

**DICROÍSMO MAGNÉTICO CIRCULAR CON RAYOS X Y SUS
APORTACIONES AL MAGNETISMO DE LA MATERIA
CONDENSADA**

POR EL

Ilmo. Sr. D. JUAN BARTOLOMÉ SANJOAQUÍN

Índice

1. Preámbulo	8
1.1. Agradecimientos	8
1.2. Elección del tema	10
2. Introducción histórica	11
3. Fuente de sincrotrón de tercera generación	14
3.1. Componentes del sincrotrón	15
3.2. Onduladores	17
3.3. Línea de haz	18
4. El experimento de dicroísmo circular magnético con rayos x, XMCD	20
4.1. Reglas de suma	22
4.2. Análisis del XMCD en el borde K.	25
5. Ejemplos seleccionados.	25
5.1. Imanes permanentes	26
5.2. Nanomagnetismo.	30
5.2.1. Nanopartículas de Co	32
5.2.2. Efecto de la matriz sobre la anisotropía magnética	35
5.2.3. Nanopartículas aleadas	37
5.2.4. Violación de la Tercera Regla de Hund	38
5.2.5. Anisotropía Magnetocristalina Perpendicular	40
5.2.6. Momento magnético intrínseco en nanopartículas de Au y Pt.	43
6. Magnetismo molecular	45
6.1. Moléculas “mariposa”	46
6.2. Moléculas planas	48
7. Imagen con XMCD	53
8. Avances recientes	54
8.1. XMCD a alta presión	55
8.2. XMCD resuelto en tiempo	55
9. Comentarios finales	56
10. Referencias	57

1. Preámbulo

1.1. Agradecimientos

La elección como miembro de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza, sección de Físicas es un honor, no por inesperado menos grato. Agradezco este hecho a los Académicos que me propusieron como candidato y espero poder contribuir dignamente a las tareas que esta Academia tenga a bien encomendarme.

La medalla número 3 a la que he sido propuesto ha pertenecido al Dr. Javier Sesma, Catedrático de Física Teórica, cuyo bagaje científico es impresionante. El Dr. Javier Sesma nació en Corella (Navarra). Cursó sus estudios básicos y su licenciatura en Ciencias Físicas en Zaragoza (1961), con Premio Extraordinario (1962), Premio Nacional “Fin de Carrera” y Víctor de Plata al Merito en el Estudio (1963). Obtuvo el grado de Doctor en la Universidad de Barcelona (1964). Fue Ayudante de Clases Prácticas de Física (1962-63) en la Facultad de Ciencias de Zaragoza, Profesor Adjunto Interino en la Facultad de Ciencias de Barcelona, becario del C.N.R.S. durante un trimestre (1964) y Jefe de Departamento por contrato en la Universidad Central de Venezuela (1964-67). Se reincorporó a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza como Encargado de Curso de Física Teórica (1967-68). Pasó por oposición a Profesor Agregado y posteriormente a Catedrático de Física Teórica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia (1972-77). Se trasladó a Zaragoza a la Cátedra del mismo nombre en la Facultad de Ciencias, donde fue Vicedecano (1984-85) y Decano (1988-89). Recibió la medalla n.º 3 de la Real Academia Ciencias Físicas, Químicas y Exactas en 1999. Se jubiló en 2005 y permanece sirviendo a la Universidad de Zaragoza como Profesor Colaborador Extraordinario y como miembro del “Senatus Científico” de la Facultad de Ciencias. En el caso del Prof. Sesma podremos disfrutar de su compañía por muchos años, ya que su ausencia de la Academia se debe a un traslado de domicilio voluntario fuera de Zaragoza.

Su contribución científica se ha centrado sobre todo en la aplicación de métodos matemáticos a la resolución de problemas que aparecen en Mecánica Cuántica y Física Nuclear y, muy particularmente, mediante la utilización de propiedades de ciertas Funciones Especiales, así como el desarrollo de algoritmos para evaluarlas, ya que la precisión en las tablas disponibles era muchas veces insuficiente. También ha contribuido en la búsqueda de soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger de algunos sistemas integrables haciendo uso de la comparación de desarrollos asintóticos, por ejemplo, para el cálculo de la longitud de dispersión en un potencial tipo Lennard-Jones, o de los utilizados para describir las interacciones atómicas. Por último, mencionaremos su cálculo de trayectorias de Hamiltonianos no integrables más allá del régimen perturbativo. Su larga carrera científica ha cristalizado en la dirección de numerosos proyectos nacionales e internacionales, catorce Tesis de Licenciatura y cuatro Tesis Doctorales. Ha publicado más de sesenta

artículos en revistas de reconocido prestigio internacional.

Sustituirle en la Academia es una gran responsabilidad difícil de satisfacer dado su grado de excelencia. Por otra parte también supondrá dar una orientación distinta a la medalla n.º 3 de la Academia ya que mi perfil difiere en cuanto me considero fundamentalmente un físico experimental.

Precisamente este carácter experimental de mi trabajo me conduce a agradecer al Prof. Dr. Domingo González Álvarez la oportunidad de haberme acercado a la Física experimental por primera vez como estudiante. Hemos colaborado estrechamente a lo largo de décadas y he aprendido de él no solo Física sino muchos otros valores como la confianza en el trabajo bien hecho y la aceptación del riesgo a lo desconocido, fundamentales para el trabajo científico.

El físico experimental se debe a su laboratorio, entendiéndolo como la suma de colaboradores y equipos. A lo largo de cuatro décadas de trabajo les debo agradecer a innumerables compañeros su trabajo en común para conseguir que un laboratorio construido a partir de retales sea hoy día de referencia en sus temas de trabajo. Quiero explícitamente expresar mi agradecimiento al Académico Dr. Rafael Navarro y al Profesor Dr. Fernando Palacio que compartieron conmigo los primeros años de esta aventura y con los que me une una gran amistad.

He tenido la suerte de realizar estancias extensas en el Kamerlingh Onnes Lab. en Leiden, Holanda, con el Dr. L.J. de Jongh, donde aprendí lo que sé de Física de Bajas Temperaturas, y en el CNRS de Grenoble, Francia, con el Dr. D. Fruchart, quien me introdujo a la Física de Grandes Instalaciones. A ambos científicos, sus grupos y laboratorios debo en gran parte mi evolución en temas científicos.

Es inherente a la investigación científica la faceta de formación de futuros investigadores. He tenido la suerte de dirigir a varias decenas de doctorandos cuyo empuje y espíritu de superación me han mantenido científicamente activo. Me siento muy orgulloso de sus logros. En los últimos años he disfrutado de la amistad y compañerismos de los Drs. Conrado Rillo, Javier Rubín, Luis Miguel García, Fernando Bartolomé, Fernando Luis y Ana Arauzo con los que he trabajado intensamente, y de los que he aprendido sobre muchos temas de Física de Materiales.

Agradezco al Académico Dr. Pablo Alonso su continuo apoyo teórico y experimental en cualquier campo, siempre que me ha sido necesario, y por su aceptación de apadrinar mi ingreso en esta Academia.

Por último quiero expresar especial aprecio y gratitud a mi esposa, alma de la familia, por su dedicación y sacrificio, a mi hija Cristina por su jovialidad y a mi hija Elena que ha seguido mis pasos científicos.

1.2. Elección del tema

A lo largo de cuarenta años de trabajo me he dedicado a varios temas de investigación muy diferentes, por lo que la elección de tema para este discurso no ha sido fácil. Transiciones de fase, efecto túnel magnético, imanes permanentes podían haber sido excelentes temas para este propósito. Sin embargo me he decidido por escribir un texto focalizado en la técnica de Dicroísmo Magnético Circular con rayos x (XMCD por sus siglas en inglés), glosando sus particularidades y potencial científico con ejemplos tomados de nuestras investigaciones en el campo de Materiales Magnéticos.

La primera información fehaciente de los extraordinarios avances en Física que se estaban produciendo gracias a las técnicas basadas en radiación de sincrotrón me llegó por una memorable conferencia que el Prof. Dr. Manuel Cardona impartió en 1980 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. Desde entonces hemos utilizado estas técnicas progresivamente, con el Dr. J. García como primer estudiante postdoctoral en formación en EXAFS y XANES, en una estancia de varios años en el sincrotrón de Frascati, Italia. Gracias a los trabajos del Dr. García me convencí del interés que podían tener los experimentos de dicroísmo magnético circular en Magnetismo, que en los años 80 del pasado siglo se encontraban en sus primeros estadios de pruebas de viabilidad.

Esta técnica ha revolucionado nuestra comprensión del Magnetismo en muchos campos, en especial en el Nanomagnetismo. Su desarrollo se basa en los avances técnicos conseguidos en los sincrotrones de tercera generación. Buena parte de mi trabajo en gestión de la Ciencia la he dedicado al desarrollo y construcción del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), en Grenoble, en el que participé como miembro de diversos comités en representación de España y a título personal como científico elegido por mis pares, y del sincrotrón SOLEIL, en París, como miembro del comité científico asesor. Por tanto, en un momento clave de mi trayectoria científica me consideré perfectamente informado sobre el potencial de estas grandes instalaciones en la comprensión y explotación del XMCD en materiales magnéticos. Decidí en consecuencia virar mis intereses científicos en esa dirección, a pesar de la dificultad de tener que competir por cada minuto de haz.

No me equivoqué. Desde 2007 nuestro grupo se ha dedicado intensivamente a medir con esta técnica y sus derivadas, materiales diversos como imanes permanentes, nanopartículas e imanes moleculares. En todos estos temas nuestras aportaciones han sido valiosas, como lo prueba el hecho de que han sido seleccionadas en varias ocasiones como resultados destacables (Highlights) por el ESRF de Grenoble y otros laboratorios como el European Magnetic Field Laboratory de Dresde. También he tenido la satisfacción de ver como España ha construido su propio sincrotrón, ALBA en Barcelona, en el que hemos realizado nuestras últimas experiencias.

Por estas razones y su evidente interés científico me he decantado por este tema con

la esperanza de que les apasione tanto como a mí.

2. Introducción histórica

Se denomina radiación de sincrotrón a la radiación electromagnética emitida por cargas eléctricas que se mueven a velocidades relativistas. En el espacio existe radiación de sincrotrón natural producida por cargas eléctricas con trayectoria espiral alrededor de líneas de campo magnético, radiación que nos llega, por ejemplo, desde la nebulosa del Cangrejo. Sin embargo dicha radiación ha alcanzado notoriedad en múltiples campos, como en Cristalografía, Química, Magnetismo, Biología, etc. debido a que se puede producir en la Tierra de forma controlada y, gracias a sus especiales características, puede ser aprovechada en múltiples aplicaciones.

La primera vez que se observó radiación de sincrotrón fue en el betatrón de General Electric Research Laboratory de Schenectady, de 100 MeV, el 24 de Abril de 1947 [Eld47]. En dicha fecha se vió directamente luz emitida por el acelerador a través de una ventana transparente. De hecho, Blewett [Blew46] había predicho que la atenuación en los haces de cargas en el betatrón se debería a la emisión de radiación de sincrotrón, pero fue en un segundo acelerador de General Electric cuando se observó dicha radiación y se reconoció como tal [Bald75]. En 1956 se determinó la distribución espectral y angular de la radiación emitida y se midió su transmisión en láminas de berilio y aluminio en los bordes K y L, en el sincrotrón de 350 MeV de Cornell [Tom56], futuro CHESS. Gracias al interés suscitado por dichos experimentos, en 1961 se modificó el sincrotrón de electrones de 180 MeV (SURF-1) en el National Bureau of Standards en Washington D.C. para permitir la salida tangencial de la radiación de sincrotrón [Cod63]. Tuve la oportunidad de visitar dicho sincrotrón en 1988.

En Europa los primeros experimentos se hicieron en los años 60 en los sincrotrones de Frascati en Italia, y DESY de Hamburgo en Alemania. Sin embargo, la utilización como fuente de radiación de sincrotrón era parásita a la dedicación prioritaria de estos sincrotrones a la Física de Altas Energías.

El primer sincrotrón diseñado para la explotación exclusiva de la radiación de sincrotrón fue el TANTALUS, en Stoughton, Wisconsin en, 1970 [Rowe73]. A partir de dicha fecha se ha producido una verdadera explosión en el diseño y construcción de sincrotrones en todo el mundo. Por su relevancia para la Ciencia española mencionamos aquí el European Synchrotron Research Facility (ESRF) de Grenoble, donde España participa como socio fundador a partir de 1987 [ESRF87]. Tuve el privilegio de participar en diversos cometidos durante su construcción y puesta en funcionamiento (1994), y más tarde como usuario frecuente. En España la comunidad científica dispone desde 2012 del sincrotrón ALBA en Barcelona, con ocho líneas de luz operativas a finales de 2015 [Alba14].



Figura 1: El sincrotrón ALBA, en Cerdanyola del Vallès (Barcelona), es de tercera generación con energía del haz de 3 GeV.

Las grandes líneas experimentales de aplicación de la radiación de sincrotrón se pueden agrupar, a grandes rasgos, en las basadas en la difracción, la absorción y la imagen y sobre todo en sus combinaciones. En un sincrotrón de tercera generación la fuente de rayos x es prácticamente ideal; se dispone de un haz colimado de energía y polarización bien definidas que puede focalizarse sobre muestras muy pequeñas, con longitudes de onda muy cortas y alto brillo. Por tanto los experimentos de difracción pueden realizarse con muy alta resolución espacial, gran profundidad de penetración y muestras consistentes en láminas de unos pocos nanómetros de espesor. En el campo de la Materia Condensada pueden destacarse los avances conseguidos al permitir la aplicación de campos magnéticos intensos en un amplio rango de temperaturas o de alta presión hidrostática. Las técnicas basadas en la absorción atómica en un amplísimo rango de energías han contribuido notablemente a la determinación de estructuras locales mediante la técnica EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure), la determinación de la estructura electrónica de átomos enlazados en todo tipo de sistemas, ordenados o desordenados, moleculares o de estado sólido mediante XANES (X ray Absorption Near Edge Structure) y un gran elenco de otras espectroscopías. La utilización de rayos x en imagen es una de sus primeras aplicaciones desde que Röntgen produjo las primeras radiografías humanas. Sin embargo la observación de imagen combinando métodos de óptica de rayos x con las características de selectividad del borde de absorción del elemento en estudio ha potenciado sus aplicaciones en ciencia básica, como en Física y Química de la Materia Condensada, en Biología y Medicina, pero también en interesantes aplicaciones como tomografía de fósiles, cosmética o estudio de meteoritos. De hecho, en la actualidad se desarrollan técnicas de imagen en dos y tres

dimensiones y en innumerables mejoras como es la minimización del tamaño del haz. En éste texto veremos algún ejemplo de observación de dominios magnéticos.

El Magnetismo se ha beneficiado de la disponibilidad de la radiación de sincrotrón debido al alto brillo de la fuente, a la selectividad atómica y de borde de absorción en espectroscopía, y a la posibilidad de separar las componentes espinoriales de las orbitales en los momentos magnéticos de metales de transición y de tierras raras. Desarrollaremos estos puntos más adelante. La utilidad de los rayos x en Magnetismo tiene su origen en la predicción de la dispersión de rayos x por una estructura ferro o antiferromagnética [Platz70] y su detección en un cristal de NiO mediante difracción [deBerg72]. Si bien este trabajo no precisó de una fuente de radiación de sincrotrón, pronto se observó que la selección de un borde de absorción amplificaba extraordinariamente la señal difractada [Gibbs85, Nami85].

Sin embargo, vamos a centrarnos en este texto en otro tipo de experimento: el efecto del magnetismo de un metal en la absorción de rayos x. Erskin y Stern sugirieron la posibilidad de observar polarización en los rayos x dispersados en los bordes $M_{2,3}$ del Ni [Ers75], y de dicroísmo lineal en la absorción próxima al borde de absorción (Near Edge X ray Absorption Structure, NEXAFS) [Thole85]. En efecto, se observó esta última en los bordes de absorción $M_{4,5}$ del Tb del granate de hierro y terbio [Laan86]. Un nuevo paso fue la detección de dicroísmo magnético circular (XMCD) en el borde K del Fe [Schü87], y en los bordes $L_{2,3}$ de los metales de transición Fe, Co y Ni [Chen90]. Estos resultados experimentales condujeron a proposiciones teóricas, las llamadas reglas de suma, que permitieron explicar cuantitativamente los espectros en los bordes de absorción de rayos x blandos en función del momento espinorial y orbital [Thole92, Carra93]. Al comprobarse experimentalmente estas predicciones [Chen95] se abrió un enorme campo de aplicación en la comprensión de propiedades magnéticas como la anisotropía de origen orbital, el bloqueo orbital (orbital quenching), el efecto Hall anómalo, el efecto de par de espín (spin-torque) provocado por corriente, etc.

Se ha dicho que un sincrotrón no es más que un microscopio gigante. En este sentido la observación de imágenes cobra relevancia. De hecho, gracias a la combinación de imágenes del XMCD, obtenido en distintos bordes de absorción, utilizando un campo magnético variable, se han podido visualizar dominios magnéticos con un grado de resolución espacial mejor que con las técnicas magneto-ópticas. La primera imagen de dominios magnéticos mediante microscopía magnética utilizando XMCD, con selectividad de elemento, fue realizada sobre bits ferromagnéticos de CoPrCr, con resolución lateral de $1 \mu\text{m}$ [Stöhr93]. Se han desarrollado varias técnicas de microscopía de rayos x combinadas con el análisis de imagen con XMCD, como son la microscopía de barrido con rayos x en transmisión (STXM), microscopía de imagen por transmisión de rayos x (TIXM) o la microscopía de rayos x de fotoelectrones XPEEM.

Lejos de haberse explotado totalmente el potencial de la radiación de sincrotrón como sonda en la investigación de la materia, en la actualidad se están desarrollando las fuentes de rayos x de cuarta generación. Se denomina así a toda fuente de rayos x que mejore su brillo al menos en un orden de magnitud. El láser de electrones libres FEL (*Free Electron Laser*) ha demostrado que supera con creces esta condición. Se basa en la implementación de una serie de onduladores alineados en los que se genera radiación de sincrotrón coherente al ser atravesado por un paquete de electrones. En la actualidad se encuentra en funcionamiento el Linac Coherent Light Source (LCLS) en SLAC National Accelerator Laboratory (USA), se están implementando líneas de estudio en sincrotrones de tercera generación (Elettra en Italia y SOLEIL en Francia) y se encuentra en construcción un FEL europeo en Hamburgo. Estos desarrollos técnicos que conducirán sin duda a nuevas ventanas de observación en Física, como es el Magnetismo ultra rápido, tienen un interés candente pero quedan fuera del esquema de este texto.

3. Fuente de sincrotrón de tercera generación

Vamos a describir a continuación los elementos y conceptos imprescindibles para la comprensión de la técnica de difracción circular magnético con rayos x (XMCD) y de su potencial científico.

Los sincrotrones de tercera generación están diseñados para producir haces de rayos x de muy alta intensidad, muy colimados y con una mínima sección transversal, características que se pueden cuantificar en un solo parámetro denominado “brillo”. Por definición, brillo espectral, o en breve, brillo, es el número de fotones por segundo y por unidad de banda espectral, por área unidad de la fuente y de ángulo sólido. El brillo determina de hecho el área mínima del haz que se puede focalizar sobre una muestra.

El otro parámetro que necesitamos para describir un sincrotrón es la energía de los electrones (o positrones) que al circular y ser acelerados en su interior generan la radiación. Esta energía de los electrones almacenados determina el rango de energías de los fotones emitidos y, por tanto, su utilidad para distintos estudios. La radiación emitida se suele clasificar en dos grandes grupos; rayos x “blandos” y “duros”, en función de la energía del fotón emitido.

La absorción atómica de rayos x mide la tasa de fotoelectrones excitados mediante rayos x desde niveles electrónicos internos ocupados (*core*) a estados vacíos de niveles superiores. Comúnmente se denominan rayos x blandos a la radiación electromagnética en el rango de energías de fotón inferior a 2 keV, y rayos x duros a los de energía superior. En la Tabla 1 se especifican los rangos de energía de los bordes de absorción de los metales de transición, los lantánidos y los actínidos ya que estos son los elementos más relevantes en Magnetismo.

Tabla 1: Bordos de absorción para los elementos de interés magnético: MT metales de transición, Ln lantánidos y U. Reproducido de [Laan14]. Copyright 2014 con permiso de Elsevier.

