



**Universidad**  
Zaragoza

  
Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza

## Trabajo Fin de Máster

# Microsusceptometría SQUID aplicada a nanodiscos superconductores

Autor

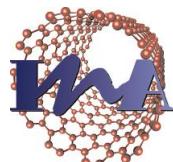
**Diego Gella Bitrián**

Directores

**Javier Sesé Monclús**

**Fernando Luis Vitalla**

Junio 2015



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
**Universidad Zaragoza**

# CONTENIDO

---

• 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
• 2. TECNICAS EXPERIMENTALES	2
○ LA SALA BLANCA DEL INA	2
■ DUAL BEAM	2
■ LITOGRAFIA ÓPTICA	4
○ MICROSUSCEPTÓMETRO SQUID	5
■ INTRODUCCIÓN	5
■ DESCRIPCIÓN DEL SENSOR $\mu$ SQUID UTILIZADO EN EL TRABAJO	7
• 3. TEORÍA. ACOPLO DE DISCOS SUPERCONDUCTORES A UN SQUID	9
○ SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE DISCOS SUPERCONDUCTORES DE TUNGSTENO AMORFO DEPOSITADO MEDIANTE FIBID	9
○ SENSIBILIDAD DEL SQUID EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LA MUESTRA	12
○ SIMULACIÓN EN COMSOL	13
• 4. CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR	15
○ CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR A 4.2 K	15
○ FABRICACIÓN DE UNA NANOESPIRA	17
○ CARACTERIZACIÓN DEL $\mu$ SQUID CON LA NANOESPIRA	17
• 5. INTEGRACIÓN DE NANODISCOS SUPERCONDUCTORES SOBRE UN MICROSQUID	20
○ FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS DE $Si_3N_4$ MEDIANTE LITOGRAFÍA ÓPTICA	20
○ COLOCACIÓN DEL PORTAMUESTRAS SOBRE EL SENSOR $\mu$ SQUID	21
○ DEPOSICIÓN DE NANODISCOS DE W SOBRE EL PORTAMUESTRAS	22
○ DEPOSICIÓN DE MUESTRAS SUPERCONDUCTORAS MÁS GRANDES	23
○ ELIMINACIÓN DE LOS PORTAMUESTRAS	23
○ PORTAMUESTRAS MÁS SOFISTICADOS	24
• 6. MEDIDAS DE LAS SEÑALES MAGNÉTICAS DE LOS DISCOS	26
○ MEDIDAS DE DISCOS SITUADOS EN EL CENTRO DEL $\mu$ SQUID	26
○ MEDIDA DE UN DISCO SITUADO EN EL BORDE DEL $\mu$ SQUID	27
○ MEDIDA DE UN DISCO SITUADO SOBRE LA NANOESPIRA	28
• 7. CONCLUSIONES Y RETOS PARA EL FUTURO	29
○ CONCLUSIONES	29
○ RETOS PARA EL FUTURO	30

# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---

Los avances de la ciencia y de la tecnología han hecho posible el estudio de las propiedades físicas y de sus aplicaciones a escalas cada vez más pequeñas. Para ello, es necesario el desarrollo de microsensores de gran sensibilidad capaces de medir señales producidas por muestras muy pequeñas.

La susceptibilidad magnética es una magnitud física que permite obtener información acerca de múltiples propiedades, como son el ordenamiento de los espines y su dinámica en materiales magnéticos, la densidad de estados o la superconductividad en metales. Una de las técnicas más eficaces para medir esta magnitud utiliza sensores SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), capaces de detectar señales magnéticas ultradébiles. En la actualidad, estos dispositivos se fabrican y comercializan a tamaño micrométrico mediante el uso de procesos litográficos multicapa. Existen líneas de investigación dedicadas a reducir todavía más su tamaño, con la finalidad de mejorar su acople con nanomuestras y de minimizar su ruido [1]. Sin embargo, los bajos niveles de ruido esperados teóricamente no se han conseguido en la práctica. Es por ello interesante, tratar de encontrar métodos alternativos que permitan mejorar el acople de nanomateriales y sensores microSQUID. Una posibilidad que se ha propuesto recientemente desde mi grupo es la de fabricar, en uno de los “brazos” del microSQUID, una espira de tamaño nanométrico a medida de la muestra [2].

La integración de nanomuestras en este tipo de sensores es una tarea complicada. Una opción es depositarlas directamente sobre el sensor mediante alguna técnica litográfica. Por ejemplo, en los laboratorios donde se ha realizado la parte experimental de este trabajo se han medido recientemente las propiedades de dímeros moleculares de  $Dy_2$  depositados mediante nanolitografía dip-pen (DPN) sobre sensores microSQUID. Estos dímeros de dispropósito pueden jugar un papel importante en el desarrollo de la información cuántica.

Sin embargo, este método tiene algunos inconvenientes. El primero es el de eliminar la muestra tras la medida para poder volver a utilizar el sensor. En algunos casos los materiales depositados pueden ser eliminados mediante la aplicación de productos químicos. No obstante, estos productos no siempre son capaces de limpiar perfectamente el substrato y además pueden dañar el dispositivo. Además, hay que observar que si las muestras son superconductoras y entran en contacto con los hilos pueden cortocircuitar los anillos del microSQUID. Hay que tener en cuenta que estos sensores son muy sofisticados y tienen un alto valor económico, por lo que es conveniente alargar su vida lo máximo posible.

Este trabajo ha abordado dos retos que buscan optimizar la microsusceptometría SQUID aplicada a muestras superconductoras de tamaño nanométrico. En primer lugar, se ha desarrollado una técnica de colocación de muestras sobre sensores microSQUID no destructiva y reversible. Para lograr este objetivo se han fabricado mediante litografía óptica unos portamuestras de tamaño micrométrico a partir de unas membranas de nitruro de silicio.

El otro propósito ha sido explorar la sensibilidad del microSQUID frente a nanomuestras y poner a prueba la eficacia de la nanoespira propuesta en la referencia [2]. Dicha nanoespira se ha fabricado en uno de los anillos de los que se compone el sensor microSQUID mediante litografía de haz de iones. Utilizando la técnica anterior de colocación de muestras ha sido posible estudiar y comparar las señales producidas por discos

superconductores de tungsteno amorfo depositado mediante FIBID en función de la posición de la muestra en el sensor.

Los experimentos se han llevado a cabo alternadamente en dos laboratorios diferentes. La parte relacionada con la fabricación y la micromanipulación del sensor y de las muestras se ha realizado en la sala blanca del Instituto de Nanociencia de Aragón, mientras que las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, emplazado en los sótanos de la Facultad de Ciencias.

El capítulo 2 describe las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. El capítulo 3 se dedica a cálculos de susceptibilidad magnética de nanodiscos superconductores de W y su acople con el sensor SQUID en función de su posición. El capítulo 4 describe la caracterización del sensor vacío, antes y después de fabricar la nanoespira. El capítulo 5 da cuenta del proceso de fabricación en el que se integran los discos superconductores en el sensor. El capítulo 6 recoge los datos experimentales de señales magnéticas de nanodiscos superconductores. Por último, en el capítulo 7 se extraen algunas conclusiones del trabajo y se proponen nuevos retos para el futuro.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

---

### LA SALA BLANCA DEL INA

Una sala blanca [3] es un espacio cerrado que minimiza la introducción, generación y retención de partículas. Esto se consigue sustituyendo sucesivamente el aire de la sala por otro previamente depurado mediante filtros de gran calidad. Además, las salas blancas están construidas con materiales que no generan apenas partículas, y toda persona que entra a ellas debe vestirse con trajes especiales concebidos para disminuir sus emisiones.

Existen distintos tipos de salas blancas en función del número de partículas de distinto tamaño que hay en su interior. El Instituto de Nanociencia de Aragón [4] cuenta con una sala 100 (ISO 5) y una sala 10.000 (ISO 7), en las que se encuentran algunos de los equipos utilizados en el trabajo, que se detallan en los siguientes apartados.

#### *Dual Beam*

Un *Dual Beam* [4][5] en español “doble haz”, es un equipo que combina las técnicas de FIB (*Focused Ion Beam*), en español “haz de iones focalizado” y SEM (*Scanning Electron Microscope*), en español “microscopio electrónico de barrido”.

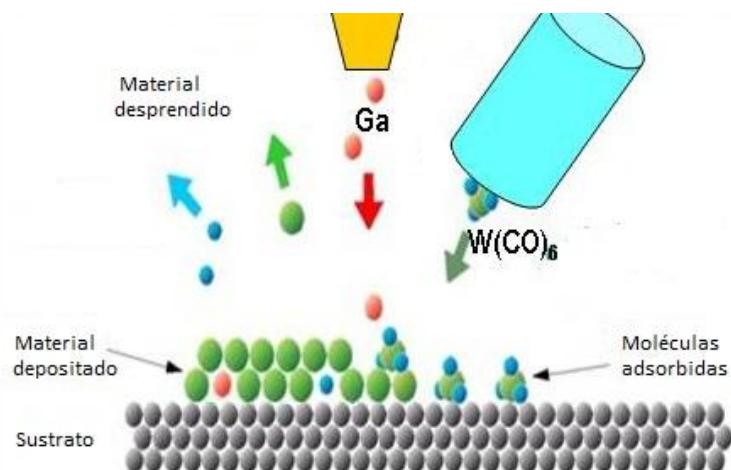
Los equipos con los que se ha trabajado han sido el Helios 600 y el Helios 650, ambos situados en la sala 10.000 del INA. Estos equipos cuentan con un cañón de electrones orientado verticalmente y un cañón de iones que inciden con un ángulo de 52º respecto de la vertical. En ambos casos, el haz se extrae de la fuente, se acelera mediante una diferencia de

potencial y se focaliza al pasar a través de una colección de lentes electromagnéticas. Existen dos voltajes (extracción y aceleración), con la finalidad de regular la energía cinética del haz sin dañar la muestra. Los haces inciden en la muestra, situada en una plataforma motorizada, e interactúan con ella. El equipo cuenta con varios detectores de rayos X y de electrones fundamentados en procesos electrón-materia.

Tanto las columnas de electrones e iones como la cámara de procesos precisan de un sistema de alto vacío para funcionar. En concreto, las columnas en las que se aceleran los haces cuentan con bombas iónicas que les dotan de una presión inferior a los  $10^{-7}$  mbar. Por otro lado, la cámara de procesos en la que se sitúa la muestra tiene acopladas una bomba rotatoria y una turbomolecular, que consiguen un vacío del orden de  $10^{-6}$  mbar.

Algunas de las técnicas disponibles y que se han utilizado en el trabajo son las siguientes:

- **Toma de imágenes:** Los electrones/iones secundarios, retrodispersados y los rayos X característicos se recogen mediante detectores y forman imágenes con una resolución nanométrica.
- **Milling:** La colisión del haz de iones es capaz de eliminar partículas de la muestra, por lo que podremos modelarla para darle la forma deseada o para observar sus distintas capas. Esto también puede ser contraproducente, ya que es posible inducir daños irreparables en la muestra sin desearlo.
- **Deposición (FIBID, Focused Ion Beam Induced Deposition):** Es posible crecer nanodepósito en el Dual Beam a partir de un gas precursor. Un esquema del proceso se muestra en la Fig. 1. Los equipos cuentan con cinco inyectores diferentes a través de los cuales un gas u otro se introduce en la cámara mediante sublimación y se adsorbe en la superficie de la muestra. De esta manera, al incidir el haz sobre él, se rompen las ligaduras internas y el material resultante no volátil queda pegado al sustrato. Los gases precursores están compuestos del elemento que se quiere depositar junto con elementos orgánicos. En el trabajo se ha utilizado un gas precursor de W, en concreto  $W(CO)_6$ . Otros materiales que se pueden depositar son Pt, Pd, Cr, Co o Fe.
- **Nanomanipulación:** Los equipos cuentan con un nanomanipulador *Omniprobe* que permite mover objetos microscópicos con precisión nanométrica.

Figura 1.- Esquema del proceso de FIBID en el *Dual Beam*.

La principal ventaja de trabajar con el Dual Beam es que, al ser un equipo de doble haz, es posible intervenir sobre la muestra con el haz de iones y tomar imágenes en vivo con el haz de electrones.

## Litografía óptica

La litografía óptica [6][4] es un proceso de fotografía que consiste en la incidencia de luz sobre un material fotosensible con el objetivo de producir motivos tridimensionales en un substrato. Los pasos que se llevan a cabo en un proceso habitual de fotolitografía aparecen ilustrados en la Fig.2.

