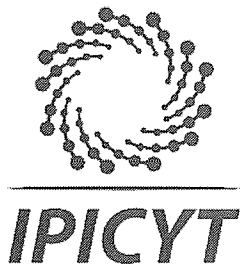
Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Armando Encinas Oropesa

San Luis Potosí, S.L.P., agosto de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Estructuración de redes de nanoalambres magnéticos asistida por ablación láser para modificar la anisotropía magnética efectiva”*** presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **René Licea Virgen** y aprobada el **dos de agosto de dos mil dieciocho** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Armando Encinas Oropesa
Director de la tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Luis Sánchez Llamazares
Miembro del Comité Tutorial

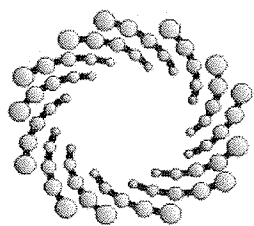


Créditos Institucionales

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de magnetismo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Armando Encinas Oropesa. Le debo un especial agradecimiento a esta institución ya que aquí me desarrolle como investigador. Además, quiero agradecer el apoyo brindado para presentar un cartel fuera del país, así como al IX Workshop Chile-México y a su personal, sin su ayuda esto no hubiera sido posible.

Gracias al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT y a su grupo de trabajo por facilitar el uso de sus instalaciones, especialmente debo un agradecimiento a la M.C. Ana Iris Peña y al Dr. Jose Luis Sánchez Llamazares por su apoyo en las caracterizaciones de las muestras.

Quiero dar un especial agradecimiento al CONACyT por su completo apoyo para el desarrollo de esta investigación, así como el financiamiento y la beca otorgada a través del proyecto No. 610951 y el proyecto CB-286626.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 035 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 2 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Presidente	IPICYT
Dr. Jesus Anibal Montenegro Rios	Secretario	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

René Licea Virgen

sobre la Tesis intitulada:

Estructuración de redes de nanolambres magnéticos asistida por ablación láser para modificar la anisotropía magnética efectiva

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Armando Encinas Oropesa

El Jurado, después de deliberar, determinó

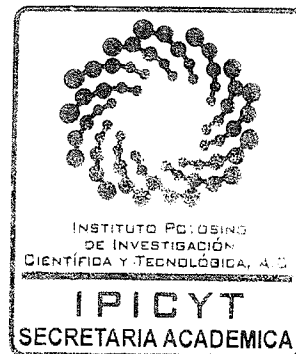
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 17:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 2 días del mes de agosto de 2018.


Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Este trabajo está dedicado a mi familia y amigos, gracias por apoyarme y creer en mí.

Agradecimientos

Primeramente, a mi familia por brindarme todo su apoyo y mandarme mensajes de vez en cuando para saber que sigo vivo. Quiero agradecer a mis padres por preocuparse todo el tiempo y motivarme a seguir adelante.

Me gustaría brindar un agradecimiento a mis compañeros de laboratorio Fernanda, Tony y Kevin (parte de atrás), Elia y Kevin (parte de enfrente), Daniel, Víctor y Aníbal, así como algunos que no son de laboratorio como Olga y Roque por toda su ayuda respondiendo mis preguntas, todas esas fiestas poderosas, salidas interesantes, momentos de desestrés y juegos interminables en la cafetería.

A mis compañeros de clase por esos días sin dormir resolviendo exámenes, por esas tardes estudiando y resolviendo tareas, por todas esas presentaciones que nos salvaron, por ayudarme a copiar los programas de muerte y por su ayuda para no darlas en cristalografía. Un agradecimiento a Misael toda la ayuda, dentro y fuera del laboratorio, por las tardes de videojuegos, por poner su casa para las fiestas, los viajes locos y porque a pesar de ser una nena agarrábamos cura hasta en los peores momentos.

A mis profesores por responder todas mis preguntas tontas y porque a pesar de que nos hicieron la vida imposible, sé que todo era para que fuéramos mejores profesionistas. Un agradecimiento al jefe Dr. Armando por aceptar ser mi asesor de tesis, por ayudarme cada vez que estaba perdido y responder todas mis dudas, por todas las reuniones y viajes, por guiarme a lo largo de este proyecto y por encaminarme en el área del magnetismo.

Finalmente quiero brindar un especial agradecimiento a mi esposa por ser mi compañera en clase, en el laboratorio, en pedas, en aventuras y en la vida. Gracias por soportarme, acompañarme, apoyarme y ser mi motivación y fuente de inspiración. Por nunca rendirte y soportar todo a mi lado. Sin ti, todo este viaje no hubiera sido posible.

Lista de Figuras

Figura 1. Típica curva de histéresis de un material. ²⁹	7
Figura 2. Esquema de los momentos magnéticos en materiales a) ferromagnéticos, b) ferrimagnéticos y c) antiferromagnéticos.....	8
Figura 3. Líneas de campo en el interior y exterior de un imán en forma de barra.	9
Figura 4. Campo magnético y magnetización aplicado paralelo al eje fácil a) y perpendicular b). Campo desmagnetizante interno en el eje largo c) y corto d).	10
Figura 5. Elipsoides generales.	12
Figura 6. Factores desmagnetizantes en figuras sencillas.....	14
Figura 7. Partícula monodominio con magnetización M y un campo externo aplicado.....	19
Figura 8. Curva de histéresis de una partícula de Stoner-Wohlfarth cuando H se encuentra paralelo al eje de fácil anisotropía.	21
Figura 9. Curva de histéresis de una partícula de Stoner-Wohlfarth cuando H se encuentra perpendicular al eje de fácil anisotropía.	23
Figura 10. Interacción dipolar entre un conjunto de alambres.....	24
Figura 11. a) Sistema de coordenadas para un ensamble de dos partículas idénticas. b) Estados de máxima y mínima energía de acuerdo con la ecuación (46).	25
Figura 12. Interacción ferromagnética y antiferromagnética.	26
Figura 13. Esquema de la jerarquización de partículas idénticas caracterizadas por un factor desmagnetizante interno N	28
Figura 14. Esquema de una celda electroquímica.	30
Figura 15. a) Vista inferior SEM de una membrana de alúmina recubierta con SiO_2 utilizada como plantilla para la síntesis de arreglos de nanoalambres de Co-	

Ni. b) Imagen SEM de alta magnificación de la imagen mostrada en a), que muestra el orden hexagonal de corto alcance de los poros. ³	31
Figura 16. Esquema del funcionamiento de la ablación láser.	33
Figura 17. Esquema de los tres niveles y sus propiedades características de una estructura jerárquica de nanopartículas magnéticas. Figura adaptada del artículo. ²⁵	36
Figura 18. a) Representación esquemática del proceso de fabricación de nanoalambres usando alúmina nanoporosa como molde. b) Un ejemplo de un patrón de nanoalambres de gran complejidad, el emblema de Universidad Católica de Lovaina, la escala mide 10 μm . Figura adaptada del artículo. ¹⁷ ..	38
Figura 19. (a) Esquema del método para generar arreglos de nanoalambres sobre sustratos. (b) Imágenes SEM de vista superior de arreglos de nanoalambres con micro-vacíos organizados de manera hexagonal. Figura adaptada del artículo. ⁶¹	39
Figura 20. a) Representación esquemática del proceso de fabricación para el crecimiento de nanoalambres sobre distintas estructuras. Micrografías SEM en b) ángulo y c) vista superior de patrones micrométricos de redes de nanoalambres. Figura adaptada del artículo. ⁴²	40
Figura 21. Imagen SEM de a) un arreglo ordenado de estructuras lineales fabricadas por láser.....	41
Figura 22. a) Esquema de membrana de alúmina con una capa de Al en la superficie superior, b) apertura de microcanales en la capa de Al utilizando un láser, c) deposición electroquímica de alambres en las aperturas y d) Esquema de un dispositivo microondas, así como su fotografía.....	42
Figura 23. Esquema de la metodología utilizada para la fabricación de nanoalambres.	47
Figura 24. Esquema de la remoción de nanoalambres.	48
Figura 25. Esquema de la remoción de la capa orgánica.	48

Figura 26. Imágenes SEM de membranas de a) policarbonato, b) poliéster y c) alúmina.....	50
Figura 27. Imágenes SEM de un diseño realizado con láser sobre membranas de a)-b) Policarbonato, c)-d) poliéster y e)-f) alúmina. Las imágenes de la fila derecha corresponden a una magnificación del área por donde paso el láser en las imágenes de la fila izquierda respectivamente.	51
Figura 28. Vista transversal de membranas de alúmina con alambres magnéticos a diferentes tiempos de crecimiento: a) 30 min., b) 60 min., c) 120 min. y d) 180 min.	53
Figura 29. Imágenes de diseños hechos por ablación láser sobre: a)-b) membranas con alambres y c)-d) membranas con una capa orgánica.....	55
Figura 30. Imágenes obtenidas por microscopio óptico con diferentes filtros polarizados de diseños realizados removiendo la capa orgánica sobre membranas de alúmina, a)-b) líneas y c)-d) círculos.	56
Figura 31. Imágenes de microscopio óptico de membranas de alúmina con a)-b) diseños realizados removiendo una capa orgánica con láser y c)-d) posteriormente se crecieron alambres.	57
Figura 32. Micrografías obtenidas por MEB de: a) una membrana de alúmina sin alambres, b) alambres sin membrana, c) la capa orgánica removida por láser y d) diseño removiendo alambres.	58
Figura 33. Vista transversal de una membrana de alúmina con alambres de Ni donde a) se tienen los alambres completos y b) donde paso el laser y removió los alambres.....	59
Figura 34. Imágenes de diseños realizados sobre membranas de alúmina removiendo alambres de a) cobre y b) oro. Las imágenes c) y d) son magnificaciones de a) y b) respectivamente mientras que las imágenes del fondo son EDS de las mismas.	60
Figura 35. Imágenes SEM de membranas de alúmina a) parte de atrás, donde se tiene una capa de InGa y b) parte de enfrente donde se tienen los alambres	

de Ni. En la derecha se encuentran los EDS de las imágenes de la izquierda respectivamente.....	61
Figura 36. Ilustración de la muestra utilizada para el estudio de la anisotropía magnetoestática.....	62
Figura 37. Representación de la distribución de poros en una membrana de alúmina.....	63
Figura 38. a) Campo efectivo en ΔN_{yx} en función de la separación entre barras formadas por alambres a diferentes grosores de barras indicados en la leyenda. Vista superior de una red de alambres magnéticos cuando a) $\Delta N_{yx} = 0$ y cuando b) $\Delta N_{yx} \neq 0$	65
Figura 39. Campo efectivo en a) ΔN_{xz} y b) ΔN_{yz} en función de la separación entre barras formadas por alambres a diferentes grosores de barras indicados en la leyenda.....	66
Figura 40. Campo efectivo en ΔN_{xz} ΔN_{yx} y ΔN_{yz} para barras de 100 μm de grosor formadas por nanoalambres en función de la distancia entre barras..	67
Figura 41. Ilustración de la muestra utilizada para el estudio de la anisotropía magnetoestática.....	68
Figura 42. Campo efectivo en ΔN_{xz} ΔN_{yx} y ΔN_{yz} para barras y prismas cuadrados de 100 μm en función de la distancia entre las figuras formadas por alambres.	69
Figura 43. Estructuras jerárquicas: <i>Circ</i>) Ensamblajes cilíndricos en una red cuadrada; <i>Circ_hex</i>) Ensamblajes cilíndricos en una red hexagonal y <i>Rect</i>) Ensamblajes de prismas cuadrados en una red cuadrada.	70
Figura 44. Esquema de un sistema de barras idénticas.....	72
Figura 45. Esquema de un sistema anidado formado por un conjunto de barras idénticas conformadas por partículas esféricas, donde cada nivel del sistema se encuentra caracterizado por un factor desmagnetizante Ni	73

Figura 46. Ciclos de histéresis de ensambles de barras con las direcciones de medición en A (eje y), B (eje x) y C (eje z). 73

Figura 47. Factores desmagnetizantes para un arreglo de barras formadas por partículas esféricas en función de la distancia entre barras en a) el eje x y b) el eje y 74

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de Figuras.....	vii
Contenido.....	xii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCCIÓN	1
I.MARCO TEÓRICO	4
1.1 Inducción Magnética	4
1.2 Respuesta de un material al campo magnético	4
1.2.1 Susceptibilidad y permeabilidad magnética.....	6
1.2.2 Ciclos de histéresis	7
1.3 Clasificación de los materiales magnéticos	8
1.4 Campo desmagnetizante	9
1.5 Factores desmagnetizantes.....	12
1.5.1 Campo y factores desmagnetizantes para geometrías específicas	14
1.6 Anisotropía magnética	16
1.6.1 Anisotropía de forma	17
1.7 Modelo de Stoner-Wohlfarth	18
1.7.1 Campo aplicado paralelo al eje de fácil anisotropía	19

1.7.2 Campo aplicado perpendicular al eje de fácil anisotropía	22
1.8 Interacción dipolar.....	24
1.9 Campo desmagnetizante efectivo.....	27
1.10 Síntesis de nanoalambres mediante el uso de un molde.....	29
1.10.1 Deposición electroquímica	30
1.10.2 Soportes porosos	31
1.11 Estructuración de redes de alambres	32
1.11.1 Láser	32
1.11.2 Ablación láser.....	33
II. ANTECEDENTES	34
2.1 Modificación de la anisotropía magnética	34
2.2 Jerarquización de partículas magnéticas.....	35
2.3 Litografía en alambres	37
2.4 Estructuración por medio de láser	40
III. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	43
3.1 Justificación	43
3.2 Hipótesis	43
3.3 Objetivos.....	43
3.3.1 Objetivo general	43
3.3.2 Objetivos particulares	44
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
4.1 Equipos, materiales y reactivos	45
4.1.1 Equipos	45
4.1.2 Materiales y reactivos.....	45
4.2 Preparación de electrolito	46

4.3 Síntesis de alambres	46
4.4 Formación de patrones con láser.....	47
4.5 Caracterización de los materiales.....	48
4.5.1 Microscopia electrónica de barrido.....	48
4.5.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	49
4.5.3 Microscopia Óptica.....	49
4.5.4 Microscopio Óptico Invertido	49
4.5.5 Magnetómetro de muestra vibrante.....	49
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
5.1 Caracterización de diferentes membranas	50
5.2 Efecto del tiempo en el crecimiento de alambres	52
5.3 Efecto del láser sobre membranas de alúmina.....	54
5.4 Análisis morfológico y elemental.....	57
5.5 Anisotropía magnética inducida por la interacción dipolar	61
VI. CONCLUSIONES.....	76
VII. PERSPECTIVAS.....	77
VIII. REFERENCIAS	78
IX. ANEXOS	83

RESUMEN

" ESTRUCTURACIÓN DE REDES DE NANOALAMBRES MAGNÉTICOS ASISTIDA POR ABLACIÓN LÁSER PARA MODIFICAR SU ANISOTROPÍA MAGNÉTICA EFECTIVA "

PALABRAS CLAVE: Electrodeposición, alúmina porosa, interacción dipolar, efectos magnetostáticos.

Se sintetizaron redes de nanoalambres magnéticos por deposición electroquímica sobre membranas porosas de alúmina anodizada para producir arreglos ordenados con geometrías bien definidas. Con este fin se utilizó un láser XY controlado por computadora montado sobre una mesa. Se siguieron dos caminos, el primero consistió en irradiar con láser las redes de alambres para removerlos y generar arreglos microestructurados. En el segundo método se depositó una capa orgánica sobre las membranas, con la finalidad de bloquear los poros de la membrana e impedir el crecimiento de los alambres, posteriormente esta capa se removió con el láser definiendo áreas específicas por las cuales crecieron alambres. Se han estudiado las condiciones óptimas para poder realizar estos procesos de manera controlada y reproducible, además se determinó la morfología y las propiedades magnéticas de distintos arreglos de alambres por SEM y magnetometría respectivamente. Los resultados mostraron que los nanoalambres presentaron tamaños uniformes de aproximadamente 60 μm de largo (grosor de las membranas) y 0.2 μm de diámetro, además, se encontró que la anisotropía magnética total varió al introducir la estructuración. Estos cambios fueron interpretados de acuerdo con un modelo del campo desmagnetizante efectivo en ensambles de nanoalambres magnéticos, el cual incorpora los efectos combinados de la geometría de los alambres y del arreglo geométrico que forman.

ABSTRACT

" STRUCTURATION OF MAGNETIC NANOWIRE ARRAYS ASSISTED BY LASER ABLATION TO MODIFY ITS EFFECTIVE MAGNETIC ANISOTROPY "

KEY WORDS: Electrodeposition, porous alumina, dipolar interaction, magnetostatic effect.

Magnetic nanowire arrays were synthesized by electrochemical deposition in porous anodic alumina membranes to produce ordered arrays with well-defined geometries. To this end, a computer-controlled XY laser mounted on a table has been used. Two paths were followed, the first consisted in laser irradiation of the nanowires to remove them and generate microstructured arrays. In the second method an organic layer is deposited over the membranes to block the pores and inhibit the growth of wires, afterwards certain areas of this layer were removed assisted by laser ablation, defining paths where the wire growth occurred. The optimal conditions have been studied to perform these processes in a controlled and reproducible way, in addition, the morphologies and magnetic properties of the different assemblies were determined by SEM and magnetometry. The results showed that the nanowires were uniform in size with approximately 200 nm in diameter and 60 μm in length, also, it was found that the total magnetic anisotropy varied when structuration patterns were introduced. These changes were interpreted in accordance to a model of effective demagnetizing field in magnetic nanowire assemblies, which incorporates the combined effects of geometry of the wires and the geometrical arrangement they form.

INTRODUCCIÓN

El método de deposición electroquímica asistido por soportes porosos para el crecimiento de alambres magnéticos dentro de los poros es ampliamente utilizado debido a su bajo costo y facilidad de fabricación a gran escala.¹⁻⁴ Este tipo de métodos permiten la formación de arreglos densos de alambres magnéticos altamente ordenados,^{5,6} los cuales han llamado mucho la atención en años recientes debido a las múltiples aplicaciones que se les han dado, por ejemplo, auxiliar en la manipulación celular,⁷ almacenamiento de información^{8,9} y como sensores.¹⁰

Las propiedades magnéticas de un solo alambre generalmente son gobernadas por la anisotropía magnetocristalina y la anisotropía de forma,^{11,12} las cuales están relacionadas con la estructura cristalina y con el factor desmagnetizante respectivamente, donde este último nos indica que una partícula tenderá a magnetizarse en la dirección del eje más largo debido a que los polos magnéticos estarán más alejados y la interacción entre ellos será menor. Por otro lado, al tener un conjunto de alambres, sus propiedades individuales se modifican por el campo de interacción producido por el resto. Si los alambres no se tocan, entonces la interacción es meramente dipolar, la cual tiene el mismo origen que la anisotropía de forma, eso es, un origen magnetostático. Para este tipo de ensambles es interesante desde una perspectiva magnetostática, una ecuación que relaciona la anisotropía de forma con la interacción dipolar. Martínez-Huerta y cols.¹³ presentaron una ecuación que relaciona estos dos términos para un ensamble de partículas que no se tocan entre sí y que están delimitadas por un cierto volumen. Donde la geometría de estos volúmenes está definida por los factores desmagnetizantes N_1 y N_2 respectivamente.

$$N_T = N_1 + (N_2 - N_1)P \quad (1)$$

El primer término de izquierda a derecha corresponde a el factor desmagnetizante de las partículas que conforman el ensamble, en este caso

alambres, mientras que el segundo término contiene las contribuciones que dependen del empaquetado (P) y corresponde a las interacciones dipolares entre alambres dentro del volumen en el que se encuentran confinados.

Por otro lado, los arreglos de partículas en estructuras organizadas y patrones específicos han resultado de gran importancia en muchas áreas,¹⁴ debido a la modificación de las propiedades de los arreglos en comparación con las partículas individuales. Algunas de las áreas en las que se les han dado aplicación son en el almacenamiento de información¹⁵ y la generación de circuitos integrados, entre otros.¹⁶

Para generar este tipo de arreglos de partículas que no se tocan entre sí y que se encuentran confinados a geometrías específicas, un método bastante utilizado es el de litografía;^{17–20} el problema principal de esta metodología es que el costo de fabricación es muy elevado y se requiere de equipo especializado. Por otro lado los láseres han sido ampliamente utilizados en la fabricación y procesamiento de materiales debido a su alta selectividad y velocidad.²¹ Además, las partículas metálicas han demostrado ser candidatos prometedores para la ablación láser debido a su elevada absorción óptica y baja conductividad térmica comparada con los metales en bulto.²²

A pesar de que muchos trabajos han reportado la fabricación de arreglos de partículas,²³ muy pocos se han centrado en el estudio de las propiedades magnéticas de estos. Por otro lado, varios autores^{24–26} han reportado la jerarquización de estructuras magnéticas partiendo de partículas esféricas para formar geometrías más complejas, con lo que modifican la anisotropía magnética efectiva, en donde, obtienen cambios en las propiedades magnéticas debido a la interacción entre partículas, sin embargo, en estos trabajos eliminan algunos términos de interacción de acuerdo a la ecuación (1), al hacer que las partículas sean esféricas, debido a que son isotrópicas.

En este proyecto se reporta la generación de patrones de arreglos de alambres magnéticos con geometrías específicas por medio de ablación láser para modificar la anisotropía magnética efectiva de los ensamblajes. Los resultados muestran que al

generar patrones de arreglos alambres con distintas geometrías se induce una anisotropía, la cual se va modificando conforme cambian los parámetros geométricos del sistema.

El presente trabajo está estructurado en siete capítulos. El primer capítulo contiene el marco teórico donde se definen conceptos relevantes. En el segundo capítulo se hace una breve reseña de los antecedentes del trabajo, así como los resultados publicados que validan la hipótesis realizada. Habiendo definido este marco de referencia, el objetivo general del presente estudio, así como los diferentes objetivos particulares son presentados en el tercer capítulo. La metodología experimental empleada es presentada en el cuarto capítulo. El conjunto de los resultados obtenidos, su interpretación y discusión son el objeto del capítulo cinco. El capítulo seis contiene las conclusiones generales del trabajo. Por último, en el capítulo siete se da una breve descripción de las perspectivas que se consideran de interés.

I. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan algunos conceptos y temas que fueron de gran relevancia para el desarrollo de este proyecto y, a partir de esto, se podrá brindar una ayuda para el mejor entendimiento de lo que se presenta en este estudio.

1.1 Inducción Magnética

La magnitud física que caracteriza al vector que representa al campo magnético recibe el nombre de inducción magnética o densidad de flujo magnético y se representa mediante B . Esta se induce por la intensidad de campo magnético H y se relacionan por la siguiente fórmula:

$$B = \mu_o H \quad (2)$$

Donde μ_o es la permeabilidad en el vacío o en otras palabras la capacidad de una sustancia o medio para hacer pasar a través de ella campos magnéticos. A pesar de que B y H deberían tener las mismas unidades, se les dan diferentes nombres a estas cantidades. Un Maxwell/cm² normalmente se le conoce como Gauss G cuando se refiere a inducción magnética, y Oersted Oe cuando se refiere a campo aplicado.

1.2 Respuesta de un material al campo magnético

Todos los materiales responden al campo magnético, la cantidad con la cual medimos esta respuesta se le conoce como el vector de magnetización del material. Esta magnetización se define como la suma vectorial de los momentos magnéticos atómicos (los cuales pueden ser inducidos o intrínsecos) como se muestra en la ecuación (3).

$$M = \sum_i M_i V_i / \sum_i V_i \quad (3)$$

Donde la sumatoria corresponde a todos los momentos magnéticos, los cuales se encuentran contenidos en un volumen V_i . La magnetización es un parámetro extensivo, lo que significa que la magnitud de esta depende de la cantidad de sustancia, y por lo tanto suele expresarse como una densidad, ya sea volumétrica o másica. En el sistema de unidades CGS las densidades volumétricas y másicas de magnetización se expresan en emu/cm^3 o emu/gr , respectivamente.

Las propiedades magnéticas de un material se caracterizan no solo por la magnitud y signo de M sino que también por la forma en que M varía con el campo aplicado H . La relación entre estas dos cantidades se conoce como la susceptibilidad magnética χ y está definida para materiales lineales, homogéneos e isotrópicos como:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{emu}{Oe \cdot cm^3} \quad (4)$$

Físicamente la susceptibilidad es una medida de que tan fácilmente podemos magnetizar un material al aplicarle un campo magnético y es un parámetro intrínseco del material.

Un material magnetizado ($M \neq 0$) produce un campo magnético a su alrededor. Dicho campo magnético es proporcional a la magnetización total del material, el cual de acuerdo a la IEEE Magnetics Society,²⁷ se conoce como *magnetización volumétrica* y en sistema CGS tiene unidades de G y se encuentra definida como:

$$M_V = 4\pi M \quad (5)$$

Por lo tanto, un material que posee una magnetización en presencia de un campo magnético producirá un campo total en el espacio que corresponde a la suma vectorial del campo aplicado y del campo producido por el material, dicha suma se conoce como la ecuación constitutiva la cual está dada por:

$$B = H + 4\pi M \quad (6)$$

Esta nos dice que la inducción total en el espacio B es la suma del campo magnético total H y la contribución del material $4\pi M$.

1.2.1 Susceptibilidad y permeabilidad magnética

Como se mencionó con anterioridad, la relación entre la inducción magnética B y el campo aplicado H esta dada por la permeabilidad magnética μ como sigue:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (7)$$

Dado que $B = H + 4\pi M$, entonces:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \left(\frac{M}{H}\right) \quad (8)$$

Dado que la ecuación (4) indica $X = M/H$ y notando de la ecuación (7) dice que $\mu = B/H$, entonces la ecuación (8) se puede escribir como:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (9)$$

Esta ecuación establece la relación entre la permeabilidad μ y la susceptibilidad magnética χ . La permeabilidad mide el grado de magnetización que adquiere un material en respuesta a un campo magnético aplicado.

1.2.2 Ciclos de histéresis

De manera general, el estudio de materiales magnéticos requiere entender como es la respuesta de un material a un campo magnético aplicado. Dado que existe una relación funcional entre la magnetización del material y el campo aplicado,²⁸ esta puede representarse de manera gráfica. Estas graficas se conocen como curvas de magnetización y representan los cambios en la condición (o estado) de magnetización de una substancia sujeta a un campo aplicado. Dichas graficas tienen el campo aplicado en la abscisa y la inducción o bien la magnetización en la ordenada. De acuerdo con la variable empleada en la ordenada, éstas se conocen como curvas de inducción magnética $[B(H)]$ o bien curvas de magnetización $[M(H)]$. Un ejemplo de una curva de magnetización se muestra en la Figura 1.

