

# El efecto Josephson y sus aplicaciones: sensores nanoSQUID para caracterización magnética en la nanoescala

M. J. Martínez-Pérez

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) y  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
CSIC-Universidad de Zaragoza  
50009 Zaragoza, España  
[pemar@unizar.es](mailto:pemar@unizar.es)

*Premio a la Investigación de la Academia 2021. Sección de Físicas*

## Resumen

Los sensores SQUID han sido utilizados desde los años ochenta para estudiar el magnetismo de la materia en la nanoescala. Sin embargo, desde los experimentos pioneros de Wolfgang Wernsdorfer ha habido pocos grupos que hayan conseguido aplicar esta técnica de manera exitosa. En este artículo de revisión repasaremos los conceptos teóricos que nos permitirán comprender el funcionamiento y diseño de sensores nanoSQUID y las posibles dificultades de su uso. Analizaremos también un número de dispositivos capaces de explotar los beneficios de diferentes uniones Josephson y haremos un repaso extenso sobre ejemplos relevantes de medidas nanoSQUID aplicadas a problemas interesantes en magnetismo. Finalmente, veremos otros usos de las uniones Josephson muy relevantes en tecnologías cuánticas.

## Índice

Índice	55
1. Introducción	57

<b>2. La unión Josephson</b>	<b>60</b>
2.1. Modelo RCSJ . . . . .	65
<b>3. El SQUID dc</b>	<b>71</b>
3.1. La cuantización del flujo en el SQUID dc . . . . .	71
3.2. Ecuaciones básicas . . . . .	73
3.3. Funcionamiento de un SQUID dc . . . . .	76
3.4. Del SQUID al nanoSQUID . . . . .	79
<b>4. nanoSQUIDs basados en distintas uniones Josephson</b>	<b>81</b>
4.1. Uniones túnel tipo SIS . . . . .	82
4.2. Uniones tipo SNS . . . . .	83
4.3. Uniones Josephson basadas en constricciones . . . . .	84
4.4. NanoSQUIDs de cuprato . . . . .	87
<b>5. NanoSQUIDs aplicados al nanomagnetismo. Medidas experimentales</b>	<b>89</b>
5.1. Nanohilos magnéticos . . . . .	89
5.2. Vórtices magnéticos . . . . .	94
5.3. Vórtices nanoscópicos . . . . .	98
5.4. Nanopartículas magnéticas . . . . .	101
5.5. Susceptometría ac e imanes moleculares . . . . .	104
<b>6. Perspectiva</b>	<b>112</b>
<b>7. APÉNDICE: Otras aplicaciones del efecto Josephson</b>	<b>113</b>
7.1. La unión Josephson irradiada: el patrón del Voltio . . . . .	113
7.2. Efectos cuánticos en circuitos Josephson: los qubits superconductores . . .	114
7.3. La inductancia no lineal de la unión Josephson: amplificadores paramétricos	119
7.4. El término $\cos \delta$ : caloritrónica coherente . . . . .	122
<b>8. Agradecimientos</b>	<b>124</b>
<b>9. Referencias</b>	<b>125</b>

## 1. Introducción

Los SQUID, del inglés *Superconducting Quantum Interference Device*, son una de las manifestaciones más bellas de coherencia cuántica. Un sensor SQUID dc consiste en dos secciones superconductoras unidas débilmente formando un anillo. Su funcionamiento resulta de la unión del efecto Josephson, que repasaremos en la Sección 2, y la cuantización del flujo en un anillo superconductor, que veremos en la Sección 3. Como consecuencia, se produce la interferencia de las funciones de onda macroscópicas de ambas secciones, dando lugar a una dependencia periódica de las propiedades eléctricas del dispositivo en función del flujo magnético que atraviesa el anillo. En primera instancia, esta estructura sirvió para demostrar la existencia del efecto Josephson [45]. Además, los SQUID permiten transducir flujo magnético en voltaje siendo, por lo tanto, estupendos sensores de campo magnético, corriente, imanación o, incluso, posición [20, 53].

La aplicación más extendida de los SQUID es el estudio del magnetismo de la materia. A ella dedicaremos gran parte de este artículo de revisión (ver Sección 4). Estos sensores pueden encontrarse en MPMS (del inglés, *Magnetic Property Measurement System*) de laboratorios de física y química de todo el mundo. En estos dispositivos, el campo magnético  $B$  creado por la muestra se acopla a una bobina captora que está, a su vez, inductivamente acoplada a un anillo SQUID (ver Fig. 1a). Las bobinas captoras suelen tener áreas en el rango de los  $\text{mm}^2$  o  $\text{cm}^2$ . La figura de mérito del magnetómetro es el ruido magnético  $\sqrt{S_B} = \sqrt{S_\Phi}/A_{\text{eff}}$ , donde  $S_\Phi$  es el ruido de flujo y  $A_{\text{eff}}$  es el área efectiva del SQUID. Para disminuir el ruido magnético es necesario aumentar  $A_{\text{eff}}$ . Pero, como veremos a continuación, el ruido de flujo depende linealmente de la inductancia del SQUID  $L$ , por lo que ésta debe mantenerse lo más baja posible. Para cumplir estos dos requisitos irreconciliables se introdujo el SQUID tipo *washer* (ver Fig. 1b). El área efectiva de este anillo superconductor se convierte en  $A_{\text{eff}} = dD$ , donde  $d$  ( $D$ ) es el diámetro interno (externo) de la bobina. Por otra parte, la inductancia se aproxima a  $L \approx 1,25\mu_0 d$ , con  $\mu_0$  la permeabilidad del vacío. Esto permite aumentar  $A_{\text{eff}}$  ( $D \sim 100 \mu\text{m}$ ) mientras que  $L$  se mantiene por debajo del rango de los 100 pH ( $d \sim 10 \mu\text{m}$ ). En cuanto a los materiales, el niobio es el superconductor más utilizado actualmente y las uniones Josephson suelen consistir en multicapas de Nb/Al-AIO<sub>x</sub>/Nb [38].

Al profundizar en la teoría de ruido térmico en SQUIDs [104], se comprobó que la resolución en energía de un SQUID dc dependía directamente de su inductancia según

$\varepsilon = S_{\Phi}/(2L)$ . De esta manera, reducir  $L$  permite disminuir el ruido del SQUID [56]. Esto último originó la investigación en SQUIDS microscópicos en los años 80 [111] para estudiar pequeños sistemas magnéticos. Los primeros dispositivos de este tipo fueron introducidos por Ketchen en 1984 [50] en forma de microsusceptómetros y su legado todavía es explotado por el grupo de Kathryn Moler en la universidad de Stanford para desarrollar microscopios magnéticos de barrido [11]. Probablemente, el auténtico pionero en el desarrollo de nanoSQUIDS capaces de detectar la señal de nanopartículas magnéticas individuales es Wolfgang Wernsdorfer quien puso en práctica esta técnica en la década de los 90 [117, 113]. Más recientemente, destaca la aparición del SOT (del inglés, *SQUID-on-tip*) introducido por Eli Zeldov en el Instituto Weizmann [30, 108]. En este dispositivo, el anillo SQUID es construido directamente en la punta de una nanopipeta de cuarzo, llevando la sensibilidad al límite de un espín individual.

Actualmente existen numerosos grupos de investigación centrados en el desarrollo de dispositivos nanoSQUID aplicados al estudio de pequeños sistemas magnéticos o nanopartículas individuales. Sin embargo, muchos de estos sensores no llegan nunca a cumplir su objetivo. El motivo principal es que son dispositivos restringidos a rangos de temperatura muy reducidos, o que no pueden ser utilizados bajo la aplicación de campos magnéticos elevados. Estas dos últimas características son fundamentales para extraer información interesante de medidas de caracterización magnética. En este trabajo nos centraremos en experimentos exitosos de detección de nanopartículas magnéticas con nanoSQUIDS dc (ver Sección 5). Existen también otras técnicas ultra-sensibles como los sensores basados en vacantes en diamante [96, 105] (más difícil de implementar a bajas temperaturas y bajo campos magnéticos variables) o los sensores de fuerza [29] (menos versátiles que los magnetómetros nanoSQUID). Además, los sensores micro-Hall [61] o la microscopia MOKE [29] se suelen aplicar al estudio de materiales magnéticos pero son órdenes de magnitud menos sensibles que un sensor nanoSQUID. El lector interesado puede encontrar artículos de revisión sobre estas técnicas en las referencias [95], [80], [90] y [78], respectivamente.

Aparte de su aplicación para estudiar materiales magnéticos, los magnetómetros SQUID se utilizan también, por ejemplo, para detectar las señales magnéticas minúsculas que produce el cerebro o el corazón humano. También han sido utilizados en el sector aeroespacial para detectar fallos en componentes y en investigación arqueológica o geológica no destructiva [10]. Un SQUID conectado inductivamente a una fuente de voltaje en serie con

una resistencia resulta en un voltímetro de altísima precisión. Además, el efecto Josephson persiste hasta frecuencias enormemente altas ( $\approx 100$  GHz) permitiendo imaginar aplicaciones en un ancho de banda enorme [21]. Por ejemplo, los SQUIDs constituyen excelentes amplificadores rf para medidas de resonancia magnética nuclear usando campos magnéticos reducidos. Las uniones Josephson sirven como detectores de radiación o pueden usarse para leer sensores de fotones individuales tipo TES (del inglés, *Transition-Edge Sensor*) que permiten detectar rayos X en telescopios espaciales. Las uniones Josephson también constituyen la esencia del patrón de voltio más utilizado en la actualidad (ver Apéndice 7.1).

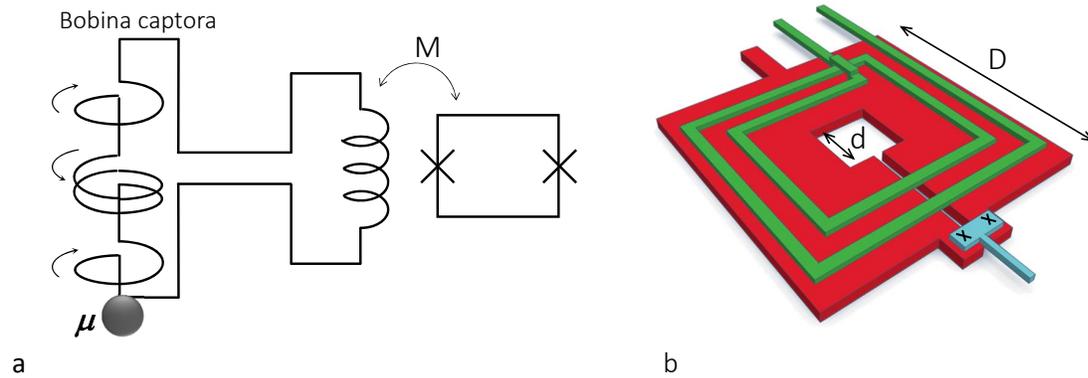


Figura 1: a: Esquema típico de un magnetómetro SQUID acoplado inductivamente ( $M$ ) a una bobina captora que puede tener forma gradiométrica para ser insensible a campos magnéticos homogéneos. Esta bobina capta la señal magnética de una muestra con momento magnético  $\mu$ . b: Implementación real del esquema anterior con láminas delgadas. El anillo SQUID (rojo, con las uniones Josephson representadas con una cruz) se acopla a una bobina captora de varias vueltas (verde). Esta configuración permite alcanzar un buen acoplo entre la bobina captora y el SQUID que, gracias a su configuración tipo *washer* alcanza áreas efectivas grandes (para mejorar la resolución de campo) manteniendo la inductancia pequeña (para reducir el ruido). La fabricación se lleva a cabo mediante técnicas convencionales de litografía óptica en láminas delgadas de niobio y multicapas de Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb para las uniones Josephson.

Pero la física tras un SQUID es enormemente rica y no se limita sólo a la interferencia cuántica sino que resulta, también, en un objeto altamente no-lineal cuya inductancia puede modularse fácilmente. Estas dos características han ligado de manera inseparable los SQUID y las uniones Josephson con el desarrollo de circuitos superconductores para tecnologías cuánticas. Los circuitos Josephson son parte de los bits cuánticos (qubits) más utilizados hasta la fecha (ver Apéndice 7.2) y, también, permiten construir los amplificadores criogénicos más sensibles de la actualidad, los amplificadores paramétricos (ver Apéndice

7.3). Estos basan su operación en circuitos resonantes superconductores cuya frecuencia de resonancia puede ser rápidamente modulada. Los SQUID también son muy utilizados en investigación fundamental. Un ejemplo es la optomecánica cuántica de cavidades [94] o la electrodinámica cuántica de cavidades donde estos dispositivos permitieron observar experimentalmente por primera vez las partículas virtuales que componen el vacío cuántico [119]. Recientemente, la física del efecto Josephson ha permitido también diseñar circuitos caloritrónicos donde las corrientes térmicas pueden ser controladas de manera coherente (ver Apéndice 7.4).

## 2. La unión Josephson

Tal y como describe la teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer [7] (BCS), los electrones que componen un superconductor forman pares de Cooper por debajo de una cierta temperatura crítica ( $T_c$ ). Además, aparece un gap de energía  $\Delta$  en la densidad de estados de los electrones desapareados (cuasipartículas):

$$2\Delta(T = 0) = 3,53k_B T.$$

Esta energía ( $2\Delta$ ) es precisamente el costo de romper un par de Cooper. En el estado superconductor, estos pares están fuertemente correlacionados compartiendo un único centro de masas. En este estado, todo el condensado superconductor puede describirse con una función de onda macroscópica (o parámetro de orden)  $\Psi = \Psi_0 e^{i\varphi}$  donde  $|\Psi_0|^2$  es proporcional a la densidad de pares de Cooper  $n_s$ . En un superconductor, incluso en ausencia de campos electromagnéticos, el gradiente de esta fase  $\nabla\varphi$  origina el movimiento del fluido de pares de Cooper (de hecho  $\hbar\nabla\varphi$  es el momento  $\mathbf{p}$ ). Según la segunda ecuación de Ginzburg Landau, la densidad de corriente puede escribirse como:

$$(1) \quad j_s = \frac{q_s n_s}{m_s} (\hbar\nabla\varphi - q_s \mathbf{A}) = \frac{q_s n_s}{m_s} \hbar\nabla\phi,$$

con  $q_s = 2e$ ,  $m_s = 2m$ ,  $\mathbf{A}$  el potencial magnético vector ( $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ ),

$$(2) \quad \phi = \mu_0 \lambda_L^2 \oint \mathbf{j}_s d\mathbf{l} = \varphi - \frac{q_s}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{A} d\mathbf{r} = \varphi - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{A} d\mathbf{r},$$

la fase invariante de gauge y  $\lambda_L = \sqrt{m_s/\mu_0 q_s^2 n_s}$  la longitud de penetración de London. Tenemos, por lo tanto, que  $j_s \propto n_s \nabla\phi$  donde, recordemos,  $n_s$  y  $\phi$  dependen de la posición.

Una unión Josephson puede definirse de manera general como una unión débil entre dos electrodos superconductores. Ésta puede ser de varios tipos. En su trabajo original, Josephson consideró una lámina delgada de material aislante donde los pares de Cooper son capaces de pasar por efecto túnel. También, una barrera metálica normal exhibe propiedades de unión Josephson, aunque el transporte esté dominado por procesos de reflexión de Andreev [86]. Una constricción, punto de contacto o puente de Dayem suficientemente estrecho es otro ejemplo de unión Josephson [2]. En este caso, la constricción tiene que tener dimensiones comparables o menores que la longitud de coherencia ( $\xi$ , que da idea del “tamaño” de un par de Cooper). En el caso de uniones Josephson cortas, que satisfacen aproximadamente la relación de fase sinusoidal que veremos en la eq. (3), es también necesario que su longitud sea menor que la longitud de penetración de London ( $\lambda_L$  que da idea de la penetración del campo magnético dentro del superconductor). Incluso, en el caso de los superconductores de cuprato (e.g.,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), una frontera de grano o defectos cristalinos se comportan como una unión débil [42]. Esto se debe a que, en estos materiales, la longitud de coherencia es enormemente pequeña y anisotrópica. Las fronteras de grano se comportan por tanto como diminutos puntos de contacto en paralelo. En la Tabla 1 se resumen algunas propiedades relevantes de superconductores utilizados habitualmente para fabricar uniones Josephson y SQUIDS.

Material	$T_c$ (K)	$\lambda_L$ (nm)	$\xi$ (nm)	$B_{c1}$ (T)	$B_{c2}$ (T)	$\Delta$ (meV)
Pb	7.2	37	83	-	-	2.7
Al	1.18	16	1600	-	-	0.34
Nb	9.25	39	38	0.2	0.27	3.0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92	$140^\perp$ $700^\parallel$	$1,5_{ab}$ $0,3_c$	$0,085^\perp$ $0,025^\parallel$	$130^\perp$	50-60

Tabla 1: Temperatura crítica ( $T_c$ ), longitud de penetración London ( $\lambda_L$ ), longitud de coherencia ( $\xi$ ), campo crítico ( $B_{c1}$  y  $B_{c2}$ ) y gap superconductor ( $\Delta$ ) de distintos materiales superconductores.

Los materiales con  $T_c$  (y, por lo tanto,  $\Delta$ ) elevado son siempre ventajosos. La longitud de solapamiento de las funciones de onda superconductoras en ambos electrodos es del orden de  $\xi$  por lo que también es útil utilizar materiales con longitud de coherencia elevada. Para minimizar la penetración del flujo magnético y el atrapamiento de vórtices de Abrikosov en el material, conviene que  $\lambda_L$  sea bajo. Esto hace que los superconductores tipo II (para

los cuales  $\xi < \sqrt{2}\lambda_L$ , e.g.,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y Nb) parezcan menos atractivos para aplicaciones Josephson. No obstante, estos materiales también exhiben campos críticos elevados (con  $B_{c1}$  como inicio de la penetración de vórtices de Abrikosov y  $B_{c2}$  como límite para la destrucción del estado superconductor) lo que permite su operación bajo la aplicación de campos magnéticos. Esto último representa una ventaja importante en aplicaciones de magnetometría.

En todos estos tipos de uniones se produce un solapamiento de las funciones de onda superconductoras de ambos electrodos que permite el paso de los pares de Cooper por efecto túnel sin disipar energía. La densidad de supercorriente  $j_s$  tiene que ser constante en el espacio a lo largo de la unión Josephson. Como la densidad de pares de Cooper cae en la región no superconductora de la unión, tenemos que  $\phi$  debe exhibir un pico y, por lo tanto,  $\nabla\phi$  debe hacer un salto en la barrera. La supercorriente resultante será función de esta diferencia de fase en la unión Josephson  $\delta = \phi_{1'} - \phi_1$  (donde los subíndices 1, 1' se refieren a ambos superconductores a la derecha e izquierda de la barrera). Además, las fases son periódicas  $2\pi$  lo que, intuitivamente, hace pensar que la supercorriente será una función periódica de  $\delta$ . Teniendo en cuenta que la invariancia bajo inversión temporal cancela la aparición de términos tipo coseno, la corriente a través de una unión débil toma la forma de la famosa primera ecuación de Josephson [48, 3]:

$$(3) \quad I = I_0 \text{sen } \delta,$$

donde  $I_0$  es la corriente crítica de la unión Josephson. Para profundizar un poco más en la derivación original de Josephson y su primera ecuación ver el apéndice 7.4.

En general,  $I_0$  se aproxima bien a la relación de Ambegaokar-Baratoff:

$$I_0 = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T}.$$

Aquí,  $\Delta(T)$  es el gap superconductor del material dependiente de la temperatura y  $R$  es la resistencia de la unión Josephson en estado normal. En el límite de muy baja temperatura ( $T \ll T_C$ ), la relación de Ambegaokar-Baratoff se reduce a:

$$(4) \quad I_0 = \frac{\pi\Delta}{2eR}$$

Como hemos visto, un gradiente espacial de la fase origina una supercorriente. Además, la variación temporal de la fase puede causar un voltaje o, dicho de otra manera, que el

material entre en el estado disipativo. Esto puede verse fácilmente derivando  $\delta$  respecto del tiempo:

$$(5) \quad \delta = \frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \int_1^{1'} \mathbf{j}_s d\mathbf{r} = \varphi_{1'} - \varphi_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{1'} \mathbf{A} d\mathbf{r}.$$

$$\dot{\delta} = \dot{\varphi}_{1'} - \dot{\varphi}_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{1'} \dot{\mathbf{A}} d\mathbf{r}.$$

Teniendo en cuenta que la función de onda  $\Psi \propto e^{-iEt/\hbar}$  se entiende que la diferencia  $\dot{\varphi}_{1'} - \dot{\varphi}_1$  equivale a la diferencia de energía de los dos superconductores  $\dot{\varphi}_{1'} - \dot{\varphi}_1 = (E_{1'} - E_1)/\hbar$ . Además, la derivada temporal del potencial magnético vector equivale al potencial inducido  $-2\pi/\Phi_0 \int_1^{1'} \dot{\mathbf{A}} d\mathbf{r} = 2eU_{ind}/\hbar$ . Así, se ve fácilmente que la derivada temporal de la fase equivale a la diferencia de potencial total en la barrera ( $2eU/\hbar$ ). De esta manera Josephson obtuvo su segunda ecuación [48, 3]:

$$(6) \quad \mathcal{V}(t) = \frac{\hbar}{2e} \dot{\delta} = \frac{\Phi_0}{2\pi} \dot{\delta}.$$

con  $\Phi_0 \approx 2,07 \times 10^{-15}$  Vs el cuanto de flujo que definiremos a continuación. El voltaje total resultante se obtiene como el promedio temporal  $V = \langle \mathcal{V}(t) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{V}(t) dt$ .