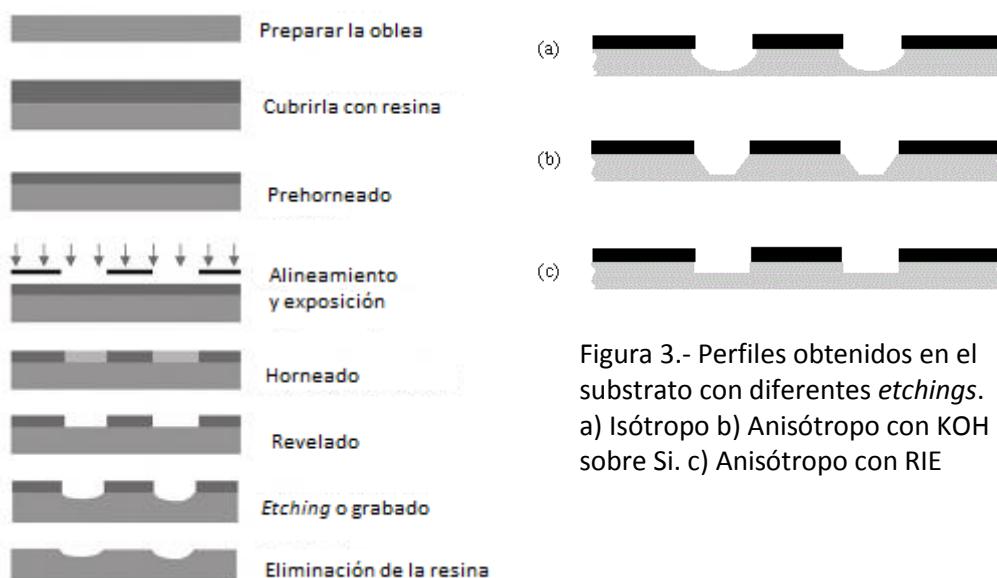


Figura 3.- Perfiles obtenidos en el substrato con diferentes *etchings*.  
a) Isótropo b) Anisótropo con KOH sobre Si. c) Anisótropo con RIE

Figura 2 .- Pasos de los que se compone un proceso de fotolitografía

El primer paso tras preparar la muestra es cubrirla del material fotosensible. En el INA ésta técnica se lleva a cabo en la estación de depósito Delta 20T2 de SÜSS MICROTEC de la Sala 100, que cuenta con una placa calefactora. En ella, el proceso comienza mediante la aplicación de calor a la oblea. Después, se vierte sobre ella la resina (en estado líquido) y se le hace girar a gran velocidad (*spin coating*). Por último, se vuelve a calentar para aumentar la adherencia y evaporar el disolvente de la resina (*prebake*). El siguiente paso consiste en la colocación de una máscara que contenga el patrón que queremos grabar sobre el substrato. Las máscaras deben alinearse perfectamente con la oblea, por ello es indispensable utilizar un equipo alineador de máscaras, en este caso el MA6 de SÜSS MICROTEC, también en la sala 100. En ese mismo equipo se realiza la exposición, mediante la incidencia de luz ultravioleta procedente de una lámpara de mercurio con picos de emisión de longitudes de onda  $\lambda$  de 405 y 365 nm. El revelado se lleva a cabo mediante la inmersión de la oblea en una disolución comercial.

Para efectuar el proceso de *etching* o grabado existen dos técnicas bien diferenciadas: el grabado en mojado o “*wet etching*” y el grabado en seco o “*dry etching*”. La primera de ellas consiste en la inmersión de la oblea en determinados productos químicos líquidos que reaccionan con el substrato pero no con la resina. Una de las ventajas del *wet etching* es que es muy selectivo, es decir, su ratio de *etching* puede variar en gran medida dependiendo del material que se ataque. Generalmente se trata de procesos isótropos que producen perfiles similares a la Fig. 3 (a). Sin embargo, en el presente trabajo se ha utilizado un ataque anisótropo de KOH [7] sobre silicio. El origen de esta anisotropía reside en la estructura cristalina del silicio. En efecto, el KOH reacciona entre 20 y 400 veces más rápido con las direcciones {100} y {110} que con la dirección {111}. Esto hace que se produzcan en el substrato perfiles del tipo de Fig. 3 (b), es decir, confinados en los planos en los que la velocidad de reacción es mayor.

La otra opción es el *dry etching* o grabado en seco, que consiste en usar sustancias químicas en estado gaseoso para eliminar material del substrato. El RIE [4] (*Reactive Ion Etching*), emplazado en la sala 10.000 del INA, es un equipo que crea un plasma a partir de un gas reactivo mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Así, los iones de alta energía inciden en la superficie de la muestra y además reaccionan con ella. El equipo cuenta además con una fuente de radiación electromagnética RF de 13.56 MHz que produce campos eléctricos fuertemente direccionales que crean perfiles muy anisótropos en una sola dirección. Dichos perfiles tienen la apariencia de Fig. 3 (c).

## MICROSUSCEPTÓMETRO SQUID

### Introducción

La tecnología SQUID (*Superconducting QUantum Interference Devices*) aprovecha las propiedades macroscópicas de los superconductores para desarrollar sensores físicos. Algunas aplicaciones de los SQUID son magnetómetros, susceptómetros y amplificadores de corriente de bajo ruido. [8]

El comportamiento de los SQUID se basa principalmente en dos fenómenos: la cuantificación del flujo y el efecto Josephson. El flujo encerrado en un anillo superconductor debe ser múltiplo del cuantón de flujo o fluxón  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $2e$  es la carga que poseen los pares de Cooper, responsables de la superconductividad según la teoría BCS. El efecto Josephson hace referencia al efecto túnel que se produce entre dos

materiales superconductores separados por una capa de material no superconductor. A esta disposición se le denomina unión Josephson. Debido al acople de las funciones de onda macroscópicas los pares de Cooper podrán atravesar la barrera por efecto túnel de acuerdo con las dos ecuaciones siguientes [8]:

$$I = I_o \sin \delta \quad (1)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{2e}{h} V(t) = \frac{2\pi}{\Phi_0} V(t) \quad (2)$$

Donde  $I(t)$  es la intensidad que circula a través de la unión Josephson,  $I_o$  su corriente crítica,  $\delta$  la diferencia de fase entre las funciones de onda macroscópicas de ambos superconductores y  $V(t)$  el voltaje existente entre los superconductores. Analizando las ecuaciones, se observa que para un voltaje constante la corriente oscila con la denominada frecuencia de Josephson ( $f \approx 500$  MHz/ $\mu$ V).

El esquema de un SQUID aparece en la figura 4. Se trata de un anillo superconductor con dos uniones Josephson en paralelo. En ausencia de perturbaciones, la corriente aplicada se distribuirá simétricamente a través de las dos uniones Josephson.

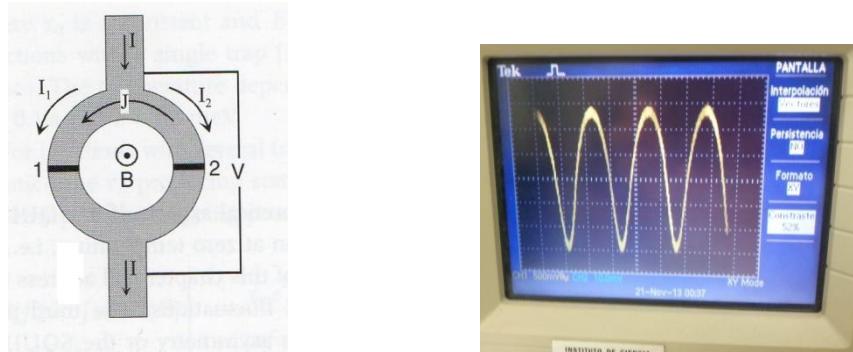


Figura 4.- Esquema de un SQUID

Figura 5. Ejemplo de curva  $V-\phi$  obtenida en el osciloscopio.

En 1964 Jaklevic et al. [9] demostraron que existían interferencias cuánticas entre las dos uniones Josephson. Dichas interferencias consistían en la modulación periódica de la intensidad crítica del superconductor en función del flujo externo a través del anillo. Este flujo  $\Phi_a$  [8] introduce un desfase que viene dado por la expresión:

$$\delta_2 - \delta_1 = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_a \quad (3)$$

Donde  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son las diferencias de fase en cada unión Josephson. En el caso más sencillo y sin considerar el ruido térmico ( $T=0$ ), se tiene que la intensidad a través del SQUID es:

$$I = I_o \sin \delta_1 + I_o \sin \delta_2 = I_o \left[ \sin \delta_1 + \sin \left( \delta_1 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_a \right) \right] \quad (4)$$

Definiendo  $\gamma = \delta_1 + \frac{\pi}{\Phi_0} \Phi_a$ , y desarrollando la suma de senos tenemos:

$$I = 2I_0 \sin \gamma \cos\left(\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0}\right) \quad (5)$$

La fase  $\gamma$  se ajustará para cumplir la ecuación anterior. Como el valor máximo de  $\sin \gamma$  es  $\pm 1$ , el mayor valor de  $I$  corresponderá a una nueva corriente crítica  $I_c$  que modula con el flujo aplicado y cuyo periodo es el campo requerido para generar un cuarto de flujo  $\Phi_0$  en el anillo:

$$I_c = 2I_0 \left| \cos\left(\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0}\right) \right| \quad (6)$$

Al polarizar el dispositivo con una corriente  $I$  cercana a la corriente crítica  $I_0$ , el SQUID pasa periódicamente del estado superconductor ( $V=0$ ) al estado normal a medida que aumenta  $\Phi_a$ . En el segundo caso aparece un voltaje  $V = \frac{R}{2} \sqrt{I^2 - I_c^2}$ , siendo  $I_c$  la obtenida en (6). En el caso real hay que considerar resistencias, capacidades e inducciones parásitas en las uniones que modifican ligeramente esa relación. Un ejemplo real de una curva  $V-\Phi$  obtenida en el osciloscopio del laboratorio se muestra en la Fig. 5.

En general, la variación  $\partial V / \partial \Phi_a$  es muy grande y aproximadamente lineal en  $\Phi_a \approx (n+1/2)\Phi_0$  utilizando una corriente de polarización ligeramente superior a la crítica. Trabajando en ese punto de operación estamos convirtiendo el SQUID en un transductor de flujo magnético a voltaje de gran sensibilidad. Como veremos, el sensor cuenta con un circuito de realimentación o *feedback* que impide que el sistema abandone ese punto de operación.

## Descripción del sensor μSQUID utilizado en el trabajo

El microsusceptómetro SQUID utilizado en el trabajo ha sido diseñado el laboratorio nacional de metrología PTB de Berlín en colaboración con los institutos de investigación ICMA e INA. La Fig. 6 es una fotografía del mismo. El sensor está integrado en un chip de 3x3 mm y está compuesto por tres circuitos de Nb superconductor, esquematizados en la Fig. 7:

- El circuito primario, compuesto de 2 bobinas de 11 espiras cada una, por el que circula una corriente alterna  $I_p$  que produce un campo magnético homogéneo en el centro de ellas a razón de 0.1 T/A. La corriente se produce mediante un voltaje aplicado a una resistencia  $R_p$  variable.
- El circuito secundario, formado por el SQUID en sí, está diseñado de una forma especial para minimizar el acople con campos magnéticos externos. Se compone de dos anillos de 30 μm de diámetro situados dentro de las bobinas del circuito primario. Las uniones Josephson están en el centro del dispositivo. Los anillos están orientados en sentidos opuestos, de forma que en ausencia de muestra el flujo magnético neto es nulo. Debido a este diseño, el sensor es casi insensible a fuentes de flujo magnético homogéneas. Al colocar una muestra en uno de los anillos del microSQUID, la señal obtenida es entonces aproximadamente proporcional a la susceptibilidad magnética de la muestra aunque en la práctica, como veremos, existe siempre una pequeña señal de fondo del sensor vacío que hay que medir experimentalmente.

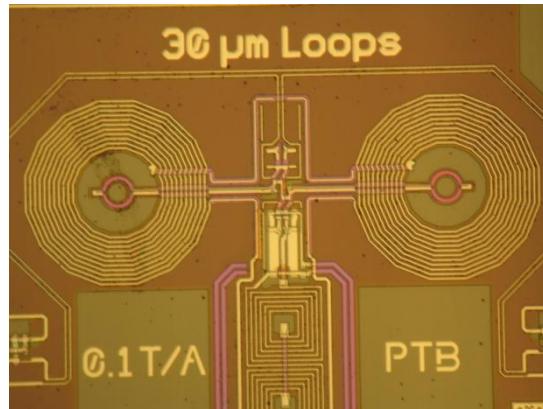


Figura 6.- Fotografía realizada en un microscopio óptico de uno de los sensores microSQUID utilizados en el trabajo.