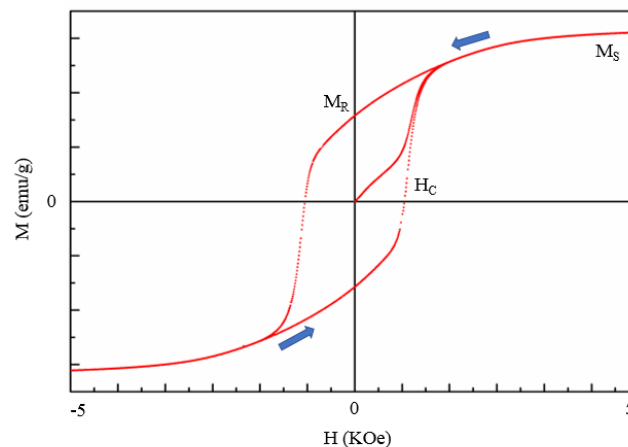


Figura 1. Típica curva de histéresis de un material.²⁹

Los parámetros más importantes de una curva de histéresis son la magnetización de saturación (M_S), la cual indica que todos los momentos magnéticos del material están apuntando en la misma dirección, y como respuesta a esto, indica el valor máximo de magnetización. La magnetización de remanencia (M_R), la cual indica cuan magnetizado queda el material al eliminar el campo aplicado ($H = 0$) y el campo coercitivo (H_C), el cual indica la intensidad del campo aplicado necesaria para reducir $M = 0$ después de haberlo saturado.

1.3 Clasificación de los materiales magnéticos

Todos los materiales responden a la acción de un campo magnético aplicado, sin embargo, esta respuesta no es igual para todos los materiales y eso ha permitido clasificarlos de acuerdo con sus respuestas características o curvas de magnetización características.

La gran mayoría de los materiales presentan una respuesta lineal y muy débil al campo magnético. A estos materiales se les denomina como diamagnéticos o paramagnéticos dependiendo de su respuesta al campo aplicado. Los diamagnéticos adquieren una magnetización que es antiparalela al campo aplicado y por lo tanto poseen una susceptibilidad magnética negativa. Los paramagnéticos, al contrario, se magnetizan en la dirección paralela al campo y su susceptibilidad magnética es positiva.

Por otra parte, están los materiales que, en comparación con los paramagnéticos y diamagnéticos, presentan una respuesta fuerte (del orden de los KOe) a la acción del campo magnético. Estos materiales se denominan ferromagnéticos o ferrimagnéticos, los cuales se diferencian de los otros por presentar ciclo de histéresis. Además, en estos materiales la inducción magnética y la permeabilidad no son lineales.

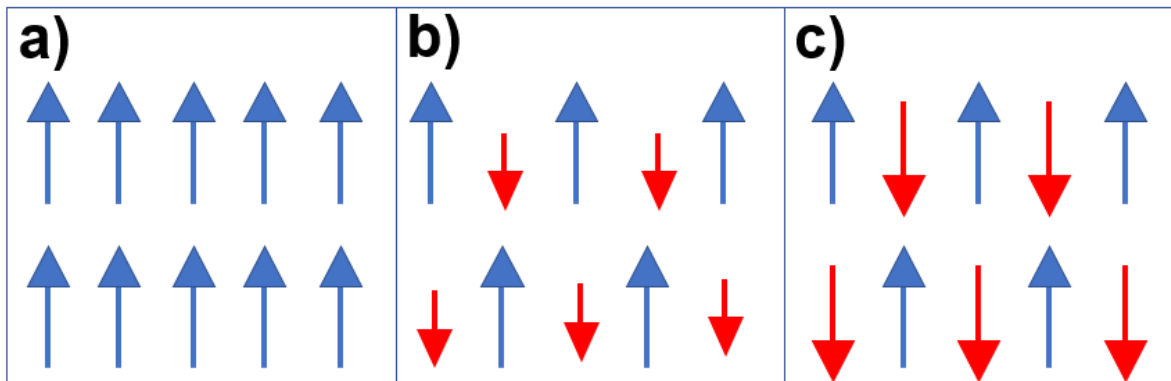


Figura 2. Esquema de los momentos magnéticos en materiales a) ferromagnéticos, b) ferrimagnéticos y c) antiferromagnéticos.

En la Figura 2 se muestra de manera esquemática el orden magnético de los materiales a) ferromagnético, donde los momentos magnéticos se alinean paralelamente, b) ferrimagnéticos, donde se alinean de manera antiparalela con una magnitud diferente y c) ordenamiento antiferromagnético, donde se alinean de manera antiparalela, pero con la misma magnitud y se cancelan.

Cabe destacar que en este proyecto solo se estudiaron ensambles de materiales ferromagnéticos, por lo que todos los materiales que se mencionaran más adelante solo corresponden a esta clase.

1.4 Campo desmagnetizante

El campo desmagnetizante juega un papel muy importante en los ensambles de partículas trabajados en este proyecto. Para comprender mejor este concepto, se puede considerar una sola partícula cuya forma nos permita distinguir una diferencia de tamaño entre sus lados, por ejemplo, una barra rectangular, la cual es sometida a un campo magnético externo H . La partícula se comienza a polarizar en dirección paralela al campo aplicado y la magnetización M apunta en la misma dirección. Conforme la partícula se polariza se alinean los momentos magnéticos en la superficie, los cuales generan líneas de campo y se forma un polo norte y un polo sur, como se muestra en la Figura 3.

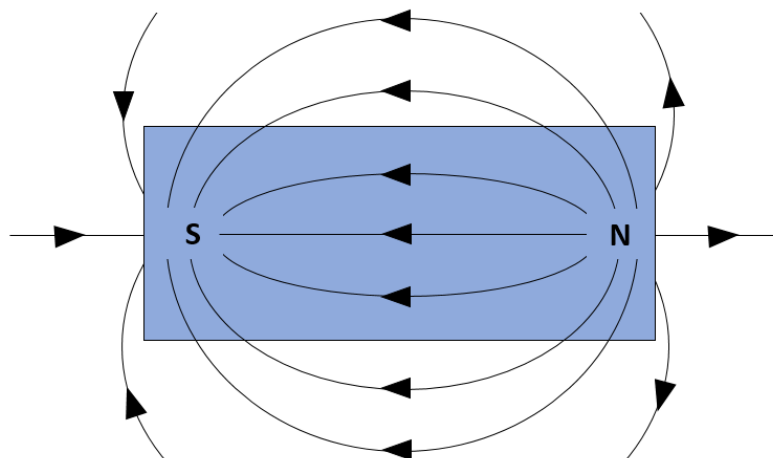


Figura 3. Líneas de campo en el interior y exterior de un imán en forma de barra.

La convención para la designación de los polos es que el polo norte se encuentra en la dirección de la magnetización y el sur en la dirección contraria. Otra representación de esta convención es que se considera que las cargas positivas de la partícula se encuentran en el polo norte y las negativas en el sur.

Se observa que las líneas de campo que salen de la partícula emanan del polo norte y convergen en el polo sur, además, dentro de la partícula también se generan un campo que actúa de norte a sur, el cual es denominado el campo desmagnetizante H_D . Este se define como un campo que se produce en el interior de cualquier material magnético como resultado de la acumulación e interacción de los momentos magnéticos.²⁹ Este va en dirección contraria al campo magnético aplicado y a la magnetización del material, por lo que se opone a que el material se magnetice.

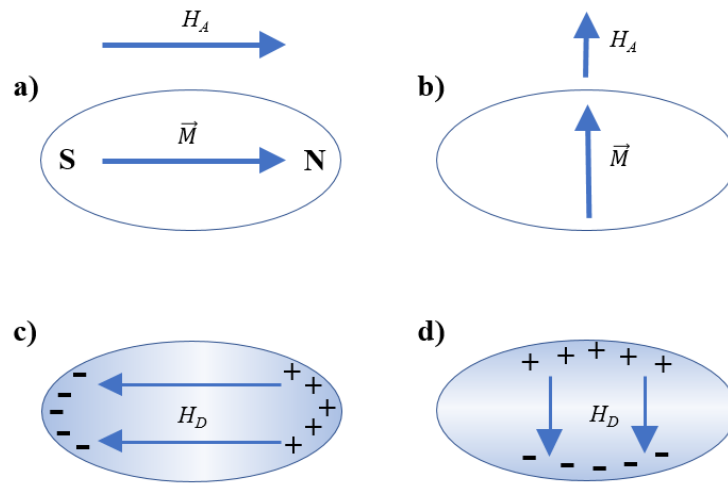


Figura 4. Campo magnético y magnetización aplicado paralelo al eje fácil a) y perpendicular b). Campo desmagnetizante interno en el eje largo c) y corto d).

Cuando se magnetiza una partícula en dirección paralela al eje más largo (Figura 4a), las cargas superficiales positivas se encuentran lo más alejadas posibles de las cargas negativas y el campo desmagnetizante es muy pequeño, caso contrario sucede cuando se magnetiza en dirección paralela al eje más corto, las cargas

superficiales están más cerca unas de otras y el campo desmagnetizante es mayor (Figura 4b).

Si se aplica un campo magnético uniforme sobre un material desmagnetizado, este se magnetizará, pero no será perfectamente uniforme, esto se debe a que la uniformidad de M depende de que H_D sea uniforme, y esto no se logra normalmente, pero se acerca mucho al tener una partícula con la forma de un elipsoide. El campo desmagnetizante H_D es proporcional a la magnetización que lo creó, por lo que:

$$H_D = N_D M \quad (10)$$

Donde N es conocido como el factor desmagnetizante y representa la distribución de las cargas magnéticas sobre la superficie del material, el cual se representa como una matriz de 3x3. Si el material tiene los ejes alineados con los ejes coordenados entonces los valores de los principales componentes en forma diagonal (N_x, N_y, N_z) son $0 \leq N \leq 1$. (MKS)

$$N = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix} \quad (11)$$

La diagonal debe cumplir con la condición de que la traza de la matriz es igual a la unidad en unidades MKS y 4π en unidades CGS; en otras palabras:

$$N_x + N_y + N_z = 1(MKS) = 4\pi(CGS) \quad (12)$$

No importa si el material cambia de forma, la suma de cargas superficiales debe mantenerse constante, por lo que el valor de la traza siempre es el mismo. Lo único que cambia son las componentes de la diagonal, de tal modo que, si aumenta el valor de una, las otras se deben ajustar para que la traza sea igual a la unidad.

1.5 Factores desmagnetizantes

Obtener los factores desmagnetizantes de figuras con formas arbitrarias es complicado, sin embargo, existen algunas figuras particulares que cuentan con alta simetría donde es posible calcular los factores desmagnetizantes de manera sencilla, por ejemplo, el elipsoide. En general el elipsoide presenta 3 ejes diferentes a, b , y c , así como una sección transversal en forma de elipse en dirección perpendicular a cualquier eje, como se observa en la Figura 5. Además de este, hay otras dos formas muy parecidas al elipsoide que son de gran interés, el elipsoide prolato y elipsoide oblato. El primero se forma al alargar el eje c e igualar el eje a y b , en otras palabras $a = b < c$, el segundo se forma cuando $a < b = c$.

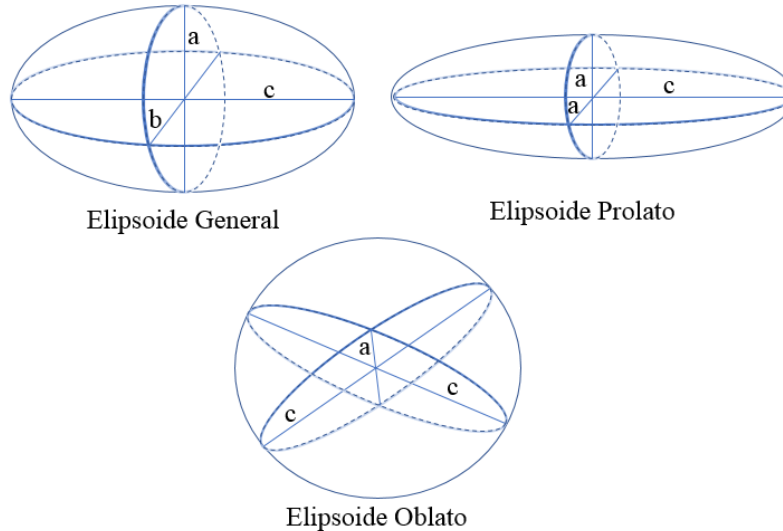


Figura 5. Elipsoides generales.

Las ecuaciones para calcular los factores desmagnetizantes de los elipsoides han sido ampliamente reportadas^{30,31} Un resumen de estos cálculos se encuentra en el libro Cullity²⁹ pagina 54:

1. Para un elipsoide prolato o cilindro alargado

$$N_c = \frac{C_3}{(m^2 - 1)} \left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1 \right] \quad (13)$$

$$N_a = N_b = \frac{C_3 - N_c}{2} \quad (14)$$

Donde $a = b < c$, $m = c/a$ y $C_3 = 4\pi(\text{CGS}) = 1(\text{SI})$. Cuando m es muy grande, entonces:

$$N_c \approx \frac{C_3}{m^2} (\ln(2m) - 1) \quad (15)$$

$$N_a = N_b \approx \frac{C_3}{2} \quad (16)$$

En donde N_c se aproxima a cero entre más grande sea m .

2. Para un elipsoide oblato o disco

$$N_c = N_b = \frac{C_3}{2(m^2 - 1)} \left[\frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \arcsen\left(\frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m}\right) - 1 \right] \quad (17)$$

$$N_a = C_3 - 2N_c \quad (18)$$

Si m es muy grande entonces:

$$N_c = N_b \approx C_3 \left(\frac{\pi}{4m} - \frac{1}{2m^2} \right) \quad (19)$$

$$N_a \approx C_3 \left(1 - \frac{\pi}{2m} + \frac{1}{m^2} \right) \quad (20)$$

Para valores más grandes de m , las ecuaciones quedan de la siguiente manera:

$$N_c = N_b \approx C_3 \frac{\pi}{4m} \quad (21)$$

$$N_a \approx C_3 \left(1 - \frac{\pi}{2m}\right) \quad (22)$$

Con lo cual se observa que para valores altos de m , el elipsoide prolato y el elipsoide oblato podrían simular o ser simulados por un cilindro infinito y una película delgada respectivamente.

1.5.1 Campo y factores desmagnetizantes para geometrías específicas

Las tres geometrías más sencillas de acuerdo con las ecuaciones mencionadas anteriormente son, una esfera, un plano (película delgada) y un cilindro circular alargado. En el sistema MKS una esfera presenta $N = 1/3$ en cualquiera de los ejes debido a que es lo mismo sin importar la dirección en la que se vea. Una película delgada presenta $N = 1$ si esta magnetizada en el eje perpendicular a la superficie y $N = 0$ si esta magnetizada en el plano. Finalmente, un cilindro infinito presenta $N = 0$ en el eje más largo y $N = 1/2$ en las direcciones perpendiculares al eje más largo, como se observa en la Figura 6.

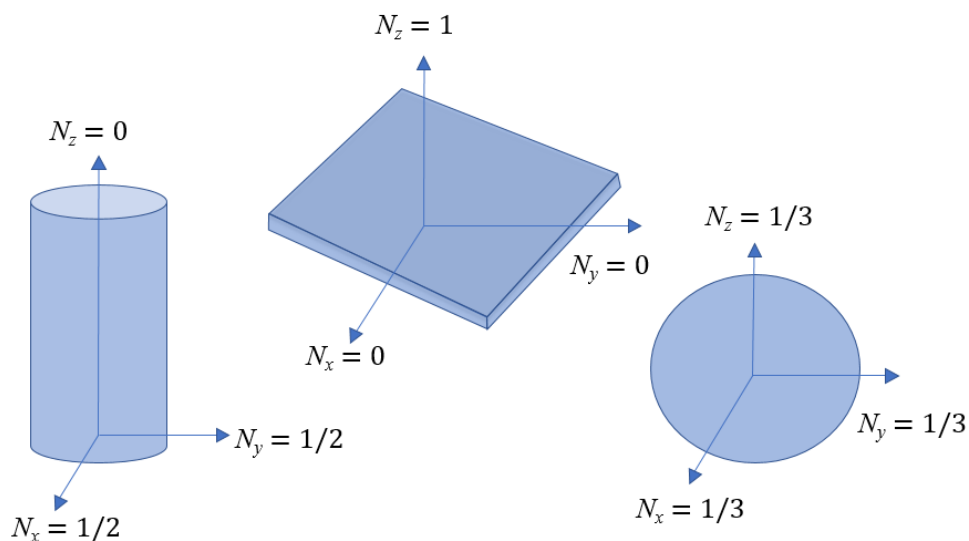


Figura 6. Factores desmagnetizantes en figuras sencillas.

Por otro lado, hay algunas otras geometrías que resultan bastante interesantes y para las cuales ha sido posible calcular los factores, podemos destacar dos: prisma rectangular y cilindro circular.

- Prisma rectangular

El factor de forma de un prisma rectangular fue reportado por Amikam Aharoni,³² a lo largo de la dirección z en función de las longitudes en $x = a, y = b$ y $z = c$, como sigue:

$$\begin{aligned}
 \pi D_z = & \frac{b^2 - c^2}{2bc} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + a} \right) + \frac{a^2 - c^2}{2ac} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - b}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + b} \right) \\
 & + \frac{b}{2c} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) + \frac{a}{2c} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + b^2} + b}{\sqrt{a^2 + b^2} - b} \right) \\
 & + \frac{c}{2a} \ln \left(\frac{\sqrt{b^2 + c^2} - b}{\sqrt{b^2 + c^2} + b} \right) + \frac{c}{2b} \ln \left(\frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + c^2} + a} \right) \\
 & + 2 \arctan \left(\frac{ab}{c\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) + \frac{a^3 + b^3 - 2c^3}{3abc} \\
 & + \frac{a^2 + b^2 - 2c^2}{3abc} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + \frac{c}{ab} \left(\sqrt{a^2 + c^2} + \sqrt{b^2 + c^2} \right) \\
 & - \frac{(a^2 + b^2)^{3/2} + (b^2 + c^2)^{3/2} + (c^2 + a^2)^{3/2}}{3abc}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Para calcular el factor en las direcciones x y y es necesario realizar una rotación cíclica de las longitudes $c \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c$.

- Cilindro Circular

Para el caso de un cilindro circular el factor de forma fue reportado por Tandon y col.³³ y queda como sigue:

$$\langle N_{ii} \rangle = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2\tau} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} \left[\frac{4}{3\pi} - \frac{4}{3\pi} \sqrt{1 + \tau^2} (\tau^2 K(\beta) + (1 - \tau^2) E(\beta)) + \tau \right] \quad (24)$$

En esta, $K(\beta)$ y $E(\beta)$ son integrales elípticas completas de primer y segunda especie respectivamente. El coeficiente de aspecto $\tau = h/d$, donde d es el diámetro y h es la altura. Por otro lado, se utilizó β como:

$$\beta = \frac{1}{1 + \tau^2} \quad (25)$$

Al obtener los valores numéricos de los factores de forma del cilindro se observa que en los casos extremos los alambres magnéticos podrían considerarse como cilindros infinitos si la relación de aspecto entre diámetro (d) y altura (h) es muy alta, es decir:

$$\tau = \frac{h}{d} \gg 1 \quad (26)$$

Con esto se observa que los alambres magnéticos presentan cierto interés debido a sus propiedades magnéticas modificables a raíz de su inherente anisotropía de forma y bajas dimensiones.³⁴ Por lo que se requiere de un modelo matemático para estudiar y explicar el comportamiento magnético de los alambres y su interacción.

1.6 Anisotropía magnética

Cuando alguna propiedad física de cualquier material cambia en función de la dirección en la que se mide, se dice que el material presenta anisotropía. Si un material presenta una dirección preferencial de magnetización, entonces se habla de anisotropía magnética. Por lo que, si se realizan mediciones magnéticas en diferentes direcciones, se observará un cambio en la respuesta. Generalmente en este tipo de materiales se observarán direcciones fáciles y difíciles, siendo la fácil

aquella en la que la magnetización es preferencial, en otras palabras, se alcanza la magnetización de saturación M_S con la mínima energía, mientras que en la dirección difícil ocurre el caso contrario.

Existen diferentes clases de anisotropía dependiendo de su origen, estos son algunos de los más importantes:

- Anisotropía magnetocristalina: la magnetización se orienta en base a una dirección cristalográfica de preferencia.
- Anisotropía de forma: la dirección de magnetización depende de la forma del material.
- Anisotropía magnetoelástica: genera o modifica una dirección fácil al aplicar un esfuerzo sobre el material.

De estas, la anisotropía magnetocristalina y la magnetoelástica son intrínsecas del material, mientras que la anisotropía de forma es extrínseca. A pesar de que todas las anisotropías son importantes a la hora de medir, en este trabajo nos centraremos únicamente en la anisotropía de forma.

1.6.1 Anisotropía de forma

Para entender la anisotropía de forma, se puede considerar una partícula policristalina que no presente una preferencia de orientación cristalográfica, si además la partícula es completamente esférica, entonces la magnetización se orientara en cualquier dirección que se aplique un campo magnético sin preferencia alguna. En dado caso de no ser esférica, entonces será más fácil magnetizarse en dirección paralela al eje más largo dado que los polos magnéticos se encuentran lo más alejados, por lo que la forma del material por si sola es una fuente de anisotropía magnética. Esta preferencia a que la magnetización se oriente en una dirección específica está dada por la anisotropía de forma, la cual es proporcional a la diferencia de los campos desmagnetizantes en dos direcciones ortogonales.

A partir de la ecuación (10), también se puede calcular el campo de anisotropía magnética, para eso es necesario realizar la diferencia entre dos ejes como sigue:

$$H_{forma} = (N_x - N_y)M = M\Delta N \quad (27)$$

Por convención, esta diferencia siempre se toma restando la dirección de magnetización difícil menos la fácil. Dado que la energía de anisotropía se encuentra dada por $E = \frac{1}{2} HM_S$ la ecuación (27), se puede modificar para escribirse en términos de energía como sigue:

$$E_{forma} = \frac{1}{2} \Delta N M_S^2 \quad (28)$$

1.7 Modelo de Stoner-Wohlfarth

El modelo más sencillo para explicar el comportamiento de redes de alambres es el de Stoner- Wohlfarth, el cual se puede considerar como el modelo del átomo de hidrogeno para el magnetismo. Este modelo considera a los materiales magnéticos como monodominios, lo que significa que se tiene un único momento magnético, por lo que todos los efectos relacionados con los dominios o las inhomogeneidades no son considerados, además considera una anisotropía uniaxial, lo que significa que se tiene un eje de magnetización preferencial en el que el material prefiere estar orientado para minimizar la energía.³⁵ Esta anisotropía uniaxial puede ser de forma, magnetocristalina o una combinación de ambas. Para una partícula que sigue este modelo, la energía de anisotropía uniaxial total puede escribirse como:

$$F_K = K_T \text{sen}^2 \theta \quad (29)$$

Donde K_T es una constante de anisotropía total que corresponde a la superposición de todas las contribuciones presentes en el sistema y θ corresponde al ángulo entre M y el eje de fácil anisotropía como se muestra en la Figura 7. Al aplicar un campo magnético H la magnetización de las partículas compite para alinearse entre el campo aplicado H y la dirección fácil favorecida por la anisotropía uniaxial. Por lo que la energía total puede escribirse como la suma de la anisotropía total y la interacción con el campo H , es decir:

$$E = K \text{sen}^2 \theta - M_S H \cos(\varphi - \theta) \quad (30)$$

Donde M_S es la magnitud constante del vector de magnetización M y φ es el ángulo entre el eje del campo magnético aplicado H y el eje fácil de anisotropía, como se observa en la Figura 7.

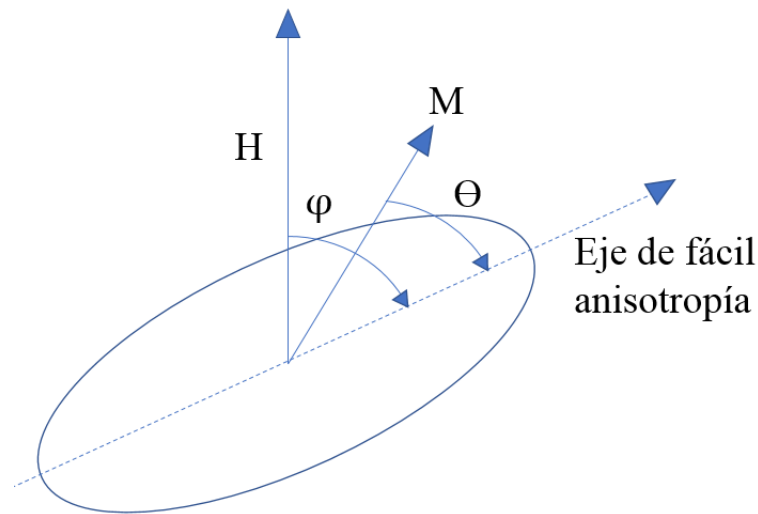


Figura 7. Partícula monodominio con magnetización M y un campo externo aplicado.

Debido a la simetría de la anisotropía de las partículas consideradas, solo resulta relevante para este proyecto el estudio de dos casos: cuando el campo aplicado es paralelo y cuando es perpendicular al eje de fácil magnetización.