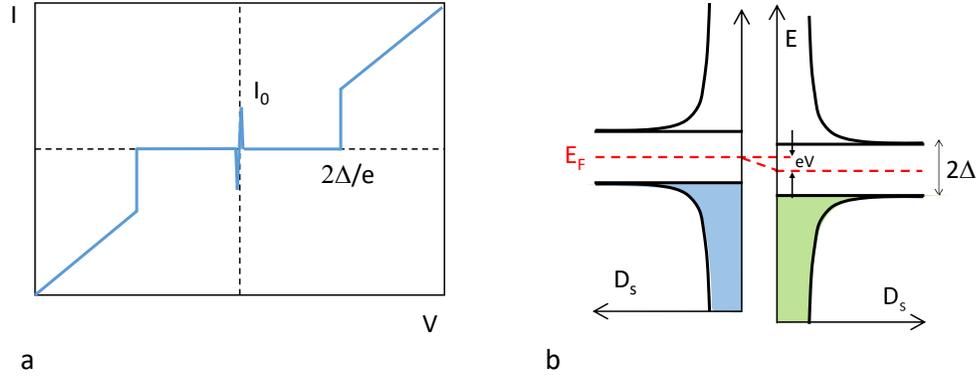


Figura 2: a: Unión Josephson polarizada en voltaje. La corriente de cuasipartículas es cero para voltajes  $|V| < 2\Delta/e$ . Cuando el voltaje supera esta cantidad, los electrones desapareados pueden atravesar la barrera por efecto túnel. Experimentalmente, es muy difícil polarizar a  $|V| \sim 0$  una unión Josephson debido a la impedancia no nula de una fuente de voltaje real. Como la resistencia de la unión tiende a cero cuando  $|V| \sim 0$ , la fuente se comporta en la práctica como una fuente de corriente que se detecta como un pico de supercorriente. b: Representación esquemática de la densidad de estados de cuasipartículas  $D_s$  en una unión débil entre dos superconductores idénticos caracterizados por un gap  $\Delta$ . La aplicación de una diferencia de potencial desplaza el nivel de Fermi  $E_F$  de un electrodo respecto del otro una cantidad  $eV$ .

Las ecuaciones de Josephson permiten entender el comportamiento de una unión Josephson polarizada en voltaje (ver Fig. 2a). En esta configuración, la unión se comporta como una sonda para inspeccionar la densidad de estados y el gap superconductor del material. Para entenderlo, debemos imaginar la forma de la densidad de estados de las cuasipartículas en un superconductor que exhibe un gap de energía alrededor del nivel de Fermi. Cuando el voltaje aplicado es igual a cero, no hay procesos túnel de cuasipartículas. Solo los pares de Cooper pueden atravesar la barrera dando lugar a un pico de corriente de característico e igual a  $I_0$ . Al aumentar el voltaje, la unión entra en estado disipativo y el paso de pares de Cooper sigue la segunda ecuación de Josephson. Es decir, la diferencia de fase comienza a depender del tiempo como  $\delta(t) = \delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} Vt$ . Insertando esta relación en la primera ecuación de Josephson (eq.3) obtenemos  $I = I_0 \text{sen}(\delta_0 + \omega_J t)$ . Es decir, la corriente de pares de Cooper oscila a la frecuencia de Josephson  $f_J \equiv \frac{\omega_J t}{2\pi} = \frac{V}{\Phi_0} = 483,6 \text{ GHz/mV } V$ . Esto convierte a la unión Josephson en una fuente de altas frecuencias controlable mediante voltaje. Esta corriente es difícilmente observable en un experimento de ya que la fase oscila rápidamente haciendo que el promedio temporal  $\langle \text{sen } \delta \rangle_T = 0$ , lo que da lugar a una supercorriente dc nula. Por otra parte, debido a la existencia del gap, las cuasipartículas tampoco pueden pasar por efecto túnel. De esta forma la corriente total es cero. Al ir aumentando el voltaje progresivamente, se desplaza el potencial químico de un electrodo respecto del otro hasta que, eventualmente, las cuasipartículas pueden atravesar la barrera. Esto da lugar a un salto brusco de la corriente de cuasipartículas que permite caracterizar experimentalmente la magnitud del gap superconductor (ver Fig. 2b).

Resulta interesante fijarse también en la inductancia de la unión Josephson  $L_J$ . El voltaje que atraviesa un inductor satisface la relación

$$(7) \quad \mathcal{V}(t) = L_J \frac{\partial I}{\partial t}.$$

Expresando  $\frac{\partial I}{\partial t}$  como  $\frac{\partial I}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial t}$  y usando las ecuaciones de Josephson (eqs. 3 y 6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial \delta} &= I_0 \cos \delta, \\ \frac{\partial \delta}{\partial t} &= \frac{2\pi}{\Phi_0} \mathcal{V}(t). \end{aligned}$$

Insertando las expresiones anteriores en eq. (7) obtenemos:

$$(8) \quad L_J(I) = \frac{L_{J0}}{\cos \delta} = \frac{L_{J0}}{\sqrt{1 - I^2/I_0^2}},$$

con  $L_{J0} = \frac{\Phi_0}{2\pi I_0}$ . Es decir, la unión Josephson es un inductor modulable a través de la corriente  $L_J(I)$ . Esta definición puede considerarse la inductancia efectiva diferencial. Es decir, da idea de la impedancia efectiva de la unión Josephson cuando ésta se conecta a un circuito rf, por ejemplo. Un inductor es un objeto capaz de almacenar energía. En un inductor convencional, la corriente aumenta gradualmente al aplicarse un voltaje constante. Este no es el caso de la unión Josephson donde la corriente comienza a oscilar según la segunda ecuación de Josephson.

Podemos también calcular la energía Josephson  $E_J$  como la integral de la potencia obtenida desde  $t = 0$  cuando comenzamos a aplicar una corriente hasta  $t = t_0$  cuando la corriente deja de aumentar:

$$(9) \quad E_J = \int_0^{t_0} I(t)\mathcal{V}(t)dt.$$

Insertando las relaciones de Josephson para  $I(t)$  (eq. 3) y  $\mathcal{V}(t)$  (eq. 6) obtenemos:

$$E_J = \int_0^{t_0} (I_0 \sin \tilde{\varphi}) \left( \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{d\tilde{\varphi}}{dt} \right) dt = \frac{\Phi_0 I_0}{2\pi} \int_0^\varphi \sin \tilde{\varphi} d\tilde{\varphi},$$

con  $\tilde{\varphi}(t = 0) = 0$  y  $\tilde{\varphi}(t = t_0) = \varphi$ . Integrando obtenemos la expresión para la energía Josephson:

$$(10) \quad E_J = E_{J0}(1 - \cos \varphi),$$

con  $E_{J0} = \frac{\Phi_0 I_0}{2\pi}$ . Esta es la energía de acoplo de los dos electrodos superconductores unidos en una unión Josephson.

### 2.1. Modelo RCSJ

Resulta muy útil detenerse a analizar el famoso modelo RCSJ (del inglés, *Resistively and Capacitively Shunted Junction* [103, 79, 19], ver Figura 3) que describe uniones Josephson polarizadas en corriente. El modelo considera que la corriente que fluye por la unión Josephson se divide en tres canales paralelos: la supercorriente  $I_s$  (eq. 3), una corriente de cuasipartículas disipativa  $I_{qp} = U/R$  atravesando una resistencia  $R$  y una corriente de desplazamiento  $I_d = C \partial U / \partial t$  que atraviesa un condensador  $C$ . También se pueden considerar efectos de ruido (térmico) en un término adicional como una fuente de ruido  $I_N$ . Nosotros despreciaremos este término por el momento. Usando la ley de Kirchhoff para circuitos

eléctricos y las ecuaciones de Josephson, podemos obtener la ecuación del movimiento para la diferencia de fase invariante de gauge  $\delta$ :

$$\frac{\Phi_0}{2\pi R} \dot{\delta} + \frac{\Phi_0 C}{2\pi} \ddot{\delta} = I - I_0 \sin \delta.$$

Que se puede reescribir como:

$$(11) \quad \frac{\Phi_0}{2\pi R} \dot{\delta} + \frac{\Phi_0 C}{2\pi} \ddot{\delta} = -\frac{2\pi}{\Phi_0} \frac{\partial U_J}{\partial \delta},$$

con:

$$(12) \quad U_J = E_{J0}(1 - \cos \delta) - \frac{I}{I_0} \delta.$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación del movimiento de una partícula puntual que se mueve en un potencial ondulado ( $\cos \delta$ ) inclinado (*tilted washboard potential*) como el mostrado en la Fig. 3b:

$$\xi \dot{x} + m \ddot{x} = -\frac{\partial [w(x) - F_d x]}{\partial x}.$$

Siguiendo la analogía, la masa de la partícula ( $m$ ) se identifica con la capacidad  $C$ , la fricción ( $\xi$ ) se corresponde a la conductividad  $1/R$ , la fuerza ( $F_d$ ) que inclina el potencial es la corriente  $I$  y, finalmente, la velocidad corresponde al voltaje  $U$ .

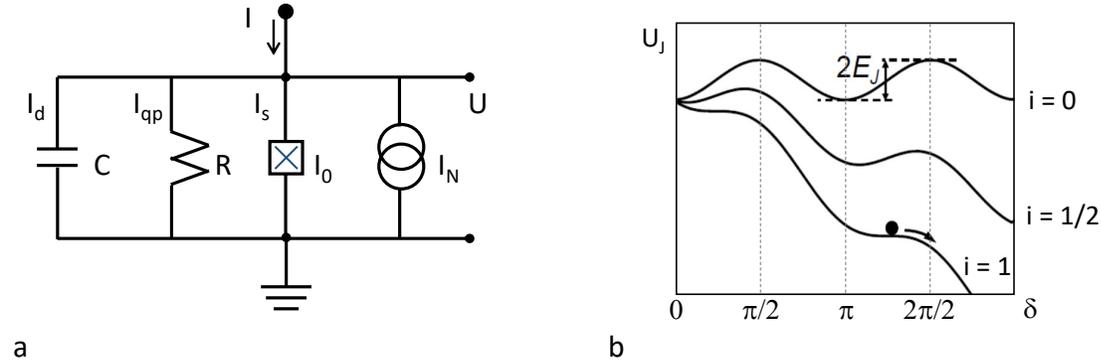


Figura 3: a: Circuito equivalente del modelo RCSJ. La corriente que atraviesa la unión se divide en una corriente de desplazamiento, una corriente de quasipartículas, una corriente de pares de Cooper y un término de ruido que no consideraremos aquí. b: Representación del potencial ondulado inclinado por una fuerza  $I$  por el que se desplaza la partícula imaginaria de masa  $C$  con fricción  $1/R$  y a velocidad  $\dot{\delta} \propto U$ . Cuando la corriente aumenta alcanzando  $i = I/I_0 = 1$ , los mínimos metaestables desaparecen y la partícula comienza a rodar, i.e., la unión Josephson exhibe una caída de potencial.

Resulta también interesante reescribir estas ecuaciones en función de las corrientes normalizadas  $i = I/I_0$ ,  $i_N = I_N/I_0$  y la energía normalizada  $u_J = U_J/E_{J0}$ . Introducimos la frecuencia de plasma  $\omega_{p,I}$  como la frecuencia del circuito  $L_J(I)C$  de la unión:

$$\omega_{p,I}(I) = \frac{1}{\sqrt{L_J(I)C}} = \omega_p(1 - I^2/I_0^2)^{1/4}, \quad \text{con } \omega_p = \sqrt{\frac{2\pi I_0}{\Phi_0 C}}.$$

Es importante resaltar que la frecuencia de plasma depende del cociente  $I_0/C$ . Tanto la corriente crítica como la capacidad escalan con el área de la unión así que  $\omega_p$  es independiente del área y depende solamente de parámetros de fabricación así como del tipo de unión. En uniones típicas Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb se alcanzan densidades de corriente crítica del orden de 100 – 1000 A/cm<sup>2</sup>. En cuanto a la capacidad por unidad de área  $A$ , típicamente se usan espesores de material aislante de  $d \sim 1$  nm y constante dieléctrica  $\epsilon \sim 10$  con lo que  $C/A = \epsilon\epsilon_0/d \sim 10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>, donde  $\epsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12}$  F/m. Con esto se obtienen frecuencias de plasma en el rango de  $\omega_p/2\pi \lesssim 100$  GHz.

La frecuencia característica  $\omega_c$  es la frecuencia de Josephson al voltaje característico  $V_c = I_0R$ :

$$\omega_c = \frac{2\pi}{\Phi_0} I_0 R.$$

Finalmente,  $\omega_{RC}$  es la frecuencia del circuito R-C:

$$\omega_{RC} = \frac{1}{RC}.$$

Notar que  $\omega_p^2 = \omega_c \omega_{RC}$ . Usando estos nuevos parámetros, además del conocido parámetro de Stewart-McCumber:

$$(13) \quad \beta_c = \frac{2\pi}{\Phi_0} I_0 R^2 C = \left(\frac{\omega_c}{\omega_p}\right)^2 = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{RC}}\right)^2 = \frac{\omega_c}{\omega_{RC}},$$

obtenemos:

$$(14) \quad \frac{\ddot{\delta}}{\omega_p^2} + \frac{\dot{\delta}}{\omega_c} = -\frac{\partial u_J}{\partial \delta},$$

o bien:

$$(15) \quad \beta_c \frac{\ddot{\delta}}{\omega_c^2} + \frac{\dot{\delta}}{\omega_c} = -\frac{\partial u_J}{\partial \delta}.$$

Este modelo permite entender intuitivamente el comportamiento de una unión Josephson polarizada en corriente (ver Fig. 4). Mientras la corriente es baja ( $I < I_0$ ), la partícula

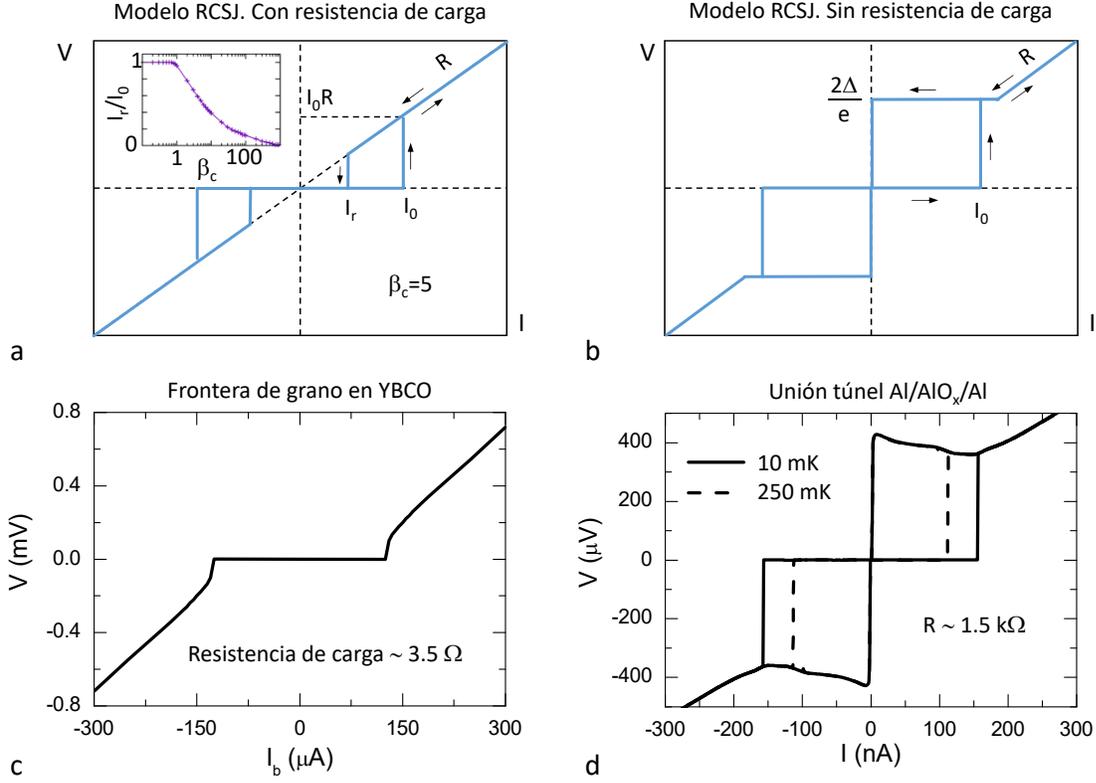


Figura 4: Característica IV de uniones Josephson polarizadas en corriente (teoría y experimento). a: Unión cortocircuitada con una resistencia de carga en régimen subamortiguado ( $\beta_c = 5$ ). Por encima de  $I_0$ ,  $V(I)$  se aproxima a la dependencia lineal de una unión resistiva  $R$ . La corriente  $I_r$  corresponde al valor necesario para que la partícula vuelva a quedar atrapada en un pozo de potencial al disminuir  $I$ . El inset muestra la dependencia de  $I_r(\beta_c)$  que se aproxima a  $I_r/I_0 = 4/(\pi\beta_c^{1/2})$  en el límite  $\beta_c \gg 1$  [33]. b: Unión túnel sin resistencia de carga. Al aumentar la corriente desde cero la unión se comporta de manera similar al caso anterior. Cuando la corriente disminuye desde el estado disipativo a valores  $I < I_0$  se obtiene  $\dot{\delta} \propto V = 2\Delta/e \approx cte$ . En ambos paneles las flechas indican el sentido del ciclo de histéresis. c: Curva experimental obtenida en una unión tipo frontera de grano en YBCO con resistencia de carga de  $3,5 \Omega$  ( $\beta_c < 1$ ). d: Curva experimental obtenida en una unión tipo túnel Al/AlO<sub>x</sub>/Al sin resistencia de carga a distintas temperaturas. La resistencia en el estado disipativo corresponde a  $R \sim 1,5 \text{ k}\Omega$ .

permanece atrapada en un mínimo de potencial. Esto significa que  $\dot{\delta} = 0$  y el voltaje resultante es igual a cero. La partícula oscila a la frecuencia de plasma según la corriente, siendo máxima ( $\omega_{p,I} = \omega_p$ ) para  $I = 0$  y disminuyendo conforme aumenta la corriente hasta hacerse nula para  $I = I_0$ . En este estadio, los pares de Cooper fluyen sin disipar energía. Cuando se alcanza la corriente crítica  $I = I_0$ , desaparece el mínimo metaestable y la partícula comienza a deslizarse ( $\dot{\delta} \neq 0$ ) con el consiguiente aumento del voltaje de

acuerdo con la segunda ecuación de Josephson (eq. 6). Al aumentar la corriente  $I > I_0$ , el transporte comienza a estar dominado por electrones sin aparear o cuasipartículas, que disipan energía dando lugar a un voltaje.

Cuando la corriente disminuye de nuevo desde  $I > I_0$ , el potencial ondulado vuelve poco a poco a su posición horizontal. El comportamiento de la partícula dependerá fuertemente de las características de la unión, i.e., la masa  $m = (\hbar/2e)^2 C$ , la fricción  $1/R$  y la existencia o no de una resistencia de carga. Este comportamiento se cuantifica mediante el parámetro de Stewart-McCumber que da idea del cociente entre la frecuencia característica de la unión y la frecuencia del circuito equivalente  $RC$ . En el caso  $\beta_C > 1$ , la dinámica de la fase es más rápida que la velocidad de carga y descarga del condensador. Esto significa que la energía cinética de la partícula es elevada y continua rodando para valores  $I < I_0$ . Finalmente, la partícula se reatrapará en un valor  $I_r < I_0$ , dando lugar a un proceso histerético. Por ejemplo, la Fig. 4a muestra resultados teóricos obtenidos numéricamente para el caso  $\beta_c = 5$ . En el inset se aprecia claramente el aumento de la histéresis (disminución de  $I_r$ ) para valores crecientes de  $\beta_c$ . El comportamiento de la fase (y, por lo tanto, del voltaje en la unión) para  $\beta_c = 0,1$  y  $\beta_c = 10$  puede verse en la Fig. 5 obtenido a partir de simulaciones numéricas.