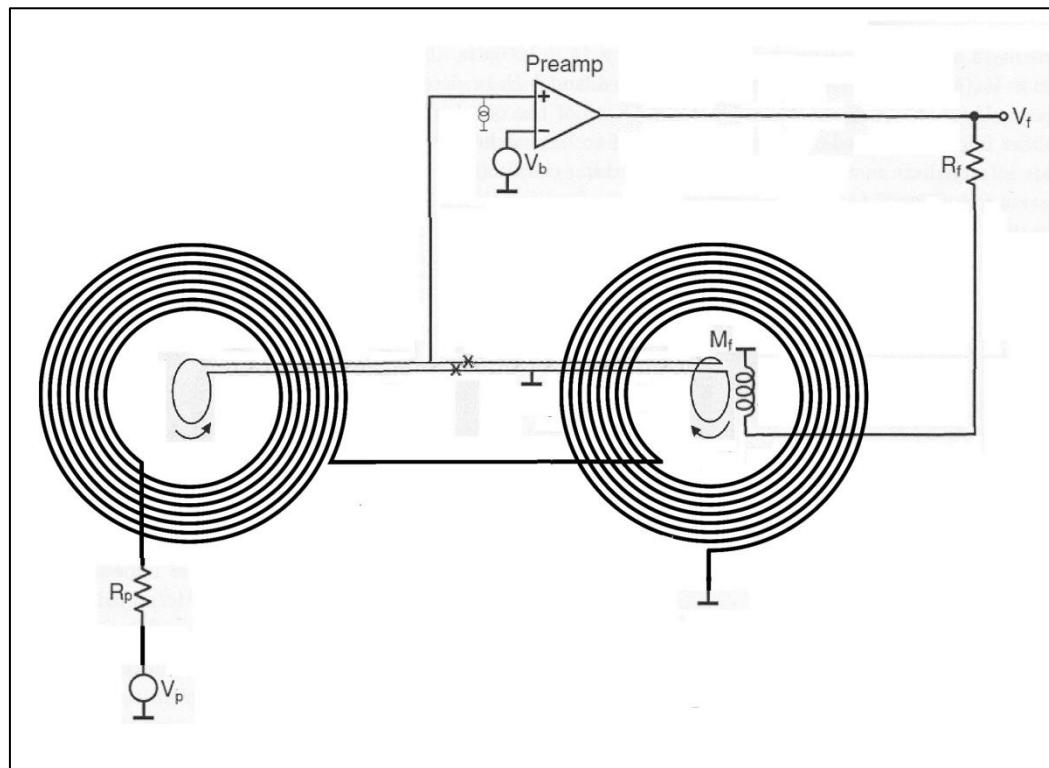


Figura 7.- Esquema de los circuitos que componen el sensor.

- El circuito de realimentación o *feedback* preamplifica la señal obtenida en el SQUID y se acopla de nuevo al circuito secundario a través de una resistencia  $R_f$  variable y una inductancia mutua  $M_f$ . De esta manera, cuando el sistema se desvía del punto de operación en el cual  $\partial V / \partial \Phi_a$  es lineal, este circuito induce un flujo opuesto que lo hace volver a dicho punto, haciendo que el flujo neto en el SQUID sea nulo:

$$\Phi_{tot} = \Phi_{ext} - \frac{V_f}{R_f} M_f \approx 0 \quad (7)$$

El voltaje  $V_f$  es proporcional al flujo externo, y su lectura se lleva a cabo mediante un detector convencional lock-in. El propósito de este modo de trabajo, denominado FFL (*Flux Locked Loop*), es linealizar la respuesta en voltaje al flujo magnético y así aumentar el rango de medida.

La toma de medidas se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del ICMA, situado en la Facultad de Ciencias. El dispositivo se montado en una caña provisto de los contactos adecuados y compatible con la electrónica de amplificación del microSQUID. La caña se sumerge en el helio líquido de un criostato de transporte, a una temperatura de 4.2 K. En todos los experimentos se han utilizado unos valores de  $R_p = 2 \text{ k}\Omega$  y  $R_f = 1 \text{ k}\Omega$ . La recogida de datos se lleva a cabo mediante un *software* basado en LabView que permite realizar barridos en frecuencia y en señal de excitación.

### 3. TEORÍA: ACOPLO DE DISCOS SUPERCONDUCTORES A UN SQUID

#### SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE DISCOS SUPERCONDUCTORES DE TUNGSTENO AMORFO DEPOSITADO MEDIANTE FIBID

El material superconductor con el que ha trabajado es tungsteno depositado mediante la técnica FIBID en el equipo *Dual Beam*. Los iones de argón interaccionan con el gas precursor,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , rompiendo sus ligaduras y depositándolo sobre el substrato. La sustancia final es amorfa, ya que la rapidez con la que ocurre el proceso de FIBID impide a los átomos formar una estructura cristalina, y tiene la siguiente composición química: [10] W = 40±7%, C = 43±4%, Ga = 10±3% y O = 7±2%.

La naturaleza superconductora de este material fue descubierta por Sadki [11], y desde entonces se han llevado a cabo varios estudios experimentales [12][13] en los que se han determinado algunas propiedades. Se trata de un superconductor de tipo II cuya temperatura crítica es del orden de  $T_c \sim 5.2 \text{ K}$ , mucho mayor que la del tungsteno cristalino en forma estable ( $T_c = 12 \text{ mK}$ ). Pese a ser amorfo, este material satisface la teoría BCS [10], que basa el acople entre los electrones superconductores que forman pares de Cooper en su interacción con los fonones de la estructura cristalina. Los parámetros superconductores obtenidos por Isabel Guillamón et al. en la Ref. [14]:

$\xi(0)$	$\lambda(0)$	$\kappa$	$\mu_0 H_c$
6.25 nm	850 nm	83	40 mT

Tabla 1.- Parámetros superconductores del tungsteno amorfo depositado por FIBID.

En la tabla 1,  $\xi(0)$  es la longitud de coherencia a temperatura T=0,  $\lambda(0)$  es la longitud de penetración de London a temperatura T=0,  $\kappa^i$  es el parámetro de Ginzburg-Landau y  $H_c$  es el

<sup>i</sup> En este caso el parámetro de Ginzburg-Landau  $\kappa$  no es el cociente entre  $\lambda(0)$  y  $\xi(0)$ , si no que se han aplicado algunas expresiones derivadas de la teoría de Gorkov en el límite sucio [19].

campo magnético crítico. Aunque no se ha determinado experimentalmente, es posible obtener el valor del campo crítico  $H_{c1}$  a partir de la teoría de Ginzburg-Landau mediante la fórmula:

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \approx 10 \text{ Oe} \quad (8)$$

En este trabajo se han estudiado muestras cuya geometría es un disco. Al aplicar campos débiles paralelos a la dirección del eje, [15] aparecerán corrientes acimutales que apantallarán el campo completamente (efecto Meissner). Es decir, su comportamiento será análogo al de un superconductor de tipo I. En este régimen, el comportamiento AC de la susceptibilidad será lineal y no aparecerá ningún tipo de histéresis. [16]. Si en algún momento el campo magnético en el borde del disco alcanza el campo crítico  $H_{c1}$  los primeros vórtices comenzarán a penetrar, según el modelo de estado crítico, lo necesario para mantener la corriente por debajo de  $J_c$ .

El máximo campo que aplicaremos es de 2.5 Oe, un valor cuatro veces inferior al campo crítico  $H_{c1}$  calculado. Además, para muestras como las estudiadas en este trabajo, con radio  $R=250$  nm y espesor  $d=200$  nm, ese campo no es lo suficiente fuerte para nuclear un fluxón. Por tanto, esperamos que el comportamiento de los discos esté determinado por el efecto Meissner. Debido al reducido tamaño de las muestras, hay que tener en cuenta además el efecto de la longitud de penetración  $\lambda$  a la hora de calcular la susceptibilidad. Considerando la segunda ecuación de London [17]:

$$\nabla^2 \vec{B} = \vec{B} / \lambda^2 \quad (9)$$

y utilizando coordenadas cilíndricas con las condiciones de contorno adecuadas obtenemos la siguiente ecuación para el campo magnético en función de la coordenada radial  $\rho$  [18].

$$B(\rho) = \mu_0 H_{ap} \frac{J_0(i\rho/\lambda)}{J_0(iR/\lambda)} \quad (10)$$

donde  $H_{ap}$  es el campo magnético aplicado y  $J_0$  es la función de Bessel de primera especie y orden 0. El momento magnético  $m$  de un disco de este tipo vendrá dado por:

$$m = \int M dV = \int \left( \frac{B(\rho)}{\mu_0} - H_{ap} \right) dV \quad (11)$$

Sustituyendo la expresión (10) en la ecuación (11) se tiene:

$$m = \int_0^R H_{ap} \left( \frac{J_0(i\rho/\lambda)}{J_0(iR/\lambda)} - 1 \right) \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^d dz \quad (12)$$

Resolviendo la integral con ayuda del programa Wolfram Mathematica se obtiene la expresión del momento magnético:

$$m = 2\pi d H_{ap} \left[ \frac{\lambda R I_1(R/\lambda)}{J_0(iR/\lambda)} - \frac{R^2}{2} \right] \quad (13)$$

Donde  $I_1$  es la función de Bessel modificada de primera especie y orden 1 e  $i$  es la unidad imaginaria. Dividiendo entre el campo  $H_{ap}$  y entre el volumen de la muestra obtenemos la susceptibilidad:

$$\chi = -1 + \frac{2\lambda}{R} \frac{I_1(R/\lambda)}{J_0(iR/\lambda)} \quad (14)$$

que aparece representada frente a la razón  $R/\lambda$  (escala inferior) y frente a  $R$  para la longitud de penetración del W a la temperatura del Helio líquido  $\lambda = 1120$  nm<sup>ii</sup> (escala superior) en la Fig. 8.

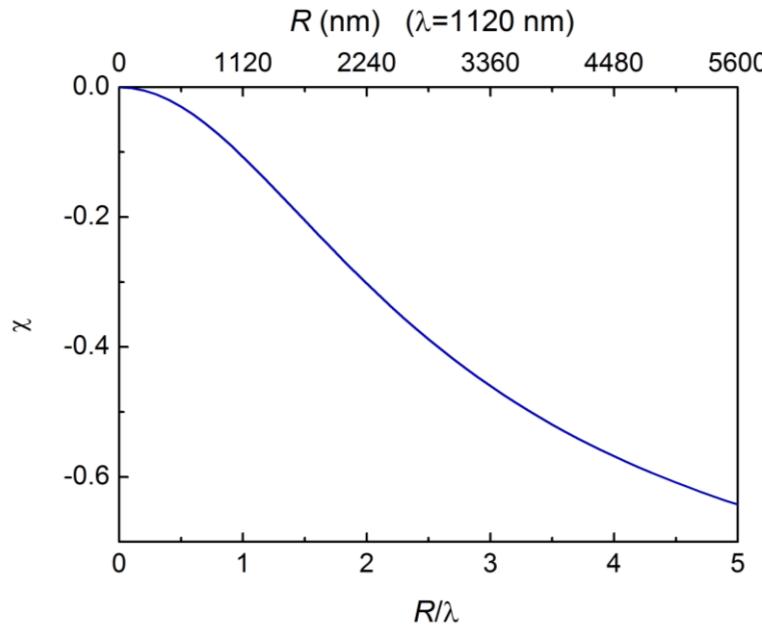


Figura 8.- Susceptibilidad magnética teórica de discos superconductores frente a  $R/\lambda$  (escala inferior) y frente a  $R$  para un valor de  $\lambda=1120$  nm (escala superior) según la ecuación (14).

Como vemos, la disminución del apantallamiento es notable para radios comparables o menores que  $\lambda$ . Por ejemplo, para las muestras de  $R=250$  nm la susceptibilidad es de -0.006. Esto hace que detectar muestras superconductoras de este tamaño sea un reto todavía mayor.

## SENSIBILIDAD DEL SQUID EN FUNCIÓN DE LA POSICIÓN DE LA MUESTRA

Uno de los objetivos de este trabajo es maximizar la sensibilidad del dispositivo para la medida de muestras de tamaño nanométrico. Como se explica a continuación, algunos de los factores que influyen en la magnitud del acople entre las muestras magnéticas y el sensor son la posición y el tamaño relativo entre ambos.

La ley de Gauss para el campo magnético se enuncia de la siguiente forma:

<sup>ii</sup> La longitud de penetración a la temperatura del Helio líquido se ha calculado a partir de la

aproximación empírica de la teoría de dos fluidos[20]:  $\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - (T/T_c)^4}}$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \Leftrightarrow \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (15)$$

Indica el hecho de que en magnetismo no existen monopolos, por lo que las líneas de campo deben ser cerradas.

La Fig. 9 representa varios cortes transversales de muestras (en color marrón) colocadas en distintas posiciones dentro de un sensor SQUID (en color gris). Hay que observar que solamente producirán un flujo neto no nulo las líneas de campo que entran por dentro del anillo y salgan por fuera. En el caso (a) la muestra se sitúa en el centro del sensor. Comparando este caso con el resto de configuraciones se puede intuir que el flujo será mayor cuanto más cerca esté la muestra del borde (b) y menor cuanto más se aleje del plano del sensor (c). Además, la señal se maximiza en el caso en el que la muestra y el anillo sean del mismo tamaño (d).

