



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

Departamento de Física

**Estudio por etapas de un sistema detector de nanopartículas
funcionalizadas basado en los cambios de las propiedades de una película
magnetorresistiva de cobalto y cobre para aplicaciones en sensores de
detección de patógenos.**

José Antonio Briones Barrales

Profesores guía:

Juan Luis Palma Solorza

Dora Altbir Drullinsky

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico**

Santiago – Chile

2019

© **José Antonio Briones Barrales, 2019**

Algunos derechos reservados. Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas Chile 3.0. Sus condiciones de uso pueden ser revisadas en: <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>

**Estudio por etapas de un sistema detector de nanopartículas
funcionalizadas basado en los cambios de las propiedades de una película
magnetorresistiva de cobalto y cobre para aplicaciones en sensores de
detección de patógenos.**

José Antonio Briones Barrales

Este trabajo de titulación fue preparado bajo la supervisión los profesores guías Dr. Juan Luis Palma Solorza, de la Universidad Central y la Dra. Dora Altbir Drullinsky, de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los siguientes miembros de la comisión calificadora del candidato:

.....
Dr. Juliano Denardin

.....
Dr. Dinesh Singh

.....
Dr. Sebastián Michea

.....
Dr. Juan Luis Palma

.....
Dra. Dora Altbir

.....
Dr. Roberto Bernal
Director Departamento de Física
Facultad de Ciencia

Resumen

El trabajo que se presenta a continuación busca desarrollar todas las técnicas físicas y químicas (no biológicas) necesarias para poder desarrollar un sensor magnetorresistivo para la detección de patógenos. Esto es lo que se conoce como una prueba de concepto.

Para lograr esto, se desarrolló y caracterizó magnéticamente, muestras de películas delgadas con efectos magnetorresistivos de multicapas de Cobalto y Cobre (*Co/Cu*) crecidas por deposición catódica en sustratos de silicio cristalino; junto con la síntesis de nanopartículas de Magnetita, con su superficie funcionalizada con un grupo carboxilo para su eventual funcionalización biológica. Se estudió el cambio en la magnetorresistencia de las películas de *Co/Cu* con la presencia de nanopartículas en su superficie. Además, se desarrolló una técnica de litografía óptica para formar estructuras con anchos de línea bien definidos de aproximadamente $70[\mu m]$, lo que se podrá utilizar para formar y estudiar sistemas magnetorresistivos para circuitos acotados. El uso combinado de estas técnicas son un buen punto de partida para construir un dispositivo magnetorresistivo capaz de detectar la presencia de patógenos en alimentos con nanopartículas adheridas que cumplen el rol de marcadores magnéticos.

Fue posible sintetizar las nanopartículas con un comportamiento anhisterético, que satura su magnetización a campos aplicados de $500[Oe]$ (considerados campos de baja magnitud en aplicaciones ingenieriles) y se observó que los sistemas de multicapas construidos sí exhiben magnetorresistencia bajo la influencia de un campo magnético externo aplicado y ésta cambia con la presencia de las nanopartículas en sus superficies. Se propusieron líneas de trabajo futuras para optimizar estos efectos y facilitar la detección en las aplicaciones mencionadas.

Palabras claves: magnetorresistencia, nanoestructuras, magnetita, litografía óptica.

Para T-M-N-G.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer primero a mi familia: a mi hermano Samuel, mi madre María Isabel y mi padre Jorge; quienes siempre me guiaron y apoyaron de manera incondicional en este periodo tan importante en mi formación como adulto. También agradecer a mis amigos y compañeros de carrera, quienes de alguna u otro forma siempre me enseñaron cosas nuevas y me hicieron ver nuevas perspectivas, lo que llevaré conmigo el resto de mi vida.

Quiero agradecer al Dr. Juan Luis Palma, por su excelente apoyo e instrucción como guía de este trabajo, y a la Dra. Dora Altbir, por darme la oportunidad de participar en este proyecto.

También agradezco a Rafael Freire, Sebastián Michea, Fabián Araneda y el profesor Juliano Denardin por haberme apoyado en las distintas fases del proyecto, siempre dispuestos a transmitir sus conocimientos de manera desinteresada.

A mis compañeros de laboratorio Lucía Morillo, Fabián Vega, Guillermo Herrera y José Herмосilla por el apoyo mutuo que tuvimos en este proceso y por los vigorizantes almuerzos en los que compartíamos nuestros logros y contratiempos, siempre dispuestos a ayudarnos unos a otros.

Por último, me gustaría agradecer a la USACH, específicamente al todo el grupo docente y administrativo del Departamento de Física; el cual prácticamente considero un segundo hogar y extrañaré mucho en esta nueva etapa de mi vida.

Tabla de contenidos

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	2
Objetivo general	2
Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 1.....	4
1. FUNDAMENTOS FÍSICOS	4
1.1 MAGNETISMO EN LA MATERIA	4
1.1.1 Dominios Magnéticos.....	5
1.1.2 Energías de interacción magnética	6
1.1.2.1 Energía de intercambio	7
1.1.2.2 Energía magnetostática o dipolar	7
1.1.2.3 Energía de Zeeman	8
1.1.3 Ciclo de histéresis magnética ($M \times H$)	8
1.1.4 Comportamiento de materiales magnéticos.....	10
1.1.4.1 Diamagnetismo	10
1.1.4.2 Paramagnetismo.....	10
1.1.4.3 Ferromagnetismo	11
1.1.4.4 Antiferromagnetismo	11
1.1.4.5 Ferrimagnetismo	12
1.1.4.6 Superparamagnetismo.....	13
1.1.5 Anisotropía magnética.....	13
1.2 MAGNETORRESISTENCIA.....	14
1.2.1 Acoplamiento de intercambio entre películas delgadas ferromagnéticas	17
CAPÍTULO 2.....	19
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE MULTICAPAS CRECIDAS POR SPUTTERING Y NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA FUNCIONALIZADAS	19
2.1 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	19
2.1.1 Magnetómetro de gradiente alternado de fuerzas (AGFM).....	19
2.1.2 Mediciones de transporte eléctrico	20
2.1.3 Proceso de deposición catódica (<i>Sputtering</i>).....	21
2.2 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 Y PELÍCULAS DE MULTICAPAS DE Co/Cu	23
2.2.1 Protocolo de síntesis y funcionalización de NPs	23
2.2.2 Caracterización estructural de las NPs	25

2.2.3	Síntesis de multicapas Co/Cu	26
2.3	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y DE MAGNETORRESISTENCIA DE LOS SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄ Y PELÍCULAS DE MULTICAPAS DE Co/Cu	29
2.3.1	Curvas de Histéresis y Magnetorresistencia de sistemas Co/Cu	29
2.3.2	Señal magnética y efectos en Magnetorresistencia de NPs – F	33
CAPÍTULO 3.....		38
3.	LITOGRAFÍA ÓPTICA.....	38
3.1	TÉCNICA DE LITOGRAFÍA ÓPTICA	39
3.1.1	Preparación del sustrato.....	40
3.1.2	Revestimiento del sustrato.....	40
3.1.3	Cocción de preexposición	41
3.1.4	Exposición	41
3.1.5	Revelado.....	43
3.1.6	Transferencia del patrón.....	43
3.1.7	Remoción de la resina	43
3.2	DISEÑO DE MÁSCARAS Y RESULTADOS.....	44
CONCLUSIONES.....		50
BIBLIOGRAFÍA.....		51
ANEXOS.....		55
A.	ESTUDIO PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	55
A.1	SEÑAL DE VOLTAJE DE NANOPARTÍCULAS Y SISTEMAS Co/Cu	55
A.2	RELACIÓN SEÑAL DE VOLTAJE – MOMENTO MAGNÉTICO EN AGFM	57
B.	TÉCNICA DE LITOGRAFÍA ÓPTICA.....	57
B.1	PROTOCOLO DEL FABRICANTE	57
B.2	EXPOSICIÓN POR PROYECCIÓN	58
B.3	PASOS OPCIONALES PARA LA TÉCNICA DE OL	59
B.4	PRUEBAS EXPERIMENTALES DE LITOGRAFÍA ÓPTICA	60
B.4.1.	Prueba de resolución	60
B.4.2.	Diseño de máscaras	62
B.4.3.	Resultados de pruebas	64
C.	PROTOCOLO DE FUNCIONALIZACIÓN DE NPs – F.....	66
D.	AJUSTE DE CURVA GAUSSIANA.....	67
E.	CÓDIGO HISTOGRAMA DE LONGITUDES.....	68

Índice de tablas

Tabla 1.1 Tipos de magnetorresistencia, mecanismos y magnitudes (Guimarães 2009, p. 128). _____ 16

Tabla 2.1 Parámetros para la deposición de multicapas con pulverización catódica. _____ 28

Índice de figuras

Figura 1.1 Paredes de dominio a) de Bloch y b) de Néel (Coey 2010, p. 240).	6
Figura 1.2 (a) Comportamiento de la magnetización M en función de un campo magnético aplicado H de un material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Se representan las configuraciones de los dominios durante el proceso de la magnetización. (b) Curva de $M \times H$ de un material ferromagnético. La magnetización remanente (M_r) corresponde a la magnetización con la que queda el material una vez que se retira del campo aplicado H (Palma Solorza 2014).	9
Figura 1.3 Comportamiento ideal de la magnetización M en función de un campo externo H y la susceptibilidad en función de la temperatura de un material a) diamagnético y b) paramagnético.	11
Figura 1.4 Comportamiento ideal de la susceptibilidad en función de la temperatura de un material ferromagnético (izquierda) y antiferromagnético (derecha). Los valores críticos T_C y T_N definen la temperatura en la que se pierde el ordenamiento magnético a partir del cual el material exhibe paramagnetismo.	12
Figura 1.5 Esquema simplificado del alineamiento de momentos magnéticos en un material a) ferromagnético, b) antiferromagnético y c) ferrimagnético.	12
Figura 1.6 Esquemas de la magnetización de un material ferromagnético en función de un campo magnético externo aplicado paralelo al eje fácil y difícil de magnetización.	14
Figura 1.7 Esquema de la separación de bandas de conducción electrónica por un campo magnético aplicado, con poblaciones de espín distintas según su orientación. La densidad de estados de un gas de electrones libres tiene un momento magnético de espín por unidad de volumen dado por $\mu = \mu_B(n_{up} - n_{down})$, siendo n el número de electrones con espín-up y espín-down (Guimarães 2009, p. 26).	15
Figura 1.8 El efecto <i>GMR</i> en multicapas está altamente relacionado con el acoplamiento de la magnetización en el material, en donde un acoplamiento antiferromagnético de las capas (izquierda) puede alterarse mediante la inducción de un campo magnético externo que modifica el acoplamiento en una configuración ferromagnética (derecha).	15
Figura 1.9 Resultados experimentales, medidos a $4.2^\circ K$, de <i>MR</i> donde se observa el comportamiento oscilatorio del acoplamiento entre capas de sistemas de <i>Co/Ru</i> (izquierda) y de <i>Fe/Cr</i> (derecha). Los puntos máximos de <i>MR</i> ocurren cuando el acoplamiento de los sistemas es antiparalelo (Parkin, More y Roche 1990).	17
Figura 1.10 Acoplamiento, según las constantes J_1 y J_2 , de las magnetizaciones de dos capas ferromagnéticas separadas por una capa no magnética delgada.	18
Figura 2.1 Esquema de los elementos en un <i>AGFM</i> .	20
Figura 2.2 Esquema de las mediciones con el método de Van der Pauw utilizado.	21
Figura 2.3 (a) Distribución del cátodo y ánodo con una coraza interna energizada a un potencial negativo y una coraza externa con potencial positivo. Las líneas de campo generadas por el imán siguen la forma mostrada por las líneas rojas en la figura. (b) Distribución de polos en un imán tipo anillo.	22
Figura 2.4 Esquema general del funcionamiento de un sistema de pulverización catódica.	23

Figura 2.5 Representación esquemática de una estructura de espinela inversa donde se explica el origen del comportamiento ferrimagnético de la magnetita (Vach 2014). _____	24
Figura 2.6 Esquema resumen de las etapas de funcionalización de <i>NPs</i> con sus cuatro etapas. _____	25
Figura 2.7 Imágenes <i>TEM</i> de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sintetizadas con el histograma de frecuencia de diámetros resultante. _____	26
Figura 2.8 Estudio del efecto de <i>MR</i> en configuraciones de multicapas $[Co_{1.5}Cu_t]_{x30}$. Se observa un comportamiento oscilatorio de la <i>MR</i> en que los mayores cambios en resistencia ocurren en las configuraciones que producen un acoplamiento antiferromagnético (o antiparalelo) entre capas de <i>Co</i> , tanto para bajas temperaturas ($4.2^\circ K$) y temperatura ambiente ($300^\circ K$) (Mosca et al. 1991) _____	27
Figura 2.9 Esquema de la orientación del campo externo aplicado a las muestras de <i>Co/Cu</i> respecto a la orientación del plano. _____	29
Figura 2.10 Curva de magnetización ($M \times H$), medida en <i>AGFM</i> , de <i>CO15CU09</i> para H_{ext} aplicado perpendicular (naranja) y sobre el plano de la muestra (verde). _____	30
Figura 2.11 Curva de magnetización ($M \times H$), medida en <i>AGFM</i> , de <i>CO15CU20</i> para H_{ext} aplicado fuera (naranja) y sobre el plano de la muestra (verde). _____	31
Figura 2.12 Curvas de <i>MR</i> para <i>CO15CU09</i> con H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra (naranja) y en el plano (verde). _____	32
Figura 2.13 Curvas de <i>MR</i> para <i>CO15CU20</i> con H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra (naranja) y en el plano (verde). _____	32
Figura 2.14 Señal de voltaje obtenida en <i>AGFM</i> , con H_{ext} aplicado en el plano de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre un sustrato de vidrio (Azul) en función de la masa de partículas. El gráfico inferior derecho muestra el centro de la figura, donde se observa un comportamiento anhisterético. _____	34
Figura 2.15 Señal de voltaje obtenida en <i>AGFM</i> , con H_{ext} aplicado fuera del plano de las nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre un sustrato de vidrio (Azul) en función de la masa de las partículas. El gráfico inferior derecho muestra el centro de la figura, donde se observa un comportamiento anhisterético. _____	34
Figura 2.16 Comparación de las curvas de <i>MR</i> para mediciones de H_{ext} en el plano de la muestra <i>CO15CU20</i> con y sin la presencia de $20[\mu g]$ de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$. _____	35
Figura 2.17 H_{ext} aplicado en el plano para <i>CO15CU09</i> con $40[\mu g]$ de <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y curvas de magnetización normalizada (derecha). _____	36
Figura 2.18 H_{ext} aplicado fuera del plano para <i>CO15CU09</i> con $30[\mu g]$ de <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha). _____	36
Figura 2.19 H_{ext} aplicado en el plano para <i>CO15CU20</i> con $40[\mu g]$ de <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha). _____	37
Figura 2.20 H_{ext} aplicado fuera del plano para <i>CO15CU20</i> con $30[\mu g]$ de <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha). _____	37
Figura 3.1 Esquema de la impresión de un patrón según el tipo de resina. La máscara representa el patrón binario (negro o transparente) y la resina positiva revela las partes expuestas mientras que la negativa revela lo que no fue expuesto. El color amarillo representa el polímero que queda fijo sobre el sustrato. _____	39

Figura 3.2 Pasos fundamentales de la técnica de litografía óptica. _____	39
Figura 3.3 Esquema de los tres tipos de exposición utilizados en litografía óptica. _____	42
Figura 3.4 Esquema del montaje experimental utilizado para la técnica de litografía óptica. _____	42
Figura 3.5 Resultados <i>OL</i> de contactos con punta trapezoidal. _____	44
Figura 3.6 a) El diseño original de la máscara con ancho de línea $70[\mu m]$, b) fotografía <i>SEM</i> de la estructura depositada, c) imagen modificada para resaltar los bordes y d) resultado de la medición de $n = 300$ mediciones del ancho de línea. El promedio y desviación estándar se señalan en el histograma de frecuencia junto con la diferencia porcentual del valor esperado (ϵ). _____	46
Figura 3.7 Set de máscaras para deposición triple. La imagen superior izquierda muestra la máscara para la deposición de multicapas; en el centro, la máscara para la deposición del aislante (SiO_2); y a su derecha se muestra la máscara para la deposición de contactos oro. En la parte inferior se muestra un esquema de los distintos niveles de la prueba de concepto. _____	47
Figura 3.8 Resultados de la prueba de concepto para la estructura de un sensor magnetorresistivo. En la imagen central se observa la deposición luego de remover la resina; y a la derecha se muestra el resultado final con dos deposiciones adicionales, una de óxido de silicio (SiO_2) seguida de una deposición de oro (Au). _____	48
Figura 3.9 Medición del ancho de línea del patrón de seis contactos. A la izquierda se muestra la imagen <i>SEM</i> original; al centro se muestra la imagen modificada con ImageJ para contrastar los bordes; y a la derecha el histograma de frecuencias con $n = 300$. Se observa que se alcanza un mayor error porcentual al comparar con el ancho esperado de $70[\mu m]$. _____	48
Figura 3.10 Resultado del ancho promedio de línea en un patrón de seis contactos con correcciones a los efectos <i>LER</i> y <i>LWR</i> . Se observa en la derecha el histograma de frecuencia con el promedio del ancho de línea y desviación estándar. Además, se observa una diferencia porcentual baja ($\epsilon = 3.73\%$) con respecto al valor esperado de $70[\mu m]$. _____	49
Figura A.1 Comparación de señal de voltaje según masa de partículas de $Fe_3O_4 - COOH$ en tres valores de campo para a) H_{ext} aplicado en el plano y b) H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra. Las líneas muestran ajustes lineales a los puntos realizados con OriginLab. _____	55
Figura A.2 Resultado de todas las mediciones en <i>AGFM</i> para cantidad de <i>NPs</i> medida en masa de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre un sustrato de vidrio. _____	55
Figura A.3 Detalle de las menores cantidades de <i>NPs</i> , medidas en masa, de $Fe_3O_4 - COOH$ obtenidas con <i>AGFM</i> . Un valor de masa $2.5\mu g$ de nanopartículas fue la mínima cantidad que se logró detectar, para valores más pequeños se obtienen señales ruidosas. _____	56
Figura A.4 H_{ext} aplicado fuera del plano para <i>CO15CU09</i> con <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. _____	56
Figura A.5 H_{ext} aplicado fuera del plano para <i>CO15CU20</i> con <i>NPs</i> de $Fe_3O_4 - COOH$. _____	57
Figura B.1 Patrón transferido a un sustrato de silicio con <i>OL</i> en donde se observa el efecto de interferencia de onda estacionaria (Mack 2007). _____	59
Figura B.2 Esquema de la configuración de doble litografía (<i>EBL + OL</i>) que se propuso en un principio. _____	60

Figura B.3 Primera máscara diseñada para litografía óptica. Se probaron distintos diseños de contactos para determinar cuál geometría era la que mejor se definía siguiendo el protocolo de <i>OL</i> entregado por el fabricante.	61
Figura B.4 Detalles de las distintas formas de puntas centrales del contacto con círculos de $0.5[mm]$. A la izquierda, con punta redonda (“Round”); en el centro, con punta trapezoidal (“Trapz”) y a la derecha, con punta cuadrada (“Square”).	61
Figura B.5 Resultado de una deposición de prueba realizado con el primer diseño de máscara. Marcado en un círculo se muestra la estructura de contactos con mejor resultado de definición.	62
Figura B.6 Segundo set de máscaras. Los cuadrados superiores (de lado $1[mm]$), letras y números permiten identificar a simple vista cuáles de las estructuras se encuentran en la máscara y sus posiciones.	62
Figura B.7 Tercer set de máscaras para litografía óptica. La parte central muestra cruces de 6 puntas y los números a los costados indican el ancho de línea de la estructura en micrómetros.	63
Figura B.8 Set de máscaras utilizado para las últimas pruebas de <i>OL</i> .	63
Figura B.9 Primeros resultados de litografía óptica, la fila superior muestra fotos de la máscara impresa y la fila inferior la litografía resultante de cada estructura.	64
Figura B.10 Prueba de litografía doble (<i>EBL</i> + <i>OL</i>), el método utilizado no asegura la alineación de ambas estructuras. A la izquierda, se muestra la cruz formada con <i>EBL</i> y, a la derecha, el resultado de la litografía óptica realizada sobre esa cruz.	64
Figura B.11 Fotografía SEM del resultado de una cruz de seis contactos.	65
Figura B.12 Fotografía SEM de un contacto cuadrado en una estructura formada con <i>OL</i> . El diseño original del contacto corresponde a un cuadrado de lado $2[mm]$.	65
Figura B.13 Fotografía SEM de la deposición de un contacto de seis puntas correspondiente a una estructura de ancho de línea $70[\mu m]$.	65
Figura C.1 Esquema del montaje experimental utilizado para la funcionalización de <i>NPs</i> de Fe_3O_4 .	66

Introducción

La idea de incorporar técnicas de laboratorio sencillas para el diagnóstico de agentes biológicos en un dispositivo portable, económico y fácil de utilizar in situ ha atraído, en los últimos años, un fuerte interés de diversas compañías biotecnológicas, así como de la comunidad científica. En este marco se han desarrollado dispositivos conocidos como *BioMEMS*, o Sistemas Biológicos Micro Electromecánicos, para cumplir una serie de funciones de gran importancia para la industria; como es el diagnóstico médico y el movimiento de pequeñas dosis de medicamentos por el torrente sanguíneo (Manteca, Mujika y Arana 2011).

La investigación de sensores magnetorresistivos ha tenido especial relevancia en las últimas décadas, principalmente ya que permite el desarrollo de dispositivos pequeños con respuestas rápidas y de alta sensibilidad (Heidari et al. 2016). Una de las ventajas de utilizar este tipo de dispositivos es que son sistemas escalables; esto significa que sus propiedades pueden optimizarse a través de la modificación de su tamaño y composición, permitiendo, incluso, a la detección de moléculas individuales (Janssen, van IJendoorn y Prins 2008; Brzeska et al. 2004). La magnetorresistencia, esto es, el cambio de la resistencia eléctrica frente a un campo magnético externo, fue descubierta en 1857 por William Thomson, mejor conocido como Lord Kelvin, estudiando el comportamiento de la resistencia eléctrica de hierro y níquel bajo el efecto de un campo magnético (Thomson 1857). Luego de casi cien años de los descubrimientos de Lord Kelvin, las primeras aplicaciones desarrolladas basadas en este fenómeno aprovechaban el efecto de magnetorresistencia anisotrópica ("*anisotropic magnetoresistance*", *AMR*); un efecto magnetorresistivo asociado a cambios de resistencia del material dependiente de la dirección de la corriente (perpendicular y paralela) relativa a la magnetización. El valor de esta magnetorresistencia se entrega explícitamente como la diferencia entre los valores de ambas resistencias. Sin embargo, los cambios porcentuales máximos observados en los estudios de este efecto no superaban el 5% (McGuire y Potter 1975; Binasch et al. 1989). Luego, en 1988, Peter Grönberg y Albert Fert, en forma independiente y en sistemas de dos películas ferromagnéticas separadas por un espaciador metálico no magnético, pudieron observar cambios de alrededor del 20%, por lo que este fenómeno se llamó magnetorresistencia gigante ("*giant magnetoresistance*", *GMR*). Los avances en las técnicas de preparación de muestras permitieron una mejora en el control de los métodos de deposición de materiales; como la deposición catódica (*sputtering*) y deposición de capas atómicas ("*molecular-beam epitaxy*" y "*atomic layer deposition*", *MBE* y *ALD*), y variando los materiales, las pruebas con configuraciones de multicapas de distintos metales ferromagnéticos llevó a las primeras manifestaciones del efecto *GMR*, permitieron obtener cambios mayores en la resistencia del material, incluso en mediciones hechas a temperatura ambiente (Baibich et al. 1988; Clarke et al. 1994; Mosca et al. 1991). Éste fenómeno se ha utilizado para una gran variedad de aplicaciones de detección en distintas áreas;

por ejemplo, en la creación de sensores de posición, inclinación y velocidad en la industria automotriz, en sistemas industriales de detección de corriente y campo magnético; y en sistemas magnéticos de almacenamiento de información (grabación magnética), siendo este último campo en el que se ha observado el mayor impacto. (Giebeler et al. 2001; Nikolaev et al. 2008; Childress et al. 2008). No obstante, otra de las áreas en la que el fenómeno *GMR* ha tomado gran importancia es en el desarrollo de dispositivos *BioMEMS*. En términos generales, estos dispositivos utilizan partículas magnéticas funcionalizadas que actúan como marcadores de los agentes biológicos que se deseen detectar. El uso de estas partículas, por lo general con diámetros en escala nanométrica, se justifica ya que, en comparación a otros métodos como etiquetas fluorescentes, las partículas magnéticas son de una alta estabilidad y producen muy poco ruido o señales de fondo que afecten de manera significativa la detección de las señales que provocan (Xu et al. 2011; Hajdú et al. 2009). Otra ventaja en el uso de estos sistemas de multicapas con nanopartículas en su superficie es la facilidad con la que es posible funcionalizar las nanopartículas, y adaptarlas para reaccionar con especies objetivo específicas (Mujika et al. 2009). Además, combinado con las técnicas de litografía óptica y electrónica, que permiten formar estructuras con áreas de orden de magnitud de los micrómetros y nanómetros cuadrados; se pueden construir sensores extremadamente pequeños y portables (Okazaki 2015).