En el límite fuertemente subamortiguado ( $\beta_c \gg 1$ ), nos encontramos  $\omega_c \gg \omega_{RC}$ . Esto hace que la dinámica de la unión Josephson se reduzca al comportamiento de un simple circuito  $RC$ , lo que da lugar a un comportamiento óhmico puro (histéresis completa). Es decir, la unión disipa energía al disminuir la corriente hasta llegar al valor  $I = 0$ . Para eliminar la histéresis, es necesario satisfacer  $\beta_C \lesssim 1$ . Como es difícil modificar la capacidad de la unión, este objetivo se suele lograr añadiendo una resistencia de carga en paralelo con la unión. Si esta resistencia es lo suficientemente baja se alcanza el límite fuertemente amortiguado ( $\beta_c \ll 1$ ), en el cual la masa de la partícula es despreciable. Es decir, la partícula queda atrapada en un mínimo del potencial para  $I = I_0$ . Resolviendo la ecuación 15 para  $\beta_c = 0$  e  $I > I_0$  se obtiene  $u(t) = (i^2 - 1)/(i + \cos \omega t)$  con  $\omega = \omega_c \sqrt{i^2 - 1}$ . Es decir, el voltaje  $u$  oscila a frecuencia  $\omega$  que aumenta al ir aumentando la corriente. El voltaje resultante promediado en el tiempo  $V$  es cero para  $I < I_0$  (no-histerético) y aumenta al ir aumentando la corriente como  $V = I_0 R \sqrt{(I/I_0)^2 - 1}$ . Este comportamiento puede apreciarse en la medida experimental mostrada en la Fig. 4c obtenida con una unión tipo frontera de grano en YBCO con una resistencia de carga de  $3,5 \Omega$  a  $T = 4,2 \text{ K}$ .

El comportamiento de uniones no cortocircuitadas es ligeramente distinto (con  $\beta_c \gg 1$ ).

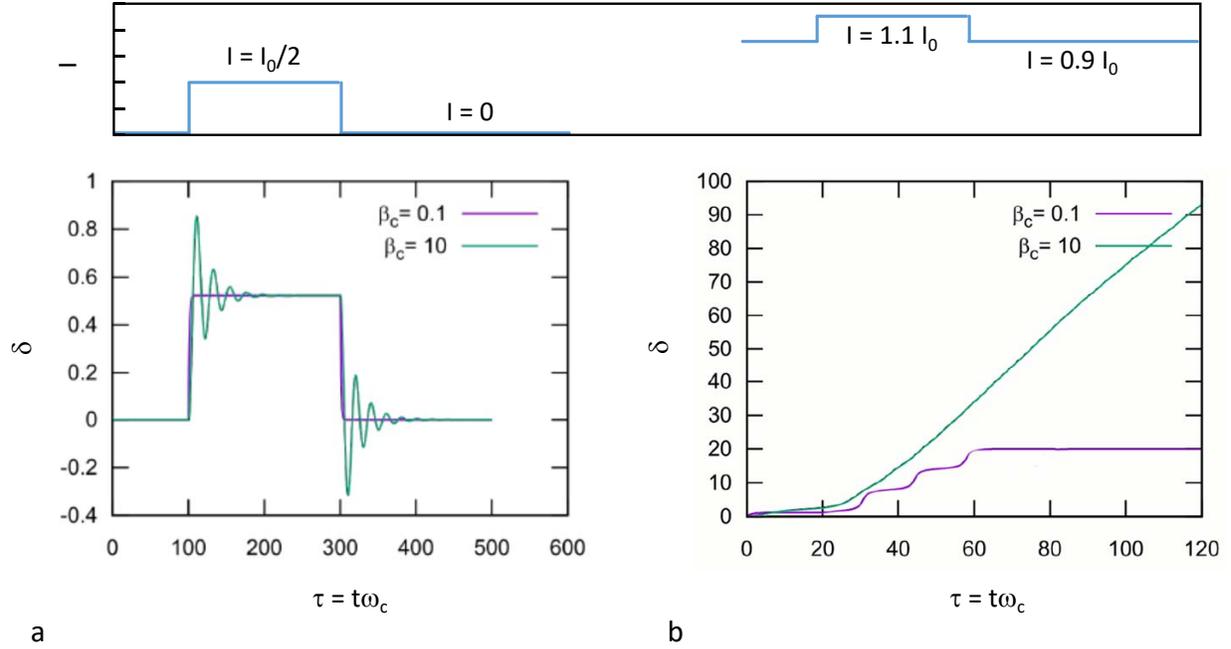


Figura 5: Respuesta de la diferencia de fase a dos pulsos diferentes de corriente en función del tiempo normalizado  $\tau = t\omega_c$ . a: Pulso de corriente subcrítico. La fase responde inmediatamente a cambios de corriente para  $\beta_c = 0,1$  mientras que oscila cuando  $\beta_c = 10$ , en ambos casos el valor medio del voltaje es nulo ( $\dot{\delta} = 0$ ). b: Pulso supercrítico. La fase comienza a cambiar al aumentarse la corriente  $I > I_0$ . En el caso  $\beta_c = 0,1$ , la partícula comienza a deslizarse al desaparecer el mínimo metaestable ( $\dot{\delta} \propto U \neq 0$ ) pero vuelve a quedar atrapada cuando disminuye la corriente ( $\dot{\delta} \propto U = 0$ ). En el caso  $\beta_c = 10$  la partícula continúa deslizando incluso al disminuir la corriente mostrando  $\dot{\delta} \propto U \neq 0$  [33].

En este caso, la aproximación del modelo RCSJ de sustituir el canal de transporte de las cuasipartículas por una resistencia en paralelo es poco realista. El motivo es que dicho canal dista mucho de ser una resistencia lineal sino que  $R$  es aproximadamente óhmica para voltajes  $|V| \geq 2\Delta/e$ , pero tiende a infinito para  $|V| < 2\Delta/e$ . Cuando disminuimos la corriente desde el estado disipativo hasta  $I = I_0$ , la resistencia equivalente de la unión ya no es  $R$  sino  $R \rightarrow \infty$  con lo cual la pendiente de la curva  $I(V)$  se hace cero (conductancia nula). Esto significa que la partícula continua desplazándose por el potencial sinusoidal a velocidad constante para todos los valores de  $I$  hasta que se anula la corriente. La Fig. 4d muestra una medida experimental obtenida con una unión túnel tipo Al/AIO<sub>x</sub>/Al a  $T = 300$  mK. La resistencia en el estado normal de esta unión era  $R \sim 1,1$ . k $\Omega$ .

### 3. El SQUID dc

La primera ecuación de Josephson está detrás del principio de operación de los SQUIDs. El segundo elemento que necesitamos considerar es la cuantización del flujo magnético que atraviesa un anillo superconductor [62]. Esta última propiedad es fácil de entender en base a lo que hemos introducido al principio de la Sección 2. Imaginemos un superconductor sometido a un campo magnético. Si nos movemos en un camino cerrado dentro del superconductor, la fase  $\varphi$  solo puede cambiar un múltiplo de  $2\pi$  para que la función de onda no interfiera destructivamente. Esto es,  $\oint \nabla\varphi d\mathbf{l} = 2\pi n$  con  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Hay dos propiedades que afectan a la fase de la función de onda (eq. 1): el movimiento de pares de Cooper ( $\mathbf{j}_s$ ) y el campo magnético ( $\mathbf{A}$ ). De esta manera:

$$2\pi n = \oint \nabla\varphi d\mathbf{l} = \frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \oint \mathbf{j}_s d\mathbf{l} + \frac{q_e}{\hbar} \oint \mathbf{A} d\mathbf{l}$$

Introduciendo la longitud de penetración de London y el cuanto de flujo  $\Phi_0 = h/2e$  obtenemos la condición de cuantización del flujo:

$$(16) \quad n\Phi_0 = \mu_0 \lambda_L^2 \oint \mathbf{j}_s d\mathbf{l} + \Phi.$$

Normalmente, la densidad de corriente disminuye rápidamente dentro del material superconductor y la eq. (16) se reduce a  $\Phi = n\Phi_0$ .

#### 3.1. La cuantización del flujo en el SQUID dc

Esta relación tiene importantes consecuencias en un SQUID dc, donde el anillo superconductor es interrumpido por dos uniones Josephson (ver Fig. 6). Como vamos a demostrar a continuación, la cuantización del flujo y la relación fase-corriente descubierta por Josephson vinculan las diferencias de fase invariantes de gauge de ambas uniones Josephson con el flujo magnético aplicado. Usando la eq. (5) obtenemos:

De 1  $\rightarrow$  1':

$$\delta_1 = \varphi'_1 - \varphi_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{1'} \mathbf{A} d\mathbf{r}$$

De 1'  $\rightarrow$  2':

$$\frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \int_1^{2'} \mathbf{j}_s d\mathbf{r} = \varphi'_2 - \varphi'_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{2'} \mathbf{A} d\mathbf{r}$$

De 2'  $\rightarrow$  2:

$$-\delta_2 = \varphi_1 - \varphi'_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_2^{2'} \mathbf{A} d\mathbf{r}$$

De 2  $\rightarrow$  1:

$$\frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \int_2^1 \mathbf{j}_s d\mathbf{r} = \varphi_1 - \varphi_2 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_2^1 \mathbf{A} d\mathbf{r}.$$

Como sabemos, en un camino de integración cerrado dentro del anillo la fase de la función de onda superconductorá podrá cambiar múltiplos enteros de  $2\pi$ , i.e.,

$$\begin{aligned} \delta_1 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{1'} \mathbf{A} d\mathbf{r} + \frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \int_1^{2'} \mathbf{j}_s d\mathbf{r} + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^{2'} \mathbf{A} d\mathbf{r} - \delta_2 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_2^{2'} \mathbf{A} d\mathbf{r} + \\ \frac{m_s}{q_s n_s \hbar} \int_2^1 \mathbf{j}_s d\mathbf{r} + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_2^1 \mathbf{A} d\mathbf{r} = 2\pi n. \end{aligned}$$

Sumando los términos que van con  $\mathbf{A}$  se obtiene el flujo total que atraviesa el anillo. Además, podemos asumir que la supercorriente  $j_s$  que fluye por el interior de los electrodos superconductores es exponencialmente pequeña, lo que nos permite despreciar estos términos. Con todo obtenemos:

$$(17) \quad \delta_1 - \delta_2 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_T = \delta_1 - \delta_2 + \frac{2\pi}{\Phi_0} (\Phi_a + LJ) = 2\pi n,$$

donde  $\Phi_T$  es el flujo total que atraviesa el anillo. Este es debido al flujo externo aplicado ( $\Phi_a = BA_{\text{eff}}$ ) y, en el caso de anillos con inductancia  $L$  no despreciable, al flujo generado por el propio SQUID ( $LJ$ , donde  $J$  es la corriente circulante inducida). Es importante notar que la inductancia  $L = L_g + L_k$  tiene dos contribuciones [52]: la inductancia geométrica  $L_g$  y la inductancia cinética  $L_k$ . Esta última se debe a la energía cinética de los pares de Cooper que crean la corriente circulante. Este término puede despreciarse en muchos casos pero suele ser relevante en tecnología nanoSQUID donde la anchura  $w$  y/o el espesor  $t$  del material superconductor puede ser  $w/t \lesssim \lambda_L$ . En este caso:

$$(18) \quad L_k = \frac{\mu_0 \lambda_L^2 l}{wt},$$

donde  $l$  es la longitud del electrodo superconductor. La contribución de la inductancia suele cuantificarse mediante el parámetro  $\beta_L$  (en inglés, *screening parameter*):

$$(19) \quad \beta_L = \frac{2LI_0}{\Phi_0} = \frac{1}{\pi} \frac{L}{L_{J0}}.$$

Este parámetro representa el cociente entre la inductancia del anillo  $L = L_g + L_k$  y la inductancia Josephson de la unión  $L_{J0} = \frac{\Phi_0}{2\pi I_0}$ .

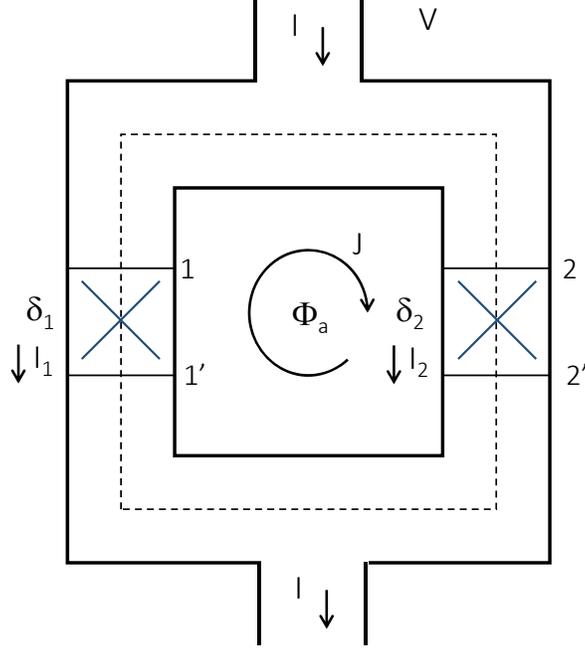


Figura 6: Esquema de un SQUID dc. Dos uniones Josephson idénticas colocadas en paralelo en las que se produce una diferencia de fase  $\delta_1$  y  $\delta_2$ . El SQUID es polarizado con una corriente  $I$ . La aplicación de un flujo externo  $\Phi_a$  induce la aparición de una corriente circulante  $J$  que, junto con  $I$  resulta en sendas corrientes  $I_1$  e  $I_2$  atravesando las uniones Josephson.  $V$  es el voltaje promedio resultante en bornes del SQUID. La línea de puntos es un camino de integración que nos permite obtener la eq. (17).

### 3.2. Ecuaciones básicas

El SQUID dc fue introducido por Jaklevic et al en 1964 [45]. Según el esquema presentado en la Fig. 6a, la corriente que circula por cada una de las uniones Josephson puede escribirse como  $I_1 = I/2 + J$  e  $I_2 = I/2 - J$ , respectivamente. Asumimos aquí que ambas uniones Josephson son idénticas, es decir tienen la misma corriente crítica  $I_0$ , capacidad  $C$  y resistencia  $R$ . Recordando el modelo RCJS introducido en la Sección 2.1, estos dos términos resultan en:

$$(20) \quad \frac{I}{2} + J = I_0 \sin \delta_1 + \frac{\Phi_0}{2\pi R} \dot{\delta}_1 + \frac{\Phi_0 C}{2\pi} \ddot{\delta}_1,$$

$$(21) \quad \frac{I}{2} - J = I_0 \sin \delta_2 + \frac{\Phi_0}{2\pi R} \dot{\delta}_2 + \frac{\Phi_0 C}{2\pi} \ddot{\delta}_2.$$

Junto con la eq. (17), estas ecuaciones son la base del funcionamiento del SQUID dc. Supongamos que el SQUID está en el estado superconductor, i.e.,  $\dot{\delta} = 0$ :

$$(22) \quad \frac{I}{2} + J = I_0 \text{sen } \delta_1,$$

$$(23) \quad \frac{I}{2} - J = I_0 \text{sen } \delta_2,$$

$$(24) \quad \delta_1 - \delta_2 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \Phi_T = 2\pi n.$$

La corriente total  $I$  puede escribirse como

$$I = I_0(\text{sen } \delta_1 + \text{sen } \delta_2) = 2I_0 \cos\left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\delta_2 + \delta_1}{2}\right).$$

Utilizando la cuantización del flujo esto resulta en:

$$I = 2I_0 \cos\left(\frac{\pi\Phi_T}{\Phi_0}\right) \text{sen}\left(\delta_1 + \frac{\pi\Phi_T}{\Phi_0}\right),$$

con  $\Phi_T = \Phi_a + LJ$ . Esta ecuación tiene que ser maximizada para obtener la corriente crítica máxima que puede atravesar la unión. Para valores genéricos de  $\beta_L$  esto solo puede hacerse numéricamente pero para el caso sencillo  $\beta_L \ll 1$ , i.e.,  $\Phi_T = \Phi_a$  se puede ver fácilmente que  $I$  es máxima para  $\text{sen}(\delta_1 + \frac{\pi\Phi_T}{\Phi_0}) = \pm 1$ . De esta manera puede escribirse:

$$(25) \quad I_c = 2I_0 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi_a}{\Phi_0}\right) \right|.$$

Es decir, cuando la inductancia del anillo es despreciable, la corriente crítica toma valores entre el máximo  $2I_0$  y cero, con periodo  $\Phi_0$ . En los casos intermedios de  $\beta_L \neq 0$ , tenemos que resolver la ecuación numéricamente pero el comportamiento es similar. La corriente crítica toma valores entre el máximo  $2I_0$  y un valor intermedio dependiente de  $\beta_L > 0$ , con periodo  $\Phi_0$ . Este comportamiento puede verse en la Fig. 7b y puede usarse como método experimental para estimar el valor de  $L$ . Por ejemplo, para  $\beta_L = 1$  la modulación se reduce a la mitad, es decir,  $I_c$  modula entre el máximo  $2I_0$  y el mínimo  $I_0$ . Para valores  $\beta_L \gg 1$ , la modulación  $\Delta I_c / I_{c,max} = 1/\beta_L$  [20].

Para finalizar esta sección, resulta interesante notar también los efectos que una capacidad no despreciable, i.e.,  $\beta_c > 0$ , tienen en el comportamiento del SQUID. Para ello veamos qué sucede en un caso típico  $\beta_c = \beta_L = 1$ . Curiosamente, en este caso, la corriente Josephson ac inducida en las uniones es capaz de excitar la resonancia LC del anillo SQUID.

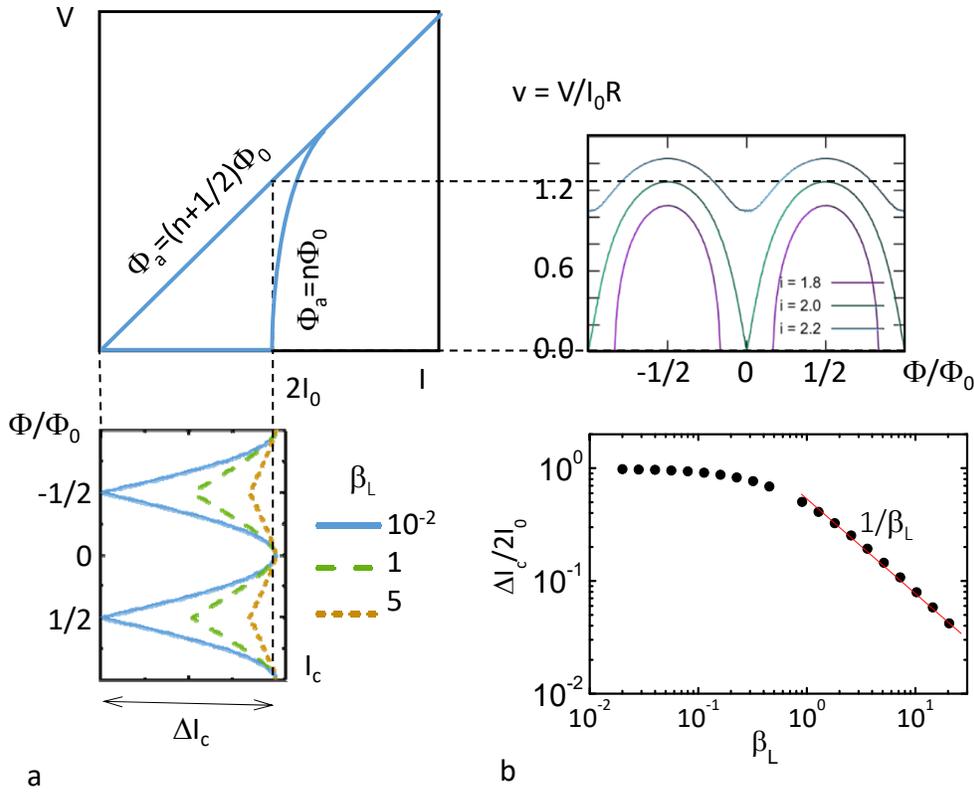


Figura 7: a: Modulación de la relación corriente-voltaje (IVC) para distintos valores del flujo aplicado (para un SQUID con  $\beta_L = 0$ ). Este efecto induce también la modulación de la corriente crítica como  $|\cos|$  con periodo  $\pi$ . Cuando  $\beta_L$  aumenta, la modulación de la corriente crítica disminuye como puede verse en la figura inferior (curvas calculadas para  $\beta_c = 0,5$ ). Esta variación de  $I_c$  puede explotarse experimentalmente polarizando al dispositivo con una corriente de polarización  $I \sim I_c = 2I_0$ . De esta forma el SQUID trabaja siempre en estado disipativo, exhibiendo un voltaje de salida  $\pi$ -periódico con el flujo. La modulación del voltaje se maximiza para  $I \sim 2I_0$ . Las curvas mostradas han sido calculadas para  $\beta_c = 0,5$  y  $\beta_L = 1$ . b: Dependencia de la modulación  $\Delta I_c / I_{c,max}$  con el parámetro  $\beta_L$  (para  $\beta_c = 0,5$ ) [33].