Borde	transición	MT 3d	MT 4d	MT 5d
K	1s \rightarrow p	5-11 keV	17-27 keV	65-81 keV
L _{2,3}	2p \rightarrow d	450-950 eV	2.4 keV	9-14 keV
M _{2,3}	3p \rightarrow d	30-125 eV	150-650 eV	1.7-3 keV
N _{2,3}	4p \rightarrow d			380-610 eV
		Ln	U	
K	1s \rightarrow p	39-60 keV	115.6 keV	
L _{2,3}	2p \rightarrow d	5.5-10 keV	17-21 keV	
M _{2,3}	3p \rightarrow d	1.2-2.1 keV	4.3-5.2 keV	
M _{4,5}	3d \rightarrow f	0.8-1.5 keV	3.5-3.7 keV	
N _{4,5}	4d \rightarrow f	100-175 eV	736-778 eV	
O _{4,5}	5d \rightarrow f		100-120 eV	

3.1. Componentes del sincrotrón

Vamos a describir a continuación los elementos que constituyen un sincrotrón de tercera generación. Obviamente cada instalación ha ido superando la anterior y puede haber diferencias sustanciales de unas a otras, sin embargo todas ellas constan de las siguientes partes (Fig. 2):

- a) Fuente de electrones por termoemisión, que son acelerados en un acelerador lineal (LINAC) hasta alcanzar una energía del orden de 100 MeV. En algún caso se utilizan positrones mediante la producción de pares electrón/positrón y posterior selección de positrones. Nos centraremos en el caso de sincrotrones que utilizan electrones.
- b) Anillo de aceleración (*booster ring*), en el que los electrones producidos por el LINAC son acelerados hasta la energía de operación del sincrotrón. Ésta es del orden de 6 GeV en el ESRF o de 3 GeV en ALBA, lo que permite que los electrones alcancen velocidades muy próximas a la de la luz.
- c) Anillo de almacenamiento (*storage ring*) que contiene a los electrones inyectados desde el anillo de aceleración. Se mantienen en una trayectoria cerrada mediante un conjunto de electroimanes con distintas funciones. Los dipolares desvían el haz de electrones (*bending magnets*), los cuadrupolares focalizan el haz y los sextupolares corrigen las aberraciones en el haz de electrones. El haz de electrones está formado por paquetes

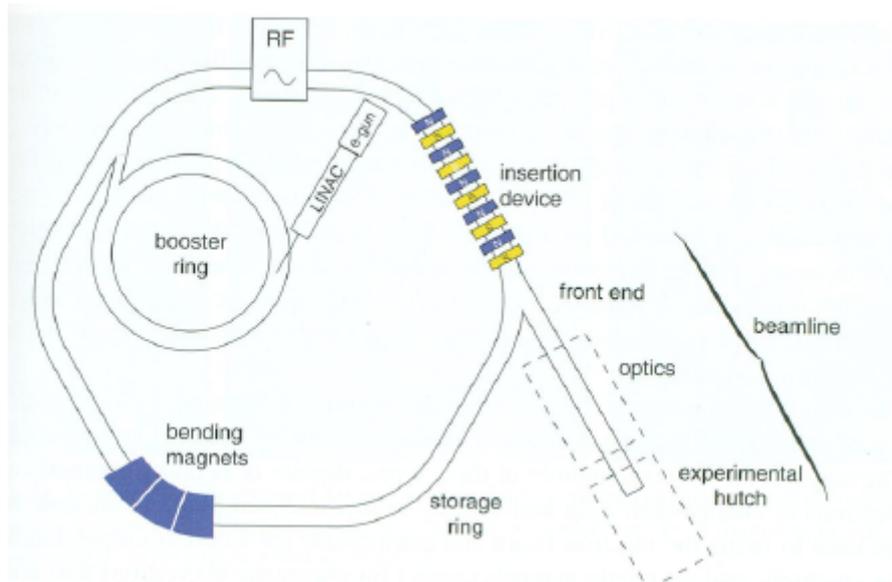


Figura 2: Esquema de los componentes más importantes de un sincrotrón de tercera generación. Reproducido de [Will11], con permiso de Wiley & Sons.

(*bunches*) separados a distancia controlable. El anillo de almacenamiento contiene secciones rectas en los que se instalan los llamados elementos de inserción (*insertion devices*) en los sincrotrones de tercera generación.

- d) Resonador de radio frecuencia (RF), que permite compensar la pérdida de energía del paquete de electrones en cada trayectoria cerrada al emitir esta radiación de sincrotrón.
- e) Las líneas de haz de sincrotrón (*beamline*), tangentes a la trayectoria del haz de electrones, donde se ubican los experimentos. Cada línea de haz consta de dos secciones, la primera, inmediata a la salida del haz (*front end*) para aislar el vacío del anillo de almacenamiento del de la línea experimental mediante una lámina de berilio, la segunda, la cabina experimental en que se localizan los elementos ópticos, monocromadores, monitores, etc., y finalmente el experimento en concreto, con el instrumental de control de la muestra, como campo magnético, temperatura, presión, y los detectores de fotoelectrones, rayos x u otros.

La radiación de sincrotrón es emitida por los electrones al ser desviados de su trayectoria por un campo magnético por la fuerza de Lorentz. Al llevar velocidad próxima a la de la luz la emisión tiene forma de cono en el sistema de referencia del laboratorio, de pequeño ángulo y tangente a la trayectoria del haz de electrones en la dirección de avance del haz, siendo éste un efecto puramente relativista (*forward beaming*) (Fig. 3). El espectro de la radiación emitida tiene un amplio rango de energías y es polarizada: plana

en el plano ecuatorial del sincrotrón y elíptica dextrógira y levógira, respectivamente, a ambos lados de dicho plano. Dicha radiación emerge del anillo de almacenamiento por tubos de vacío lineales, tangenciales a la trayectoria de los electrones. Las características de la radiación que sale por la línea dependen del sistema magnético que genera la fuerza de Lorentz, ya sea un electroimán de desviación del haz (*bending magnet*), de oscilación del haz (*wiggler*) o de oscilación múltiple (*undulator*).

A continuación se describen los elementos necesarios para la obtención de haces útiles en la realización de experimentos de dicroísmo magnético circular (XMCD) en el sincrotrón ESRF de Grenoble, ya que prácticamente la totalidad de experiencias que son descritas en esta texto se han realizado en dicha gran instalación.

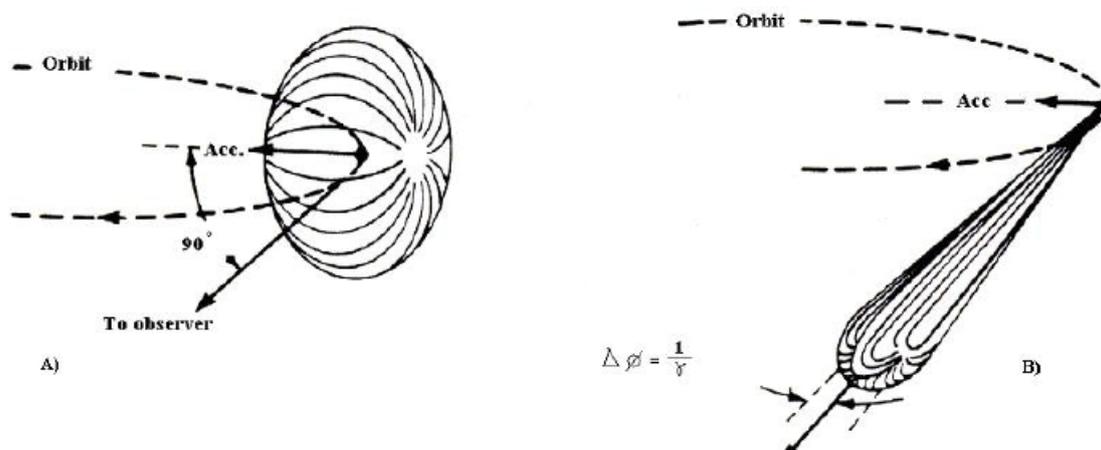


Figura 3: Forma de la emisión de radiación por electrones en movimiento circular. Izda. A baja velocidad. Dcha. A velocidad próxima a la de la luz.

3.2. Onduladores

El experimento de XMCD requiere la obtención y control de rayos x polarizados circularmente, para lo que se utiliza un elemento de inserción de tipo “ondulador” (*undulator*). En dicho elemento se fuerza al haz de electrones a llevar una trayectoria oscilatoria mediante el uso de un conjunto de imanes permanentes, cuya posición puede modificarse para producir campos magnéticos capaces de generar trayectorias periódicas planas o helicoidales (Fig. 4). La radiación de sincrotrón emitida en cada una de estas oscilaciones interfiere en amplitud con las demás, ya que el ondulador actúa como una red de difracción relativista (por contracción de la longitud observada desde el sistema de referencia del electrón relativista). En estas condiciones se producen haces de alto flujo y brillo de una frecuencia principal y de sus armónicos en el caso de trayectorias planas en el ondulador, o de una sola frecuencia en el caso de trayectoria helicoidal. Mediante un cambio

de posición de los imanes se puede correr la fase de las ondulaciones y se consiguen rayos x de frecuencia (o longitud de onda) única y polarización circular, dextrógira o levógira, a voluntad. Con el fin de reducir el espacio entre imanes (o electroimanes) y ser más efectivo al desviar el haz, el ondulator puede instalarse dentro de la línea de vacío, aunque entonces se encuentran otros problemas como es el calentamiento del conjunto.

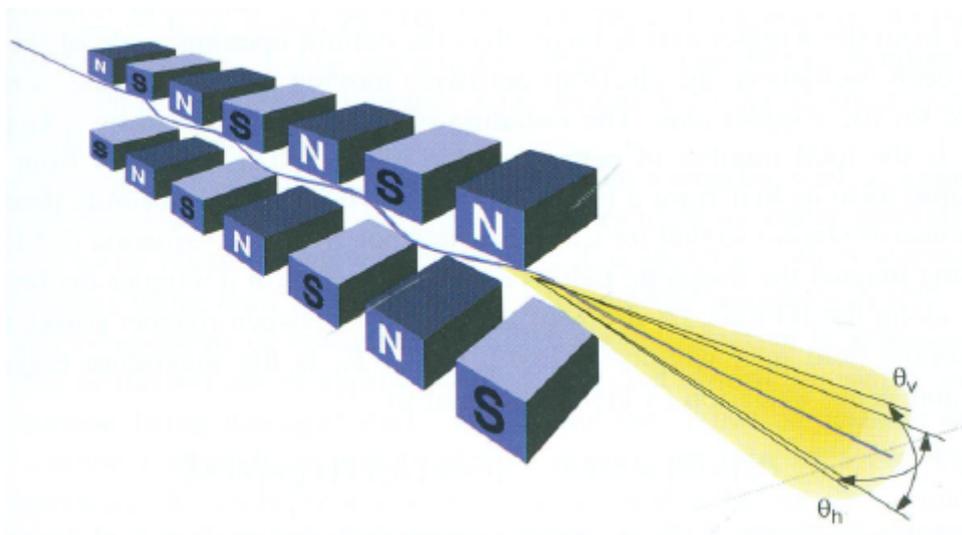


Figura 4: Esquema de un elemento de inserción de tipo ondulator. Reproducido de [Will11], con permiso de Wiley & Sons.

3.3. Línea de haz

Con frecuencia en un experimento se precisa radiación de sincrotrón monocromática y la posibilidad de modificar su longitud de onda o energía. De hecho el haz de luz sincrotrón emergente del ondulator no es monocromático, y por tanto debe ser optimizado para conseguir la máxima resolución espectral y mínima dispersión angular al alcanzar la muestra. A tal fin se utilizan monocromadores de red de difracción plana (*plane grating*) en el caso de rayos x blandos (en la línea ID32 del ESRF), y de doble monocristal para rayos x duros (en la línea ID12). La red de difracción plana consiste en una superficie de Si sobre la que se han grabado surcos paralelos. La distancia entre surcos y el ángulo de incidencia y de reflexión establece la longitud de onda seleccionada y sus harmónicos superiores. La resolución en energía con este tipo de monocromadores es del orden de $\Delta E/E \approx 10^{-4}$.

La longitud de onda de los rayos x duros es mucho más corta, del orden del espaciado interatómico de los sólidos, por ello se utiliza como haz monocromático el haz difractado por dos monocristales paralelos. Un primer monocristal absorbe el calor del haz policromático emergente de la fuente y genera un haz monocromático por difracción, mientras

que el segundo monocristal selecciona con mayor resolución la longitud de onda del haz que incidirá sobre la muestra (Fig. 5). En algunos casos el segundo monocristal admite cierto grado de flexión sagital para conseguir focalizar el haz horizontalmente. En ambos casos, la variación de los ángulos de incidencia y emergencia del haz permite variar la energía de los fotones, dentro del rango de diseño del monocromador concreto.

La intensidad de los rayos x emergentes puede llegar a provocar daño por radiación en la muestra, en cuyo caso se puede controlar la apertura de varios juegos de rendijas o incluso atenuar el haz haciéndole atravesar una delgada capa de aluminio. En algún caso puede reducirse el brillo del haz emergente del sincrotrón utilizando un modo de almacenamiento de paquetes de electrones emisores que sea una fracción del máximo número que es capaz de alojar el anillo de almacenamiento.

El haz de rayos x resultante incide sobre una muestra policristalina, o monocristalina a un ángulo controlable por rotación de la muestra. Dicha muestra se encuentra en un medio de muy alto vacío (10^{-6} Pa) en el caso de rayos x blandos, para evitar la atenuación por dispersión del haz a causa de los átomos residuales en la cámara. Dichas condiciones de vacío son menos restrictivas en el caso de rayos x duros, debido a su mayor grado de penetración. Un vacío en la zona de la muestra de (10^{-3} Pa) es suficiente en este caso. En los experimentos se puede controlar la temperatura de la muestra, el campo magnético aplicado e incluso la presión hidrostática en una celda de presión. Mencionaremos más adelante las condiciones de muestra en los ejemplos que glosan este discurso.

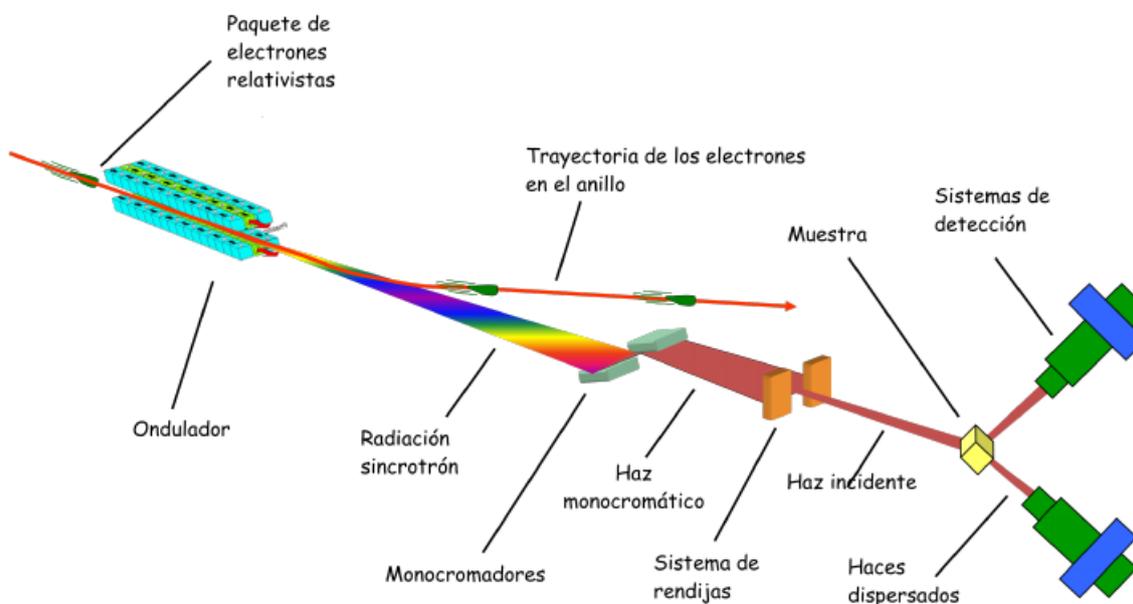


Figura 5: Esquema de una línea de haz con sus componentes principales.

4. El experimento de dicroísmo circular magnético con rayos x, XMCD

El espectro de XMCD se obtiene de la diferencia entre los espectros de absorción atómica de rayos x, XAS, de una muestra cuando es iluminada con radiación monocromática polarizada circularmente dextrógira y levógira en presencia de un campo magnético externo paralelo al haz incidente. En los instrumentos más recientes el cambio de polarización se consigue modificando la fase en las órbitas helicoidales de los electrones en el ondulator. También se obtiene el espectro XMCD con polarización fija invirtiendo el sentido del campo magnético.

Por tanto, la medida fundamental es la determinación del espectro XAS excitado con radiación polarizada circularmente. En este experimento el fotón incidente excita algún electrón de los estados internos del átomo a algún estado vacío de energía superior. En una segunda etapa este estado excitado decae emitiendo un fotón (fluorescencia), o bien electrones, o ambos simultáneamente; esto es, por desexcitación mediante canales radiativos y no radiativos [Laan14].

El XAS mide la probabilidad de transición desde un estado electrónico interno a un estado vacío por encima del nivel de Fermi. En la absorción atómica intervienen las transiciones dipolares (E1) y las cuadrupolares (E2) eléctricas. En las transiciones E1, el momento orbital del átomo cambia en un cuanto $\Delta l = l' - l = \pm 1$, mientras que su tercera componente no cambia o cambia en un cuanto, $\Delta m_l = m'_l - m_l = q = 0, \pm 1$, donde $q\hbar$ es el momento angular del fotón, mientras que el espín se conserva $\Delta s = s' - s = 0$, $\Delta m_s = m'_s - m_s = 0$. Como los estados atómicos internos están muy localizados la absorción de rayos x es selectiva al elemento y es sensible a las propiedades de la capa de valencia dentro del volumen del átomo [Stöhr06].

El modelo más sencillo (modelo de un electrón) que explica el XMCD considera que los estados electrónicos de valencia con espín opuesto están separados por interacción de intercambio en bandas en caso de metales, o en estados discretos en el caso de átomos en aislantes). Ilustramos la descripción del modelo con el ejemplo de la absorción en los bordes L_3 y L_2 de un metal de transición ($2p \rightarrow 3d$). En este caso la banda electrónica $3d$ está dividida en la sub-banda parcialmente ocupada por electrones con espín opuesto al campo magnético (espines mayoritarios) y la sub-banda ocupada parcialmente por electrones con espín paralelo al campo (espines minoritarios). La separación de las bandas se debe a la interacción de intercambio. Suponemos que el fotón incidente tiene momento angular paralelo ($q = +\hbar$) o antiparalelo ($q = -\hbar$) al campo magnético aplicado. En un primer paso, consideramos que por la ley de conservación del momento angular, el fotón transfiere su momento angular completamente al fotoelectrón excitado. En las transiciones correspondientes a los bordes L_3 y L_2 los estados iniciales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente, no son degenerados debido al acoplamiento espín-órbita y su momento angular es $j = 3/2$

y $j = 1/2$. Parte del momento angular del fotón incidente es transformado en momento espinorial mediante el acoplamiento espín-órbita, por el efecto Fano [Fano69]. De hecho, en las transiciones L_3 los fotones con helicidad positiva excitan más electrones con espín negativo, y viceversa. La proporción se invierte en las transiciones L_2 . Los fotoelectrones excitados ocupan, en distintas proporciones, tanto estados de la banda mayoritaria como de la minoritaria, cumpliéndose las reglas de selección mencionadas en el párrafo anterior (Fig. 6).

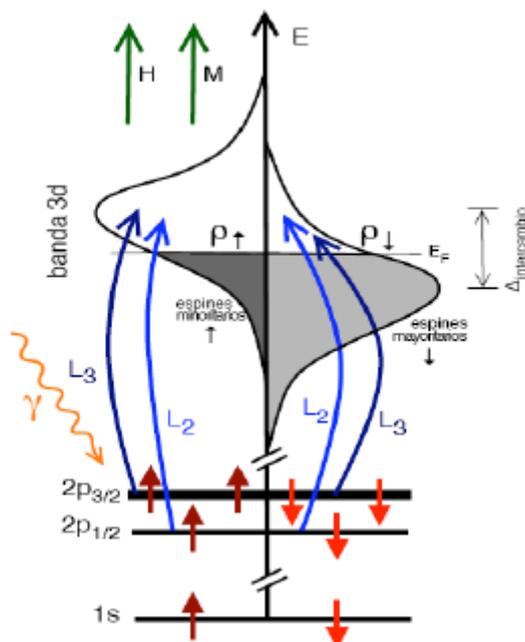


Figura 6: Esquema de los procesos de transición electrónica en el XMCD en los bordes $L_{2,3}$ de un metal de transición.

En el segundo paso del modelo tenemos en cuenta que la absorción atómica es proporcional al número de huecos ocupados por los fotoelectrones excitados, y por tanto a la densidad de estados vacíos con momento angular l (en este caso $l = 2$). Por tanto, depende del estado de partida y las reglas de selección de la transición excitada. El XMCD simplemente refleja la diferencia en la densidad de estados con diferente espín y momento angular. El momento magnético del átomo depende de la diferencia en el número de electrones en estados ocupados con momento angular opuesto, y del número de estados electrónicos disponibles, ocupados o vacíos. Por tanto la medida de los estados vacíos nos informa directamente del momento magnético del átomo [Thole92, Carra93].