Basado en estos antecedentes en este trabajo de tesis desarrollaremos las etapas necesarias para la eventual fabricación de un sensor magnetorresistivo económico y sencillo, que puede adaptarse a la detección de diversos agentes biológicos específicos. Para ello utilizaremos técnicas de litografía óptica, deposición catódica en modo de corriente directa (*DC*) y radio frecuencia (*RF*); y mediciones de los cambios en el comportamiento magnetorresistivo de sistemas en base a la influencia de una señal magnética externa provocada por la presencia de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sobre su superficie que cumplan, eventualmente, la función de marcadores magnéticos de agentes biológicos específicos.

Objetivos

Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es el diseño de la prueba de concepto de un dispositivo que detecte la presencia de nanopartículas. Para lograr esto es necesario realizar varias etapas de fabricación. La primera etapa corresponde al diseño de una película magnética a la que se le depositarán nanopartículas en su superficie. Una segunda etapa corresponde a la síntesis de nanopartículas de magnetita y su posterior funcionalización. Las pruebas se llevarán a cabo por medio de mediciones del comportamiento magnético, tanto de la película como de las nanopartículas, y la caracterización magnetorresistiva de ambos entes en conjunto. Finalmente,

para fabricar nuestro sensor, es necesario desarrollar una técnica de litografía óptica que, en conjunto con la técnica de deposición catódica, nos permita fabricar el sistema en cuestión.

Objetivos específicos

- Definir, caracterizar y estudiar una configuración de multicapas de cobalto (*Co*) y cobre (*Cu*), depositadas por método de deposición catódica (*sputtering*) y estudiar su comportamiento magnético y magnetorresistivo.
- Sintetizar nanopartículas biocompatibles de Fe_3O_4 estables y estudiar su comportamiento magnético.
- Medir, comparar y analizar los cambios en la magnetorresistencia debido a la presencia de nanopartículas funcionalizadas de Fe_3O_4 que se adherirán en la superficie de la multicapa de *Co/Cu*.
- Desarrollar una técnica de litografía óptica que permita definir las áreas específicas de trabajo del sensor magnetorresistivo.

Capítulo 1

1. Fundamentos físicos

En base a las técnicas requeridas para el debido diseño de un sensor magnetorresistivo, en este capítulo se presentan los conceptos básicos necesarios para entender el funcionamiento del dispositivo. Para comprender las propiedades de las nanopartículas es necesario conocer los conceptos básicos del magnetismo y, así mismo, para entender las variaciones en la señal de salida del dispositivo, es necesario entender el concepto de magnetorresistencia y poder discernir entre sus distintas manifestaciones.

1.1 Magnetismo en la materia

Las propiedades magnéticas de los sólidos se originan a partir los momentos magnéticos de los electrones de los átomos que los conforman. En la escala atómica, los momentos magnéticos intrínsecos de los átomos están asociados al momento de espín de cada electrón y al momento magnético orbital. Estos momentos magnéticos orbitales y de espín se suman según las reglas establecidas por la mecánica cuántica y resultan en el momento magnético total.

El momento magnético m es entonces la unidad básica fundamental del magnetismo de estado sólido y la magnetización M corresponde a su valor en un volumen unitario. A gran escala,

$$\delta m = M \delta V. \quad (1.1)$$

Es decir que, para cualquier material en escala mesoscópica, es posible determinar su distribución de momento magnético aplicando una integral de volumen. La representación de la magnetización de un sólido según la cantidad M que es aproximadamente uniforme en la escala mesoscópica se conoce como aproximación de medio continuo. Esta aproximación es de vital importancia para la magnetoestática, que estudia los fenómenos del magnetismo que no dependen del tiempo.

Las fuentes del magnetismo, específicamente fuentes de campos magnéticos, son corrientes eléctricas y materiales magnetizados. Entonces, un imán puede ser pensado como un bucle cerrado de corriente eléctrica; y de forma análoga, el momento magnético elemental puede tratarse como el producto de una corriente por el área que ésta recorre. La suma de las contribuciones de todos estos bucles elementales, promediados en el volumen total V , permite obtener la magnetización total del material, tal como lo muestra la siguiente ecuación,

$$\mathbf{M} = \frac{\sum \mathbf{m}}{V}. \quad (1.2)$$

Es necesario distinguir entre los distintos tipos de campo magnético que están involucrados en el estudio del magnetismo. En primera instancia, se le llama campo inducido o densidad de flujo de campo magnético B al campo medido directamente dentro de una muestra como resultado de la concentración de líneas de campo magnético que pasan por una sección de área transversal en el material. Por otro lado, el campo magnético H , llamado intensidad de campo o campo externo, es la medida de campo producido por un flujo de corriente en un cable o bobina externos al sistema. Estas manifestaciones de campo magnético se relacionan directamente con la magnetización de la muestra mediante parámetros elementales que caracterizan el comportamiento magnético de los materiales. Uno de estos parámetros es la susceptibilidad, que determina la facilidad con la que se puede modificar la magnetización de una muestra cuando ésta se ubica dentro de la región activa de un campo magnético externo H y se mide según:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (1.3)$$

Otro parámetro elemental es la permeabilidad, que determina el aumento o disminución relativo de campo magnético resultante dentro del material de la muestra en comparación con el campo magnetizante en el que se ubica, y se define como:

$$\mu = \frac{M}{B}. \quad (1.4)$$

El campo inducido B está relacionado con el campo externo aplicado H mediante la siguiente relación:

$$B = \mu_0(H + M), \quad (1.5)$$

donde μ_0 es la constante de permeabilidad en el vacío, y tiene un valor de $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [H/m]$ en el sistema internacional de unidades S.I.

1.1.1 Dominios Magnéticos

Los dominios magnéticos son regiones de una muestra en las que un conjunto de momentos magnéticos apunta en la misma dirección, es decir, están ordenados; produciendo una magnetización neta diferente a cero. Dos dominios cuyas magnetizaciones apuntan en direcciones diferentes, están separados por las llamadas paredes de dominio, es son regiones en las cuales la magnetización de un dominio cambia su dirección hasta orientarse en la dirección del dominio adyacente. Bajo la influencia de un campo magnético aplicado, las paredes de dominio se desplazan y, como consecuencia, se modifica la magnetización del material. La distribución de estos dominios está altamente gobernada por la temperatura de Curie T_C , que se define como la temperatura máxima en que el ordenamiento espontáneo de la magnetización aún

existe. A temperaturas mayores a la de Curie, los dominios se desordenan y su magnetización neta es nula.

Una pared de dominio tiene un tamaño definido según la geometría y material de la muestra. Si bien estos dominios pueden expresarse con distintas formas, existen dos tipos principales de paredes: las paredes de dominio de Bloch y Néel; y se distinguen por la forma en que los momentos magnéticos cambian de dirección en la región definida como pared de dominio. En las paredes de Bloch los momentos magnéticos cambian de dirección de tal manera que se forman por un giro perpendicular al plano de la magnetización de los dominios, y para las paredes de Néel, el cambio de dirección ocurre con todas las componentes de los momentos magnéticos paralelas al mismo plano.

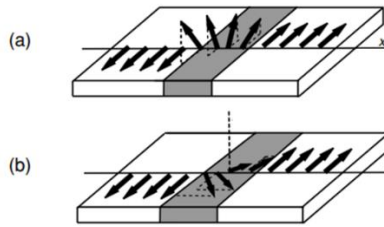


Figura 1.1 Paredes de dominio a) de Bloch y b) de Néel (Coey 2010, p. 240).

1.1.2 Energías de interacción magnética

La energía total de un sistema ferromagnético está dada por la suma de varias contribuciones y quedan expresadas en la energía libre de Gibbs para un material ferromagnético como sigue:

$$\phi = \int_V (U - T \cdot S - \sigma \cdot \varepsilon - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext}) dV, \quad (1.6)$$

donde U es la energía interna, T la temperatura, S la entropía y σ y ε son tensores de deformación y esfuerzo. El último término, llamado energía de Zeeman (E_z), determina la interacción de la magnetización con un campo externo aplicado \mathbf{H}_{ext} . La energía interna U , a su vez, está dada por la suma de diversas contribuciones energéticas, como la energía de intercambio, o "exchange" (E_{exch}), energía de anisotropía (E_{ani}) y energía dipolar o magnetostática (E_{dip}). Finalmente, la energía total está dado por:

$$E = U + E_z = E_{exch} + E_{dip} + E_z + E_{ani} \quad (1.7)$$

Existen términos de corto alcance, como el de intercambio, que involucra un momento magnético con su entonces vecino; y de largo alcance, como es la interacción dipolar, que involucra un momento magnético con todo su entorno magnético.

1.1.2.1 Energía de intercambio

Para dos espines electrónicos vecinos, \mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j ; Heissenberg formuló un operador Hamiltoniano para representar su interacción como:

$$H_{exch} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1.8)$$

donde J es la constante de intercambio ("Exchange"), que cuantifica la intensidad de la interacción. Si $J > 0$, la distribución de los momentos magnéticos del material será ferromagnética. Mientras que si $J < 0$, la distribución será antiferromagnética o ferrimagnética. Esta interacción es la responsable de la alineación espontánea de los momentos magnéticos y su origen es el resultado de la repulsión de Coulomb de dos electrones cercanos, combinado con el principio de exclusión de Pauli, el cual dicta que dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos que definan su estado.

1.1.2.2 Energía magnetostática o dipolar

Esta contribución energética representa la energía magnética de una muestra en el campo que esta misma genera. La energía dipolar E_{dip} , se calcula con la energía de la magnetización en el campo desmagnetizante \mathbf{H}_d :

$$E_{dip} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} dV, \quad (1.9)$$

donde la integral se realiza sobre el volumen de la muestra V . En el caso de muestras con formas que se aproximan a una forma elipsoidal, como láminas delgadas o hilos, la energía dipolar se simplifica debido a que el campo magnético es el mismo en todo punto de la muestra. La relación del campo desmagnetizante, cuando no hay presencia de campo externo aplicado, está dada por:

$$\mathbf{H}_d = -N_d\mathbf{M}. \quad (1.10)$$

En esta expresión N_d corresponde a un factor de desmagnetización que depende de la forma de la muestra y la dirección de la magnetización. Para películas planas y delgadas; N_d es 1 o 0, para la dirección de magnetización perpendicular y paralela al plano de la película, respectivamente. Además para una esfera, la forma determina que las tres direcciones espaciales tienen, por simetría, el mismo factor desmagnetizante, el cual es 1/3 (Guimarães 2009, p. 31). Esto pues la suma de los factores desmagnetizantes debe ser 1.

1.1.2.3 Energía de Zeeman

La energía de interacción de cada momento magnético con el campo externo aplicado se conoce como energía de Zeeman y es descrita por el producto interno entre el momento magnético del átomo y el campo magnético aplicado; esto es

$$E_z = -\mu_0 \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext} dV. \quad (1.11)$$

La energía total será la suma sobre todos los átomos de la partícula, asumiendo el límite termodinámico de un gran número de átomos. El mínimo de energía para esta contribución se obtiene cuando todos los átomos están alineados con el campo magnético externo aplicado.

1.1.3 Ciclo de histéresis magnética ($\mathbf{M} \times \mathbf{H}$)

La curva de histéresis es la herramienta más importante y relevante en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales. En las palabras de M. Coey: *“La curva de histéresis es la parte central del magnetismo técnico; los físicos se empeñan en explicarla, los científicos de materiales apuntan a mejorarla y los ingenieros trabajan para explotarla”* (Coey 2010, p. 9). De esta curva se pueden determinar, de manera explícita, tres propiedades magnéticas de un material: una propiedad intrínseca, la magnetización de saturación; y dos propiedades extrínsecas, la remanencia y coercitividad, que dependen de una serie de parámetros que no necesariamente están ligados a las propiedades magnéticas del sistema, como la forma, dureza y defectos del material, entre otros.

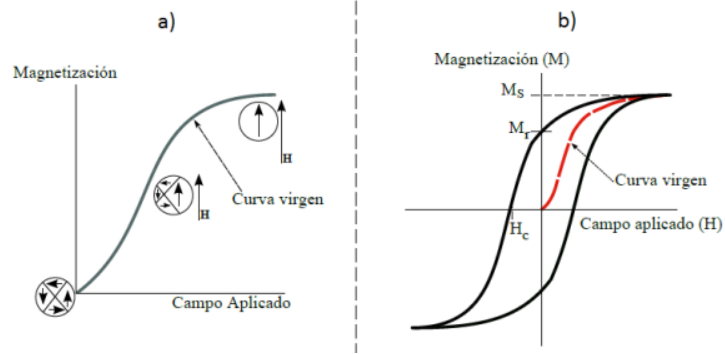


Figura 1.2 (a) Comportamiento de la magnetización M en función de un campo magnético aplicado H de un material ferromagnético inicialmente desmagnetizado. Se representan las configuraciones de los dominios durante el proceso de la magnetización. (b) Curva de $M \times H$ de un material ferromagnético. La magnetización remanente (M_r) corresponde a la magnetización con la que queda el material una vez que se retira del campo aplicado H (Palma Solorza 2014).

El comportamiento de la curva se explica con la orientación de los momentos magnéticos individuales del material según la influencia del campo magnético externo aplicado H . Como se observa en la **Figura 1.2a**, en la configuración inicial de un material ferromagnético desmagnetizado, existen múltiples dominios cuyas orientaciones de magnetización son aleatorias, de forma que la suma de las contribuciones a la magnetización de cada dominio se anula. Una vez que al sistema se le aplica un campo externo H de magnitud variable y de sentido fijo, se observa que la magnetización aumenta por causa del alineamiento de momentos magnéticos a favor de la dirección del campo H hasta que todos los dominios tienen una única orientación y al sistema no le es posible alcanzar una magnetización mayor a este valor “saturado” (M_s). Si el campo disminuye a un valor negativo, como en la **Figura 1.2b**, se observa una disminución de la magnetización total debido al crecimiento de dominios con orientaciones de magnetización a lo largo del campo externo, la que crece a medida que el campo crece en magnitud, hasta alcanzar nuevamente la saturación, esta vez con la magnetización apuntando en la dirección contraria. El valor máximo alcanzado siempre será $\pm M_s$. El campo coercitivo (H_c) se entiende como el valor de campo necesario para desmagnetizar completamente el material ($M = 0$) y se utiliza para medir la “dureza” magnética de éste. Los materiales magnéticamente “duros” presentan campos coercitivos altos, ciclos de histéresis anchos y se consideran como imanes permanentes, ya que mantienen su magnetización, excepto si se les aplica un campo externo de mayor intensidad que la del campo coercitivo. Los materiales “blandos” son considerados imanes temporales, por el hecho de tener una coercitividad más baja y se utilizan en núcleos de transformadores y sensores (Guimarães 2009, p. 27).

1.1.4 Comportamiento de materiales magnéticos

En el estudio del magnetismo atómico, todos los elementos pueden presentar respuestas magnéticas. Sin embargo, la forma en que se construyen las moléculas, cristales o sistemas de mayor tamaño puede hacer que la respuesta sea prácticamente nula.

La mejor forma de introducir los diferentes tipos de magnetismo en la materia es en base a cómo estos responden a campos magnéticos externos. Luego, el comportamiento magnético de los materiales se puede dividir en seis grupos principales.

1.1.4.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo es una propiedad fundamental de la materia, pero su contribución es usualmente muy pequeña. Los materiales diamagnéticos se componen de átomos sin un momento magnético neto, como ocurre cuando todos los electrones se encuentran apareados en los orbitales. Sin embargo, cuando se les expone a un campo aplicado, se produce una pequeña magnetización que genera un campo magnético que se opone al campo externo. Debido a que todos los átomos poseen electrones, todos los materiales presentan una contribución diamagnética; no obstante, la presencia de contribuciones paramagnéticas o ferromagnéticas, de magnitud mayor y en dirección contraria, eclipsan fácilmente al diamagnetismo.

El campo magnético opuesto producido por este efecto implica una susceptibilidad también negativa e independiente de la temperatura. Otra característica de estos materiales es que no presentan remanencia una vez que la muestra se retira del campo magnético externo. Por tanto, al graficar $M \times H$, resulta una recta de pendiente negativa.

1.1.4.2 Paramagnetismo

En este tipo de materiales, los átomos o iones en el material poseen un momento magnético neto debido a electrones desapareados en los orbitales de los átomos, y por ello, presentan una magnetización atómica neta por átomo. Sin embargo, los momentos magnéticos individuales no interactúan magnéticamente y, tal como ocurre con el diamagnetismo, no existe magnetización de remanencia cuando se remueve de un campo externo aplicado. En la presencia de campo, ocurre un alineamiento parcial de los momentos magnéticos atómicos a favor de la dirección del campo, resultando en una magnetización neta y susceptibilidad positiva. La eficiencia en el alineamiento de los momentos es afectada por efectos gobernados por la temperatura. Esto resulta en una susceptibilidad dependiente de la temperatura, lo que se conoce como la Ley de Curie, que indica que la magnetización en materiales paramagnéticos es directamente proporcional al campo aplicado y la susceptibilidad cambia de forma inversa a la temperatura.

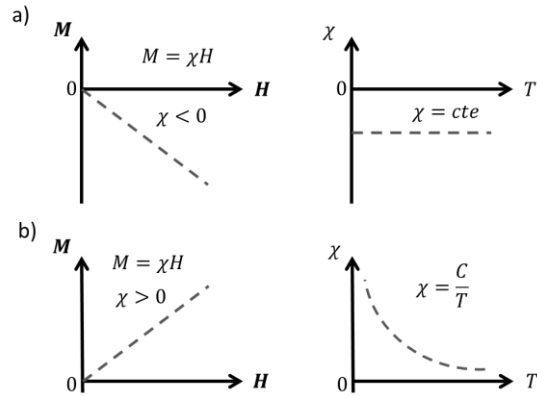


Figura 1.3 Comportamiento ideal de la magnetización M en función de un campo externo H y la susceptibilidad en función de la temperatura de un material a) diamagnético y b) paramagnético.

A bajas temperaturas y en presencia de campos de baja intensidad, la susceptibilidad paramagnética es pequeña (pero más alta que la contribución producida por los efectos de diamagnetismo).

1.1.4.3 Ferromagnetismo

Estos materiales tienen una magnetización neta aun en ausencia de un campo magnético externo. Los momentos atómicos generan fuertes interacciones de intercambio electrónico y son las responsables de la orientación paralela de los espines de los átomos. Las interacciones de intercambio que interactúan son muy fuertes y de origen mecánico cuántico.

Ejemplos típicos de materiales ferromagnéticos son el hierro (Fe), níquel (Ni) y cobalto (Co). Las dos características representativas de los materiales ferromagnéticos son la presencia de una magnetización espontánea y la existencia de una temperatura crítica, llamada de Curie, hasta la cual el sistema presenta un ordenamiento magnético. La magnitud de esta magnetización espontánea corresponde a la magnetización de saturación (M_s) que se observa en las curvas de $M \times H$ y es una propiedad intrínseca del material, que no depende del tamaño, pero sí de la temperatura de la muestra.

Existe una gran diferencia entre la susceptibilidad de materiales paramagnéticos y ferromagnéticos. En principio, los materiales ferromagnéticos saturan bajo la acción de campos de poca intensidad y a altas temperaturas (temperatura ambiente y superiores).

1.1.4.4 Antiferromagnetismo

En estos materiales, el orden magnético puede entenderse como la superposición de dos subredes ferromagnéticas con magnetización opuesta. Si los momentos en ambas subredes son

exactamente iguales el momento neto es cero. La susceptibilidad demuestra un comportamiento antiferromagnético hasta que la temperatura alcanza lo que se conoce como la temperatura de Néel (T_N), y al sobrepasarla, el material comienza a exhibir un comportamiento paramagnético

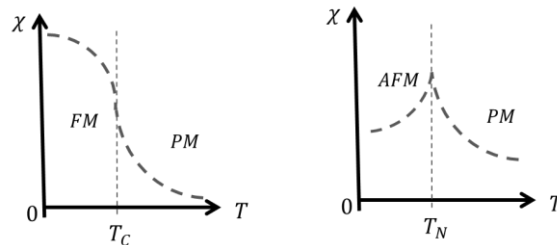


Figura 1.4 Comportamiento ideal de la susceptibilidad en función de la temperatura de un material ferromagnético (izquierda) y antiferromagnético (derecha). Los valores críticos T_C y T_N definen la temperatura en la que se pierde el ordenamiento magnético a partir del cual el material exhibe paramagnetismo.

1.1.4.5 Ferrimagnetismo

Para subredes de momentos magnéticos opuestos que no son exactamente iguales, se observa un comportamiento ferrimagnético. Esto significa que en estos materiales existe un momento magnético neto y muestran comportamientos similares al de materiales ferromagnéticos (como magnetización espontánea, temperatura de Curie, histéresis y remanencia); sin embargo, ambos tipos de material poseen ordenamientos magnéticos muy diferentes.

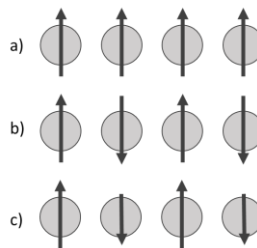


Figura 1.5 Esquema simplificado del alineamiento de momentos magnéticos en un material a) ferromagnético, b) antiferromagnético y c) ferrimagnético.

Un ejemplo de material ferrimagnético es la magnetita (Fe_3O_4) cuya estructura de espinela inversa produce una separación de subredes A (con estructura tetraédrica) y B (con estructura

octaédrica) donde los momentos atómicos se ordenan de forma antiparalela en una subred con respecto a la otra.