Para ello imaginemos que la frecuencia Josephson  $f_J = U/\Phi_0$  coincide con la frecuencia de resonancia  $f_{LC} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{L(C/2)}}$ . Cuando  $\Phi_T = 0$  las dos uniones oscilan en fase y no pueden excitar la resonancia  $LC$ . Sin embargo, para  $\Phi_T = \Phi_0/2$  ambas uniones oscilan fuera de fase, excitando fuertemente el circuito y haciendo que el voltaje  $U$  disminuya respecto al que esperaríamos en ausencia de este efecto. Debido a esto, la forma de la curva IVC del SQUID exhibe una especie de modulación que permite estimar el valor de  $\beta_c$  en ciertos casos. Definiendo  $V_{res}$  como el voltaje para el cual se observa el máximo de la modulación

de la curva  $V(I)$ ,  $\beta_c$  puede obtenerse de la relación [99]:

$$\frac{V_{res}}{I_c R} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2}\beta_c\beta_L}}.$$

### 3.3. Funcionamiento de un SQUID dc

La dependencia de  $I_c$  con el flujo y, por tanto, con el campo magnético que atraviesa el anillo, puede explotarse como método para detectar pequeñas señales magnéticas. De hecho, fue el método de operación de los primeros microSQUIDs desarrollados por Wernsdorfer para estudiar nanopartículas magnéticas. Este método requiere la obtención de una curva IVC para cada punto de medida. Para cada uno de ellos, el SQUID tiene que transitar del estado superconductor al estado disipativo y, posteriormente, volver a enfriarse hasta el estado superconductor ( $\sim 1 \mu s$ ) siendo un método de caracterización engorroso y lento. La ventaja es que permite operar SQUIDs altamente histeréticos como los basados en constricciones o puentes de Dayem.

Resulta mucho mas ventajoso operar el SQUID en el estado disipativo. Para ello es un requisito indispensable que el dispositivo cuente con uniones Josephson no histeréticas ( $\beta_C \lesssim 1$ ). Como ya hemos visto, esto se suele conseguir cortocircuitando las uniones con resistencias (de unos pocos  $\Omega$ ). Cuando esto es posible, se polariza el anillo con una corriente igual o ligeramente mayor que la corriente crítica máxima ( $I \gtrsim I_{c,max} = 2I_0$ ) de forma que el sistema se encuentra siempre en el estado disipativo. De esta manera, el voltaje de salida será directamente una función periódica del flujo magnético que atraviesa el anillo. Una pequeña variación del flujo  $\delta\Phi$  producirá una pequeña variación del voltaje  $\delta V = (\partial V/\partial\Phi)\delta\Phi$ . El punto de operación del sensor se elige de tal manera que la pendiente de la curva  $V(\Phi)$  es máxima definiendo así la función de transferencia  $V_\Phi = (\partial V/\partial\Phi)_{max}$ . Mediante simulaciones numéricas se puede demostrar que, a bajas temperaturas [20]:

$$(26) \quad V_\Phi \propto \frac{1}{1 + \beta_L} \text{ para } \beta_L \ll 1$$

$$(27) \quad V_\Phi \approx \frac{R}{L} \text{ para } \beta_L \sim 1$$

La amplitud máxima de la modulación en voltaje puede estimarse fácilmente para el caso  $\beta_L \ll 1$  y  $\beta_c \ll 1$ . En este caso:

$$V_{pp} = V(\Phi_a = \Phi_0/2) - V(\Phi_a = 0) = I_0 R.$$

En vista de esto, es evidente que interesa que el SQUID tenga un voltaje característico  $V_c = I_0 R$  y resistencia  $R$  lo más elevados posible (dentro del límite sobreamortiguado), y una inductancia  $L$  baja.

Este método de operación es sencillo y rápido, permitiendo también utilizar técnicas de lectura más sofisticadas para linealizar la curva  $V(\Phi)$  como el FLL (del inglés, *Flux Locked Loop* [26]). En el modo FLL, el SQUID se polariza en corriente para trabajar en un punto de operación óptimo y se le fuerza a proporcionar siempre un voltaje nulo. Cualquier pequeña variación del flujo magnético  $\delta\Phi$  modifica el punto de operación, haciendo aparecer un voltaje. Esta señal se amplifica, se integra y se realimenta al SQUID mediante una corriente que pasa por una resistencia de realimentación  $R_f$  y una bobina inductivamente acoplada al anillo SQUID. El voltaje de salida a través de  $R_f$  es, por lo tanto, proporcional a la señal de entrada  $\delta\Phi$ . La respuesta dinámica en este modo de operación está limitada por el llamado *slew rate*, es decir, la velocidad a la que responde el circuito de realimentación. En el mejor de los casos, el ancho de banda estará limitado por los retrasos acumulados entre la electrónica de realimentación (a temperatura ambiente) y el SQUID. Para distancias típicas de 1 m esto se extiende hasta unos 20 MHz.

Operado en modo disipativo, la sensibilidad del SQUID viene limitada por fluctuaciones en voltaje, que se pueden cuantificar por la densidad espectral de ruido en voltaje  $S_V$ . Esta cantidad suele expresarse en su equivalente de flujo  $S_\Phi = S_V/V_\Phi^2$  o en ruido de flujo rms  $\sqrt{S_\Phi}$  en unidades de  $\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ . A frecuencias bajas,  $\sqrt{S_\Phi}$  escala típicamente como  $1/f$  (ver Fig. 8). Las fuentes de este tipo de ruido son variadas y todavía desconocidas. Algunas de ellas son posibles fluctuaciones de la corriente crítica de la unión o el movimiento térmico de vórtices de Abrikosov en el superconductor [57]. También se ha propuesto que parte del ruido  $1/f$  se deba a ruido magnético producido por espines fluctuando en las superficies de los materiales superconductores [55]. Este efecto se ha comprobado en diversos materiales en la forma de una señal paramagnética que sigue la ley de Curie-Weiss en temperatura [100, 12, 74].

Al aumentar la frecuencia,  $S_\Phi$  se hace independiente de  $f$  y se convierte en ruido blanco. Esta contribución  $S_{\Phi,w}$  se debe principalmente al ruido tipo Johnson-Nyquist asociado al transporte de cuasipartículas en las resistencias de carga o en la propia unión. Este ruido se suele estudiar usando la aproximación de Langevin. Para ello se consideran dos términos fluctuantes independientes en las ecuaciones de sendas uniones Josephson (eqs. 21). Por

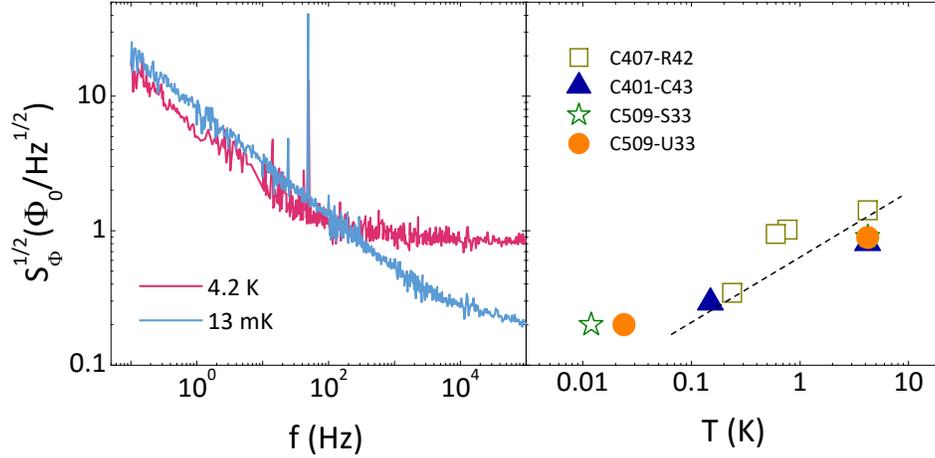


Figura 8: Ruido de flujo rms de un sensor SQUID dc de niobio con uniones tipo Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb medido a 4.2 K y 13 mK [75]. Ruido blanco medido a distintas temperaturas en distintos sensores similares al del panel anterior. El ruido blanco  $S_{\Phi,w}$  depende de  $T$  tal y como se espera de la teoría hasta unos  $\sim 100$  mK donde satura.

medio de simulaciones numéricas se obtiene  $S_{\Phi,w}$  vs  $\beta_L$ ,  $\beta_C$  con el parámetro de ruido  $\Gamma \equiv k_B T / E_J = 2\pi k_B T / (I_0 \Phi_0)$  [57, 19]. Para el caso  $\beta_C \lesssim 1$ ,  $\beta_L > 0,4$  y  $\Gamma \beta_L < 0,1$ , esto resulta en:

$$(28) \quad S_{\Phi} \approx 4(1 + \beta_L) \frac{\Phi_0 k_B T L}{I_0 R}.$$

Para  $\beta_L \lesssim 0,4$ ,  $S_{\Phi}$  aumenta al disminuir  $\beta_L$ . Mediante simulaciones numéricas se puede demostrar que  $\beta_L \sim 1$  resulta típicamente en valores óptimos de ruido así que los SQUID dc suelen diseñarse así. En este caso la eq. (28) se simplifica [104]:

$$(29) \quad S_{\Phi} \approx 16 k_B T L^2 / R.$$

Esta dependencia lineal del ruido con  $T$  satura a muy bajas temperaturas debido al efecto de los electrones calientes [112] que produce el bajo acoplo electrón-fonón (ver Fig. 8). Es importante resaltar la dependencia  $\sqrt{S_{\Phi}} \propto L$  (para  $\beta_L \approx 1$ ). Como adelantamos en la introducción, este efecto hace que sea interesante fabricar anillos nanoscópicos para reducir la inductancia geométrica y, por lo tanto, el ruido de flujo. También conviene tener cuidado ya que una reducción excesiva en las dimensiones del electrodo superconductor conllevan un aumento elevado de la inductancia cinética, que pasa a ser el término dominante.

Además existen otras fuentes de ruido blanco como son el ruido de disparo (en inglés, *shot noise*, consecuencia de la naturaleza discreta de los portadores de carga) y el ruido

cuántico (consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg). Estas fuentes suelen ser menos relevantes que el término Johnson-Nyquist. Para el caso  $\beta_L = 1$ , el ruido de disparo es  $S_\Phi \approx hL$  [104], mientras que el ruido cuántico de las fluctuaciones de punto cero es  $S_\Phi \approx hL/\pi$  [56].

### 3.4. Del SQUID al nanoSQUID

Los nanoSQUID nacen con la misión de ser sensibles a fuentes nanoscópicas de momento magnético como nanopartículas magnéticas o materiales con inhomogeneidades magnéticas, e.g., paredes de dominio en ferromagnetos o vórtices de Abrikosov en superconductores. La sensibilidad o la resolución espacial de cualquier magnetómetro depende críticamente de su tamaño. Idealmente, las dimensiones del sensor deben acercarse lo más posible a las de la muestra bajo estudio. Esta propiedad puede cuantificarse en el llamado factor de acoplo:

$$(30) \quad \phi_\mu \equiv \frac{\Phi}{\mu},$$

donde  $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$  es el momento magnético de la muestra. Es decir, da idea del flujo magnético  $\Phi$  acoplado al anillo SQUID por un dipolo magnético puntual, dividido entre su momento magnético  $\mu$ . Además, hemos visto que el ruido de flujo de un anillo SQUID escala linealmente con su inductancia por lo que reducir su tamaño lo más posible resulta también en una disminución de  $L$  y, por tanto, de  $\sqrt{S_\Phi}$ . Teniendo en cuenta estas dos propiedades importantes definiremos la sensibilidad del nanoSQUID:

$$(31) \quad \sqrt{S_\mu} = \frac{\sqrt{S_\Phi}}{\phi_\mu},$$

que se mide en unidades de  $\mu_B/\sqrt{\text{Hz}}$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. De esta manera  $\sqrt{S_\mu}$  expresa el momento magnético que puede detectarse por unidad de ancho de banda.

La optimización del factor de acoplo  $\phi_\mu$  es complicada ya que este factor depende de las dimensiones del nanoSQUID, pero también de la ubicación del momento magnético bajo estudio  $\mathbf{r}_\mu$  y su orientación  $\hat{\mathbf{e}}_\mu = \boldsymbol{\mu}/\mu$ . Otro problema añadido es que esta cantidad es difícilmente medible en un experimento, siendo normalmente calculada con aproximaciones analíticas o simulaciones numéricas. Una buena aproximación al factor de acoplo es la obtenida por Ketchen *et al.* [49]. Asumiendo un dipolo magnético en el centro de un anillo ideal de radio  $a$ , con  $\hat{\mathbf{e}}_\mu$  perpendicular al plano del anillo se obtiene:

$$(32) \quad \phi_\mu = \frac{\mu_0}{2a} \approx (2,8 \mu\text{m}/a) \cdot (n\Phi_0/\mu_B).$$

El factor de acoplo aumenta cuando la partícula se sitúa lo más cerca posible del propio SQUID [14] pero es más difícil de estimar. El motivo es que es necesario tener en cuenta las dimensiones del electrodo superconductor y el efecto de focalización de flujo [107]. Para ello hay que calcular el campo magnético que el dipolo  $\boldsymbol{\mu}$  crea (teniendo en cuenta la cercanía de un electrodo superconductor) y, de ahí, obtener el flujo acoplado al anillo  $\Phi$ . Este problema se puede simplificar enormemente teniendo en cuenta que las fuentes y los campos creados pueden ser intercambiados. Es decir, basta conocer el campo magnético  $\mathbf{B}_J(\mathbf{r}_\mu)$  que una corriente  $J$  crea en la ubicación del dipolo magnético  $\mathbf{r}_\mu$  (ver Fig. 9). Esto puede resumirse en:

$$(33) \quad \Phi J = \boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_J(\mathbf{r}_\mu).$$

Introduciendo el campo normalizado  $\mathbf{b}_J = \mathbf{B}_J/J$ , el factor de acoplo puede expresarse como [14, 84]:

$$(34) \quad \phi_\mu(\mathbf{r}_\mu, \hat{\mathbf{e}}_\mu) = \hat{\mathbf{e}}_\mu \cdot \mathbf{b}_J(\mathbf{r}_\mu).$$

De esta forma es posible calcular  $\phi_\mu$  para cualquier posición del dipolo magnético. La complicación del problema se reduce al cálculo de  $\mathbf{b}_J$  a partir de la distribución de (super)corrientes en el anillo que puede obtenerse usando programas de simulación numérica como COMSOL o 3D-MLSI.

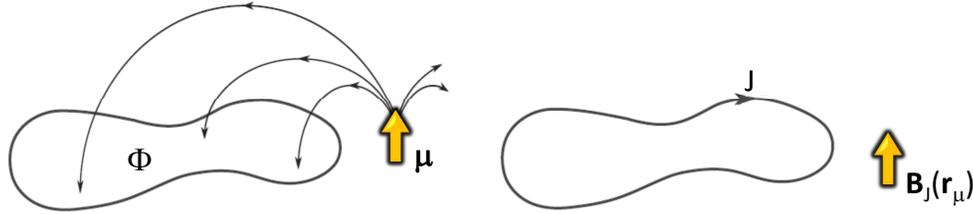


Figura 9: El dipolo  $\boldsymbol{\mu}$  crea un campo magnético que acopla un cierto flujo  $\Phi$  en un anillo de dimensiones y forma arbitrarias. Este problema es equivalente a una corriente  $J$  que circula por el anillo creando un campo  $\mathbf{B}_J(\mathbf{r}_\mu)$  en la ubicación del dipolo magnético  $\mathbf{r}_\mu$ .

COMSOL es un potente software basado en elementos finitos que permite, entre otras cosas, resolver el potencial eléctrico y magnético vector usando la ley de Ampere y la conservación de la corriente en un metal normal. Sin embargo, la supercorriente que circula por un superconductor no es homogénea ya que, como sabemos, se concentra en la superficie del

material y decae hacia su interior en una región comparable a la longitud de penetración de London  $\lambda_L$ . En primera aproximación, el efecto Meissner puede simularse imponiendo un potencial magnético vector constante en el interior del material que dé lugar a la corriente deseada. Una aproximación mejor se puede obtener teniendo en cuenta el efecto pelicular en metales según el cual la corriente ac transmitida por un metal normal se concentra en su superficie. Para ello, se pueden emplear corrientes alternas a una frecuencia determinada  $\omega_{ac}$  tal que la longitud de penetración pelicular  $\lambda_{skin} = (2/\sigma\omega_{ac}\mu)^{1/2} = \lambda_L$ , con  $\sigma$  la conductividad y  $\mu$  la permeabilidad del conductor [47].

Para simular superconductividad, 3D-MSI es más conveniente [51]. Este software también está basado en elementos finitos y permite resolver directamente las ecuaciones de London en el material superconductor, teniendo en cuenta su geometría específica y  $\lambda_L$ . El programa simula la corriente que circula en dos planos bidimensionales en la superficie superior e inferior del material. Cuando las regiones de interés están muy cerca de la superficie del material (a una distancia del orden de  $\lambda_L$ ) la aproximación anterior produce resultados inconsistentes. En esos casos conviene asumir que la supercorriente fluye a través de un número ( $\geq 11$ ) de láminas bidimensionales que se distribuyen uniformemente de manera homogénea. Este método ha sido aplicado con éxito para calcular el acoplo de nanopartículas individuales a anillos nanoSQUID. Tal y como demuestran estas simulaciones, valores óptimos del factor de acoplo se acercan a  $\phi_\mu = 10 - 20 \text{ n}\Phi_0/\mu_B$ .

#### 4. nanoSQUIDs basados en distintas uniones Josephson

Desde el uso de los primeros SQUID para caracterización magnética de nanopartículas ha habido muchos grupos desarrollando sensores con tamaños cada vez más reducidos y propiedades muy interesantes. Sin embargo es importante notar que muy pocos grupos han aplicado con éxito estos dispositivos al estudio de problemas interesantes en magnetismo. Los motivos pueden ser varios. Por un lado, los sensores SQUID, al estar basados en materiales superconductores, operan de manera óptima sólo a bajas (o muy bajas) temperaturas y en ausencia de campos magnéticos. Estas dos variables suelen ser importantes a la hora de extraer información relevante de un material magnético. Además, estos dispositivos suelen ser complejos y requieren de mucha experiencia por parte del usuario, haciendo difícil que su uso se extienda de manera general. En esta Sección resumimos los ejemplos más relevantes de nanoSQUIDs basados en diferentes tipos de uniones Josephson. Haremos hin-

capié solamente en aquellos dispositivos que han sido aplicados a estudios de nanopartículas magnéticas.

#### 4.1. Uniones túnel tipo SIS

La tecnología más extendida para fabricar uniones Josephson se basa en la tricapa Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb. Esta configuración resulta en uniones con corriente crítica  $j_c$  desde  $\sim 0,1$  hasta unos cuantos kA/cm<sup>2</sup> a 4.2 K. Estos valores son demasiado bajos para fabricar uniones Josephson en escala submicrométrica así que se suele reservar para dispositivos más grandes. Además, también suelen resultar en valores altos de la capacidad parásita debido al gran tamaño de las capas superconductoras necesarias. Por este motivo, estas uniones suelen ser cortocircuitadas con resistencias de carga para disminuir  $\beta_C$  y eliminar la histéresis. Aunque no sea una técnica óptima para desarrollar nanoSQUIDS, esta tecnología resulta muy útil para fabricar diseños complicados como, por ejemplo, transformadores, susceptómetros o gradiómetros avanzados. De hecho, el primer microsusceptómetro SQUID concebido para estudiar nanopartículas magnéticas se basó en uniones Nb/NbO<sub>x</sub>/Pb ( $\sqrt{S_\Phi} \sim 0,84 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  a 4.2 K) [50]. Otros dispositivos similares han sido también integrados en microscopios SQUID de barrido [34, 43].