Los rayos x blandos tienen una profundidad de penetración muy pequeña, del orden de varios nanómetros, ya que son fácilmente absorbidos. En un proceso de absorción los productos resultantes son una débil emisión de fotones de fluorescencia y la emisión dominante de electrones Auger, que genera una cascada de electrones secundarios. La

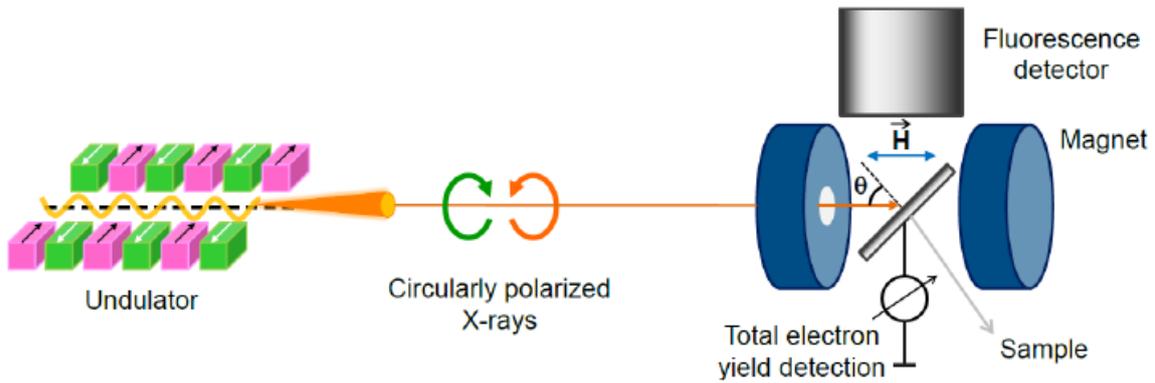


Figura 7: Esquema simplificado del experimento XMCD. Reproducido de [Laan14]. Copyright 2014 con permiso de Elsevier.

técnica de detección de estos electrones secundarios, denominada “producción total de electrones” (*total electron yield*, TEY), consiste en la medida de la corriente que fluye hacia la muestra por un conductor que la conecta a tierra para compensar la pérdida de electrones por emisión durante el proceso de absorción. Para que esta técnica mida una señal linealmente proporcional al coeficiente de absorción de la muestra es necesario que se cumpla la condición de que la longitud de escape del electrón en la muestra sea mucho menor que la profundidad de absorción de los rayos x a una energía de fotón determinada.

En el caso de utilización de rayos x duros la detección del espectro de absorción se realiza mediante la medida de la fluorescencia en el ángulo sólido subtendido por el área del sensor colocado a un determinado ángulo respecto al haz incidente (Fig. 7). Este método de detección se utiliza con frecuencia en el caso de medida de bordes de absorción de alta energía, ya que los fenómenos de autoabsorción por colisiones múltiples que pueden perturbar la medida son menos frecuentes en el caso de rayos x duros.

4.1. Reglas de suma

Las reglas de suma permiten deducir propiedades electrónicas y magnéticas del estado fundamental independientemente de si el magnetismo de la muestra proviene de electrones localizados desapareados o de electrones itinerantes, esto es, el método es independiente de la teoría aplicada en la descripción de sus propiedades magnéticas. Es precisamente gracias a la proposición de estas reglas de suma que el XMCD ha alcanzado la importancia que tiene en Magnetismo

Regla de suma de la carga.

Una vez sustraída la contribución al espectro XAS de las transiciones al continuo, la integral de la medida en todas las direcciones de dispersión es proporcional al número

de huecos que han sido ocupados por los electrones excitados (Fig. 8). La regla de suma de la carga describe la proporcionalidad de la intensidad total con el número de estados electrónicos vacíos. Establece que la suma de las intensidades del XAS en ambas polarizaciones y bordes de absorción en el caso de los bordes $L_{2,3}$ en metales de transición o metales nobles, es proporcional al número de huecos disponibles en los estados (o banda) receptora de los fotoelectrones N_h , (Eq. 1a). (ver Fig. 8).

$$I_{L2} + I_{L3} = CN_h \quad (1a)$$

donde C es el cuadrado de la componente radial del elemento de matriz correspondiente a la transición $p \rightarrow d$. En sentido estricto, esto es cierto en el caso de que la muestra sea isotrópica, esto es, que el XAS no dependa del ángulo de incidencia de los fotones. Si la muestra es una capa delgada, monomolecular o monocristalina, como veremos más tarde, la suma de intensidades depende del ángulo de incidencia:

$$[I_{L2} + I_{L3}]_\alpha = C(N_h + N_Q^\alpha) \quad (1b)$$

En esta expresión aparece el término N_Q^α debido a la anisotropía de la densidad de carga en la celda unidad. Puede expresarse como combinación lineal del número de huecos en la densidad de estados en la dirección paralela y perpendicular N_{\parallel} y N_{\perp} a la superficie de la capa. Si se promedia angularmente esta expresión se recupera la Eq. (1a) [Stöhr95].

Regla de suma orbital.

Ya hemos explicado que si la degeneración de los estados electrónicos de partida está rota por el acoplamiento espín-órbita, los fotoelectrones transportan momento orbital y espinorial, y la diferencia entre la densidad de estados finales, ya sea de origen orbital o espinorial, da lugar al efecto XMCD. Ahora bien, la suma de todas las contribuciones al XMCD debidas a todos los electrones que pueden ser excitados desde los niveles de partida separados por el acoplamiento espín-órbita, debidamente considerada la degeneración en su peso estadístico, solamente refleja la diferencia en momento orbital de los estados finales. En efecto, siempre existe un par de fotoelectrones de polarización de espín opuesta excitados desde los estados de partida desdoblados por el acoplamiento espín-órbita, cuyas contribuciones al XMCD se compensan.

Esta relación se puede formular como sigue. Si el campo magnético aplicado en la dirección α es suficientemente intenso para que la imanación de la muestra esté saturada, el XMCD integrado a los estados iniciales mide directamente la componente del momento orbital en la dirección del espín del fotón incidente m_0^α . Se verifica la Eq. (2):

$$[A + B]_\alpha = -\frac{3C}{2\mu_B} m_0^\alpha \quad (2)$$

donde A y B son las integrales del XMCD en el intervalo de energía del fotón correspondientes a los bordes L_3 y L_2 , respectivamente [Thole92] (Fig. 8).

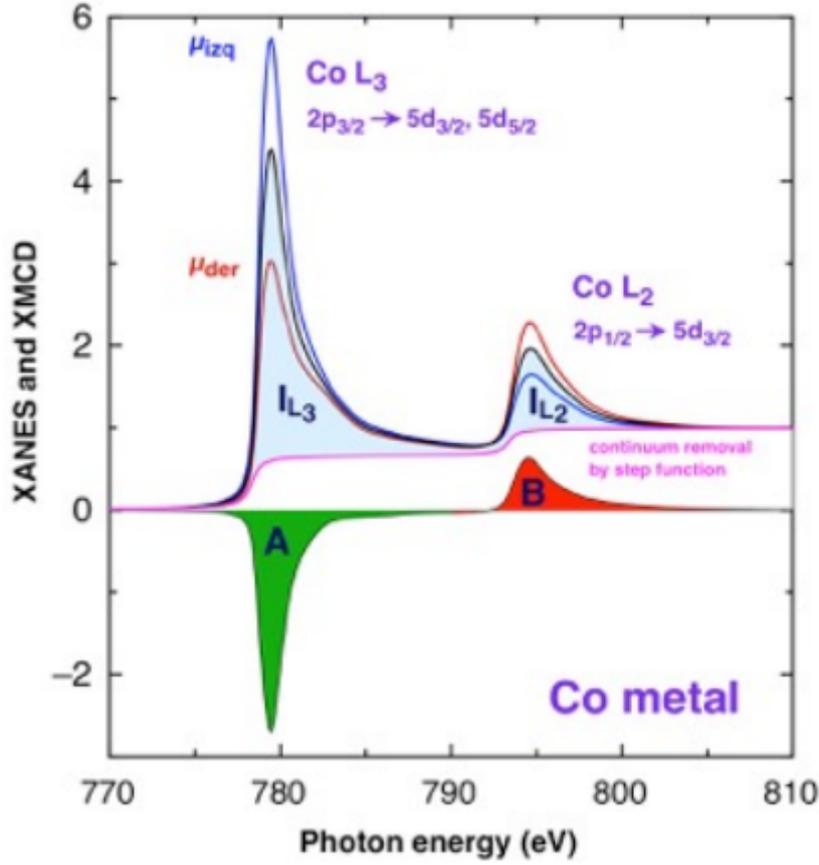


Figura 8: Transiciones electrónicas en los bordes de absorción $L_{2,3}$ de Co metálico. Líneas azul y naranja, XAS al iluminar con rayos x con polarización levógira (μ_{izq}) y dextrógira (μ_{der}), y en negro su promedio. Rosa, contribución debida a transiciones al continuo. Sombreado en azul, integral de la diferencia (*White line*); I_{L3} e I_{L2} . Abajo, XMCD como diferencia entre $\mu_{der} - \mu_{izq}$. Integral del XMCD en L_3 , A, y en L_2 , B.

Regla de suma espinorial.

Por el mismo argumento cualitativo utilizado en el párrafo anterior, la diferencia de la intensidad dicroica medida en los dos umbrales refleja exclusivamente la diferencia en densidad de espín de los estados vacíos, ya que el momento orbital transferido a los fotoelectrones desde los dos estados, $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, tiene el mismo signo, por tanto su diferencia se compensa. En un campo magnético aplicado en una dirección α , el momento magnético de origen espinorial m_s se puede obtener de la regla de suma:

$$[A - 2B]_{\alpha} = -\frac{C}{\mu_B} (m_s + m_D^{\alpha}) \quad (3)$$

donde aparece un nuevo término m_D^{α} denominado momento dipolar intra-atómico [Carra93]. Este término refleja la diferente densidad de espín en distintas direcciones cristalográficas, si el sistema es anisotrópico, y desaparece al aplicar un promedio angular para muestra

en polvo (Fig. 8).

Estas tres sencillas ecuaciones permiten obtener la componente orbital y la espinorial del momento magnético promedio, por átomo, de un elemento seleccionado, mediante la elección del borde de absorción, con una precisión que se estima en un 10 %. En muestras cristalinas u orientadas la medida de la dependencia del XMCD en función del ángulo de incidencia nos informa sobre la posible anisotropía magnética de una muestra y de su origen, al poderse determinar la dependencia del momento orbital con dicho ángulo. Además, la extrema sensibilidad en la medida de XMCD permite determinar momentos magnéticos muy pequeños, por ejemplo, los de una capa de espesor sub-monoatómico de moléculas magnéticas. En resumen, el XMCD es una nueva magnetometría que supera a las convencionales; mientras que estas últimas nos informan de la suma de todas las contribuciones magnéticas sin discriminar su origen, el XMCD resuelve en el elemento y el borde electrónico de la contribución al momento magnético. Aunque algunas de estas afirmaciones no tienen validez general con las aproximaciones implícitas en este modelo sencillo, su potencia de análisis ha permitido dar un salto cualitativo en la comprensión de numerosos fenómenos magnéticos.

Como conclusión, podemos afirmar que el XMCD es un experimento que nos proporciona un nuevo paradigma: “es posible discriminar las componentes orbital y espinorial del momento magnético, con selección de elemento y nivel o banda electrónica causante de su origen”.

4.2. Análisis del XMCD en el borde K.

La transición en el borde K corresponde al salto de un electrón desde el estado electrónico interno $1s \rightarrow p$. En este caso el estado de partida no tiene momento orbital y, en consecuencia, el efecto dicróico de las transiciones E1 es únicamente debido a la polarización del momento orbital en la banda 4p. Su intensidad es modulada por la hibridación con los estados 3d de la banda de valencia. Por tanto, se puede enunciar que la integración de la señal XMCD en el borde K por transiciones dipolares es proporcional al valor esperado del momento orbital d, a través de la hibridación p-d.

En el caso de transiciones cuadrupolares $\Delta m_l = 2$ (E2) $1s \rightarrow d$, normalmente observables a energía inferior a la de Fermi, las reglas de suma correlacionan la integral de su XMCD con una combinación de potencias del valor esperado del momento orbital [Carra93b].

5. Ejemplos seleccionados.

En la introducción de este texto hemos mencionado los experimentos de XMCD pioneros en el borde K del Fe [Schü87], y en los bordes $L_{2,3}$ de los metales de transición

Fe, Co y Ni [Chen90]. Las reglas de sumas fueron verificadas por Chen et al. [Chen95], comenzando una nueva era en Magnetismo. Lejos de describir de nuevo experimentos paradigmáticos que se pueden encontrar en cualquier libro especializado sobre el tema, me he propuesto ilustrar este texto con resultados originales propios de nuestro grupo, o asociados, que han sido claves para resolver algunos de los problemas científicos en los campos del Magnetismo en imanes permanentes, nanopartículas e imanes moleculares.

5.1. *Imanes permanentes*

Es bien sabido que el imán permanente de mejor factor de potencia es el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, descubierto en 1982 por Sagawa [Saga84] como imán sinterizado y por Croat en forma de cinta hiperenfriada [Croa84]. Este tipo de imán ha revolucionado el abanico de aplicaciones de imanes permanentes, sobre todo en la fabricación de motores especiales y de bajo peso. La clave de su éxito deriva de la conjunción de dos características; por un lado la gran densidad de átomos de Fe por fórmula unidad le confiere un alto momento magnético, mientras que la presencia de Nd, un lantánido, provoca una elevada anisotropía. Dicho material es un ferromagneto uniaxial por debajo de $T_c = 588$ K. Sin embargo, a $T_{\text{SR}} = 135$ K la imanación sufre una transición de fase de reorientación de espín de segundo orden que tiene como efecto la disminución de las prestaciones del imán a temperatura inferior a T_{SR} .

Debido a su importancia tecnológica, el compuesto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ es uno de los materiales magnéticos más estudiados, también desde el punto de vista de ciencia básica. Se han investigado intensamente los mecanismos que dan lugar a las propiedades de alta coercitividad e imanación y, en concreto, en nuestro grupo se ha estudiado este compuesto mediante XMCD para estudiar la reorientación de espín antes mencionada y la interacción entre las subredes de Nd y Fe, gracias a la selectividad respecto del elemento.

El $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cristaliza en una estructura tetragonal $P4_2/mnm$ con $z = 4$ fórmulas por celda unidad. Los átomos de Fe ocupan seis posiciones distintas mientras que existen dos posiciones para los átomos de Nd, (4f y 4g). Tiene carácter metálico, por lo que el magnetismo debido a la subred de Fe se debe a electrones itinerantes de la banda 3d, mientras que el magnetismo cuyo origen es el Nd se debe mayoritariamente a los electrones de la capa 4f, más localizados. El acoplamiento magnético entre la subred de Fe y la de Nd se explica según el modelo propuesto por Campbell [Camp72], quien propone que la interacción entre un lantánido y el Fe es debida la interacción directa 5d-3d, mediada por la interacción indirecta intra-atómica 4f-3d. En este esquema los momentos magnéticos del Ln y del Fe se ordenan ferromagnéticamente para los lantánidos ligeros, y antiferromagnéticamente para los pesados. Por la tercera regla de Hund, en el Nd el momento angular total J es tal que su momento orbital es opuesto al espinorial por ser

una tierra rara ligera. El resultado neto de ambos mecanismos de acoplamiento inter- e intra-atómicos es una interacción ferromagnética entre las subredes de Fe y Nd.

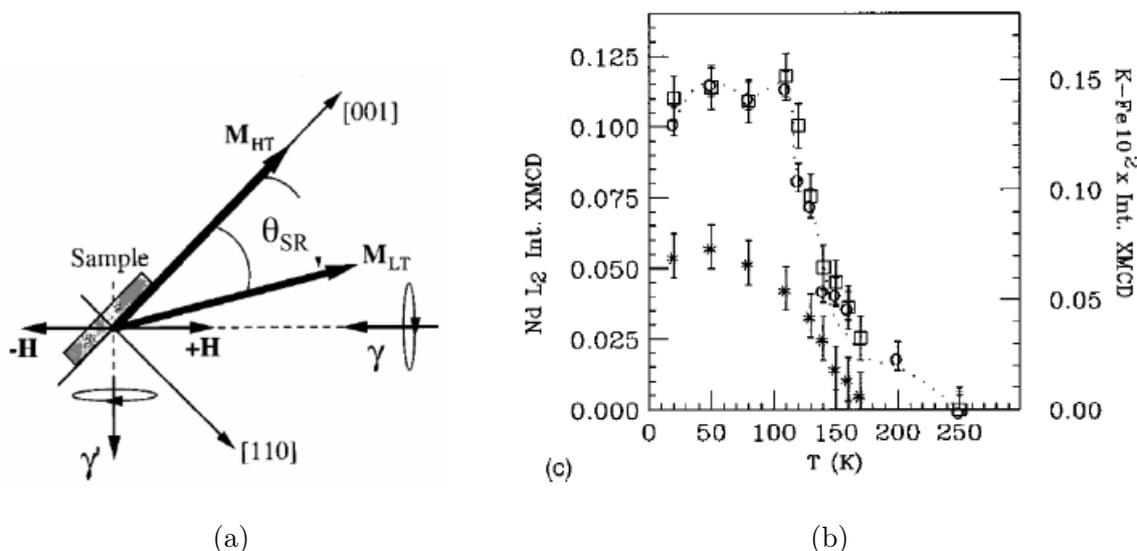


Figura 9: (a) Esquema del experimento de XMCD diseñado para medir directamente la variación en la proyección del momento magnético en la dirección del haz incidente. (b) Comparación de la señal XMCD del borde L_2 del Nd (\circ) y del análisis del borde K del Fe (\square). (*) la componente de tipo Fe metálico. Reproducido con permiso de [Cha98b]. Copyright 1998, American Institute of Physics.

La imanación de la subred de Fe y la de la subred de Nd son colineales y paralelas a la dirección [001] a temperatura superior a la de transición de reorientación de espín. Sin embargo se planteaba en ese momento la cuestión de si al sufrir la reorientación de espín al enfriar por debajo de T_{SR} la nueva estructura magnética se mantiene colineal, o se generan subredes con momento magnético desalineado respecto de la dirección [001]. El XMCD podría, en principio, tener suficiente sensibilidad y precisión para distinguir la evolución angular diferente de cada subred al bajar la temperatura por debajo de T_{SR} .

Para estudiar la evolución angular de la subred de Nd optamos por medir el XMCD en los bordes L_2 y L_3 del Nd y en el borde K del Fe en la región de temperaturas de la reorientación de espín en un monocristal orientado. El campo aplicado y la dirección del haz fotónico incidente formaron un ángulo de 45° con el eje [001] de tal forma que al producirse la reorientación de espín en un ángulo θ_{SR} la proyección de la imanación de la subred seleccionada en la dirección del haz fuera la correspondiente al ángulo $45^\circ - \theta_{SR}$. Esta geometría permite medir directamente el aumento de dicha proyección respecto a la fase colineal (Fig. 9a).

Los espectros obtenidos en los bordes L_2 y L_3 del Nd no son analizables directamente con las reglas de suma, ya que son debidos no solo a las transiciones dipolares (E1,

2p→5d) sino que están afectadas por contribuciones de transiciones cuadrupolares (E2, 2p→4f), y por la dependencia con el espín de los elementos de matriz de la transición dipolar [Cha98]. Sin embargo, en este caso particular se aplicó la aproximación que considera a la contribución negativa al XMCD de baja energía como debida a transición cuadrupolar E2, mientras que la integral a energías mayores a la energía de Fermi es proporcional a la contribución dipolar E1 [Bar97]. Ésta es mayoritariamente debida a la contribución de espín, por lo que con un simple cálculo trigonométrico se obtiene la dependencia de la imanación neta debido al Nd en función de la temperatura. (Ver Fig. 9b).

La medida del XMCD en el borde K del Fe con la misma configuración experimental, permite observar las transiciones (E1, 1s→4p) y (E2, 1s→3d). La contribución cuadrupolar se encuentra a energías inferiores al borde de absorción, la llamada zona del pre-pico, por tanto cuidando de integrar a partir de energías superiores a dicho pre-pico obtenemos información sobre los estados vacíos 4p. Como la interacción intratómica 4p – 3d es ferromagnética podemos suponer que la señal E1 nos informa indirectamente sobre el estado magnético de la banda 3d, y por tanto, en este caso, de la proyección de la imanación de la subred de Fe en la dirección del haz de fotones. El resultado se asemeja cualitativamente a la variación de la señal XMCD con el ángulo de reorientación de espín, pero se comprueba que el ángulo deducido para la subred de Fe es distinto del obtenido para la subred de Nd. Se puede concluir sin ambigüedad que en la transición de fase de reorientación de espín las subredes dejan de ser colineales. Estos experimentos fueron los primeros en observar una reorientación de espín con XMCD. [Cha94, Cha96, Cha97, Cha98, Cha98b].

A consecuencia de estos resultados se realizó posteriormente un experimento de dispersión resonante magnética de rayos x (XRMS por sus siglas en inglés) que, no solo confirmó la no colinealidad de los momentos de Fe y Nd, sino que permitió demostrar que el momento magnético de cada sitio, 4f o 4g, del Nd sufría una reorientación de espín con ángulo distinto [Bar00].