1.7.1 Campo aplicado paralelo al eje de fácil anisotropía

En este caso el campo aplicado se encuentra paralelo al eje de fácil anisotropía, en otras palabras $\varphi = 0$, por lo que la ecuación (30), se modifica para quedar de la siguiente manera:

$$E = K \text{sen}^2 \theta - M_S H \cos \theta \quad (31)$$

Donde K es la constante de anisotropía dada por $K = \frac{1}{2}M_S H_T$; sustituyéndola en la ecuación:

$$E = \frac{1}{2}M_S H_T \text{sen}^2\theta - M_S H \text{cos}\theta \quad (32)$$

Esta se debe derivar para encontrar los puntos críticos o condiciones de equilibrio, por lo que:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = M_S H_T \text{sen}\theta \text{cos}\theta + M_S H \text{sen}\theta = 0 \quad (33)$$

Donde se encuentran las siguientes soluciones: $\theta = 0, \theta = \pi$ y $\text{cos}\theta = -H/H_T$. Después se obtiene la segunda derivada.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = M_S H \text{cos}\theta + M_S H_T (\text{cos}^2\theta - \text{sen}^2\theta) \quad (34)$$

Esta ecuación se puede modificar con la siguiente identidad trigonométrica

$$\text{cos}^2\theta - \text{sen}^2\theta = 2\text{cos}^2\theta - 1 \quad (35)$$

Para quedar como:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = M_S H \text{cos}\theta + M_S H_T (2\text{cos}^2\theta - 1) \quad (36)$$

Los estados para $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ son estables si $H > -H_T$ y $H < H_T$ respectivamente, mientras que $H = -H_T$ y $H = H_T$ representan puntos de inflexión debido a que al sustituir estos valores en la ecuación (36), el resultado es cero. Por otro lado, si $H > -H_T$ y $H < H_T$, sustituyendo los valores de θ respectivamente en la ecuación (32), se obtiene que:

$$E(0) = \frac{1}{2} M_S H_T \text{sen}^2(0) - M_S H \text{cos}(0) = -M_S \quad (37)$$

$$E(\pi) = \frac{1}{2} M_S H_T \text{sen}^2(\pi) - M_S H \text{cos}(\pi) = M_S \quad (38)$$

Por lo que la curva de magnetización se puede escribir de la siguiente manera:

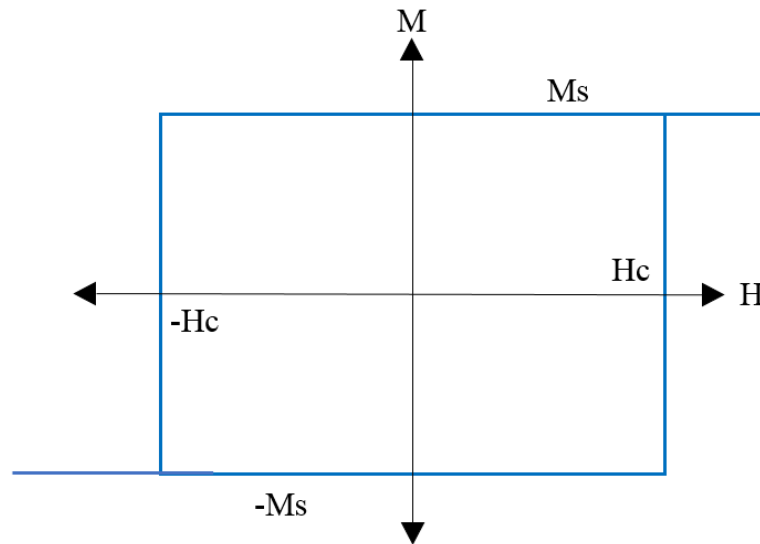


Figura 8. Curva de histéresis de una partícula de Stoner-Wohlfarth cuando H se encuentra paralelo al eje de fácil anisotropía.

En esta figura M_S y $-M_S$ corresponden a los mínimos de energía, donde el salto entre uno y otro ocurre cuando se pasa por los puntos de inflexión previamente determinados. Esto indica que la magnetización de la partícula cambia de dirección de $\theta = 0$ a $\theta = \pi$ cuando $H < -H_T$ y cambia de $\theta = \pi$ a $\theta = 0$ cuando $H > H_T$. Todo esto indica que cuando H es paralelo al eje de fácil anisotropía, las rotaciones de M son completamente irreversibles y solo existen dos estados de mínima energía, lo cual concuerda con una partícula que posee un monodominio y una anisotropía uniaxial.

1.7.2 Campo aplicado perpendicular al eje de fácil anisotropía

Para el caso en el que el campo aplicado H es perpendicular al eje de fácil anisotropía, en otras palabras $\varphi = \frac{\pi}{2}$, la ecuación (30), se modifica para quedar de la siguiente manera:

$$E = \frac{1}{2} M_S H_T \text{sen}^2 \theta - M_S H \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (39)$$

Esta se puede modificar utilizando la siguiente identidad trigonométrica:

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \text{sen}\theta \quad (40)$$

Para quedar de la siguiente manera:

$$E = \frac{1}{2} M_S H_T \text{sen}^2 \theta - M_S H \text{sen}\theta \quad (41)$$

Análogo al caso anterior, se calculan las condiciones de equilibrio calculando la derivada e igualando a cero.

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = M_S H_T \text{sen}\theta \cos\theta - M_S H \cos\theta = 0 \quad (42)$$

Con lo que se obtiene $\theta = 3\pi/2$, $\theta = \pi/2$ y $\text{sen}\theta = H/H_T$. Después se obtiene la segunda derivada:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = M_S H_T (\cos^2 \theta - \text{sen}^2 \theta) + M_S H \text{sen}\theta \quad (43)$$

Los estados para $\theta = 3\pi/2$ y $\theta = \pi/2$ representan mínimos de energía si $H < -H_T$ y $H > H_T$ respectivamente, mientras que $H = H_T$ representa un punto de inflexión. Esto se puede escribir de la siguiente manera:

$$M = \begin{cases} -M_S & \text{si } H < -H_T \\ \frac{H}{H_T} & \text{si } -H_T < H < H_T \\ M_S & \text{si } H > H_T \end{cases} \quad (44)$$

La curva de magnetización se muestra en la Figura 9.

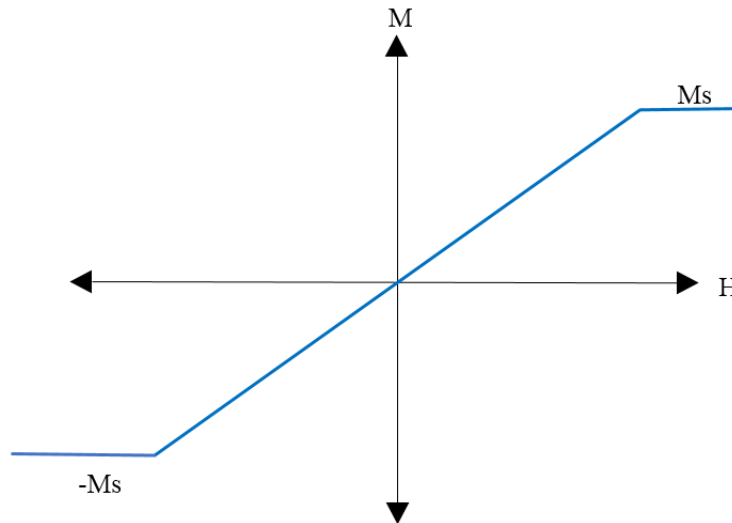


Figura 9. Curva de histéresis de una partícula de Stoner-Wohlfarth cuando H se encuentra perpendicular al eje de fácil anisotropía.

En esta figura M_S y $-M_S$ corresponden a los mínimos de energía dados por $\theta = 3\pi/2$ y $\theta = \pi/2$ cuando $H < -H_T$ y $H > H_T$ respectivamente. En este caso hay una transición continua entre ambos mínimos a partir del punto de inflexión $H = -H_T$ y continúa mientras que $-H_T < H < H_T$ hasta llegar al otro punto de inflexión cuando $H = H_T$. Debido a esto, se tiene un equilibrio estable y la transición de M es completamente reversible.

En la realidad ningún material es completamente homogéneo, todos tienen defectos, los cuales son fuente de campos desmagnetizantes locales, pero el modelo de Stoner-Wohlfarth es ampliamente aceptado y genera respuestas muy parecidas a las obtenidas de manera experimental.

Para este trabajo se consideró que las partículas están uniformemente magnetizadas, es decir, las consideramos como monodominios. El modelo de Stoner-Wohlfarth nos sirve para interpretar los resultados, en particular dada la relación directa entre el campo de anisotropía magnética total y el campo coercitivo en la dirección fácil, así como con el campo de saturación en la dirección difícil.

1.8 Interacción dipolar

Como se mencionó con anterioridad, al aplicar un campo magnético sobre una partícula, en este caso, alambre o cilindro alargado, esta presenta una polarización, por lo que se puede considerar como un dipolo. Si se tiene un conjunto de partículas, entonces el campo magnético generado por cada partícula va a interactuar con el campo generado por los vecinos.³⁶ Si estas partículas no se tocan entre sí, entonces se dice que las interacciones son solo dipolares por lo que, estas interacciones dependen del estado de magnetización de cada partícula.³⁷

Estudiar las interacciones dipolares en un arreglo de alambres podría parecer bastante simple, pero esto realmente se complica debido a que cada alambre buscará orientarse debido al campo de interacción producido por el resto. Si el conjunto de alambres se encuentra fijo espacialmente, entonces cada alambre buscará orientar su magnetización adoptando la configuración que mejor le favorezca energéticamente, como se observa en la Figura 10.

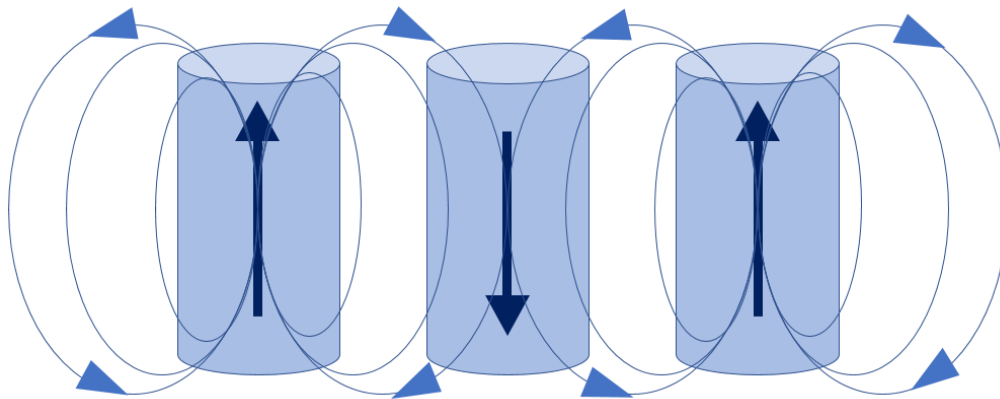


Figura 10. Interacción dipolar entre un conjunto de alambres.

Por otro lado, considerar cada alambre como un solo momento magnético dipolar es muy ideal, lo más acercado a la realidad sería considerar que las cargas están distribuidas por todo el alambre, complicando mucho los cálculos. Por lo tanto, aunque los sistemas sean muy diferentes se puede aplicar el primer método para facilitar los cálculos. La interacción dipolar se encuentra gobernada por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{dip} = \frac{1}{4\pi r^3} \left[m_i \cdot m_j - \frac{3(m_i \cdot r_{ij})(m_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (45)$$

Donde m corresponde al momento magnético de las partículas (alambres), r es el vector de desplazamiento entre las partículas. Si todas las partículas son iguales y su magnetización es paralela, $m_i = m_j$, por lo tanto, la ecuación (45), se modifica a:

$$\varepsilon_{dip} = \frac{m}{4\pi r^3} [1 - 3\cos^2\gamma] \quad (46)$$

Donde γ representa el ángulo existente entre el vector r y el momento magnético m , como se observa en la Figura 11a. Si se grafica la ecuación (46), entonces se encontrará que hay estados de mínima energía y estados de máxima energía que dependen de γ , lo cual se muestra en la Figura 11b.

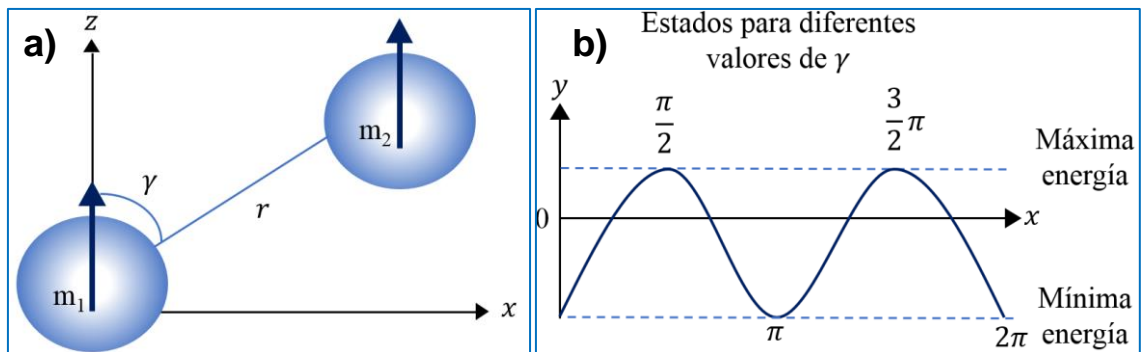


Figura 11. a) Sistema de coordenadas para un ensamble de dos partículas idénticas. b) Estados de máxima y mínima energía de acuerdo con la ecuación (46).

Partiendo de esta ecuación se pueden distinguir dos tipos de interacciones, ferromagnéticas y antiferromagnéticas. La interacción ferromagnética se da cuando el estado de mínima energía entre dos partículas ocurre cuando los momentos magnéticos de las partículas se encuentran paralelos entre sí, mientras que la interacción antiferromagnética se da cuando el estado de mínima energía ocurre cuando los momentos magnéticos se encuentran antiparalelos. Esto queda mejor explicado en la Figura 12.

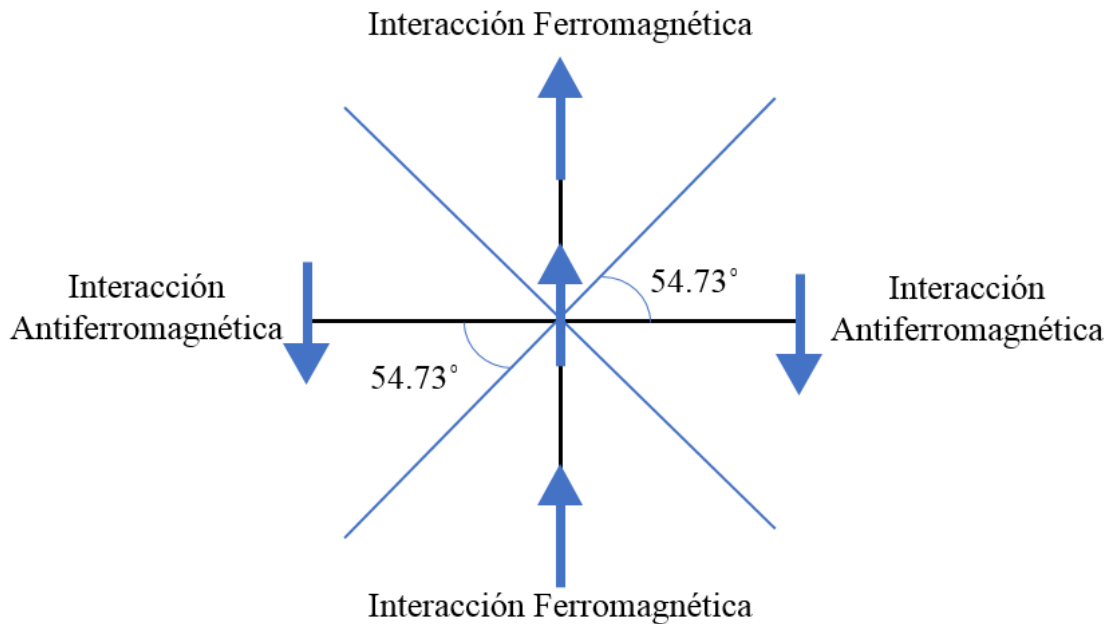


Figura 12. Interacción ferromagnética y antiferromagnética.

Se muestra que, dependiendo de la posición de una partícula con respecto a otra se puede favorecer un tipo de interacción. Por ejemplo, si una partícula se encuentra a 90° o 270° entonces se favorece la interacción antiferromagnética, mientras que, si se encuentra a 0° o 180° se favorece la interacción ferromagnética, lo cual se corrobora con la Figura 11b. En esta también se observa que los puntos donde el eje y es igual a cero corresponden a la transición en donde se favorece un tipo de interacción o el otro. Esto también se muestra en la Figura 12 representado por líneas azules que presentan una rotación de 54.73° con respecto al eje principal, lo cual corresponde al punto de transición.

Una alternativa para estudiar la interacción entre un conjunto de partículas sin abordar la complicación computacional es hacer uso de la aproximación de un modelo de campo medio. Este modelo básicamente nos dice que, en lugar de analizar todas las partículas en un ensamble, solo se estudia una partícula y se analiza el campo promedio que esta siente debido al resto. Este modelo combina, a través de un término de fracción de empaquetado, los casos límites cuando se tiene una sola partícula con un tensor desmagnetizante N_1 y un sistema magnetizado de manera homogénea con una geometría específica con un tensor N_2 , como se mencionará más adelante.

1.9 Campo desmagnetizante efectivo

La densidad energética de una partícula magnética generalmente viene dada por la anisotropía de forma (E_F), magnetocristalina (E_{Mc}) y magnetoelástica (E_{Me}), así como la interacción entre partículas (E_{Int}).

$$E_T = E_F + E_{Mc} + E_{Me} + E_{Int} \quad (47)$$

Si se consideran a los arreglos de alambres magnéticos obtenidos en este proyecto como partículas idénticas que no se tocan entre sí, entonces la interacción es meramente dipolar (E_{Dip}). En el caso de los alambres de Co y Ni la anisotropía magnetocristalina no es muy alta comparada con otros metales debido a que, en el caso del Ni, estos son policristalinos no texturados, mientras que el Co puede ser sintetizado con tales condiciones que resulta amorfo.³⁸ Si además se considera que todo se realizó a temperatura ambiente, se puede modificar la ecuación (47).

$$E_T = E_F + E_{Dip} \quad (48)$$

Esta ecuación puede ser expresada en términos de factor desmagnetizante dado por N usando la equivalencia $E = \frac{1}{2}(M_S^2 N)$, la ecuación resultante se muestra a continuación.

$$N_T = N_F + N_{Dip} \quad (49)$$

Esta ecuación puede ser modificada para ser expresada en términos de la fracción de empaquetado (P) de acuerdo con la expresión de Netzelmann,³⁹ la cual establece que la energía por unidad de volumen de un material puede ser dada en función al empaquetado.

$$N_T = N_1(1 - P) + N_2P \quad (50)$$

Esta expresión se puede modificar para obtener la ecuación (1).

$$N_T = N_1 + (N_2 - N_1)P_1$$

. Donde N_1 corresponde al factor desmagnetizante de las partículas, mientras que N_2 corresponde al factor desmagnetizante del volumen en el que se encuentran confinadas, como se observa en la Figura 13. Además, comparando esta ecuación con la ecuación (49) vemos que el primer término corresponde a la contribución de la partícula aislada, mientras que el segundo término corresponde a la interacción dipolar.

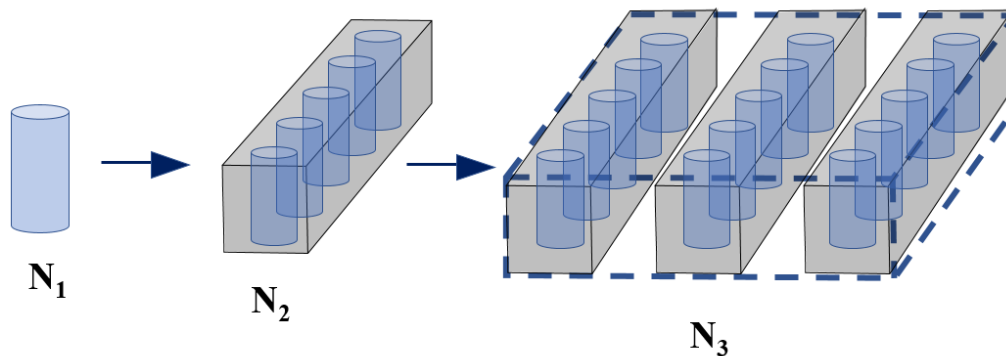


Figura 13. Esquema de la jerarquización de partículas idénticas caracterizadas por un factor desmagnetizante interno N .

Analizando la ecuación se observa que cuando $P = 0$ corresponde al caso en el que no hay un empaquetado, por lo que solo nos quedamos con la contribución de una sola partícula N_1 . Caso contrario, cuando $P = 1$ corresponde al caso en el que el volumen donde se encuentra confinadas las partículas está completamente lleno, por lo que ya no hay contribuciones de las partículas, solo del volumen total. Esto nos dice que la periodicidad de un arreglo de partículas (en este caso alambres) gobierna las interacciones dipolares y, por lo tanto, afecta la anisotropía del arreglo total compitiendo con la anisotropía de forma de los alambres. Si la separación entre partículas es muy grande, la anisotropía de forma domina, caso contrario, los alambres están tan juntos unos de otros que el material se comportaría como una película delgada.

Si se tienen estructuraciones de mayor orden o, en otras palabras, si se tienen partículas confinadas en un volumen V_1 , el cual a su vez se encuentra confinado en otro volumen V_2 , etc. Entonces se deben agregar otros términos correspondientes a los arreglos de estos nuevos volúmenes y su interacción, obteniendo la siguiente ecuación general:⁴⁰

$$\widehat{N}_k = \sum_{i=0}^k (N_{i+1} - N_i) \prod_i P_i \quad (51)$$

Donde Π es la función factorial. Además, $N_0 = 0$, por lo que para una estructuración de orden cero, esto es una partícula sola, $\widehat{N}_0 = N_1$. La ecuación (1) se obtiene cuando $k = 1$. Como ejemplo, en la Figura 13 se muestra el caso de una estructuración de orden 2 ($k = 2$).

1.10 Síntesis de nanoalambres mediante el uso de un molde

Existen diferentes técnicas para fabricar nanoalambres magnéticos como son la deposición química de vapor, deposición inducida por haz de iones enfocados y deposición electroquímica.⁴⁰ Siendo esta última de especial importancia debido a su

bajo costo, aplicación a grandes escalas y viabilidad para la síntesis de alambres con la composición, tamaño y diámetro deseado.⁴⁰

1.10.1 Deposición electroquímica

La técnica se basa en el uso de una celda electroquímica para reducir sobre una membrana porosa los cationes metálicos contenidos en una solución, para lo cual se aplica una diferencia de potencial. Un esquema de esto se muestra en la Figura 14.

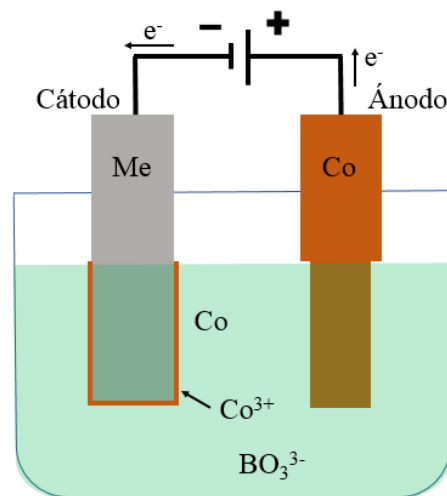


Figura 14. Esquema de una celda electroquímica.

Una celda electroquímica típicamente está compuesta por dos electrodos (ánodo y cátodo) conectados a un suministro externo de corriente y sumergidos en una solución de sales del elemento deseado para realizar los crecimientos (electrolito). El ánodo está compuesto por el material a depositar y se conecta a la terminal positiva. Su finalidad es aportar los iones a la solución a medida que se oxida (se pierden electrones), sustituyendo así los que son consumidos por la reacción. El cátodo, por otro lado, se conecta a la terminal negativa y está conformado por el material a recubrir mediante una reacción de reducción (se ganan electrones). Para

generar alambres, se coloca un soporte sobre el cátodo con el propósito de que el material se deposite sobre este.

1.10.2 Soportes porosos

Para la fabricación de nanoalambres por deposición electroquímica existen diferentes soportes como son las membranas de policarbonato, poliéster y alúmina,⁴¹ entre otras. Estos soportes o membranas presentan porosidades a través de los cuales es viable la síntesis de alambres de diferentes materiales, sin embargo, las propiedades de cada una de estos son distintas.

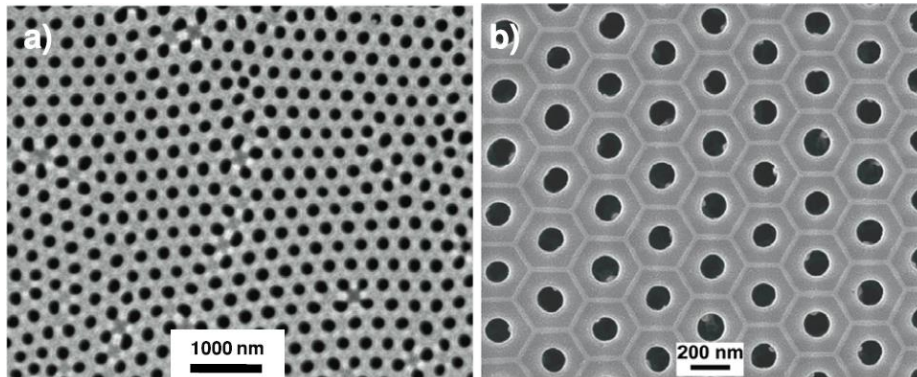


Figura 15. a) Vista inferior SEM de una membrana de alúmina recubierta con SiO_2 utilizada como plantilla para la síntesis de arreglos de nanoalambres de Co-Ni. b) Imagen SEM de alta magnificación de la imagen mostrada en a), que muestra el orden hexagonal de corto alcance de los poros.³

De entre estas membranas, la menos común es la de poliéster, aunque esta presenta una ventaja sobre las de policarbonato debido a que es naturalmente hidrofílica, además es resistente a ataques químicos. Por otro lado, el soporte mayormente utilizado para la fabricación de alambres son las membranas de aluminio anodizado⁴² debido a que a diferencia de las otras membranas mencionadas, estas presentan resistencia a altas temperaturas,⁴³ además permiten la producción de porosidades con alta densidad sobre grandes áreas con grosores

variables, así como poros altamente ordenados de manera hexagonal.⁴⁴ Algunas imágenes de las membranas de alúmina se observan en la Figura 15, publicadas por Víctor Vega y col.³

1.11 Estructuración de redes de alambres

Para estructurar o formar patrones de redes de alambres altamente ordenadas distintas técnicas como la fotolitografía y todas sus variantes han sido aplicadas, entre las cuales el uso de láser ha llamado bastante la atención debido a su versatilidad, precisión y facilidad de aplicación^{21,45}

1.11.1 Láser

Un láser es un dispositivo capaz de emitir un haz de fotones. El término láser proviene de un acrónimo en inglés LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) cuyo significado es “luz amplificada por emisión estimulada de radiación.” Este se diferencia de otras fuentes de iluminación como las bombillas por el mecanismo de emisión de fotones, ya que el láser se basa en la emisión estimulada, en contra de la emisión espontánea que utilizan la mayor parte de las fuentes de luz. El fenómeno de emisión estimulada se encuentra ampliamente reportado⁴⁶ y permite la generación de un haz de luz monocromada (misma longitud de onda), altamente colimada (rayos paralelos entre sí) y coherente (ondas con diferencia finita y estable entre sus frecuencias y fases). Estas características le han brindado múltiples aplicaciones en el área de síntesis y procesamiento de materiales debido a que permite una transferencia de calor con alta precisión y controlabilidad. Las temperaturas inducidas con láser no solo permiten la síntesis directa de materiales,^{47,48} si no que también el procesado, sinterizado²⁶ y ablación de los mismo, siendo esta última de especial importancia debido a que permite la estructuración y formación de patrones de partículas.