En el CSIC – Universidad de Zaragoza junto con el laboratorio metrológico alemán PTB de Berlín desarrollamos también microsusceptómetros SQUID basados en uniones tipo Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb. Para ello se usó como punto de partida sensores SQUID no-histeréticos con ruido característico  $\sqrt{S_{\Phi,w}} \sim 800 \text{ n}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  a  $T = 4,2 \text{ K}$  de dos tipos: (i) Sensores de alta inductancia que incorporan un transformador intermedio y (ii) sensores de baja inductancia en los cuales la señal de entrada es acoplada directamente al SQUID a través de un gradiómetro paralelo de cuatro bobinas [25]. Estos sensores fueron modificados usando *milling* por haz focalizado de iones (FIB, del inglés *Focused Ion Beam*) y deposición de material superconductor asistido por FIB (FIBID, del inglés *Focused Ion Beam Induced Deposition*) basado en tungsteno W(CO)<sub>6</sub>. El material resultante de este depósito es superconductor con  $T_c \sim 5 \text{ K}$  y sirve para reparar y modificar circuitos superconductores [73, 75]. De esta manera, usando dispositivos tipo (i) fue posible convertir el transformador intermedio en un susceptómetro en serie acoplado inductivamente al SQUID. En el caso de los sensores tipo (ii) y modificando el anillo SQUID también se obtuvieron susceptómetros más sensibles, en los que la muestra es acoplada directamente al anillo SQUID. Dado

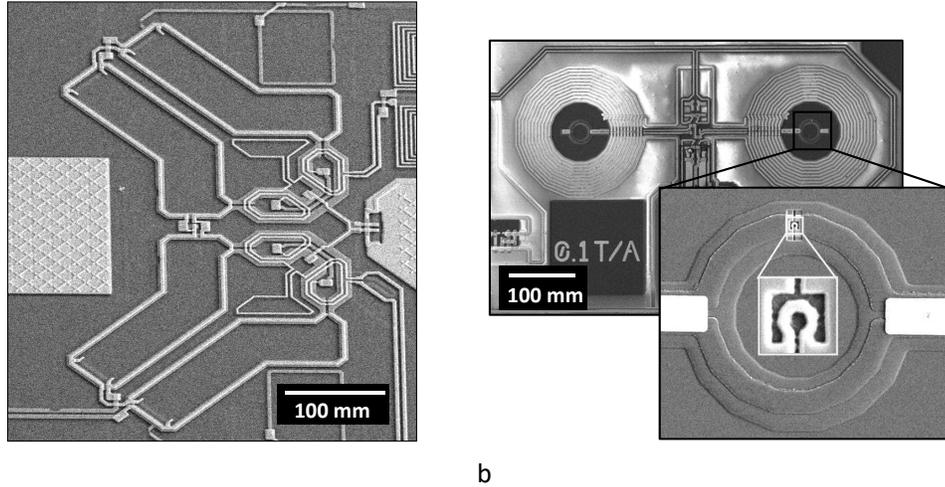


Figura 10: a: SQUID diseñado y fabricado por el PTB y modificado en el CSIC - Universidad de Zaragoza para convertirlo en un microsuscetómetro. b: Suscetómetro integrado en el cual un pequeño anillo nanoscópico ha sido definido mediante FIB *milling* para aumentar su sensibilidad. Ambos dispositivos se fabrican usando Nb y uniones tipo Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb. Exhiben un enorme ancho de banda de 1 mHz - 1 MHz y operan en un rango de temperaturas  $T = 0,013 - 5$  K.

el gran éxito de estos susceptómetros en el estudio de dinámica de espines moleculares a bajas temperaturas, nuevos diseños de microsuscetómetros SQUID fueron integrados en las máscaras de fabricación del PTB [27, 97]. Además, también se estudió la posibilidad de aumentar la sensibilidad mediante la definición de pequeños anillos nanoscópicos (diámetro interno 450 nm, anchura de línea 250 nm) mediante FIB *milling* en la propia bobina captora. Todos estos dispositivos exhiben un enorme ancho de banda (1 mHz - 1 MHz) y pueden ser operados a muy bajas temperaturas ( $T = 0,013 - 5$  K).

#### 4.2. Uniones tipo SNS

Las uniones consistentes en una capa de metal normal presentan una ventaja principal: permiten obtener densidades de corriente crítica muy elevadas ( $\approx 10^5$  A/cm<sup>2</sup> a 4.2 K) y están intrínsecamente cortocircuitadas con una resistencia de carga de manera que son no-histeréticas a muy bajas temperaturas. Por otro lado presentan el problema de poder ser utilizadas en rangos de temperatura muy reducidos. Esto es así debido a que la presencia de un metal normal hace que exhiban también histéresis de origen térmico cuando operan a temperaturas más cercanas a la temperatura crítica del material superconductor.

En la universidad de Tübingen junto con el laboratorio metrológico alemán PTB de Braunschweig hemos desarrollado nanoSQUIDS basados en la tricapa Nb/HfTi/Nb y un método de pulido químico-mecánico. Estas uniones, desarrolladas originalmente para construir sintetizadores Josephson arbitrarios [39], permiten construir uniones de tamaños muy reducidos, desde  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  ( $\sqrt{S_\Phi} \sim 110 \text{ n}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  a 4.2 K) [83, 121] hasta incluso diámetros de tan solo  $\sim 80 \text{ nm}$  ( $\sqrt{S_\Phi} \sim 80 \text{ n}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  a 4.2 K) [81]. Una de las ventajas de esta técnica es la posibilidad de diseñar circuitos complejos como, por ejemplo, magnetómetros en los que el anillo SQUID es perpendicular al sustrato o gradiómetros en serie y en paralelo, insensibles al campo externo homogéneo [83, 121, 8]. El plano de las uniones Josephson es también paralelo al sustrato permitiendo operar los sensores bajo campos magnéticos relativamente intensos de hasta 0.5 T [121]. También es posible acoplar flujo al anillo SQUID por medio de una línea superconductora lo que permite operar los sensores en modo FLL.

Gracias a su enorme flexibilidad, estos nanoSQUID nos sirvieron también para diseñar magnetómetros vectoriales que combinan tres anillos nanoSQUID ortogonales [68]. El objetivo es poder distinguir las tres componentes del momento magnético vector de una partícula colocada en una posición determinada. El diseño (ver Fig. 11) incluye dos nanoSQUID,  $\text{SQ}^x$  and  $\text{SQ}^y$ , sensibles a las componentes  $x$  e  $y$  respectivamente. En una primera aproximación, el tercer nanoSQUID ( $\text{SQ}^z$ ) consistía en un gradiómetro paralelo, insensible a campos externos homogéneos aplicados en la dirección  $z$  pero sensible al campo magnético inducido por una partícula colocada en una de las bobinas. Posteriormente, este diseño fue mejorado con la implementación de un gradiómetro en serie y la inclusión de líneas superconductoras tipo dummy para garantizar la simetría del sensor y mejorar la cancelación de campos magnéticos homogéneos perpendiculares al plano. Estos tres nanoSQUID pueden ser operados simultáneamente en modo FLL.

#### 4.3. Uniones Josephson basadas en constricciones

Como adelantamos en la Sección 2, una constricción en un electrodo superconductor (o puente de Dayem [2]) puede mostrar efecto Josephson si sus dimensiones son comparables o menores que  $\lambda_L$  y  $\xi$ . Estas uniones suelen ser histeréticas debido al calor disipado cuando entran en el estado disipativo. La histéresis puede evitarse en algunos casos mediante una capa metálica que actúa como resistencia de carga. Es relativamente sencillo fabricar anillos

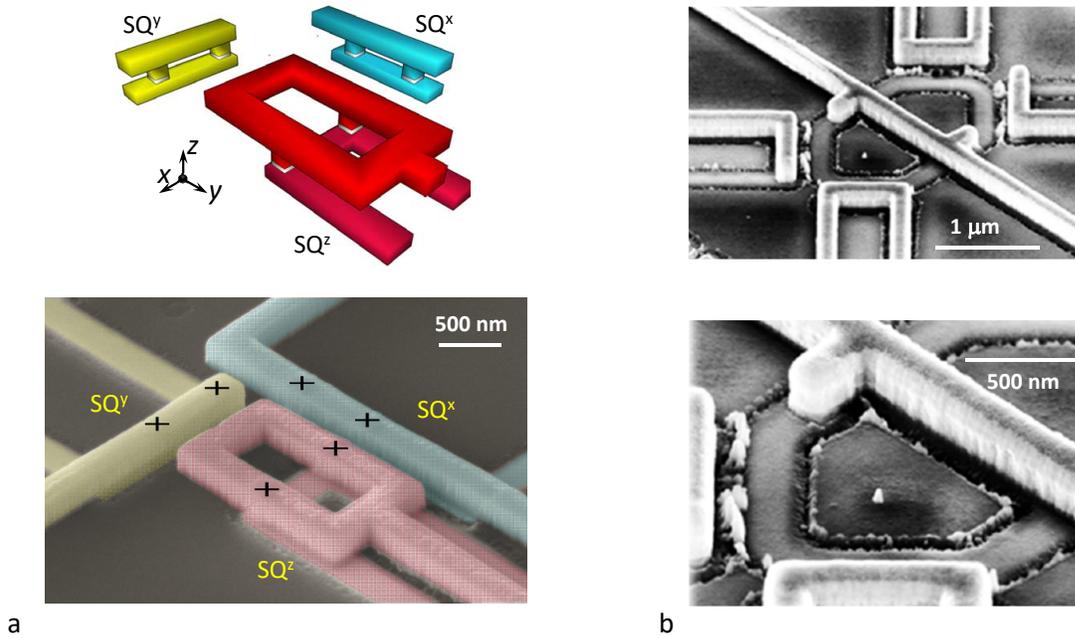


Figura 11: a: Arriba puede verse un esquema del nanoSQUID 3D. Los SQUID  $SQ^x$  y  $SQ^y$  son anillos simples perpendiculares al plano y ortogonales entre sí. El SQUID  $SQ^z$  es un gradiómetro en serie insensible a campos externos homogéneos aplicados a lo largo de la dirección  $z$ . La figura inferior muestra una imagen SEM con colores falsos del dispositivo final donde las uniones Josephson están resaltadas mediante cruces. b: El esquema anterior se optimizó sustituyendo  $SQ^z$  por un gradiómetro en serie y añadiendo líneas dummy que mejoran la simetría del gradiómetro. Se han realizado también los primeros test incluyendo partículas magnéticas (abajo).

SQUID de basados en constricciones mediante un proceso simple de litografía electrónica sobre una lámina delgada de Nb, Al o Pb. El primer ejemplo de esta tecnología fue introducido por Voss *et al* en 1980 [111]. Debido al reducido tamaño de la unión Josephson, estos SQUIDs suelen proporcionar valores muy elevados del factor de acoplo  $\phi_\mu$ . Su desventaja es que los parámetros de la unión son más difíciles de controlar. Además, las dimensiones tan reducidas de las constricciones normalmente conllevan valores muy elevados de inductancia cinética, llegando incluso a dominar la inductancia total del anillo. Como hemos visto esto tiene consecuencias negativas en el ruido del dispositivo.

Desde los años 80, muchos grupos han reportado nanoSQUIDs prometedores pero muy pocos han servido para hacer medidas reales con nanopartículas magnéticas. Hasta donde se, solo dos grupos han conseguido hacer esto último de manera sistemática. El primero de ellos es Wolfgang Wernsdorfer [117, 113, 114]. Los SQUID desarrollados en esta época

consistían principalmente en Al o Nb y eran fabricados mediante litografía de electrones [41]. Típicamente tenían áreas de unas pocas  $\mu\text{m}^2$  con anchos de línea de unos 200 nm en substratos de tan solo 30 nm de espesor. Para conseguir modulación Josephson, se usaron constricciones de unos  $30\text{ nm} \times 300\text{ nm}$  (anchura  $\times$  longitud). Estos números son bastante mayores que la longitud de coherencia  $\xi$  del Nb lo que daba lugar a relaciones fase-corriente altamente no-sinusoidales. Por este motivo, la relación  $I_c(\Phi)$  se alejaba mucho de ser ideal y exhibía una modulación total  $\Delta I_c/I_{c,max}$  muy reducida. Además la inductancia estaba dominada por la componente cinética de la constricción (hasta 100 pH) [28]. Estos números se traducían en un ruido de flujo de  $\sim 40\ \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  para Al y  $\sim 100\ \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  para Nb [41]. El uso de substratos tan delgados también conllevaba ventajas, como la operación bajo campos magnéticos elevados (0.5 T para Al y 1 T para Nb). Las uniones eran también altamente histeréticas lo que hacía que estos sensores solo pudieran operar como hemos explicado en la Sección 3.3, i.e., mediante la detección de la corriente de transición al estado disipativo. Wernsdorfer y colaboradores también presentaron una interesante propuesta de nanoSQUID utilizando nanotubos de carbono a modo de unión Josephson [22]. Debido al efecto proximidad con el Al de los electrodos, el nanotubo debería exhibir propiedades superconductoras modulables mediante un voltaje eléctrico. Se logró demostrar modulación de la corriente crítica del dispositivo pero este nunca logró ser aplicado como magnetómetro.

El segundo nanoSQUID basado en constricciones que ha sido aplicado con éxito al estudio del magnetismo en superficies y en nanopartículas es el SOT (del inglés, *SQUID-On-Tip*) introducido inicialmente por el grupo de Eli Zeldov en el insituto Weizmann [30, 108]. En este caso, el anillo nanoSQUID se deposita directamente en la punta afilada de una pipeta de cuarzo con diámetro interior de tan solo  $\sim 40\text{ nm}$ . Las uniones Josephson se consiguen mediante un proceso de evaporación a tres ángulos de Al, Nb o Pb, sin necesidad de máscaras litográficas. Hasta ahora, el Pb ha proporcionado los resultados más útiles pero su evaporación es complicada ya que requiere de un sistema in situ de refrigeración por helio para evitar la nucleación de gránulos de Pb. La inductancia final de estos dispositivos se reduce a valores por debajo de los 10 pH (dominada principalmente por la contribución cinética) lo que resulta en valores excepcionales de  $\sqrt{S_{\Phi,w}} \sim 50\text{ n}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  y la sensibilidad teórica más baja reportada hasta la fecha ( $0,38\ \mu\text{B}/\sqrt{\text{Hz}}$ ). Las uniones son altamente histeréticas pero el dispositivo puede ser operado con polarización en voltaje y lectura mediante un amplificador basado en una cadena de SQUIDs en serie. Debido al reducido espesor

del sustrato, el SOT puede operar en campos magnéticos elevados ( $\sim 1$  T) pero estos no pueden ser variados durante la medida ya que cambian el punto de operación. Usando un diapasón de cuarzo, este dispositivo se combina con un sistema de microscopía de barrido que permite estudiar también la topografía del material bajo estudio. Además, el SOT permite distinguir señales magnéticas paralelas o perpendiculares al plano de la muestra [1] además de realizar termometría ultrasensible en la nanoescala [40].

#### 4.4. NanoSQUIDS de cuprato

Los cupratos (e.g.,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  o BISCO,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  o YBCO) son los materiales superconductores con temperatura crítica más alta a presión atmosférica conocidos. Sus propiedades eléctricas son enormemente anisotrópicas. En el caso del YBCO,  $\xi \sim 1 - 2$  nm en el plano  $a - b$  mientras que  $\xi \sim 0,3$  nm en el eje  $c$ . Estos valores tan reducidos de  $\xi$  complican la fabricación de uniones Josephson tipo Dayem (aunque no es imposible [4]). Por suerte, esta anisotropía también hace que el transporte eléctrico (y la corriente crítica del material) dependa dramáticamente de defectos cristalinos. De hecho, las fronteras de grano (GB, del inglés, *Grain Boundary*) exhiben comportamiento Josephson. La fabricación de sensores nanoSQUID de YBCO y uniones GB es muy atractiva debido a su alta temperatura crítica y a la posibilidad de operación bajo campos magnéticos elevadísimos. El problema es que es difícil reducir el tamaño de las uniones Josephson tipo GB hasta la nanoescala ya que el oxígeno tiende a difundir fuera del material, disminuyendo su temperatura crítica hasta que se convierte en un conductor pobre.

Junto con la universidad de Tübingen logramos encontrar una solución a ese problema utilizando un protocolo cuidadoso de definición de las uniones Josephson GB mediante FIB *milling* [84, 98, 99]. Estos sensores se fabrican a partir de sustratos de YBCO (con espesor 50 – 300 nm) crecido epitaxialmente en bicristales de  $\text{SrTiO}_3$  (con un ángulo entre cristales de  $24^\circ$ ) cubiertos con unos 60 nm de Au que sirve de resistencia de carga y protege el sustrato. Con experiencia, es posible distinguir la GB en un microscopio electrónico y, gracias al uso de un doble haz, el anillo nanoSQUID se abre en la posición deseada mediante *milling* FIB. Típicamente, los anillos tienen un diámetro interior de 200-500 nm y las uniones Josephson se reducen a dimensiones de 100-300 nm (ver Fig. 12). También se define una constricción estrecha por la que se puede circular una corriente de modulación  $I_{mod}$  lo que permite operar el sensor en modo FLL. Esta constricción es la zona más sensible en la

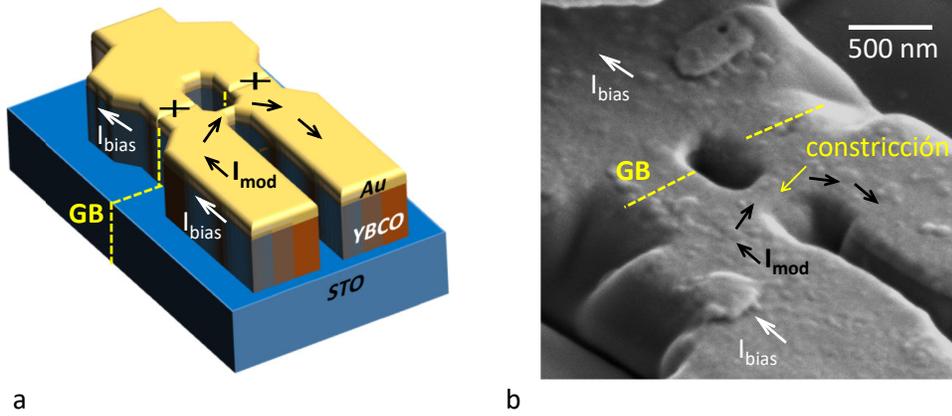


Figura 12: Esquema (a) e imagen SEM (b) de un sensor nanoSQUID de YBCO. Las fronteras de grano (GB) son transferidas al sustrato de YBCO crecido epitaxialmente sobre un bicristal de STO. Ambas imágenes muestran las direcciones de las corrientes de polarización  $I_{bias}$  y de modulación  $I_{mod}$ . Esta corriente puede acoplar flujo magnético directamente al anillo SQUID lo que permite caracterizarlo y, también, operarlo en lazo cerrado.

que una partícula magnética acopla la mayor cantidad de flujo al anillo. Los nanoSQUID de YBCO son también muy flexibles en cuanto a dimensiones y espesor lo que permite optimizar su inductancia geométrica y cinética para obtener valores record de ruido de flujo a 4.2 K de  $\sqrt{S_{\Phi,w}} \sim 50 \text{ n}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$  (a 7 MHz). Teniendo en cuenta el factor de acoplo calculado numéricamente  $\phi_\mu = 13 \text{ n}\Phi_0/\mu_B$ , estos dispositivos presentan una sensibilidad de espín muy prometedora de tan solo  $3,7 \mu_B/\sqrt{\text{Hz}}$  a 7 MHz [99].

Uno de los grandes éxitos de estos nanoSQUID es su capacidad de operar en rangos enormes de temperatura desde los mK hasta  $\sim 80$  K (siendo no-histeréticos) y bajo campos magnéticos enormes de hasta 3 T. Para ello, el campo magnético tiene que ser alineado cuidadosamente paralelo al anillo del SQUID y perpendicular a las fronteras de grano. Sorprendentemente, el sensor también soporta operar bajo campos magnéticos variables de hasta más de 1 T, permitiendo por tanto observar ciclos de histéresis en nanopartículas. Recientemente, demostramos también la posibilidad de fabricar este tipo de nanoSQUID en otros sustratos como el MgO, que resultan muchísimo más interesantes para aplicaciones de radiofrecuencia [60]. Otra vía de estudio muy prometedora es la fabricación de estos dispositivos por medio de escritura directa de uniones Josephson usando un microscopio de He [23]. Los haces de He (de tan solo  $\sim 0,5$  nm) permiten modificar localmente las propiedades del YBCO (principalmente provocando la pérdida de oxígeno) dando lugar a

regiones no superconductoras, o incluso, aislantes. Esta técnica permite evitar el uso de bicristales haciendo que las uniones Josephson puedan situarse en lugares arbitrarios del substrato aportando flexibilidad y aliviando enormemente el proceso de fabricación [82]. Al no depender de bicristales, se pueden usar también otros substratos interesantes para aplicaciones de radiofrecuencia como LSAT.

## 5. NanoSQUIDs aplicados al nanomagnetismo. Medidas experimentales

Las nanopartículas magnéticas [65] y las texturas magnéticas en la nanoescala [122] son muy relevantes para aplicaciones en electrónica (discos duros, RAM magnética, dispositivos basados en el efecto magnetorresistivo, *spin valves...*), la refrigeración (desimanción adiabática) y la biotecnología (imagen de tejidos y órganos, resonancia magnética, terapias contra el cáncer, magnetotermia, *drug delivery...*). Además los espines individuales y las moléculas magnéticas son muy prometedoras en aplicaciones tan importantes como la computación cuántica [59, 32, 18], los sensores cuánticos [95] o la espintrónica molecular [13]. En esta Sección repasaremos ejemplos en los que este tipo de física y aplicaciones ha sido investigada por medio de sensores nanoSQUID <sup>1</sup>.

### 5.1. Nanohilos magnéticos

Los nanohilos magnéticos han sido estudiados durante muchos años por su potencial para construir memorias basadas en dominios magnéticos [87], nano-resonadores para imagen de alta resolución [89] o actuadores [110]. Las primeras medidas de nanohilos magnéticos individuales fueron presentadas por Wernsdorfer *et al.* [116]. Usando nanohilos de níquel con diámetros de 40 – 100 nm, estos experimentos permitieron, entre otras cosas, confirmar el modelo de *curling* para la inversión del momento magnético. Según este modelo, en nanohilos carentes de anisotropía magnetocristalina, la inversión se produce a partir de un estado en el que los momentos magnéticos se curvan en una estructura de vórtice, manteniéndose paralelos a la superficie del nanohilo. Este proceso suele nuclear en una pequeña región del nanohilo y después transmitirse rápidamente por toda la partícula.