La transición de fase de reorientación de espín también ha sido estudiada mediante XMCD en los bordes $M_{4,5}$ del Nd y en los $L_{2,3}$ del Fe. Si bien las reglas de suma mencionadas anteriormente no son aplicables cuantitativamente en el caso de los bordes $M_{4,5}$ ya que los espectros M_4 y M_5 se solapan en exceso, se pudo observar cualitativamente que el módulo del momento del Nd no varía al enfriar por debajo de transición de reorientación de espín [Gar00, Gar00b]. Sin embargo, dichas reglas sí son cuantitativamente aplicables en los bordes $L_{2,3}$. Junto a este hecho, la utilización de un monocristal y la mejora en precisión del instrumento utilizado en el ESRF permitieron medir la evolución del momento orbital de la subred de Fe en función de la temperatura a través de la transición [Gar00]. Curiosamente el momento orbital del Fe tiene una inesperada anomalía singular a 15 K por debajo de la transición de reorientación de espín (Fig. 10b). Se ha argumentado que esta anomalía puede correlacionarse con la distorsión crítica tetragonal cristalográfica en

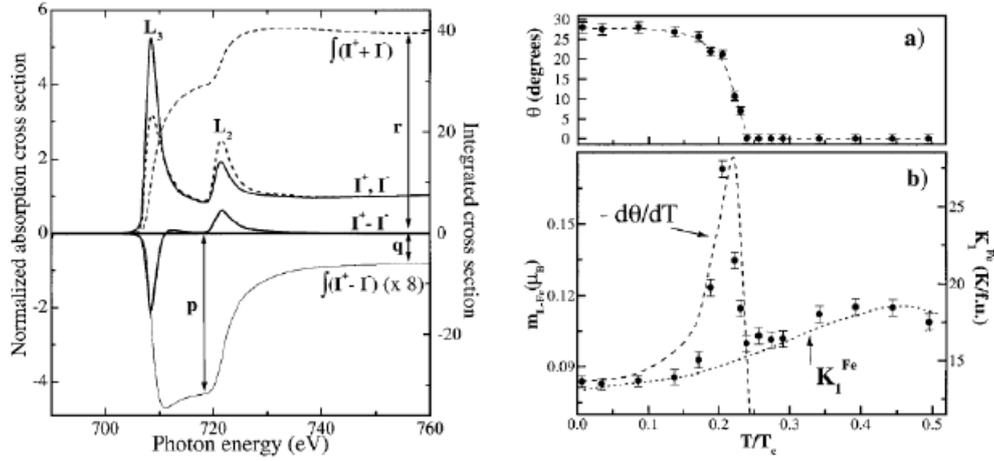


Figura 10: Izda. Espectros de XAS y XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Fe del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, y las integrales de la línea blanca de absorción (---), y del XMCD (—). Dcha. a) Dependencia con la temperatura del parámetro de orden (ángulo de reorientación de la imanación). b) Momento orbital medido por XMCD comparado con la derivada con la temperatura del parámetro de orden (---) y la constante de anisotropía del $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (---). Reproducido con permiso de [Gar00]. Copyright 2000, American Institute of Physics.

la transición, gracias al acoplamiento de la red cristalina con el momento orbital del átomo de Fe. Por otra parte, la variación del momento orbital con la temperatura observada en la subred de Fe fuera de la región crítica de reorientación de espín en el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se correlaciona satisfactoriamente con la constante de anisotropía medida directamente en el compuesto $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, en el que no hay transición. Nuestros resultados permiten afirmar que la anisotropía en este caso es debida al mecanismo propuesto por Bruno según el cual, en el caso de que el ferromagnetismo provenga de una banda mayoritaria de espín completamente llena, la anisotropía magnetocristalina es proporcional al momento orbital [Bru89, Laan98].

El análisis de los espectros de Fe obtenidos en su borde K en la serie de $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, isoestructurales al $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ha permitido demostrar que el XMCD medido en muestras policristalinas de esta serie pueden interpretarse como la suma del espectro del compuesto con Y o Ln no magnético, y una componente debida a la hibridación con la tierra rara magnética $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$. El valor de la integración en energías del espectro obtenido por diferencia entre el espectro XMCD del $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y el del $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ resulta proporcional a la dependencia del momento angular total, $J = L - S$ para tierras raras ligeras, y $J = L + S$ para tierras raras pesadas. En un modelo sencillo se propone que la señal XMCD del borde K del Fe está relacionada con la banda hibridada $\text{Fe}(4p,3d)\text{-Ln}(5d)$, siendo separable en dos componentes; de la subred de Fe por un lado, y de la tierra rara por otro. Ésta última es debida a la separación de las bandas 5d de

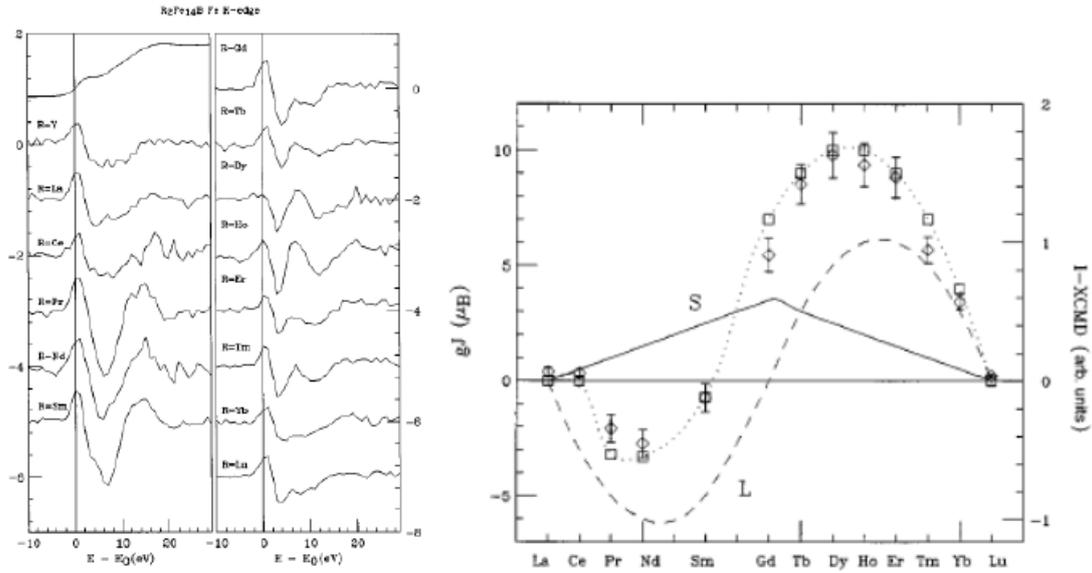


Figura 11: Espectros normalizados de XMCD en el borde K del Fe de los compuestos $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ln= tierra rara, e Y. Dcha. Comparación entre el momento magnético de átomo Ln, g_J (\cdots), según el esquema de acoplamiento de Russel-Saunders (\square), con el resultado de la integración de la señal de XMCD de la Fig. Izda. (\diamond), una vez sustraído el espectro XMCD del $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Reproducido con permiso de [Cha96]. Copyright 1996, American Institute of Physics.

spines polarizados de signo opuesto por la interacción con los momentos localizados 4f. En resumen, se demuestra experimentalmente que el mecanismo de interacción Fe-Ln, propuesto en el modelo de Campbell, consistente en la interacción directa 3d-5d y la interacción intra-atómica 4p-5d, tiene lugar en estos compuestos intermetálicos.

5.2. Nanomagnetismo.

El siguiente grupo de ejemplos que vamos a utilizar para demostrar el potencial del XMCD está relacionado con la Nanociencia. Esta disciplina tiene su fundamento en la modificación de las propiedades físicas de los materiales con dimensiones reducidas a escala nanométrica. Al reducir el tamaño de una partícula la razón entre átomos superficiales frente a los de su interior aumenta y son los estados atómicos superficiales los que dominan sus propiedades magnéticas. Por otra parte, los estados electrónicos colectivos de la partícula se estrechan en energía al estar localizados espacialmente.

Las partículas magnéticas tienen una larga tradición en las tecnologías de grabación magnéticas, ya que han sido utilizadas como elemento de memoria o bit desde el inicio de la informática. Una tendencia obvia en su optimización para este propósito es la reducción del tamaño de las partículas con el fin de alcanzar la máxima densidad de información

por unidad de superficie sobre un determinado soporte físico de dichas partículas. Una partícula magnética puede ser útil como elemento de información o bit si dispone de dos estados diferenciados de imanación, en un sentido y su opuesto, y si ese estado perdura en el tiempo para que la información no desaparezca. La propiedad que caracteriza la capacidad de una partícula en esta aplicación es su anisotropía magnética, que es la energía térmica o magnética que debemos suministrar a la partícula para que su imanación cambie de sentido. La densidad de bits o de transistores por unidad de superficie ha aumentado de forma espectacular, prácticamente duplicándose cada dos años (Ley de Moore) [Moo65] (Fig. 12). Sin embargo, en la actualidad parece ser que el incremento en capacidad de cálculo, descrita por la dimensión de la CPU (*central processing unit*), supera con creces el incremento de la memoria [Byr14].

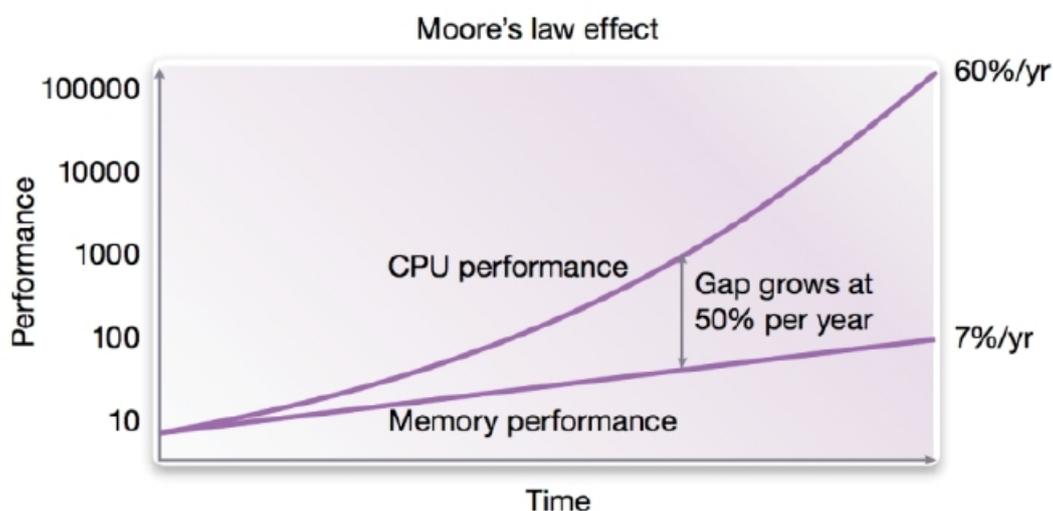


Figura 12: Comparación del crecimiento de prestaciones entre el CPU y la memoria en ordenadores. [Byr14]

Una estrategia evidente es aumentar la densidad de memoria. A tal fin se ha ido reduciendo progresivamente el tamaño de la partícula hasta dimensiones nanométricas. Sin embargo, existe un límite físico en esta tendencia a la reducción que es el llamado límite superparamagnético; la orientación de la imanación de una nanopartícula cambia espontáneamente a temperaturas superiores a la denominada temperatura de bloqueo, T_B , perdiéndose la información. T_B es tanto más baja cuanto más pequeña es la nanopartícula. Por tanto, no podemos reducir indefinidamente el tamaño de partícula ya que T_B nos impone el límite de su aplicabilidad como elemento de memoria.

En resumen, es deseable conseguir nanopartículas magnéticas de alta anisotropía y del menor diámetro posible. Al seguir esta estrategia de desarrollo se ha encontrado que las propiedades magnéticas de partículas de dimensiones nanométricas, o nanopartículas, cambian de forma cualitativa respecto al comportamiento del mismo material masivo; esto

es, sufren el denominado efecto de tamaño finito. Nos planteamos estudiar con XMCD cómo influye el tamaño de partícula en su anisotropía, ya que la alta sensibilidad de esta técnica nos permite obtener información en muestras de capa delgada depositada sobre sustratos soporte.

5.2.1. NANOPARTÍCULAS DE CO

Hemos elegido un tipo muy especial de partículas magnéticas; las nanopartículas de Co, que pueden dispersarse en una matriz de forma regular en tres dimensiones y mantienen su polarización magnética a temperaturas del Helio líquido. Evidentemente no son adecuadas para su aplicación en grabación magnética, sin embargo han permitido realizar estudios de gran interés sobre la dinámica de nanopartículas y los efectos inducidos por su pequeño tamaño.

Las partículas de Co son de forma aproximadamente esférica y se crean espontáneamente al depositar Co atómico sobre un sustrato de alúmina amorfa mediante pulverización catódica. Al variar la cantidad de Co controlando el tiempo de deposición se pueden formar nanopartículas esféricas de diámetro comprendido entre 0.2 y 5 nm. En las partículas de este diámetro el Co cristaliza en estructura cúbica centrada en las caras (f.c.c.), a diferencia de su fase masiva que cristaliza en estructura hexagonal. Es muy peculiar de estas muestras que la distribución de las partículas dentro de una capa sea cuasi-regular siguiendo un patrón hexagonal, con distancia entre partículas constante, independientemente de su tamaño. Para su estudio hemos fabricado multicapas de este tipo separadas por capas de alúmina amorfa depositada tras el Co. Las muestras pueden describirse como una secuencia de capas granulares de Co [Bri99, Mau99, Bab00].

Un profundo estudio magnético de las propiedades estáticas y dinámicas de estas muestras de tipo multicapa nos permitió determinar que su comportamiento es superparamagnético, con temperatura de bloqueo que aumenta con el número de capas. La dinámica de su momento magnético obedece a una ley de Arrhenius en que el tiempo de relajación tiene una dependencia exponencial con la barrera a la inversión del momento, $U = K_{\text{eff}}V$, donde K_{eff} es la constante de anisotropía por unidad de volumen y V el volumen de la partícula, suponiendo que son partículas no interaccionantes. Dicha K_{eff} crece al disminuir el tamaño de partícula, lo que es una indicación muy clara de “efecto de tamaño finito” por aumento de la superficie relativa al volumen de la partícula [Luis02]. Por otra parte la variación del espesor de la capa de alúmina separadora de las capas granulares permite modificar la distancia entre las partículas de las capas adyacentes. Con este estudio se pudieron discriminar las interacciones, de tipo dipolar, dominantes dentro de la capa granular y entre capas [Luis02b]. La dependencia de la constante de

anisotropía con el tamaño de la partícula se puede describir con la expresión

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{bulk}} + \frac{6K_S}{\langle D \rangle} \quad (4)$$

donde K_{bulk} es la constante de anisotropía del Co en fase f.c.c., $\langle D \rangle$ es el diámetro medio de las nanopartículas, mientras K_S es la constante de anisotropía superficial. Esto es, el momento magnético de los átomos en la superficie de la partícula contribuye a la anisotropía de forma diferente al de los átomos del interior. Al medir la imanación y susceptibilidad en función del diámetro medio pudimos determinar el valor de ambas constantes para las partículas de Co en matriz de alúmina (Fig. 13, Dcha).

La pregunta que se suscita es si podemos encontrar el origen físico del incremento de anisotropía observado al disminuir $\langle D \rangle$. Hay varios mecanismos que pueden dar lugar a este incremento; el efecto de tamaño al incrementar la razón de átomos en superficie respecto al interior, ya mencionado; el confinamiento electrónico dentro de la partícula, que da lugar al estrechamiento de las bandas electrónicas 3d; el estrés cristalino, la oxidación o incluso la deformación de su esfericidad. Los tres últimos pueden ser ignorados ya que la distancia interatómica determinada por EXAFS es más corta que en el Co masivo y es comparable a la encontrada en otras partículas de Co, por tanto parece que la matriz de alúmina no crea tensiones sobre la partícula. Por otro lado no se ha observado la presencia de óxido de Co en ninguna de las espectroscopías aplicadas a estas muestras (EXAFS, EELS, XAS). Por último, incluso en el supuesto que la partícula tuviera forma de aguja, la anisotropía de forma es tan sólo la mitad de la observada experimentalmente. Como la falta de esfericidad es muy pequeña, como se comprueba por microscopía electrónica, también podemos eliminar la anisotropía de forma como causante de la anisotropía magnética observada.

En resumen, tanto el efecto de tamaño finito como el confinamiento electrónico pueden ser causantes de la anisotropía. Para resolver esta cuestión realizamos medidas de XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Co en muestras multicapas para conseguir una razón señal/ruido elevada. En la Fig. 13, izda, se observan los espectros escalados a la señal común de L_2 , en los que se aprecia sin la menor duda un incremento notable de la señal en L_3 al disminuir el tamaño de las partículas.

Se ha aplicado el análisis por regla de suma sobre estos espectros, teniendo en cuenta que el cociente entre el momento orbital y el espinorial promedio resulta independiente del número de huecos, como se deduce del cociente entre las Eqs. (2) y (3). Claramente se observa que el momento orbital promedio aumenta al disminuir el tamaño de las partículas (Fig. 13. Izda). En la Fig. (13), dcha, se ha representado la constante de anisotropía en función del diámetro de las partículas, observándose que depende inversamente de $\langle D \rangle$ (Eq. (4)). Se concluye que el incremento en la anisotropía está relacionado con el incremento del momento orbital en los átomos de la superficie. Por un lado, no se produce

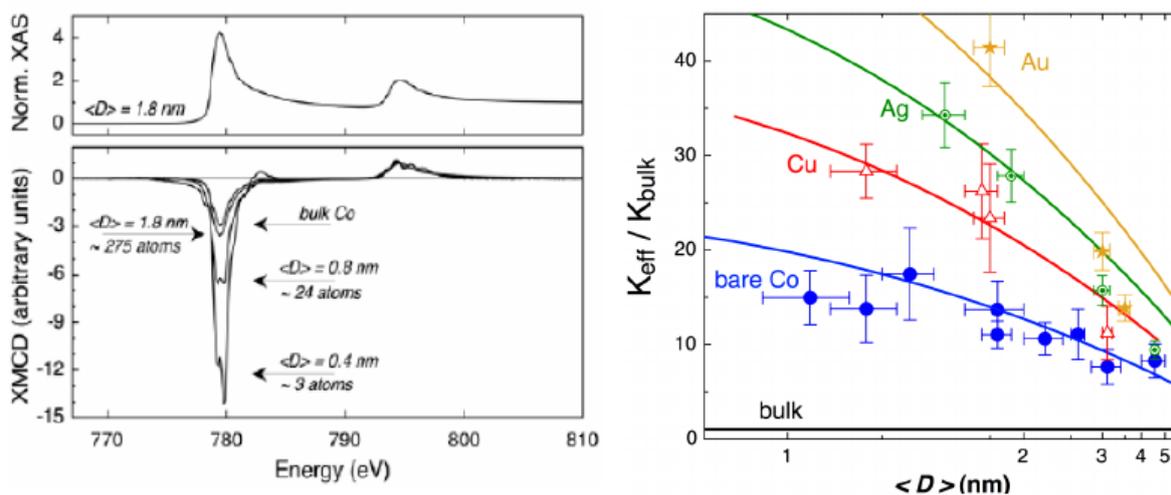


Figura 13: Izda. XMCD en los bordes $L_{2,3}$ de varias muestras multicapa granulares de Co en matriz de alúmina con partículas de varios diámetros. Reproducido de [Bar05] con permiso de Springer. Dcha. Dependencia de la razón de la constante de anisotropía respecto al material masivo en función del diámetro medio de las partículas para los recubrimientos con metales nobles. La línea continua corresponde a la Eq. (4) [Luis06]

el bloqueo del momento orbital al perderse la simetría alrededor del átomo superficial de Co por ausencia de los Co vecinos en el lado de la alúmina [Stöhr99]. Por otro lado, entre los átomos de Co superficiales y la alúmina se genera una diferencia entre las componentes del momento orbital en la dirección paralela y perpendicular a la superficie de separación, según el modelo de Bruno para el origen de la anisotropía en una interfaz entre dos capas planas adyacentes de distintos materiales [Bru89].

En la Fig. 13, izda, es muy evidente que el mínimo del XMCD en el borde L_3 se estrecha y se abre en dos mínimos al disminuir el diámetro. Como no se ha observado la presencia de óxido de Co, que pudiera explicar el desdoblamiento del mínimo, concluimos que este cambio en el XMCD se debe a que al confinamiento de los electrones 3d da lugar a una estructura electrónica colectiva de la nanopartícula de tipo atómico [Bar05]. Los espectros tienden a semejarse a los espectros de XMCD de impurezas magnéticas en el seno de una capa de metal alcalino [Gam02].

Al conjugar las imágenes de las nanopartículas obtenidas con microscopía electrónica, medidas magnetométricas clásicas y de espectroscopía XMCD pudimos concluir que estas nanopartículas son casi esféricas, tienen una distribución de tamaño muy estrecha y su interacción es muy débil, lo que da lugar a comportamiento superparamagnético con temperatura de bloqueo baja. Además la anisotropía efectiva de las nanopartículas aumenta entre uno y dos órdenes de magnitud respecto a la del Co masivo. El origen del incremento de anisotropía está relacionado con el incremento de anisotropía del momento

orbital y, en particular, al incremento del momento orbital absoluto en los átomos de Co superficiales.