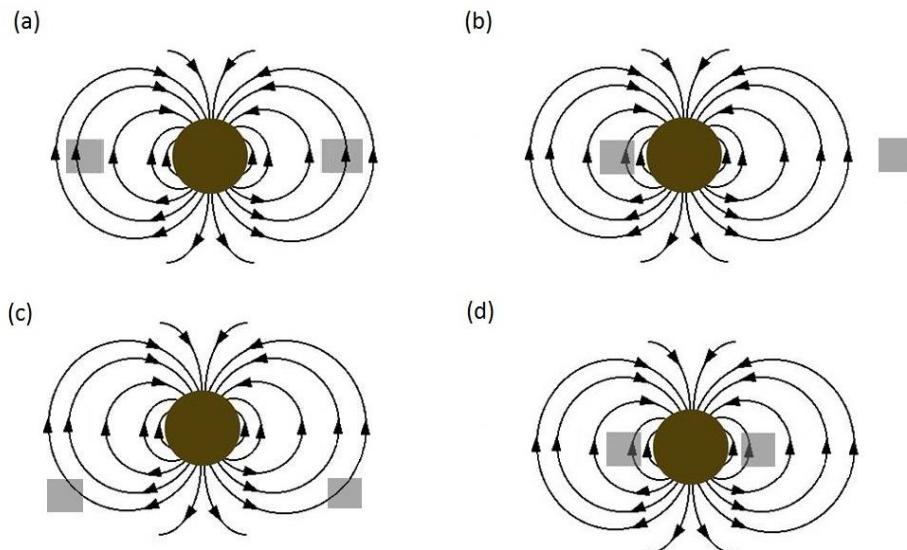


Figura 9.- Representación de distintas posiciones relativas de una muestra magnética y un sensor SQUID

En definitiva, dos formas de mejorar el acople entre muestras magnéticas y SQUIDs son acercar la muestra al borde y hacer que la muestra y el anillo sean de proporciones similares. La última situación se puede conseguir fabricando en el sensor una nanoespira del mismo tamaño de la muestra.

## SIMULACIÓN EN COMSOL

En el apartado anterior se ha comparado cualitativamente la magnitud del acople entre un sensor SQUID y una muestra en función de sus posiciones y tamaños. Para obtener predicciones cuantitativas que puedan compararse a los resultados experimentales se ha elaborado una simulación con el programa basado en el método de elementos finitos COMSOL Multiphysics. La geometría del sensor se ha modelizado en un entorno CAD y se muestra en la Fig 10. A la derecha de la misma aparece ampliada la nanoespira, cuyo radio interior es de 250 nm.

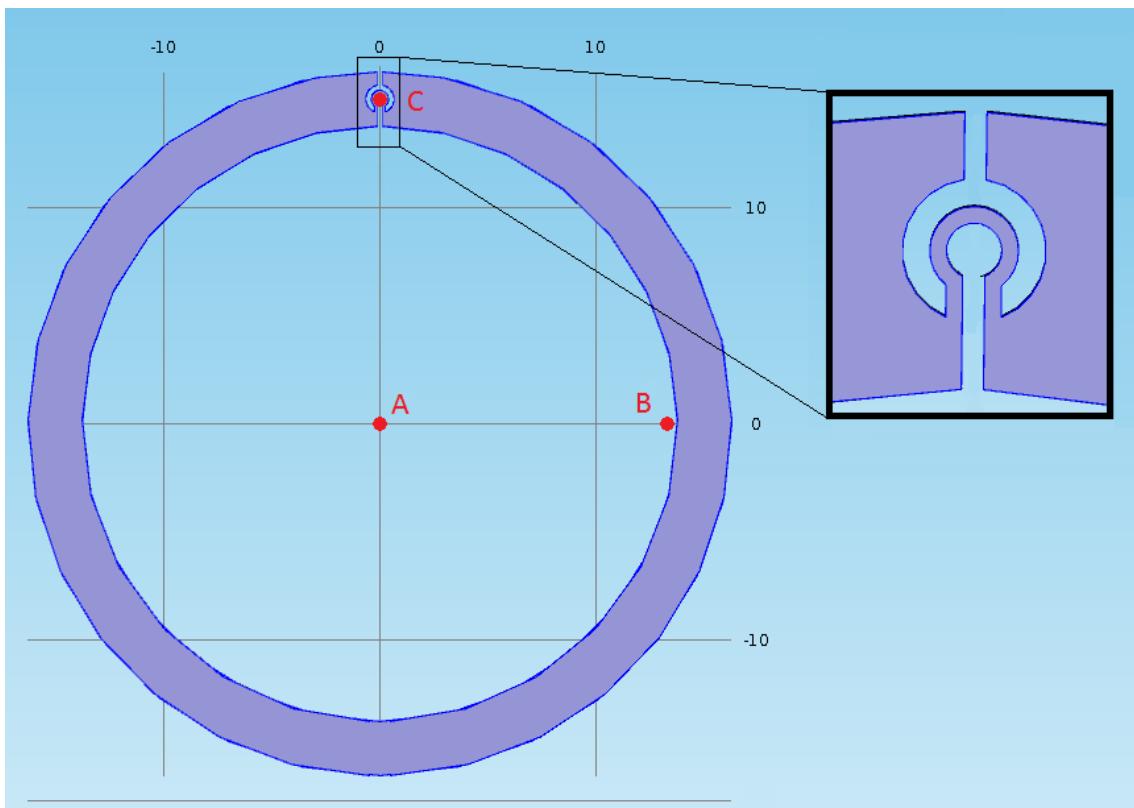


Figura 10.- Modelo del sensor utilizado en la simulación. A la derecha aparece ampliada la nanoespira. Los puntos rojos determinan las tres posiciones de las muestras que se han estudiado en la simulación.

Se ha calculado el flujo magnético que induce una muestra cilíndrica ( $R=250$  nm,  $d=200$  nm) con una imanación fija a través del anillo en función de la altura para las tres posiciones que aparecen en rojo en la figura, es decir, con la muestra situada en el centro del anillo (A), cerca de su borde (B) y sobre la nanoespira (C). En el modelo, el sensor superconductor se ha caracterizado como aislante magnético para dotarle de la propiedad del efecto Meissner. Los resultados de la simulación se muestran en la Fig.11. En ella, aparecen representados los resultados del flujo magnético calculado frente a la distancia vertical de la muestra a la parte inferior del SQUID.

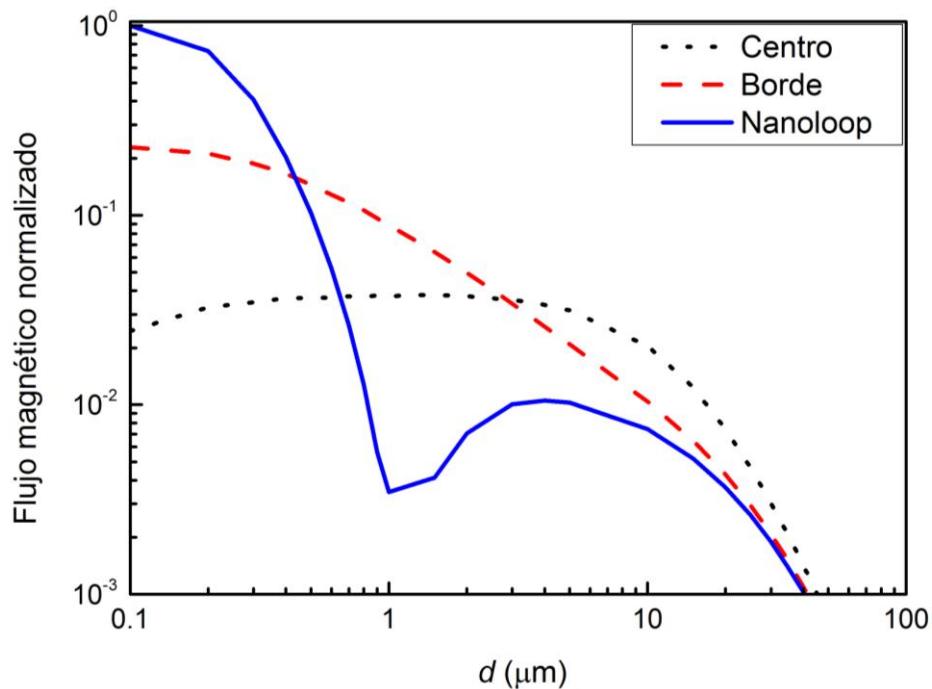


Figura 11.- Resultados de la simulación del acople en flujo magnético normalizado entre un sensor microSQUID y muestras en el centro (puntos negros), en el borde (rayas rojas) y sobre la nanoespira (línea azul).

Como se esperaba, para alturas pequeñas el mayor acople es el producido por la muestra situada sobre la nanoespira. Esto confirma que la nanoespira puede dar lugar a una mayor sensibilidad para detectar la señal de muestras nanométricas. Sin embargo, la dependencia con la altura es muy fuerte, y a  $d \approx 1 \mu\text{m}$  la señal pasa a ser incluso menor que en otras situaciones, posiblemente por la contribución negativa del agujero exterior a la nanoespira. Para alturas mayores la curva colapsa con la correspondiente a la muestra situada cerca del borde.

Hay que tener en cuenta que el hilo de Nb tiene una altura de 300 nm, por lo que, para alturas menores la muestra se situaría dentro de la nanoespira y en contacto con ella. En el caso de muestras superconductoras esta situación puede dar lugar a un cortocircuito que imposibilitaría la medida. Por ello, según la simulación el rango en altura en que la señal producida por la muestra en la nanoespira es mayor que en otros casos quedaría muy reducido (solo hasta algo más de 100 nm por encima del Nb) para muestras superconductoras. La integración de muestras con esta precisión supone un reto considerable, como veremos más adelante.

La dependencia de  $\phi$  con la altura  $d$  en las otras dos situaciones es más suave y monótona, sobre todo la que corresponde a situar la muestra sobre el centro del anillo. Esta curva exhibe un *plateau* en el cual la medida es similar para las primeras 7 micras. Esto hace que, si la señal es apreciable, la medida sea reproducible en este rango de alturas.

## 4. CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR

### CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR A 4.2 K

En primer lugar, se ha estudiado el comportamiento del microsusceptómetro vacío a una temperatura de 4.2 K. En la Fig. 12 aparecen los datos experimentales correspondientes al cociente entre el módulo de la señal de salida y la señal en el primario y a la fase de la señal de salida en función de la frecuencia para distintos valores de la señal de excitación en el circuito primario  $V_p$ .

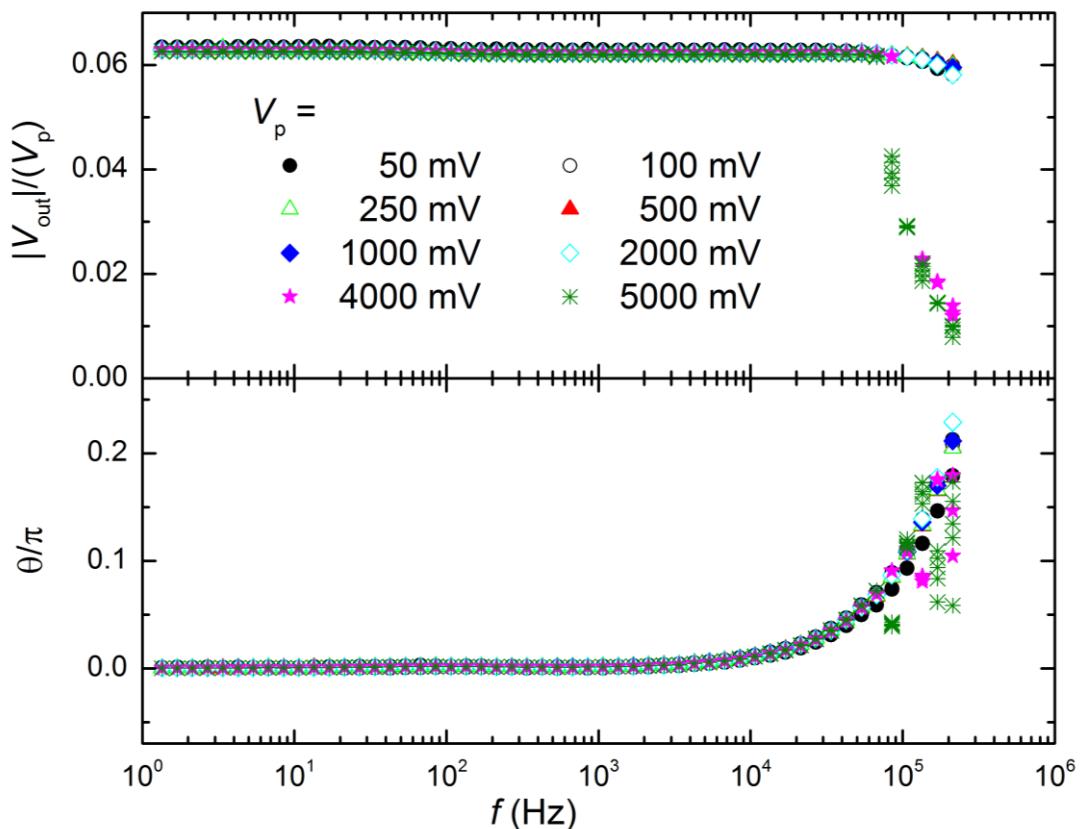


Figura 12.- Datos experimentales del módulo de la señal de salida entre el voltaje en el primario ( $V_p$ ) y de la fase relativa en función de la frecuencia para varios valores de  $V_p$ .