1.1.4.6 Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es un comportamiento característico en partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas de tamaños del orden de los nanómetros. Por lo general en estas nanopartículas se alberga un único dominio magnético, por lo que se les llama monodominio. La longitud característica que define el límite en el que este monodominio mantiene la dirección de su magnetización fija es el diámetro crítico superparamagnético D_{CR} y se encuentra, por lo general, en el orden de los $10\sim 1000[nm]$ (Guimarães 2009, p. 5). El límite superparamagnético, es decir, el tamaño mínimo en el que el sistema mantiene su carácter ferro o ferrimagnético, es una relación entre la energía de anisotropía y la energía térmica, dada por la ley de Arrhenius-Nèel, que determina el tiempo en el que la nanopartícula mantiene su magnetización estable. A tamaños menores, la magnetización de estas partículas se mantiene uniforme pero la dirección cambia rápidamente, de forma que al medirla se obtiene una magnetización nula. Es entonces que decimos que el elemento tiene un comportamiento superparamagnético.

Cuando una partícula superparamagnética se expone a un campo externo H_{ext} , sus momentos magnéticos dejan de cambiar de dirección y comienzan a alinearse a favor de la dirección del campo aplicado, alcanzando una magnetización de saturación tal como en un material ferromagnético. Sin embargo, lo que diferencia a una curva de histéresis superparamagnética de una ferromagnética, es la ausencia de un campo coercitivo. Los materiales superparamagnéticos presentan una magnetización de saturación espontánea a bajos valores de campo externo aplicado, y pierden esta magnetización al retirar dicho campo.

1.1.5 Anisotropía magnética

La energía de materiales con ordenamiento magnético depende de la dirección relativa entre la magnetización y sus ejes preferenciales. En el caso más simple, un sólido tiene un eje definido para el cual, si la magnetización apunta a lo largo de él, la energía es un mínimo. Si este eje de mínima energía se define acorde a la orientación cristalina del material, estamos hablando de una anisotropía magnetocristalina y ésta dependerá de la magnitud y dirección del campo magnético externo aplicado con respecto a los ejes cristalográficos. Ahora, si el eje está determinado por la forma del material magnético, esta se define como anisotropía de forma (también conocida como campo desmagnetizante, o energía dipolar), de manera que en una muestra que no es esférica, la magnetización de saturación se alcanza más fácilmente en la dirección del eje más largo. En una esfera todos los ejes tienen una energía equivalente. Un eje de mínima (máxima) energía se conoce como eje de magnetización “fácil” (“difícil”).

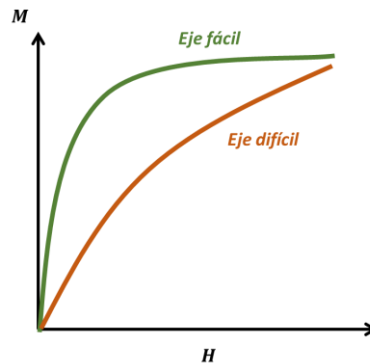


Figura 1.6 Esquemas de la magnetización de un material ferromagnético en función de un campo magnético externo aplicado paralelo al eje fácil y difícil de magnetización.

En el caso de películas delgadas, la anisotropía de forma determina que el eje de fácil magnetización está en el plano de la película. Sin embargo, se puede modificar esta dirección de anisotropía, haciendo ingeniería en el material; como, por ejemplo, haciendo multicapas de material magnético y no magnético intercaladas. Para esta tesis, en particular, se escogió realizar películas de multicapas de cobalto y cobre, lo que nos permite controlar la dirección de la anisotropía, dentro o fuera del plano (Mosca et al. 1991; Parkin, More y Roche 1990).

1.2 Magnetorresistencia

La magnetorresistencia (“*magnetoresistance*”, *MR*) es una propiedad de los materiales magnéticos metálicos que evidencia un cambio en la resistencia de los materiales en presencia de un campo magnético que actúa en sus espines. De forma explícita, esta se puede medir mediante el cambio de la resistencia eléctrica de un material bajo la influencia de un campo magnético externo aplicado. El descubrimiento de estos efectos fue lo que eventualmente dio paso al desarrollo de la espintrónica, que se basa en el control del espín del electrón en materiales ferromagnéticos (Tian y Yan 2013).

La *MR* puede entenderse de mejor manera con el “*Modelo de dos corrientes*” de Mott; en el que se explica que la conductividad en los metales puede ser descrita según dos canales independientes de electrones con espines perpendiculares; uno correspondiente a los electrones con espín up y otro para electrones con espín down. La idea básica del modelo es que, en metales ferromagnéticos, las tasas de dispersión de electrones dependen de la dirección de espín y están relacionadas con la magnetización del material o de un campo externo aplicado (Mott 1936).

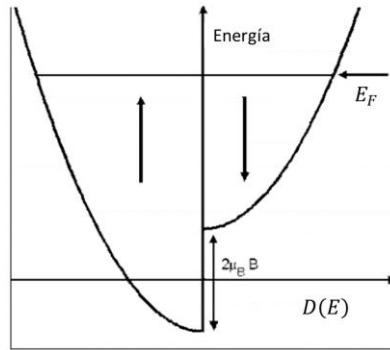


Figura 1.7 Esquema de la separación de bandas de conducción electrónica por un campo magnético aplicado, con poblaciones de espín distintas según su orientación. La densidad de estados de un gas de electrones libres tiene un momento magnético de espín por unidad de volumen dado por $\mu = \mu_B(n_{up} - n_{down})$, siendo n el número de electrones con espín-up y espín-down (Guimarães 2009, p. 26).

En un material magnético conductor, los electrones avanzan con mayor facilidad si su espín es paralelo a la magnetización. En multicapas, las diferentes orientaciones de la magnetización provocan que los electrones no tengan la misma facilidad de atravesar el material en cada capa, generando un cambio en resistencia que es consecuencia directa de este fenómeno.

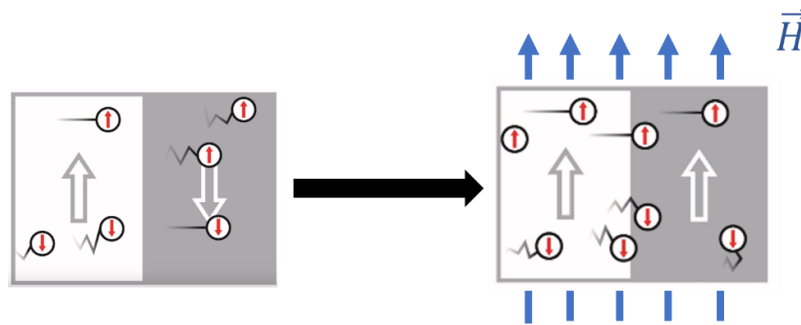


Figura 1.8 El efecto GMR en multicapas está altamente relacionado con el acoplamiento de la magnetización en el material, en donde un acoplamiento antiferromagnético de las capas (izquierda) puede alterarse mediante la inducción de un campo magnético externo que modifica el acoplamiento en una configuración ferromagnética (derecha).

Los efectos de *MR* que pueden ocurrir en un material por el cual pasa una corriente eléctrica mientras se le aplica un campo magnético externo pueden producirse por distintos fenómenos físicos. Por ello, es común encontrar una variedad de efectos magnetorresistivos en la literatura.

Para evitar confusiones, la siguiente tabla explica de manera breve algunos de los tipos de efectos magnetorresistivos y sus orígenes:

Tabla 1.1 Tipos de magnetorresistencia, mecanismos y magnitudes (Guimarães 2009, p. 128).

Tipo de MR	Origen	$\Delta R(\%)$ a $T^\circ A^*$
<i>Magnetorresistencia Anisotrópica (AMR)</i>	Provocado por la interacción del espín del electrón con el momento orbital del átomo de la matriz (depende del ángulo entre la magnetización y la corriente eléctrica).	5
<i>Magnetorresistencia Gigante (GMR)</i>	Resulta de la diferencia en la dispersión de espín en las regiones con direcciones de magnetización diferentes y las interfaces de material (en multicapas y sistemas granulares).	50
<i>Magnetorresistencia Colosal (CMR)</i>	Se manifiesta por la presencia de transiciones conductor-aislante inducidas por un campo magnético aplicado (en perovskitas).	5
<i>Magnetorresistencia Túnel (TMR)</i>	Resulta por las diferencias en las probabilidades de efecto túnel de electrones con distinta dirección de espín.	$\sim 10^2$

* $T^\circ A$: Temperatura ambiente

Desde un punto de vista práctico, la magnetorresistencia es una de las propiedades más importantes en los sistemas de multicapas cuando se quieren aplicar a tecnologías de detección. El fenómeno es medido según el cambio porcentual en la resistencia por la interacción con un campo magnético externo aplicado en una dirección determinada.

$$MR(\%) = 100 \times \frac{(R_S - R_H)}{R_S} = 100 \times \frac{\Delta R}{R_S} \quad (1.12)$$

donde R_H es la resistencia eléctrica del material con campo externo aplicado y R_S es la resistencia en el campo al que satura la muestra (Parkin, More y Roche 1990).

El efecto de *GMR* fue descubierto, accidentalmente, por Albert Fert y sus colaboradores (Baibich et al. 1988) y; de manera independiente, por Peter Grünberg y sus colaboradores en 1989 (Binasch et al. 1989). Esta propiedad fue observada por primera vez en un sistema de multicapas de crecimiento epitaxial de hierro y cromo (*Fe/Cr*); y fue reconocido con el premio nobel en Física del año 2007 (Coey 2010, p. 283).

1.2.1 Acoplamiento de intercambio entre películas delgadas ferromagnéticas

El acoplamiento de intercambio entre películas delgadas (*“interlayer exchange coupling”, IEC*) es un fenómeno que ocurre en sistemas de multicapas formados por películas ferromagnéticas separadas por un espaciador metálico no magnético. El acoplamiento permite estabilizar un ordenamiento paralelo o antiparalelo entre la magnetización de las capas ferromagnéticas y juega un rol fundamental para obtener el efecto de *GMR* (Chongthanaphisit et al. 2019).

Existen dos contribuciones fundamentales en esta interacción; la primera es una contribución bilineal, que es la representación de *IEC* más simple y es llamada de esta forma porque la energía por área es lineal en las direcciones del promedio de la magnetización efectiva dividida por el área \hat{M}_i de las dos capas ferromagnéticas. Esta energía interpretarse de la siguiente manera

$$\frac{E}{A} = -J_1 \hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2. \quad (1.13)$$

En esta expresión, la constante $J_1 > 0$ favorece un alineamiento paralelo de las magnetizaciones de las dos películas. En caso contrario, un valor negativo de J_1 indica un alineamiento antiparalelo. Además, el valor de esta constante varía de forma oscilante en función del espesor de la capa no magnética con periodos de oscilación bien definidos.

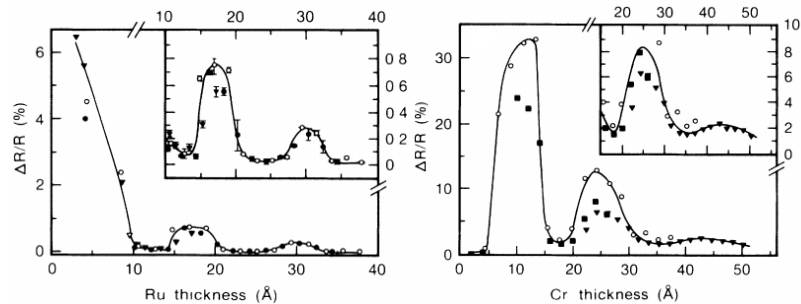


Figura 1.9 Resultados experimentales, medidos a 4.2[K], de MR donde se observa el comportamiento oscilatorio del acoplamiento entre capas de sistemas de *Co/Ru* (izquierda) y de *Fe/Cr* (derecha). Los puntos máximos de MR ocurren cuando el acoplamiento de los sistemas es antiparalelo (Parkin, More y Roche 1990).

La segunda contribución está asociada a un alineamiento perpendicular entre capas con dirección de magnetización \hat{M}_i y se entiende como un tipo de acoplamiento bicuadrático que puede interpretarse de la siguiente de la forma

$$\frac{E}{A} = -J_2(\hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2)^2 \quad (1.14)$$

donde J_2 está asociada a efectos extrínsecos, como las rugosidades de las interfaces y tiende siempre a ser negativa (Stiles 1999).

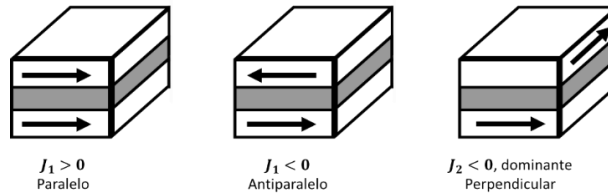


Figura 1.10 Acoplamiento, según las constantes J_1 y J_2 , de las magnetizaciones de dos capas ferromagnéticas separadas por una capa no magnética delgada.

Capítulo 2

2. Síntesis y caracterización magnética de multicapas crecidas por sputtering y nanopartículas de magnetita funcionalizadas

En este capítulo se describirán las técnicas utilizadas para la síntesis y caracterización de los dos sistemas, película continua y nanopartículas magnéticas, que forman la base de la prueba de concepto del sensor de patógenos. Los resultados obtenidos se muestran al final del capítulo en donde se observa una interacción entre ambos sistemas, nanopartículas y película continua, la cual es cuantificable y medible. Las multicapas magnéticas están formadas por películas de material magnético y no magnético alternadas. Cuando estas superredes se fabrican por deposición de capas atómicas una después de la otra, se le considera una súper-red (“*superlattice*”). Para este trabajo, todas las deposiciones de material se realizaron con la técnica de deposición catódica (“*sputtering*”) sobre sustratos de silicio cristalino. Por otra parte, las nanopartículas fueron sintetizadas por coprecipitación y su superficie fue funcionalizada biológicamente para hacerla afín a algún agente biológico que se requiera detectar.

2.1 Técnicas utilizadas para síntesis y caracterización

2.1.1 Magnetómetro de gradiente alternado de fuerzas (*AGFM*)

Para la caracterización magnética de las muestras se utilizó un magnetómetro de gradiente alternado de fuerzas (“*alternating-gradient force magnetometer*”, *AGFM*) cuyo funcionamiento básico consiste en montar una muestra magnética en un elemento piezoeléctrico. La muestra se ve sometida a un campo magnético DC uniaxial y de magnitud variable, producido por un electroimán. De forma simultánea, la muestra se somete a un gradiente de campo alternante, en la misma dirección, producido por un par de bobinas pequeñas. Este gradiente de campo alternante genera una fuerza periódica en la muestra que, a su vez, induce un momento de flexión en el piezoeléctrico que resulta en una señal de voltaje proporcional a la fuerza. La frecuencia del campo alternante influye en el voltaje que genera el elemento piezoeléctrico. Este *output* de señal de voltaje resulta ser máximo cuando la frecuencia del campo coincide con la frecuencia de resonancia de la muestra (Flanders 1988).

La relación entre la fuerza y el momento magnético m de la muestra en el eje x depende del campo inducido por las bobinas h (también en el eje x).

$$F_x = m_x \frac{dh_x}{dx} \quad (2.1)$$

Si la muestra es una lámina delgada, dependiendo de cómo se ubique en el área activa del campo, se puede obtener una curva con un campo externo aplicado fuera y dentro del plano de la muestra.

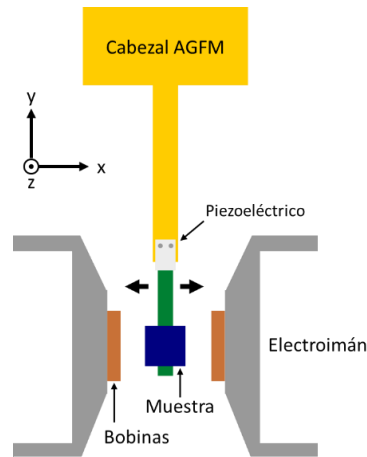


Figura 2.1 Esquema de los elementos en un AGFM.

Es posible predecir el momento magnético en [emu] de la muestra a partir de la señal de voltaje obtenida, y esto se muestra con más detalle en el **Anexo A.2**. Debido a que el trabajo de tesis está enfocado a buscar resultados para aplicaciones en sensores, se decidió trabajar directamente con datos de señal de voltaje, pensando en que este tipo de resultados entrega información mucho más explícita de las capacidades de detección de los sistemas estudiados.

2.1.2 Mediciones de transporte eléctrico

Para medir la resistencia en las muestras se utilizó el método de Van der Pauw, o de cuatro puntas. En ella, se utilizan cuatro contactos óhmicos o “puntas”; dos se utilizan para pasar corriente por la muestra y las dos restantes se usan para medir voltaje. Este método es ventajoso, especialmente cuando se trabaja con muestras pequeñas, debido a que la geometría de éstas se vuelve irrelevante, siempre y cuando la muestra se pueda aproximar a un sistema bidimensional, es decir, que su espesor sea mucho menor que su ancho y largo. Además, para que el método sea efectivo, es importante que las muestras tengan un espesor lo más homogéneo posible y que no haya presencia de agujeros (Van Der Pauw 1958).

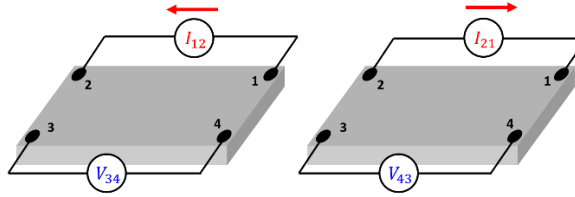


Figura 2.2 Esquema de las mediciones con el método de Van der Pauw utilizado.

Las mediciones requieren de una fuente de corriente y un voltímetro. Para este trabajo se utilizó una fuente de poder (*KEITHLEY 6221 DC AND AC CURRENT SOURCE*) que conduce la corriente en la muestra; y un nanovoltímetro (*KEITHLEY 2182A NANOVOLTIMETER*) para las mediciones de voltaje. Además, todo el sistema estaba sistematizado con un programa en *LABVIEW*, con el cual se seleccionaban los siguientes parámetros de medición: rango de campo aplicado, intensidad de corriente y cantidad de mediciones. Para las curvas de resistencia versus campo aplicado, para cada valor de campo, el programa promedia cuatro mediciones y la resistencia se obtiene con la ley de Ohm según

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}, \quad (2.2)$$

donde *ABCD* corresponde a los contactos 1234 marcados en la **Figura 2.2**, respectivamente. Luego, el promedio de cada punto de resistencia corresponde a

$$R_H = \frac{2R_{12,34} + 2R_{21,43}}{4}. \quad (2.3)$$

La corriente utilizada para todas las mediciones fue de $I = 10[mA]$. Con este valor se pudieron generar curvas de resistencia versus campo aplicado poco ruidosas.

2.1.3 Proceso de deposición catódica (*Sputtering*)

El aparato consiste en una cámara de alto vacío que incluye un cátodo, en el que descansa el material a depositar, y un ánodo que corresponde al cañón con el que se realiza el depósito. En la parte superior de la cámara se fija el sustrato, que es la base de las multicapas.

La parte del cátodo donde se ubica el material tiene una estructura como la que se muestra en la **Figura 2.3**. La coraza interna (blanco) se energiza con una fuente DC a un potencial negativo $-V$. En ella se encuentra el material a depositar y, bajo este, un imán tipo anillo ("*ring magnet*") cuya geometría hace que sus polos se distribuyan como se muestra en la **Figura 2.3**.

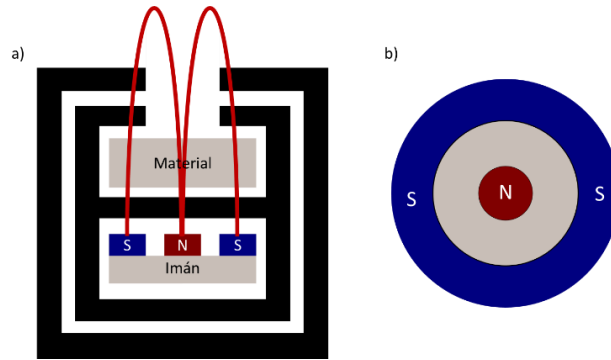


Figura 2.3 (a) Distribución del cátodo y ánodo con una coraza interna energizada a un potencial negativo y una coraza externa con potencial positivo. Las líneas de campo generadas por el imán siguen la forma mostrada por las líneas rojas en la figura. (b) Distribución de polos en un imán tipo anillo.

La interacción del campo magnético generado por el imán permite excitar los electrones superficiales del material que siguen las líneas de campo. En términos simples, primero se lleva la cámara de *sputtering* a alto vacío (alrededor de los 10^{-7} [torr]) con una bomba turbo molecular para extraer las impurezas que puedan existir en el ambiente de la cámara. Luego, se introduce argón en estado gaseoso a la cámara y estas moléculas interactúan con los electrones excitados producto del campo magnético generado por el imán, lo que origina un gas de iones positivos (plasma). Los iones cercanos al cátodo son atraídos a éste, por la alta diferencia de potencial en esa zona, y se aceleran con tal energía que son capaces de romper los enlaces de las moléculas en el material. Este material extraído sube hacia el ánodo, donde se encuentra el sustrato, depositando material a una tasa controlada. Mediante el control de la potencia que se aplica al cátodo, es posible cuantificar la cantidad de material pulverizado por el argón y, eventualmente, la cantidad de material a depositar en el sustrato.

Si la presencia de moléculas de argón en la cámara es muy alta, esto podría contribuir a que parte del material pulverizado que sube reaccione con estas moléculas y se desvíe, depositándose en otras partes de la cámara y perdiendo el control en la tasa de deposición sobre el sustrato. Por ello es necesario monitorear el flujo de argón que se introduce en la cámara y garantizar que el proceso ocurre bajo condiciones de atmósfera inerte. La presión dinámica óptima de trabajo con este gas es de 10^{-3} [torr], la que asegura que se mantenga el plasma durante todo el proceso de deposición.

Es posible formar plasma con moléculas de oxígeno en lugar de argón. Sin embargo, esto no es recomendable por la alta probabilidad de oxidar el material pulverizado (a no ser que ese sea el objetivo de la deposición).

Además, es necesario el enfriamiento por movimiento de agua en el cátodo, para evitar efectos de sobrecalentamiento y así preservar la vida útil del equipo.

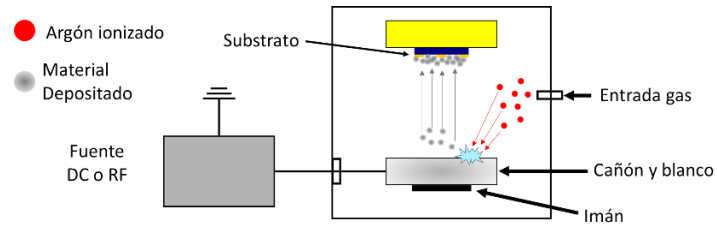


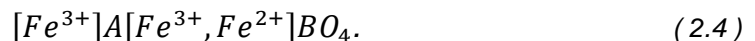
Figura 2.4 Esquema general del funcionamiento de un sistema de pulverización catódica.

Cuando el material a depositar es un aislante, la forma en que se realiza la deposición es a través de una fuente de radio frecuencia (*RF*), con frecuencias en torno a $13.6[MHz]$, que cumple la función de excitar y liberar los electrones superficiales del material con el fin de que ionicen al gas de argón en la cámara. Muchas veces, para evitar inducir una anisotropía en la deposición de una película, se depositan los materiales magnéticos por *RF* para que el material que se desprende no se magnetice con el campo producido por el imán.