5.2.2. EFECTO DE LA MATRIZ SOBRE LA ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Como hemos visto, la anisotropía en estas partículas de Co tiene su origen fundamentalmente en la anisotropía del momento orbital de los átomos en su superficie. La siguiente fase consistió en aplicar una estrategia de modificación de la interfaz de dicha superficie mediante la modificación del entorno de cada partícula; esto es, modificando la matriz en la que se encuentra encastrada. Por otro lado, se había puesto de manifiesto en interfaces de metal de transición con metal noble que la anisotropía en capas planas delgadas adyacentes dependía de la constante de acoplamiento espín-órbita del metal noble [Stöhr99]. Para explorar este efecto, aplicamos un método de preparación de muestras semejante al descrito anteriormente. En efecto, tras el depósito de las nanopartículas de Co sobre alúmina, depositamos sobre ellas una nueva capa de metal noble, $M = \text{Cu, Ag o Au}$, y a continuación una nueva capa de alúmina amorfa. Estos metales tienen bandas $3d^{10}$, $4d^{10}$ y $5d^{10}$ casi llenas y son diamagnéticos en fase metálica masiva elemental. Gracias a que estos metales son inmiscibles con el Co pudimos comprobar que según aumenta el espesor del metal noble pulverizado, éste rodea a las nanopartículas de Co y rellena los espacios entre ellas sin alearse en ningún caso. Las muestras de este tipo están formadas por un número N de tricapas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/M$, desde $N = 1$ a 25, y con tamaño de partícula de Co de partida correspondiente a un diámetro de $\langle D \rangle \approx 3$ nm.

Los espectros XMCD en el borde K del Co nos informan sobre la banda 4p (banda de conducción hibridada sp). Su espectro es cualitativamente idéntico al de las partículas de Co sin recubrimiento metálico, esto es, en matriz de alúmina. El espectro refleja la polarización dependiente del espín de la banda 4p a causa de la interacción intra-atómica por hibridación con la banda 3d. El signo del XMCD indica que el acoplamiento electrónico 4p – 3d es antiferromagnético. Por otra parte, la amplitud de los mínimos de XMCD de las nanopartículas sin recubrimiento es aproximadamente un 20 % más grande que en las partículas recubiertas con metal noble. Este hecho implica que el número de huecos en la banda 4p del Co disminuye por hibridación con la banda 3d del metal de recubrimiento [Bar08].

Los espectros de XMCD medidos en el borde $L_{2,3}$ a un campo magnético que garantice la saturación magnética de la muestra a baja temperatura permiten determinar, mediante el análisis de reglas de suma, la razón m_L/m_S en función del metal de recubrimiento. Podemos comprobar que hay una correlación bien definida entre el incremento de la constante de anisotropía K_{eff} con el incremento de m_L/m_S (Fig. 14, izda). Esto es, la modificación de los momentos magnéticos de Co promedio en la superficie da lugar a

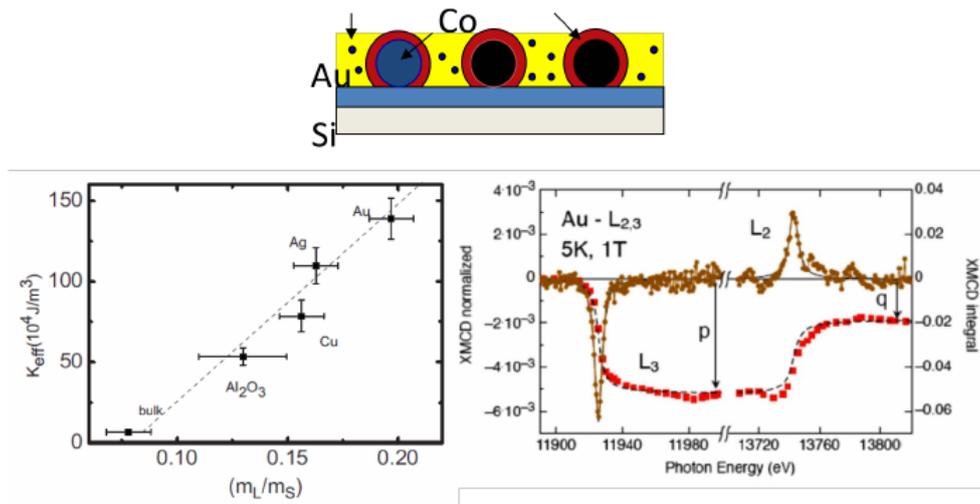


Figura 14: Arriba. Esquema de partículas de Co recubiertas con Au. Izda. Correlación entre la constante de anisotropía efectiva y el incremento de momento orbital promedio en la misma serie, deducido del XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Co. Dcha. XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Au en la muestra granular de Co recubierta de Au. Reproducido con permiso de [Bar08]. Copyright 2008, American Institute of Physics.

un cambio en la anisotropía de la partícula (Fig. 13, dcha). El incremento máximo se ha encontrado en el caso de recubrimiento con Au, en que se multiplica por un factor cinco respecto a las partículas embebidas en alúmina. De estos resultados se deduce de forma evidente que hay una hibridación entre la banda 3d de los átomos de Co en la superficie de la partícula con los electrones nd ($n = 3, 4$ y 5 para el Cu, Ag y Au) del metal de recubrimiento. Por otra parte, la tendencia incremental observada corresponde al aumento en la constante de acoplamiento espín-órbita en los estados nd del metal noble, por lo que resulta evidente que el tipo del metal de recubrimiento es clave en el aumento de anisotropía evidenciado en nuestro trabajo.

Es en este punto donde se manifiesta más claramente el potencial de la técnica XMCD, ya que es posible medir directamente la polarización magnética del metal de recubrimiento por el Co sin mas que elegir la banda $L_{2,3}$ del elemento depositado. En efecto, los espectros obtenidos para el Cu, Ag y Au muestran una señal XMCD no nula (Fig. 14, dcha. para recubrimiento con Au, como ejemplo), lo que demuestra sin lugar a dudas que, a pesar de que estos metales son diamagnéticos cuando se encuentran en forma masiva, pasan a estar polarizados magnéticamente, esto es, poseen momento magnético, debido a su hibridación con el Co adyacente. La extensión de esta hibridación parece limitarse a las dos primeras capas atómicas alrededor de la partícula de Co [Bar08].

5.2.3. NANOPARTÍCULAS ALEADAS

Hasta aquí hemos visto ejemplos en que las partículas de Co están recubiertas completamente por los metales depositados sin llegar a penetrar en su interior. Sin embargo la Naturaleza nos provee de otros tipos de metales que al ser pulverizados con suficiente energía cinética se alean con el Co. Ya hemos visto como la hibridación con el entorno modifica radicalmente la anisotropía magnética de las partículas de Co, por lo que es razonable pensar que su aleación con un metal provocará modificaciones aún mayores en este parámetro. Vamos a ver que esta conjetura ha conducido a resultados muy interesantes en la comprensión del comportamiento magnético de capas granulares.

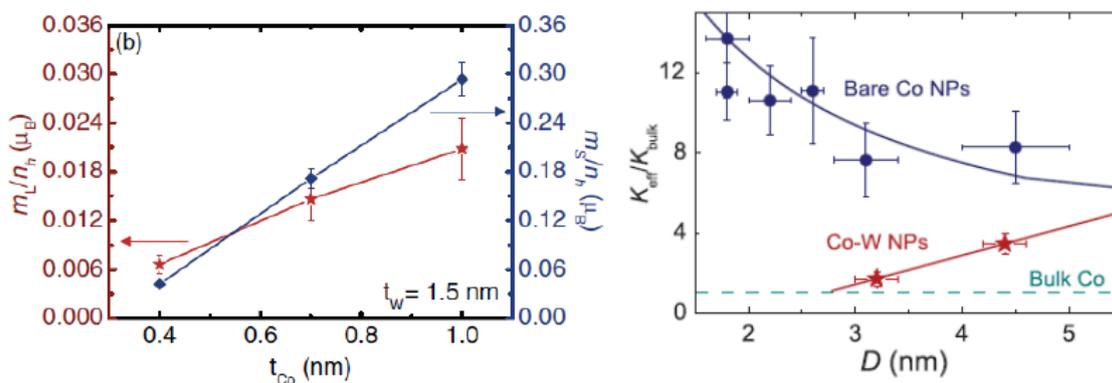


Figura 15: Izda. Dependencia de m_L y m_S en función del tamaño de la cantidad de Co depositado, para W fijo. Dcha. Dependencia de la anisotropía de las partículas de Co/W en función de su composición descrita en función del diámetro de la partícula. Reproducido con permiso de [Fig11]. Copyright 2011, American Institute of Physics.

El caso de recubrimiento con wolframio, W, es paradigmático. Es bien sabido que el W se alea con el Co fácilmente, y a diferencia de los elementos antes utilizados, tiene una banda 5d semillena. En nuestro caso, en que preformamos nanopartículas de Co sobre alúmina y en una etapa posterior pulverizamos con el W, observamos que las partículas así creadas consisten en cuasi-esferas amorfas de composición dependiente de la cantidad de W depositado. Para explorar su influencia variamos tanto el diámetro medio de las esferas de Co como el espesor nominal de la capa de W.

Todas estas muestras tienen comportamiento superparamagnético con temperatura de bloqueo que aumenta con el tamaño de las partículas de Co preformadas, a recubrimiento de W idéntico, pero que disminuye según incrementamos el espesor de la capa de W, a tamaño de partícula de Co fijo. A partir de medidas macroscópicas (imanación y susceptibilidad a.c.) y microscópicas (EXAFS y XANES) se demuestra que el W se alea con el Co hasta un cierto valor que depende del Co disponible en la muestra, y el exceso de W rellena los espacios entre las partículas. Prácticamente su comportamiento magnético

se puede explicar dentro de un modelo de partículas magnéticas no interactuantes. Sin embargo, el momento magnético por átomo de Co perteneciente a la nanopartícula depende de la composición de la aleación. Para investigar este aspecto realizamos medidas de XMCD en el borde $L_{2,3}$ del Co.

Del análisis por reglas de suma de los espectros XMCD obtenidos a campo magnético de saturación pudimos extraer la información sobre la variación del momento orbital y espinorial con la composición Co/W; tanto m_L como m_S disminuyen al aumentar la cantidad de W respecto del Co (Fig. 15, Izda). Esta dependencia es debida exclusivamente a la variación del número de átomos de Co vecinos a un átomo de Co de referencia al ser sustituidos por W en la aleación (Fig. 16. Superior dcha.). De hecho, se sabe que en las aleaciones de Co/W con una cantidad de Co inferior al 76 % el Co ya no posee momento magnético. Se puede explicar satisfactoriamente esta fenomenología dentro del modelo de Slater-Pauling generalizado, en que se propone la existencia de una brecha o al menos un mínimo en la densidad de estados en la banda de conducción. Dicha brecha tiene por efecto la conservación del número de electrones de conducción, lo que da lugar a una dependencia lineal del momento promedio por átomo de Co con las valencias atómicas del metal $Z_{Co} = 9$ y $Z_W = 6$ tal que $m_{Co}(x) = m_{Co} - x(10 + Z_W - Z_{Co})$ donde x es la proporción de W en la aleación de Co.

Sin embargo, lo más llamativo, e inesperado, de nuestros resultados es que a pesar de ser partículas amorfas su comportamiento sigue siendo superparamagnético, de partículas independientes, con anisotropía uniaxial en cada partícula, y cuyos ejes de anisotropía están orientados al azar. La razón es que mientras exista una densidad suficiente de Co en la partícula, la interacción de intercambio Co-Co es de suficiente intensidad para garantizar orden colectivo ferromagnético intra-partícula (como en la partícula de Co puro sin aleación) dando lugar a un comportamiento anisotrópico con un momento magnético neto. Un resultado muy significativo es que la constante de anisotropía efectiva disminuye al disminuir el tamaño de partícula (Fig. 15, dcha.), al contrario de lo observado en las partículas recubiertas con Cu, Ag y Au. Esto quiere decir que el origen de la anisotropía no es por efectos superficiales sino por a la imanación del volumen de la partícula. Como conclusión se demuestra que la anisotropía en las nanopartículas aleadas de Co/W es debido al orden estructural de corto alcance causado por la reducción en el número de átomos de Co promedio alrededor de uno dado, manteniéndose el número de vecinos total alrededor de 12 [Figu11].

5.2.4. VIOLACIÓN DE LA TERCERA REGLA DE HUND

La presencia de W alrededor del átomo de Co tiene como efecto no sólo la modificación del entorno cristalino, causada por la sustitución de algunos átomos de Co por

W, sino también la modificación del estado electrónico colectivo de la banda 3d del Co, a causa de la hibridación de dicha banda con la 5d del W. Hemos obtenido pruebas de que esta hibridación tiene lugar en las nanopartículas amorfas de Co/W y también en el compuesto policristalino Co_3W , por tanto es un efecto ligado a la aleación, y no al desorden estructural de las nanopartículas amorfas.

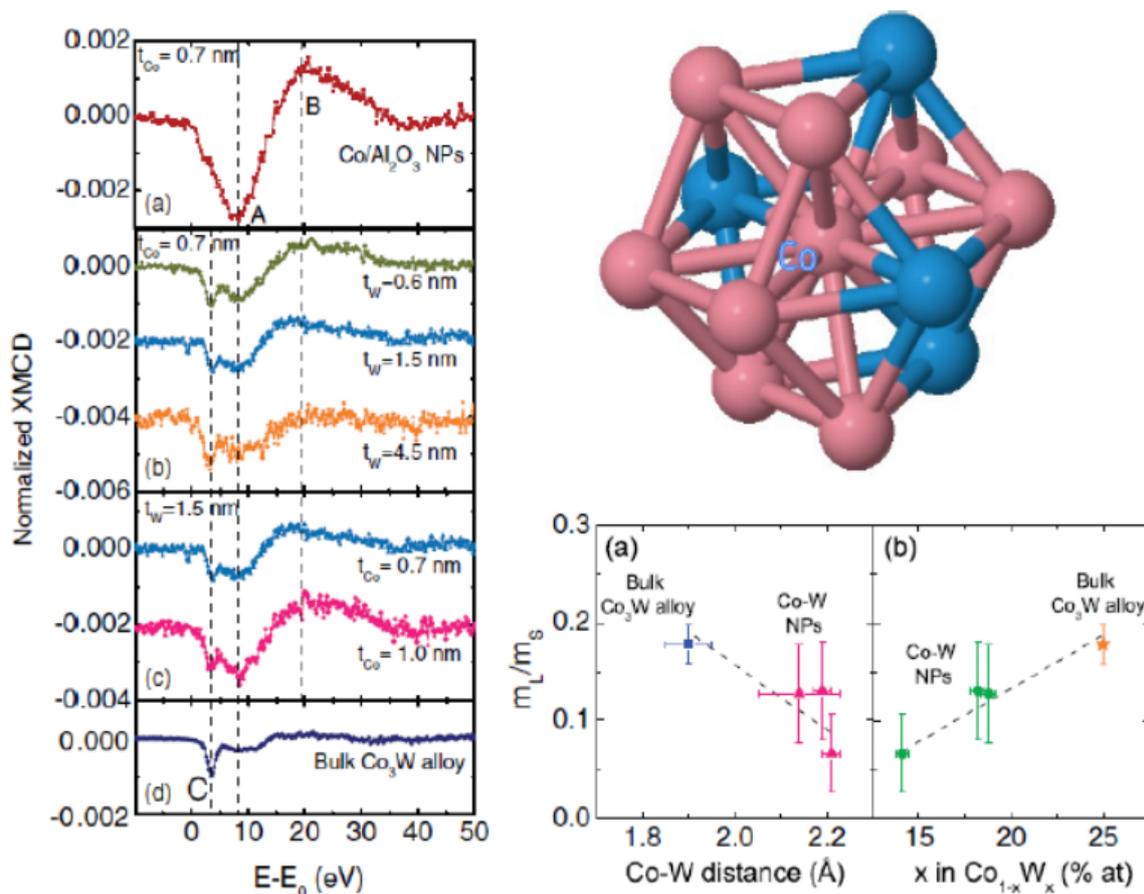


Figura 16: Izda. XMCD en el borde K del Co de las nanopartículas de CoW comparado con los de Co en alúmina y el Co_3W policristalino. Dcha. Arriba, Esfera de Coordinación del Co en Co_3W . Abajo. Dependencia de m_L/m_S con la distancia Co-W promedio (a), con el contenido de W (b). Reproducido con permiso de [Fig12]. Copyright 2012, American Institute of Physics.

En los espectros XMCD obtenidos en el borde K del Co se observa por comparación con el de las partículas de Co sin aleación y con el de la aleación de Co_3W policristalina la presencia de mínimos característicos a los dos extremos (Fig. 16, izda); a) un mínimo (A) debido a las transiciones dipolares ($E1$, $2s \rightarrow 4p$) del Co, que indica hibridación $4p - 3d$ con las bandas de los Co vecinos en el caso del Co f.c.c., y debido a la interacción de intercambio intra-atómica $4p - 3d$ de carácter antiferromagnético en el caso de simetría hexagonal de las partículas de Co/W, y b) un mínimo (C) que se interpreta como debido

a hibridación de los estados 5d del W con los 4p del Co. Su efecto se explica como una contribución al espectro de XMCD causada por transiciones dipolares, aunque también pueden contribuir las transiciones cuadrupolares (E2) por hibridación con los estados 3d del Co. En esta hibridación se produce una transferencia de electrones desde los estados 5d del W hacia la banda 4p del Co. En cualquier caso, el signo del XMCD del W también demuestra que el momento magnético del Co es antiparalelo al del momento inducido en el W [Figu12].

Uno de los objetivos de partida en este trabajo consistía en investigar si el comportamiento magnético de estas partículas dependía del hecho de que el W tuviera el orbital 5d con un número de electrones menor que semilleno ($5d^4$). En este caso, según la tercera regla de Hund, su momento orbital y su momento espinorial deberían de ser opuestos y por tanto la razón m_L/m_S medida mediante XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del W debería ser negativa. Sin embargo esta regla fenomenológica no siempre se cumple. En efecto, en las aleaciones Co/W hemos demostrado que el momento magnético inducido en el W está antiferromagnéticamente orientado respecto al del Co, pero lo que es más interesante, en todas las muestras medidas el signo de m_L/m_S es positivo; esto es, m_L y m_S son paralelos, por lo que se viola la tercera regla de Hund. De hecho, comprobamos que incluso en la aleación policristalina Co_3W también se viola esta regla, luego la violación de la regla no está asociada a la cristalinidad del sistema. ¿A qué se debe este fenómeno? La respuesta aparece por la comparación de la variación de m_L/m_S con la distancia Co-W obtenida mediante análisis EXAFS en las mismas muestras. Se ha constatado que esta razón aumenta con la disminución de la distancia Co-W y aumenta con la proporción de W en la partícula (Fig. 16, dcha). Se concluye que la violación de la tercera regla de Hund en este caso se debe a la reducción de las distancias inter-atómicas entre Co y W. [Figu12]

5.2.5. ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA PERPENDICULAR

Además del W, otros metales se alean fácilmente con el Co mediante depósito por pulverización a temperatura ambiente como son M=Pt y Pd. Ambos metales dan lugar a nanopartículas aleadas $Co_{1-x}M_x$ de composición próxima a $x = 0,5$, que tienen la propiedad de presentar anisotropía perpendicular al plano del sustrato de alúmina amorfa inicial. Esto es, se establece en la lámina granular una dirección de imanación fácil en la dirección perpendicular al sustrato. Esta propiedad es de gran interés científico y tecnológico ya que permite, en principio, conseguir una mayor densidad de información por unidad de superficie. A diferencia del caso del Co/W, en que la aleación resultante era amorfa, la partícula aleada Co/M tiene una estructura local muy cercana a la fase $L1_0$ de la aleación policristalina CoPt, según hemos deducido de estudios de microscopía electrónica y EXAFS sobre estas muestras [Figu11, Fig14, Viv15, Viv16]. En ambos

casos mediante la técnica de deposición secuencial de alúmina. Co y M se han conseguido muestras granulares multicapa en donde las partículas preformadas de Co se han aleado con el metal M, quedando el M sobrante como material de relleno entre partículas.