1.11.2 Ablación láser

La ablación láser consiste en irradiar un material y remover el área escaneada selectivamente por medio de la interacción del haz del láser con el material, por lo que este representa un método de escritura directa. Un esquema del método de ablación láser se muestra en la Figura 16.

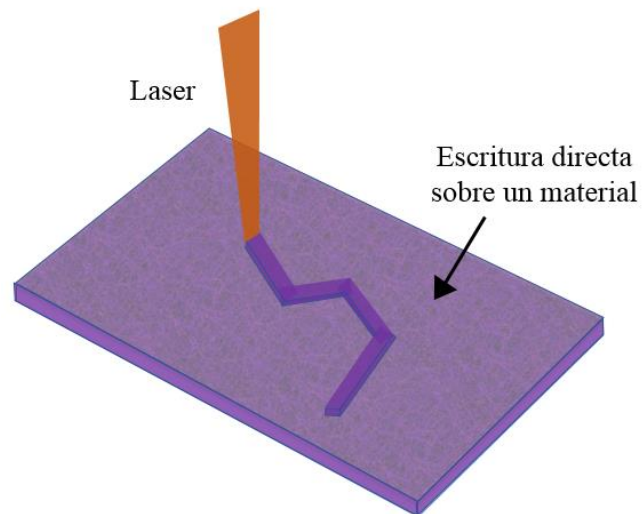


Figura 16. Esquema del funcionamiento de la ablación láser.

La ablación láser es una herramienta bastante conveniente para generar arreglos y patrones de diferentes estructuras, por lo que esta puede ser utilizada en la generación de arreglos de alambres con geometrías específicas.

II. ANTECEDENTES

2.1 Modificación de la anisotropía magnética

La modificación de las propiedades y la interacción de un conjunto de partículas magnéticas ha sido un tema de mucho interés en años recientes debido a su potencial aplicación en equipos electrónicos y almacenamiento de información, entre otros. Para realizar esto, algunas de las aproximaciones han consistido en la modificación de las características físicas del ensamble de partículas.

S. Khalid y col.⁴⁹ realizaron un estudio en 2016 sobre la modificación de la anisotropía de un conjunto de alambres de Ni soportados sobre una base de alúmina. Para esto, por deposición electroquímica se sintetizaron arreglos de alambres con dos diámetros diferentes, 20 nm y 200 nm, manteniendo una altura constante. Estos se estudiaron por magnetometría aplicando un campo magnético en dirección paralela y perpendicular al eje de los nanoalambres encontrando que la dirección de fácil magnetización fue modificada, siendo esta paralela al tener alambres con un diámetro de 20 nm y perpendicular cuando se tiene un diámetro de 200 nm. Con esto se concluyó que se puede modificar la dirección de fácil magnetización en un conjunto de partículas debido a la anisotropía de forma y al campo de interacción. Estudios similares fueron publicado por L. V. Thiem y col.⁵⁰ y F. Ebrahimi y col.⁵¹ los cuales modificaron la anisotropía total de un ensamble de alambres de CoNiP y de Permaloy respectivamente disminuyendo el diámetro de los alambres y manteniendo el resto de las variables constantes.

Otra vertiente para la modificación de la anisotropía magnética efectiva en redes de nanoalambres es modificar la altura de los alambres en lugar del diámetro,^{52,53} con la misma posibilidad de variar más de un parámetro,^{54,55} tal es el caso de M. S. Salem y K. Nielsch⁵⁶ los cuales analizaron las propiedades magnéticas de un conjunto de alambres cambiando el diámetro y la altura de estos, encontrando que independientemente del parámetro físico de los alambres que se modifique, este tendrá un efecto en la anisotropía de forma y por ende, son factores decisivos para modificar la anisotropía del conjunto.

Por otro lado, algunos autores⁵⁷ han optado por modificar la fracción de llenado del soporte sobre el cual se sintetizan los alambres alterando directamente el campo de interacción entre estos. Además de Encinas A. y col.⁵⁸ en 2001, Vázquez M. y col.⁵⁹ reportaron en 2004 la modificación de la densidad de alambres de Ni en arreglos soportados sobre membranas de alúmina. Encontrando que al disminuir la distancia entre alambres estos comienzan a acoplarse magnetoestáticamente modificando el eje de fácil magnetización. Con esto se demuestra que para modificar la anisotropía de un conjunto de alambres hay más factores que se pueden variar además de los parámetros físicos de los alambres, por lo que algunos autores han optado por un método diferente, el cual es la jerarquización de partículas.

2.2 Jerarquización de partículas magnéticas

La jerarquización, hablando de partículas se refiere a la estructuración de estas por niveles, donde cada nivel presenta arreglos con diferentes geometrías. Esta se destaca debido a que se puede modificar la anisotropía de un ensamble de partículas al cambiar la geometría de los arreglos en cada nivel, generando una competencia entre las anisotropías provenientes de cada uno de los niveles.

En primer lugar se tiene que en junio del 2017 fue publicado la investigación que lleva como nombre “Hierarchical structures of magnetic nanoparticles for controlling magnetic interactions on three different length scales” por Alexander Fabian y col.²⁵ La investigación presenta como objetivo estudiar las propiedades magnéticas de arreglos jerárquicos altamente ordenados de nanopartículas de magnetita, para esto se decidió generar un arreglo de tres niveles jerárquicos como se observa en la Figura 17, tomada de este mismo artículo.

El primer nivel se conformó de partículas esféricas de Fe_3O_4 con un diámetro aproximado de 10 nm, en el segundo nivel empaquetaron las partículas en ensambles con geometrías bien definidas (ej. triángulo) con dimensiones de 100 nm, finalmente en el tercer nivel se realizó un enrejado cuadrado, donde en cada sitio se colocó la figura formada por el nivel 2, formando en total diferentes figuras

bien definidas. Para generar estos arreglos, utilizaron el método de litografía para transferir el patrón deseado sobre una base de Si y deposición por fuerza de menisco para generar los arreglos de partículas.

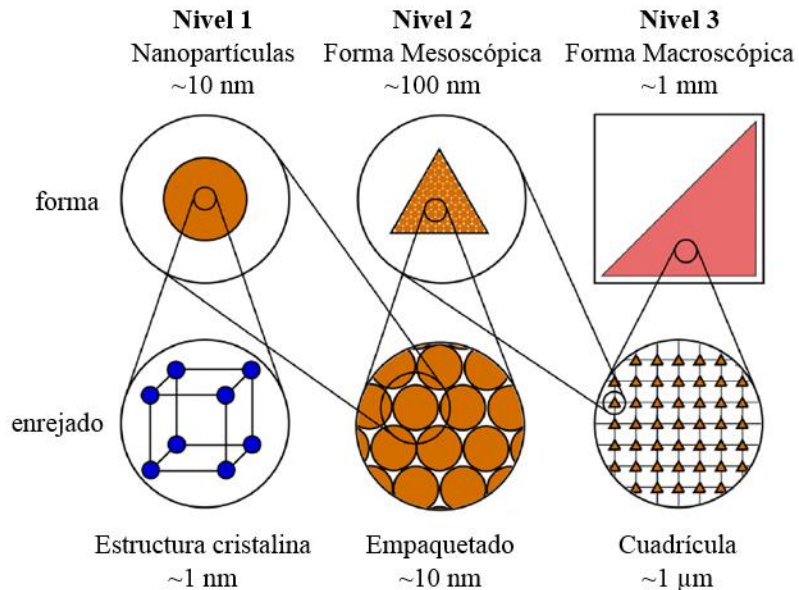


Figura 17. Esquema de los tres niveles y sus propiedades características de una estructura jerárquica de nanopartículas magnéticas. Figura adaptada del artículo.²⁵

Las propiedades magnéticas de los distintos arreglos fueron estudiadas por resonancia ferromagnética, donde se encontró que los factores desmagnetizantes en todos los casos estudiados resultaron diferentes a los de una esfera, lo que indica que la anisotropía de las muestras fue modificada por la forma de los arreglos jerárquicos, con lo que se concluye que los arreglos jerárquicos ofrecen un nuevo campo para el estudio de las interacciones magnéticas.

Por otro lado Tianlong Wen y col.⁶⁰ presentaron el trabajo que lleva como título “Manipulate the magnetic anisotropy of nanoparticle assemblies in arrays”, publicado en febrero del 2017. El trabajo presenta como objetivo manipular la anisotropía magnética en ensambles de partículas, para esto, nanopartículas magnéticas coloidales de ferrita de cobalto fueron depositadas sobre moldes de Si

a los que previamente se les realizaron patrones en formas de disco y cilindros circulares por fotolitografía. El eje fácil de las partículas fue alineado en la dirección deseada en cada caso aplicando un campo magnético mientras ocurría el depósito. Los resultados mostraron que cuando se deja competir la anisotropía de forma y la magnetocristalina esta última es más favorable, sin embargo, la anisotropía de forma afecta el comportamiento de los arreglos. Con lo que se concluyó que las propiedades magnéticas de un ensamble de partículas quedan definidas por las anisotropías de forma y magnetocristalina.

Ambos trabajos mencionados hasta este punto utilizan partículas esféricas para formar diferentes arreglos, por lo que se eliminan algunos términos de interacción de acuerdo con la ecuación (1) debido a que las partículas esféricas son isotrópicas desde el punto de vista de la anisotropía de forma. Una forma de hacer que la partícula elemental de la jerarquía no sea isotrópica es utilizar nanoalambres magnéticos. En este caso la dificultad técnica radica en la fabricación de arreglos geométricos bien definidos y ordenados empleando algún tipo de técnica litográfica, como se discute en la siguiente sección.

2.3 Litografía en alambres

Antohe Vlad y col.¹⁷ reportaron en 2006 la síntesis y estructuración de redes de alambres magnéticos. Para esto, como se muestra en la Figura 18 a), depositaron una película de SiN sobre una membrana porosa de alúmina por medio de deposición química de vapor mejorado por plasma (por sus siglas en inglés PECVD). Después se recubre el SiN con PMMA y se realizan patrones removiendo esta última capa por medio de litografía por haz de electrones. Una vez abiertos los canales del PMMA se remueve el SiN expuesto por medio de la técnica de grabado iónico reactivo (por sus siglas en inglés RIE). Finalmente, se electrodepositan los alambres en los espacios abiertos generando así patrones específicos de alambres. Un ejemplo de uno de los diseños que reportan se muestra en la Figura 18 b).

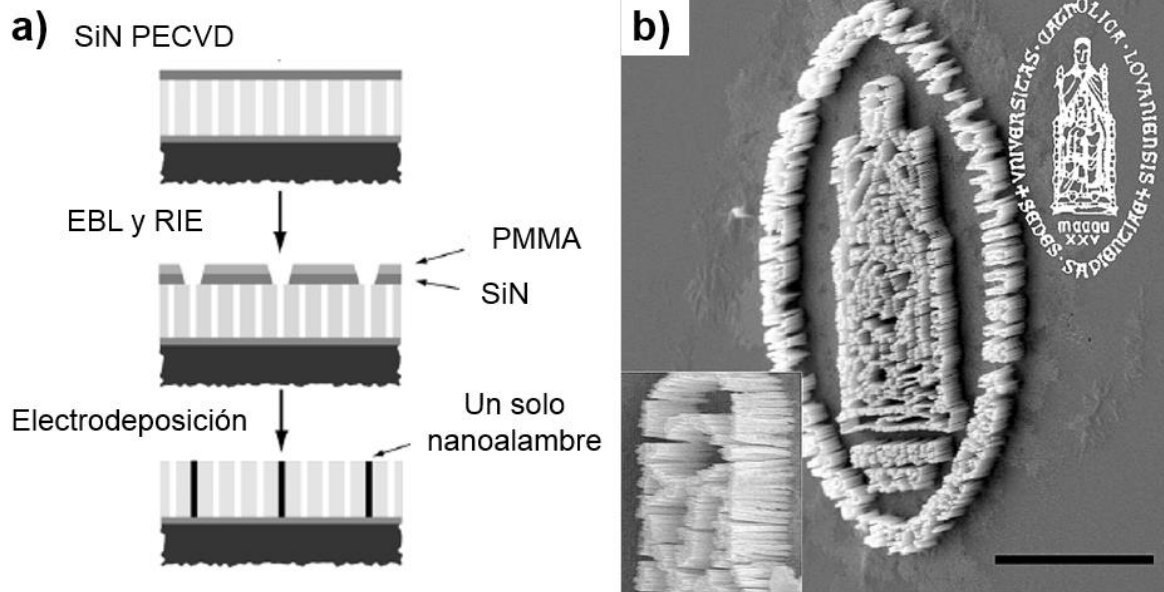


Figura 18. a) Representación esquemática del proceso de fabricación de nanoalambres usando alúmina nanoporosa como molde. b) Un ejemplo de un patrón de nanoalambres de gran complejidad, el emblema de Universidad Católica de Lovaina, la escala mide 10 μm . Figura adaptada del artículo.¹⁷

Se consultó también el trabajo de Maria A. S. Chong y col.⁶¹ publicado en diciembre del 2006 que lleva como título “Combinational template-assisted fabrication of hierarchically ordered nanowire arrays on substrates for device applications”. El objetivo de este trabajo consistió en generar arreglos de alambres con diferentes patrones, para esto, como se muestra en la Figura 19 a) se generaron los patrones deseados por fotolitografía, después se generó una membrana porosa de alúmina sobre los patrones. Finalmente, por electrodeposición se realizaron crecimientos de nanoalambres multicapa de Ni/Au, algunos de los resultados publicados se muestran en la Figura 19 b).

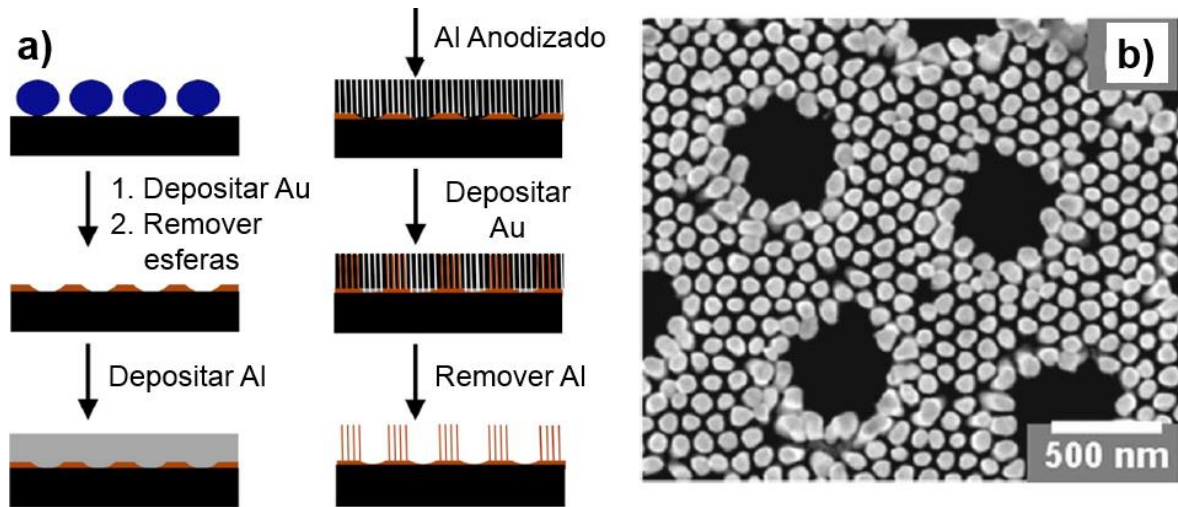


Figura 19. (a) Esquema del método para generar arreglos de nanoalambres sobre sustratos. (b) Imágenes SEM de vista superior de arreglos de nanoalambres con micro-vacíos organizados de manera hexagonal. Figura adaptada del artículo.⁶¹

Otro ejemplo es el trabajo reportado por Antohe Vlad y col.⁴² en el cual utilizan un proceso similar a los mencionados con anterioridad para generar redes de nanoalambres. En la Figura 20 a) se muestra de manera esquemática el proceso de fabricación. Sobre un sustrato de SiO₂ con patrones de Pt recubiertos de Si formados por fotolitografía se deposita una película de Al por sputtering. Posteriormente se anodiza la película de Al para generar poros, con lo que finalmente se generan alambres de Pt por electrodeposición. En la Figura 20 b) se muestra un ejemplo de algunos diseños reportados. En esta se muestran diseños de patrones con grosores de hasta 5 μm perfectamente separados.

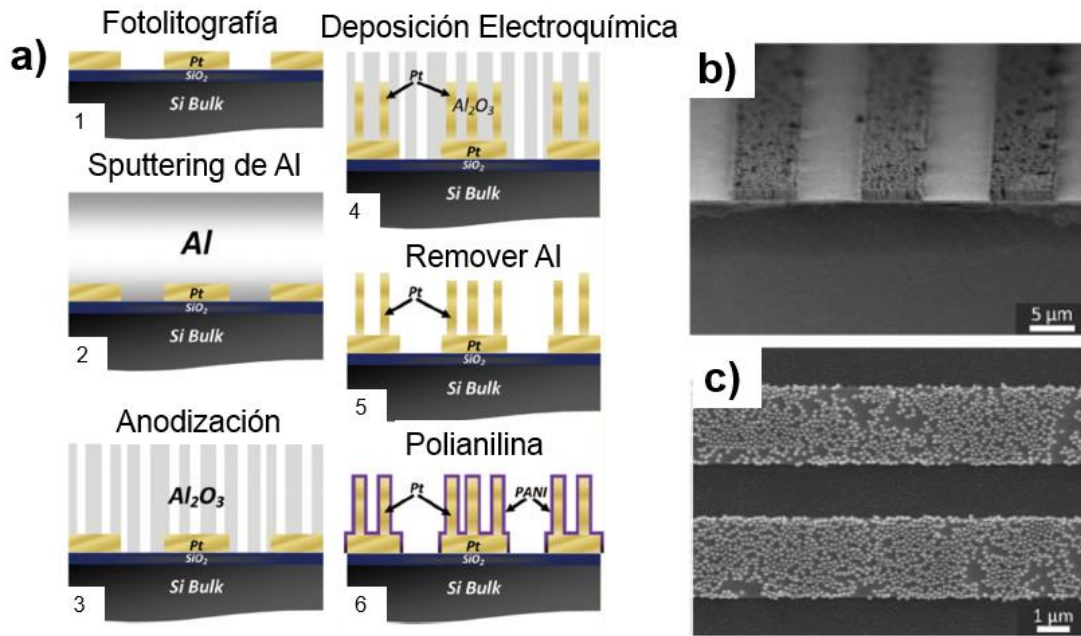


Figura 20. a) Representación esquemática del proceso de fabricación para el crecimiento de nanoalambres sobre distintas estructuras. Micrografías SEM en b) ángulo y c) vista superior de patrones micrométricos de redes de nanoalambres.

Figura adaptada del artículo.⁴²

Se observa que en todos los procesos mencionados en esta sección se requiere de equipo especializado, sistemas de alto vacío (evaporación y sputtering), cuarto limpio para hacer litografía óptica o bien por haz de electrones, sistemas de grabado iónico reactivo, por mencionar algunos. Por lo que claramente los trabajos mencionados llevan implícitos infraestructura costosa y procesos complejos, por lo cual se explica que no haya tantos trabajos reportados sobre nanoalambres microestructurados.

2.4 Estructuración por medio de láser

Como se observó con anterioridad, la mayor parte de los trabajos que reportan la jerarquización o estructuración de partículas magnéticas utilizan las técnicas de litografía o alguna de sus variantes,¹⁹ sin embargo se han reportado otro tipo de técnicas, entre las cuales el uso de láser llama bastante la atención debido a que

las nanopartículas metálicas presentan bajas temperaturas de fusión, baja conductividad térmica y buena absorción del láser.^{62,63}

Paeng D. y col.⁶⁴ reportaron la producción de electrodos flexibles por medio de ablación láser, para esto, se generaron diseños sobre películas de cobre removiendo el mismo con láser sin afectar el sustrato polimérico. Por otro lado, Guo W. y col.⁶⁵ realizaron un estudio de la fabricación de patrones sobre una base de $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ utilizando un láser. Estos lograron generar patrones de líneas curvadas y rectas, como se observa en la Figura 21. Demostrando así la viabilidad del uso de ablación láser para remover áreas y formar patrones sobre distintas superficies.

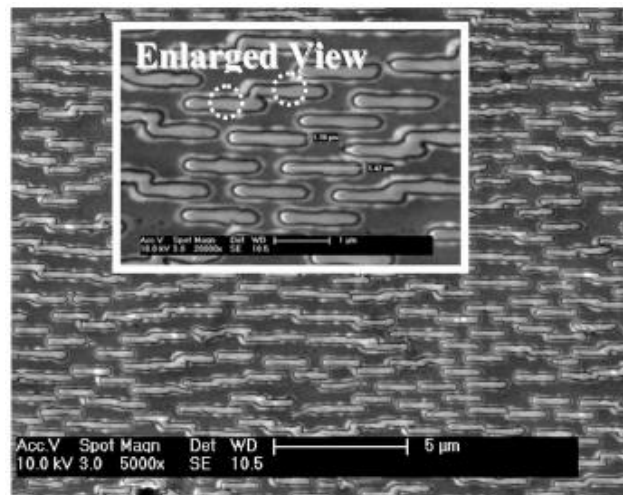


Figura 21. Imagen SEM de a) un arreglo ordenado de estructuras lineales fabricadas por láser.

De particular interés para este trabajo destaca lo reportado en 2016 por V. Kerckhoven y col.⁶⁶ que emplearon un sistema laser para fabricar patrones microestructurados de nanoalambres. El proceso de fabricación se muestra en la Figura 22 a), este comienza con la metalización por ambos lados de una membrana de alúmina. La capa inferior se realizó por medio de evaporación por haz de electrones depositando una película de 1 μm de espesor de Cr (5 nm)/Cu (800 nm)/Au (200 nm). La capa superior se realizó por sputtering depositando una capa de Al de 500 nm de grosor. Posteriormente se realizaron patrones removiendo esta

película por medio de un láser Oxford Technologies Q-Switch, por donde posteriormente se electrodepositaron alambres. Un diseño realizado se muestra en la Figura 22 b), donde se observa que se forman los patrones deseados con geometrías específicas.

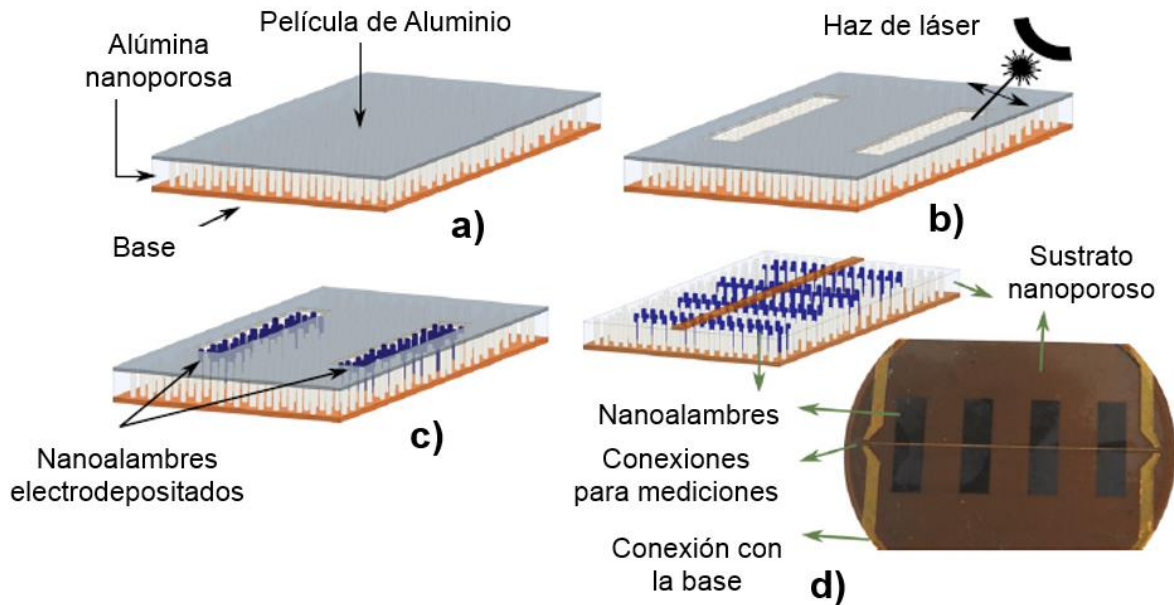


Figura 22. a) Esquema de membrana de alúmina con una capa de Al en la superficie superior, b) apertura de microcanales en la capa de Al utilizando un láser, c) deposición electroquímica de alambres en las aperturas y d) Esquema de un dispositivo microondas, así como su fotografía.

Con estos resultados se demuestra la viabilidad de la generación de arreglos de nanoalambres utilizando un láser para introducir microestructuración.

III. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

La habilidad de modificar la anisotropía magnética en un conjunto de partículas para cumplir con las necesidades de diferentes aplicaciones es un reto. Por lo que han surgido muchas alternativas, una de las cuales consiste en formar arreglos de partículas magnéticas en estructuras organizadas y patrones específicos. Durante muchos años la generación de este tipo de arreglos se ha hecho por fotolitografía, la cual requiere la implementación de equipo y material especializado, lo que encarece y hace complicados estos procesos. Una alternativa ampliamente utilizada es el uso de láser, debido a la alta precisión y selectividad que presenta. Por lo que en este proyecto se plantea generar arreglos de alambres magnéticos en los cuales se induzca una modificación de la anisotropía total del sistema mediante la microestructuración de arreglos bien definidos de nanoalambres empleando ablación láser.

3.2 Hipótesis

Por medio de la ablación láser se podrán generar estructuraciones con patrones y geometrías específicas en redes de alambres magnéticos sintetizados por electrodeposición sobre membranas de alúmina. Así mismo, estas distribuciones espaciales de alambres producirán una variación en la anisotropía magnética efectiva de los ensambles totales

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Estudiar la anisotropía magnetostática en distintos arreglos de redes de alambres generados por deposición electroquímica y estructurados mediante ablación láser basándose en un modelo de campo desmagnetizante efectivo.