2.2 Síntesis de los sistemas de Nanopartículas de Fe_3O_4 y películas de multicapas de *Co/Cu*

2.2.1 Protocolo de síntesis y funcionalización de *NPs*

La Magnetita (Fe_3O_4) se cristaliza en una estructura compuesta de óxidos de *Fe(II)* y *Fe(III)* con una fórmula del tipo ABO_4 :



Este particular ordenamiento de átomos es lo que se llaman una estructura de espinela inversa. Los átomos de oxígeno (de mayor tamaño) están empaquetados en un arreglo cúbico, mientras que los iones de *Fe* (más pequeños) llenan los espacios vacíos. Dependiendo de donde se encuentren, estos espacios definen dos sitios: uno con iones de *Fe(III)* rodeados de cuatro átomos de oxígeno (sitio tetraédrico, subred A) y otro con iones de *Fe(II)* o *Fe(III)*, en igual cantidad, rodeados de seis átomos de oxígeno (sitio octaédrico, subred B). Las interacciones de intercambio entre las dos subredes (A y B) son negativas; y el momento magnético neto de la

estructura ocurre por la diferencia en la magnetización entre los sitios con $Fe(II)$ y $Fe(III)$; lo que genera que cada subred posea momentos magnéticos opuestos y de distinta magnitud.

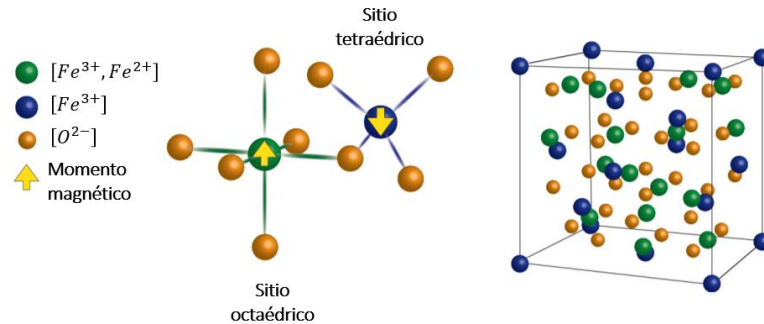
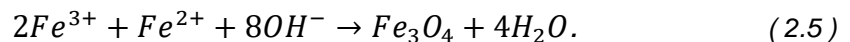


Figura 2.5 Representación esquemática de una estructura de espinela inversa donde se explica el origen del comportamiento ferrimagnético de la magnetita (Vach 2014).

En escala nanométrica las propiedades de Fe_3O_4 cambian. En particular, las nanopartículas de Fe_3O_4 , a medida que disminuye su tamaño, se reduce la cantidad de momentos acoplados por intercambio con orientación antiparalela. En consecuencia, disminuir el tamaño de la partícula reduce su comportamiento ferrimagnético y promueve un comportamiento superparamagnético. De acuerdo con esto, las nanopartículas de Fe_3O_4 exhiben una coercitividad y remanencia cero; pero presentan una magnetización de saturación en presencia de campo externo. (Blaney 2007).

El proceso de síntesis de las nanopartículas sigue los pasos descritos en la referencia de Barreto *et al.* (Barreto *et al.* 2013). Este consiste en una síntesis por coprecipitación con soluciones acuosas en agua destilada de $Fe(II)$ y $Fe(III)$ en relación molar 1: 2.



Las reacciones ocurren a $70[^\circ C]$ y en constante agitación ($400[rpm]$). El pH de la solución se controla, primero, con ácido acético (CH_3COOH) para evitar la formación de hidróxido de hierro y, luego, para la formación del precipitado se agrega hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta $pH = 10$. Finalmente se hace un lavado, usando agua destilada y con decantación magnética hasta que la solución vuelve a ser neutra en $200[ml]$ de agua destilada.

La funcionalización de las NPs requiere de cuatro pasos fundamentales, para terminar con NPs cubiertas de anticuerpos afines al agente biológico que se quiera detectar ($NPs - F$) que aseguren la adhesión de las partículas en la superficie del ente biológico.

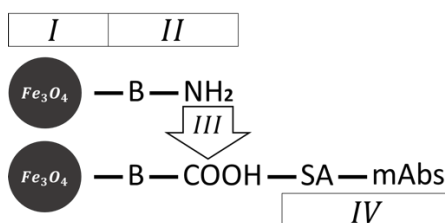


Figura 2.6 Esquema resumen de las etapas de funcionalización de NPs con sus cuatro etapas.

La primera etapa consiste en sintetizar las NPs, la segunda corresponde a la adición de un grupo amino *APTES* ($B - NH_2$), que luego se reemplaza por un grupo carboxilo ($B - COOH$) en una tercera etapa, el cual asegura una adhesión reforzada con la estreptavidina biotinizada (*SA*), que se añade en una cuarta y última etapa. Para el proceso de funcionalización fue necesario seguir el protocolo descrito por (Mao et al. 2016) y se muestra con más detalles, junto con el montaje experimental utilizado, en el **Anexo C**.

Cabe destacar que, para evitar manipulaciones de agentes biológicos peligrosos en el área de trabajo donde se realizó la caracterización magnética, se decidió utilizar NPs de la **Etapa III** con el grupo carboxilo adherido ($Fe_3O_4 - COOH$).

2.2.2 Caracterización estructural de las NPs

Para determinar el tamaño promedio de las NPs de Fe_3O_4 , se obtuvieron imágenes en un microscopio electrónico de transmisión ("*transmisión electron microscopy*", *TEM*) y se utilizó un código escrito en MATLAB (*vR2016a*) para calcular el diámetro promedio según un histograma de frecuencia. El código (**Anexo E**) carga una imagen y mide la distancia más corta entre dos puntos seleccionados manualmente en de ella. Además, admite la elección del número de mediciones a realizar en la imagen y cuenta con un input inicial donde se especifica la escala. El método utilizado fue medir 50 diámetros en seis imágenes *TEM* para lograr una cantidad total de 300 mediciones. Luego, se obtuvo el histograma con el ajuste de curva Gaussiana para determinar el promedio y la desviación estándar de las mediciones.

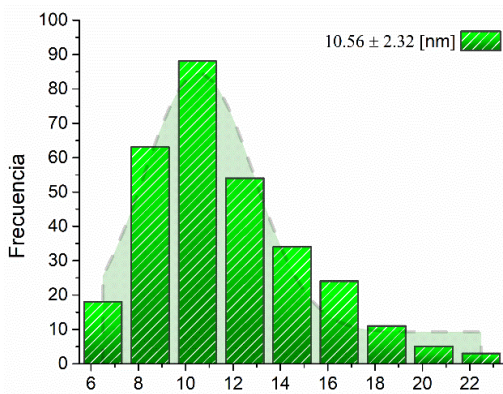
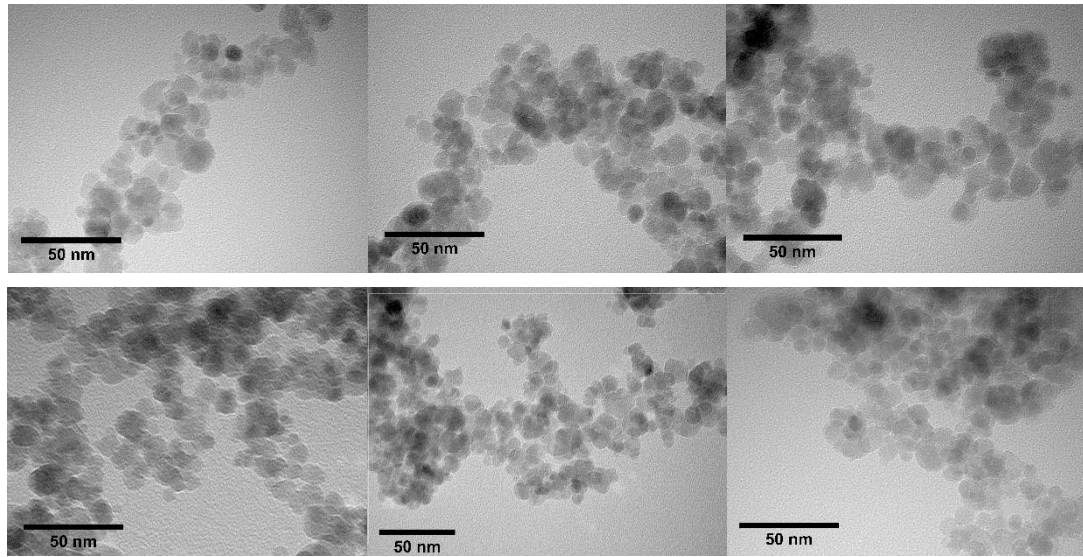


Figura 2.7 Imágenes TEM de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sintetizadas con el histograma de frecuencia de diámetros resultante.

De la **Figura 2.7** se obtiene un diámetro promedio de las nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ de $10.56 \pm 2.32 [nm]$ para 300 mediciones. Este tamaño promedio implica que más de la mitad de las nanopartículas tienen el diámetro óptimo para exhibir un comportamiento superparamagnético, que se obtiene con un diámetro aproximado de $10 [nm]$ (Thapa et al. 2004; Coey 2010, p. 38).

2.2.3 Síntesis de multicapas *Co/Cu*

El efecto de *GMR* puede obtenerse utilizando sistemas de multicapas de diferentes materiales. Dentro de ellos, la configuración *Co/Cu* es de especial interés por el hecho de que ambos metales exhiben un buen anclaje entre sus respectivas celdas; lo que resulta en una baja densidad de dislocación en la interfaz, por lo que demuestra bajos procesos de dispersión de

espines extrínsecos independientes (Tian y Yan 2013). Mosca *et al.* comprobaron en 1991, que los sistemas de multicapas de Co/Cu exhiben un comportamiento magnetorresistivo a temperatura ambiente más elevado que otros sistemas estudiados hasta la fecha. En particular, los sistemas de hierro y cromo (Fe/Cr), cuya magnetorresistencia satura en valores que no superan el 7% de cambio en resistencia a bajas temperaturas ($4.2[^\circ K]$). También las multicapas de cobalto y rutenio (Co/Ru), exhiben valores elevados de MR ($> 30\%$) también a bajas temperaturas (Mosca *et al.* 1991; Parkin, More y Roche 1990). Estos sistemas de multicapas comparten una propiedad importante: el hecho de que existe una relación tipo oscilatoria entre la magnetorresistencia y el espesor del espaciador no magnético, que tiene que ver con el efecto *IEC*.

Una parte importante de este trabajo consiste en aprovechar esta propiedad en los sistemas de multicapas de Co/Cu para lograr alcanzar el mayor cambio en la resistencia en mediciones de *MR* hechas a temperatura ambiente. En el trabajo de Mosca *et al.* se pudo verificar que los sistemas Co/Cu presentan esta oscilación por *IEC* de sus multicapas con un periodo de oscilación aproximado de $12[nm]$ con 3 picos de acoplamiento antiparalelo en un rango de $0.6 - 3.5[nm]$ para el espesor de las placas de Cobre (t_{Cu}).

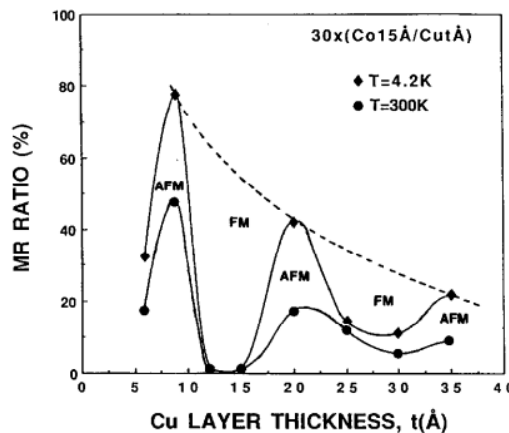


Figura 2.8 Estudio del efecto de MR en configuraciones de multicapas $[Co_{1.5}Cu_t]_{x30}$. Se observa un comportamiento oscilatorio de la MR en que los mayores cambios en resistencia ocurren en las configuraciones que producen un acoplamiento antiferromagnético (o antiparalelo) entre capas de Co , tanto para bajas temperaturas ($4.2[^\circ K]$) y temperatura ambiente ($300[^\circ K]$) (Mosca *et al.* 1991)

La síntesis de las multicapas se realizó mediante la pulverización catódica en alto vacío y sobre substratos de silicio crecidos con orientación (100). La máquina de *Sputtering* (*INTERCOVAMEX V1PVD*) utilizada cuenta con una bomba de vacío mecánica con la que se

alcanzan aproximadamente 10^{-3} [torr]; y una bomba turbo molecular (*adixen ACT 600TH*) para alcanzar alto vacío (de aproximadamente 10^{-7} [torr]). Las fuentes de potencia utilizadas son una fuente DC (*Advanced Energy MDX500*) y una fuente de radiofrecuencia (*Kurt J. Lesker MM-Series R301*).

Tabla 2.1 Parámetros para la deposición de multicapas con pulverización catódica.

Deposición	Material	Fuente	Potencia [W]	TDC $\left[\frac{nm}{min}\right]$	TDD [s]	Espesor [nm]	P_{base} [μ torr]	P_{Ar} [mtorr]
$[Co_{1.5}Cu_{2.0}]_{x30}/Cu_{5.0}$ (CO15CU20)	Co	RF	70	1.4	64	1.5	0.29	3.3
	Cu	DC	30	4.0	30	2.0		
	Cu				75	5.0		
$[Co_{1.5}Cu_{0.9}]_{x30}/Cu_{5.0}$ (CO15CU09)	Co	RF	50	0.6	150	1.5	0.27	3.1
	Cu	DC	30	4.0	13.5	0.9		
	Cu				75	5.0		

*) TDC: Tasa de deposición calibrada.

*) TDD: Tiempo de depósito.

En la **Tabla 2.1** se muestran los parámetros utilizados en las deposiciones realizadas para este trabajo. El flujo de Argón en el *inlet* de la cámara de vacío fue de 20[sccm] para ambas deposiciones. El depósito final de Cu con 5.0[nm] de espesor sirve como una capa protectora del sistema.

Se probó con dos espesores de cobre, t_{Cu} , como muestra la **Figura 2.8**. Esto por la posibilidad de que, según la tasa de deposición calibrada (TDC) para el Cu en la máquina de *sputtering*, la deposición de $t_{Cu} = 0.9$ [nm] en la muestra CO15CU09 no genere capas homogéneas; sino islas de material, lo que afectaría considerablemente las mediciones. Se espera que los espesores de las capas de Co utilizados resulten en una configuración antiparalela entre la magnetización de las películas de Co y, de esta manera, se encuentren los *máximos* de MR asociados a este tipo de ordenamiento.

2.3 Resultados de la caracterización magnética y de magnetorresistencia de los sistemas de Nanopartículas de Fe_3O_4 y películas de multicapas de Co/Cu

En esta sección se muestra la magnetorresistencia de las películas de Co/Cu y la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita, medidas con *AGFM*. Asimismo, se miden los dos sistemas juntos, nanopartículas y multicapas, y se describen los cambios inducidos en la magnetorresistencia por la presencia de las nanopartículas sobre la película de Co/Cu .

2.3.1 Curvas de Histéresis y Magnetorresistencia de sistemas Co/Cu .

Las mediciones se hicieron con un campo externo perpendicular al plano de la muestra, referido como “fuera del plano”; y también con un campo paralelo al plano de la muestra, referido como “en el plano”.

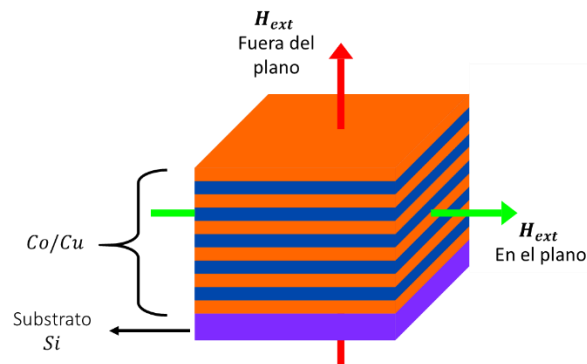


Figura 2.9 Esquema de la orientación del campo externo aplicado a las muestras de Co/Cu respecto a la orientación del plano.

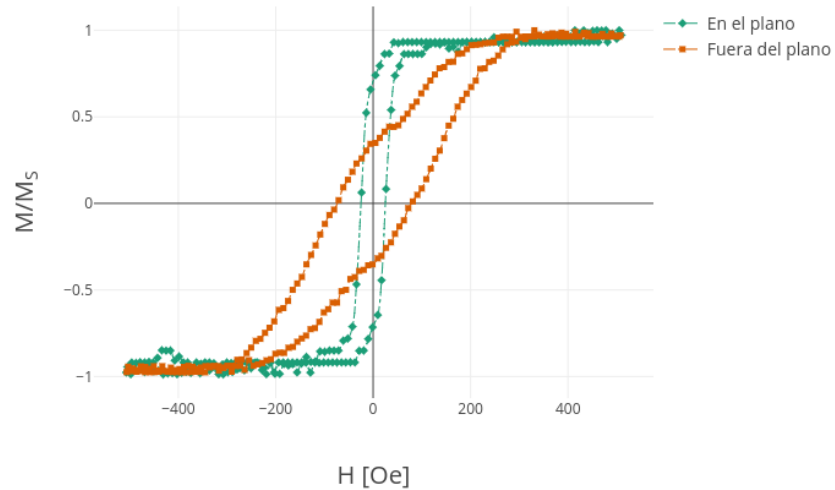


Figura 2.10 Curva de magnetización ($M \times H$), medida en AGFM, de CO15CU09 para H_{ext} aplicado perpendicular (naranja) y sobre el plano de la muestra (verde).

De la figura se observa que el eje fácil del sistema CO15CU09 se encuentra en el plano de la muestra. En esta dirección la muestra alcanza la magnetización de saturación a campos más bajos que en la dirección perpendicular, lo que implica un acoplamiento de intercambio paralelo dominante entre las capas de cobalto. Para el sistema con $t_{Cu} = 0.9[nm]$, no se esperaba observar un acoplamiento paralelo tan dominante, y se estima que este resultado obedece a ciertas diferencias en nuestra metodología de deposición, comparada con estudios previamente publicados. Por ejemplo, en el estudio de Mosca *et al.* en el que se basó esta muestra, se realiza la deposición con el sustrato a $0[^\circ C]$. Este control de temperatura promueve la movilidad de las especies atómicas (átomos o moléculas) de material sobre el sustrato, lo que favorece el crecimiento capa por capa necesario para la uniformidad de la película (Coey 2010, p. 337).

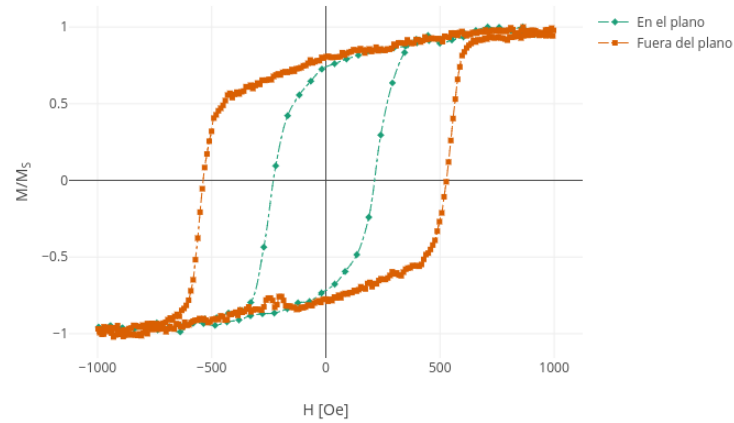


Figura 2.11 Curva de magnetización ($M \times H$), medida en AGFM, de CO15CU20 para H_{ext} aplicado fuera (naranja) y sobre el plano de la muestra (verde).

La muestra con $t_{Cu} = 2.0[nm]$ nuevamente evidencia un eje fácil en la dirección paralela al plano. Sin embargo, presenta una coercitividad más alta y decrece la anisotropía en el plano, comparada con la muestra cuya caracterización se exhibe en la **Figura 2.10**. Esto implica que el acoplamiento de intercambio paralelo es menos dominante que en el caso de la muestra CO15CU09. Una orientación que favorece el acoplamiento antiparalelo de las magnetizaciones en las capas de Co explica la dificultad de orientar los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado para alcanzar la saturación, por lo que se observa un pseudo-efecto de paramagnetismo (Mosca et al. 1991). Se infiere que el comportamiento de la curva de histéresis en la muestra CO15CU20 cuando H_{ext} se aplica fuera del plano, como muestra la **Figura 2.11**, se debe a la modificación en el acoplamiento (ya sea dipolar o de intercambio, de acuerdo con la **Figura 2.8**) debido al espesor de cobre elegido en este sistema.

Luego se procedió a estudiar el comportamiento magnetorresistivo de las muestras, como se explicó en la **Sección 2.1.2**, aplicando la corriente en el plano de las muestras y midiendo el cambio en la resistencia con ambas direcciones de campo H_{ext} (**Figura 2.9**).

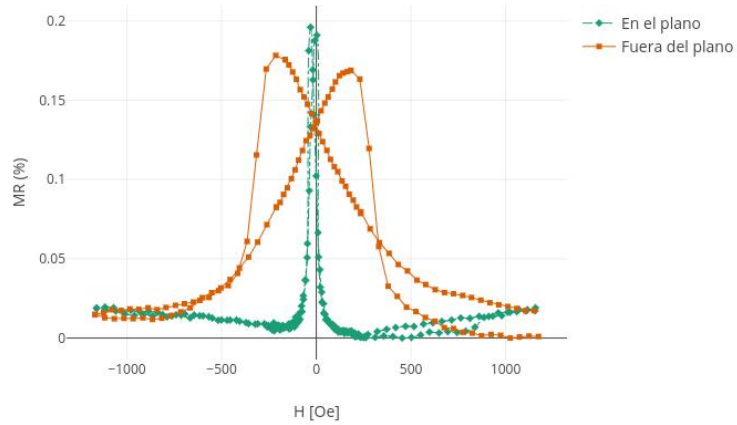


Figura 2.12 Curvas de MR para C015CU09 con H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra (naranja) y en el plano (verde).

Para la muestra con $t_{cu} = 0.9[nm]$ se obtuvo un cambio porcentual máximo de 0.20% en la resistencia para mediciones con H_{ext} en el plano de la muestra y 0.18% para mediciones con el campo aplicado perpendicular a la muestra. Estos resultados significan una variación de resistencia $\Delta R = 7.98[m\Omega]$ y $\Delta R = 6.43[m\Omega]$, respectivamente.

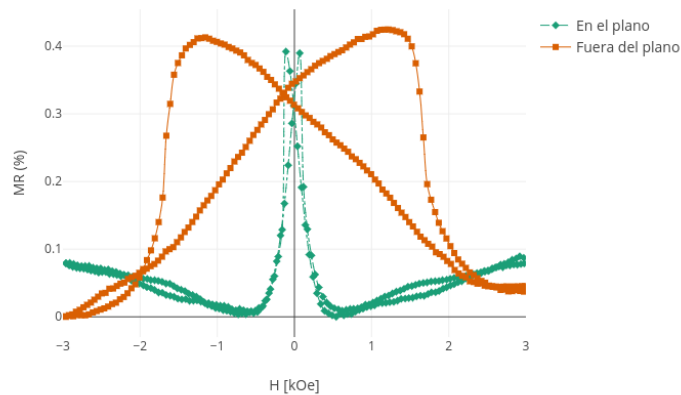


Figura 2.13 Curvas de MR para C015CU20 con H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra (naranja) y en el plano (verde).

Para el sistema con $t_{cu} = 2.0[nm]$ se obtuvo un cambio porcentual máximo de 0.39% en la resistencia para mediciones con H_{ext} aplicado en el plano de la muestra y 0.42% para mediciones

con campo fuera del plano. Estos resultados significan una variación de la resistencia $\Delta R = 7.69[m\Omega]$ y $\Delta R = 8.34[m\Omega]$, respectivamente.