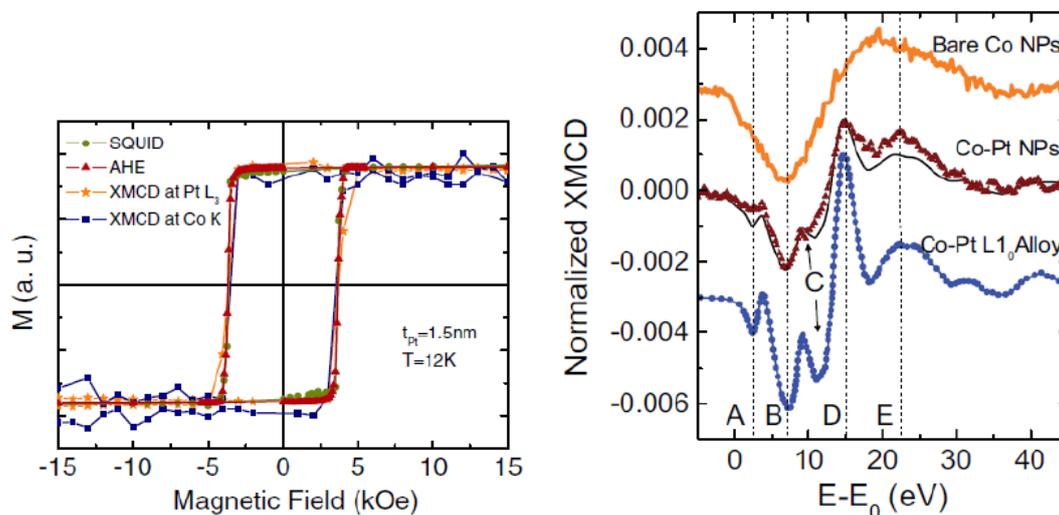


Figura 17: Izda. Curva de histéresis de una muestra de CoPt granular en la que se comparan los resultados obtenidos de las medidas de XMCD en el borde K del Co y del borde L_3 del Pt, junto a las medidas con efecto Hall anómalo y magnetometría SQUID. Dcha. Espectros comparados del XMCD en el borde K del Co con los de una muestra de Co puro y una aleación policristalina de CoPt. Reproducido con permiso de [Fig14]. Copyright 2014, American Institute of Physics

A diferencia del comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de Co descritas hasta ahora ($M = \text{Cu, Ag, Au y W}$), las multicapas granulares de CoPt y CoPd presentan anisotropía perpendicular en una fase ferromagnética dura, con coercitividad a baja temperatura hasta $T_1 \approx 150$ K, mantienen su anisotropía perpendicular en una fase ferromagnética blanda en el intervalo $T_1 < T < T_f$, con $T_f \approx 300-400$ K, dependiendo de la cantidad de metal M depositado, y por último tienen una fase superparamagnética isótropa a temperatura superior a T_f . En la Fig. 17, izda. se ha representado el ciclo de histéresis en la dirección perpendicular al sustrato medido mediante XMCD en los bordes K de Co y L_3 del Pt. Se comprueba que es idéntico para ambos elementos, como es de esperar en muestras aleadas. Concluimos que en estas capas granulares la interacción entre partículas es ferromagnética e intensa. Curiosamente, la interacción entre capas parece que es despreciable, ya que esta fenomenología aparece incluso en el caso de disponer de una sola capa magnética [Rub16].

De nuevo el XMCD ha resultado ser una técnica idónea para distinguir las contribuciones al magnetismo debidas a los dos elementos que forman estas aleaciones. Como

las muestras presentan anisotropía perpendicular hemos podido realizar medidas en el borde $L_{2,3}$ del Co en función del ángulo de incidencia del haz de sincrotrón. Del análisis de reglas de suma obtenidas a dos ángulos $\theta = 0^\circ$ y 60° mediante la expresión $m_L^\theta = m_L^\parallel \sin^2 \theta + m_L^\perp \cos^2 \theta$ hemos deducido que la razón entre $m_L^\perp/m_L^\parallel \approx 1.6$. Por otra parte, del XMCD medido en el borde $L_{2,3}$ del metal M se pudo determinar que este metal se polariza fuertemente al alearse con el Co. Su momento inducido es paralelo al del Co y un orden de magnitud superior al encontrado en los metales Cu, Ag y Au. La razón de esta diferencia se debe a que tanto el Pt como el Pd como metal masivo tienen bandas electrónicas $5d^9$ y $4d^9$ que casi cumplen el criterio de Stoner para que aparezca acoplamiento ferromagnético [Sto38], mientras que en el caso de los metales nobles las bandas nd^{10} están prácticamente llenas. Sorprendentemente, del análisis mediante regla de sumas nos encontramos con una componente orbital del Pd prácticamente despreciable, mientras que la del Pt nos da una razón $m_L/m_S = 0,19$. Esta característica debe estar relacionada con el hecho de que el acoplamiento espín-órbita en el Pd es mucho más pequeño que en el Pt [Viv16].

El XMCD medido en el borde K del Co en estas muestras ha permitido corroborar que su composición es una combinación de los espectros de la aleación CoM y del Co en nanopartículas. Este resultado indica que se mantiene en la partícula un núcleo de Co cuyo tamaño parece que depende de la cantidad de metal M depositado. En la Fig. 17, dcha, podemos observar que el espectro para una muestra de nanopartículas granulares de CoPt se puede explicar como la superposición del espectro para partículas de Co y del espectro para la muestra policristalina de CoPt.

Como resumen de esta sección, podemos afirmar que tanto el recubrimiento de las nanopartículas de Co por metales nobles como su aleación con otros metales tiene como efecto la hibridación de la banda 3d del Co con las bandas nd correspondientes a los diversos metales, transfiriéndose electrones de dichos metales al Co. Las diferencias entre los distintos casos provienen de dos fuentes; que la hibridación tenga lugar solamente en los átomos de Co superficiales, caso de Cu, Ag y Au, o en el seno de las partículas, caso de W, Pt y Pd. En todos los casos se crean nuevos huecos en la banda 3d, y la hibridación tiene por efecto el incremento del momento orbital del Co a valores superiores al del Co f.c.c. La anisotropía magnética inducida por los metales de recubrimiento en las nanopartículas es uniaxial, y para cada partícula la orientación del eje de anisotropía es al azar, salvo en los casos de Pt y Pd donde la orientación es perpendicular al plano de soporte. En estos dos últimos casos la interacción entre partículas en el seno de la capa granular es suficientemente intensa para provocar su acoplamiento ferromagnético. Creemos que el mecanismo de interacción es el llamado RKKY que se transmitiría a través de los electrones de conducción en el seno de los metales, Pt o Pd, que rellenan los espacios entre partículas.

En nuestra opinión, este conjunto de muestras ha proporcionado una enorme riqueza de comportamientos magnéticos, mientras que desde el punto de vista morfológico son muy parecidas, con distancias entre partículas prácticamente idénticas. Precisamente debido a esta característica morfológica hemos podido centrarnos en el estudio de las variaciones de sus propiedades en función de la modificación de sus características intrínsecas, como su estructura cristalina o electrónica, al depositar otro metal sobre las partículas de Co.

5.2.6. MOMENTO MAGNÉTICO INTRÍNSECO EN NANOPARTÍCULAS DE AU Y PT.

Hasta ahora hemos utilizado el XMCD para separar contribuciones de distintos metales cuando dos o más elementos forman parte del sistema en estudio. A continuación los ejemplos de nanopartículas que describimos han sido estudiados con esta técnica sobre todo por su gran sensibilidad y por la capacidad de separar componentes orbital y espinorial del momento magnético del átomo. Por otra parte, el magnetismo que se ha descrito en la sección anterior, en elementos como Au y Pt se debe a la hibridación con el Co magnético y por tanto es un magnetismo inducido por dicho elemento. Sin embargo recientemente se ha descubierto la existencia de momento magnético espontáneo en nanopartículas de Au [Ven07, Ven07b] y de Pt [Yam03], que en principio debían ser diamagnéticas, lo que supone un nuevo paradigma en el Magnetismo de metales. Es evidente que se trata de un nuevo y sorprendente efecto de tamaño finito en nanopartículas.

En los trabajos de Magnetismo convencional en este tipo de nanopartículas que condujeron a la detección de momento espontáneo se han descrito dos comportamientos magnéticos: superparamagnetismo de Langevin debido a partículas de momento m_{part} , e imanación independiente de la temperatura, incluso a temperatura ambiente. Se ha descrito que ambos comportamientos pueden aparecer de forma individual o simultánea. Debido a que los trabajos mencionados se basan en medidas de magnetometría SQUID, surgen dudas respecto a la posible contaminación de las medidas por efectos espurios. Precisamente la selectividad atómica del XMCD nos permite garantizar que el magnetismo observado se debe exclusivamente al elemento seleccionado por su borde de absorción, que en los dos casos que describimos han sido los bordes $L_{2,3}$, ya que en ambos casos puede aplicarse con seguridad las reglas de suma y obtener información sobre la contribución al momento magnético debido a las bandas nd.

Aunque se ha investigado extensivamente el magnetismo espontáneo en nanopartículas de Au recubiertas de tiol u otros recubrimientos orgánicos, hay muy pocos experimentos de XMCD sobre este tipo de muestras [Yam04, Gara08, Ven07]. Nuestra contribución a este tema ha sido la detección de una señal XMCD en partículas de oro de tamaño promedio $\langle D \rangle \approx 2$ nm depositadas en una superficie-S, auto-organizada por escamas de la membrana de la célula arquea *Sulfolobus Acidocaldarius*. El XMCD observado es veinticinco veces

mayor que en las recubiertas con tiol u otras moléculas orgánicas, hasta alcanzar valores de $m_{\text{part}} = 2,3\mu_B$; lo que constituye el record de magnetismo espontaneo en oro [Bar12] (Fig. 18, izda).

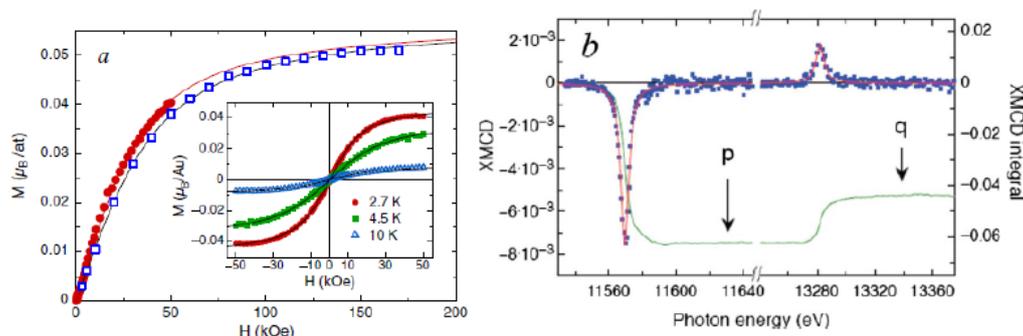


Figura 18: Izda. Imanación en función del campo magnético aplicado del paramagnetismo de Langevin de partículas de Au en una superficie-S de *Sulfolobus acidocaldarius*, medido con magnetometría convencional. (\bullet) y con XMCD (\square). Inserto. Medida a varias temperaturas Reproducido con permiso de [Bar12]. Copyright 2012, American Institute of Physics Dcha. XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Pt en partículas de Pt_{13} en matriz de zeolita NaY, medido a $T = 7$ K y $B = 6T$. Línea continua, integrales del XMCD en función de la energía del fotón Reproducido con permiso de [Bar09]. Copyright 2009, American Institute of Physics

Como en los ejemplos mencionados anteriormente, parece que son los átomos de azufre presentes en la superficie-S que la enlazan con los átomos de Au en la superficie de la partícula los que juegan un papel fundamental en la generación del momento magnético espontáneo. En efecto, si la superficie-S proviene del *Bacillus Sphericus*, que no contiene azufre, las partículas de Au depositadas no presentan momento magnético. Parece que los enlaces de Au-S incrementan el número de huecos en los átomos de la superficie de la nanopartícula, o incluso su interior, produciéndose una descompensación de los espines en la banda 5d. El efecto neto es generar un momento magnético espontáneo m_{part} que a su vez da lugar a paramagnetismo de Langevin en función del campo magnético aplicado (Fig. 18, izda.). En este experimento ha sido fundamental disponer en el instrumento ID12 del ESRF de un campo magnético elevado (17 T) y temperatura muy baja (2.7 K). Este trabajo fue seleccionado como destacado (*Highlight* del ESRF en el año 2012).

El último ejemplo con que glosamos esta sección de Nanomagnetismo es el de partículas de Pt_{13} insertadas en el seno de una matriz de zeolita NaY. Estas partículas cristalizan en simetría icosaédrica con doce átomos en su superficie, por lo que se maximizan los efectos de tamaño finito. Su estudio por magnetometría convencional permitió observar un comportamiento paramagnético de tipo Langevin en función del campo magnético

aplicado [Liu06]. Las medidas de XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Pt y campo de hasta 6T dieron en una señal distinta de cero (Fig. 18, dcha), que demuestra sin ambigüedad alguna que la partícula tiene un momento magnético. El valor de m_{part} se encuentra en el rango entre 3.5 y 4.9 μ_B , pero tan solo aproximadamente el 12% de los átomos de Pt tienen momento [Bar12]. Parece que solamente una fracción de las partículas tiene un entorno de la zeolita que permite la generación de un momento espontáneo. Del análisis de los espectros de absorción se deduce que en ambos casos, de partículas de Au y de Pt, el número de huecos en la banda 5d ha aumentado respecto a su valor en su estado de metal masivo.

El análisis de las medidas de XMCD en los bordes $L_{2,3}$ ha permitido establecer el momento magnético con origen en la banda nd en los átomos de Ag, Au, W, Pd y Pt. Se debe a la cesión de electrones por la partícula hacia su matriz o soporte que da lugar a la descompensación en su densidad de estados espinoriales mayoritarios y minoritarios cuando las partículas tienen dimensiones nanométricas. Por otra parte, el 30% aproximadamente del momento magnético se debe a su componente orbital, salvo en el caso del Pd, que sorprendentemente se bloquea por completo. Si bien hemos demostrado la utilidad de esta técnica, también es cierto que proporciona una medida promedio de las componentes de los momentos magnéticos orbital y espinorial sobre todos los átomos presentes en la muestra. Por lo tanto no es posible discernir si el magnetismo tiene su origen en la superficie de la partícula, en su interior, o en ambos. Si bien hemos avanzado de forma importante en este campo todavía quedan muchas incógnitas y problemas abiertos [Bar13].

6. Magnetismo molecular

Un sólido molecular está formado por moléculas tales que carecen de enlaces covalentes fuertes entre ellas, por lo que se mantiene el aspecto de las moléculas precursoras en disolución cuando se forma el sólido. La ventaja de trabajar en Química de Sólidos Moleculares es que se pueden ajustar o modular las propiedades de las moléculas a escala atómica controlando reacciones de auto-ensamblado, o modificando químicamente las moléculas precursoras. En Magnetismo, los materiales así conseguidos tienen el atractivo de estar formados por átomos, grupos o agrupaciones moleculares regulares en todo el sólido, y de tamaño inferior a las nanopartículas creadas por métodos físicos.

En particular, los llamados imanes moleculares SMM (Single Molecule Magnet) han generado un gran interés por su potencial aplicación como elementos de memoria cuántica (qbit) o elementos de cálculo (puertas lógicas). Un SMM tiene la propiedad de disponer de dos estados de imanación estables sin que sea preciso que haya interacción magnética entre moléculas. Para ello cada molécula debe presentar una anisotropía magnética, que al igual que en el caso de las partículas antes mencionadas, corresponde a la energía

que el momento magnético de la molécula debe recibir para cambiar su orientación. Las moléculas bimetalicas, esto es, que contienen un núcleo poliatómico con dos tipos de elementos, tienen un interés especial. Un elemento es generador de momento magnético y el otro, generador de anisotropía. Para que este tipo de sólidos moleculares pueda diseñarse con lógica científica conviene entender como son los mecanismos de interacción entre los dos componentes. Puede reconocerse aquí la misma estrategia que tan buenos frutos dio en el diseño de imanes permanentes de última generación como el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ citado anteriormente en este texto.

6.1. Moléculas “mariposa”

La llamada molécula “mariposa”, denominada así por su forma consistente en un cuerpo central con dos alas formando un ángulo diédrico, de fórmula $[\text{Fe}_3\text{Ln}(\mu_3\text{-O})_2(\text{CCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})_3)]$, abreviada $\{\text{Fe}_3\text{LnO}_2\}$, puede considerarse un modelo de molécula imán. El núcleo magnético de la molécula está formado por tres iones de Fe(III) fuertemente enlazados entre sí, y un ión de tierra rara Ln(III) que afecta a su anisotropía (Fig. 19, superior). El Ln puede ser sustituido por un ión con anisotropía diferente, o incluso no magnético como referencia. Uno de los problemas más importantes para entender el comportamiento magnético de este tipo de moléculas es que el acoplamiento espín-órbita en las tierras raras es muy fuerte, lo que complica extraordinariamente la determinación cuantitativa de la interacción de Ln con el subsistema de Fe. Nuestro interés en este contexto radica en la posibilidad de utilizar la técnica XMCD para obtener información discriminada de los comportamientos magnéticos diferentes del sistema Fe_3 y del ión Ln, gracias a la propiedad de selectividad al elemento de esta técnica. De esta forma se puede obtener información sobre la evolución relativa de la orientación del momento magnético del Ln respecto al subsistema Fe_3 al aplicar un campo magnético. Del análisis de esta información podemos determinar la interacción de intercambio Ln– Fe_3 .

En el caso que presentamos se ha medido el borde $L_{2,3}$ del Ln en función del campo magnético aplicado a la más baja temperatura posible (2.7 K) para obtener información sobre la tierra rara. En principio, hubiera sido conveniente medir en el borde $L_{2,3}$ del Fe, si bien esta última medida no fue posible ya que la muestra presentó efectos de daño por radiación en dicha región del espectro. Se pudieron combinar los resultados de XMCD sobre la tierra rara con la imanación de la molécula en conjunto, medida con magnetometría convencional de muestra vibrante, para extraer por diferencia la evolución del momento magnético del subsistema Fe_3 .

En la molécula Fe_3LnO_2 los tres Fe(III) se enlazan fuertemente mediante enlace μ_3 -oxo dando lugar a interacción antiferromagnética intensa. A baja temperatura el grupo magnético Fe_3 tiene un espín total $S=5/2$ isótropo, en el que los momentos de los dos átomos

de Fe de las alas están orientadas antiparalelamente al momento del Fe en el cuerpo de la “mariposa”, como se ha podido demostrar mediante medidas de imanación y susceptibilidad convencional, así como con espectroscopía Mössbauer [Bar09b]. La sustitución $\text{Ln}=\text{Gd}$, tierra rara magnéticamente isótropa, nos permite comprobar que la interacción Fe_3-Gd es antiferromagnética a su vez. Sin embargo, al aplicar un campo magnético intenso puede comprobarse que los momentos del grupo Fe_3 y del Gd podían llegar a alinearse por completo en la dirección del campo. Por tanto, llegamos a la conclusión que el campo magnético aplicado podía competir contra la interacción intramolecular y llegar a reorientar el momento de la tierra rara.

En este punto consideramos que las sustituciones de Ln más interesantes son las que *a priori* pudieran aportar una anisotropía intensa a la molécula. En concreto, la sustitución $\text{Ln}=\text{Dy}$ como ión Kramers, al tener un número impar de electrones en su capa 4f, y $\text{Ln}=\text{Tb}$ y Ho como iones no-Kramers por tener un número par. Mediante cálculo *ab initio* de los estados electrónicos de estos iones se predijo la dirección de fácil imanación del momento del Ln, que a su vez impone la dirección de fácil imanación de la molécula imán mediante la interacción intramolecular, al ser isótropo el grupo Fe_3 . Curiosamente, la dirección de fácil imanación es paralela al cuerpo de la “mariposa” y semejante en los casos de $\text{Ln}=\text{Dy}$ y Ho , mientras que en $\text{Ln}=\text{Tb}$ es perpendicular a dicha dirección.

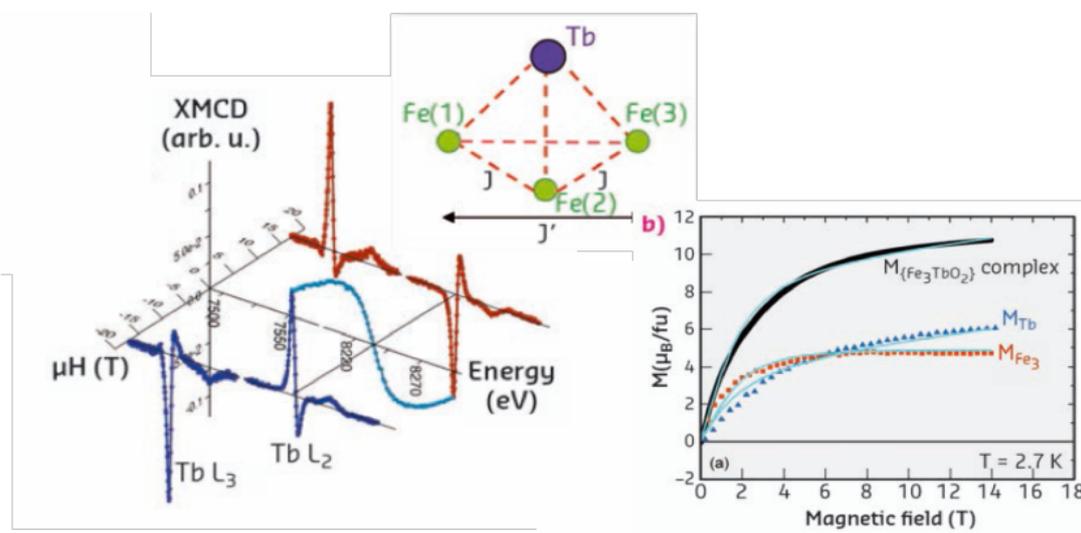


Figura 19: Superior. Esquema del grupo de iones magnéticos de la molécula “mariposa” $\{\text{Fe}_3\text{TbO}_2\}$. Izda. XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Tb a dos campos extremos, y procedimiento de determinación, a energía de fotón constante, de la imanación del ión Tb(III) en función del campo magnético aplicado. Dcha. Imanación total del compuesto (negro), contribución del Tb (azul), contribución del grupo Fe(III). Reproducido con permiso de [Bad15]. Copyright 2015, American Institute of Physics. Highlight del ESRF en 2015.