Se observa que la respuesta es constante y lineal con  $V_p$  para valores de la frecuencia de hasta  $\sim 50$  kHz en todos los casos. Para frecuencias superiores la respuesta sigue siendo lineal en los casos en los que  $|V_p|$  es inferior a 2 V, aunque tanto el módulo como la fase decrecen ligeramente. A altas frecuencias y valores de  $|V_p|$  superiores a 2V el dispositivo pierde la linealidad. Esto se debe a una limitación impuesta por la electrónica externa. Esta señal proviene de pequeñas asimetrías entre los dos anillos que forman el SQUID y constituye un fondo que se restará a los datos de futuros experimentos para obtener señales magnéticas producidas por muestras. En la Fig.13 se ha representado el módulo de la señal de salida en función de la señal del primario para tres valores de la frecuencia. En el eje superior de la

gráficamente también aparecen los valores del campo magnético  $B_p$  inducido por  $V_p$ , teniendo en cuenta la relación entre ellos es:

$$B_p = \frac{(0.1 T / A)V_p}{R_p(\Omega)} = \frac{V_p}{20000 \text{ (V/T)}} \quad (16)$$

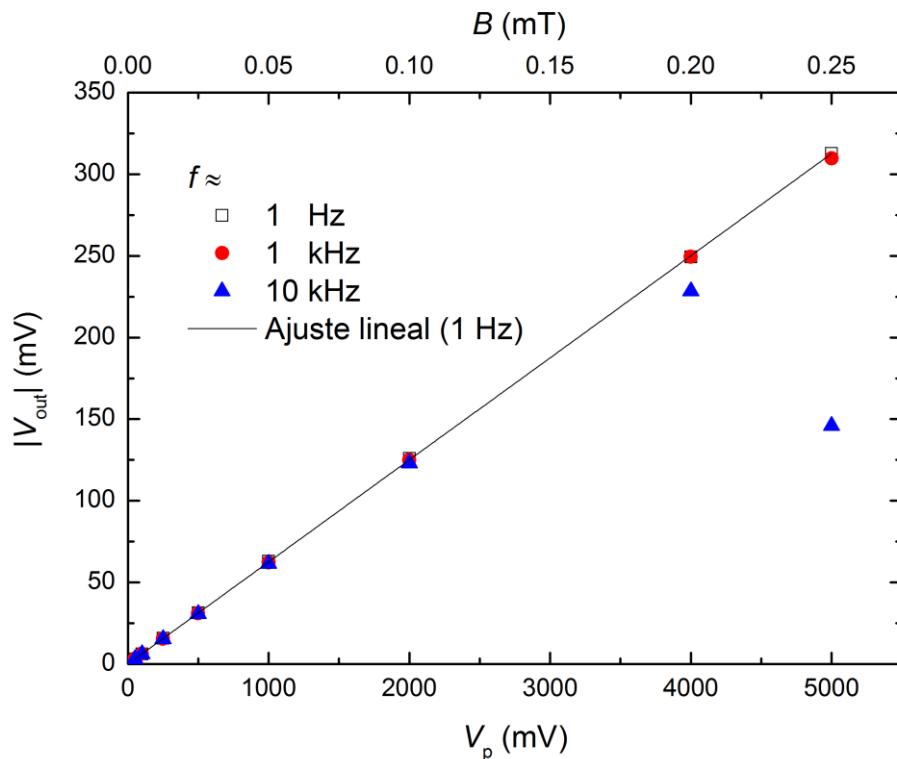


Figura 13 .- Datos experimentales del módulo de la señal de salida frente al voltaje en el circuito primario para varias frecuencias.

Ajustando los puntos correspondientes a bajas frecuencias ( $\sim 1$  Hz) se ha obtenido la siguiente relación entre señales:

$$|V_{\text{out}}| = (6.25 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} V_p \quad (17)$$

o, en función del campo magnético:

$$|V_{\text{out}}|(V) = (1250 \pm 1) \frac{V}{T} \cdot B_p \quad (18)$$

En definitiva, la respuesta de fondo obtenida se puede restar de una manera sencilla a la hora de tratar señales producidas por muestras. De esta manera podremos tratar con facilidad señales pequeñas, inferiores a la señal de fondo.

## FABRICACIÓN DE UNA NANOESPIRA

Una vez caracterizado el microSQUID vacío, se ha llevado a cabo la fabricación de una nanoespira en uno de los dos anillos de los que se compone el mismo. Para ello se ha utilizado litografía de haz de iones en el equipo *Dual Beam* (ver capítulo 2).

La Fig. 14 muestra varias imágenes SEM del susceptómetro a distintas escalas, realizadas una vez finalizada la sesión de litografía. En ellas se observa con gran precisión la nanoespira en el anillo derecho. Antes de fabricar la nanoespira en el niobio, se ha eliminado localmente de la capa de 200 nm de espesor de silicio que cubre el material superconductor (Fig. 14, imagen superior derecha). La ventana de aproximación rectangular tiene unas dimensiones de 2  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  y el radio interior de la nanoespira tiene un radio interior de 250 nm.

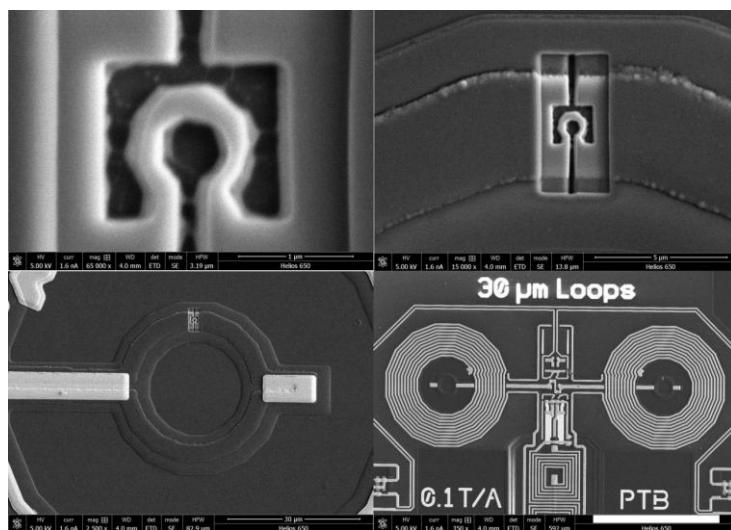


Figura 14.- Imágenes SEM a distintas escalas del sensor microSQUID tras la fabricación de la nanoespira.

## CARACTERIZACIÓN DEL $\mu$ SQUID CON LA NANOESPIRA

Una vez fabricada la nanoespira, se ha estudiado, de la misma manera que anteriormente, su respuesta sin muestra, con la finalidad de analizar cómo ha cambiado al modificar el dispositivo. La Fig. 15 muestra los datos experimentales, obtenidos a  $T=4.2$  K, del cociente entre el módulo de la señal de salida y la señal en el circuito primario de la fase de la señal de salida frente a la frecuencia para varios valores de la señal en el circuito primario  $V_p$ .

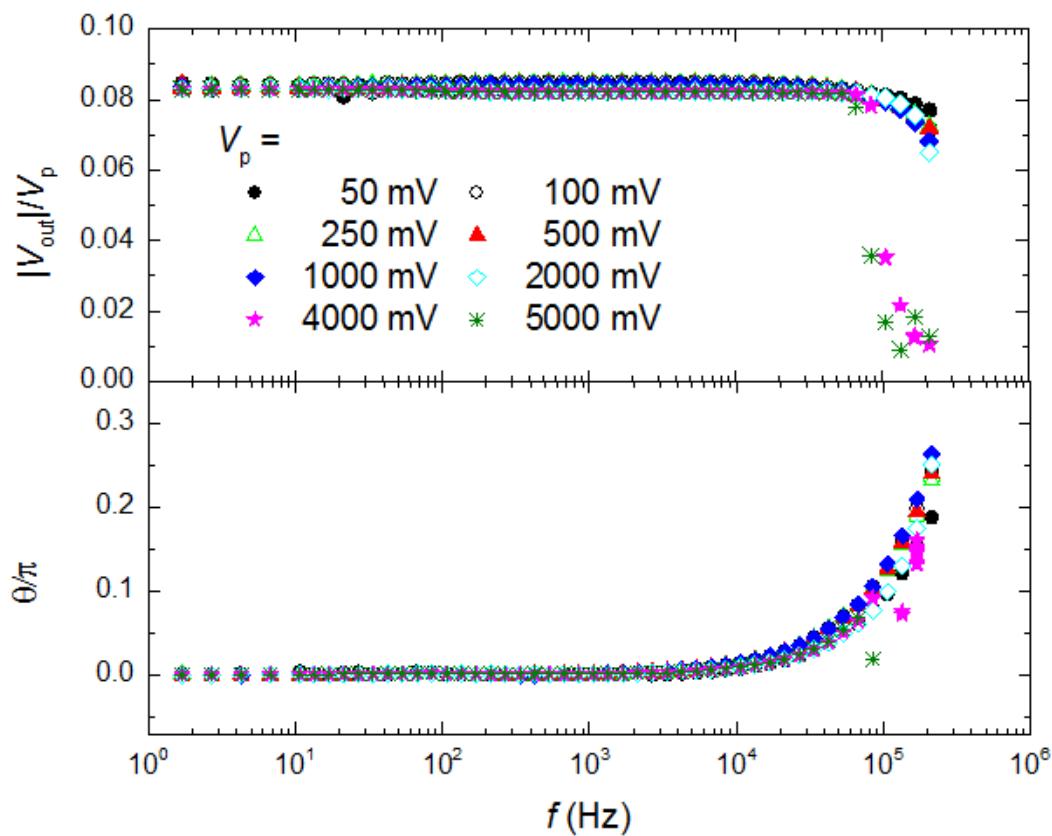


Figura 15.- Datos experimentales del módulo de la señal de salida entre el voltaje en el primario ( $V_p$ ) y de la fase relativa en función de la frecuencia para varios valores de  $V_p$ .

Tal y como se observa, el comportamiento del microSQUID no ha variado apenas al introducir la nanoespira. La diferencia más relevante es el aumento del valor del cociente  $|V_{\text{out}}|/V_p$  (de  $\sim 0.06$  a  $\sim 0.08$ ) en todo el ancho de banda. En consecuencia, se deduce que para minimizar la señal de vacío se podría haber realizado la nanoespira en el anillo izquierdo, lo que habría compensado la asimetría de ambas bobinas. De hecho, todavía habríamos podido reducir esta señal eliminando algo de niobio en dicho anillo, pero el proceso conlleva riesgos y por eso no se ha llevado a cabo.

Como antes, en la Fig.16, en la que se han representado los datos del módulo de la señal de salida frente a la señal del circuito primario y al campo magnético inducido por ella, se aprecia la pérdida de linealidad a altas frecuencias y elevadas excitaciones.

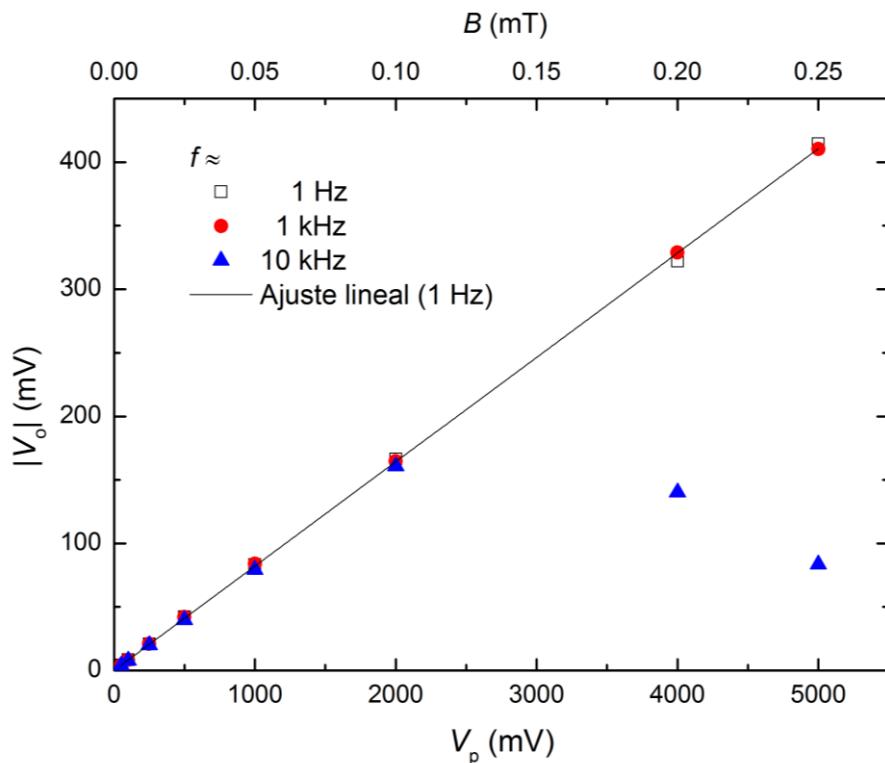


Figura 16.- Datos experimentales del módulo de la señal de salida frente al voltaje en el circuito primario para varias frecuencias.