En las **Figura 2.12** y **Figura 2.13**, para mediciones de MR en el plano de la muestra, al tratarse de la dirección del eje de magnetización fácil, los cambios en la dirección de la magnetización son más rápidos y no se alcanzan a observar cambios graduales en la resistencia de la muestra. Por otro lado, al hacer la medición fuera del plano, el cambio en la magnetización es más lento y se observa un cambio gradual en la resistencia de la muestra a medida que varía el campo H_{ext} aplicado.

A pesar de que se lograron hacer mediciones de magnetorresistencia, no se pudieron alcanzar los valores porcentuales resultantes en el trabajo de Mosca *et al.* Por ejemplo, se esperaba encontrar un cambio aproximado de $MR = 20\%$ en la muestra $CO15CU20$ a temperatura ambiente. La discrepancia entre los resultados se debe, en parte, a la diferencia en temperatura del substrato al momento de la deposición de material, como se explicó anteriormente; pero también se debe al hecho de que las deposiciones se realizaron con una presión mucho menor (“*ultra-high vacuum*”, UHV , que generalmente abarca presiones de $10^{-10}[torr]$ hasta $10^{-12}[torr]$). A baja presión aumenta el número de especies atómicas de orden balístico que llegan al substrato, lo que asegura el crecimiento ordenado y uniforme de las multicapas. Entonces se puede decir que las dispersiones de electrones en las interfaces de los sistemas construidos en este trabajo son mayores, en comparación a la referencia de Mosca *et al.*; y que estos efectos son lo suficientemente grandes como para volver irrelevantes los cambios en la resistencia por la modificación en la magnetización del sistema mediante un campo externo aplicado.

2.3.2 Señal magnética y efectos en Magnetorresistencia de $NPs - F$

Primero, para observar el comportamiento superparamagnético de las NPs de magnetita, desde una solución de agua destilada con una alta concentración de NPs se extrajeron $100[\mu L]$ y se dejaron secar en un recipiente de vidrio de masa conocida. Luego de secarse, se masó nuevamente el recipiente y con la diferencia se determinó la masa total de las partículas. Con esta cantidad conocida de masa de NPs se hizo una nueva solución con $500[\mu L]$ de etanol hasta alcanzar una concentración de $1[\mu g/\mu L]$ de nanopartículas en etanol (NPS/ET). Finalmente, se dejó esta última solución en un baño ultrasónico por 10 minutos para asegurar una dispersión lo más homogénea posible.

Se obtuvo la señal de voltaje vs campo de las nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ con un $AGFM$ según masa de partículas. Para ello, se dejaron secar $10[\mu L]$ de la solución NPS/ET sobre un substrato de vidrio y, una vez seco se hicieron las mediciones.

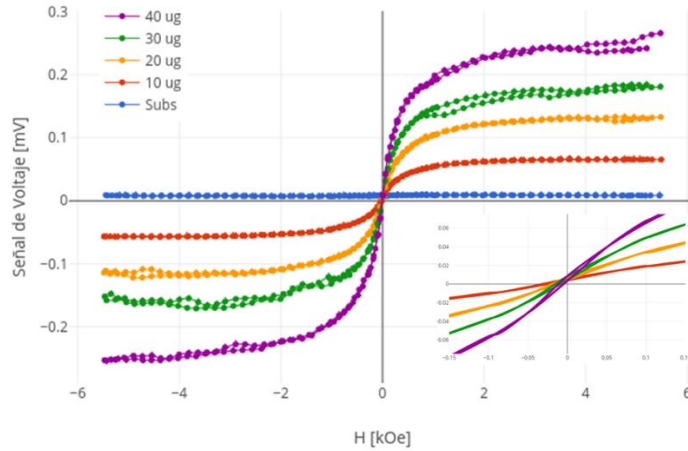


Figura 2.14 Señal de voltaje obtenida en AGFM, con H_{ext} aplicado en el plano de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre un substrato de vidrio (Azul) en función de la masa de partículas. El gráfico inferior derecho muestra el centro de la figura, donde se observa un comportamiento anhisterético.

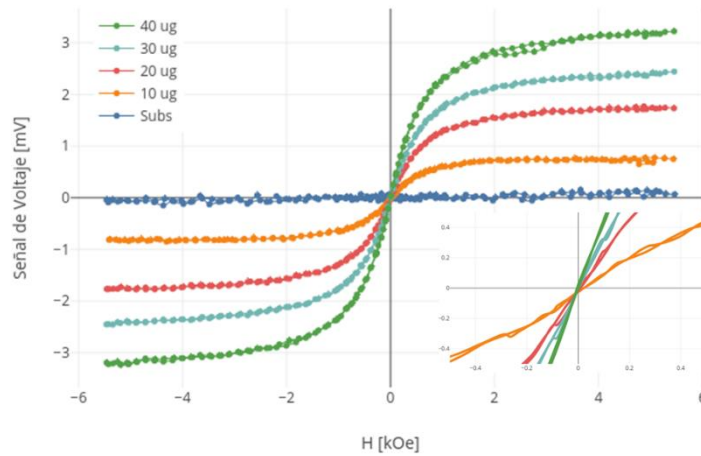


Figura 2.15 Señal de voltaje obtenida en AGFM, con H_{ext} aplicado fuera del plano de las nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre un substrato de vidrio (Azul) en función de la masa de las partículas. El gráfico inferior derecho muestra el centro de la figura, donde se observa un comportamiento anhisterético.

Se logró estudiar el comportamiento magnético de las nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$. La falta de remanencia y coercitividad son propias del comportamiento anhisterético de las nanopartículas con el campo aplicado, y que, junto con la presencia de un valor saturado de

voltaje (proporcional a la magnetización de saturación), ayuda a inferir que las nanopartículas, en su mayoría, son monodominios magnéticos.

A continuación se estudió la influencia de la presencia de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$ en las propiedades de magnetorresistencia del sistema de multicapas de Co/Cu . Para hacer estas mediciones se utilizó el mismo método explicado al comienzo de esta sección para la obtención de las curvas $M \times H$ de las NPs de $Fe_3O_4 - COOH$ sobre sustratos de vidrio; esta vez aplicado a la superficie de los sistemas de Co/Cu .

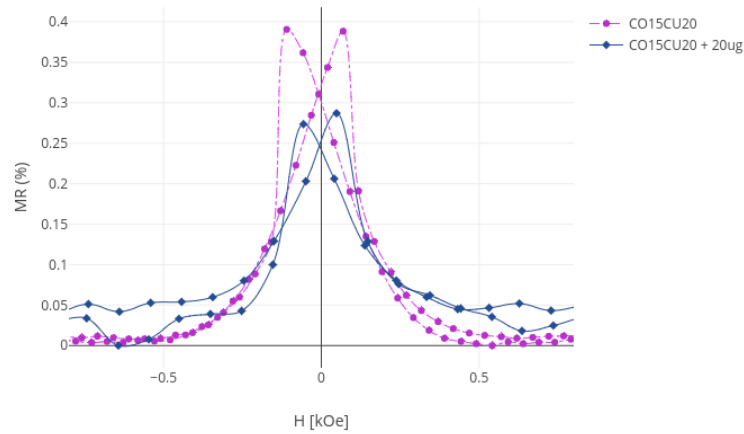


Figura 2.16 Comparación de las curvas de MR para mediciones de H_{ext} en el plano de la muestra CO15CU20 con y sin la presencia de $20[\mu g]$ de nanopartículas de $Fe_3O_4 - COOH$.

De la **Figura 2.16** se observa que la presencia de NPs sí modifica el cambio máximo en resistencia del sistema CO15CU20 de manera significativa. Para entender esto, es necesario tener en cuenta que para el caso sin NPs (magenta), el *peak* de MR ocurre con $\Delta R = 7.69[m\Omega]$, mientras que el caso con NPs (azul) se alcanza un *peak* $\Delta R = 2.44[m\Omega]$. Esto significa que el cambio máximo de resistencia se disminuyó en un 68%. Sin embargo, el orden de magnitud de los valores de resistencia obtenidos no justifica del todo su aplicación en sensores, puesto a que se requieren de aparatos de medición de mayor sensibilidad comparando con resultados que estuvieran en el orden de 10 a $100[\Omega]$.

Se logran producir señales de voltaje con una tendencia lineal proporcional a la cantidad de partículas presentes en el campo alternante que produce. Para verificar el comportamiento lineal del incremento en la señal de voltaje medida con el aumento de la cantidad de partículas sobre el sustrato, se eligieron tres valores de H_{ext} : 250, 500 y $750 [Oe]$, desde donde se obtuvieron los

valores de voltaje para diferentes cantidades de partículas para ambas direcciones de H_{ext} (fuera y dentro del plano del sustrato de vidrio). Estos resultados se pueden observar en la **Figura A.1, Anexo A.1**.

También se obtuvieron curvas de $M \times H$ para los sistemas de multicapas con distintas cantidades de masa de partículas.

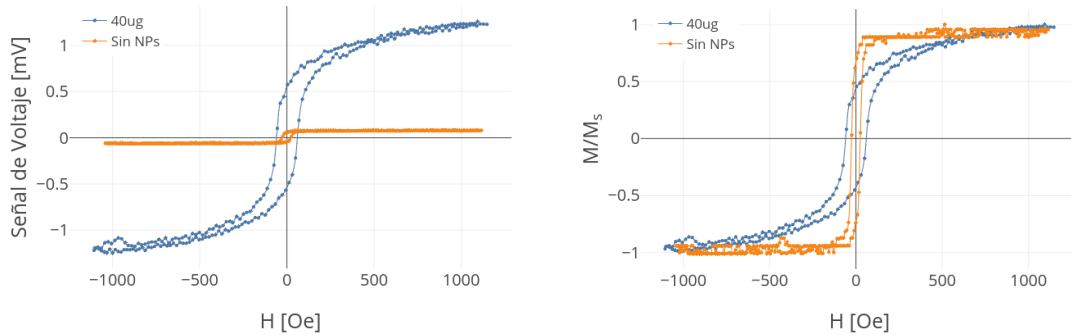


Figura 2.17 H_{ext} aplicado en el plano para C015CU09 con 40[μg] de NPs de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y curvas de magnetización normalizada (derecha).

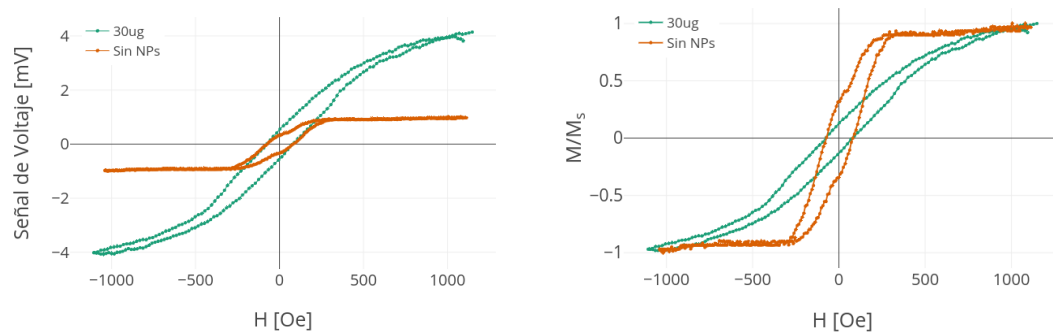


Figura 2.18 H_{ext} aplicado fuera del plano para C015CU09 con 30[μg] de NPs de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha).

Se observa un cambio importante en la forma de la curva $M \times H$ del sistema C015CU09 con la presencia de NPs en su superficie. Se puede ver también que, al alcanzar la saturación, la señal de voltaje aumenta considerablemente, alcanzando un máximo aproximado de 4[mV] para el caso con H_{ext} aplicado fuera del plano. A continuación se muestran los resultados para el sistema C015CU20 con NPs con $Fe_3O_4 - COOH$.

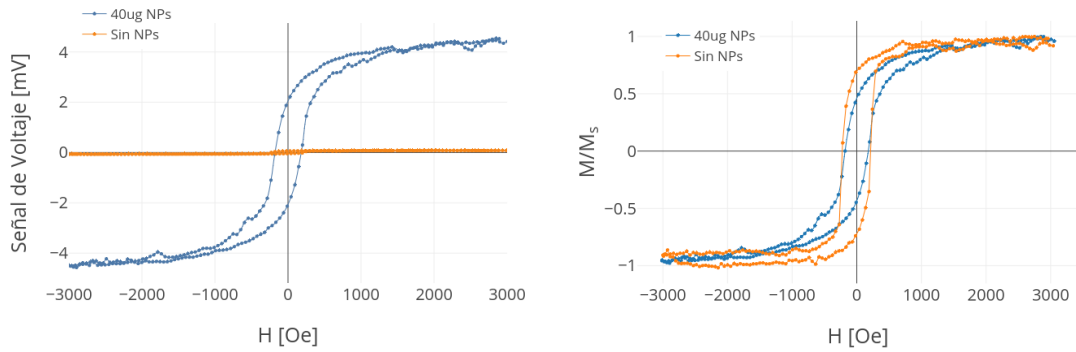


Figura 2.19 H_{ext} aplicado en el plano para $CO15CU20$ con $40[\mu g]$ de NPs de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha).

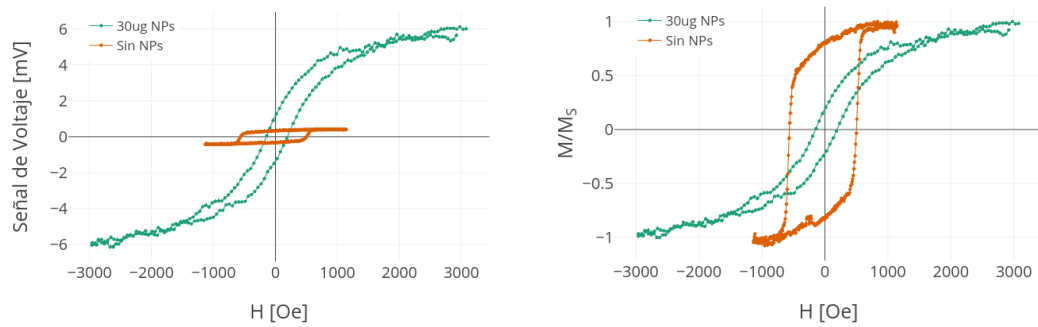


Figura 2.20 H_{ext} aplicado fuera del plano para $Co15CU20$ con $30[\mu g]$ de NPs de $Fe_3O_4 - COOH$. Se muestran resultados de señal de voltaje (izquierda) y magnetización normalizada (derecha).

Nuevamente se observa un cambio importante en la señal saturada de voltaje con la presencia de NPs , con valores alcanzados más altos que el sistema $CO15CU09$, obtenido un máximo aproximado de $6[mV]$ para las mediciones con H_{ext} fuera del plano y con $30[\mu g]$ de NPs . Se alcanza una señal aún mayor para $40[\mu g]$ (de aproximadamente $9[mV]$); e incluso para $10[\mu g]$, que fue la menor cantidad en masa de NPs utilizadas, se obtiene una señal de $3[mV]$; como se puede observar en la **Figura A.5, Anexo A.1**. El cambio en MR del sistema $CO15CU20$ correspondiente a un 68%, equivalente a $\Delta R = 5.255[m\Omega]$. A modo de comparación, se puede estimar este valor como una señal de voltaje utilizado de la ley de Ohm, sabiendo que la corriente que se hace pasar por la muestra es $I = 10[mA]$, en donde este cambio en el $peak$ de MR es equivalente a $\Delta V = 52.22[\mu V]$. Entonces se infiere que los cambios de señal de voltaje son debidos al aumento de la cantidad de las NPs .

Capítulo 3

3. Litografía óptica

Uno de los pasos finales para la prueba de concepto del sensor de agentes biológicos, es incorporar un proceso de litografía en la síntesis de las capas magnetorresistivas. Este paso es necesario, ya que en las aplicaciones de sensores se necesita controlar la zona en la que se está haciendo la funcionalización. Las áreas más pequeñas presentan menos defectos, más control y mejor reproducibilidad de los resultados. Para poder controlar las áreas efectivas de trabajo se utilizará la técnica de litografía óptica.

La litografía óptica o fotolitografía (“*optical lithography*”, *OL*) es un proceso utilizado en la creación de circuitos integrados y funciona transfiriendo un patrón tridimensional en relieve a un sustrato mediante exposición a luz. La palabra litografía proviene del griego *lithos*, que significa piedras, y *graphia*, que significa escribir. En el caso de la *OL*, la escritura ocurre sobre un sustrato policristalino, y la forma en que se escribe es utilizando un polímero fotosensible al cual se le imprime una estructura o patrón definido mediante radiación electromagnética.

La importancia de la *OL* en la creación de circuitos integrados reside en que este proceso influye considerablemente en las limitaciones de tamaño de los circuitos que se producen. Se ha observado que un avance en la tecnología de los procesos de *OL* siempre contribuye de manera directa a avances en el desarrollo de circuitos integrados más pequeños, compactos y de menor costo de producción (Okazaki 2015).

En términos simples, la *OL* puede definirse como un proceso fotográfico en el que, formando una película delgada de un polímero fotosensible (llamada resina) sobre un sustrato cristalino, se expone y se revela el polímero para formar estructuras tridimensionales sobre el sustrato. En casos ideales, el diseño que se transfiere al sustrato (llamado máscara de exposición) resulta en un patrón expuesto idéntico y del mismo tamaño que el de la máscara. Sin embargo, esta relación de aspecto 1:1 no siempre es posible, y es necesario considerar distintos tipos de exposición dependiendo de cuáles sean los resultados esperados en el patrón. Teniendo esto en consideración, se puede inferir que el proceso de *OL* es de tipo binario; dependiendo de la química de la resina que se utilice (positiva o negativa). Esto es, las partes expuestas de la película de polímero sobre el sustrato se eliminan una vez expuestas y reveladas; mientras que las que no son expuestas, se mantienen; o viceversa. Esta cualidad binaria del proceso es fundamental para la deposición de materiales, ya que el patrón que se define mediante la exposición y posterior revelado eventualmente define la estructura de material a depositar.

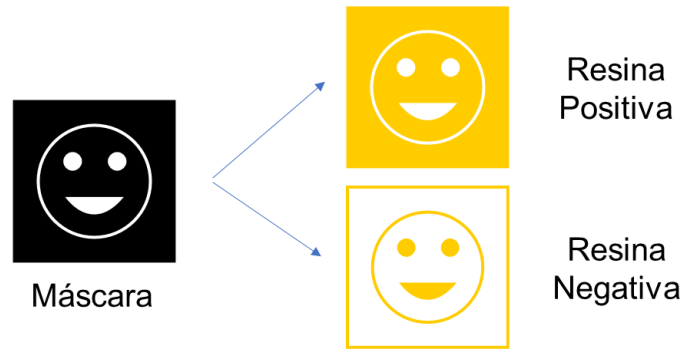


Figura 3.1 Esquema de la impresión de un patrón según el tipo de resina. La máscara representa el patrón binario (negro o transparente) y la resina positiva revela las partes expuestas mientras que la negativa revela lo que no fue expuesto. El color amarillo representa el polímero que queda fijo sobre el sustrato.

3.1 Técnica de litografía óptica

La litografía óptica sigue un proceso en el que deben considerarse una serie de parámetros que varían según el tipo de estructura que se quiera lograr; como por ejemplo, los tiempos de exposición y revelado. Sin embargo, es posible separar el proceso en siete pasos fundamentales que se recomienda estén siempre presentes en cualquier proceso de OL (Mack 2007).

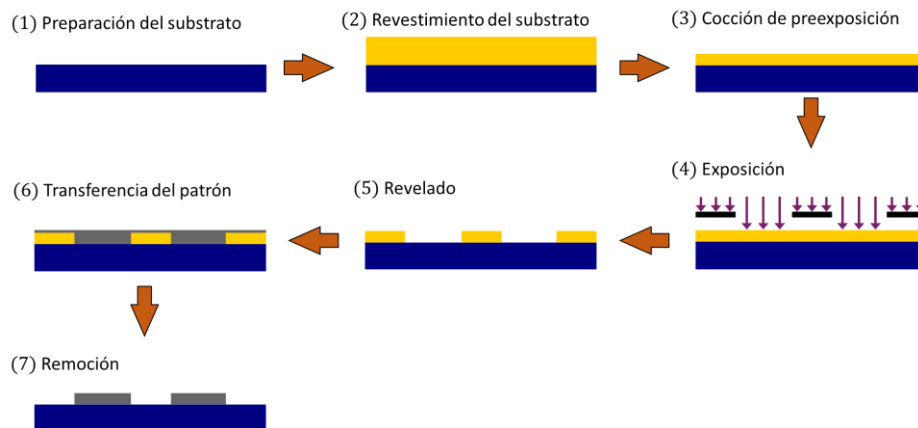


Figura 3.2 Pasos fundamentales de la técnica de litografía óptica.

3.1.1 Preparación del sustrato

La preparación del sustrato se realiza para incrementar la adhesión de la resina al sustrato. Esto se consigue por medio de uno o más de los siguientes métodos: limpieza del sustrato para remover contaminaciones, deshidratación por cocción en horno de convección para remover residuos de agua y, de forma opcional, un promovedor químico de adhesión. La presencia de pequeñas partículas sobre el sustrato puede afectar la uniformidad en la superficie de la capa de resina que se deposite sobre éste, lo que resulta en una pérdida de control del ancho de línea del patrón final.

La cocción de deshidratación no sólo ayuda a la remoción de residuos de agua, sino que también volatiliza posibles contaminantes orgánicos que se encuentren sobre el sustrato. Es altamente recomendable que, para un horno de convección, las temperaturas de deshidratación vayan de los 200°C a 400°C, que se deje enfriar el sustrato antes de aplicar la resina (preferiblemente en un ambiente de baja humedad) y que la deposición de la resina se haga lo más pronto posible una vez que el sustrato haya llegado a temperatura ambiente. Los hornos de convección son una buena opción para realizar esta cocción si el sustrato tiene baja conductividad térmica; sin embargo, para sustratos con materiales que conducen rápidamente el calor, como sustratos de silicio, se puede realizar con una placa calefactora (*“hot plate”*) y utilizar temperaturas menores (sobre los 100°C hasta los 200°C).

En la técnica desarrollada, se utilizaron sustratos de silicio pulido y crecidos con orientación (100). Estos se enjuagaron con alcohol isopropílico y luego con acetona. El sustrato se dejó por 20 minutos en un *hot plate* a 120[°C]. Si a simple vista persiste la presencia de grasa o impurezas en el sustrato; se recomienda dejarlo por 5 min en un baño ultrasónico a temperatura ambiente y repetir el enjuague.

3.1.2 Revestimiento del sustrato

El revestimiento con resina del sustrato se aplica por rotación (*“spin coating”*). La resina es una solución viscosa donde se han disuelto los componentes sólidos fotosensibles. Esta solución se vierte sobre el sustrato y, mediante rotación a alta rapidez, se esparce sobre su superficie. Las resinas comerciales cuentan con curvas de datos que relacionan la rapidez de rotación y el espesor de la resina resultante.

La rapidez de rotación no es el único parámetro que define la uniformidad en el espesor de la resina depositada; la forma en que se dispensa sobre el sustrato es igual de importante. Por ejemplo, se puede elegir entre una dispensación con el sustrato en reposo (estática) o girando a una rapidez constante (dinámica). También es posible la introducción de una “pre-rotación” a una rapidez menor, encargada de esparcir la resina, seguida de una rotación más rápida para

eliminar la resina en exceso y alcanzar el espesor deseado. Esta doble rotación puede modificarse con la introducción de un control de aceleración. La elección del método de deposición de la resina y el proceso de rotación dependerá de la información que se tenga desde el fabricante y los parámetros que faltan deben determinarse con pruebas experimentales.