Como ejemplo del procedimiento experimental en la Fig. 19, izda., se ha representado el resultado del XMCD para Ln=Tb, obtenido a los campos magnéticos extremos de ± 17 T, y la evolución de la amplitud del pico del borde de absorción L_2 en función de la variación del campo magnético. A muy alto campo la colinealidad de los momentos del Tb y del grupo Fe_3 está asegurada por saturación del momento magnético total de la molécula. Sustrayendo la componente saturada del Fe_3 a un campo de 17 Teslas se determina el valor absoluto de la imanación del Tb en toda la escala de campo aplicado. Por fin, se sustrae esta componente a la imanación total y se obtiene la evolución con el campo aplicado de la imanación de grupo Fe_3 (Fig. 19, dcha.). Hemos obtenido esta información gracias a la selectividad elemental del XMCD.

Hemos interpretado estos resultados experimentales para las tres sustituciones Ln=Dy, Tb y Ho con un modelo único de espín efectivo considerando interacción de intercambio anisótropa. La simulación tiene en cuenta el carácter Kramers (Dy), o no-Kramers (Tb y Ho) del ión de tierra rara. Se han determinado los momentos magnéticos de cada una de las componentes, Fe_3 y Ln, en función de la temperatura y el valor del parámetro de interacción intramolecular buscado. Hemos demostrado que en todos los casos la interacción Fe_3 -Ln dominante es antiferromagnética por superintercambio, y que el campo aplicado es capaz de reorientar los momentos progresivamente hasta saturación [Bad13, Bad15, Bad16], Highlight del ESRF en 2015.

6.2. Moléculas planas

En esta sección nos centramos en las propiedades magnéticas de las moléculas M-ftalocianinas, MPc, donde M es un metal de transición. La molécula ftalocianina es utilizada en múltiples aplicaciones como tintes, catalizadores o recubrimientos, y más recientemente en nanodispositivos y espintrónica. Nuestro interés en estas moléculas radica en el ferromagnetismo a baja temperatura observado en el caso M=Fe(II) por magnetometría convencional en muestras policristalinas [Evan02]. La molécula tiene simetría aproximadamente D_{4h} y es plana. La estructura cristalina del sólido consiste en cadenas de moléculas FePc apiladas a lo largo de una dirección cristalográfica, formando un ángulo respecto a la dirección de la cadena. Tienen la llamada estructura de “raspa de arenque” (*herringbone*). En la fase α el ángulo es de 26° mientras que en la fase β es de 46° , aproximadamente. La diferencia en el ángulo provoca que en la fase α el FePc se comporte como un ferromagneto a baja temperatura mientras que en la fase β sea paramagnético. Es una de las pocas moléculas órgano-metálicas con interacción ferromagnética entre moléculas y brinda un excelente objeto de estudio para desentrañar esta interacción.

Al igual que muchas otras moléculas de tipo MPc, las de FePc se pueden depositar sobre un sustrato plano, en nuestro caso de zafiro recubierto de Au, mediante depósito

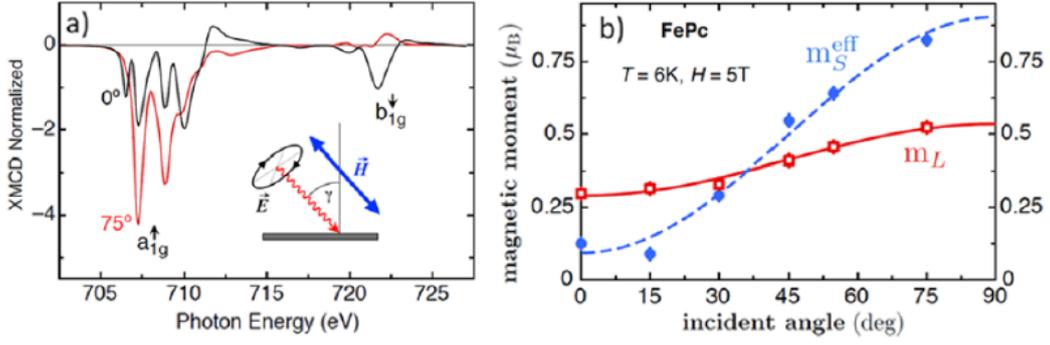


Figura 20: Izda. XMCD en el borde L_{2,3} del Fe en la FePc a dos ángulos de incidencia, medidos a T=6 K y campo magnético de 5 T. Dcha. Momento orbital (rojo) y espinorial efectivo (azul) en función del ángulo de incidencia Reproducido con permiso de [Bar10]. Copyright 2010, American Institute of Physics.

molecular epitaxial (OMBE). Las moléculas forman capas casi paralelas al soporte con lo que se consigue un quasi-cristal ordenado en el plano (a corta distancia). Esta geometría especial de la muestra es muy favorable para su estudio con XMCD ya que permite variar el ángulo incidente del haz y, en consecuencia, obtener información sobre la anisotropía magnética de la capa de FePc, que es nuestro objetivo principal.

Mediante la medida de absorción de rayos x polarizados linealmente (XLPA) en el borde K del nitrógeno se verifica que las moléculas se organizan en capas paralelas al sustrato, y el mismo tipo de medida en los bordes L_{2,3} del Fe resuelve su estructura electrónica cerca de la energía de Fermi E_F . En dichos experimentos se constata que existen dos estados electrónicos muy peculiares casi degenerados cerca de E_F , con degeneración rota por acoplamiento espín-órbita [Bar10]. En dicha configuración electrónica es de esperar una degeneración orbital importante que, como veremos a continuación, nos permite explicar las propiedades magnéticas de estas capas moleculares.

En el experimento de XMCD en los bordes L_{2,3} del Fe y con detección por TEY variamos el campo aplicado y el ángulo de incidencia del haz a la temperatura más baja alcanzable de 6 K en que la muestra es paramagnética. En la Fig. 20, izda, se exponen los resultados para dos ángulos de incidencia, como ejemplos ilustrativos. Hay dos características nuevas respecto a los ejemplos vistos en este texto hasta ahora; el espectro en L₃ muestra varios picos, y la intensidad de éstos depende del ángulo de incidencia. El espectro discreto está relacionado con el hecho de que la molécula es aislante. Mediante el análisis de reglas de suma de cada espectro obtenido a un ángulo determinado se obtuvieron los valores del momento orbital y espinorial efectivo, que se presentan en la Fig. 20, dcha. El resultado de este experimento es sorprendente: la componente del momento orbital paralelo al plano de la molécula, $m_L^{xy} = 0,59\mu_B$ es casi el doble al perpendicular, m_L^z ; esto

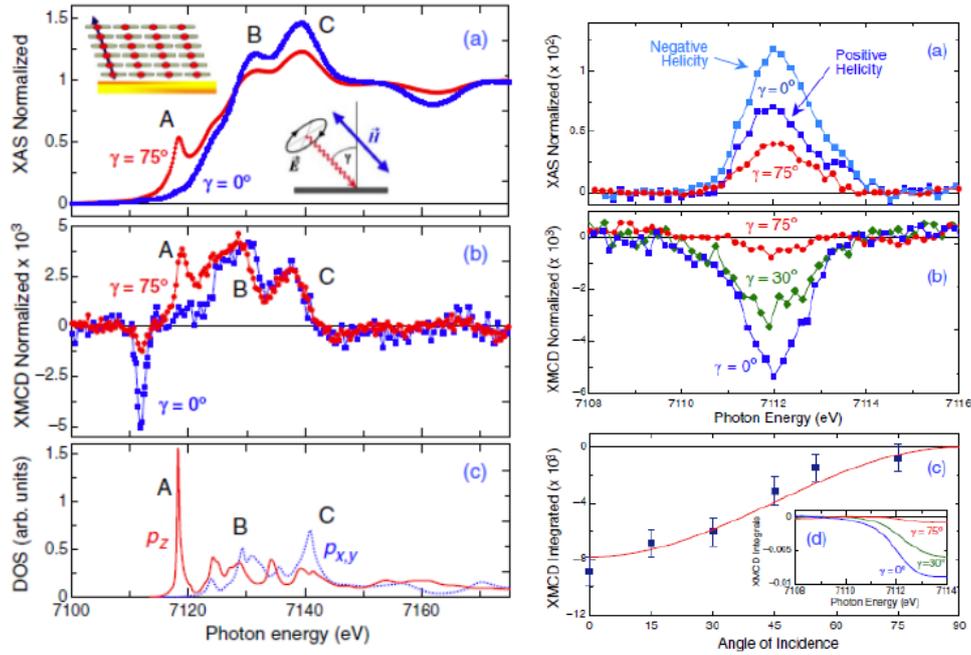


Figura 21: Izda. XAS y XMCD en el borde K del Fe de una capa delgada de FePc a dos ángulos de incidencia. En el panel inferior, densidad de estados p de dicha molécula. Dcha. XAS y XMCD correspondiente a las transiciones cuadrupolares. Reproducido con permiso de [Bar15b]. Copyright 2015, American Institute of Physics.

es, el valor del momento orbital es extraordinariamente alto y la anisotropía magnética es plana. En otras palabras, en la molécula FePc hay momento orbital no bloqueado, con componente plana dominante. Este resultado es específico del FePc [Bar10]. A diferencia con el FePc, las medidas de XMCD realizadas sobre otras MPc, M= Co, Cu, isoestructurales depositadas en geometría paralela, muestran bloqueo orbital. Por otra parte también presentan anisotropía, plana xy en el caso del Co y axial z en la sustitución M=Cu. Estos resultados han sido recientemente coleccionados en un trabajo de revisión [Bar14].

El XMCD medido sobre la misma muestra de lámina delgada de FePc en el borde K del Fe nos ha deparado un resultado sorprendente. Podemos ver el espectro en la Fig. 21, izda., para dos ángulos de incidencia, donde se distinguen dos regiones, por encima y debajo de la energía de Fermi de 7115 eV. El espectro de absorción XAS se incluye para ilustrar mejor el resultado. El espectro a energía mayor que E_F es debido a las transiciones dipolares $1s \rightarrow 4p$, como puede colegirse por comparación del espectro de densidad de estados anisótropo calculado para los estados p_z y p_{xy} para la molécula FePc, según es esperable de la anisotropía orbital de la molécula deducida del espectro en los bordes $L_{2,3}$, mencionado en el párrafo anterior.

Sin embargo, el espectro a energía de fotón inferior a E_F , causado por transiciones cuadrupolares $1s \rightarrow 3d$, es inesperado ya que presenta un fuerte mínimo para incidencia

normal, mientras que su intensidad se reduce al aumentar el ángulo de incidencia (Fig. 21, dcha). Este resultado es totalmente anómalo ya que para una configuración electrónica de molécula aislada estaba predicho justamente el comportamiento opuesto. A partir de un cálculo *ab initio* de multipletes de orbitales moleculares de una molécula individual se propone como estado fundamental electrónico no perturbado un triplete de estados ($|A_{2g}|, |E_g^{1,2}|$), según las representaciones irreducibles de simetría D_{4h} de la molécula ideal. La perturbación causada por las moléculas adyacentes genera un estado fundamental mezcla de dichos estados que permite explicar la dependencia con dicho ángulo del espectro XMCD de transiciones cuadrupolares en el borde K del Fe (Fig. 21, dcha.). Este resultado resuelve de forma definitiva la cuestión del estado fundamental del FePc, que resulta ser una mezcla del triplete A_{2g}, E_g . Vemos en este ejemplo un caso en que el XMCD en función del ángulo ha sido esencial en la resolución de un problema largamente pendiente [Bar15, Bar15b].

La extrema sensibilidad de la técnica XMCD en las fuentes de sincrotrón de tercera generación ha permitido estudiar sistemas formados por capas de moléculas adsorbidas sobre superficies y explorar las interacciones magneto-químicas del espín en el centro de la molécula de MPc. Una de las potenciales aplicaciones de las moléculas de FePc es como catalizador en la reacción de absorción y desorción del oxígeno (reacción de reducción del oxígeno, ORR) como sustituto de metales preciosos en los compartimentos catódicos de las pilas de combustible. Más interesante para nosotros es la posibilidad de conmutación de su estado de espín por vía química.

La muestra fue preparada mediante el depósito de moléculas de FePc por evaporación de moléculas preformadas sobre una superficie de monocristal de Ag cortada en el plano $[1\bar{1}0]$. Las moléculas adsorbidas se auto-organizan sobre el sustrato en formas distintas dependiendo de la densidad de FePc depositado. En nuestro caso el recubrimiento es menor a una monocapa, y su organización en las denominadas fases tetragonales $c(10 \times 4)$ o $p(10 \times 4)$ es muy regular. En la primera, el Fe de la molécula de FePc se localiza sobre un átomo de Ag mientras que en la segunda el átomo de Fe hace puente entre dos átomos de Ag del sustrato. El XMCD se ha medido en los bordes $L_{2,3}$ del Fe en función del ángulo de incidencia del haz, a temperatura de 6 K y campo magnético aplicado de 4 T. El espectro es muy débil y tiene carácter metálico (Fig. 22, dcha), en fuerte contraste con el espectro del FePc de capa gruesa, presentado en la Fig. 21, izda. Del análisis por reglas de suma se deduce que los FePcs en esta fase de auto-organización tienen anisotropía plana ya que su momento orbital perpendicular al sustrato es despreciable. El momento magnético total del átomo de Fe deducido de esta medida es de tan solo $0.26 \mu_B$, que es un orden de magnitud inferior al determinado para la capa gruesa de FePc [Bar10]. La reducción de momento magnético se debe a la hibridación de los estados electrónicos 3d de simetría e_g con los a_{1g} del sustrato provocando la transferencia electrónica del sustrato al Fe de la

molécula. Su número de huecos y momento magnético se reducen en consecuencia.

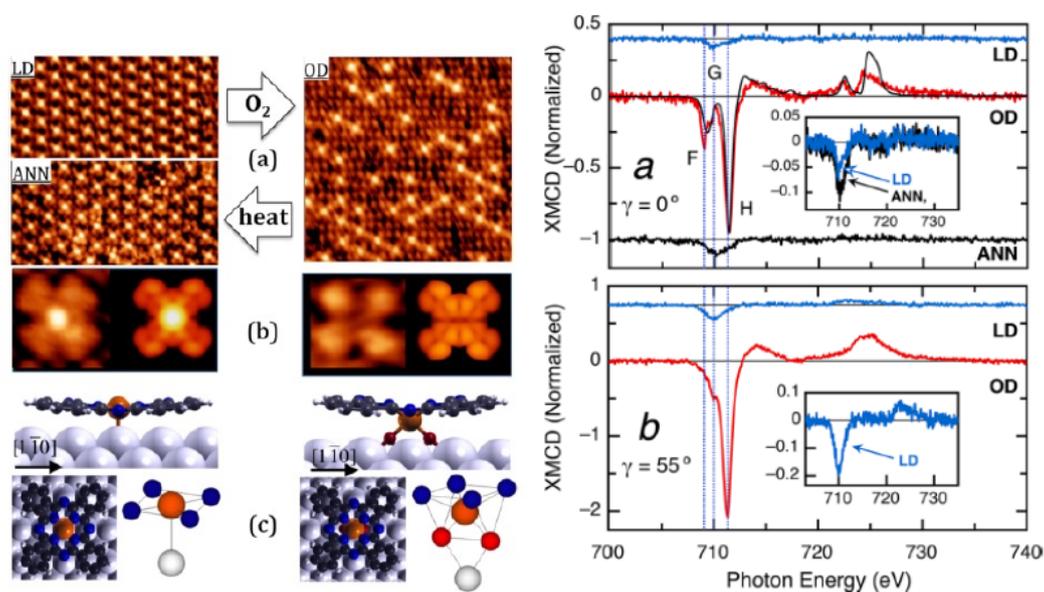


Figura 22: Izda. Imágenes STM del proceso ORR, de la molécula de FePc pre- y post-oxidación. Entorno idealizado de primeros vecinos del átomo de Fe. Dcha, XMCD en los bordes $L_{2,3}$ del Fe antes de oxidar (LD), después de oxidar (OD) y tras su calentamiento (ANN), para dos ángulos de incidencia. Reproducido con permiso de [Bar15c]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Al oxidar la capa molecular descrita anteriormente se produce un cambio en la morfología de la capa de FePcs ya que el átomo de Fe de todas las moléculas se coloca sobre un átomo de Ag. Los átomos de oxígeno se localizan entre la molécula FePc y el sustrato formando el complejo $\text{FePc}/(\eta_2\text{-O}_2)/\text{A}(110)$ donde se crea un puente entre un átomo de Fe y uno de Ag (Fig. 22, izda. c). Nuestra medida de XMCD es sorprendente: su señal característica es la de un aislante, posiblemente en valencia Fe(III), y es un orden de magnitud más intensa que antes de oxidar (Fig. 22, dcha.). La molécula sigue teniendo anisotropía magnética plana, pero el momento magnético estimado pasa a ser un orden de magnitud mayor ($2.1 \mu_B$). En resumen, la oxidación ha modificado de forma radical la simetría local del Fe y su estado electrónico.

Si se calienta la muestra en vacío, el oxígeno sale de sus posiciones entre la molécula de FePc y el soporte Ag, y la nueva fase, casi idéntica a la de origen, pierde el momento magnético inducido por la oxidación. De hecho, el espectro de XMCD vuelve a tener características metálicas. Es decir, podemos afirmar que el proceso ORR es reversible en este sistema de FePc sobre Ag. De nuevo la técnica XMCD ha sido fundamental para explicar cuantitativamente este efecto de conmutación de espín por vía química [Bar15c].

7. Imagen con XMCD

Hasta ahora los ejemplos incluidos en este texto sobre experimentos y resultados de medidas de XMCD para ilustrar su potencial científico se han centrado en experimentos de tipo espectroscópico. A continuación glosamos su potencial en microscopía. En efecto, la combinación de XMCD y microscopía electrónica permite visualizar morfologías magnéticas con resolución espacial de micrómetros y con la ventaja de la selectividad del elemento en estudio.

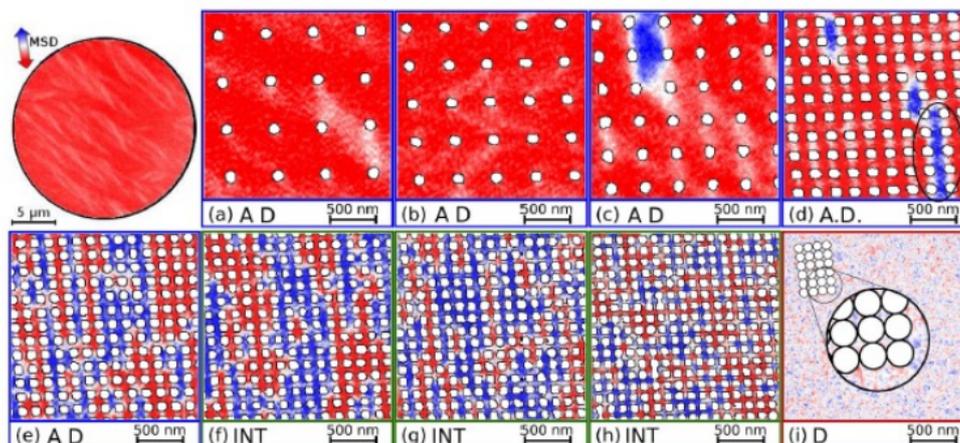


Figura 23: Imágenes de XPEEM de una lámina de Co sin perforar, y de láminas perforadas en red cuadrada con distinto periodo de dicha red. AD, INT y D indican el régimen de tamaño. En D se magnifica la red para que se aprecie la forma de astroide de las zonas de lámina ente agujeros cuando se ponen en contacto. Reproducido con permiso de [Cas14]. Copyright 2014, American Institute of Physics

El instrumento que hemos utilizado es el microscopio de fotoelectrones generados por rayos x para la formación de imagen (X-PEEM). En este tipo de instrumento la muestra es iluminada por un haz de fotones monocromáticos polarizados, ligeramente desenfocado, para que cubran el campo máximo de observación del microscopio electrónico. Como en el experimento de XMCD espectroscópico, se aplica un campo magnético paralelo a la dirección del haz incidente. En la producción de fotoelectrones subsiguiente son dominantes los electrones secundarios que son extraídos mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre muestra y rejilla de entrada al microscopio. La imagen resultante en el microscopio electrónico se recoge en una cámara CCD. Se obtienen dos imágenes correspondientes a la iluminación de la muestra con luz polarizada circular levógira o dextrógira, respectivamente. La diferencia de ambas imágenes permite obtener la imagen del XMCD cuyo contraste magnético es proporcional a la proyección de la imanación local en la dirección del haz de rayos x incidente, o dirección de sensibilidad magnética.

El experimento con el que vamos a ilustrar esta técnica se ha realizado en la línea UE49-SPEEM del sincrotrón BESSY II (HZB, Berlin). Estudiamos la estructura de dominios magnéticos que se crea en una red cuadrada de agujeros (*antidots*) perforados sobre una lámina de Co de 10 nm de espesor depositada sobre un sustrato de silicio. Esta muestra ha sido nanoestructurada mediante la técnica de haz de iones focalizados, que permite modificar el diámetro de los agujeros y su distancia relativa en el rango de varias decenas de nanómetros. De esta forma es posible estudiar la formación de dominios de forma controlada por su geometría. Al variar la periodicidad en distancias entre agujeros en una red cuadrada podemos pasar de un régimen de capa delgada (Antidot, AD), cuando la separación entre agujeros es mayor que su diámetro, al régimen de partículas separadas, a partir de la condición de que la distancia entre agujeros se anula (Dot, D) (Fig. 23, (i)D). Lo cierto es que el comportamiento magnético caracterizado por la coercitividad magnética de la lámina pasa de un régimen al otro de forma continua a través de un régimen intermedio no conocido hasta nuestro trabajo.