La relación entre señales a bajas frecuencias ( $\sim 1$  Hz) obtenida mediante un ajuste lineal es la siguiente:

$$|V_{out}| = (8.21 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} V_p \quad (19)$$

Y, relacionando la con el campo magnético inducido:

$$|V_{out}|(V) = (1642 \pm 8) \frac{V}{T} \cdot B_p \quad (20)$$

Por último, también se han realizado experimentos introduciendo distintos niveles de señal continua  $V_{cc}$  a una señal alterna de amplitud fija (200 mV) en la que está bien caracterizado el nanoSQUID. Los datos experimentales de módulo y fase de la señal de salida frente a la señal continua se presentan en la Fig.17. Se observa que la influencia del nivel de continua solamente es apreciable para el caso en el cual  $V_{cc} = 5$  V, en el que el valor de la señal de salida disminuye en torno al 5% para todos los valores de la frecuencia. En conclusión, la fabricación de la nanoespira no afecta a la respuesta del sistema y es posible estudiar la señal magnética de nanomateriales con un ancho de banda superior a 6 décadas y en campos alternos o constantes de hasta 0.25 mT.

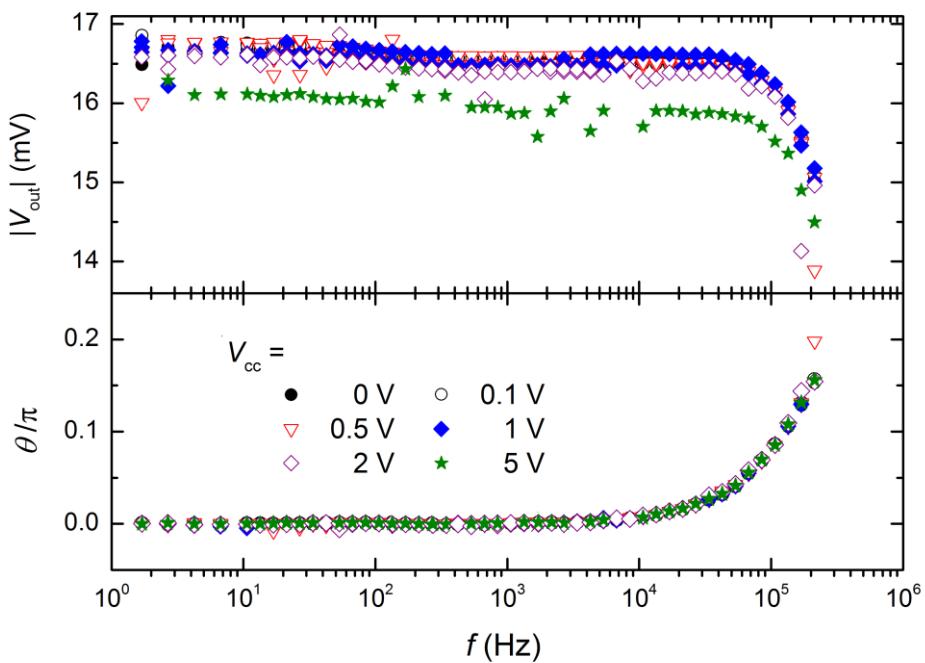


Figura 17.- Datos experimentales del módulo de la señal de salida entre el voltaje en el primario ( $V_p$ ) y de la fase relativa en función de la frecuencia para un valor fijo de  $V_p=200$  mV de corriente alterna en el circuito primario y distintos niveles de señal continua.

## 5. INTEGRACIÓN DE NANODISCOS SUPERCONDUCTORES SOBRE UN MICROSQUID

### FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ MEDIANTE LITOGRÁFIA ÓPTICA

Los portamuestras se han fabricado mediante litografía óptica a partir de obleas de silicio [100] de  $500 \pm 15$   $\mu\text{m}$  de espesor, recubiertas en ambas caras por una capa de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), de 1  $\mu\text{m}$  de espesor. La Fig.18 muestra un esquema del procedimiento realizado. En primer lugar se ha llevado a cabo un proceso de litografía óptica con una máscara compuesta por una gran cantidad de rectángulos de 1 mm x 2 mm. El *etching* se ha efectuado en dos etapas. Primero, se ha utilizado el RIE para eliminar el nitruro de silicio (b) y después se ha atacado con KOH (que no reacciona con el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), obteniéndose un perfil como en (c), es decir, membranas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 1  $\mu\text{m}$  de espesor en voladizo.

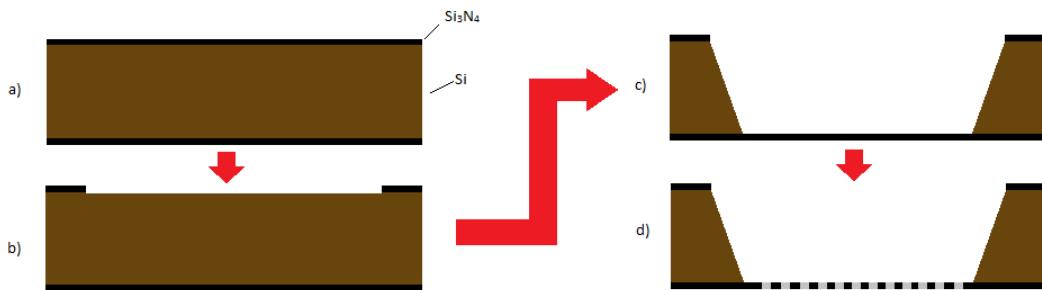


Figura 18.- Esquema de los pasos de los que se ha compuesto el proceso.

En un segundo proceso litográfico por el lado opuesto de la oblea se han grabado mediante RIE las estructuras deseadas en las mencionadas membranas (d). La Fig.19 es una fotografía de las mismas obtenida en el microscopio óptico de la sala 100.

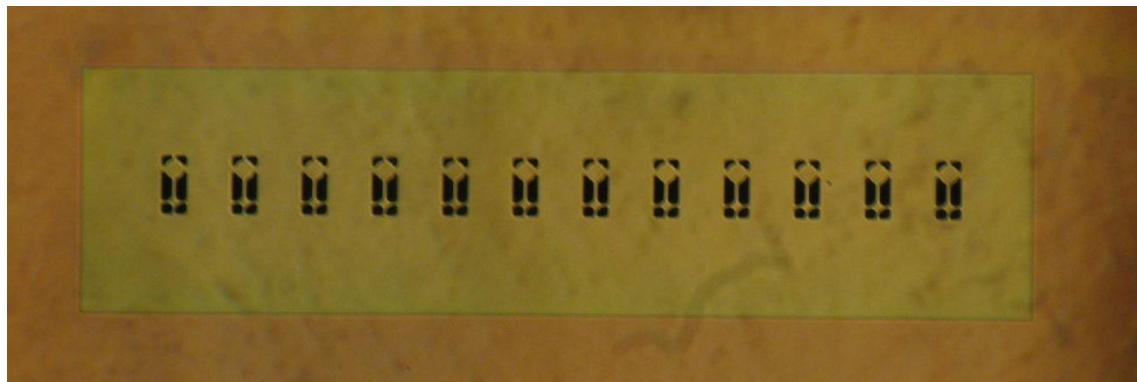


Figura 19.- Fotografía realizada en el microscopio óptico de los portamuestras fabricados en una membrana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fabricada mediante litografía óptica.

Como vemos, las estructuras obtenidas se componen de dos círculos de nitruro de silicio (en color crema) unidos débilmente entre sí y a la oblea. El círculo superior tiene 30  $\mu\text{m}$  de diámetro y es el que alojará las muestras a medir.

## COLOCACIÓN DEL PORTAMUESTRAS SOBRE EL SENSOR $\mu$ SQUID

La colocación de uno de los portamuestras en el SQUID se ha llevado a cabo en uno de los equipos *Dual Beam* de la sala blanca del INA. El proceso aparece ilustrado en la Fig.20 y es el siguiente: Primero, mediante la técnica de deposición FIBID, se ha soldado con Pt el círculo inferior de la estructura al nanomanipulador Omniprobe. Despues, se ha liberado cortando las uniones con el resto de la membrana mediante el haz de iones focalizado y se ha extraído la paleta del chip. Por último, se ha soldado también con platino el portamuestras al chip del SQUID y se ha cortado con los iones para liberar el nanomanipulador, quedando el círculo de 30  $\mu\text{m}$  sobre uno de los anillos del SQUID.

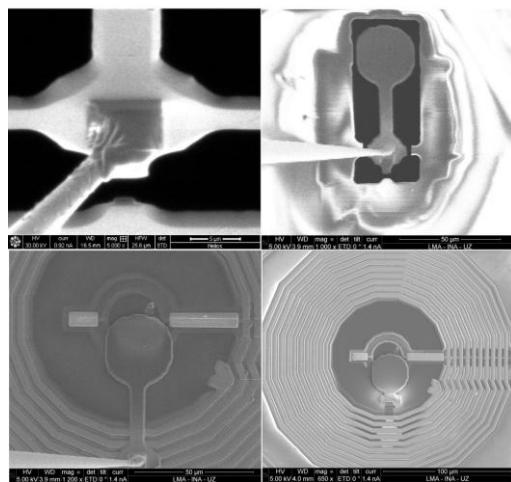


Figura 20.- Imágenes SEM del proceso de colocación de un portamuestras en un sensor microSQUID.

## DEPOSICIÓN DE NANODISCOS DE W SOBRE EL PORTAMUESTRAS

La deposición de los nanodiscos de W amorfo se ha efectuado mediante la técnica FIBID en el *Dual Beam*. Antes de depositar se ha realizado un agujero en la membrana de aproximadamente 400 nm de profundidad en la posición deseada. Dicha posición se elige realizando imágenes SEM a de alta resolución, en las que, en el caso de utilizar altos voltajes, es posible ver a través de los portamuestras. El propósito de los agujeros es, en primer lugar, acercar la muestra al sensor para aumentar su acople magnético (ver simulación en el capítulo 3), y en segundo, confinar y darle forma cilíndrica a los discos. Los discos se han depositado finalmente con un radio de 250 nm y con una altura de 200 nm.

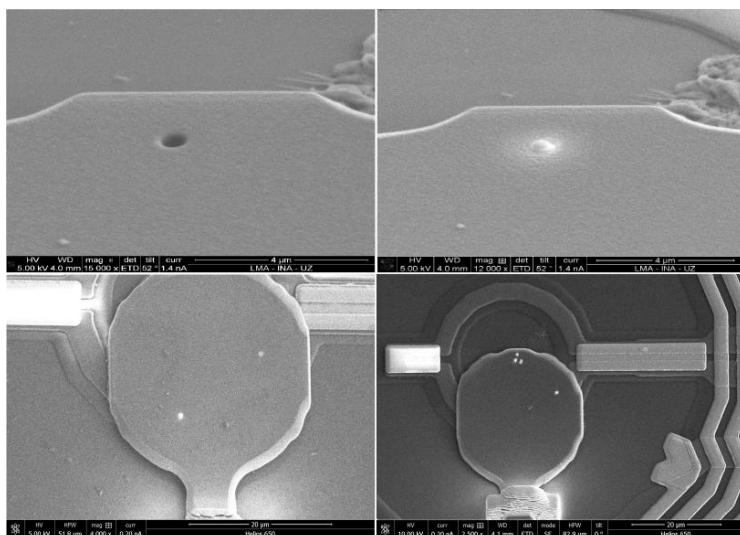


Figura 21.- Imágenes SEM en las que se muestran depósitos de nanodiscos de tungsteno sobre los portamuestras.

La figura 21 se compone de varias imágenes SEM en las que se aprecian los discos depositados. Como se puede ver en las imágenes de la parte superior, pese que la profundidad de los agujeros era el doble que la altura de los discos, el tungsteno rebosa. La explicación a este hecho puede ser que el material crezca también a partir de los bordes del agujero. En las imágenes de la parte inferior se aprecian varios depósitos distribuidos por el portamuestras. Se puede concluir que es posible crecer de manera reproducible muestras superconductoras de tamaño nanométrico sobre regiones específicas del sensor microSQUID.

## DEPOSICIÓN DE MUESTRAS SUPERCONDUCTORAS MÁS GRANDES

Con el objetivo de estudiar la susceptibilidad magnética de muestras más grandes se depositaron sobre los mismos portamuestras un anillo de  $10 \mu\text{m}$  de diámetro y un disco de  $9 \mu\text{m}$  de diámetro. Aunque mayores a las obtenidas con los nanodiscos, las señales detectadas por el microSQUID fueron, en ambos casos, mucho menores de lo esperado. Estos datos no se recogen en el trabajo. Más tarde, cuando se comprobó el estado de las muestras en el SEM, las muestras habían desaparecido, probablemente en el proceso de enfriado debido a diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales.

En la Fig.22 aparecen imágenes SEM justo después de la deposición del anillo y del disco (izquierda) y tras la realización de la medida (derecha). La conclusión que se extrae de esto es que la adherencia entre el tungsteno depositado mediante FIBID y las membranas de nitruro de silicio en las condiciones de medida para muestras de ese tamaño no es suficientemente buena.