La resina utilizada es parte de (*AL-217*) *Negative Photoresist Kit I* de Sigma Aldrich (ahora MERCK). Los detalles del protocolo entregado por el fabricante se muestran en el **Anexo B.1**. La resina se aplicó mediante dispensación estática con una pipeta de Pasteur hasta que toda la superficie del sustrato quedara cubierta. La máquina de *spin-coating* utilizada fue *Vacuum-free Ossila SPIN COATER v3.0 (L2001A3)* y se configuró con una rotación inicial de 500[*rpm*] por 10 segundos, seguida de una rotación de 1000[*rpm*] por 60 segundos.

3.1.3 Cocción de preexposición

Es necesario calentar la resina para eliminar el exceso de solvente que pueda mantenerse luego del revestimiento por rotación. Este proceso ayuda a que la resina sea más firme y apoya la adhesión con el sustrato, permite que se establezca a temperatura ambiente. La falta de solvente hace que la resina disminuya su viscosidad, minimizando la posibilidad de que se contamine con partículas que estén en el ambiente. También es necesario tener en consideración que la reducción del solvente afecta el espesor de la resina; por lo general, el fabricante indica tiempos de cocción que resultan en espesores ajustados con el tiempo y rapidez de rotación. En este caso, se dejó por 20 minutos a 82[°C] en un *hot plate*.

3.1.4 Exposición

El proceso de *OL* ha progresado, en las últimas cuatro décadas, desde realizar exposiciones con longitudes de onda en el espectro azul (~436[*nm*]), al rango ultravioleta (~365[*nm*] – 248[*nm*]), y hasta el común de 193[*nm*] con láser de fluoruro de argón (*ArF*) utilizado hoy en día en la industria. La resina cuenta con un compuesto fotoactivo ("*photoactive compound*", *PAC*) que reacciona con un rango determinado de longitudes de onda. El efecto de la exposición es generar una reacción química en el *PAC* que modifica la solubilidad de la resina en el revelador. En el caso de una resina positiva, el *PAC* genera un ácido que aumenta la solubilidad de la resina en el revelador. Para una resina negativa, en cambio, la exposición induce a que el *PAC* refuerce los enlaces de los compuestos de la resina (se polimeriza), prácticamente anulando su solubilidad en el revelador y fijándola aún más al sustrato (Padmanaban et al. 2006). Ambos tipos de resina aún se utilizan en la industria, y la elección entre las dos se define según las necesidades de la aplicación. Sin embargo, en comparación a resinas positivas, la ventaja en utilizar una resina negativa es su bajo costo de operación, tiempos reducidos de exposición y mejor adhesión a los sustratos (Shaw et al. 1997).

Se conocen tres métodos de exposición: exposición por contacto, por proximidad y por proyección. La exposición por contacto es la más simple, y resulta en una mejor resolución del patrón en la resina. Sin embargo, una desventaja importante es la posibilidad de dañar la máscara al estar ésta en contacto directo con la resina. La exposición por proximidad es otra de las opciones más simples y anula la posibilidad de dañar la máscara; la desventaja es que se pierde resolución en el patrón al aumentar la distancia entre la máscara y la resina. El método más utilizado es la exposición por proyección. En este método se incluye un sistema óptico que permite generar un haz de luz colimada que se expone en la resina, mejorando considerablemente la resolución del patrón resultante.

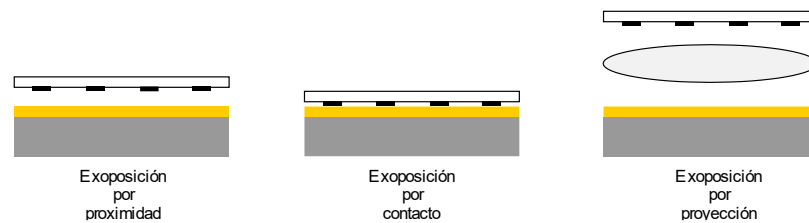


Figura 3.3 Esquema de los tres tipos de exposición utilizados en litografía óptica.

Para esta técnica se utilizó una exposición por proximidad. Para ello, se ubicaba la máscara sobre el sustrato y se exponía en luz ultravioleta de 405[nm] de una fuente led por 13 segundos a una distancia de 1.5[cm] entre la fuente y el sustrato, como se muestra en el siguiente montaje.

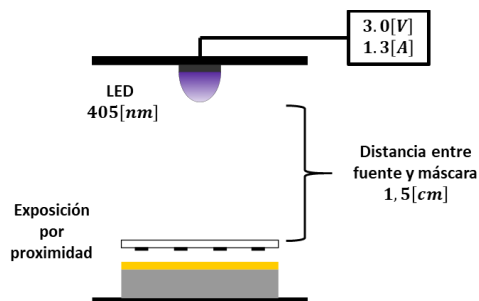


Figura 3.4 Esquema del montaje experimental utilizado para la técnica de litografía óptica.

3.1.5 Revelado

Una vez que se realiza la exposición, las partes con mayor solubilidad en la resina deben removerse utilizando un revelador. Generalmente se utilizan reveladores en base acuosa, y los componentes químicos dependen del tipo de resina que se utilice. El proceso de revelado es uno de los más importantes en la técnica de *OL*, ya que define el control en el ancho de línea del patrón que se desea transferir al sustrato.

No existe una técnica efectiva y única de revelado. Algunos de los métodos utilizados son: revelado por inmersión, donde se sumerge el sustrato en el revelador; inmersión y agitación, donde además de sumergir el sustrato, se agita en la dirección del espesor de la resina; revelado por dispensado, en el que se dispensa sobre la resina una cantidad específica de revelador; y por goteo o aerosol, donde el revelador se deja gotear y fluir por la superficie de la resina. Si el fabricante no lo indica, el método de revelado más efectivo debe ser determinado experimentalmente.

Para el proceso de revelado en este trabajo, en la superficie del sustrato con la resina ya expuesta, se dispensaron (con una pipeta de Pasteur) gotas de revelador por 30 segundos. Luego se enjuagó de la misma forma con gotas de alcohol isopropílico y, finalmente, se secó cuidadosamente con aire comprimido.

3.1.6 Transferencia del patrón

Una vez que se revela la resina, se pueden usar uno de tres procesos básicos para la transferencia del patrón: transferencia subtractiva (*etching*), transferencia aditiva (deposición), o dopaje de impurezas (implantación iónica). En el proceso de *etching* se deposita sobre el sustrato una capa uniforme de material y se aplica la técnica de *OL*. Luego, utilizando un ácido o solución específica, se remueven las partes no cubiertas por la resina y queda sólo el material protegido. La deposición aditiva funciona según se muestra en el esquema de la **Figura 3.2**, agregando el material después de aplicar la técnica de *OL*. Finalmente, la implantación iónica funciona agregando o dopando, de forma controlada, las partes de un sustrato semiconductor que no están cubiertas por la resina para cambiar la conductividad eléctrica en áreas específicas. En este trabajo se utilizó una transferencia aditiva, como se explicó en la **Sección 2.1.3**.

3.1.7 Remoción de la resina

La remoción de la resina puede realizarse con soluciones orgánicas o inorgánicas y depende del tipo de resina utilizada. Los dos parámetros más importantes en este proceso son el tiempo que se sumerge el sustrato en la solución y la temperatura a la que se realiza el proceso.

Generalmente es el fabricante quien indica los parámetros adecuados para la remoción de la resina y, de no ser así, deben determinarse experimentalmente.

Para la remoción en esta técnica, se ubicaba una placa de Petri de vidrio con el sustrato sobre un *hot plate* a 60[°C]. Se vertía el removedor en la placa de Petri hasta que el sustrato quedara sumergido. Luego de 30 minutos, se retiraba del removedor y se sumergía en alcohol isopropílico. Si luego de esto se observaban restos de resina sobre el sustrato, se hacía un secado con aire comprimido y se repetía el proceso.

3.2 Diseño de máscaras y resultados

Las máscaras se diseñaron utilizando el software Inkscape (v0.92.2), una herramienta de diseño vectorial gratuita. Debido a que el desarrollo de la técnica de *OL* requirió de muchas pruebas experimentales, se muestran algunos resultados del proceso en el **Anexo B.4**. En esta sección sólo se muestran los resultados más relevantes, antes y después de realizar la deposición del material sobre el sustrato.

El primer paso fue realizar una prueba de resolución, la cual se explica con mayor detalle en el **Anexo B.4.1**. Se decidió utilizar una estructura con punta trapezoidal y contactos redondos con diámetro de 500[μm]. Se diseñaron dos máscaras (**Figura B.6, Anexo B.4.2**), una con área central de 30[μm] y otra con 50[μm], según la primera columna de la tabla en la **Figura B.3 (Anexo B.4.1)**.

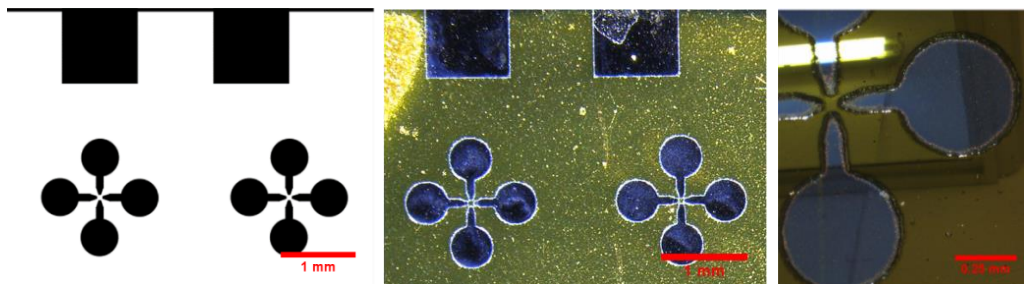


Figura 3.5 Resultados *OL* de contactos con punta trapezoidal.

Se obtuvieron resultados positivos en cuanto a la definición de las estructuras con la técnica *OL* (como se ve en la **Figura B.5, Anexo B.4.1**). Sin embargo, la alineación de las cruces *EBL* (referido en el **Anexo B.4.1**) con los contactos *OL* resultó un desafío mayor por la falta de implementos que permitieran montar un sistema de alineación. Este resultado puede ser verse

en la **Figura B.10 (Anexo B.4.3)**. Se decidió desde ese punto en adelante crear una única estructura con *OL*. Las máscaras diseñadas pueden verse con mayor detalle en el **Anexo B.4.2**.

Una limitación importante en el desarrollo de la técnica fue la rugosidad de los bordes con la que quedaban las estructuras, como se observa en la **Figura B.11 (Anexo B.4.3)**. Este efecto es consecuencia de dos fenómenos conocidos: rugosidad de borde de línea ("*line edge roughness*", *LER*) y rugosidad de ancho de línea ("*line width roughness*", *LWR*). No existe una causa puntual que determine la aparición de este fenómeno y se cree que está asociado a una serie de factores en los distintos pasos del proceso de *OL*, tales como los tiempos y temperaturas de cocción de pre y posexposición. También se estima que influyen las modificaciones de camino óptico a las que las ondas se ven afectadas al atravesar las áreas transparentes de la máscara; por tanto, el material que la componga también influye en la presencia de efectos *LER* y *LWR* (Cao et al. 2004; Naulleau, George y McClinton 2010). Se esperaría poder corregir esta rugosidad si se integra en el montaje un sistema óptico que permita controlar el enfoque de la luz que incide sobre la resina para formar una incidencia colimada. No obstante, la implementación de un sistema óptico induce una nueva variable que aporta a los efectos *LER* y *LWR*: el contraste de imagen aérea ("*aerial image contrast*", *AIR*) que determina la distribución espacial de intensidad de luz proveniente de la fuente de radiación incidente en el sustrato. A pesar de la adición de este factor, el efecto del parámetro *AIR* en *LER* y *LWR* es mucho más fácil de cuantificar que los efectos específicos asociados a los distintos procesos de la *OL* (Mack 2009; Garidis, Pret y Gronheid 2012).

Para estimar un promedio de los anchos de líneas resultantes en la litografía, se armó un histograma de frecuencia utilizando el código escrito en MATLAB mencionado en la **Sección 2.2.2**. Para demarcar los bordes de los patrones transferidos se utilizó el software ImageJ (*v1.52a*) con el que se manejó el umbral de color junto con el contraste de imágenes obtenidas en un microscopio electrónico de barrido ("*scanning electron microscope*", *SEM*) para reconocer a simple vista los bordes de la estructura. Finalmente, se graficaron los histogramas con un número de 300 mediciones y se realizó un ajuste no lineal de curva Gaussiana utilizando el software OriginPro (*v9.0*); del ajuste (**Anexo D**) se obtuvo el promedio del ancho de línea y la desviación estándar. También se midió el error porcentual asociado a la diferencia entre el valor esperado de ancho de línea en la máscara ($L_{másc}$) con el obtenido finalmente en el histograma (L_{prom}), según

$$\varepsilon = \left| \frac{(L_{prom} - L_{másc})}{L_{prom}} \right| \times 100. \quad (3.1)$$

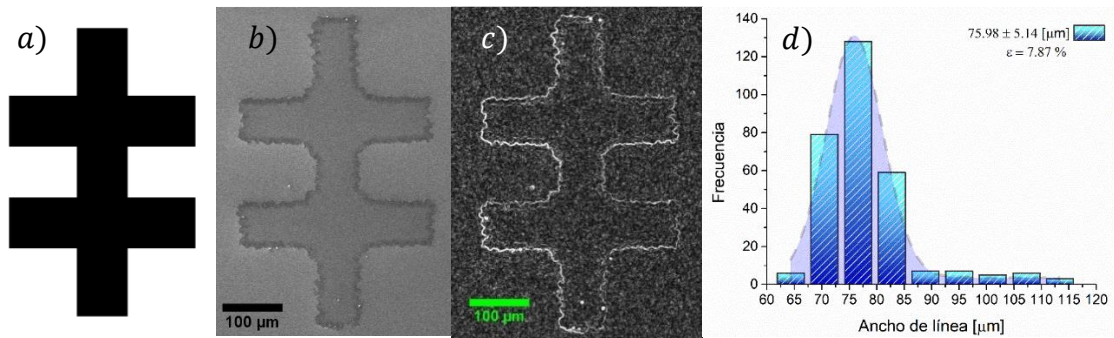


Figura 3.6 a) El diseño original de la máscara con ancho de línea 70[μm], b) fotografía SEM de la estructura depositada, c) imagen modificada para resaltar los bordes y d) resultado de la medición de $n = 300$ mediciones del ancho de línea. El promedio y desviación estándar se señalan en el histograma de frecuencia junto con la diferencia porcentual del valor esperado (ϵ).

Con las primeras pruebas de deposición de material surgió una gran dificultad para soldar manualmente los contactos para hacer las mediciones de magnetorresistencia, esto a causa de su tamaño. Por ello se decidió probar con contactos de mayor superficie.

El siguiente paso fue una prueba de concepto de un sensor magnetorresistivo con tres deposiciones consecutivas. Primero se hizo una *OL* con multicapas de *Co/Cu* sobre un sustrato de silicio al que se le transfirió el patrón mostrado en la máscara de la imagen izquierda en la **Figura 3.7**. El resultado de esta litografía se observa en la **Figura 3.8**.

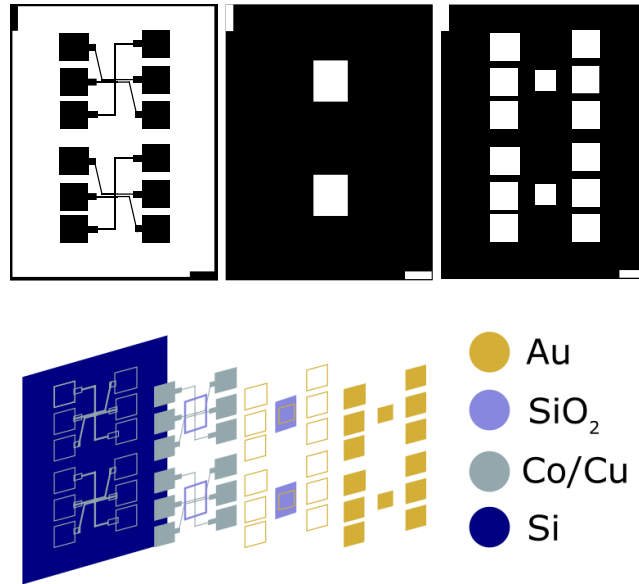


Figura 3.7 Set de máscaras para deposición triple. La imagen superior izquierda muestra la máscara para la deposición de multicapas; en el centro, la máscara para la deposición del aislante (SiO_2); y a su derecha se muestra la máscara para la deposición de contactos oro. En la parte inferior se muestra un esquema de los distintos niveles de la prueba de concepto.

Las dos últimas deposiciones se realizaron con máscaras de cartón. La máscara en el centro se usa para la deposición de óxido de silicio (SiO_2), cuya función es separar el área activa del sensor de la capa de oro que la recubre para la eventual funcionalización. De esta forma se asegura que el transporte eléctrico sólo ocurra en el sistema de multicapas de Co/Cu . Finalmente, la máscara a la derecha se utiliza para una deposición de Au , que funciona como un recubrimiento para evitar la oxidación del sistema de multicapas y además sirve a la función de contacto eléctrico (en los extremos).

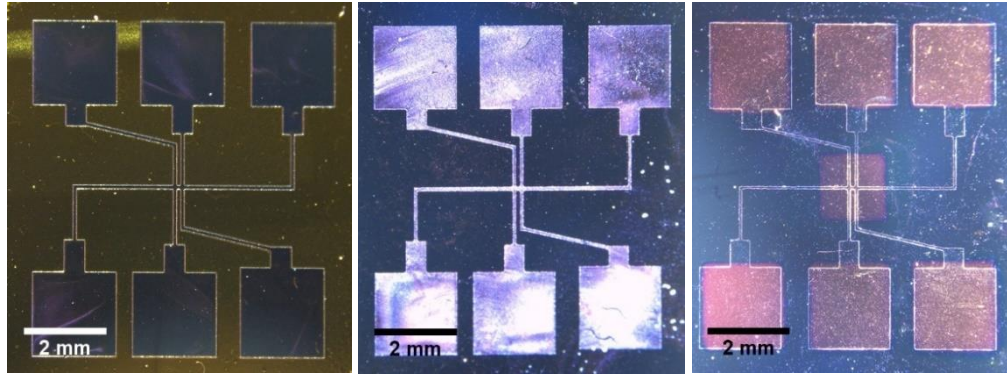


Figura 3.8 Resultados de la prueba de concepto para la estructura de un sensor magnetorresistivo. En la imagen central se observa la deposición luego de remover la resina; y a la derecha se muestra el resultado final con dos deposiciones adicionales, una de óxido de silicio (SiO_2) seguida de una deposición de oro (Au).

La fotografía de la **Figura 3.9** muestra la parte central de la primera deposición en la prueba de concepto, en ella se observa la pérdida de resolución y efectos *LER* y *LWR* asociada a los factores causantes discutidos anteriormente.

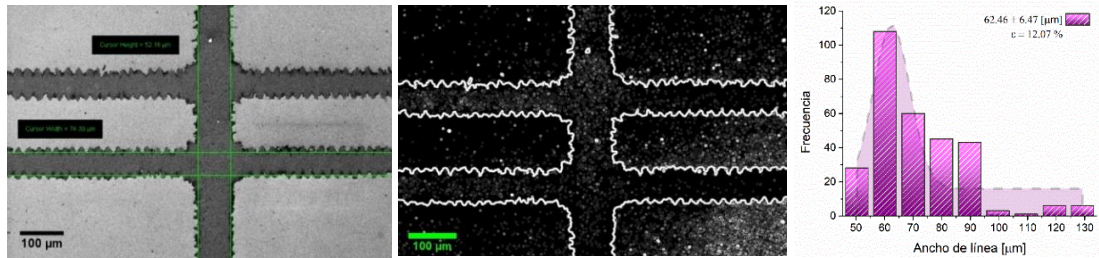


Figura 3.9 Medición del ancho de línea del patrón de seis contactos. A la izquierda se muestra la imagen SEM original; al centro se muestra la imagen modificada con ImageJ para contrastar los bordes; y a la derecha el histograma de frecuencias con $n = 300$. Se observa que se alcanza un mayor error porcentual al comparar con el ancho esperado de 70 μm .

En el caso de estructuras grandes ($> 0.5[\text{mm}]$), como en la **Figura B.12 (Anexo B.4.3)**, la pérdida de resolución en los bordes es menos considerable que en los resultados mostrados en figuras anteriores. Sin embargo, se observan problemas en la homogeneidad de la superficie del contacto; posiblemente debido a la presencia de impurezas y material particulado en la superficie del sustrato antes de hacer la deposición de las multicapas.

Para corregir estos resultados, se realizaron modificaciones en la técnica de *OL* descrita por el fabricante. Los cambios realizados que resultaron en mejoras considerables son atribuidos a:

- El aumento del tiempo de exposición a 13 segundos, en contraste al máximo recomendado de 10 segundos.
- Un revelado por dispensado de gotas, en vez de un revelado con aerosol; seguido de una limpieza por dispensado de gotas de alcohol isopropílico, acetona y un secado final con aire comprimido.

Por último, se diseñó un nuevo set de máscaras con contactos más pequeños, pensados para encajar en el porta muestras de un equipo *CRYOGENIC* para mediciones de transporte eléctrico. La máscara diseñada puede verse en la **Figura B.8 (Anexo B.4.2)** y el resultado de la deposición de una de estas estructuras se muestra en la **Figura B.13 (Anexo B.4.3)**.

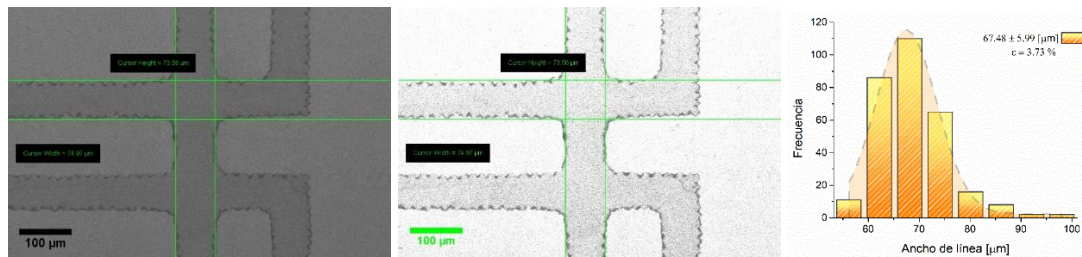


Figura 3.10 Resultado del ancho promedio de línea en un patrón de seis contactos con correcciones a los efectos *LER* y *LWR*. Se observa en la derecha el histograma de frecuencia con el promedio del ancho de línea y desviación estándar. Además, se observa una diferencia porcentual baja ($\epsilon = 3.73\%$) con respecto al valor esperado de $70[\mu\text{m}]$.

En los resultados de deposición con *OL* mostrados en la **Figura 3.10** se observa que, con los cambios en la técnica, se lograron reducir tanto las pérdidas de resolución de ancho de línea como los efectos en los bordes de los fenómenos *LER* y *LWR*. Se insiste que, además de estas modificaciones, es necesario la implementación de un sistema óptico que permita generar un haz de luz colimada y un posterior estudio y caracterización para el control de los efectos de *AIR* que la integración de este sistema pueda provocar.