3.3.2 Objetivos particulares

- 1) Sintetizar alambres magnéticos de Ni y Co sobre membranas de alúmina, policarbonato y poliéster por deposición electroquímica.
- 2) Encontrar las condiciones adecuadas de trabajo del láser.
- 3) Remover alambres por medio de ablación láser para generar arreglos de alambres con geometrías específicas que puedan propiciar una modificación en anisotropía magnética efectiva.
- 4) Remover alambres de otro tipo de metales que no sean magnéticos.
- 5) Encontrar un material que pueda recubrir las membranas para inhibir el crecimiento de alambres.
- 6) Remover dicho material para generar patrones por donde posteriormente se puedan generar alambres.
- 7) Observar por microscopía óptica las diferencias entre los arreglos de alambres generados en los tres tipos de membranas.
- 8) Realizar un estudio teórico de la posible respuesta magnética a obtener en diseños variados de arreglos de alambres analizando diferentes direcciones.
- 9) Analizar la morfología de los ensambles de alambres por medio de SEM.
- 10) Evaluar las propiedades magnéticas de los ensambles generados removiendo los alambres y el recubrimiento.
- 11) Comparar y explicar la diferencia entre las propiedades magnéticas obtenidas de manera experimental y teórica.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, reactivos y equipos, así como las actividades realizadas durante el desarrollo de este proyecto. Como primer paso, se realizó la síntesis de los alambres magnéticos, los cuales fueron de cobalto y níquel sintetizados por deposición electroquímica; posteriormente se siguieron dos métodos para formar patrones de alambres por medio de ablación láser: remover áreas de alambres o remover una capa orgánica para que posteriormente crezcan los mismos. Una vez obtenidos los materiales, se procedió a la caracterización tanto fisicoquímica como magnética, con el objetivo de evaluar la morfología, la composición y las propiedades magnéticas de dichos materiales.

La síntesis de los materiales fue realizada en el laboratorio de materiales magnéticos en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, bajo la supervisión del Dr. Armando Encinas Oropesa. Los estudios por microscopia electrónica de barrido se realizaron con el apoyo de la MC Ana Iris Peña Maldonado, mientras que los análisis magnéticos fueron llevados a cabo por el Dr. Jose Luis Sánchez Llamazares. Estos estudios fueron realizados en el laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) en IPICYT.

4.1 Equipos, materiales y reactivos

4.1.1 Equipos

1. Fuente de Poder marca Alaska, modelo ATX-250.
2. Bomba de vacío marca WELCH, modelo 2567B-50.
3. Láser XY Plotter marca MakeBlock.
4. Campanas de extracción marca Fisher Hamilton.

4.1.2 Materiales y reactivos

- Membranas de alúmina Whatman, 0.02 μm y 47 mm.

- Membranas de policarbonato Whatman, 0.6 μm y 47 mm.
- Membranas de poliéster Sterlitech, 0.2 μm y 47 mm.
- Solución de Oro para recubrimientos, Caswell.
- Solución de Cu para recubrimientos, Caswell.
- Ácido Bórico (H_3BO_3), J.T. Baker.
- Sulfato de Níquel Hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99%, Sigma-Aldrich.
- Sulfato de Cobalto Heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 99.5%, SCR.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), Fermont.
- Kit Sylgard-184, Dow Corning.
- Solución Indio-Galio eutéctico (InGa), Sigma-Aldrich.
- Alcohol Etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Fermont.
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Fermont.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 98.5%, Sigma-Aldrich.

4.2 Preparación de electrolito

El electrolito no solo es una solución esencial para el transporte de iones entre el ánodo y el cátodo, sino que además contiene el metal del que se generarán alambres. Para el caso del Au y Co se utilizaron electrolitos comerciales, mientras que para el caso del Ni y Co se prepararon los electrolitos. Para esto, primeramente fue necesario dejar en agitación ácido bórico (H_3BO_3) en agua desionizada hasta diluir por completo. Posteriormente se agrega el precursor del metal con el que se quieren generar los alambres, para este proyecto, sulfato de cobalto (CoSO_4) y sulfato de níquel (NiSO_4). La cantidad precursor metálico dependerá de la composición del electrolito.

4.3 Síntesis de alambres

El proceso para generar arreglos de nanoalambres se muestra esquemáticamente en la Figura 23. Primero, con un cotonete se colocó una capa de solución indio-galio eutéctico sobre una de las caras de una membrana de

alúmina Whatman® con un tamaño de poro de $0.2\ \mu\text{m}$ y una distancia entre poros de aproximadamente $0.35\ \mu\text{m}$ (a), el lado pintado se coloca sobre una base funcionando como ánodo, esta base es de aluminio si los alambres a depositar son de níquel, y de cobre si los alambres son de cobalto, oro o cobre (b). Sobre este ánodo se coloca un sello y un contenedor, armando de esta manera la celda electroquímica (c). Los nanoalambres son electrodepositados de manera selectiva dentro de los poros de la membrana de alúmina a temperatura ambiente. (d) Para generar alambres de níquel, se utiliza una solución $0.5\ \text{M NiSO}_4$ como electrolito y un electrodo de níquel como cátodo, mientras que, para generar alambres de cobalto, el electrolito utilizado es $0.5\ \text{M CoSO}_4$ y como cátodo una barra de grafito. Para el cobre y el oro se utilizaron los electrolitos comerciales y un electrodo de platino como cátodo. El tamaño de los alambres se controla variando el tiempo de electrodeposición.

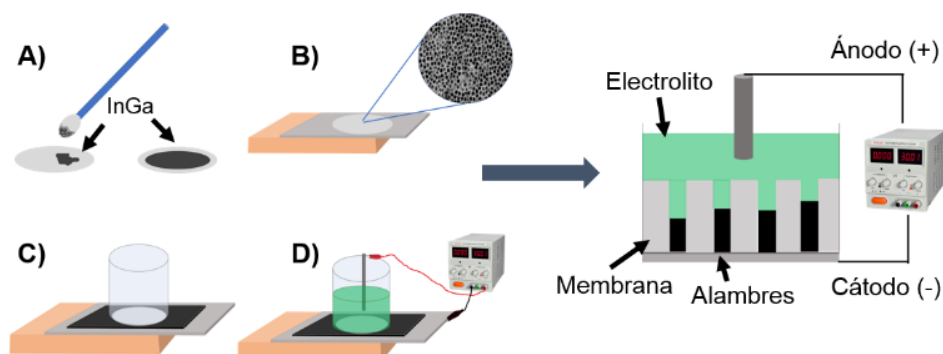


Figura 23. Esquema de la metodología utilizada para la fabricación de nanoalambres.⁶⁷

4.4 Formación de patrones con láser

Para producir geometrías específicas de redes de alambres se siguieron dos métodos. En el primero se utilizó un láser para transferir el patrón deseado removiendo alambres de una membrana en la que previamente se le electrodepositaron redes de alambres. Esto se muestra en la Figura 24.

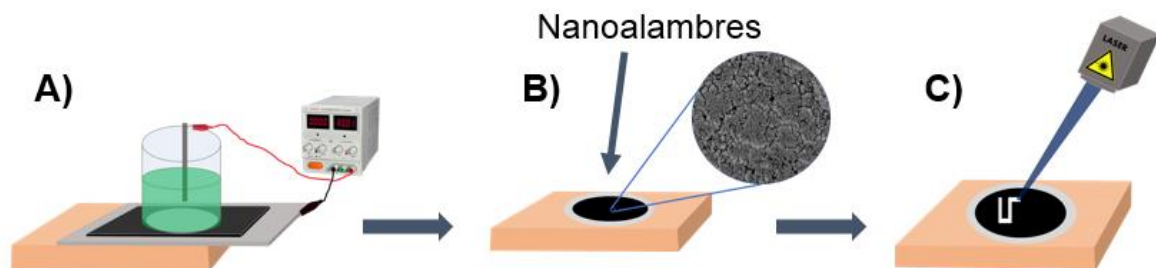


Figura 24. Esquema de la remoción de nanoalambres.

En el segundo método se depositó una capa orgánica sobre una de las caras de la membrana como se observa en la Figura 25a), luego se removieron áreas específicas de la misma por medio de ablación láser b). Posteriormente por electrodeposición se realizó el crecimiento de alambres solo en las áreas donde se removió la capa orgánica, dejando vacíos en las regiones con la capa orgánica c).

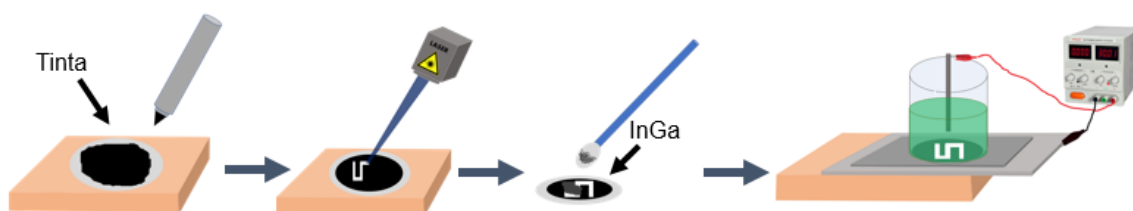


Figura 25. Esquema de la remoción de la capa orgánica.

4.5 Caracterización de los materiales

4.5.1 Microscopia electrónica de barrido

Los estudios se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido Quanta 250, operando con un voltaje de aceleración de 25kV, en modo ambiental. Las muestras a analizar fueron colocadas en un portamuestras de aluminio con una cinta doble cara de carbón.

4.5.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La composición elemental de las muestras fue obtenida mediante EDS, utilizando un detector adjunto en el microscopio electrónico de barrido Quanta 250 mencionado anteriormente. El análisis de la composición se realizó a bajo vacío de 1 Pa.

4.5.3 Microscopia Óptica

Se observó la superficie de los materiales y de las membranas mediante el uso de un microscopio portable digital de USB modelo HT-60S. Las muestras se colocaron sobre una base completamente blanca y se observaron con una magnificación de hasta 500X.

4.5.4 Microscopio Óptico Invertido

Para el estudio del efecto del tiempo en el crecimiento de alambres magnéticos dentro de las membranas se utilizó un microscopio óptico invertido marca Nikon modelo ECLIPSE MA200, utilizando magnificaciones de 5X, 20X y 50X, así como distintos filtros polarizados de luz.

4.5.5 Magnetómetro de muestra vibrante

Los estudios de las propiedades magnéticas se llevaron a cabo en un PPMS por muestra vibrante Quantum Design modelo P525. Las muestras fueron analizadas a valores 2 T. Debido a las diferentes geometrías de los ensambles de alambres, los campos magnéticos aplicados fueron definidos con precisión para cada arreglo para así poder establecer las orientaciones preferenciales de cada uno de ellos.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de diferentes membranas

Como se mencionó en la sección 1.7.2, existen distintas membranas que funcionan como soporte para la síntesis de alambres, entre las cuales, las más utilizadas debido a sus propiedades son las de policarbonato, poliestireno y alúmina. Por lo que, en este proyecto primeramente se observó la superficie y morfología de estas por medio de SEM. Las imágenes se muestran en la Figura 26.

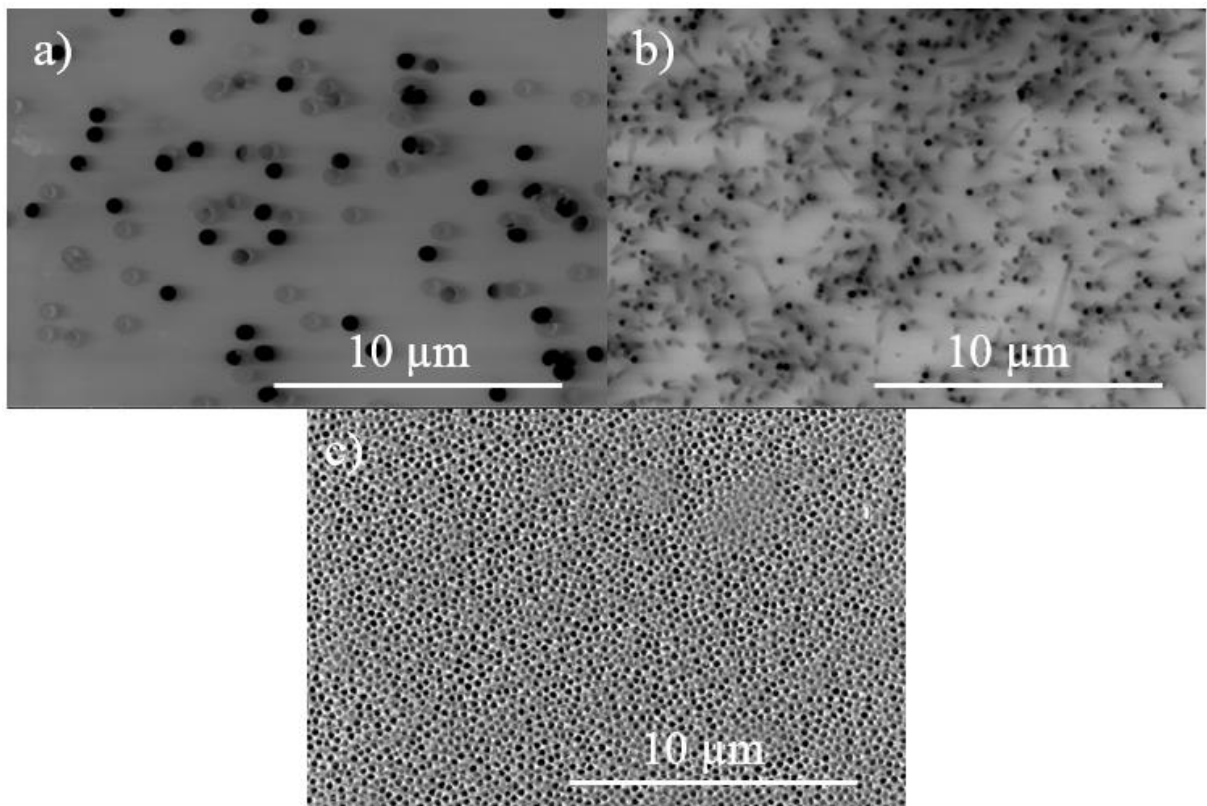


Figura 26. Imágenes SEM de membranas de a) policarbonato, b) poliéster y c) alúmina.

Primeramente, analizando las membranas de policarbonato (Figura 26a), se observa que los poros son casi perfectamente circulares, sin embargo, son mucho

más grandes comparados con los poros presentes en los otros dos tipos de membranas, además, la densidad de poros sobre área es muy baja y se encuentran ordenados aleatoriamente. Por otro lado, las membranas de poliéster presentan un tamaño de poro menor y una densidad mayor comparado con la membrana de policarbonato, sin embargo, a diferencia de esta, no se observa una superficie plana, si no, fibrosa. Finalmente, la membrana de alúmina presenta un tamaño de poro mucho menor que ambas, así como una mayor cantidad de poros ordenados

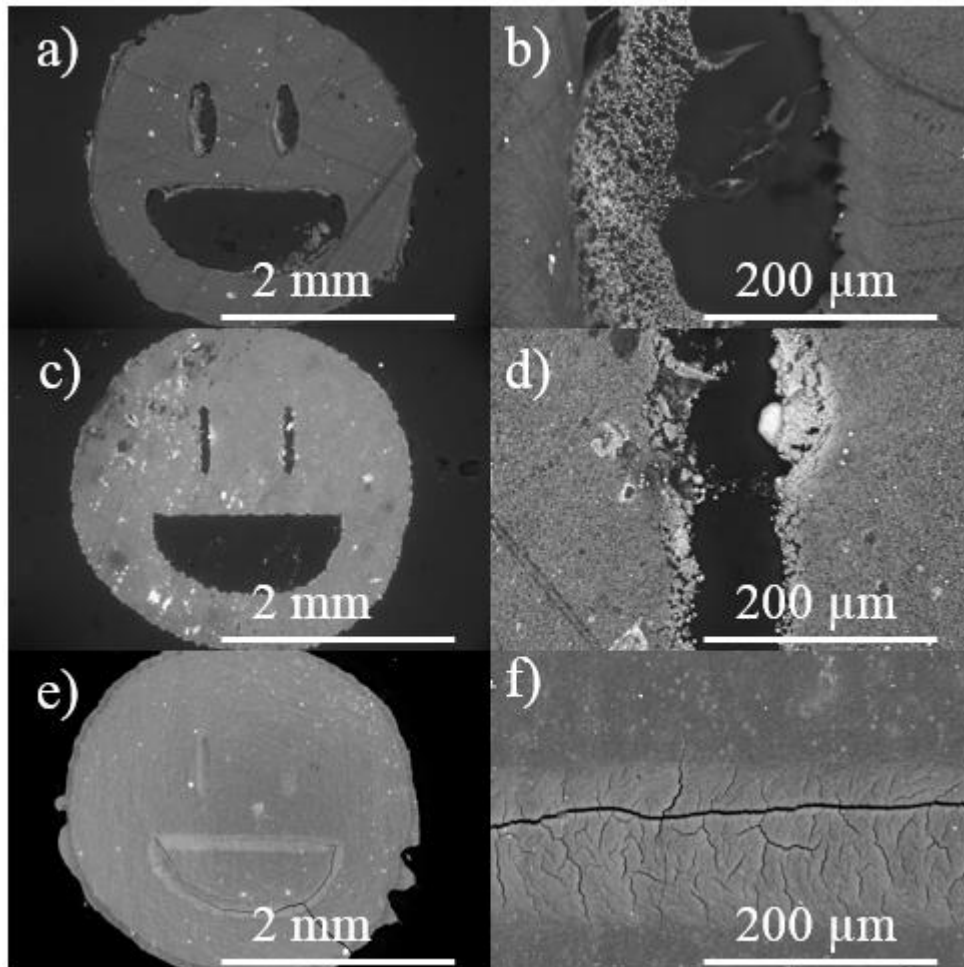


Figura 27. Imágenes SEM de un diseño realizado con láser sobre membranas de a)-b) Policarbonato, c)-d) poliéster y e)-f) alúmina. Las imágenes de la fila derecha corresponden a una magnificación del área por donde paso el láser en las imágenes de la fila izquierda respectivamente.

Se realizaron depósitos de alambres de cobalto sobre los tres tipos de membranas para observar el efecto que tiene sobre estas el láser al tratar de remover los alambres. Se realizó un diseño de una carita sobre cada una de estas, posteriormente se analizaron por SEM, como se observa en la Figura 27. El diseño se pudo realizar sobre los tres tipos de membranas, sin embargo, en las membranas de policarbonato (Figura 27a) y de poliéster (Figura 27c) el láser no solo removió los alambres, sino que también removió la membrana por completo. Si se compara el diseño entre estas dos membranas, se observa que los ojos y la boca (áreas por donde paso el láser) quedan mejor definidas en las membranas de poliéster, lo que significa que las membranas de policarbonato no solo se queman, sino que además lo quemado se extiende más allá del diámetro del haz del láser. Esto se observa mejor en b) y d), las cuales son magnificaciones de un ojo en el diseño presentado en a) y c) respectivamente. En estas, el diámetro por donde el haz pasó en la membrana de policarbonato es mayor que en la membrana de poliéster.

Por otro lado, el diseño realizado sobre la membrana de alúmina (Figura 27e) presenta varias diferencias comparado con las otras membranas. Primeramente, el láser no quemó completamente a la membrana, solo parece que se llevó una parte de esta, resultando en una hendidura y grietas en los lugares por donde paso el láser, además de remover completamente a los alambres. Por lo que, a pesar de que las membranas de alúmina presentan la desventaja de ser bastante quebradizas, estas resisten mejor el calor en comparación con las otras. Además, cabe destacar que, al no quemarse la membrana, esta presenta una mejor definición de los patrones formados por el láser, comparada con las otras membranas.

5.2 Efecto del tiempo en el crecimiento de alambres

Para observar el efecto del tiempo de depósito sobre el tamaño de los alambres y para encontrar el punto en el que los alambres dentro de la membrana alcanzan un tamaño máximo, se realizaron crecimientos de alambres de cobalto sobre membranas de alúmina a 2.5 V por 30, 60, 120 y 180 min. A estas membranas se

les realizo un corte y se observaron de manera transversal con un microscopio metalográfico, estos resultados se observan en la Figura 28.

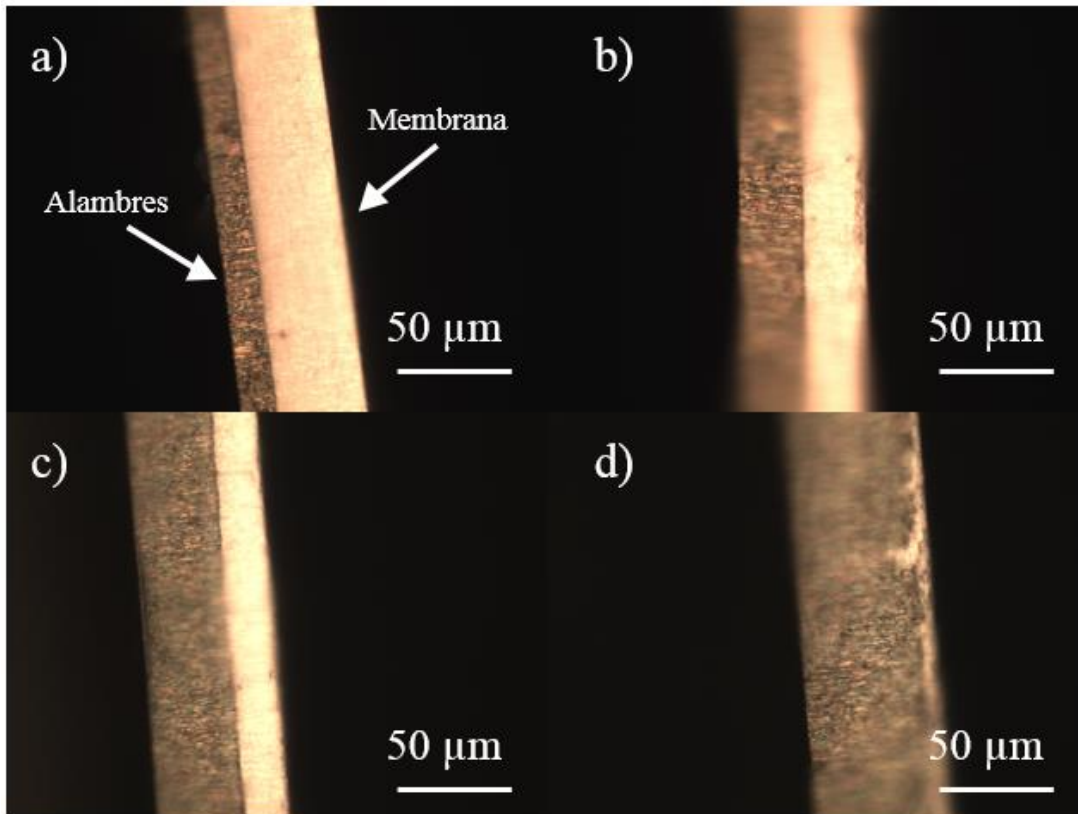


Figura 28. Vista transversal de membranas de alúmina con alambres magnéticos a diferentes tiempos de crecimiento: a) 30 min., b) 60 min., c) 120 min. y d) 180 min.

Se muestran las imágenes obtenidas con una magnificación de 50X de la vista transversal de las membranas con alambres, en estas, la parte oscura corresponde a los alambres dentro de la membrana. Para poder analizar mejor el crecimiento de los alambres con respecto al tiempo, los datos de los resultados mostrados en la figura anterior se colocaron en la Tabla 1.

Tabla 1. Crecimiento de alambres variando el tiempo de depósito.

Tiempo de deposición (minutos)	Altura de nanoalambres (micrómetros)
30	16
60	30
120	40
180	60

Se observa que el crecimiento de los alambres no es lineal, lo cual se debe a distintos factores como el transporte de materia dentro de la celda y la cantidad de iones presentes. Aun así, se alcanzó el tamaño máximo de alambres permitido dentro de la membrana, limitado por el grosor de esta, lo cual es de aproximadamente 60 μm . Esto es de suma importancia debido a que, si se deja mayor tiempo de crecimiento, se forma una película delgada sobre la superficie de las membranas, lo cual afectaría las mediciones de la magnetización y de la anisotropía.

5.3 Efecto del láser sobre membranas de alúmina

Se realizaron crecimientos de alambres magnéticos de diferentes tamaños dentro de las membranas de alúmina, después se intentaron realizar patrones removiendo alambres mediante el uso de láser. Se encontró que solo se pueden remover de manera efectiva alambres con una altura de aproximadamente 5 μm . Se tomaron imágenes de diferentes patrones realizados removiendo los alambres magnéticos, los resultados se muestran en la Figura 29a) y b). Las zonas oscuras corresponden a las zonas con alambres magnéticos, mientras que las zonas blancas corresponden a las áreas por donde paso el láser y removió los alambres. Se pudieron realizar diferentes diseños con las redes de alambres logrando realizar figuras con grosores de hasta 70 μm , mientras que la distancia mínima entre una figura y otra está definida por el diámetro del haz. Además de remover alambres

magnéticos, también se removió la capa orgánica, como se muestra en la Figura 29c) y d), donde las zonas oscuras corresponden a la capa orgánica sin alambres. Se pueden realizar tanto dibujos continuos como series de puntos, pero los micropatrones son más gruesos comparados con el método previamente mencionado.

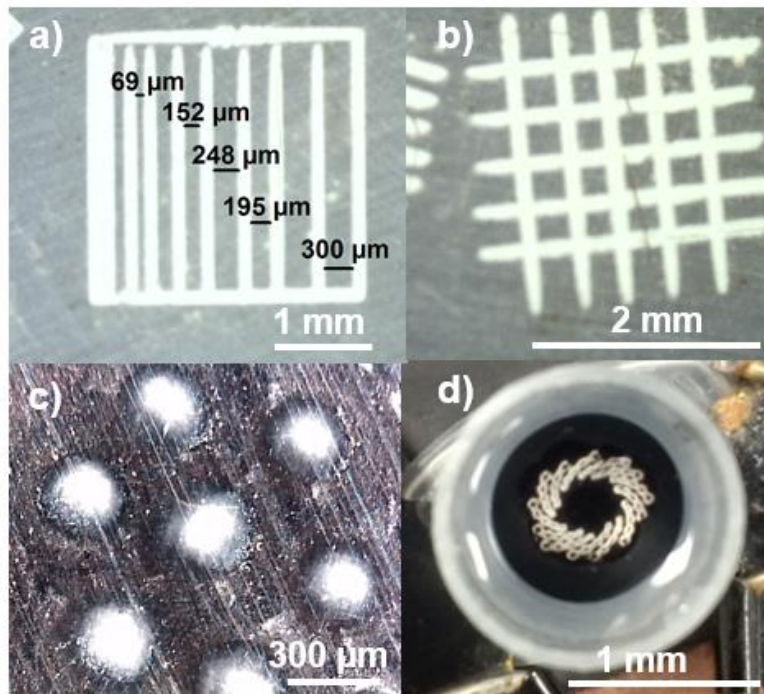


Figura 29. Imágenes de diseños hechos por ablación láser sobre: a)-b) membranas con alambres y c)-d) membranas con una capa orgánica.