---

<sup>1</sup>Existen otros sensores denominados SQUID rf en los que hay una única unión Josephson. En ellos, el término SQUID es un abuso del lenguaje ya que no se produce interferencia de las funciones de onda superconductoras. Estos dispositivos son poco utilizados a día de hoy. En este trabajo nos centraremos en medidas realizadas exclusivamente con SQUIDs dc.

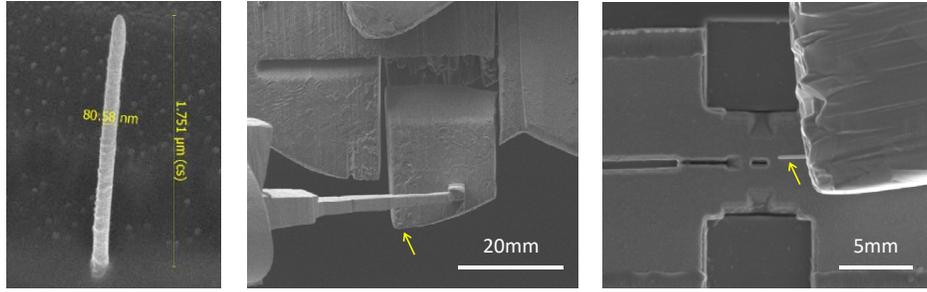


Figura 13: Proceso de fabricación de un nanohilo de Co sobre una paleta de Cu. La primera imagen muestra el nanohilo resultante. En la segunda imagen vemos cómo la punta del micromanipulador es adherida a la paleta mediante un pequeño depósito de Pt-FEBID que actúa como pegamento. Finalmente la paleta recortada mediante *milling* FIB es adherida de nuevo de tal manera que el nanohilo queda fuertemente acoplado al anillo nanoSQUID.

En colaboración con la Universidad de Tübingen y el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la universidad de Zaragoza también realizamos un extenso estudio de nanohilos individuales de Co usando sensores nanoSQUID de YBCO. Estos nanohilos se crecieron por medio de un haz focalizado de electrones (FEBID, del inglés, *Focused Electron Beam Induced Deposition*) usando el gas precursor  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . La fabricación de materiales FEBID y FIBID es enormemente interesante para aplicaciones. Esta técnica permite crear estructuras superconductoras, aislantes, metálicas y magnéticas, con formas arbitrarias incluso fuera del plano, en complicadas estructuras tridimensionales [24, 73]. Sin embargo, presenta un problema, el bajo contenido metálico de los depósitos resultantes. Estos suelen tener grandes cantidades de carbono y son propensos a la oxidación. En el caso del Co, el material depositado consiste en una matriz carbonosa con diminutos nanocristales de Co amorfo. Estas propiedades pueden mejorarse controlando los parámetros de la deposición, como la intensidad de corriente o la presión de gas precursor, pero siempre resultan en contenidos relativamente bajos siendo difícil superar el 90%. Una técnica interesante para mejorar la cristalinidad y aumentar la pureza de las nanopartículas de Co-FEBID consiste en realizar un calentamiento controlado posterior al crecimiento [44]. Nuestro estudio permitió analizar las propiedades magnéticas de estos nanohilos individuales, tarea imposible de realizar utilizando otro tipo de sondas menos sensibles como Hall o MOKE.

Nos centramos en una serie de cuatro nanohilos calentados a temperaturas diferentes, i.e., 150, 300, 450 y 600 grados (denotados 150-NW, 300-NW, 450-NW y 600-NW, respecti-

vamente), además de un nanohilo sin calentar (que denotamos 0-NW). Las muestras tienen longitudes de unas  $\sim 2 \mu\text{m}$  y radios  $30 < r < 39 \text{ nm}$ . Estos hilos fueron depositados en la región mas sensible de sendos sensores nanoSQUID de YBCO. Para ello fue necesario desarrollar una técnica de transporte que permitía crecer el nanohilo en la cámara del microscopio de doble-haz sobre una paleta de Cu, calentarlo hasta la temperatura deseada en la cámara de otro microscopio, y, finalmente, colocarlo con precisión nanométrica cerca del anillo nanoSQUID. Para esto último se utilizó un nanoposicionador comercial (ver Fig. 13). Los sensores que contenían los nanohilos fueron enfriados en un insert de temperatura variable que incluía un rotador y permitía alinear el campo externo creado con un imán superconductor para orientarlo paralelo al nanohilo (y, al mismo tiempo, paralelo al plano del nanoSQUID y perpendicular a las uniones Josephson). En esta configuración, el campo magnético puede inducir la inversión de la imanación del nanohilo que es captada por el anillo SQUID sin interferir en su operación.

La Fig. 14 muestra diversas imágenes SEM de los nanohilos estudiados y los respectivos ciclos de histéresis obtenidos a 4.2 K. Como puede verse, los ciclos tenían forma cuadrada, como es típico en partículas monodominio. La muestra 0-NW exhibía también una serie de saltos intermedios, típicos de muestras magnéticas amorfas y llenas de defectos, donde las paredes de dominio quedan atrapadas. Los campos a los que se producía la inversión del momento magnético (campo de nucleación  $B_n$ ) fueron consistentes con un modelo de inversión tipo *curling* según el cual  $B_n = \kappa M_s (\lambda_{ex}/r)^2$ , con  $\lambda_E = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2}$ ,  $M_s$  la imanación de saturación,  $A$  el canje y  $\kappa = 3,39$  para un cilindro infinito. En la práctica, los valores de  $B_n$  obtenidos para 0-NW, 150-NW y 300-NW fueron ligeramente menores de lo que se esperaría en un curling puro debido a la nucleación temprana de pequeños dominios que posteriormente se propagan por el material, como es habitual en nanohilos reales. Por otra parte, en el caso de 450-NW y 600-NW, los valores de  $B_n$  fueron bastante mayores. Esto sugiere la aparición de un término extra de anisotropía magnetocristalina debido, aparentemente, a que estos nanohilos recuperan su estructura cristalina con el calentamiento. Esta suposición está apoyada por experimentos de HRTEM (del inglés, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) que permitieron observar cómo aumenta la cristalinidad de la muestra con la temperatura de calentamiento. Esto puede verse en los insets mostrados en el panel superior de la Fig. 14 y, con mucha más claridad, observando las transformadas de Fourier (FFT) de estas imágenes en la parte inferior de la Fig. 14.

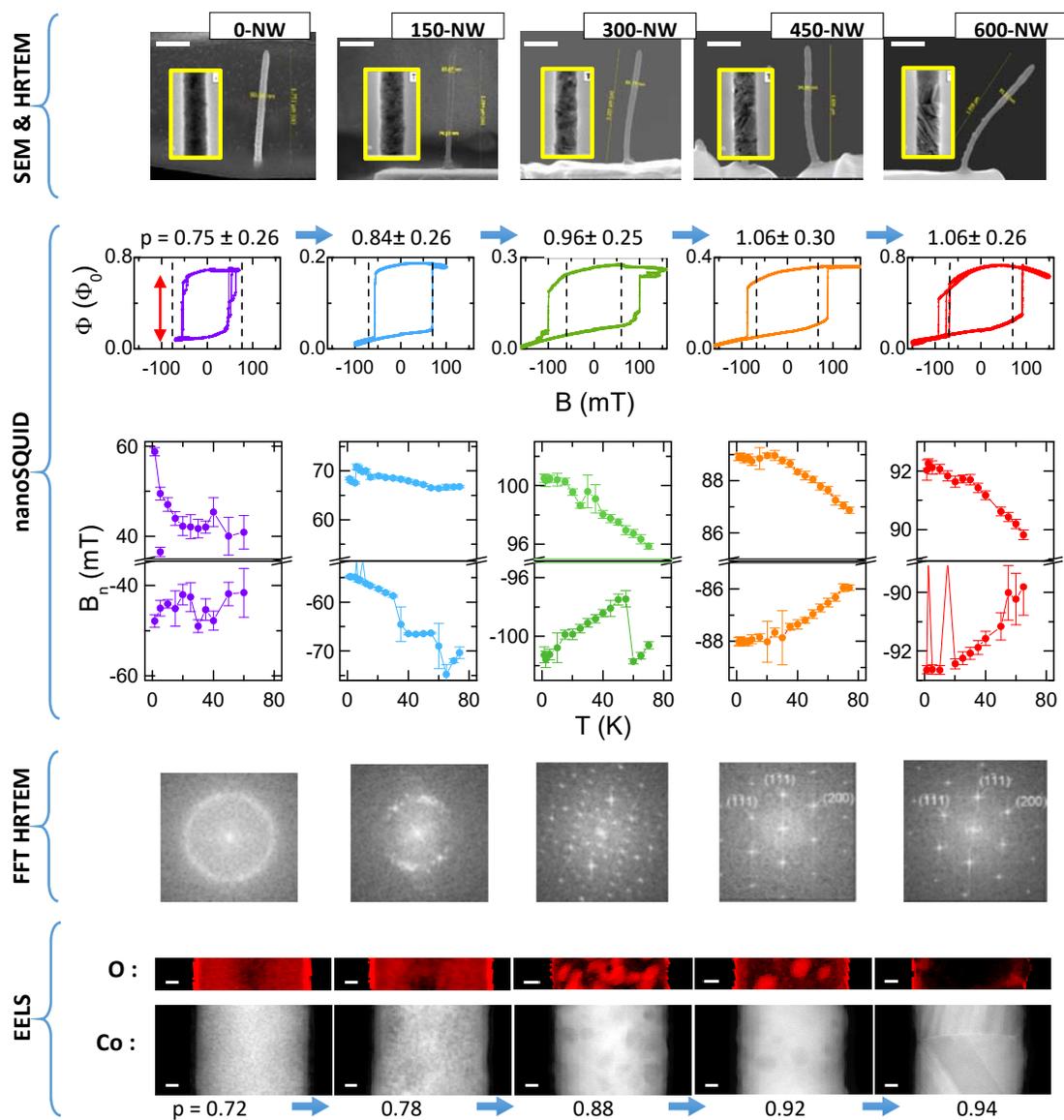


Figura 14: Resumen de los experimentos realizados en la serie de nanohilos calentados a distintas temperaturas. Los paneles centrales muestran las medidas nanoSQUID. Se muestran diversos ciclos de histéresis obtenidos con nanohilos individuales a 4.2 K y los correspondientes valores de pureza estimados con el apoyo de simulaciones numéricas. Además mostramos el comportamiento de  $B_n$  promediado tras varios ciclos de histéresis en función de la temperatura. Los experimentos de HRTEM y la FFT de las imágenes resultantes permiten observar el aumento de la cristalinidad de los nanohilos al aumentar la temperatura de calentamiento. Los experimentos de EELS proporcionan información química sobre el contenido metálico de las muestras y permiten también obtener un mapa espacial de los distintos elementos que lo componen como el oxígeno y el Co.

La señal total captada por el anillo SQUID (en unidades de  $\Phi_0$ ) nos permitió estimar la pureza total de los nanohilos. Para ello fue necesario calcular numéricamente el factor de acoplo de la partícula magnética teniendo en cuenta su volumen y su posición relativa al nanoSQUID. Los valores obtenidos se aproximan muy bien a los valores de pureza estimados en experimentos de EELS (del inglés, *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Estos números pueden verse resumidos en la Fig. 14.

Finalmente, realizamos también medidas a temperatura variable. En la Fig. 14 puede verse la evolución de  $B_n$  en función de la temperatura para todos los nanohilos. El valor absoluto de  $B_n$  disminuía siempre al aumentar  $T$ , como se espera típicamente en un proceso térmicamente activado, pero lo hace de manera diferente para cada nanohilo. Resulta muy interesante el caso de los nanohilos calentados a temperaturas intermedias. En estos casos  $B_n$  vs  $T$  exhibía saltos llegando, incluso, a aumentar con la temperatura. Este comportamiento se encuentra típicamente en partículas con una contribución importante de especies antiferromagnéticas. El conocido fenómeno del *exchange bias*, hace que parte del material ferromagnético quede fijo debido al fuerte acoplo con una capa antiferromagnética adyacente. Esta contribución antiferromagnética puede ser producida por la presencia de especies de Co oxidadas. Por ejemplo CoO o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con temperatura de orden  $T_N \sim 30 - 40$  K. Esta hipótesis es muy plausible como muestra el análisis químico mediante EELS de los nanohilos. Como se ve en la Fig. 14, estas medidas mostraron claramente la presencia de pequeñas regiones ricas en oxígeno que podrían constituir nanopartículas de óxidos de Co. Para los nanohilos calentados a las temperaturas más elevadas, el oxígeno desaparece casi por completo, dando lugar al comportamiento esperado para un nanohilo prácticamente cristalino.

En resumen, los nanoSQUIDS de YBCO nos ofrecieron información sobre la pureza, la estructura cristalina, las vías de inversión magnética e, incluso, la presencia de especies oxidadas en nanohilos magnéticos. Un aspecto importante es que la enorme sensibilidad de los nanoSQUIDS permitió estudiar estos nanohilos de forma individual. Esto es tremendamente interesante ya que evita la interpretación de medidas realizadas con muestras de muchos nanohilos. Más aún en este caso particular, debido a la imposibilidad de crecer una cantidad suficiente de nanohilos que permitiera usar técnicas de caracterización comerciales.

La Universidad de Tübingen junto con la Universidad de Basel utilizaron los nanoSQUID basados en uniones Nb/HfTi/Nb que introdujimos en la Sección 4.2 para el estudio

de nanotubos magnéticos individuales. Nanotubos huecos de Ni [16] y Py [17] fueron estudiados combinando magnetometría nanoSQUID con medidas de torque realizadas usando un cantilever. En el primer caso se observaron efectos adscritos a la formación de estados tipo vórtice en distintos segmentos del nanotubo. En el segundo caso se observaron signos distintivos de *exchange bias* que fueron adscritos a la presencia de una fina capa de material oxidado en la superficie del nanotubo. El mismo grupo de la universidad de Basel, usando un microscopio SOT realizó también imagen con resolución espacial de la configuración magnética de nanotubos de CoFeB en distintos estadios de su inversión magnética [109].

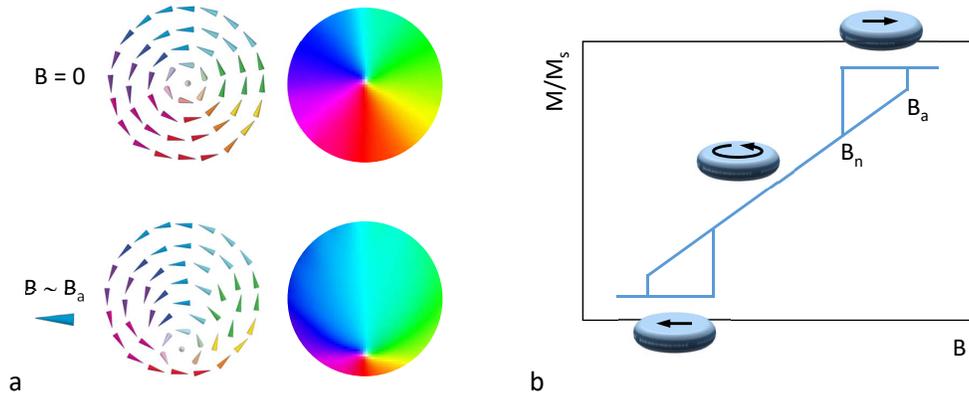


Figura 15: a: Esquema de configuración de un vórtice magnético. b: Ciclo de histéresis asistido por nucleación (a campo  $B_n$ ) - desplazamiento (zona lineal con pendiente  $\chi$ ) - aniquilación (a campo  $B_a$ ) de un vórtice magnético.

## 5.2. Vórtices magnéticos

Los estados tipo vórtice corresponden al estado de mínima energía en estructuras magnéticas mesoscópicas como discos (diámetros de  $d \sim 100 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$  y espesores de  $t > 10 \text{ nm}$ ). Este estado se alcanza para minimizar la energía dipolar de la partícula. Para evitar la creación de cargas magnéticas superficiales, los momentos magnéticos se curvan en una espiral (ver Fig. 15a) que va en sentido de las agujas del reloj (CW, del inglés, *Clock Wise*) o en el sentido contrario a las agujas del reloj (CCW, del inglés, *Counter Clock Wise*). En el centro del vórtice esta situación no es sostenible y, para poder minimizar la energía de canje, los momentos magnéticos salen fuera del plano definiendo la polaridad del núcleo del vórtice hacia arriba o hacia abajo. La nucleación de vórtices magnéticos durante un ciclo de histéresis es fácilmente distinguible por la presencia de dos lóbulos histeréticos que se

corresponden a los procesos no reversibles de nucleación-aniquilación del vórtice (ver Fig. 15b). Para campos magnéticos aplicados bajos, el vórtice magnético se desplaza por el nanodisco en un proceso reversible y, por tanto, no histerético. La dirección de desplazamiento del vórtice depende de su circulación, favoreciendo la región del disco cuya imanación apunta en la dirección del campo aplicado (ver Fig. 15a). Este comportamiento suele dar lugar a una susceptibilidad lineal y un estado remanente con imanación nula, i.e., con el vórtice centrado en el disco. Tanto los campos de nucleación y aniquilación como la susceptibilidad lineal dependen de la imanación de saturación del material ( $M_s$ ) y de la relación de aspecto del disco  $t/d$ . Los vórtices magnéticos son muy atractivos para aplicaciones como unidades ultra-estables de grabación [88], nano-osciladores [91], o generadores de ondas de espín coherentes [120].

También fue Wolfgang Wernsdorfer el primero en observar inversión magnética a través de estados tipo vórtice en nanodiscos [117]. Para ello se utilizaron partículas de Ni, Co, y  $\text{Co}_8\text{1Zr}_9\text{Mo}_8\text{Ni}_2$  de unos 200 – 1000 nm de diámetro y espesor de  $\sim 50$  nm fabricadas a través de *milling* o técnicas de litografía por electrones. El nanoSQUID de Al o Nb se fabricaba posteriormente junto a la partícula, maximizando el acoplo.

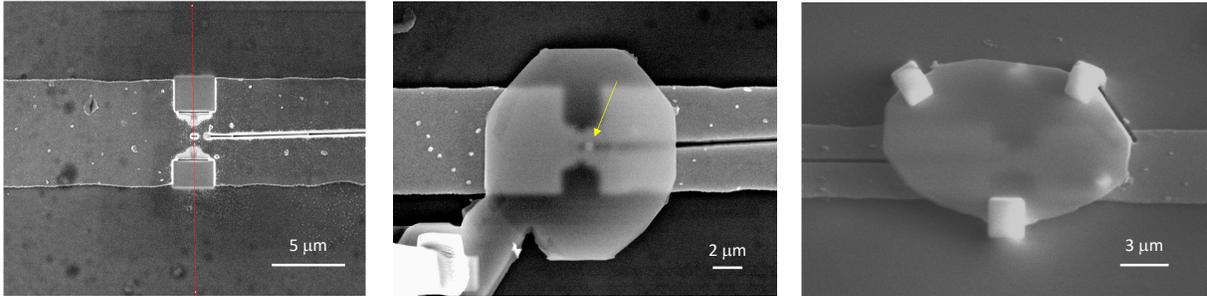


Figura 16: Proceso de acoplo de un nanodisco de Py al anillo nanoSQUID. En la primera imagen puede verse el sensor antes de la deposición. En la segunda imagen el micromanipulador con la paleta adherida se acerca al sustrato. Aquí puede apreciarse bien la posición del nanodisco (resaltada con una flecha) respecto del SQUID. En la última imagen se ve la paleta pegada al sustrato mediante tres parches de Pt-FEBID.