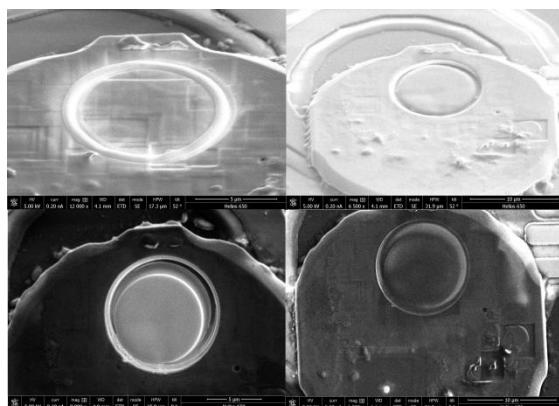


Figura 22.- Imágenes SEM justo después de la deposición (izquierda) y tras la medida (derecha) de muestras más grandes con forma de anillo (arriba) y disco (abajo).

## ELIMINACIÓN DE LOS PORTAMUESTRAS

Para que sea posible reutilizar el sensor es necesario que el proceso sea reversible, es decir, que los portamuestras puedan ser eliminados fácilmente. Se ha comprobado que se pueden quitar con éxito mecánicamente (con un palillo) y utilizando el *Dual Beam* (recomendable para minimizar riesgos).

En la parte superior de la figura 23 se muestran dos imágenes SEM en las que se aprecia el aspecto de un SQUID tras la sustracción de los portamuestras. En primer lugar, se observa que la zona de la soldadura con el platino ha quedado levemente dañada (han quedado un agujeros y restos de Pt). Al cabo de muchos procesos de este tipo el substrato puede quedar impracticable. En este sentido, una posible mejora sería el diseño de portamuestras menos dañinos con el substrato.

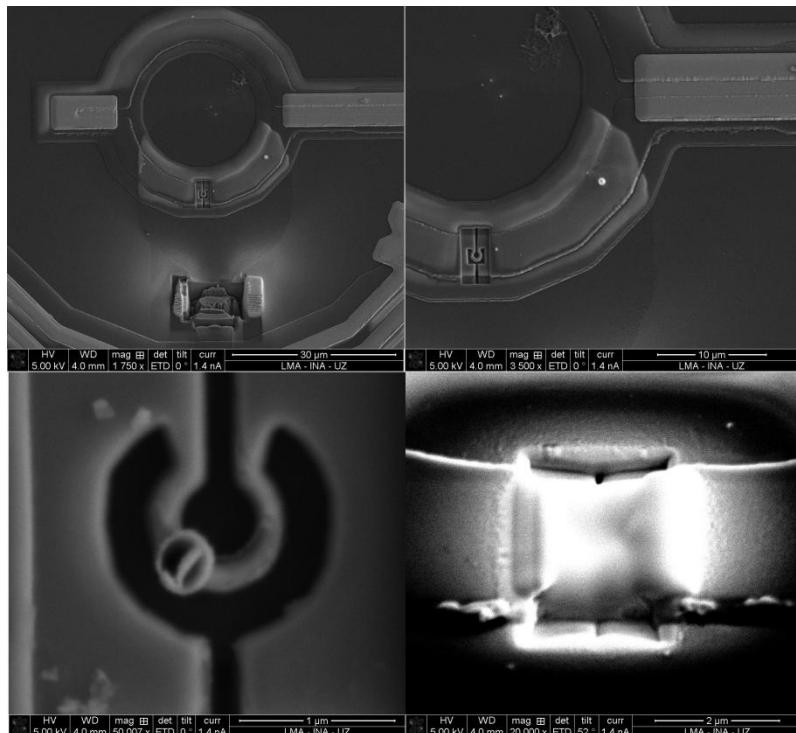


Figura 23.- Arriba, Imágenes SEM tras eliminar los portamuestras. Abajo, imágenes SEM de la nanoespira cortada (izquierda) y su posterior reparación (derecha).

Además, hay que observar que parte de algunas deposiciones de tungsteno han sobrepasado la membrana de nitruro y han llegado al substrato. Una posible explicación de este hecho puede ser que, al depositar el material sobre agujeros, la cantidad de gas precursor que llega al interior de ellos no sea suficiente y el proceso de *milling* haya contribuido más de lo esperado. Esta fue la causa también de la rotura de un microSQUID en la zona de la nanoespira (Fig. 23, imagen inferior izquierda), que fue reparada satisfactoriamente mediante la deposición de W superconductor en la zona dañada (Fig. 23, imagen inferior derecha).

## PORAMUESTRAS MÁS SOFISTICADOS

Con los objetivos de subsanar el error anterior, de minimizar al máximo la contribución del portamuestras en la medida y de explorar la sensibilidad real de la nanoespira situando la muestra lo más cerca posible de ella, se ha fabricado un nuevo portamuestras recortando con el haz de iones las membranas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fabricadas anteriormente (ver Fig. 24, imagen superior izquierda). Se trata de un portamuestras mucho más estrecho y cuyo extremo está rebajado en espesor, de manera que sea lo más fino posible. La deposición se realiza sobre esta parte antes de colocar el portamuestras sobre el sensor y sin perforar la membrana, de manera que en

ningún caso puede producirse *milling* en el sensor ni quedar material depositado directamente sobre el mismo.

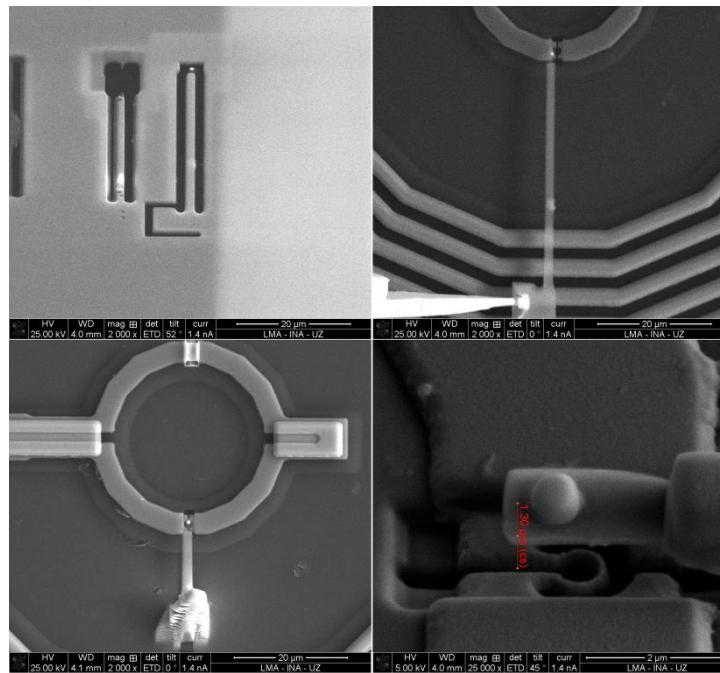


Figura 24.- Imágenes SEM del proceso de colocación de portamuestras más estrechos en el sensor.

En la Fig. 24 aparece una secuencia de imágenes SEM del proceso de colocación, en el que se ha utilizado el nanomanipulador Omniprobe de la misma manera que antes. En la imagen inferior izquierda se aprecia que la muestra está bien centrada sobre la nanoespira. Sin embargo, en la imagen inferior derecha se ve que la distancia entre el substrato y la muestra es mayor de la deseada (aproximadamente 1.4  $\mu$ m). La razón es que, como se observa en la imagen superior derecha, el portamuestras es demasiado largo y se ha tenido que apoyar sobre el circuito primario, que está a una altura superior al substrato. Esto también ha ocurrido en el apartado anterior con los portamuestras originales, por lo que se estima una distancia similar de la parte inferior de las paletas al substrato. Fabricando un portamuestras más corto, por ejemplo, sería posible situar la muestra más cerca del substrato.

## 6. MEDIDAS DE LAS SEÑALES MAGNÉTICAS DE LOS DISCOS

En este apartado describe un estudio experimental de la sensibilidad del microSQUID frente a nanodiscos superconductores de W depositado. Se han realizado experimentos con discos en el centro, en el borde y sobre la nanoespira, es decir, en los puntos que aparecen en rojo en la Fig. 10.

### MEDIDAS DE DISCOS SITUADOS EN EL CENTRO DEL $\mu$ SQUID

Al microSQUID vacío se le ha añadido sucesivamente el portamuestras con un disco, un segundo disco y un tercero, todos en el centro de uno de los anillos, realizándose una medida en cada caso. En la Fig. 25 se muestran los datos experimentales en función de la frecuencia referentes a las señales real e imaginaria producidas por las distintas configuraciones.

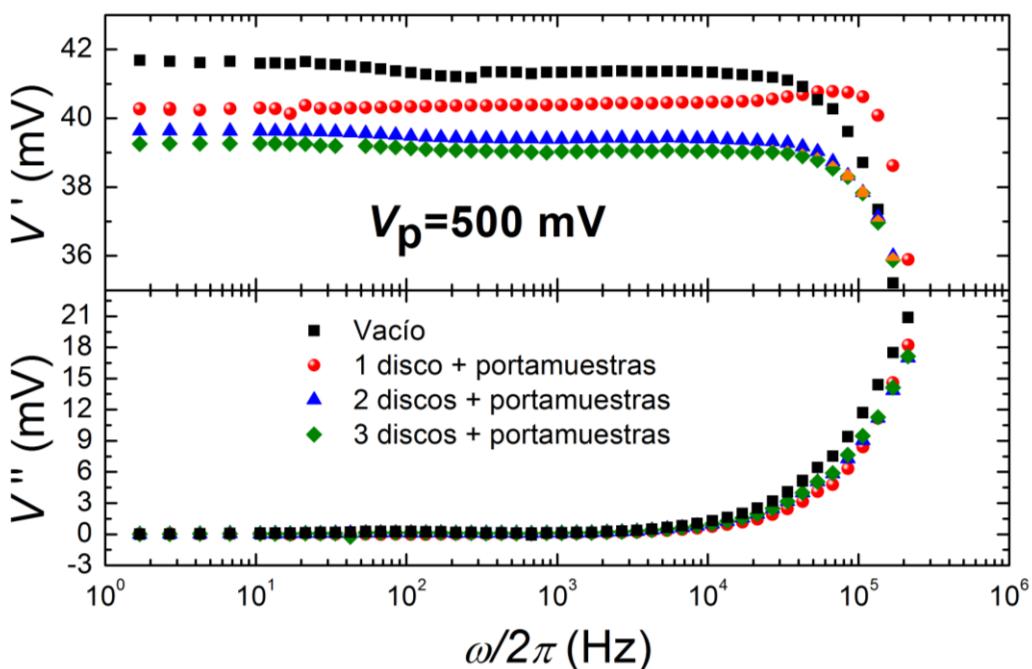


Figura 25.- Datos experimentales de las señales real ( $V'$ ) e imaginaria ( $V''$ ) frente a la frecuencia para distintos casos: MicroSQUID vacío (negro), añadiendo el portamuestras más un disco de W (rojo), más dos discos (azul) y más tres discos (verde) para un  $V_p=500$  mV.

En primer lugar, se aprecia que la señal del SQUID vacío es mucho mayor que la contribución de las nanomuestras. Sin embargo, los discos, de naturaleza diamagnética, son perfectamente detectables. Por otro lado, la eventual dependencia en frecuencia está determinada por la sintonización del SQUID y por la región en la que se cierra el lazo. Esto se ha deducido a partir de varios experimentos de reproducibilidad que no aparecen en este

trabajo. Las diferencias entre las medidas debidas a estas causas se acentúan a alta frecuencia. La señal de los discos es independiente de la frecuencia, aproximadamente lineal con el número de discos y también con  $V_p$ , ya que las medidas con diferentes valores de la excitación han resultado ser proporcionales. Por ello, se puede concluir que los discos muestran un efecto Meissner convencional en el que no se han generado vórtices. Los datos a baja frecuencia, en los que dicha influencia es menor, aparecen en la tabla 2:

	$V' \text{ (mV)}$
<b>Vacío</b>	41.681
<b>1 disco + portamuestras</b>	40.265
<b>2 discos + portamuestras</b>	39.632
<b>3 discos + portamuestras</b>	39.255

	$\Delta V' \text{ (mV)}$
<b>Portamuestras + Disco 1</b>	1.416
<b>Disco 2</b>	0.632
<b>Disco 3</b>	0.377

Tabla 2 .- Izquierda: Valores de las señales en bruto en cada caso. Derecha: Contribución en señal de los discos y el portamuestras.

El valor promedio de la señal producida por un disco es por tanto de 0.5 mV. De esto se deduce que la contribución del portamuestras es también diamagnética y contribuye con una señal del orden de 0.9 mV. La discrepancia entre las señales de los discos 2 y 3 se debe a que estamos en el rango de error del microSQUID y de que, como hemos visto, la deposición ha sido irregular y ha podido haber diferencias sustanciales entre las muestras. Es, sin embargo, esperanzador que la señal de un solo disco de este tamaño sea detectable, y abre perspectivas para el estudio de estos materiales.

## MEDIDA DE UN DISCO SITUADO EN EL BORDE DEL $\mu$ SQUID

En la Fig.26 se muestran los datos experimentales en función de la frecuencia de la señal obtenida en el microSQUID antes y después de depositar un nanodisco de tungsteno en el borde de uno de los anillos. Como antes, la señal magnética producida por el disco ha resultado ser lineal con  $V_p$  e independiente de la frecuencia.