Otro tipo de diseños realizados removiendo la capa orgánica se muestran en la Figura 30. En esta se muestran diseños de líneas a)-b) y círculos c)-d) obtenidas por microscopio óptico aplicando diferentes filtros de luz. Al igual que en la imagen anterior las áreas oscuras en la Figura 31 b) y d) corresponden a la capa orgánica y el área blanca corresponde a donde paso el láser. En la Figura 31 a) y c) se utilizó un filtro de luz para analizar con mayor detalle el área libre de alambres, donde se observan canales bien definidos.

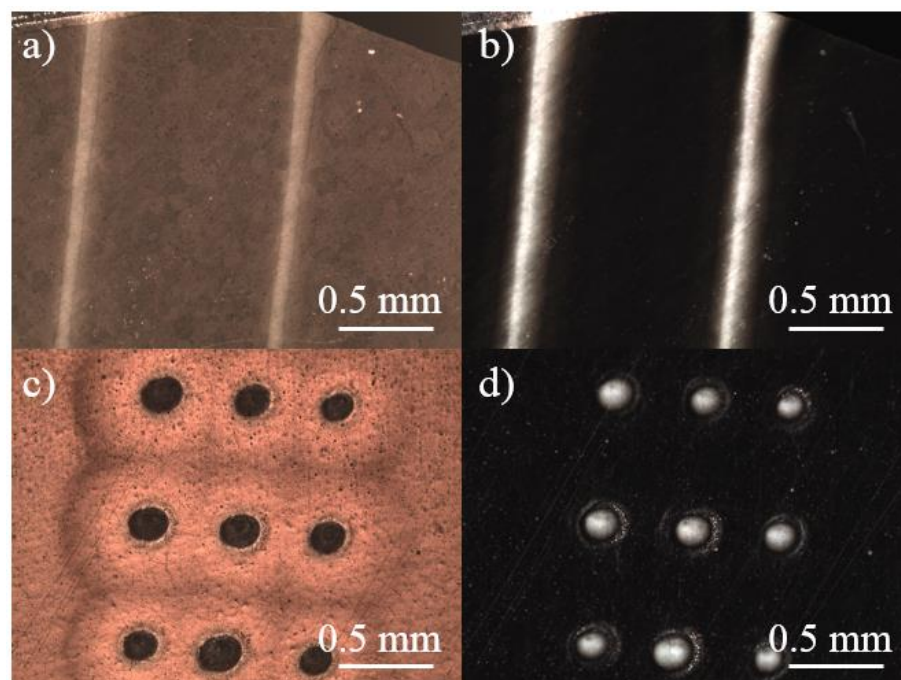


Figura 30. Imágenes obtenidas por microscopio óptico con diferentes filtros polarizados de diseños realizados removiendo la capa orgánica sobre membranas de alúmina, a)-b) líneas y c)-d) círculos.

En vista de que se pudieron realizar diseños removiendo con láser una capa sobre membranas de alúmina, se realizaron dos diseños diferentes, un pentágono (Figura 31a) y una serie de 6 círculos (Figura 31b). Estas posteriormente se colocaron dentro de una celda electrolítica y se realizó un crecimiento de alambres de cobalto a 2.5 V por 60 min, finalmente se removió la capa orgánica con acetona. Los resultados se observan en la Figura 31c) y d) respectivamente donde se muestra que el crecimiento de alambres solo ocurrió en las áreas que no estaban expuestas a la capa orgánica, es decir, las partes por donde pasó el láser. También se observa que la capa orgánica en la periferia de por donde paso el láser no se pudo remover con acetona, esto se debe a que estas áreas se carbonizaron e impregnaron sobre la membrana. A pesar de que el área carbonizada no se puede remover, esta no afecta el crecimiento de los alambres, por lo que se demostró que se pueden generar arreglos de alambres magnéticos con geometrías específicas a

través de dos métodos, remover una capa orgánica o remover los alambres directamente.

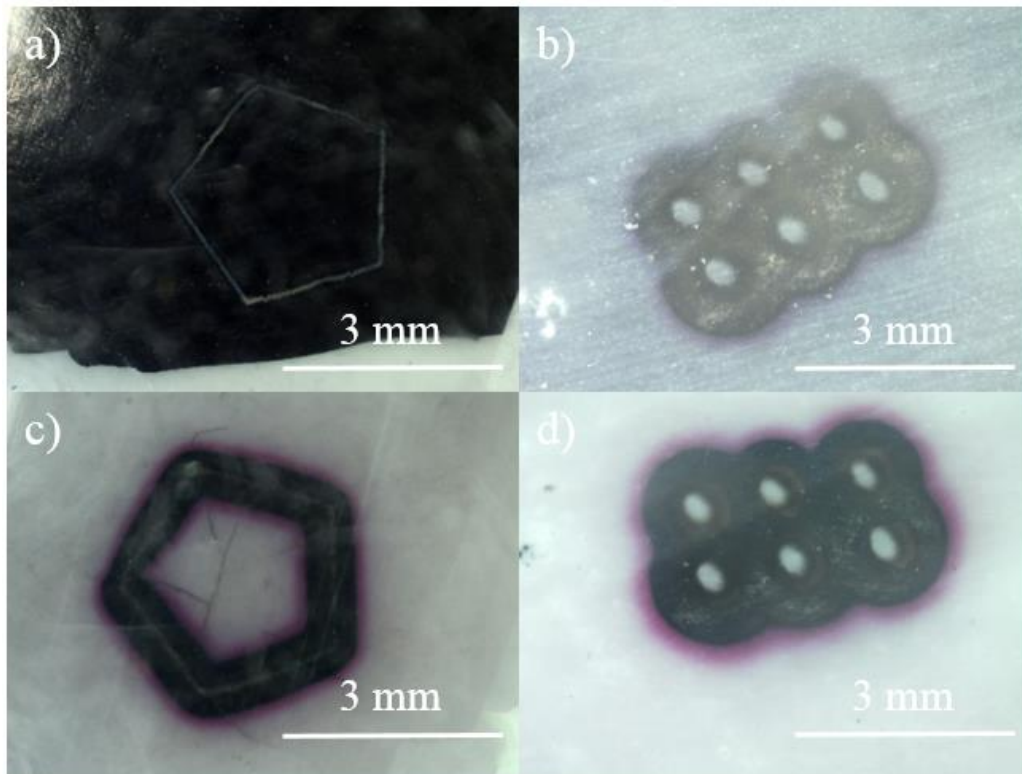


Figura 31. Imágenes de microscopio óptico de membranas de alúmina con a)-b) diseños realizados removiendo una capa orgánica con láser y c)-d) posteriormente se crecieron alambres.

5.4 Análisis morfológico y elemental

Por otro lado, se tomaron imágenes SEM de diferentes etapas en la fabricación de ensambles de alambres, las cuales se muestran en la Figura 32. En la imagen a) se observa que las membranas presentan nanoporos de aproximadamente 200 nm de diámetro por donde pueden crecer alambres. En la Figura 32 b) se muestra una membrana de alúmina a la cual se le agregó previamente una capa orgánica y parte de esta fue removida con el láser. Se observa que en el área donde se encuentra la capa orgánica (lado izquierdo) los poros de la membrana quedan

completamente bloqueados, mientras que el área por donde paso el láser (lado derecho) queda completamente libre de la capa orgánica.

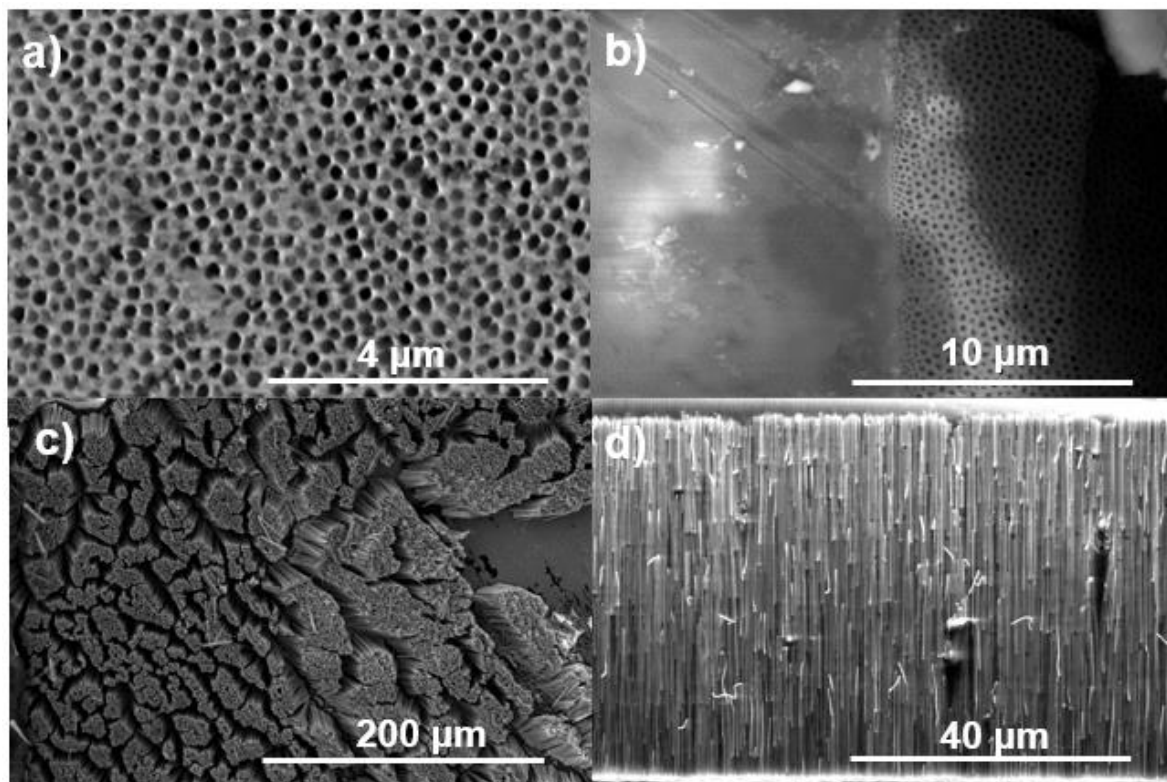


Figura 32. Micrografías obtenidas por MEB de: a) una membrana de alúmina sin alambres, b) la capa orgánica removida por láser, c) alambres sin membrana y d) diseño removiendo alambres.

En la Figura 32c) se muestra una micrografía de alambres después de remover una membrana de alúmina con un solvente apropiado. En la Figura 32 d) se muestra una vista transversal de una membrana con nanoalambres magnéticos. Los alambres presentan un tamaño uniforme de aproximadamente 60 μm, se encuentran bien alineados y son continuos.

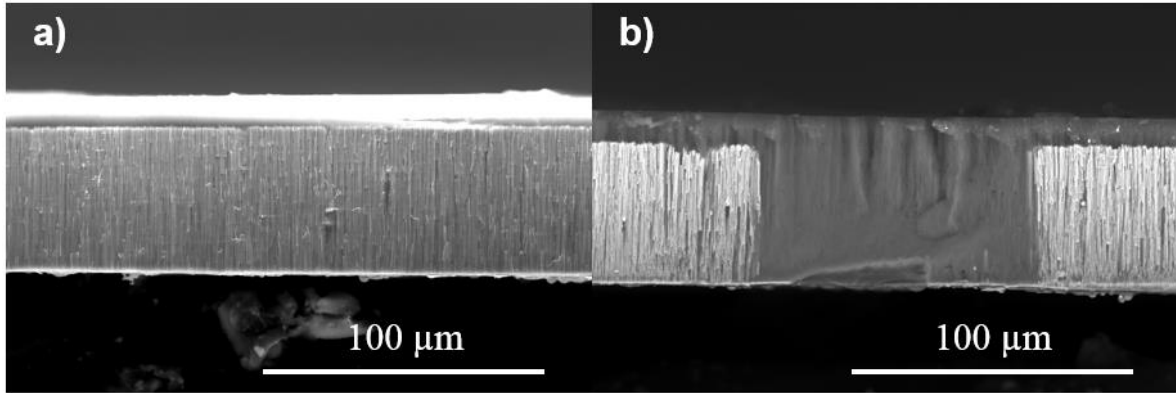


Figura 33. Vista transversal de una membrana de alúmina con alambres de Ni donde a) se tienen los alambres completos y b) donde paso el láser y removió los alambres.

También se tomaron imágenes SEM de una vista transversal de alambres de Ni, como se observa en la Figura 33. En esta se realiza un comparativo entre una membrana completamente llena de alambres Figura 33 a) y una membrana en donde se removieron los alambres con el láser Figura 33 b). En esta última se nota que el área por donde pasó el láser quedó libre de alambres, por lo que se demostró que se pueden producir arreglos ordenados de alambres con geometrías bien definidas.

Además de sintetizar alambres magnéticos, también se sintetizaron alambres de cobre y de oro con el objetivo de observar el efecto del láser sobre estos alambres. En la Figura 34 se muestra un diseño realizado removiendo alambres de a) Cu y b) Au, mientras que c) y d) corresponden a una magnificación de estos respectivamente, además se muestran los espectros EDS de las zonas por donde pasó el láser. Se observa que estas zonas adquieren una coloración diferente, lo que nos indica que los alambres fueron removidos, sin embargo, si analizamos los espectros EDS correspondientes se observa que todavía hay una presencia de estos metales lo que indica que no se removieron por completo. Con esto se demostró que el láser puede funcionar con otro tipo de metales, no solo magnéticos.

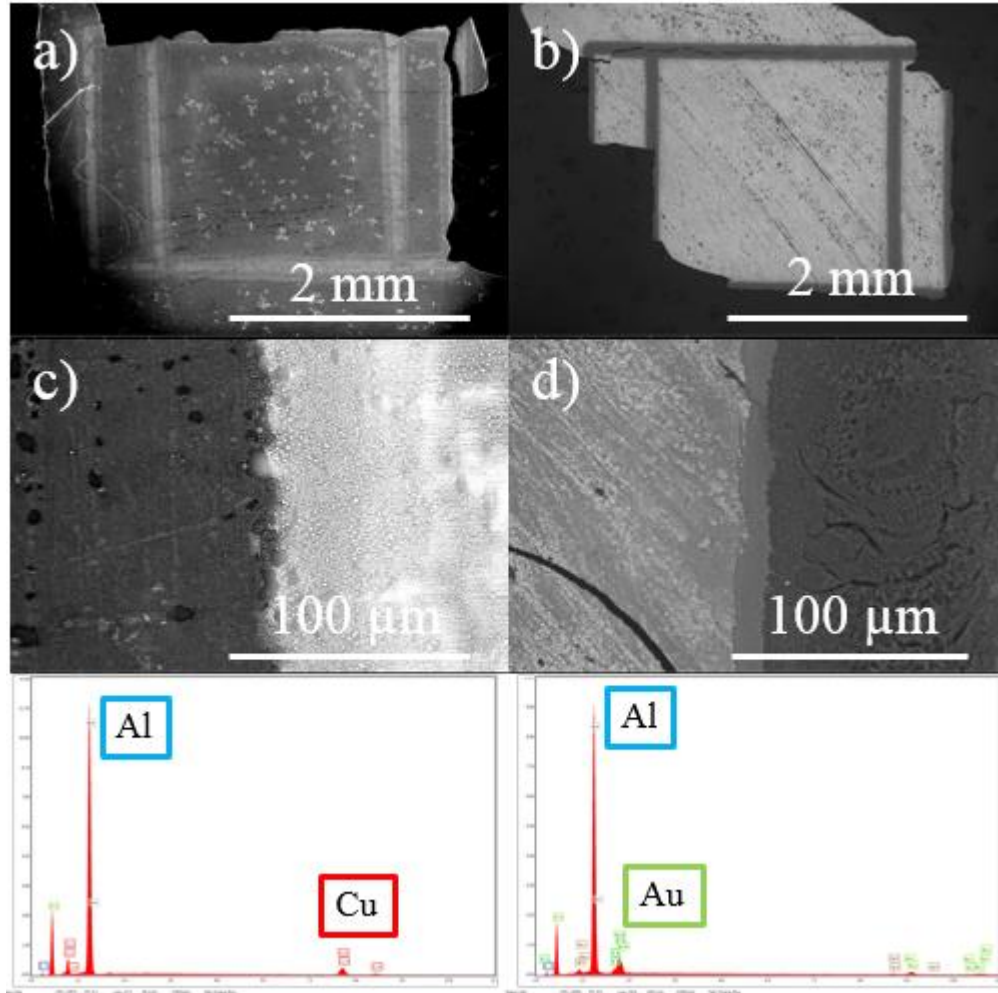


Figura 34. Imágenes de diseños realizados sobre membranas de alúmina removiendo alambres de a) cobre y b) oro. Las imágenes c) y d) son magnificaciones de a) y b) respectivamente mientras que las imágenes del fondo son EDS de las mismas.

Se realizó un análisis elemental de distintas muestras mediante EDS para comprobar si la composición de los alambres observados corresponde al electrolito utilizado. Un ejemplo de esto se observa en la Figura 35 donde se muestra una membrana de alúmina cubierta de alambres de Ni. En la figura a) se muestra la parte de atrás de la membrana, en donde se coloca una película de InGa para comenzar el crecimiento de alambres (Sección 4.3), esto corresponde a lo observado en el espectro a la derecha de esta imagen. Por otro lado, en la figura b)

se muestra la parte de enfrente, la cual está cubierta por alambres. Su respectivo espectro nos muestra que estos son efectivamente de Ni, mientras que el contenido de aluminio se atribuye a la membrana.

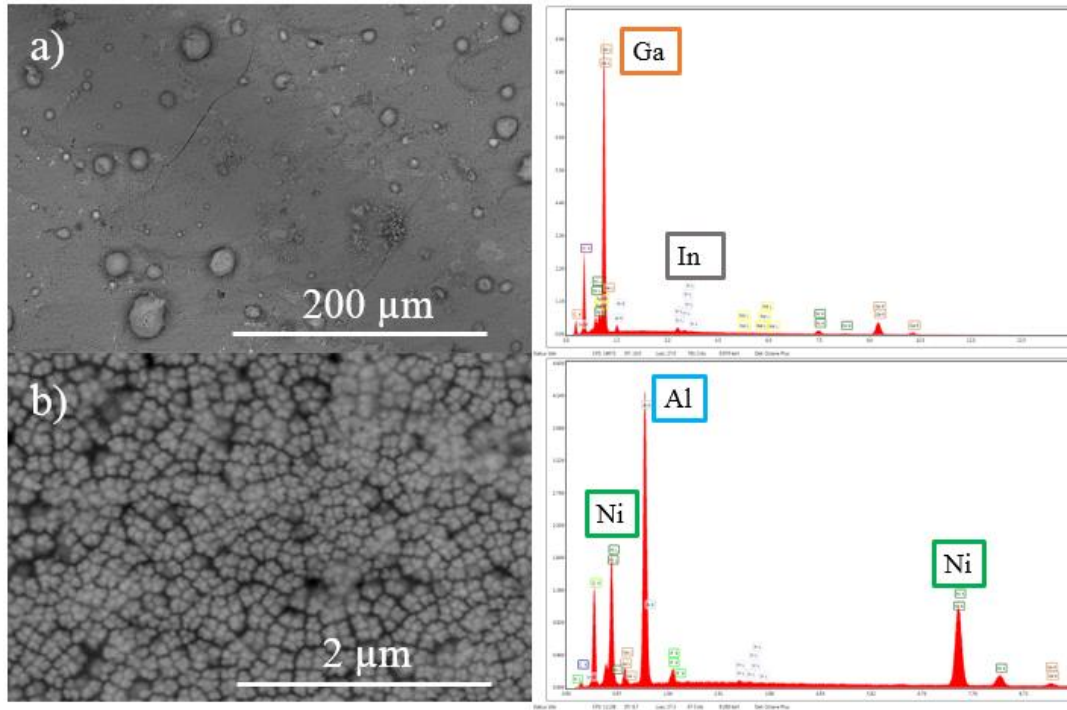


Figura 35. Imágenes SEM de membranas de alúmina a) parte de atrás, donde se tiene una capa de InGa y b) parte de enfrente donde se tienen los alambres de Ni. En la derecha se encuentran los EDS de las imágenes de la izquierda respectivamente.

5.5 Anisotropía magnética inducida por la interacción dipolar

En la presente sección se presentan los resultados del efecto de anisotropía magnética inducida por la interacción dipolar en sistemas jerárquicos. Estos han sido obtenidos a partir del modelo de anidaciones del campo desmagnetizante efectivo dado por la ecuación (51). Primeramente, analizamos un sistema jerárquico con las características y dimensiones de las muestras fabricadas a base de nanoalambres reportados en la sección anterior. La idea es estimar con el modelo

el orden de magnitud de la anisotropía magnética inducida por la interacción dipolar a fin de compararlo con los resultados experimentales. Posteriormente utilizamos el modelo para analizar las propiedades magnéticas, en particular la anisotropía magnética, en sistemas jerárquicos elaborados a base de partículas esféricas que han sido reportados en estudios recientes.

Se realizó un estudio teórico de la anisotropía magnetoestática total usando el programa GeoGebra, la muestra considerada, como se muestra en la Figura 36, es una membrana de alúmina cuadrada de 3x3 mm, compuesta por barras formadas por conjuntos de alambres. En este estudio se varió el grosor de las barras (B), así como la distancia entre una barra y otra (L), manteniendo la altura de los alambres en 60 μm y el largo de las barras en 3 mm. Se eligieron barras debido a que es el diseño más sencillo en el que se puede observar la anisotropía. El diseño utilizado se muestra en la Figura 36.

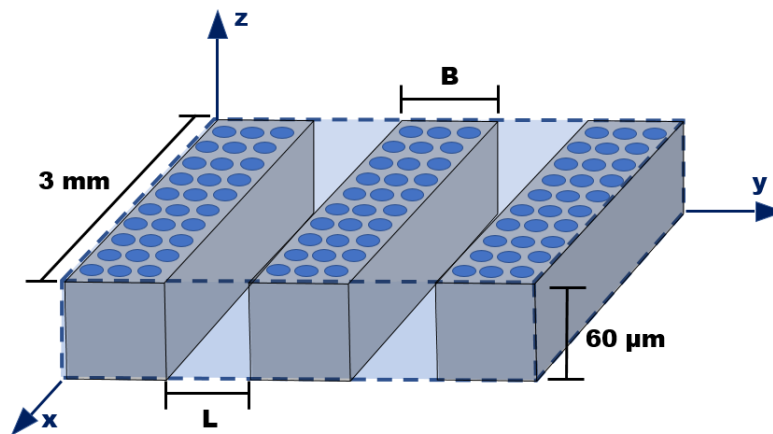


Figura 36. Ilustración de la muestra utilizada para el estudio de la anisotropía magnetoestática.

Cabe destacar que también se utilizaron otro tipo de diseños, pero se hablará de estos más adelante en la sección 5.5. Independientemente del diseño utilizado en este proyecto, se utilizó la misma ecuación, para la cual es necesario definir algunos términos. El campo de anisotropía magnética efectiva se define como $H_T = M_S(N_T^x -$

N_T^z), donde el eje difícil es en la dirección x y la dirección fácil es tomada en el eje z , modificando la ecuación (51):

$$\Delta N_T^{xz} = \Delta N_1^{xz} + (\Delta N_2^{xz} - \Delta N_1^{xz})P_1 + (\Delta N_3^{xz} - \Delta N_2^{xz})P_1P_2 \quad (52)$$

Para el diseño mostrado en la Figura 36, P_1 corresponde a la fracción de empaquetado de la membrana, la cual forma una red hexagonal, como se observa en la Figura 37.

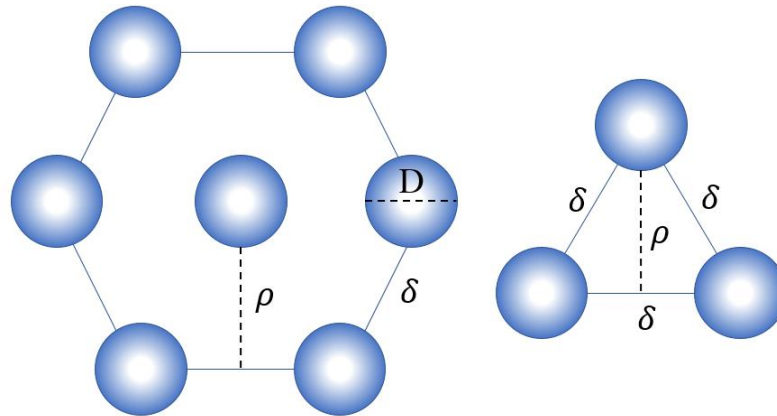


Figura 37. Representación de la distribución de poros en una membrana de alúmina.

En esta figura se muestra una representación ideal, donde se hace la suposición de que los poros son círculos y el arreglo que forman es una red hexagonal casi perfecta, donde D corresponde a el diámetro de los poros, mientras que δ corresponde a la distancia entre poros y ρ es la apotema de cada hexágono. Para calcular P_1 , la ecuación queda como sigue:

$$P_1 = \frac{\text{Área Ocupada}}{\text{Área Total}} = \frac{\left(\frac{1}{4}\pi D^2\right) 3}{\left(\frac{\text{Perímetro} \cdot \rho}{2}\right)} \quad (53)$$

Donde $\text{Perímetro} = 6\delta$ y para calcular ρ se utiliza el teorema de Pitágoras como sigue:

$$c^2 = a^2 + b^2 \rightarrow \delta^2 = \left(\frac{\delta}{2}\right)^2 + \rho^2 \quad (54)$$

De donde se obtiene que:

$$\rho = \delta \sqrt{3/4} \quad (55)$$

Por lo que al final:

$$P_1 = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D}{\delta}\right)^2 \quad (56)$$

Para las membranas Whatman® utilizadas en este proyecto, P_1 tiene un valor de aproximadamente 0.27. Por otro lado, P_2 corresponde a la fracción de empaquetado de las barras y está dado por:

$$P_2 = \frac{Vol. Ocupado}{Volumen Total} = \frac{B}{B + L} \quad (57)$$

ΔN_1 y ΔN_3 corresponden a la anisotropía de forma de los alambres y del volumen completo en el que los alambres se encuentran confinados (líneas punteadas en la figura 3) respectivamente. Dado que los alambres se pueden considerar como cilindros largos y el volumen completo como una película delgada, los respectivos factores desmagnetizantes se mencionaron en la sección 1.3. Por otro lado, ΔN_2 corresponde a las barras formadas por arreglos de alambres, por lo que para obtener el valor adecuado se utiliza la ecuación (23).