En el experimento que describimos aquí se seleccionó el borde L_3 del Co para la excitación fotónica y se iluminó la muestra a bajo ángulo (16°), por lo que la imagen obtenida es sensible a la componente de la imanación paralela al plano de la lámina. En la Fig. 23 se han incluido las imágenes correspondientes a una lámina sin perforar, y de varias láminas con distinto periodo de la red cuadrada. El color indica la orientación del dominio magnético. Se observa la generación de dominios magnéticos, caracterizados por los colores rojo y azul en la Fig. 23, que enlazan linealmente zonas entre los agujeros, llamados superdominios. Cuando la distancia entre agujeros es tan pequeña que se forman astroides de Co por intersección entre agujeros se pierde cualquier contraste. Combinando estas imágenes con las medidas de efecto Kerr de las curvas de histéresis magnética en estas láminas, hemos correlacionado las imágenes con su coercitividad. En el régimen AD la coercitividad se debe al anclaje de los dominios en los bordes de los agujeros. En el régimen intermedio la movilidad de las paredes de dominio se reduce, los cuellos de botella de Co entre agujeros se estrechan y el área de lámina de Co que debe ser invertida es menor, por lo que la coercitividad disminuye. En el régimen D hemos simulado el comportamiento observado que corresponde a la inversión de momentos en el interior del astroide con reducción de la coercitividad [Cas14].

8. Avances recientes

Glosaremos este texto con dos ejemplos de desarrollos recientes de la técnica: XMCD en muestras sometidas a presión hidrostática, y resuelta en tiempo.

8.1. XMCD a alta presión

Las propiedades magnéticas en algunos materiales dependen fuertemente de las distancias interatómicas. La aplicación de presión hidrostática alta permite modificar dichas distancias de forma controlada, con lo que se accede a la posibilidad de variar los parámetros de red. Tal es el caso de las aleaciones de Fe susceptibles de presentar el efecto invar. En concreto se ha estudiado la aleación $(\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})_{87}\text{Zr}_{13}$ mediante XMCD en el borde K del Fe, combinándolo con un estudio de XANES. La celda de presión es de yunque de diamante con aceite mineral como medio de transferencia de presión hasta 25 GPa. El instrumento utilizado fue el ODE del sincrotrón SOLEIL. Se observa una reducción importante en el momento magnético del Fe. En efecto, parece que el aumento de presión aumenta el solapamiento entre las bandas 3p-3d que provoca un aumento en la anchura de banda 3d, redundando en la disminución del momento magnético de los átomos de Fe [Mar12].

8.2. XMCD resuelto en tiempo

La luz de sincrotrón generada por las instalaciones de tercera generación tiene carácter pulsado, al ser generado por paquetes de electrones discretos circulando en el anillo de almacenamiento. La frecuencia de dichos pulso es de aproximadamente 500 MHz (Diamond Synchrotron), con lo que pueden diseñarse experimentos de tipo estroboscópico si se puede sincronizar con la excitación de la muestra con radiación electromagnética de dicha frecuencia o sus múltiplos. Se ha desarrollado la técnica denominada resonancia ferromagnética con rayos x (XFMR) que consiste en medir el XMCD de átomos magnéticos puestos en resonancia mediante una fuente de micro-ondas en un campo magnético externo perpendicular al campo de la radiofrecuencia (ver Fig. 24).

En estas condiciones los espines preceden alrededor del campo aplicado. Se elige como frecuencia de excitación un múltiplo de la frecuencia de los pulsos de haz de sincrotrón para conseguir el efecto estroboscópico; esto es, se mide en el mismo punto de la órbita del vector momento magnético en precesión. La medida de XAS con campo magnético perpendicular al haz se realiza con las polarizaciones dextrógira y levógira del haz y su diferencia nos resulta en el XMCD. Se mide, por tanto, la proyección del momento magnético en la dirección del haz en el instante estroboscópico. Añadiendo un desfase al instante de medida se puede explorar la variación de la proyección en función del punto de la trayectoria (Fig. 24, dcha.).

En el ejemplo ilustrativo se ha estudiado la influencia mútua por bombeo de espín en la resonancia de dos láminas ferromagnéticas separadas por una capa de aislante topológico. Las laminas magnéticas son de aleaciones de Fe ricas en Ni y Co respectivamente. Por tanto, se puede utilizar la capacidad selectiva al elemento para observar efectos dinámicos

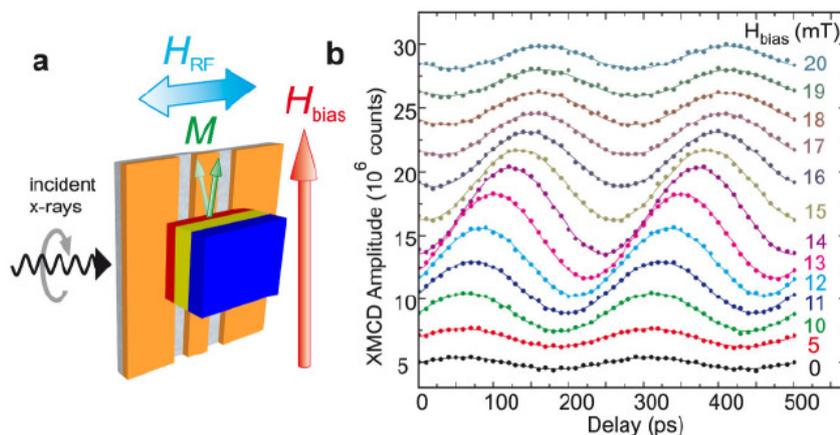


Figura 24: Precesión resuelta en tiempo de la imanación del Ni. Izda. Configuración experimental. La medida de XMCD se hace en modo de transmisión y la detección por medida de la fluorescencia. Dcha. Medida de XMCD en el borde L_3 del Ni en función del desfase entre el haz incidente y la frecuencia de excitación de radiofrecuencia [Baker15]. Reproducido de [Figu16]. Copyright 2016 con permiso de Elsevier.

en una u otra lámina sin más que seleccionar el borde de absorción del elemento en estudio, Ni o Co. Variando el campo aplicado se puede barrer la región de resonancia ferromagnética y determinar la variación en fase y amplitud de la medida de XMCD para cada elemento, y por tanto, para cada lámina. El aislante topológico actúa como transporte de la corriente de espín pura generada por los espines en precesión. Modificando el grosor de la lámina de aislante topológico se pudo probar que dicha lámina actúa transfiriendo momento orbital entre las capas magnéticas, y también su efectividad como sumidero de espín (*spin sink*) [Figu16].

9. Comentarios finales

En este texto hemos resumido los elementos esenciales de un sincrotrón de tercera generación, los métodos nuevos que han hecho que la técnica XMCD sea fundamental en el desarrollo del Magnetismo moderno, y hemos ilustrado las características que hacen de esta técnica un nuevo paradigma científico con un buen número de aportaciones originales de nuestro grupo o asociados. Hoy en día el XMCD puede considerarse una técnica madura, casi rutinaria si el tiempo de haz no estuviera limitado en las grandes instalaciones. Gracias a las mejoras en estabilidad y focalización del haz, técnicas estroboscópicas y entornos de muestra más complejos se están desarrollando en los diversos sincrotrones nuevas líneas especializadas. He tenido la suerte de participar en el desarrollo y utilización de los instrumentos de XMCD más avanzados en las dos últimas décadas, incluso

he tenido la oportunidad de influir en los desarrollos científicos en dos de los sincrotrones europeos, ESRF y SOLEIL, por lo que me considero un privilegiado. En la actualidad se abren nuevas expectativas en Magnetismo de alta velocidad con los FEL en los que espero que mis sucesores en Ciencia se diviertan tanto como yo lo he hecho hasta ahora.

He dicho.

10. Referencias

- [Alba14] http://www.gencat.cat/web/multimedia/cas/sincrotro/index_htm.htm
- [Bab00] D. Babonneau, F. Petroff, J.L. Maurice, F. Fettar y A. Varès, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2892 (2000)
- [Bad13] L. Badía-Romano, F. Bartolomé, J. Bartolomé, J. Luzón, D. Prodius, C. Turta, V. Mereacre, F. Wilhelm y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 87, 184403 (2013)
- [Bad15] L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, J. Bartolomé, J. Luzón, D. Prodius, C. Turta, V. Mereacre, F. Wilhelm y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 92, 064411 (2015)
- [Bad16] L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, J. Bartolomé, J. Luzón, D. Prodius, C. Turta, V. Mereacre, F. Wilhelm y A. Rogalev, *J. Magn. & Magn. Mater.* 400, 137 (2016)
- [Baker15] A.A. Baker, A.I. Figueroa, L.J. Collins-McIntyre, G. van der Laan y T. Hesjedal, *Sci. Rep.* 5, 7907 (2015)
- [Bald75] G.C. Baldwin, *Phys. Today* 28, 9 (1975)
- [Bar97] F. Bartolomé, J.M. Tonnerre, L. Sève, D. Raoux, J. Chaboy, L.N. García, M. Krisch y C.C. Kao, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3775 (1997)
- [Bar00] F. Bartolomé, J.M. Tonnerre, N. Jaouen, D. Raoux, J. Chaboy, L.M. García, H. Maruyama y R. Steinman, *J. Appl. Phys.* 87, 4762 (2000)
- [Bar05] J. Bartolomé, F. Luis, F. Petroff, F. Bartolomé, L.M. García, V. Cross y H. Jaffres, *Phys. Metals & Metallography*, 99, 58 (2005)
- [Bar08] J. Bartolomé, L.M. García, F. Bartolomé, F. Luis, R. López-Ruiz, F. Petroff, C. Deranlot, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Bencok, N.B. Brookes, L. Ruiz y J.M. González-Calbet, *Phys. Rev. B* 77, 184420 (2008)
- [Bar09] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 80, 014404 (2009)
- [Bar09b] J. Bartolomé, G. Filoti, V. Kuncser, G. Schintei, V. Mereacre, C.E. Anson, A.K. Powell, D. Prodius y C. Turta, *Phys. Rev. B* 80, 014430 (2009)
- [Bar10] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L.M. García, G. Filoti, T. Gredig, C.N. Colesniuc, I.K. Schuller y J.C. Cezar, *Phys. Rev. B* 81, 195405 (2010)
- [Bar12] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, A. I. Figueroa, A. Repollés, M. J. -Pérez, F. Luis, C. Magén, S. Selenska-Pobell, F. Pobell, T. Reitz, R. Schönemann, T. Herrmannsdörfer, M. Merroun, A. Geissler, F. Wilhelm, y A. Rogalev, *Phys. Rev. Lett.* 109, 247203 (2012)
- [Bar13] J. Bartolomé, A.I. Figueroa, F. Bartolomé, L.M. García, F. Wilhelm y A. Rogalev, *Sol. State Phenom.* 194, 92 (2013)
- [Bar14] J. Bartolomé, I.K. Schuller y C. Monton, en *Molecular Magnets, Physics and Applications*, Springer series on NanoScience and Nanotechnology, Capítulo 9, (2014)
- [Bar15] F. Bartolomé, O. Bunau, L.M. García, C.R. Natoli, M. Piantek, J.I. Pascual, I.K. Schuller, T. Gradeig, F. Wilhelm, A. Rogalev y J. Bartolomé, *J. Appl. Phys.* 117, 17A735 (2015)
- [Bar15b] J. Bartolomé, F. Bartolomé, A.I. Figueroa, O. Bunau, I.K. Schuller, T. Gredig, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Krüger y C.R. Natoli, *Phys Rev. B* 91, 220401(R), (2015)

- [Bar15c] J. Bartolomé, F. Bartolomé, N.B. Brookes, F. Sedona, A. Basagni, D. Forrer y M. Sambì, *J. Phys. Chem. C* 119, 12488 (2015)
- [Blew46] J.P. Blewett, *Phys. Rev.* 69, 87 (1946)
- [Bri99] J. Briatico, J.L. Maurice, J. Carrey, D. Imhoff, F. Petroff y A. Vaurès, *Eur. Phys. J. D*, 9, 517 (1999)
- [Bru89] P. Bruno, *Phys. Rev. B* 39, 865 (1989)
- [Byr14] M. Byrne, Motherboard, July (2014)
- [Camp72] I.A. Campbell, *J. Phys. F*, 2, L-47 (1972)
- [Carra93] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli y X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 70, 694 (1993)
- [Carra93b] P. Carra, H. König, B.T. Thole y M. Altarelli, *Physica B* 192, 182 (1993)
- [Cas14] C. Castán-Guerrero, J. Herrero-Albillos, J. Bartolomé, F. Bartolomé, L.A. Rodríguez, C. Magén, F. Kronast, P. Gawronski, O. Chubykalo-Fesenko, K.J. Merazzo, P. Vavassori, P. Stricovaneć, J. Sesé y L.M. García, *Phys. Rev. B* 89, 144405 (2014)
- [Cha94] J. Chaboy, A. Marcelli, L.M. García, J. Bartolomé, M. Kuz'min, H. Maruyama, K. Kobayashi, H. Kawata y T. Iwazumi, *Europhys. Lett.* 28, 135 (1994)
- [Cha96] J. Chaboy, H. Maruyama, L.M. García, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli y L. Bozukov, *Phys. Rev. B* 54, R15637 (1996)
- [Cha97] J. Chaboy, L.M. García, F. Bartolomé, J. Bartolomé, H. Maruyama, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli y I. Bozukov, *J. Phys. IV France*, C2-449 (1997)
- [Cha98] J. Chaboy, L.M. García, F. Bartolomé, A. Marcelli, G. Cibin, H. Maruyama, S. Pizzini, A. Rogalev, J.B. Goedkoop y J. Goulon, *Phys. Rev. B* 57, 8424 (1998)
- [Cha98b] J. Chaboy, F. Bartolomé, L.M. García y G. Cibin, *Phys. Rev. B* 57, R5598 (1998)
- [Chen90] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma y S. Modest, *Phys. Rev. B* 42, 7262 (1990)
- [Chen95] C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.J. Lin, N.V. Amith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin y F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* 75, 152 (1995)
- [Cod63] K. Codling y R.P. Madden, *Phys. Rev. Lett.* 10, 516 (1963)
- [Croa84] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, y F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 55, 2078 (1984)
- [deBerg72] F. de Bergevin y M. Brunel, *Phys. Lett. A*, 39, 141 (1972)
- [Eld47] F.R. Elder, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir y H.C. Pollock, *Phys. Rev.* 71, 489 (1947)
- [Ers75] J. L. Erskine y E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12, 5016 (1975)
- [ESRF87] ESRF "Foundation phase report" (1987)
- [Evan02] M. Evangelisti, J. Bartolomé, L.J. de Jongh y G. Filoti, *Phys. Rev. B* 66, 144410 (2002)
- [Fano69] U. Fano, *Phys. Rev.* 178, 131 (1969)
- [Figu11] A.I. Figueroa, J. Bartolomé, L.M. García, F. Bartolomé, C. Magén, A. Ibarra, L. Ruiz, J.M. González-Calbet, F. Petroff, C. Deranlot, S. Pascarelli, P. Bencok, N.B. Brookes, F. Wilhelm y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 84, 184423 (2011)
- [Figu12] A.I. Figueroa, F. Bartolomé, J. Bartolomé, L.M. García, F. Petroff, C. Deranlot, F. Wilhelm y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 86, 064428 (2012)
- [Figu14] A.I. Figueroa, J. Bartolomé, L.M. García, F. Bartolomé, O. Bunau, J. Stankiewicz, L. Ruiz, J.M. Gonzalez-Calbet, F. Petroff, C. Deranlot, S. Pascarelli, P. Bencok, N.B. Brookes, F. Wilhelm, A. A. Smekhova y A. Rogalev, *Phys. Rev. B* 90, 174421 (2014)
- [Figu16] A.I. Figueroa, A.A. Baker, L.J. Collins-McIntyre, T. Hejedał y G. van der Laan, *J. Magn. & Magn. Mater.* 400, 178 (2016)
- [Gam02] P.S. Gambardella, S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohreser y C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* 88, 047202 (2002)
- [Gara08] J.S. Garatonaíndia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J.D. Cashion, N. Kawamura, H.Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola y T. Rojo, *Nanoletters* 8, 375 (2008)

- [Gar00] L.M. García, J. Chaboy, F. Bartolomé y J.B. Goedkoop, Phys. Rev. Lett. 85, 429 (2000)
- [Gar00b] L.M. García, J. Chaboy, J. Bartolomé y J.B. Goedkoop, J. Appl. Phys. 87, 6567 (2000)
- [Gibbs85] D. Gibbs, D.E. Moncton, K.L. D'Amico, J. Bohr y B.H. Grier, Phys. Rev. Lett. 55, 234 (1985)
- [Laan86] G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.M. Esteve, R. Karnatak, J.P. Remeika y H.A. Dabkowska, Phys. Rev. B 34, 6529 (1986)
- [Laan98] G. van der Laan, J. Phys. Condens. Matter 10, 3239 (1998)
- [Laan14] G. van der Laan y A.I. Figueroa, Coor. Chem. Revs. 277-278, 95-129 (2014)
- [Liu06] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren y F. Phillipp, Phys. Rev. Lett. 97, 253401 (2006)
- [Luis02] F. Luis, J.M. Torre, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.L. Maurice y A. Vaurés, Phys. Rev. B 65, 094409 (2002)
- [Luis02b] F. Luis, F. Petroff, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Carrey y A. Vaurès, Phys. Rev. Lett. 88, 217205 (2002)
- [Luis06] F. Luis, F. Bartolomé, F. Petroff, J. Bartolomé, L.M. García, C. Deranlot, R. Jaffrès, M.J. Matínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev y N.B. Brookes, Europhys. Lett. 76, 142 (2006)
- [Mar12] A. Martínez, J.J. Romero, F. Bartolomé, L.M. García, F. Baudelet, A. Hernando y P. Crespo, Appl. Phys. Lett. 101, 022412 (2012)
- [Mau99] J.L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L.F. Schelp y A. Vaurès, Phil. Mag. A, 79, 2921 (1999)
- [Moo65] G.E. Moore, Electronics 38, 114 (1965)
- [Nami85] K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima, H. Kawata, J. Phys. Soc. Jpn 54, 4099 (1985)
- [Platz70] P.M. Platzman y N. Tzoar, Phys. Rev. B, 2, 3556 (1970)
- [Rowe73] E.M. Rowe y F.E. Mills, Part. Accel. 4, 211 (1973)
- [Rub16] J. Rubín et al. presentado en SCTE2016 Proceedings.
- [Saga84] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto y Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55, pp.2083-2087, 1984.
- [Schü87] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm y G. Materlik, Phys. Rev. Lett. 58, 737 (1987)
- [Stöhr93] J. Stöhr, Y. Wu, W.D. Hermsmeier, M.G. Samant, G.R. Harp, S. Koranda, D. Durham y B.P. Tonner, Science 259, 658 (1993)
- [Stöhr95] J. Stöhr, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 75, 253 (1995)
- [Stöhr99] J. Stöhr, J. Magn. & Magn. Mater. 200, 470 (1999)
- [Stöhr06] J. Stöhr y H.C. Siegman, in Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics", Springer series in Solid State Physics, (2006)
- [Sto38] E.C. Stoner, Proc. R. Soc. A 165, 372 (1938)
- [Thole85] B.T. Thole, G. van der Laan y G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 55, 2086 (1985)
- [Thole92] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette y G. van der Laan, Phys. Rev. Lett. 68, 1943 (1992)
- [Tom56] D.H. Tomboulion y P.L. Hartman, Phys. Rev. 102, 1423 (1956)
- [Ven07] J. de la Venta, E. Fernández Ineldo, M.A. García, P. Crespo, A. Hernando, O. Rodríguez de la Fuente, A. Fernández y S. Penadés, Mod. Phys. Lett. B 21, 303(2007)
- [Ven07b] J. de la Venta, E.F. Pinel, M. García, P. Crespo, A. Hernando, O.R. de la Fuente, A. Fernández y S. Penadés, Mod. Phys. Lett. B 21, 303 (2007)
- [Viv15] L.G. Vivas, A.I. Figueroa, F. Bartolomé, J. Rubín, L.M. García, C. Deranlot, F. Petroff, L. Ruiz, J.M. González-Calbet, N.B. Brookes, F. Wilhelm, A Rogalev y J. Bartolomé, J. Magn. & Magn. Mater. 400, 248 (2016)

- [Viv16] L.G. Vivas, J. Rubín, A.I. Figueroa, F. Bartolomé, L.M. García, C. Deranlot, F. Petroff, L. Ruiz, J.M. González-Calbet, S. Pascarelli, N.B. Brookes, F. Wilhelm, M. Chorro, A. Rogalev y J. Bartolomé, *Phys. Rev. B*, 93, 174410 (2016)
- [Will11] P. Willmott, *An introduction to synchrotron radiation*. John Wiley & Sons. Ltd. Ed. (2011)
- [Yam03] Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakae, T. Teranishi, M. Miyake y H. Hori, *Physica B* 329-333, 1183 (2003)
- [Yam04] Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi y H. Hori, *Phys. Rev. Lett.* 93, 116801 (2004)