Los datos de baja frecuencia aparecen en la tabla 3:

	$V' \text{ (mV)}$
<b>Sin disco</b>	30.791
<b>Con disco en el borde</b>	30.30

	$V' \text{ (mV)}$
<b>Disco en el borde</b>	0.491

Tabla 3.- Izquierda: Valores de las señales en bruto. Derecha: Contribución de la muestra.

En este caso, la magnitud de la señal correspondiente al disco en el borde es del mismo orden que la correspondiente al disco situado en el centro del anillo. Teniendo en cuenta que existe una gran incertidumbre debido a varios factores (en altura, deposiciones irregulares,...), existe un acuerdo cualitativo con la simulación para alturas del orden de 1.5  $\mu$ m, que es la altura estimada a la que se encuentran las muestras, ya que a esas alturas las señales de los discos en el centro y en el borde son del mismo orden.

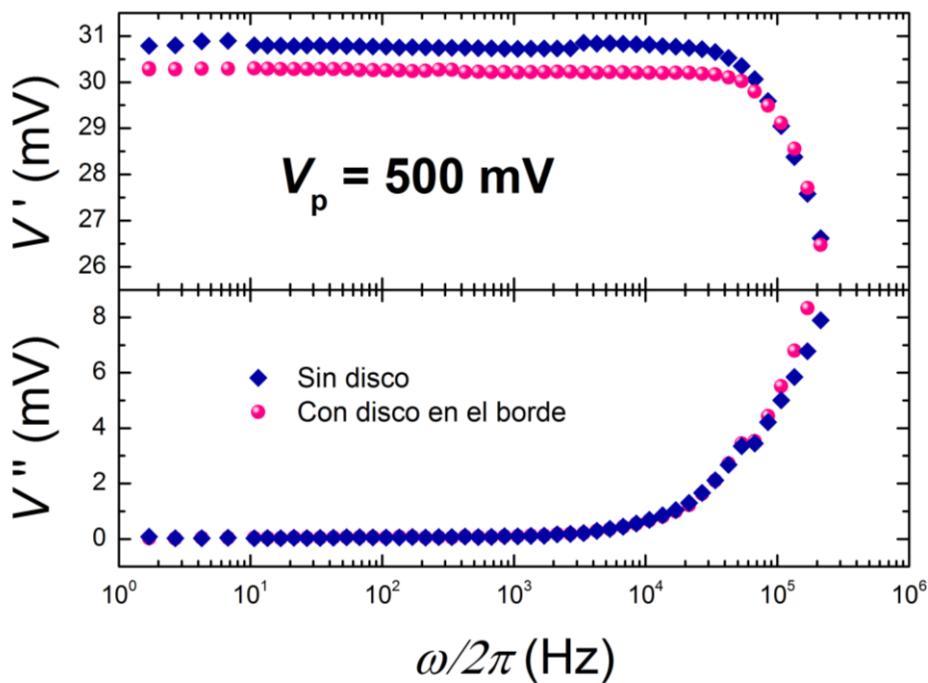


Figura 26 .- Datos experimentales de las señales real ( $V'$ ) e imaginaria ( $V''$ ) antes (azul) y después (rosa) de depositar un disco de W en el borde del microSQUID para un  $V_p=500$  mV.

## MEDIDA DE UN DISCO SITUADO SOBRE LA NANOESPIRA

Por último, en la Fig. 27 aparecen los datos experimentales en función de la frecuencia de la señal obtenida en el microSQUID antes y después de depositar un disco de tungsteno sobre la nanoespira. En este caso se ha utilizado el portamuestras más estrecho descrito en el último apartado del capítulo anterior (ver Fig.24). De igual manera que en los apartados anteriores, la señal es lineal en  $V_p$  e independiente de la frecuencia. Los datos a baja frecuencia aparecen en la tabla 4:

	$V'$ (mV)		$V'$ (mV)
<b>Sin disco</b>	35.105	<b>Disco en la nanoespira</b>	0.243
<b>Con disco en la nanoespira</b>	34.862		

Tabla 4.- Izquierda: Valores de las señales en bruto. Derecha: Contribución de la muestra.

En este caso, aunque el disco ha sido también apreciable, la señal es menor que en los casos anteriores, aproximadamente la mitad, por lo que para este rango de altura la fabricación de una nanoespira no supone una mejora. La simulación realizada en el capítulo 3 también predecía una menor señal para muestras situadas sobre la nanoespira, por lo que podemos decir que existe un acuerdo cualitativo entre ambos estudios para una altura superior a una micra.

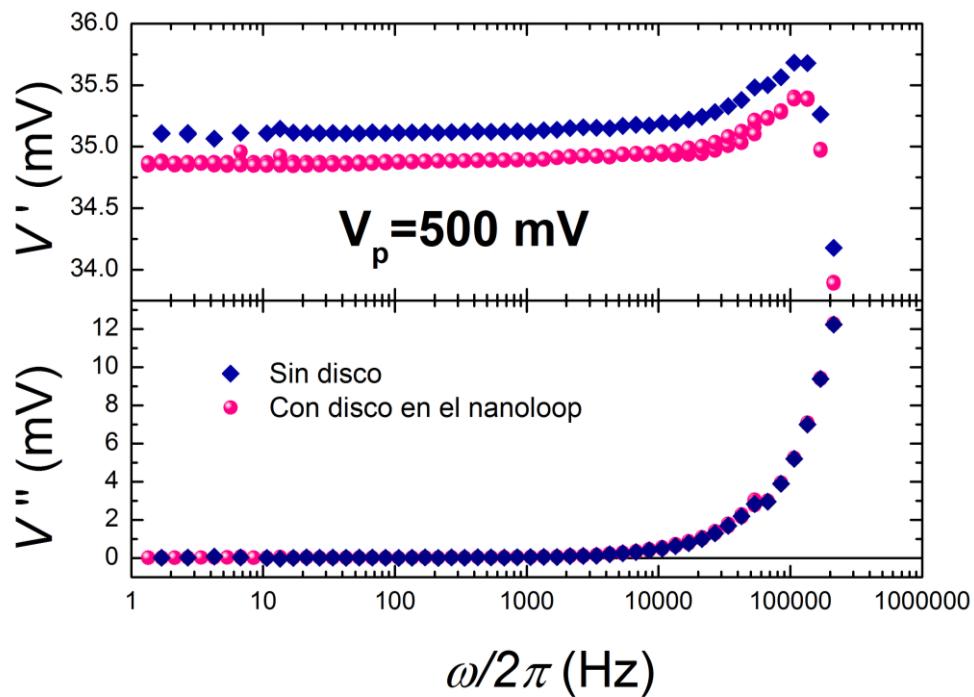


Figura 27.- Datos experimentales de las señales real ( $V'$ ) e imaginaria ( $V''$ ) antes (azul) y después (rosa) de depositar un disco de W en la nanoespira para un  $V_p=500$  mV.

## 7. CONCLUSIONES Y RETOS PARA EL FUTURO

### CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

- Es posible fabricar *loops* de tamaños de tamaño nanométrico sin modificar apreciablemente la respuesta en el  $\mu$ SQUID. Se ha demostrado experimentalmente que el único cambio existente ha sido una variación de la señal independiente de la frecuencia que se puede tratar como un fondo.
- Se ha desarrollado con éxito un método reversible y no destructivo de colocación de nanomuestras en un microsensor, con la posibilidad de que estas puedan ser superconductoras.
- La deposición de discos de tungsteno sobre agujeros no es una buena idea, ya que no llega suficiente gas precursor al interior de los mismos y el proceso de milling se hace relevante.

- La adherencia entre los depósitos de tungsteno mediante FIBID y las membranas de nitruro de silicio no es buena en las condiciones de medida para muestras grandes (por ejemplo, discos de 9  $\mu\text{m}$  de diámetro).
- Es posible reparar un sensor microSQUID cortado mediante el depósito por FIBID de W en la zona dañada.
- Los discos superconductores de tamaño nanométrico han sido detectados en todas las posiciones consideradas. La señal no aumenta al acercar la muestra al borde o a la nanoespira porque no hemos podido reducir la altura sobre el sensor.
- El acuerdo entre la simulación y los datos experimentales ha resultado ser cualitativamente bueno para alturas superiores a una micra. Sin embargo, en ese rango de alturas la fabricación de una nanoespira no supone una mejora.

## RETOS PARA EL FUTURO

Teniendo en cuenta estas conclusiones, es necesario abordar en el futuro los siguientes retos experimentales:

- Mejorar el método de colocación de portamuestras, minimizando al máximo el daño ocasionado al sensor (restos de soldadura, agujeros, etc.) y haciendo posible el emplazamiento de las muestras a la altura deseada. Una idea puede ser fabricar portamuestras más cortos, de manera que al soldar no apoyen en el circuito primario. En ese caso, la altura será menor y la cantidad de Pt utilizado para soldar también.
- Estudiar y mejorar la adherencia del tungsteno depositado mediante FIBID sobre un sustrato de nitruro de silicio. Una posibilidad puede ser sujetar la muestra mediante la deposición de otros materiales o hacer agujeros en el substrato para aumentar la superficie de contacto.
- Optimizar la eficacia de la nanoespira colocando las muestras más cerca de ella, realizando experimentos con muestras superconductoras a menor altura, o incluso, con otro tipo de muestras magnéticas, insertándolas dentro de la misma y comparar la señal obtenida con muestras similares en otros puntos del sensor.
- Desarrollar un susceptómetro microSQUID capaz de medir bajo campos superiores a 10 Oe, con el objetivo de estudiar la dinámica de los vórtices.

Llevando a cabo estas tareas se podrá abordar un estudio sistemático de medidas de nanodiscos superconductores con diferentes radios que permitan validar los valores teóricos mostrados en la figura 8.

# REFERENCIAS

---

- [1] C.P. Foley y H. Hilgenkamp, " Why NanoSQUIDs are important: An introduction to the focus issue", *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 200, no 6, p.064001, Junio 2009.
- [2] D. Drung, J. Storm, F. Rueude, A. Kirste, M. Regin, T. Schurig, A.M. Repollés, J. Sesé y F. Luis, "Thin-film microsusceptometer with integrated nanoloop ", *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol 24, no 4, p. 1600206, Agosto 2014.
- [3] W. Whyte, *Cleanroom Technology: Fundamentals of Design, Testing and Operation*. Wiley, Chichester, 2010.
- [4] [ina.unizar.es](http://ina.unizar.es)
- [5] R. Córdoba. *Nanoestructuras funcionales fabricadas mediante un haz de electrones focalizado*. Colección de estudios de física. Zaragoza, 2012.
- [6] C. Mack. *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, Wiley, Chichester, 2007.
- [7] A.J. Nijdam, *Anisotropic wet-chemical etching of silicon*, Eschende,2001.
- [8] J. Clarke y A.I. Braginski, *The SQUID Handbook*, Wiley, Weinheim, 2004.
- [9] R.C. Jaklevic, J. Lambe, A.H. Silver y J.E. Mercerau, "Quantum Interference effects in Josephson tunneling", *Phys. Rev. Lett.*, vol.12, p. 159-160, febrero 1964.
- [10] I. Guillamón, H. Suderow, S. Vieira, A. Fernández-Pacheco, J. Sesé, R. Córdoba, J.M. de Teresa y M.R. Ibarra, "Nanoscale superconducting properties of amorphous W-based deposits grown with a focused-ion-beam", *New Journal of Physics*, 10, Septiembre 2008, 093005.
- [11] E.S. Sadki, S. Ooi y K.Hirata, "Focused ion beam induced deposition of superconducting thin films" *Physica C*, 426-431, (2005), 1547.
- [12] D. Spoddig, K. Schindler, P. Rödiger, J. Barzola-Quiquia, K.Fritsch, H. Mulders y P. Esquinazi, "Transport properties and growth parameters of PdC and WC nanowires" *Nanotechnology* 18 (2007).
- [13] I.J. Luxmoore, I.M. Ross, A.G.Cullis, P.W.Fry, J. Orr, P.D. Buckle, J.H. Jefferson, "Low temperature electrical characterization of tungsten nano-wires fabricated by electron and ion beam induced chemical vapor deposition" *Thin Solid Films*, 515 ,(2007), p.6791-6797
- [14] I. Guillamón, H. Suderow, A.Fernández-Pacheco, J. Sesé, R. Córdoba, J.M. de Teresa, M.R. Ibarra y S. Vieira, "Direct observation of melting in a two-dimensional

supereconducting vortex lattice" (Supplementary Information), *Nature Physics* 5, Agosto 2009, p.651-655.

- [15] J.R. Clem y A. Sánchez, "Hysteretic losses of susceptibility of thin superconducting disks" *Phys. Rev. B.* 50, 15, Octubre 1994, p. 9355-9362.
- [16] C.P. Bean, "Magnetization of High Field Superconductors" *Reviews of Modern Physics*, Enero 1964, p.31-39
- [17] A.C. Rose-Innes y E.H. Rhoderick, *Introduction to superconductivity*, Pergamon Press, Oxford, 1978
- [18] T. Sorop, *Experiments on magnetic and superconducting nanowires and magnetic nanoparticles*, (2004)
- [19] L.P. Gorkov, "Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity" *Sov. Phys. JETP*, 9 (1959).
- [20] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, Krieger, Malabar, 1975.