Conclusiones

En primera instancia, se logró sintetizar y caracterizar magnéticamente *NPs* de Fe_3O_4 anhisteréticas. El protocolo utilizado resultó en *NPs* con diámetro promedio de $10.56 \pm 2.32[nm]$, el cual coincide con el valor esperado para *NPs* que exhiben este comportamiento. También, se desarrollaron dispositivos magnetorresistivos de multicapas de Cobalto y Cobre, que exhibieron $MR = 0.39\%$ para un sistema de 30 bicapas de *Co* de $1.5[nm]$ de espesor y *Cu* de $2.0[nm]$ de espesor en mediciones con corriente y H_{ext} paralelo al plano de las multicapas. Además, se logró modificar el *peak* de *MR* en un 68% (equivalente a un cambio $\Delta R = 5.255[m\Omega]$) con la inclusión de $20[\mu g]$ de *NPs* sintetizadas en la superficie del dispositivo mencionado; sin embargo, los valores de *MR* obtenidos son menores que el esperado. No obstante, se observa la modificación en las curvas $M \times H$ del dispositivo con la presencia de *NPs* en su superficie, lo que genera señales de voltaje de mayor magnitud (1 a $9[mV]$, dependiendo de la cantidad medida en masa de las partículas). Para optimizar los resultados de los dispositivos magnetorresistivos, se propone la implementación de un sistema de control de temperatura del substrato al momento de la deposición junto a la implementación de una bomba de vacío que permita alcanzar presiones más bajas, menores a $10^{-10}[torr]$. De no ser posible, se propone utilizar otro método de deposición que asegure un crecimiento de capas más uniforme y ordenadas; específicamente, se recomienda el uso de un sistema de crecimiento epitaxial por haces moleculares (“*molecular-beam epitaxy*”, *MBE*) que permite un control de deposición por capas atómicas de material. En segunda instancia, se logró desarrollar un proceso de *OL* que permite generar estructuras bien definidas, particularmente, se logró formar una estructura con un ancho de línea promedio de $67.48 \pm 5.99[\mu m]$ con un error de diferencia porcentual de 3.73% con respecto al valor esperado definido en la máscara ($70[\mu m]$). Para optimizar el proceso de *OL*, se propone incluir un sistema óptico que permita una exposición por proyección con el fin de reducir los efectos de rugosidad en los bordes de las estructuras. Según los resultados de la *OL*, el siguiente paso consiste en mediciones de magnetorresistencia para sistemas con planos a escala micrométrica. La reducción del tamaño puede contribuir a la disminución de efectos de dispersión en las interfaces de las multicapas y exhibir mayores cambios en resistencia con campo magnético aplicado.

Referencias bibliográficas

- BAIBICH, M.N., BROTO, J.M., FERT, A., VAN DAU, F.N., PETROFF, F., ETIENNE, P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A. y CHAZELAS, J., 1988. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 21, pp. 2472-2475. ISSN 0031-9007. DOI 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- BARRETO, A., SANTIAGO, V., FREIRE, R., MAZZETTO, S., DENARDIN, J., MELE, G., CAVALCANTE, I., RIBEIRO, M., RICARDO, N., GONÇALVES, T., CARBONE, L., LEMOS, T., PESSOA, O. y FECHINE, P., 2013. Magnetic Nanosystem for Cancer Therapy Using Oncocalyxone A, an Antitumour Secondary Metabolite Isolated from a Brazilian Plant. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, no. 9, pp. 18269-18283. ISSN 1422-0067. DOI 10.3390/ijms140918269.
- BINASCH, G., GRÜNBERG, P., SAURENBACH, F. y ZINN, W., 1989. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828-4830. ISSN 0163-1829. DOI 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- BLANEY, L., 2007. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. *Lehigh Review*, vol. 15, no. Paper 5.
- BRZESKA, M., PANHORST, M., KAMP, P.B., SCHOTTER, J., REISS, G., PÜHLER, A., BECKER, A. y BRÜCKL, H., 2004. Detection and manipulation of biomolecules by magnetic carriers. *Journal of Biotechnology*, vol. 112, no. 1-2, pp. 25-33. ISSN 01681656. DOI 10.1016/j.jbiotec.2004.04.018.
- CAO, H.B., YUEH, W., RICE, B.J., ROBERTS, J., BACUITA, T. y CHANDHOK, M., 2004. Sources of line-width roughness for EUV resists. En: J.L. STURTEVANT (ed.), *Micro lithography 2004* [en línea]. Santa Clara, CA: s.n., pp. 757. [Consulta: 17 julio 2019]. DOI 10.1117/12.536041. Disponible en: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.536041>.
- CHILDRESS, J.R., CAREY, M.J., MAAT, S., SMITH, N., FONTANA, R.E., DRUIST, D., CAREY, K., KATINE, J.A., ROBERTSON, N., BOONE, T.D., ALEX, M., MOORE, J. y TSANG, C.H., 2008. All-Metal Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance Sensors for Narrow-Track Magnetic Recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 44, no. 1, pp. 90-94. ISSN 0018-9464. DOI 10.1109/TMAG.2007.911019.
- CHONGTHANAPHISUT, P., BAC, S.-K., CHOI, Seonghoon, LEE, K.J., CHANG, J., CHOI, Suho, LEE, S., NNAJI, M., LIU, X., DOBROWOLSKA, M. y FURDYNA, J.K., 2019. Interlayer exchange coupling in ferromagnetic semiconductor trilayers with out-of-plane magnetic anisotropy. *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, pp. 4740. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/s41598-019-41138-9.
- CLARKE, R., BARLETT, D., TSUI, F., CHEN, B. y UHER, C., 1994. An alternate route to giant magnetoresistance in MBE-grown Co-Cu superlattices (invited). *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 10, pp. 6174-6177. ISSN 0021-8979, 1089-7550. DOI 10.1063/1.355447.

- COEY, J.M.D., 2010. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-81614-4. QC753.2 .C64 2010
- FLANDERS, P.J., 1988. An alternating-gradient magnetometer (invited). *Journal of Applied Physics*, vol. 63, no. 8, pp. 3940-3945. ISSN 0021-8979, 1089-7550. DOI 10.1063/1.340582.
- GARIDIS, K., PRET, A.V. y GRONHEID, R., 2012. Mask roughness impact on extreme UV and 193nm immersion lithography. *Microelectronic Engineering*, vol. 98, pp. 138-141. ISSN 01679317. DOI 10.1016/j.mee.2012.07.068.
- GIEBELER, C., ADELERHOF, D.J., KUIPER, A.E.T., VAN ZON, J.B.A., OELGESCHLÄGER, D. y SCHULZ, G., 2001. Robust GMR sensors for angle detection and rotation speed sensing. *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 91, no. 1-2, pp. 16-20. ISSN 09244247. DOI 10.1016/S0924-4247(01)00510-6.
- GUIMARÃES, A.P., 2009. *Principles of nanomagnetism*. Heidelberg [Germany]; New York: Springer. Nanoscience and technology. ISBN 978-3-642-01481-9. QC753.2 .G852 2009
- HAJDÚ, A., ILLÉS, E., TOMBÁ CZ, E. y BORBÁ TH, I., 2009. Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 347, no. 1-3, pp. 104-108. ISSN 09277757. DOI 10.1016/j.colsurfa.2008.12.039.
- HEIDARI, H., BONIZZONI, E., GATTI, U., MALOBERTI, F. y DAHIYA, R., 2016. CMOS Vertical Hall Magnetic Sensors on Flexible Substrate. *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, no. 24, pp. 8736-8743. ISSN 1530-437X, 1558-1748, 2379-9153. DOI 10.1109/JSEN.2016.2575802.
- JANSSEN, X.J.A., VAN IJZENDOORN, L.J. y PRINS, M.W.J., 2008. On-chip manipulation and detection of magnetic particles for functional biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 23, no. 6, pp. 833-838. ISSN 09565663. DOI 10.1016/j.bios.2007.08.023.
- MACK, C.A., 2007. *Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, USA: Wiley. ISBN 978-0-470-01893-4. TK7874 .M196 2007
- MACK, C.A., 2009. Impact of mask roughness on wafer line-edge roughness. En: L.S. ZURBRICK y M.W. MONTGOMERY (eds.), *SPIE Photomask Technology* [en línea]. Monterey, CA: s.n., pp. 748828. [Consulta: 17 julio 2019]. DOI 10.1117/12.834787. Disponible en: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.834787>.
- MANTECA, A., MUJIKA, M. y ARANA, S., 2011. GMR sensors: Magnetoresistive behaviour optimization for biological detection by means of superparamagnetic nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, no. 8, pp. 3705-3709. ISSN 09565663. DOI 10.1016/j.bios.2011.02.013.

- MAO, Y., HUANG, X., XIONG, S., XU, H., AGUILAR, Z.P. y XIONG, Y., 2016. Large-volume immunomagnetic separation combined with multiplex PCR assay for simultaneous detection of *Listeria monocytogenes* and *Listeria ivanovii* in lettuce. *Food Control*, vol. 59, pp. 601-608. ISSN 09567135. DOI 10.1016/j.foodcont.2015.06.048.
- MCGUIRE, T. y POTTER, R., 1975. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 11, no. 4, pp. 1018-1038. ISSN 0018-9464. DOI 10.1109/TMAG.1975.1058782.
- MOSCA, D.H., PETROFF, F., FERT, A., SCHROEDER, P.A., PRATT, W.P. y LALOE, R., 1991. Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 94, no. 1-2, pp. L1-L5. ISSN 03048853. DOI 10.1016/0304-8853(91)90102-G.
- MOTT, N., 1936. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 153, no. 880, pp. 699-717. ISSN 2053-9169. DOI 10.1098/rspa.1936.0031.
- MUJIKA, M., ARANA, S., CASTAÑO, E., TIJERO, M., VILARES, R., RUANO-LÓPEZ, J.M., CRUZ, A., SAINZ, L. y BERGANZA, J., 2009. Magnetoresistive immunosensor for the detection of *Escherichia coli* O157:H7 including a microfluidic network. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, no. 5, pp. 1253-1258. ISSN 09565663. DOI 10.1016/j.bios.2008.07.024.
- NAULLEAU, P.P., GEORGE, S.A. y MCCLINTON, B.M., 2010. Mask roughness and its implications for LER at the 22- and 16nm nodes. En: B.M. LA FONTAINE (ed.), *SPIE Advanced Lithography* [en línea]. San Jose, California: s.n., pp. 76362H. [Consulta: 17 julio 2019]. DOI 10.1117/12.851561. Disponible en: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.851561>.
- NIKOLAEV, K., ANDERSON, P., KOLBO, P., DIMITROV, D., XUE, S., PENG, X., POKHIL, T., CHO, H. y CHEN, Y., 2008. Heusler alloy based current-perpendicular-to-the-plane giant magnetoresistance heads for high density magnetic recording. *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, pp. 07F533. ISSN 0021-8979, 1089-7550. DOI 10.1063/1.2839344.
- OKAZAKI, S., 2015. High resolution optical lithography or high throughput electron beam lithography: The technical struggle from the micro to the nano-fabrication evolution. *Microelectronic Engineering*, vol. 133, pp. 23-35. ISSN 01679317. DOI 10.1016/j.mee.2014.11.015.
- PADMANABAN, M., KUDO, T., LEE, S., R., R., M., D. y RAHMAN, D., 2006. PHOTORESIST COMPOSITION FOR DEEP ULTRAVIOLET LITHOGRAPHY COMPRISING A MIXTURE OF PHOTOACTIVE COMPOUNDS. US 6,991,888 B2. Bridgewater, NJ. US 6,991,888 B2.
- PALMA SOLORZA, J.L., 2014. *Influencia De La Geometría Sobre, Las Propiedades Magnéticas En Nanoestructuras Con Orden Hexagonal: Antidots Y Nanodoms*. Tesis Doctorado. Santiago, Chile: Universidad de Santiago de Chile.

- PARKIN, S.S.P., MORE, N. y ROCHE, K.P., 1990. Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr. *Physical Review Letters*, vol. 64, no. 19, pp. 2304-2307. ISSN 0031-9007. DOI 10.1103/PhysRevLett.64.2304.
- SHAW, J.M., GELORME, J.D., LABIANCA, N.C., CONLEY, W.E. y HOLMES, S.J., 1997. Negative photoresists for optical lithography. *IBM Journal of Research and Development*, vol. 41, no. 1.2, pp. 81-94. ISSN 0018-8646, 0018-8646. DOI 10.1147/rd.411.0081.
- STILES, M.D., 1999. Interlayer exchange coupling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1-3, pp. 322-337. ISSN 03048853. DOI 10.1016/S0304-8853(99)00334-0.
- THAPA, D., PALKAR, V.R., KURUP, M.B. y MALIK, S.K., 2004. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, vol. 58, no. 21, pp. 2692-2694. ISSN 0167577X. DOI 10.1016/j.matlet.2004.03.045.
- THOMSON, W., 1857. XIX. On the electro-dynamic qualities of metals:—Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 8, pp. 546-550. ISSN 0370-1662, 2053-9126. DOI 10.1098/rspl.1856.0144.
- TIAN, Y. y YAN, S., 2013. Giant magnetoresistance: history, development and beyond. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, vol. 56, no. 1, pp. 2-14. ISSN 1674-7348, 1869-1927. DOI 10.1007/s11433-012-4971-7.
- VACH, P., 2014. *Solution Synthesis and Actuation of Magnetic Nanostructures*. Doctoral Dissertation. Berlin: Humboldt-Universität Berlin.
- VAN DER PAUW, L.J., 1958. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.*, vol. 13, pp. 1-9.
- XU, Y., QIN, Y., PALCHOU DHURY, S. y BAO, Y., 2011. Water-Soluble Iron Oxide Nanoparticles with High Stability and Selective Surface Functionality. *Langmuir*, vol. 27, no. 14, pp. 8990-8997. ISSN 0743-7463, 1520-5827. DOI 10.1021/la201652h.

Anexos

A. Estudio propiedades magnéticas

A.1 Señal de voltaje de nanopartículas y sistemas Co/Cu

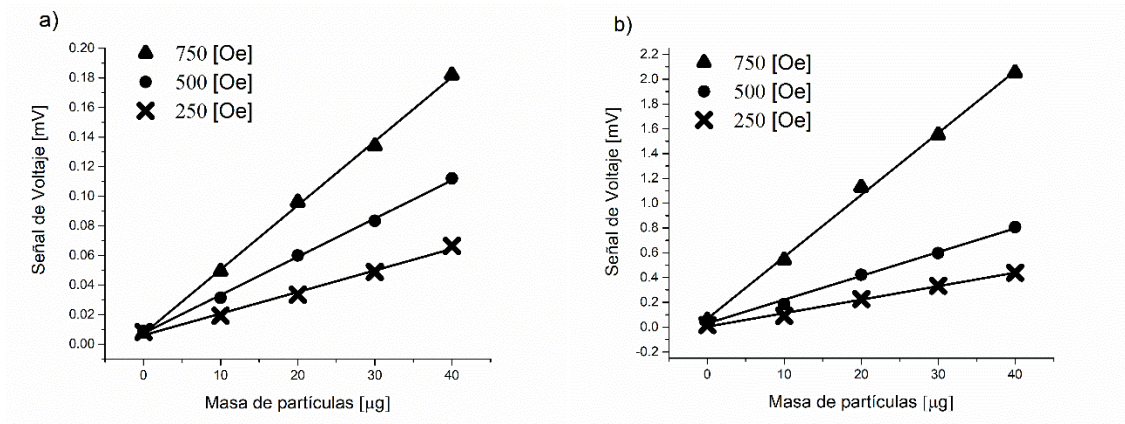


Figura A.1 Comparación de señal de voltaje según masa de partículas de Fe_3O_4-COOH en tres valores de campo para a) H_{ext} aplicado en el plano y b) H_{ext} aplicado fuera del plano de la muestra. Las líneas muestran ajustes lineales a los puntos realizados con OriginLab.

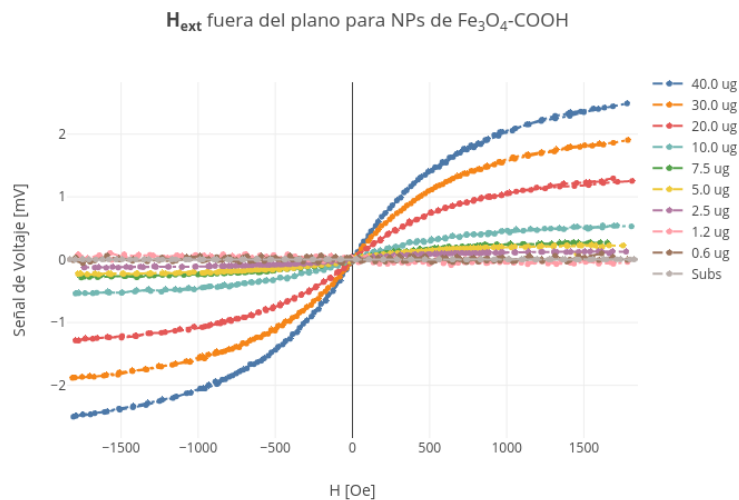


Figura A.2 Resultado de todas las mediciones en AGFM para cantidad de NPs medida en masa de Fe_3O_4-COOH sobre un substrato de vidrio.

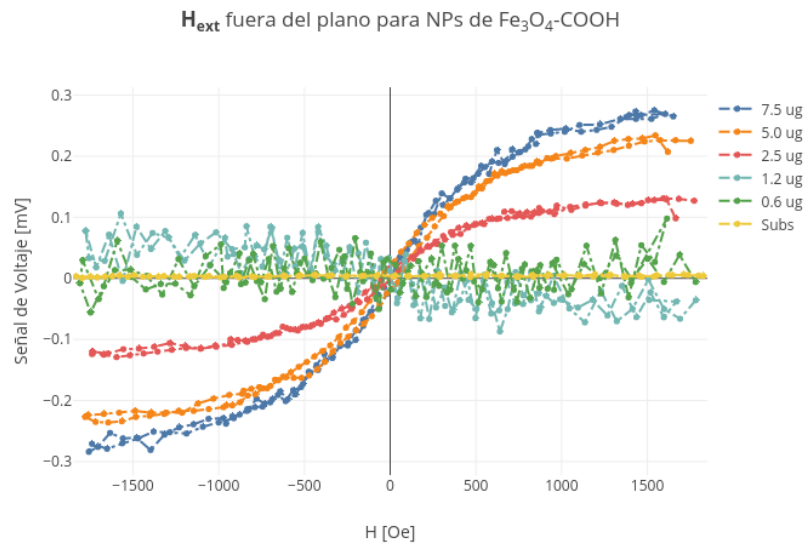


Figura A.3 Detalle de las menores cantidades de NPs, medidas en masa, de $Fe_3O_4 - COOH$ obtenidas con AGFM. Un valor de masa 2.5[μg] de nanopartículas fue la mínima cantidad que se logró detectar, para valores más pequeños se obtienen señales ruidosas.

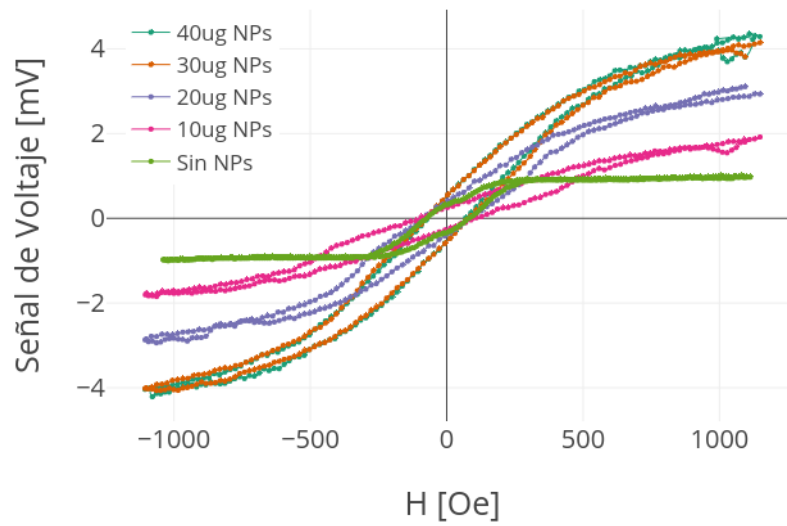


Figura A.4 H_{ext} aplicado fuera del plano para C015CU09 con NPs de $Fe_3O_4 - COOH$.

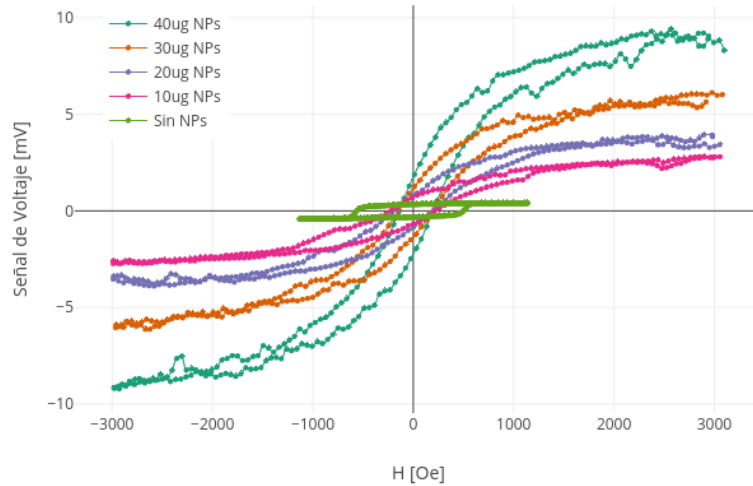


Figura A.5 H_{ext} aplicado fuera del plano para C015CU20 con NPs de $Fe_3O_4 - COOH$.

A.2 Relación señal de voltaje – momento magnético en AGFM

Para obtener el valor de momento magnético en la dirección del campo aplicado se utiliza la siguiente relación:

$$\frac{V}{m_x} = 3G(l_b + l_e)g \left(1 - \frac{\delta^2}{t_b^2}\right) \frac{(dh_x/dy)10^{-3}}{2m_b t_b}, \quad (A.1)$$

donde G , g , l_b , t_b , m_b y δ corresponden a coeficientes mecánicos (G y g) y de voltaje (δ) del piezoelectrico; junto con parámetros físicos como su masa (m), longitud (l) y espesor (t) (Flanders 1988).