Usando nanoSQUIDS de YBCO realizamos un extenso estudio de las propiedades de vórtices magnéticos estabilizados en discos de Py [70]. Los discos fueron definidos por FIB *milling* a partir de sustratos de Py depositados sobre membranas de nitruro de silicio de 200 nm de espesor. Los discos finales tenían diámetros de 500 nm –  $1,5 \mu\text{m}$  y espesor de

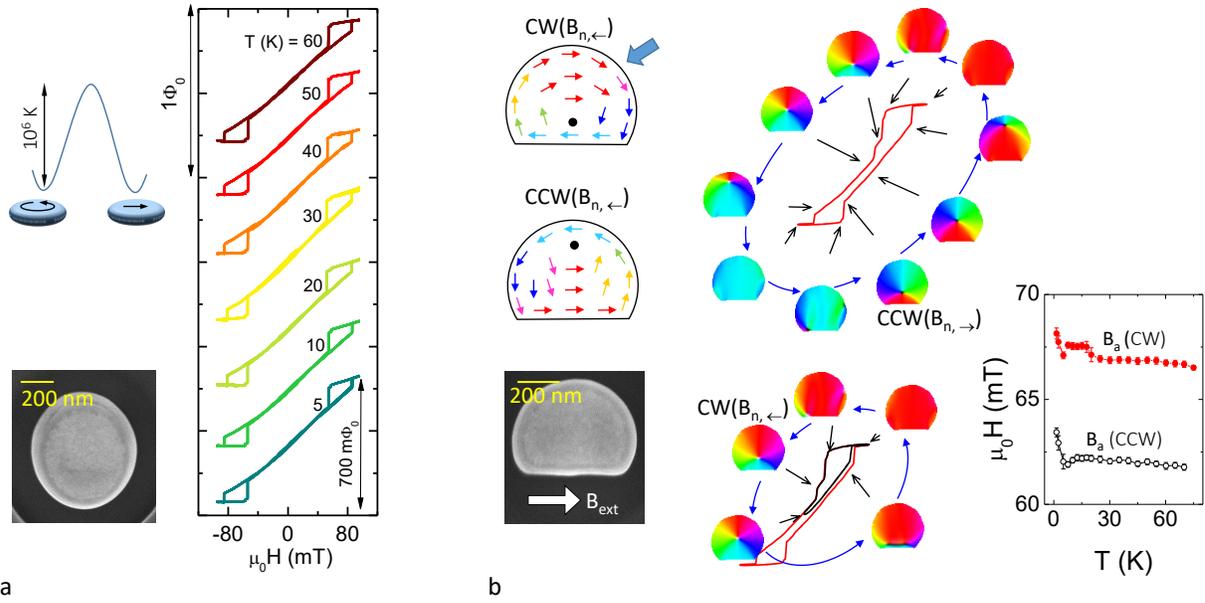


Figura 17: a: Imagen SEM de un nanodisco circular con  $d = 600$  nm y  $t = 60$  nm y ciclos de histéresis magnética obtenidos con un nanoSQUID de YBCO a distintas temperaturas. La forma de estas curvas evidencia la nucleación - desplazamiento - aniquilación del vórtice y permite estimar la magnitud de la barrera de energía creada por la anisotropía de forma. b: Utilizando discos asimétricos como el mostrado en la imagen SEM es posible demostrar control sobre la circulación del vórtice. Como se explica en el esquema de flechas, la circulación (y la consiguiente ubicación del vórtice) dependen del signo de  $B_n$ . Esto se demuestra determinando  $B_a$  experimentalmente para ciclos de histéresis completos [que producen vórtices CCW nucleados en campos negativos ( $B_{n,\rightarrow}$ ) aniquilándose a campos  $B_a$ (CCW)] y ciclos de histéresis incompletos [que producen vórtices CW nucleados en campos positivos ( $B_{n,\leftarrow}$ ) aniquilándose a campos  $B_a$ (CW)]. Las diferencias entre  $B_a$ (CCW) y  $B_a$ (CW) experimentales se evidencian en función de la temperatura.

$\sim 60$  nm. Estas membranas se recortaron formando paletas de unas cuantas  $\mu\text{m}$  que fueron posteriormente colocadas sobre el nanoSQUID usando un micromanipulador. Al igual que hicimos para depositar los nanohilos de Co de la Sección 5.1, esta técnica garantiza un acoplo óptimo de los nanodiscos, que quedan situados a unos pocos  $\sim 100$  nm sobre la superficie del sensor (ver Fig. 16).

Las medidas nanoSQUID realizadas evidencian la formación de vórtices magnéticos y su desplazamiento por el material a medida que el campo externo varía. Como puede verse en la Fig. 17a, los ciclos de histéresis obtenidos son prueba de ello. Realizando medidas a distintas temperaturas vemos cómo los campos  $B_a$  y  $B_n$  dependen de la temperatura, disminuyendo a medida que aumenta  $T$ . Esto es típico de un proceso térmicamente activado sobre una

barrera de energía creada, en este caso, por la anisotropía de forma (energía dipolar). Estas medidas permiten estimar la magnitud de esta barrera  $U_0/k_B \sim 10^6$  K. Este número tan elevado da idea de la enorme estabilidad del estado vórtice, que es el estado fundamental y único estado energéticamente posible en nanodiscos de estos tamaños.

La posibilidad de realizar experimentos en discos únicos nos permitió demostrar una interesante propiedad para aplicaciones, el control sobre la circulación del vórtice. Esto se logra simplemente controlando el signo del campo magnético al cual se crea el vórtice y asumiendo un cierto grado de ruptura de simetría del disco. Por ejemplo, para un disco incompleto con un lado plano como el mostrado en la Fig. 17b. Como puede verse en el esquema mostrado en la figura, para el caso de un vórtice nucleado en un campo positivo (i.e.,  $\leftarrow$  campo disminuyendo desde el estado cuasi-uniforme), solo dos configuraciones son posibles, denominadas  $CW(B_{n,\leftarrow})$  y  $CCW(B_{n,\leftarrow})$ . Es interesante notar que la ubicación del vórtice en sí mismo dependerá del sentido de circulación. Atendiendo al diagrama naif de flechas mostrado, vemos que el dominio magnético favorecido por el campo (rojo) es mayor en el caso de  $CW(B_{n,\leftarrow})$ . Esta configuración será, por lo tanto, favorecida energéticamente, como también hemos demostrado mediante simulaciones micromagnéticas. Lo mismo sucederá para vórtices nucleados a campo negativo (i.e.,  $\rightarrow$  campo aumentando desde el estado cuasi-uniforme), donde la configuración  $CCW(B_{n,\rightarrow})$  será favorecida. Este efecto puede demostrarse experimentalmente teniendo en cuenta que la energía magnética de la partícula y, por tanto  $B_a$ , depende de la circulación y de la ubicación del núcleo del vórtice. De esta manera, realizando experimentos con un ciclo de histéresis completo obtendremos vórtices  $CCW$  nucleados en campos negativos ( $B_{n,\rightarrow}$ ) aniquilándose a campos  $B_a(CCW)$ . Por otra parte, para ciclos de histeresis incompletos obtendremos vórtices  $CW$  nucleados en campos positivos ( $B_{n,\leftarrow}$ ) aniquilándose a campos  $B_a(CW)$ . Las diferencias en los valores  $B_a$  de ambos tipos de curvas son fácilmente apreciables en la Fig. 17b lo que demuestra inequívocamente el control sobre la circulación de la imanación.

En resumen, nuestras medidas permitieron demostrar la estabilidad del vórtice magnético frente a fluctuaciones térmicas. Además pudimos demostrar el control absoluto sobre la circulación de la imanación, parámetro que puede servir para almacenar información en forma de bit clásico. Es interesante notar que las diferencias observadas en los campos de nucleación  $B_a(CW)$  y  $B_a(CCW)$  hubieran quedado enmascaradas en medidas realizadas con muestras formadas por cientos de nanodiscos. Esto demuestra, de nuevo, la importancia

de realizar medidas nanoSQUID que permiten caracterizar nanopartículas individuales.

### 5.3. Vórtices nanoscópicos

La enorme sensibilidad de los nanoSQUID de YBCO también nos permitió observar los vórtices más pequeños reportados hasta la fecha [72]. Para ello utilizamos nanopartículas de Co-FEBID, depositadas directamente en la superficie del sensor (ver Fig. 19a). Esta técnica nos permitió crecer discos nanoscópicas desde tan solo  $d = 100$  nm y  $t = 35$  nm hasta tamaños de  $d = 200$  nm y  $t = 35$  (debido a su reducido tamaño estos discos son más bien semiesferas). El momento magnético de las muestras es también considerablemente pequeño debido a la reducida pureza del Co-FEBID depositado en estas condiciones ( $\sim 60\%$ ). Estas partículas son tan pequeñas que el estado vórtice convive con el estado monodominio en una situación de bi-estabilidad, siendo uno de los dos el estado de mínima energía y el otro un estado metaestable. Para entender esto, realizamos simulaciones micromagnéticas que nos permitieron obtener el diagrama de fases de los estados energéticos en función del radio ( $r = d/2$ ) y el espesor ( $t$ ) de partículas semiesféricas (ver Fig. 18). Las dimensiones de la partícula se comparan con su longitud de canje  $\lambda_E = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2} \sim 5,9$  nm para el Co-FEBID. Como puede verse, las regiones I, II, y III corresponden a estados vórtice, monodominio contenido en el plano y monodominio fuera del plano, respectivamente. Estos estados son los únicos permitidos para la partícula, es decir, cualquier otra configuración es energéticamente inestable. Sin embargo, existen también regiones de bi-estabilidad. En la zona II' el estado monodominio es el estado de más baja energía mientras que el estado vórtice es metaestable. En la región I' ocurre lo contrario, el vórtice es el estado de menor energía y el monodominio es metaestable. En esta zona esperamos encontrar, por lo tanto, los vórtices más pequeños que pueden estabilizarse a campo cero frente a fluctuaciones térmicas.

El diagrama de fases muestra puntos correspondientes a distintas nanopartículas de Co-FEBID estudiadas con nanoSQUIDs de YBCO. P#1, P#2 y P#3 (que repasaremos en la siguiente Sección 5.4) exhibieron ciclos de histéresis cuadrados mientras que Disc1, Disc2 y Disc3 mostraron signos de nucleación - desplazamiento - aniquilación de vórtices magnéticos (ver Fig. 19b). Es interesante resaltar el hecho de que las simulaciones presentadas en la Fig. 18 asumen una contribución nula de la anisotropía magnetocristalina (debido a que el Co-FEBID es policristalino) y una forma semiesférica perfecta. Con estas

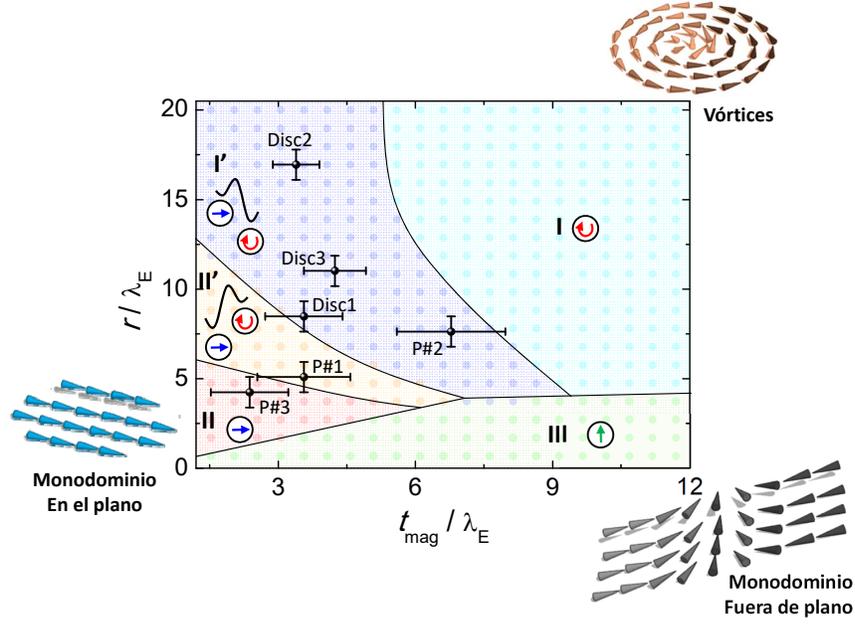


Figura 18: Diagrama de fases de una nanopartícula semiesférica en función de  $r$  y  $t_{mag}$ . El espesor magnético  $t_{mag}$  se definirá en la Sección 5.4 y corresponde al espesor del core magnético de la partícula, estimado a través de los resultados experimentales. Observamos tres regiones en las que sólo un estado magnético es posible (representado esquemáticamente). I: vórtice. II: monodominio en el plano. III: monodominio fuera del plano. Además hay dos regiones de bi-estabilidad. II' corresponde a un estado estable tipo monodominio con el vórtice metaestable mientras que lo contrario ocurre en I'. Los puntos coloreados indican los valores  $r/t_{mag}$  para los que se realizó la simulación. Los puntos negros con barras de error indican diferentes nanopartículas de Co-FEBID descritas en el texto.

aproximaciones, las simulaciones numéricas predicen un ciclo de histéresis cuadrado para partículas situadas tanto en la región II' como en la I' (que contiene a P#2, Disc1, Disc2 y Disc3). No nos es posible investigar experimentalmente el diagrama energético de P#2 ya que los experimentos solo nos mostraron el estado monodominio pero si podemos obtener mucha información de Disc1, Disc2 y Disc3 donde pudimos observar la nucleación de vórtices magnéticos ultra diminutos. Esto se debe probablemente a pequeñas imperfecciones en la partícula o una pequeña componente de anisotropía uniaxial de origen desconocido que hacen que, experimentalmente, sea posible nuclear el vórtice desde un estado saturado al disminuir el campo. Esto puede verse mediante simulaciones numéricas añadiendo una constante de anisotropía uniaxial  $K_u \sim 2 \text{ KJm}^{-3}$  (que estimamos como  $K_u = U_0/V_{mag}$  obtenidos experimentalmente en la Sección 5.4). Haciendo esto, logramos reconciliar los re-

sultados experimentales con las simulaciones como vemos en la Fig. 19b. Los resultados de estas simulaciones nos permiten también tener una idea de la configuración magnética de la nanopartícula al variar el campo. Esto se muestra en la Fig. 19d para distintos estadios del ciclo de histéresis de Disc1 resaltados en el panel b.

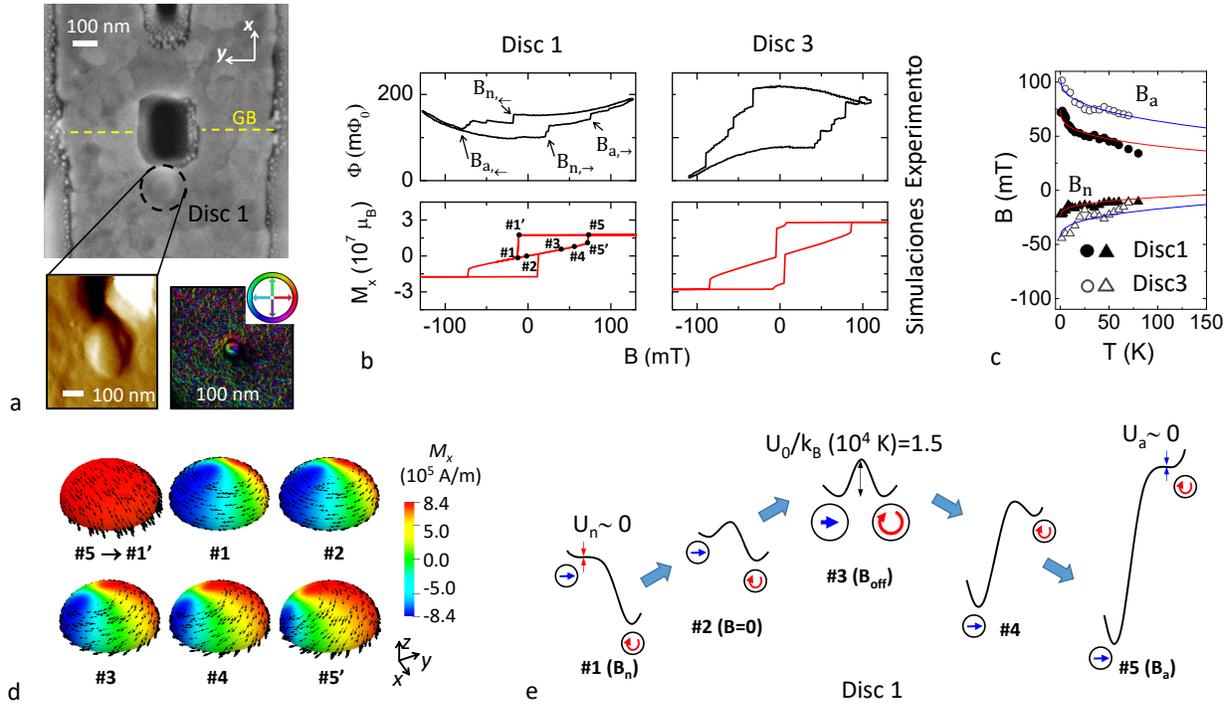


Figura 19: a: Imagen SEM del nanoSQUID de YBCO donde se depositó Disc1 junto con una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés, *Atomic Force Microscopy*) de la partícula. También se muestra una imagen de holografía de electrones obtenida en un disco idéntico con  $d = 100$  nm y  $t = 35$ . b: Ciclos de histéresis experimentales junto con los resultados de simulaciones micromagnéticas. c: Dependencia de los campos de nucleación y aniquilación con la temperatura. De aquí podemos inferir que el campo  $B_{off}$  es positivo y, por tanto, el estado de mínima energía de estas partículas es el vórtice magnético. d: Representación de la dependencia espacial de la imanación de la partícula Disc1 durante su inversión magnética. e: Esquema mostrando la dependencia de las barreras de energía para aniquilación y nucleación del vórtice en función del campo. Notar que los diferentes estadios de la inversión representados en los paneles d y e están indicados también en el panel b.

Los ciclos de histéresis experimentales (Fig. 19b) muestran todos un estado remanente con imanación  $M \neq 0$ . Esto indica que el estado monodominio pervive al disminuir el campo magnético desde la saturación. Es decir, el campo de nucleación observado al disminuir el campo desde valores positivos ( $B_{n,\leftarrow}$ ) es negativo, mientras que el campo de nucleación

experimental cuando aumentamos el campo desde valores negativos ( $B_{n,\rightarrow}$ ) es positivo. Este hecho puede hacernos dudar de si el estado de mínima energía a campo cero es realmente el estado tipo vórtice. Para demostrarlo nos basamos en lo siguiente. Las barreras de energía para la aniquilación ( $U_a$ ) nucleación ( $U_n$ ) del vórtice varían con el campo aplicado. Para entender esto resulta útil fijarse en el esquema de la Fig. 19e. La aniquilación del vórtice a campo  $B_a$  sucede cuando desaparece el mínimo metaestable correspondiente al estado vórtice (i.e.,  $U_a \sim 0$ ). Igualmente, la nucleación tendrá lugar cuando  $U_n \sim 0$ . Definimos  $B_{off}$  el campo para el cual  $U_a = U_n = U_0$ , que puede ser negativo (cuando el estado monodominio sea el de mínima energía) o positivo (cuando el estado vórtice sea el de mínima energía). El signo de  $B_{off}$  puede obtenerse realizando medidas en función de la temperatura y determinando la dependencia de  $B_n(T) = (\langle B_{n,\leftarrow} \rangle - \langle B_{n,\rightarrow} \rangle)/2$  y  $B_a(T) = (\langle B_{a,\leftarrow} \rangle - \langle B_{a,\rightarrow} \rangle)/2$ , donde  $\langle \rangle$  indican promedio de los datos experimentales obtenidos en 30 – 50 medidas. Los resultados pueden verse en el panel c de la Fig. 19 para Disc1 y Disc3. Ajustando estos datos a una ley de Kurkijärvi modificada obtenemos valores de  $B_{off}$  positivos para ambas partículas, confirmando el hecho de que el estado vórtice es el de mínima energía posible. Esto se confirma también realizando imagen magnética a temperatura ambiente, donde las fluctuaciones térmicas reducen la influencia mínimo de energía metaestable, haciéndolo casi despreciable. Para confirmarlo realizamos medidas de holografía de electrones en partículas similares, que confirmaron inequívocamente la presencia de vórtices magnéticos ultra diminutos y estables (ver Fig. 19a).

En resumen, las medidas nanoSQUID nos permitieron confirmar la existencia de vórtices magnéticos estabilizados en las nanopartículas más pequeñas reportadas hasta la fecha, con dimensiones de tan solo  $d = 100$  nm y  $t = 35$  nm. El espesor efectivo de las partículas es, realmente, todavía menor, como veremos en la Sección siguiente, alcanzando valores de tan solo  $t_{mag} = 20$  nm. Estos estudios fueron posibles gracias a la enorme sensibilidad de los sensores nanoSQUID de YBCO y a la posibilidad de realizar medidas bajo campos y temperaturas variables, que nos permitieron estudiar experimentalmente la dependencia de las barreras de energía con el campo aplicado.

#### 5.4. *Nanopartículas magnéticas*

Al igual que vimos en los ejemplos anteriores, las primeras medidas nanoSQUID con partículas nanométricas monodominio fueron realizados por Wolfgang Wernsdorfer. En

estos experimentos se consiguió observar importantes leyes del magnetismo como el modelo Stoner-Wohlfarth para la inversión de la imanación y el modelo Néel-Brown de relajación asistida térmicamente en nanopartículas individuales de Co (25 nm,  $10^6 \mu_B$ ) [115]. También se consiguió producir la inversión de la imanación en nanopartículas de Co de 20 nm asistida por pulsos rf [106] y, más recientemente, se observaron los efectos del *exchange bias* en una partícula de Co recubierta de óxido CoO [58].