Se observa que la ecuación (52) presenta una amplia variedad de términos modificables como altura de los alambres y su densidad, grosor de las barras, separación entre barras, geometría de la figura resultante, entre otras. Todos estos términos afectan el valor resultante de la anisotropía magnética efectiva. Para el caso mencionado con anterioridad, se sustituyen los valores correspondientes para obtener la siguiente ecuación:

$$\Delta N_T = 2\pi + (\Delta N_2 - 2\pi)(0.27) - (4\pi + \Delta N_2)(0.27) \left(\frac{B}{B+L} \right) \quad (58)$$

Cabe destacar que $H = NM_S$ por lo que si se multiplican los valores resultantes de la ecuación (58) por la magnetización de saturación M_S del metal utilizado para la generación de alambres (1400 emu/cm³ para el cobalto) se obtendría el campo efectivo, el cual nos proporciona un indicativo de si se podrá observar este efecto al realizar un análisis magnético experimental.

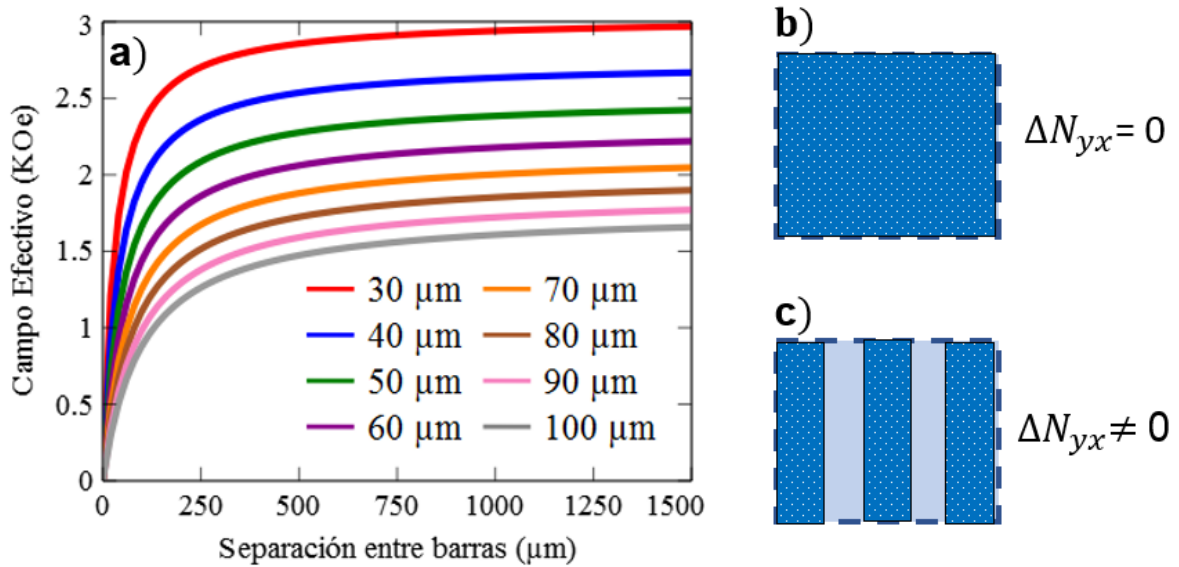


Figura 38. a) Campo efectivo en ΔN_{yx} en función de la separación entre barras formadas por alambres a diferentes grosores de barras indicados en la leyenda. Vista superior de una red de alambres magnéticos cuando a) $\Delta N_{yx} = 0$ y cuando b) $\Delta N_{yx} \neq 0$.

Primeramente, Se eligió observar la anisotropía en el plano yx de acuerdo con la Figura 36 debido a que, como se mencionó en la sección 1.3.1, los alambres alargados y las películas delgadas no presentan anisotropía en estos planos, por lo que $\Delta N_{xy} = 0$. Sin embargo, como se muestra en la Figura 38, eso no sucede para todos los casos. Se observa que cuando no hay separación entre barras el sistema se comporta como una película delgada, por lo que se elimina completamente la

anisotropía en el plano cumpliendo la condición mencionada con anterioridad. Esto se observa mejor en la Figura 38 b). Sin embargo, a medida que aumenta la separación entre barras también aumenta el campo efectivo y, por ende, la anisotropía. En el caso extremo, cuando la separación entre barras es muy grande, como se observa en la Figura 38 c), entonces la anisotropía presente corresponde una sola barra, sin ningún otro tipo de interacción. Conforme las barras se van acercando comienza a observarse un efecto de interacción entre una barra y otra, lo que disminuye la anisotropía.

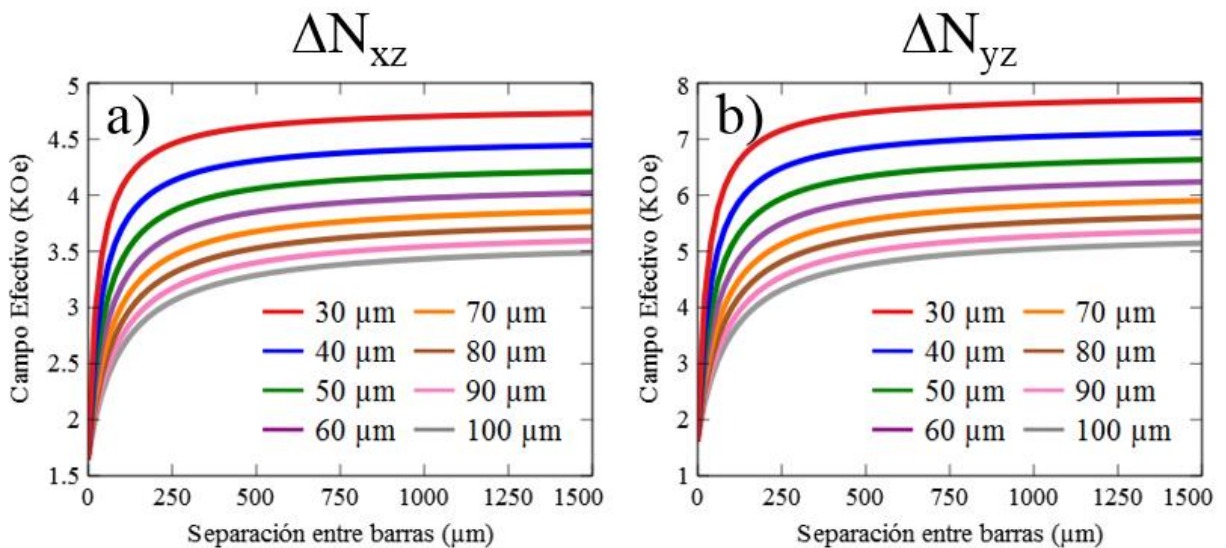


Figura 39. Campo efectivo en a) ΔN_{xz} y b) ΔN_{yz} en función de la separación entre barras formadas por alambres a diferentes grosores de barras indicados en la leyenda.

Se realizó el estudio de la anisotropía también en los planos xz y yz debido a que, tanto en una película delgada como en un alambre alargado la anisotropía en estos planos debería ser la misma, en otras palabras $\Delta N_{xz} = \Delta N_{yz}$. Sin embargo, como se observa en la Figura 39 las anisotropías de ambos planos no son iguales, demostrando que se induce una anisotropía en estos planos al introducir la estructuración.

Por otro lado, se realizó un comparativo entre los planos xz , yx y yz para un caso específico con el objetivo de comparar la respuesta en la anisotropía en cada uno de los casos. Los resultados se muestran en la Figura 40. En esta se observan tres curvas correspondientes a las anisotropías observadas, en una muestra cuadrada de 3×3 mm formada por barras de $100 \mu\text{m}$ con separaciones de entre 0 a $1500 \mu\text{m}$.

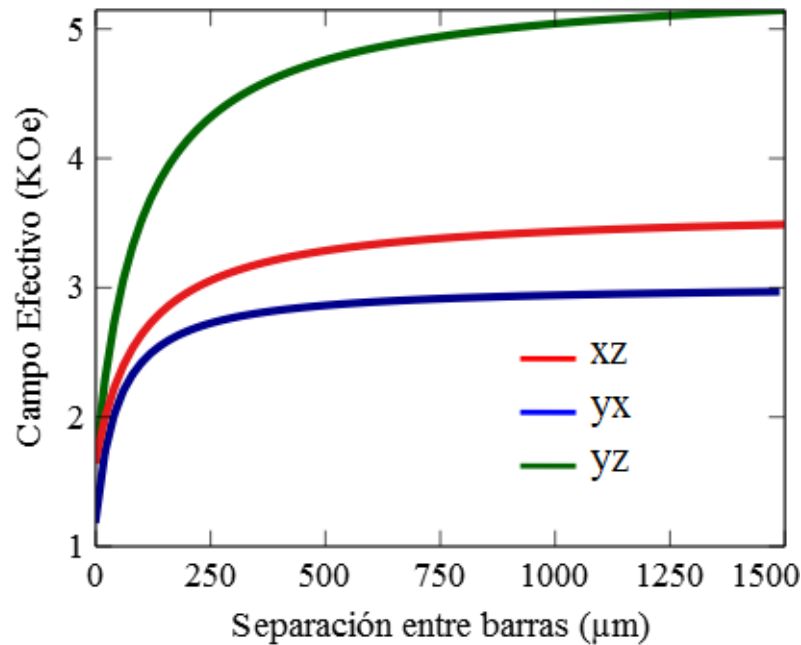


Figura 40. Campo efectivo en ΔN_{xz} , ΔN_{yx} y ΔN_{yz} para barras de $100 \mu\text{m}$ de grosor formadas por nanoalambres en función de la distancia entre barras.

El comportamiento de estas curvas indica que hay una dirección preferencial de magnetización entre los dos ejes que se están comparando. Entre más alto sea el valor de campo efectivo mayor es la preferencia por una de las dos direcciones. Se observa que los valores para ΔN_{xz} y ΔN_{yx} son muy parecidos, mientras que la curva correspondiente a ΔN_{yz} es mayor que las otras dos, lo que significa que hay mayor anisotropía cuando se compara el eje y con el eje z , por lo que hay una preferencia por el eje z debido a la interacción de los alambres en el arreglo total.

También se realizó un estudio de la anisotropía en un diseño diferente, un conjunto de prismas cuadrangulares, como se observa en la Figura 41. Esto con el

objetivo de comparar ambos diseños y observar que diferencia se generan al tener una figura isotrópica en el plano xy .

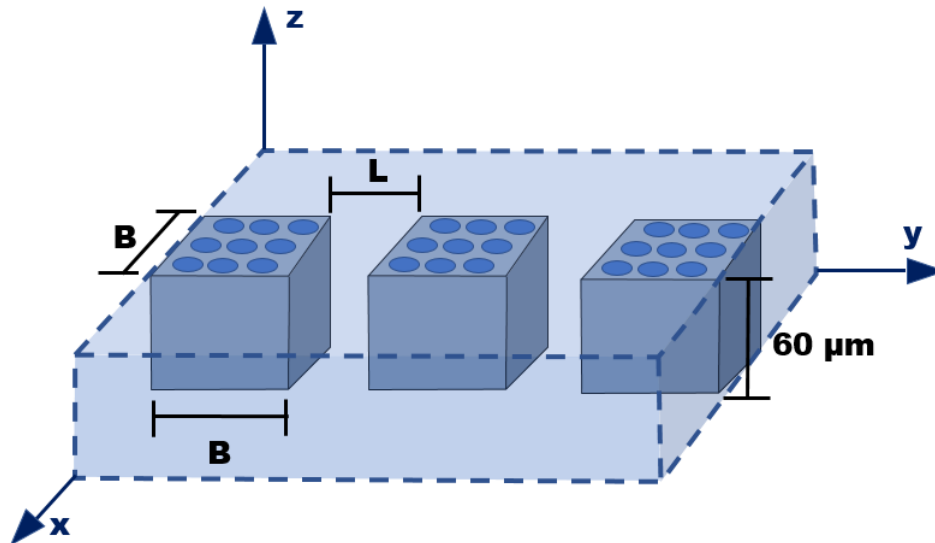


Figura 41. Ilustración de la muestra utilizada para el estudio de la anisotropía magnetoestática.

Se realizó el estudio de la anisotropía en esta figura en ΔN_{xz} , ΔN_{yx} y ΔN_{yz} , los resultados para prismas cuadráticos con $60 \mu\text{m}$ de altura y $100 \mu\text{m}$ de lado variando la separación entre figuras en el eje x se muestran en la Figura 42, junto con los resultados de la Figura 41. Se observa que para ΔN_{yx} el campo efectivo es cero para cualquier separación, esto se debe a que en ese plano cada una de las geometrías en esta jerarquización (alambres, prismas cuadrados y películas delgadas) son isotrópicas. Además, es de esperarse que para ΔN_{xz} , ΔN_{yz} los valores sean iguales, siendo estos más altos que los valores obtenidos al tener barras. Estos resultados indican que al tener prismas cuadrados solo se observará anisotropía al comparar cualquier eje con el eje z .

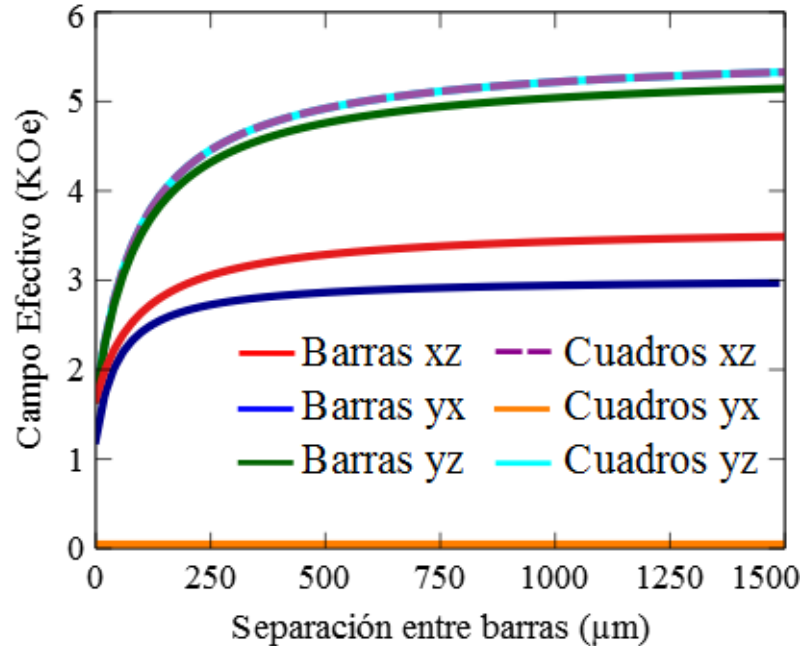


Figura 42. Campo efectivo en ΔN_{xz} , ΔN_{yx} y ΔN_{yz} para barras y prismas cuadrados de 100 μm en función de la distancia entre las figuras formadas por alambres.

Por otro lado, Fabian y col.²⁵ reportaron la síntesis y el estudio de distintas estructuras magnéticas ordenadas de manera jerárquica (sección 2.2). En este se obtuvieron entre otras cosas, los factores desmagnetizantes N_i de las estructuras mencionadas, por lo que se puede realizar un contraste entre los resultados reportados y los que se obtendrían mediante el modelo matemático utilizado en esta tesis. Para esto se tomaron las muestras reportadas en este artículo que llevan como nombre *Circ*, *Circ_hex* y *Rect*, las cuales están conformadas por partículas esféricas magnéticas de 20 ± 2 nm de diámetro, empaquetadas formando arreglos de mayor tamaño con una forma definida, cilindros en el caso de *Circ* y *Circ_hex*, y en forma de prismas cuadrados para el caso de la muestra *Rect*. Estos ensamblajes a su vez se localizan en sitios de red con geometrías bien definidas; una red cuadrada en el caso de las muestras *Circ* y *Rect* y una red hexagonal en el caso de *Circ_hex*, como se muestra en la Figura 43.

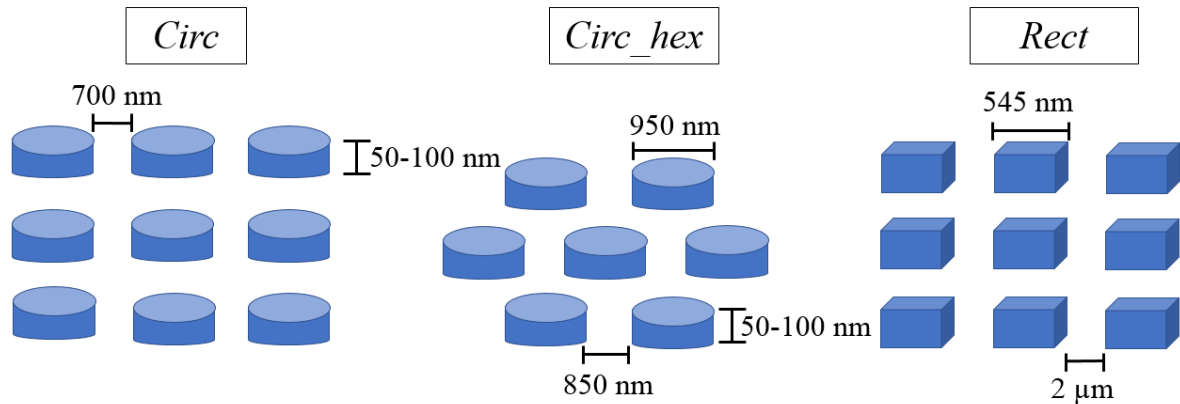


Figura 43. Estructuras jerárquicas: *Circ*) Ensambls cilíndricos en una red cuadrada; *Circ_hex*) Ensambls cilíndricos en una red hexagonal y *Rect*) Ensambls de prismas cuadrados en una red cuadrada.

Los factores desmagnetizantes de *Circ* y *Circ_hex* se calcularon utilizando integrales elípticas completas de acuerdo con la ref.,³³ mientras que para *Rect* se calcularon utilizando la ref.,³² además se consideró que el empaquetado de las partículas esféricas presenta una configuración aleatoria, por lo que se tomaron valores de $0.5 \leq 0.64$ de acuerdo con el estudio realizado por Normile y col.⁶⁸

En la Tabla 2 se muestran del lado izquierdo, los factores desmagnetizantes N_{ii} reportados por el autor mientras que del lado de derecho se encuentran los factores desmagnetizantes N_i calculados en este proyecto. Se observa que, en todos los casos, los factores desmagnetizantes N_i difieren de los valores de una esfera, los cuales son $N_{x,y,z} = 4\pi/3$. Esto demuestra que las propiedades del ensamble total no quedan definidas por las propiedades de las partículas individuales, si no por el efecto colectivo de todas.

Se muestra que los valores de N_x y N_y son iguales para todos los casos, lo cual se debe a que, en esos ejes, tanto los cuadros como lo círculos son anisotrópicos. Por otro lado, al comparar los resultados para *Circ* y *Circ_hex* se obtuvo una variación en los factores desmagnetizantes, esto se atribuye a que se pudieron tomar valores distintos para el empaquetado de las partículas. Además, el autor

considera que se tienen elipsoides, mientras que en este proyecto se consideraron cilindros finitos, por lo que los tensores pudieran ser diferentes. Para la muestra *Rect* los valores resultaron similares, por lo que se demuestra que el modelo utilizado en este proyecto se puede aplicar para cualquier conjunto de partículas definidas por un volumen específico.

Tabla 2. Valores para los factores desmagnetizantes calculados en este proyecto N_i y los reportados en ref.²⁵ N_{ii} .

Nombre	N_{xx}	N_{yy}	N_{zz}	N_x	N_y	N_z
<i>Circ</i>	0.61	0.61	11.34	1.97	1.97	8.62
<i>Circ_hex</i>	1.19	1.19	10.19	1.98	1.98	8.61
<i>Rect</i>	2.1	2.1	8.38	2.22	2.22	8.13

Se realizó un estudio para comparar observar las discrepancias entre los valores que se obtendrían mediante el modelo utilizado en este proyecto y los resultados obtenidos de manera experimental. Para esto lo que se utilizó el estudio realizado por Wen y col.⁶⁰ los cuales generaron por medio de fotolitografía patrones de zanjas en forma de barras rectangulares con una profundidad de aproximadamente 3 μm sobre un sustrato de silicón. Estas fueron posteriormente rellenas con partículas esféricas de ferrita de cobalto siguiendo dos metodologías, en la primera se colocaron las partículas al azar sin una orientación preferencial, mientras que en la segunda se aplicó un campo magnético para orientar las partículas en una dirección específica y así agregar una contribución por anisotropía magnetocristalina. Una representación del sistema se muestra en la Figura 44.

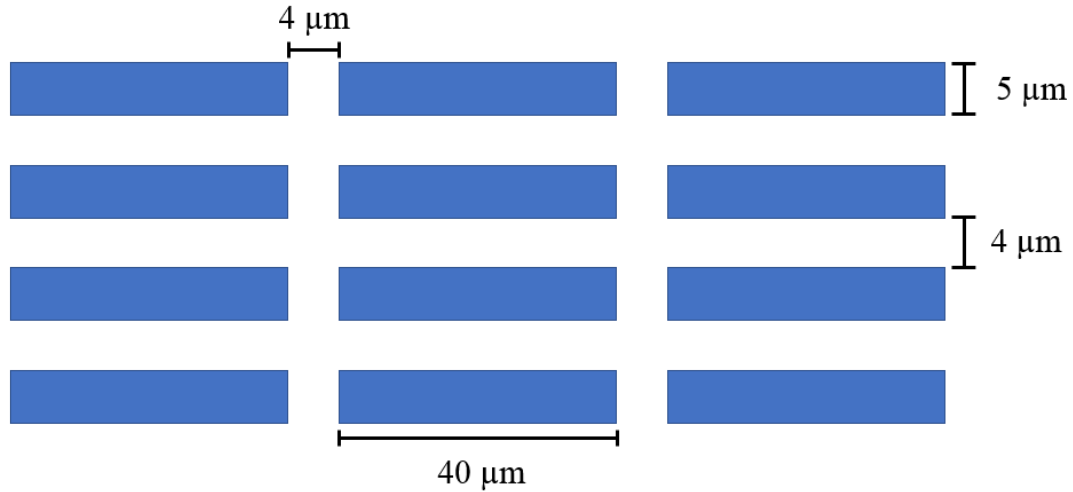


Figura 44. Esquema de un sistema de barras idénticas.

Para estudiar este sistema se modificó la ecuación 45, agregándole un término más de interacción para quedar de la siguiente manera:⁶⁹

$$N_T = N_1 + (N_2 - N_1)P_1 + (N_3 - N_2)P_1P_2 + (N_4 - N_3)P_1P_2P_3 \quad (59)$$

Donde P_1 , P_2 y P_3 corresponden a las fracciones de volumen del empaquetado de las partículas esféricas dentro de una barra, un conjunto de barras en una sola columna y un conjunto de columnas en el ensamble total respectivamente. Mientras que N_1 , N_2 , N_3 y N_4 corresponden a los factores desmagnetizante de una esfera, un prisma rectangular, otro prisma rectangular y una película delgada respectivamente. Esto se observa mejor en la Figura 45.

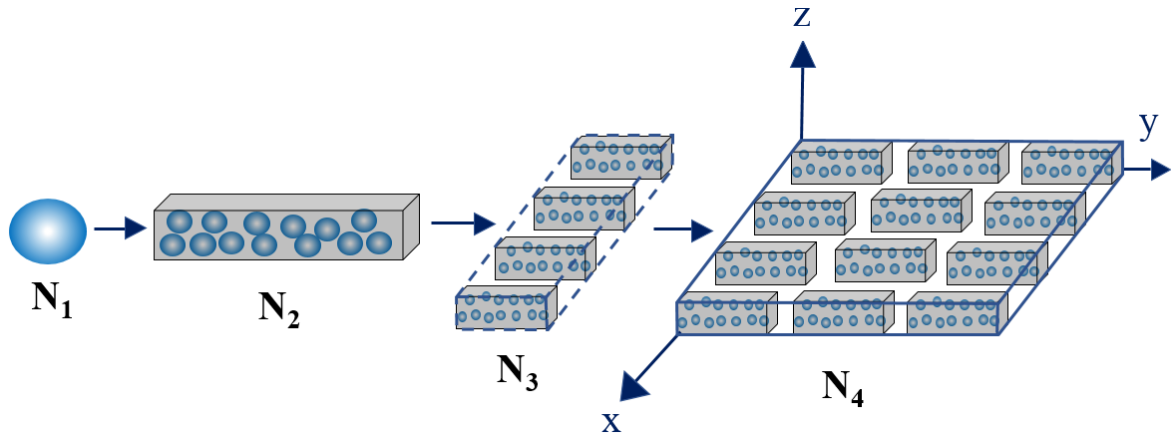


Figura 45. Esquema de un sistema anidado formado por un conjunto de barras idénticas conformadas por partículas esféricas, donde cada nivel del sistema se encuentra caracterizado por un factor desmagnetizante N_i .

Los factores desmagnetizantes obtenidos fueron $N_x = 2.92$, $N_y = 2.21$ y $N_z = 7.43$ de acuerdo con los ejes mostrados en la Figura 45. Esto nos indica que el eje de fácil magnetización es a lo largo de las barras (eje y), mientras que es más difícil magnetizar la muestra en el eje z , lo cual corresponde con las curvas de histéresis reportadas en el artículo (Figura 46) cuando las partículas presentan una orientación aleatoria o, en otras palabras, cuando se desprecia la contribución de la anisotropía magnetocristalina.