B. Técnica de litografía óptica

B.1 Protocolo del fabricante

i. Preparación del sustrato

Limpiar y secar por 20 a 30 minutos a $120 - 130^\circ C$. La limpieza se logra con un enjuague en algún solvente que elimine solventes orgánicos, como tricloroetileno.

ii. Aplicación de la resina

Los sustratos cuadrados o rectangulares se cubren efectivamente con bajas revoluciones por minuto (rpm), alrededor de los $50 - 1000[rpm]$. Resinas sin diluir resultan en espesores de

alrededor $2.5[\mu m]$ con $75[rpm]$, con un espesor un poco mayor en los bordes y esquinas. El espesor de la resina es dependiente de la aceleración y viscosidad de la resina. Velocidades mayores a $5000[rpm]$ tienen un efecto despreciable en el espesor de la resina. Para alcanzar una película más uniforme y delgada, y para evitar espesores mayores en los bordes del sustrato, se recomienda fijar una aceleración que permita llegar a la velocidad máxima en $0.1[s]$.

iii. Cocción de preexposición

Todos los solventes residuales y componentes volátiles deben ser removidos por evaporación. Es importante no sobre cocer la resina, esto puede causar que se desestabilice o se descomponga. La cocción recomendada es por $20[min]$ a $82[^\circ C]$. Temperaturas por sobre los $104[^\circ C]$ afecta negativamente la adhesión de la resina.

iv. Exposición de la resina

Se recomienda que las exposiciones se hagan con intensidades de alrededor $100[mW/cm^2]$. Los tiempos de exposición pueden variar entre $1 - 10[s]$, según la fuente de luz entregue una irradiación mínima de $10[mW/cm^2]$ en la superficie del sustrato (luego de atravesar la resina). La energía de exposición no debe variar más del 10% del valor óptimo o se arriesga a perder definición y reproducibilidad del patrón a transferir. Es posible que, por efectos de difracción en la máscara, se afecte el espesor del patrón y aumente un aproximado de $2.5[\mu m]$.

v. Revelado de la resina

Se recomienda usar un método de dispensado en aerosol por $10 - 60[s]$ seguido de un enjuague con isopropanol múltiples veces. Luego, se debe secar la superficie, cuidadosamente, con nitrógeno o aire puro comprimido.

vi. Cocción de posrevelado

Un paso adicional de cocción después del revelado se recomienda para eliminar cualquier solvente y componente volátil. La temperatura recomendada de este paso es de $120[^\circ C]$ por $10 - 20[min]$ y no debe exceder los $148[^\circ C]$.

vii. Remoción de la resina

Se recomienda un enjuague con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para asegurar una remoción completa. La temperatura ideal de trabajo para el removedor y el H_2SO_4 es de $50 - 60[^\circ C]$.

B.2 Exposición por proyección

La resolución (R) y la profundidad de foco ("*depth of focus*", DOF) son parámetros cuantificables en un proceso de exposición por proyección y cuentan con dos limitaciones: la imagen más pequeña que puede proyectarse en la resina y la capacidad de resolución de la resina para hacer uso de esa imagen. La resolución se puede determinar según la longitud de

onda de la luz utilizada (λ) y la apertura numérica (“*numerical aperture*”, NA) del lente de proyección en base al criterio de Rayleigh:

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}, \quad (B.1)$$

y la DOF , que indica el campo o volumen que la proyección es capaz de enfocar alrededor del plano focal, es:

$$DOF = k_2 \frac{\lambda}{NA^2}. \quad (B.2)$$

Las constantes k_1 y k_2 dependen de una serie de factores como: los componentes en la resina, las condiciones del proceso y sistema de proyección (Okazaki 2015).

B.3 Pasos opcionales para la técnica de *OL*

Se puede realizar una **cocción de posexposición**, lo que permite suavizar las paredes que se forman luego del revelado. Este efecto, llamado de onda estacionaria, se produce ya que la radiación monocromática que se proyecta en el sustrato lo hace en un rango de ángulos, generando ondas planas. Si la superficie del sustrato es reflectora, estas ondas se reflejan y producen una interferencia con las ondas incidentes que se puede observar en las paredes de la resina.

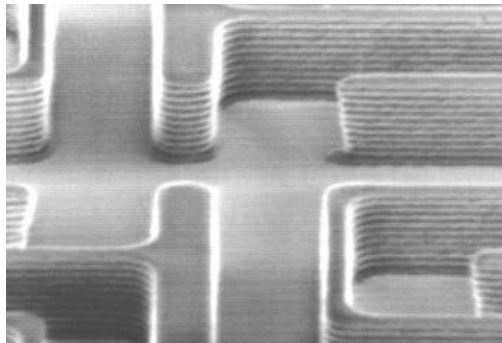


Figura B.1 Patrón transferido a un sustrato de silicio con *OL* en donde se observa el efecto de interferencia de onda estacionaria (Mack 2007).

Además, se puede aplicar una **cocción de posrevelado**, en casos donde la transferencia del patrón se haga con elementos altamente abrasivos, como los que se utilizan en la

implantación iónica y en *etching*. Esta cocción adicional se hace generalmente en el rango de 120 – 150°C y ayuda a aumentar la fijación de la resina al sustrato.

B.4 Pruebas experimentales de litografía óptica

B.4.1. Prueba de resolución

Los primeros diseños de máscaras se realizaron con la idea de desarrollar un método combinado de *OL* y litografía electrónica (“*electron beam lithography*”, *EBL*); con cruces pequeñas de material en el centro hechas con *EBL* y contactos eléctricos un orden de magnitud más grandes hechos con *OL*.

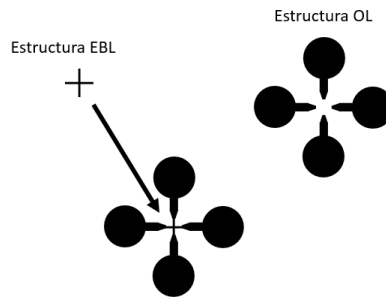


Figura B.2 Esquema de la configuración de doble litografía (*EBL* + *OL*) que se propuso en un principio.

El razonamiento en este diseño fue debido a que la técnica *EBL* permite formar estructuras más pequeñas ($< 500[nm]$) con resultados de resolución mucho mejor definidos y los contactos se realizarían con *OL*, ya que permite formar estructuras de mayor tamaño en tiempos reducidos. Las dimensiones de estos contactos facilitarían el soldado de alambres para el paso de corriente por la estructura. Las cruces formadas con *EBL* corresponden a dos barras perpendiculares de $100[\mu m]$ de largo y $10[\mu m]$ de ancho de línea.

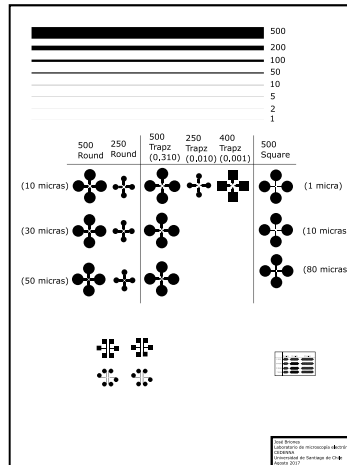


Figura B.3 Primera máscara diseñada para litografía óptica. Se probaron distintos diseños de contactos para determinar cuál geometría era la que mejor se definía siguiendo el protocolo de *OL* entregado por el fabricante.

La tabla central en la **Figura B.3** muestra los diseños de contacto que se intentaron transferir a la resina como prueba de resolución. En la parte superior se indica el diámetro y longitud de lado (en micrómetros) del círculo o cuadrado del contacto, respectivamente. También se indica la forma de las puntas centrales de cada contacto que se superponen a la cruz hecha con *EBL* y se detallan en la **Figura B.4**. En la columna izquierda de la tabla, los números en paréntesis indican la distancia que las puntas centrales del contacto *OL* se solapan en los extremos de la cruz hecha con *EBL*; y la columna derecha indica el ancho de línea del contacto con punta central cuadrada. Los números en paréntesis en la columna de diseños con punta trapezoidal indican el largo del lado menor del trapecio.

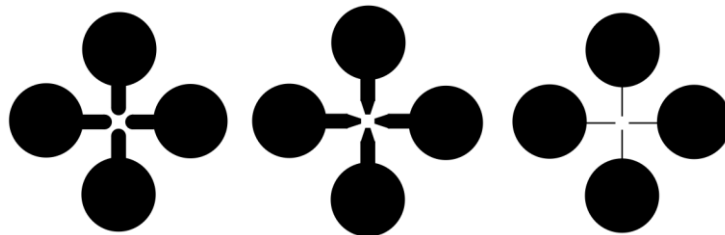


Figura B.4 Detalles de las distintas formas de puntas centrales del contacto con círculos de $0.5[\mu\text{m}]$. A la izquierda, con punta redonda (“Round”); en el centro, con punta trapezoidal (“Trapz”) y a la derecha, con punta cuadrada (“Square”).

De las primeras pruebas de litografía, siguiendo las indicaciones del fabricante, se obtuvo una mejor resolución para estructuras con anchos mayores a $50[\mu m]$. Además, el patrón en el que se definen mejor las puntas centrales fue el de contactos redondos de $0.5[mm]$ de diámetro y puntas con forma trapezoidal.

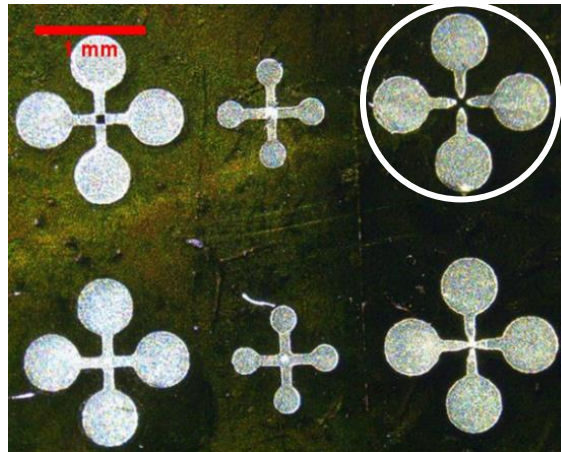


Figura B.5 Resultado de una deposición de prueba realizado con el primer diseño de máscara. Marcado en un círculo se muestra la estructura de contactos con mejor resultado de definición.

B.4.2. Diseño de máscaras

Los bordes de las máscaras tienen el mismo tamaño que el sustrato de silicio ($15 \times 20[mm]$) y se usan para alinear la máscara con el sustrato al momento de la exposición.

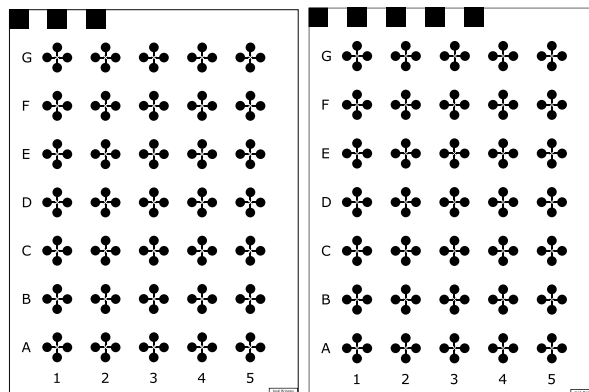


Figura B.6 Segundo set de máscaras. Los cuadrados superiores (de lado $1[mm]$), letras y números permiten identificar a simple vista cuáles de las estructuras se encuentran en la máscara y sus posiciones.

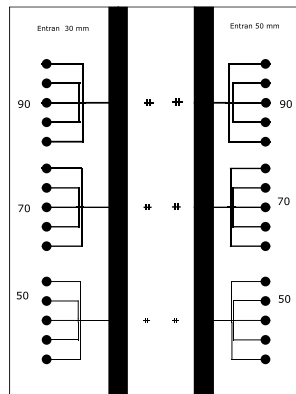


Figura B.7 Tercer set de máscaras para litografía óptica. La parte central muestra cruces de 6 puntas y los números a los costados indican el ancho de línea de la estructura en micrómetros.

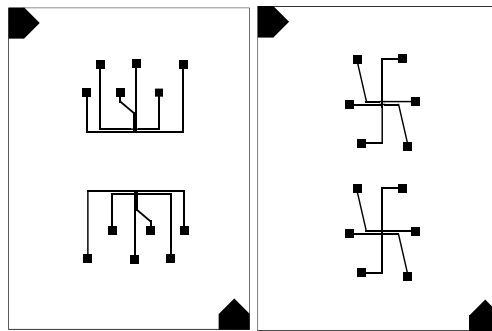


Figura B.8 Set de máscaras utilizado para las últimas pruebas de OL.

B.4.3. Resultados de pruebas

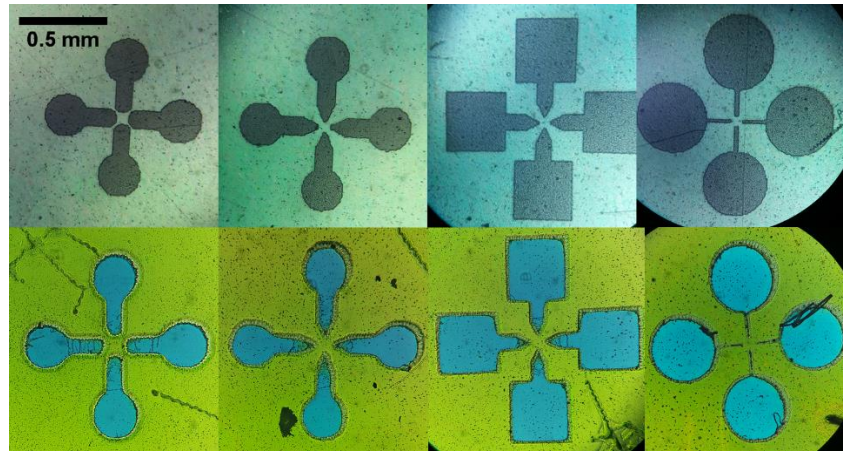


Figura B.9 Primeros resultados de litografía óptica, la fila superior muestra fotos de la máscara impresa y la fila inferior la litografía resultante de cada estructura.

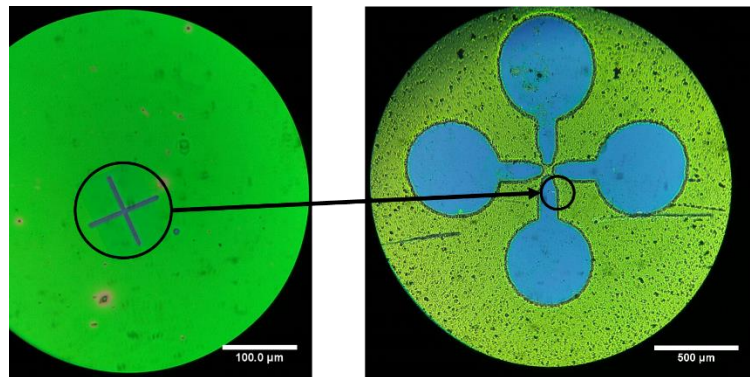


Figura B.10 Prueba de litografía doble (EBL + OL), el método utilizado no asegura la alineación de ambas estructuras. A la izquierda, se muestra la cruz formada con EBL y, a la derecha, el resultado de la litografía óptica realizada sobre esa cruz.

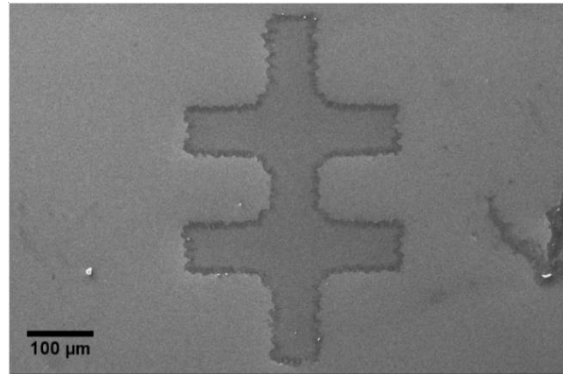


Figura B.11 Fotografía SEM del resultado de una cruz de seis contactos.

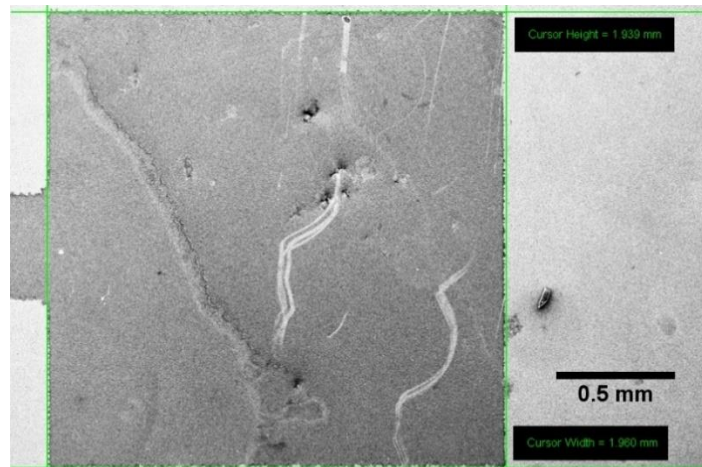


Figura B.12 Fotografía SEM de un contacto cuadrado en una estructura formada con OL. El diseño original del contacto corresponde a un cuadrado de lado 2[mm].

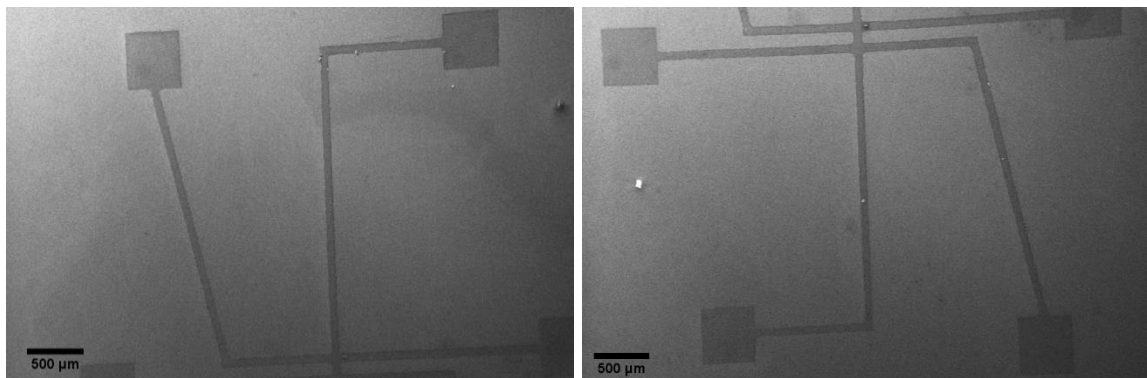


Figura B.13 Fotografía SEM de la deposición de un contacto de seis puntas correspondiente a una estructura de ancho de línea 70[μm].

C. Protocolo de funcionalización de NPs – F

La funcionalización de las NPs de Fe_3O_4 se hizo, en todas sus etapas, en un ambiente inerte de nitrógeno para reducir al máximo su oxidación. Para ello, se utilizó el siguiente montaje experimental:

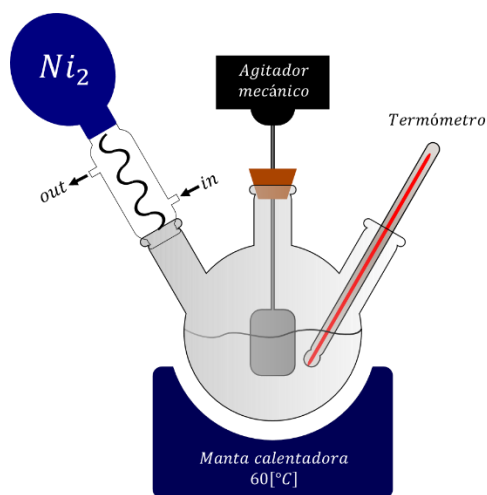


Figura C.1 Esquema del montaje experimental utilizado para la funcionalización de NPs de Fe_3O_4 .

La solución con las NPs se mantuvo en constante agitación con un agitador mecánico a $400[rpm]$ para evitar la aglomeración por interacción magnética al decantar. Se utilizó una manta calentadora a $60[^\circ C]$ y se controló la temperatura de la mezcla con un termómetro de alcohol. También se usó un decantador por el cual se le hizo circular agua fría a fin de evitar la pérdida de masa de partículas por la evaporación de la solución.

Como se menciona en la **Sección 2.2.1**, la **Etapa I** corresponde a la síntesis de nanopartículas. Para la **Etapa II**, se tomaron $500[mg]$ de NPs y se dispensaron en una solución 1:1 de etanol y agua destilada ($80[ml]$). Usando ácido acético, se modificó el pH de esta mezcla hasta llegar a un valor 4; luego, se agregaron $3[mL]$ de $APTES$. La solución se vierte en el balón de tres bocas mostrado en el montaje de la **Figura C.1** y se sella para que no haya fugas de nitrógeno.

La **Etapa III** consiste en modificar el grupo amonio (NH_2) por uno carboxilo ($COOH$). Para lograr esto, se enjuagan las partículas mediante decantación magnética, con etanol, y se les agrega una solución de $60[mL]$ de *Tetrahidrofurano* (THF) con $1[g]$ de *Succinic Anhydride* (SAH)

disuelto. Una vez que se tiene la mezcla se deja agitando toda una noche y a temperatura constante. Pasando este periodo, se deben enjuagar sólo con *THF*.

Finalmente, la **Etapas IV** consiste en la activación de las superficies de las *NPs* junto con el recubrimiento con anti-listeria. Se comienza masando 30[mg] de las *NPs* con el agente *B – COOH* y se dispersan en una solución de 15[mL] de buffer fosfato salino (*PBS*). Aparte, se masan 8.7[mg] de 1-Etil-3-(3-Dimetilaminopropil)Carbodiimida (*EDC HCL*) y 9.75[mg] de sal de sodio *N-Hidroxisuccinimida (NHS)* y se disuelven en 15[mL] de *PBS*, lo que luego se agrega a la solución con las *NPs*, obteniéndose una solución total de 30[mL] de (*NPs + EDC HCL + NHS*) en *PBS*, y se deja agitando por una hora. Para activar la superficie, se agregan 100[μL] de una solución de Estreptavidina (*SA*), lo que se deja reposar por dos horas. Luego, se calcula una concentración de 0.5% (masa/volumen) de proteína albúmina de suero bovino (*BSA*) en *PBS*; esto se logra masando 16.2[mg] de *BSA* y se disuelven en 3.24[mL] de *PBS*. Se incorporan los 100[μL] de proteína *BSA* en *PBS* a la solución de 30[mL] con las *NPs* y se deja reposar por 45 minutos. Se enjuaga la superficie con *PBS* para continuar con el último paso, que consiste en agregar 0.1[mg] de anticuerpos monoclonales anti-Listeria (*mAbs*) a la solución de 30[mL] de *PBS* con las *NPs*. Esto se realiza con 25[μL] de una solución con 4[mg/mL] de *mAbs* y se deja incubar por 30 minutos en agitación constante para, finalmente, hacer un enjuague con *PBS* de las *NPs – F* para eliminar los *mAbs* que no reaccionaron con éstas (Mao et al. 2016).

D. Ajuste de curva gaussiana

La ecuación utilizada para el ajuste de curva gaussiana con el software OriginPro fue:

$$y = y_0 + A \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (D.1)$$

con σ la desviación estándar de la muestra de datos.

E. Código Histograma de longitudes

```
%% Autor original: Juan Luis Palma
%% Modificado por José Briones
%% MATLAB

clear all
close all
clc

% Define el directorio donde se encuentra la imagen:
A=imread('C:\Users\joseb\Documents\Projects\Resultados-
Tesis\Histo\6PUNTASCRUZ\6PUNTASCRUZ.tif');

imshow(A)

% Define los puntos inicial y final de la escala, con dos clicks
consecutivos:
[x,y]=ginput(2);
L=sqrt((x(2)-x(1))^2);
scale=100; % Define el valor de la escala en unidades de longitud.
setscale=scale/L;
number=100; % Define el número de longitudes a medir.

% Define los puntos inicial y final de cada medida, con dos clicks
consecutivos:
for i=1:number
    [x,y]=ginput(2);
    line(x,y)
    dint(i)= setscale*sqrt((x(2)-x(1))^2+(y(2)-y(1))^2);
end

% Define el número de clases para el histograma, según el teorema de
Sturgess:
n=round(1+log2(number));

% Se calcula el histograma y se extraen los valores de cada columna:
[y1,x1]=hist(dint,n);
h(:,1)=x1;
h(:,2)=y1;

% Se crea un archivo .dat con los ejes del histograma:
dlmwrite('histo.dat',h, 'delimiter', '\t','precision', 6)

% Se crea un archivo .dat con las distancias medidas en la imagen:
dlmwrite('dint.dat', dint, 'delimiter', '\t')

% Se grafica el histograma:
figure (3);
bar(x1,y1,0.2,'blue')
```