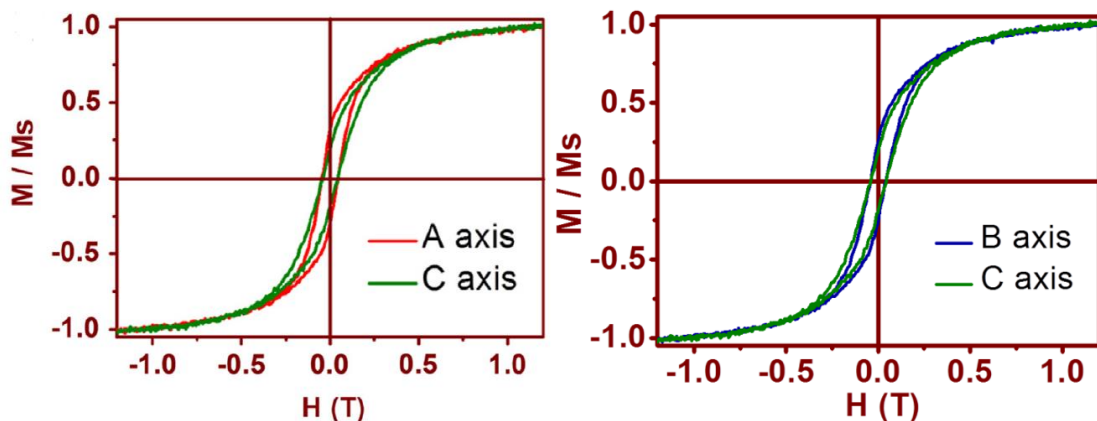


Figura 46. Ciclos de histéresis de ensambles de barras con las direcciones de medición en A (eje y), B (eje x) y C (eje z).

A pesar de que el modelo utilizado considera partículas completamente uniformes y no consideran otro tipo de interacción entre partículas que no sea de origen magnetoestático, este modelo funciona bastante bien para predecir el comportamiento real de una muestra independientemente del número de anidaciones o niveles jerárquicos. Con esto en mente se analizó como afectaría la separación de las barras en este mismo sistema. Para esto se calcularon los factores desmagnetizantes N_x , N_y y N_z al separar las barras de 0 a 40 μm tanto en el eje x como en el eje y de acuerdo con la Figura 45. Los resultados se muestran en la Figura 47.

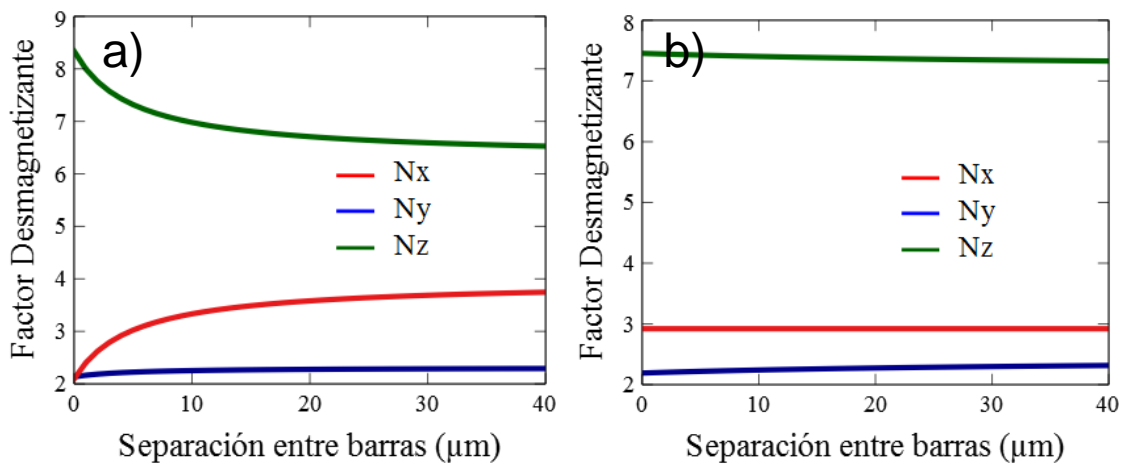


Figura 47. Factores desmagnetizantes para un arreglo de barras formadas por partículas esféricas en función de la distancia entre barras en a) el eje x y b) el eje y .

En esta figura se muestran los valores de los factores desmagnetizantes en función de la separación entre barras en el eje x (Figura 47 a) y el eje y (Figura 47 b), en donde se observa que al no tener separación en el eje x ocurre una competencia entre N_x y N_y debido a que los valores que se obtienen son casi iguales, sin embargo al aumentar la separación entre barras el valor de N_z comienza a disminuir, mientras que N_x aumenta, lo que indica que se comienza a favorecer un poco más la magnetización en el eje z mientras que el eje x se hace menos

favorable. Por otro lado, se observa que independientemente de la separación entre barras en el eje y , los factores desmagnetizantes permanecen constantes, lo que indica que la separación en ese eje no afecta las propiedades del ensamble total.

VI. CONCLUSIONES

Se presentaron dos métodos confiables y simples para la fabricación de arreglos ordenados de alambres: remover los alambres directamente o remover una capa orgánica permitiendo el crecimiento de estos. Ambos métodos permiten estructurar redes de nanoalambres, pero debido a su naturaleza presentan sus ventajas y desventajas. Por un lado, el uso del láser permitió la formación de geometrías de tamaños limitados por el diámetro del haz, sin embargo, se encontró un tamaño máximo de alambres que el láser puede remover. Por otra parte, al utilizar la capa orgánica se logran realizar crecimientos de alambres de mayor tamaño, sin embargo, los arreglos que se forman también son de mayor tamaño comparándolos con el otro método.

También se realizó un estudio comparativo entre el modelo matemático utilizado en este proyecto y los resultados reportados por diferentes autores, con lo que se concluyó que es un modelo bastante confiable para predecir el comportamiento de un arreglo de partículas magnéticas con una forma específica definidas por un volumen conocido. Por otro lado, se determinó la anisotropía magnetoestática total de distintos ensambles magnéticos con patrones variados donde fue posible observar cambios significativos en la anisotropía, demostrando que se puede inducir una anisotropía como resultado de las interacciones dipolares al modificar la forma de los arreglos.

VII. PERSPECTIVAS

Durante el desarrollo de este trabajo quedaron ciertos puntos que consideramos sería importante desarrollar más adelante, por lo que un estudio más detallado y profundo podría resultar en importantes mejoras en los métodos y técnicas aquí presentados. Por un lado, se podrían utilizar distintos láseres para analizar su efecto sobre las membranas y los alambres. También se podrían variar los tipos de recubrimientos orgánicos utilizados, así como el grosor de la capa que se aplica sobre las membranas.

Con respecto a la parte magnética, se podría realizar un estudio detallado variando la fracción de empaquetado de los alambres en los arreglos, así como la altura de los alambres, lo que tendría repercusiones importantes en el comportamiento de los ensambles.

Otro punto muy importante a desarrollar posterior a este estudio sería la obtención de ciclos de histéresis de distintos ensambles, debido a que esto podría presentar un interesante comparativo con respecto a los resultados obtenidos en este proyecto.

VIII. REFERENCIAS

- (1) Garcia, J.; Prida, V. M.; Vega, V.; Rosa, W. O.; Caballero-Flores, R.; Iglesias, L.; Hernando, B. 2D and 3D Ordered Arrays of Co Magnetic Nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *383*, 88–93.
- (2) Kang, L.; Cui, C.; Yang, W.; Guo, J. Fabrication and Magnetic Properties of Sm-Co/Fe-Co and Sm-Co/Fe-Co-Dy Magnetic Nanowires. *Superlattices Microstruct.* **2017**, *107*, 246–253.
- (3) Vega, V.; Böhnert, T.; Martens, S.; Waleczek, M.; Montero-Moreno, J. M.; Görlitz, D.; Prida, V. M.; Nielsch, K. Tuning the Magnetic Anisotropy of Co–Ni Nanowires: Comparison between Single Nanowires and Nanowire Arrays in Hard-Anodic Aluminum Oxide Membranes. *Nanotechnology* **2012**, *23* (46), 465709.
- (4) Xi, H.; Gao, Y.; Liu, Z.; Han, G.; Lu, J.; Li, Y. Inter- and Intra-Nanowire Magnetic Interaction in Co/Cu Multilayer Nanowires Deposited by Electrochemical Deposition. *Phys. B Condens. Matter* **2017**, *518*, 77–80.
- (5) Vlad, A.; Mátéfi-Tempfli, M.; Antohe, V. A.; Faniel, S.; Reckinger, N.; Olbrechts, B.; Crahay, A.; Bayot, V.; Piraux, L.; Melinte, S.; et al. Nanowire-Decorated Microscale Metallic Electrodes. *Small* **2008**, *4* (5), 557–560.
- (6) Vázquez, M.; Hernández-Vélez, M.; Asenjo, A.; Navas, D.; Pirola, K.; Prida, V.; Sánchez, O.; Baldonado, J. L. Preparation and Properties of Novel Magnetic Composite Nanostructures: Arrays of Nanowires in Porous Membranes. *Phys. B Condens. Matter* **2006**, *384* (1-2), 36–40.
- (7) Hultgren, A.; Tanase, M.; Chen, C. S.; Meyer, G. J.; Reich, D. H. Cell Manipulation Using Magnetic Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (10), 7554–7556.
- (8) Cisternas, E.; Vogel, E. E. Improving Information Storage by Means of Segmented Magnetic Nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *388*, 35–39.
- (9) Geng, L. D.; Jin, Y. M. Magnetic Vortex Racetrack Memory. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *423*, 84–89.
- (10) Panina, L. V.; Makhnovskiy, D. P.; Morchenko, A. T.; Kostishin, V. G. Tunable Permeability of Magnetic Wires at Microwaves. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *383*, 120–125.
- (11) Zhan, Q.; He, W.; Ma, X.; Liang, Y.; Kou, Z.; Di, N.; Cheng, Z. Applied Field Mössbauer Study of Shape Anisotropy in Fe Nanowire Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (20), 4690–4692.
- (12) Zhang, Y.; Zhang, J.; Yuan, L.; Li, G.; Zhang, X.; Yue, Z.; Li, L. Synthesis and Microwave Magnetic Properties of Magnetite Nanowire Arrays in Polycarbonate Templates. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, S403–S406.
- (13) Martínez-Huerta, J. M.; Medina, J. D. L. T.; Piraux, L.; Encinas, A. Configuration Dependent Demagnetizing Field in Assemblies of Interacting Magnetic Particles. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25* (22), 226003.
- (14) Cisternas, E.; Faúndez, J.; Vogel, E. E. Stabilization Mechanisms for Information Stored in Magnetic Nanowire Arrays. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *426*, 588–593.

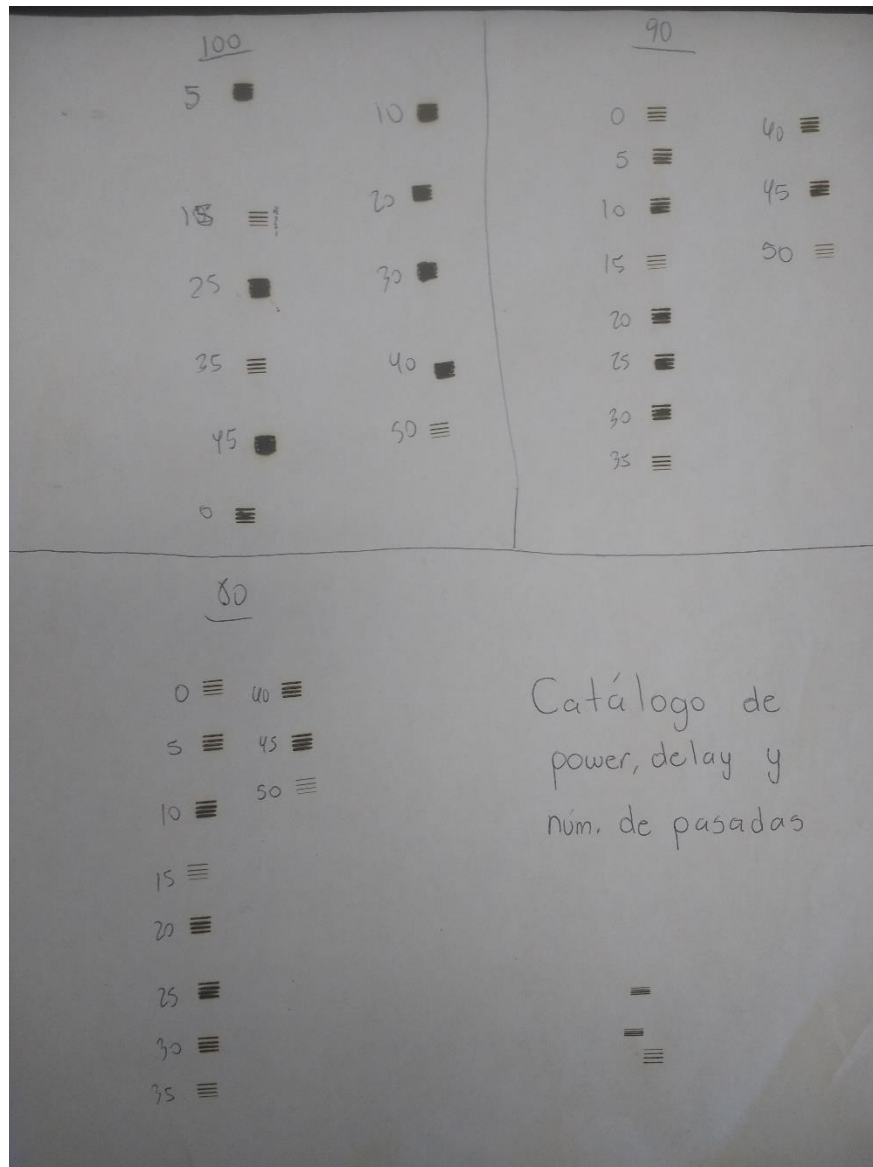
- (15) Terris, B. D.; Thomson, T. Nanofabricated and Self-Assembled Magnetic Structures as Data Storage Media. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38* (12), R199–R222.
- (16) Ozdemir, T.; Sandal, D.; Culha, M.; Sanyal, A.; Atay, N. Z.; Bucak, S. Assembly of Magnetic Nanoparticles into Higher Structures on Patterned Magnetic Beads under the Influence of Magnetic Field. *Nanotechnology* **2010**, *21* (12), 125603.
- (17) Vlad, A.; Mátéfi-Tempfli, M.; Faniel, S.; Bayot, V.; Melinte, S.; Piraux, L.; Mátéfi-Tempfli, S. Controlled Growth of Single Nanowires within a Supported Alumina Template. *Nanotechnology* **2006**, *17* (19), 4873–4876.
- (18) Cowburn, R. P.; Adeyeye, A. O.; Bland, J. A. C. Magnetic Domain Formation in Lithographically Defined Antidot Permalloy Arrays. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70* (17), 2309–2311.
- (19) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angew Chem Int Ed* **1998**, *37*, 550–575.
- (20) Cho, J.; Fujii, Y.; Konioshi, K.; Yoon, J.; Kim, N.-H.; Jung, J.; Miwa, S.; Jung, M.-H.; Suzuki, Y.; You, C.-Y. Study of Spin Dynamics and Damping on the Magnetic Nanowire Arrays with Various Nanowire Widths. *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *409*, 99–103.
- (21) Hong, S.; Lee, H.; Yeo, J.; Ko, S. H. Digital Selective Laser Methods for Nanomaterials: From Synthesis to Processing. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 547–564.
- (22) Chung, J.; Han, S.; Lee, D.; Ahn, S.; Grigoropoulos, C. P.; Moon, J.; Ko, S. H. Nanosecond Laser Ablation of Silver Nanoparticle Film. *Opt. Eng.* **2013**, *52* (2), 024302.
- (23) Wen, T.; Zhang, D.; Wen, Q.; Zhang, H.; Liao, Y.; Li, Q.; Yang, Q.; Bai, F.; Zhong, Z. Magnetic Nanoparticle Assembly Arrays Prepared by Hierarchical Self-Assembly on a Patterned Surface. *Nanoscale* **2015**, *7* (11), 4906–4911.
- (24) Duong, B.; Khurshid, H.; Gangopadhyay, P.; Devkota, J.; Stojak, K.; Srikanth, H.; Tetard, L.; Norwood, R. A.; Peyghambarian, N.; Phan, M.-H.; et al. Enhanced Magnetism in Highly Ordered Magnetite Nanoparticle-Filled Nanohole Arrays. *Small* **2014**, *10* (14), 2840–2848.
- (25) Fabian, A.; Elm, M. T.; Hofmann, D. M.; Klar, P. J. Hierarchical Structures of Magnetic Nanoparticles for Controlling Magnetic Interactions on Three Different Length Scales. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121* (22), 224303.
- (26) Yap, C. Y.; Chua, C. K.; Dong, Z. L.; Liu, Z. H.; Zhang, D. Q.; Loh, L. E.; Sing, S. L. Review of Selective Laser Melting: Materials and Applications. *Appl. Phys. Rev.* **2015**, *2* (4), 041101.
- (27) Goldfarb, R. B.; Fickett, F. R. Units for Magnetic Properties. Mmarch 1985.
- (28) Ramesh, A.; Govindaraju, M. R.; Jiles, D. C.; Biner, S. B. Magnetic Property Variations in Nickel Caused by Non-Magnetic Inclusions. *IEEE Trans. Magn.* **1996**, *32* (5), 4836–4838.
- (29) Stonee, E. The_Demagnetizing_Factors_for_Ellipsoids.pdf. *Phil Mag* **1945**, *36*, 803–821.
- (30) Osborn, J. A. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. *Phys. Rev.* **1945**, *67* (11-12), 351.
- (31) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed.; IEEE/Wiley: Hoboken, N.J, 2009.

- (32) Aharoni, A. Demagnetizing Factors for Rectangular Ferromagnetic Prisms. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83 (6), 3432–3434.
- (33) Tandon, S.; Beleggia, M.; Zhu, Y.; De Graef, M. On the Computation of the Demagnetization Tensor for Uniformly Magnetized Particles of Arbitrary Shape. Part I: Analytical Approach. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 271 (1), 9–26.
- (34) Akhtari-Zavareh, A.; De Graef, M.; Kavanagh, K. L. Magnetic Phase Shift Reconstruction for Uniformly Magnetized Nanowires. *Ultramicroscopy* **2017**, 172, 10–16.
- (35) Tannous, C.; Gieraltowski, J. A Stoner–Wohlfarth Model Redux: Static Properties. *Phys. B Condens. Matter* **2008**, 403 (19-20), 3563–3570.
- (36) Vedmedenko, E. Y. *Competing Interactions and Patterns in Nanoworld*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (37) Knobel, M.; Sampaio, L. C.; Sinnecker, E.; Vargas, P.; Altbir, D. Dipolar Magnetic Interactions among Magnetic Microwires. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 249 (1-2), 60–72.
- (38) Darques, M.; Encinas, A.; Vila, L.; Piraux, L. Controlled Changes in the Microstructure and Magnetic Anisotropy in Arrays of Electrodeposited Co Nanowires Induced by the Solution pH. *J. Phys. Appl. Phys.* **2004**, 37 (10), 1411–1416.
- (39) Netzelmann, U. Ferromagnetic Resonance of Particulate Magnetic Recording Tapes. *J. Appl. Phys.* **1990**, 68 (4), 1800–1807.
- (40) Whitney, T. M.; Jiang, J. S.; Searson, P. C.; Chien, C. L. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires. *Science* **1993**, 261, 1316–1319.
- (41) Nasirpour, F.; Southern, P.; Ghorbani, M.; Irajizad, A.; Schwarzacher, W. GMR in Multilayered Nanowires Electrodeposited in Track-Etched Polyester and Polycarbonate Membranes. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, 308 (1), 35–39.
- (42) Antohe, V. A.; Radu, A.; Mátéfi-Tempfli, M.; Attout, A.; Yunus, S.; Bertrand, P.; Duțu, C. A.; Vlad, A.; Melinte, S.; Mátéfi-Tempfli, S.; et al. Nanowire-Templated Microelectrodes for High-Sensitivity pH Detection. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94 (7), 073118.
- (43) Prakash, A.; Majumdar, S.; Devi, P. S.; Sen, A. Polycarbonate Membrane Assisted Growth of Pyramidal SnO₂ Particles. *J. Membr. Sci.* **2009**, 326 (2), 388–391.
- (44) Sousa, C. T.; Leitao, D. C.; Proenca, M. P.; Ventura, J.; Pereira, A. M.; Araujo, J. P. Nanoporous Alumina as Templates for Multifunctional Applications. *Appl. Phys. Rev.* **2014**, 1 (3), 031102.
- (45) Joe, D. J.; Kim, S.; Park, J. H.; Park, D. Y.; Lee, H. E.; Im, T. H.; Choi, I.; Ruoff, R. S.; Lee, K. J. Laser-Material Interactions for Flexible Applications. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (26), 1606586.
- (46) Zhao, Z.; Kong, M.; Xu, Y. Phase Advance of Photons Generated in Stimulated Emission Relative to Incident Light. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2016**, 127 (20), 8970–8975.
- (47) Yeo, J.; Hong, S.; Kim, G.; Lee, H.; Suh, Y. D.; Park, I.; Grigoropoulos, C. P.; Ko, S. H. Laser-Induced Hydrothermal Growth of Heterogeneous Metal-Oxide Nanowire on Flexible Substrate by Laser Absorption Layer Design. *ACS Nano* **2015**, 9 (6), 6059–6068.

-
- (48) Kwon, K.; Shim, J.; Lee, J. O.; Choi, K.; Yu, K. Localized Laser-Based Photohydrothermal Synthesis of Functionalized Metal-Oxides. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (15), 2222–2229.
- (49) Khalid, S.; Sharif, R.; Shah, Z. H. Tailoring of Magnetic Easy Axis of Nickel Nanowires by Varying Diameter. *Surf. Rev. Lett.* **2016**, *23* (04), 1650024.
- (50) Van Thiem, L.; Tu, L.; Phan, M.-H. Magnetization Reversal and Magnetic Anisotropy in Ordered CoNiP Nanowire Arrays: Effects of Wire Diameter. *Sensors* **2015**, *15* (3), 5687–5696.
- (51) Ebrahimi, F.; Ashrafizadeh, F.; Bakhshi, S. R. Tuning the Magnetic Properties of High Aligned Strontium Ferrite Nanowires Formed in Alumina Template. *J. Alloys Compd.* **2016**, *656*, 237–244.
- (52) Das, B.; Mandal, K.; Sen, P.; Bandyopadhyay, S. K. Effect of Aspect Ratio on the Magnetic Properties of Nickel Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (1), 013908.
- (53) Qin, L.; Zhao, J.; Guo, Q.; Yan, Z.; Mu, F.; Chen, P.; Li, G. Effect of Length on the Magnetic Properties of Ni 300nm Wide Nanowires. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2013**, *50*, 17–21.
- (54) Cho, S.-G.; Yoo, B.; Kim, K. H.; Kim, J. Magnetic and Microwave Properties of NiFe Nanowires Embedded in Anodized Aluminum Oxide (AAO) Templates. *IEEE Trans. Magn.* **2010**, *46* (2), 420–423.
- (55) Kartopu, G.; Yalçın, O.; Choy, K.-L.; Topkaya, R.; Kazan, S.; Aktaş, B. Size Effects and Origin of Easy-Axis in Nickel Nanowire Arrays. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109* (3), 033909.
- (56) Salem, M. S.; Nielsch, K. Crossover between Axial and Radial Magnetic Anisotropy in Self-Organized Permalloy Nanowires. *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *223*, 120–124.
- (57) Pardavi-Horvath, M.; Si, P. E.; Vazquez, M.; Rosa, W. O.; Badini, G. Interaction Effects in Permalloy Nanowire Systems. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (7), 07D517.
- (58) Encinas-Oropesa, A.; Demand, M.; Piraux, L.; Huynen, I.; Ebels, U. Dipolar Interactions in Arrays of Nickel Nanowires Studied by Ferromagnetic Resonance. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (10).
- (59) Vázquez, M.; Pirota, K.; Hernández-Vélez, M.; Prida, V. M.; Navas, D.; Sanz, R.; Batallán, F.; Velázquez, J. Magnetic Properties of Densely Packed Arrays of Ni Nanowires as a Function of Their Diameter and Lattice Parameter. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (11), 6642–6644.
- (60) Wen, T.; Li, Y.; Zhang, D.; Zhan, Q.; Wen, Q.; Liao, Y.; Xie, Y.; Zhang, H.; Liu, C.; Jin, L.; et al. Manipulate the Magnetic Anisotropy of Nanoparticle Assemblies in Arrays. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *497*, 14–22.
- (61) Chong, M. A. S.; Zheng, Y. B.; Gao, H.; Tan, L. K. Combinational Template-Assisted Fabrication of Hierarchically Ordered Nanowire Arrays on Substrates for Device Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (23), 233104.
- (62) Pan, H.; Lee, D.; Ko, S. H.; Grigoropoulos, C. P.; Park, H. K.; Hoult, T. Fiber Laser Annealing of Indium-Tin-Oxide Nanoparticles for Large Area Transparent Conductive Layers and Optical Film Characterization. *Appl. Phys. A* **2011**, *104* (1), 29–38.

- (63) Pan, H.; Ko, S. H.; Misra, N.; Grigoropoulos, C. P. Laser Annealed Composite Titanium Dioxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells on Glass and Plastics. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (7), 071117.
- (64) Paeng, D.; Yoo, J.-H.; Yeo, J.; Lee, D.; Kim, E.; Ko, S. H.; Grigoropoulos, C. P. Low-Cost Facile Fabrication of Flexible Transparent Copper Electrodes by Nanosecond Laser Ablation. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (17), 2762–2767.
- (65) Guo, W.; Wang, Z. B.; Li, L.; Whitehead, D. J.; Luk'yanchuk, B. S.; Liu, Z. Near-Field Laser Parallel Nanofabrication of Arbitrary-Shaped Patterns. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (24), 243101.
- (66) Kerckhoven, V. V.; Piraux, L.; Huynen, I. A Laser-Assisted Process to Produce Patterned Growth of Vertically Aligned Nanowire Arrays for Monolithic Microwave Integrated Devices. *Nanotechnology* **2016**, *27* (23), 235301.
- (67) Fert, A.; Piraux, L. Magnetic Nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200* (1-3), 338–358.
- (68) Normile, P. S.; Andersson, M. S.; Mathieu, R.; Lee, S. S.; Singh, G.; De Toro, J. A. Demagnetization Effects in Dense Nanoparticle Assemblies. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (15), 152404.
- (69) Martinez-Huerta, J. M.; Encinas, A. Effective Demagnetizing Field and Dipolar Interactions in Hierarchical Assemblies of Magnetic Particles. *Submitted to Jour. Phys.: Condens. Matter* **2018**.

IX. ANEXOS



Catálogo de distintas marcas hechas con láser a diferentes Power y Delay sobre una hoja de papel bond.