Como adelantamos en la Sección precedente, los nanoSQUID de YBCO también nos sirvieron para estudiar nanopartículas monodominio de Co-FEBID. En concreto, P#1, P#2 y P#3 exhibieron todos ciclos de histéresis cuadrados como puede verse en la Fig. 20a. Además, P#1 y P#3 se encuentran en las regiones II' y II, respectivamente, del diagrama de fases mostrado en la Fig. 18 lo que nos lleva a pensar que su estado de mínima energía corresponde efectivamente al estado monodominio o cuasi-uniforme. En cambio, P#2 se encuentra en la región I'. El estado de mínima energía de esta partícula es difícil de saber pero, en los experimentos realizados, mostraba también indicios de exhibir una imanación cuasi-uniforme. En cualquier caso, pudimos también observar ciclos de histéresis a temperatura variable y, de ahí, determinar la dependencia con la temperatura de los campos de nucleación ( $B_n$ , ver Fig. 20b). Aplicando el modelo de Néel-Brown y la ecuación de Kurkijärvi pudimos estimar las barreras de energía  $U_0$  para la inversión del momento magnético en estas partículas. Este parámetro es importante ya que cuantifica la memoria magnética de la partícula y su estabilidad frente a fluctuaciones térmicas. También pudimos observar la dependencia espacial de  $B_n$  (ver Fig. 20c). Aplicando el campo magnético en distintas direcciones dentro del plano pudimos observar la aparición sistemática de dos campos de inversión representados con puntos negros y azules. Los datos muestran una clara simetría doble ligeramente inclinada ( $\sim 8^\circ$ ) respecto a la dirección perpendicular a las fronteras de grano) con una pequeña componente cuadruple ( $\sim 98^\circ$ ). Esto refleja probablemente los efectos de la anisotropía de forma de segundo orden y un término adicional de orden mayor debido a no-uniformidades (especialmente en los bordes) de la partícula.

Estos experimentos nos permitieron también entender mejor el proceso de crecimiento del Co-FEBID. Gracias al conocimiento preciso de la ubicación y tamaño exacto de las nanopartículas, realizamos simulaciones numéricas del factor de acople  $\phi_\mu$  al nanoSQUID. Combinando esto con la señal magnética total captada por los sensores, pudimos determinar de manera precisa el momento magnético de las nanopartículas y, de ahí, el volumen

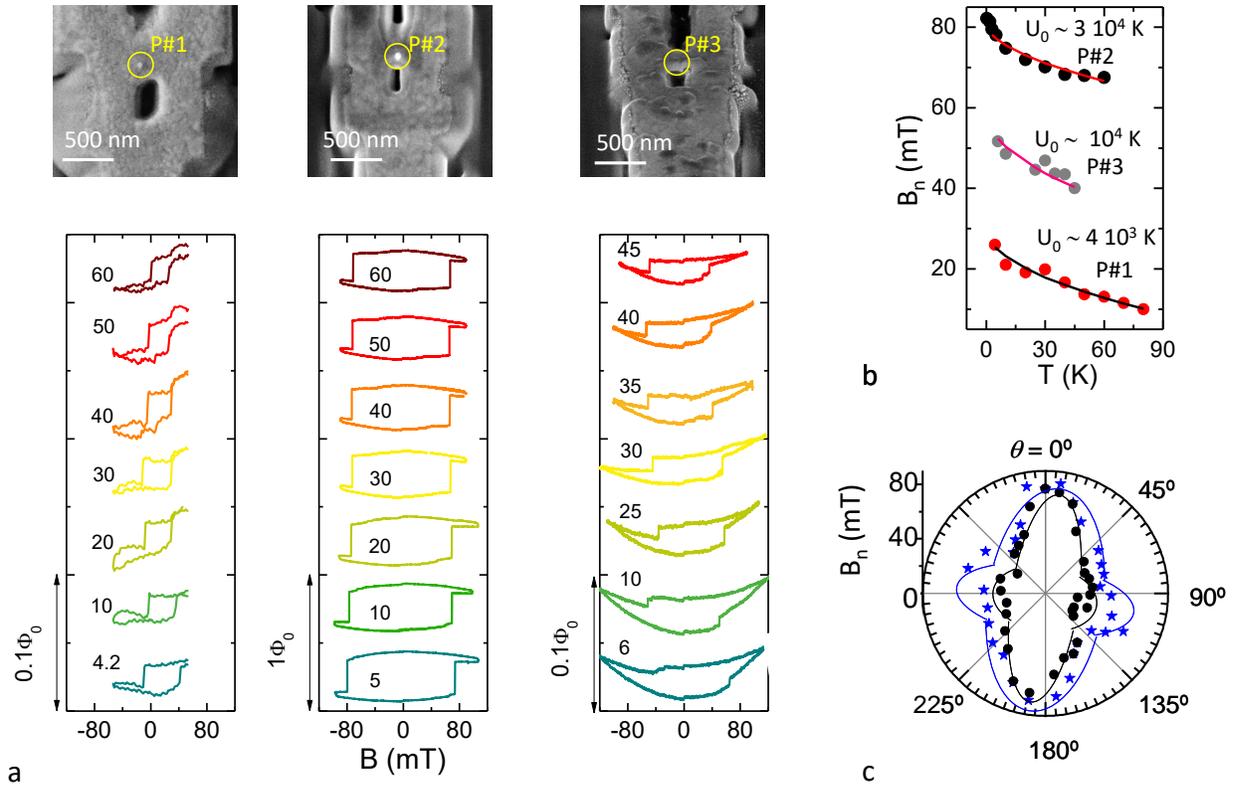


Figura 20: a: Imágenes SEM de los distintos sensores nanoSQUID de YBCO con las partículas de Co-FEBID junto con distintos ejemplos de ciclos de histéresis obtenidos experimentalmente a distintas temperaturas. b: Dependencia del campo de nucleación  $B_n$  con la temperatura y valores estimados para las barreras de energía  $U_0$  que separan ambas direcciones de imanación. c: Dependencia angular de  $B_{sw}$  para P#1.

magnético de las mismas  $V_{mag}$ . Este valor puede ser comparado con el volumen geométrico  $V_{geo}$  de las nanopartículas, obtenido de las imágenes SEM. En todos los casos obtuvimos  $V_{mag} < V_{geo}$ , que implica la existencia de una capa no-magnética de unos  $\sim 20$  nm de espesor en la base de la nanopartícula. Interpretamos estos resultados de la siguiente manera. En los primeros estadios del crecimiento FEBID se produce una alta concentración de depósito de carbono. No es hasta que la partícula ha alcanzado una altura considerable, i.e., de unos  $\sim 20$  nm que el Co comienza a cristalizar formando pequeños cristalitas o gránulos dentro de la matriz carbonosa. Esta primera capa no es magnética y no contribuye a la señal magnética de la muestra. El core magnético de todas las partículas estudiadas (P#1, P#2, P#3, Disc1, Disc2 y Disc3) es, por lo tanto, considerablemente menor de lo que sugiere su tamaño geométrico. Por ejemplo, la partícula más pequeña estudiada en esta

serie (P#3) tiene 50 nm de diámetro y una altura magnética estimada ( $t_{mag}$ ) de tan solo 14 nm lo que resulta en un momento magnético de unos  $10^6 \mu_B$ .

En resumen, en este caso las medidas nanoSQUID de YBCO nos permitieron obtener información relevante de los depósitos de Co-FEBID, muy útil para futuras aplicaciones. Nuestros datos parecen indicar que, en los primeros estadios del crecimiento, el material depositado es no-magnético (probablemente paramagnético), debido a una alta densidad de carbono. Esta capa paramagnética alcanza una altura de unos 20 nm.

### 5.5. Susceptometría ac e imanes moleculares

La dinámica de espines paramagnéticos es accesible mediante estudios de susceptometría magnética  $\chi = \partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{B}$ . Ésta proporciona mucha información acerca de la anisotropía magnética, los mecanismos de relajación al equilibrio o transiciones de fase. La susceptibilidad alterna se mide normalmente acoplado la muestra de interés a un circuito gradiométrico (bobina secundaria) que es, por tanto, insensible a cualquier variación del campo homogéneo, pero sensible a la señal magnética de la muestra. El campo de excitación se crea con una bobina (primaria) acoplada inductivamente al circuito secundario (ver esquema en la Fig. 22b). Cuando el campo de excitación es alterno,  $\chi$  tiene dos contribuciones, una real  $\chi'$  (en fase con el campo aplicado), y la otra es imaginaria  $\chi''$  (fuera de fase). La ventaja de esta técnica es que es posible hacer una detección *lock in* que permite fácilmente filtrar el ruido  $1/f$  que, de otra forma, suele dominar la señal. Otra alternativa es el estudio del ruido  $\sqrt{S_{\Phi}(f)}$  que está directamente relacionada con  $\chi''$  a través del teorema de fluctuación-disipación [93]. El problema es que la susceptibilidad de pequeñas colecciones de espines o moléculas es, si cabe, todavía más difícilmente accesible desde el punto de vista experimental. Por ejemplo, el imán molecular mas arquetípico, el  $Mn_{12}$ , tiene un momento magnético de unos  $\sim 20 \mu_B$ . Sin embargo, a temperaturas de 1 K, esa misma molécula exhibe una polarización magnética de tan solo  $\sim 0,007 \mu_B$  para un campo de excitación de unas  $30 \mu T$  lo que hace que su detección sea un auténtico reto.

En colaboración con el Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2) de Barcelona, fuimos capaces de detectar la diminuta señal producida por una monocapa de moléculas de ferritina en un experimento de susceptibilidad magnética [66]. Para ello utilizamos los microsusceptómetros SQUID desarrollados junto con el PTB - Berlín y descritos en la Sección 4.1. Las partículas utilizadas en este experimento fueron diminutas

clusters de óxido de Co de tan solo  $\sim 2$  nm de diámetro ( $\sim 12 \mu_B$ ) sintetizados en el interior de apoferritina (ver Fig. 21a). La ferritina es la proteína encargada de la distribución del hierro en los seres vivos. Fue también protagonista de otro controvertido experimento con microsusceptómetros SQUID en el que se aseguró haber observado coherencia cuántica en moléculas de ferritina natural [6]. Esta molécula exhibe histéresis magnética en su forma natural y es a menudo considerada un imán molecular (que definiremos más adelante) debido a su reducidísimo espín neto.

Nuestras moléculas fueron depositadas en la superficie del sensor, alcanzando un acoplo óptimo con el anillo SQUID. Para determinar la ubicación de estas zonas resulta útil redefinir el factor de acoplo  $\phi_\mu$  (eq. 30) haciéndolo más apropiado para un experimento de susceptibilidad:

$$(35) \quad \phi_\chi = \frac{\Phi B_p}{\mu_i i_p},$$

donde  $\mu_i$  es el momento magnético inducido por un campo  $B_p$  producido por el circuito primario por el que circula una corriente  $i_p$ . En la Fig. 21b mostramos un esquema donde puede verse la dependencia de  $\phi_\chi$  en función de la posición respecto de la bobina primaria y secundaria, siendo esta última el propio anillo microSQUID.

Las moléculas de Co-ferritina fueron depositadas exactamente en estas posiciones, con resolución nanométrica. Para ello se utilizó la técnica Dip Pen que utiliza una punta de AFM (la “pluma”) para distribuir moléculas en solución (la “tinta”) sobre un sustrato (el “papel”). Esta técnica permite controlar también el número promedio de partículas depositadas [9]. De esta manera se distribuyeron tres filas de gotas de tan solo  $\sim 1 \mu\text{m}$  de diámetro en las regiones más sensibles del sensor. Cada una de estas gotas depositadas sobre Nb/SiO<sub>2</sub> contenía unos  $10^5/10^6$  moléculas de Co-ferritina (ver Fig. 21b). Medidas de AFM realizadas sobre una muestra equivalente demostraron, además, que estas gotas contenían una única capa de moléculas (ver Fig. 21c). Estas muestras fueron enfriadas hasta temperaturas de unos pocos mK por encima del cero absoluto. La enorme sensibilidad de los microSQUID unido al elevado acoplo conseguido permitió observar la susceptibilidad ac de esta muestra. Además, pudimos comprobar cómo las propiedades de las moléculas de Co-ferritina se mantienen intactas al ser depositadas en superficie. Fijándonos en las medidas de  $\chi'$  vs  $T$  mostradas en la Fig. 21c vemos cómo la susceptibilidad muestra una dependencia clara con la frecuencia para  $T < 100$  mK. Esto marca el inicio del bloqueo superparamagnético de la susceptibilidad o, dicho de otro modo, los momentos magnéticos de las partículas no

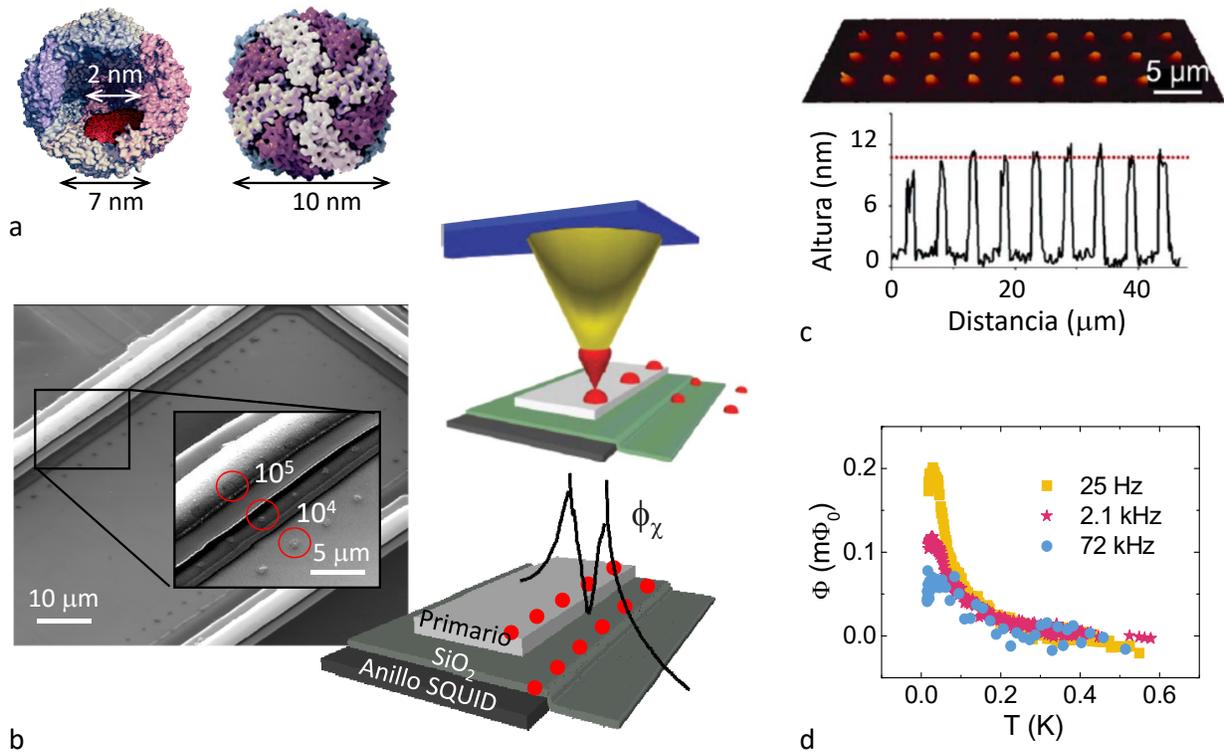


Figura 21: a: Esquema y dimensiones de una molécula de ferritina, la vasija en la que las partículas de óxido de Co fueron sintetizadas alcanzando un tamaño de tan solo  $\sim 2$  nm de diámetro ( $\sim 12 \mu_B$ ). b: Imagen SEM del sensor donde pueden verse las gotas que contienen las moléculas de Co-ferritina. Estas gotas se han depositado en las regiones donde  $\phi_\chi$  es máximo. Se muestra también una representación esquemática de la técnica Dip Pen utilizada para depositar las moléculas junto con la dependencia del factor de acoplo en función de la posición. c: Medidas AFM realizadas sobre una serie de gotas depositadas bajo las mismas condiciones que las anteriores que demuestra que son, efectivamente, una monocapa. d: Medidas experimentales de susceptibilidad magnética real llevadas a cabo en un refrigerador de dilución.

son capaces de seguir las rápidas variaciones del campo de excitación. Cuando el inverso de la frecuencia de excitación coincide con el tiempo característico de relajación de los nanoimanes, se produce un claro pico de la susceptibilidad dependiente de la frecuencia. Este efecto sirve también para estimar la memoria magnética de estas partículas pues el bloqueo superparamagnético se debe a la existencia de una barrera de energía creada por la anisotropía  $U_0/k_B < 1$  K.

Terminaremos esta Sección hablando de imanes moleculares o SMM (del inglés, *Single Molecule Magnet*). Los SMM son moléculas formadas por uno o varios átomos magnéticos fuertemente acoplados entre sí dando lugar a un espín efectivo, e.g.,  $S = 10$  en el caso del

Mn<sub>12</sub>. El comportamiento SMM se refiere normalmente a que la molécula presenta memoria magnética, es decir, posee una anisotropía magnética intrínseca que le hace exhibir histéresis o relajación lenta a bajas temperaturas [101], normalmente de unos pocos  $\sim K$ . Estas temperaturas se han logrado aumentar recientemente llegando incluso hasta los  $\sim 80$  K [37] utilizando los llamados iones moleculares (SIM, del inglés, *Single Ion Magnet*) basados en lantánidos [77]. Sin embargo, la síntesis de SIM con memoria magnética a temperatura ambiente, muy atractiva para aplicaciones, parece complicada. Por otra parte, la enorme sencillez de estas moléculas, unida a sus interesantes propiedades cuánticas, convierten a los SIMs en candidatos muy fuertes para actuar como bits cuánticos o qubits [32, 18].

Fijaremos ahora nuestra atención en dos familias de SIMs con mucho potencial para aplicaciones en tecnologías cuánticas. La primera familia consiste en un único átomo de lantánido encapsulado en un grupo de polioxometalato, sintetizada por el Instituto de Ciencia Molecular de Valencia (ICMoL). El campo de los ligandos creado por estos iones de polioxometalato determinan fuertemente las propiedades del SIM proporcionando una vía de control químico. Los lantánidos exhiben una elevada interacción espín-orbita que, unida al campo de los ligandos creado por los átomos circundantes, resulta en una elevadísima anisotropía magnética intrínseca (e.g.,  $\sim 500$  K en el caso del ErW<sub>10</sub>, es decir, decenas de THz). Sin embargo, al buscar materiales útiles para tecnologías cuánticas actuales, nos interesarán sistemas con anisotropías reducidas ( $< 10$  GHz). Esto es así ya que estas tecnologías se basan en el uso de circuitos superconductores y electrónica de microondas estándar. Por este motivo decidimos centrarnos en el ión Gd que presenta dos ventajas importantes. La primera es que exhibe el espín electrónico más alto de la tabla periódica  $S = 7/2$ . La segunda es que su momento orbital está anulado resultando, por tanto, en una nube electrónica esférica. La anisotropía final será débil y dependerá únicamente de la cápsula de polioxometalato. Para investigar esto en más detalle estudiamos dos configuraciones diferentes. La molécula GdW<sub>30</sub> tiene forma de rosquilla y el ión Gd está sometido a una simetría tipo  $C_{5v}$  mientras que el GdW<sub>10</sub> está compuesto por dos nubes de polioxometalato dando lugar a una simetría tipo  $C_{4d}$  (ver Fig. 22a). Estas diferencias tendrán consecuencias dramáticas en la anisotropía y la dinámica de las moléculas.

Para verlo, realizamos experimentos de calor específico y resonancia paramagnética electrónica que nos permitieron determinar experimentalmente los parámetros del Hamiltoniano de ambos compuestos. En el caso del GdW<sub>30</sub> se observó una anisotropía planar con

un eje preferente en la dirección  $y$ . Por otra parte, el  $\text{GdW}_{10}$  posee anisotropía uniaxial a lo largo de la dirección  $z$ . En la Fig. 22a mostramos sendos diagramas de probabilidad del espín  $S$  de apuntar en las distintas direcciones del espacio. Además, en ambos casos comprobamos la existencia de términos no diagonales en el Hamiltoniano que mezclan estados a ambos lados de la barrera permitiendo el efecto túnel de espín. Esto es especialmente notable en el caso del  $\text{GdW}_{30}$  en el que los estados de espín permitidos corresponden a combinaciones de las proyecciones clásicas de  $S$  en las tres direcciones del espacio (ver esquema de niveles en el panel c).

Realizamos experimentos de susceptometría ac usando pequeñas cantidades de  $\text{GdW}_{30}$  y  $\text{GdW}_{10}$  en polvo depositado sobre la bobina captora de un microsuscetómetro SQUID utilizando grasa Apiezon. El sensor fue enfriado hasta  $\sim 13$  mK inmerso en el baño de  $\text{He}^3\text{-He}^4$  de un refrigerador de dilución. Las medidas de  $\chi'$  y  $\chi''$  mostraron señales claras de relajación lenta sólo a temperaturas muy bajas  $< 1$  K (ver Fig. 22b). Mostramos también los tiempos de relajación  $\tau$  obtenidos de estas medidas. La dependencia  $\tau(T)$  resalta todavía mejor las enormes diferencias en la dinámica de espín de ambas moléculas. Observamos también como el tiempo de relajación se aproxima bien al tiempo estimado de la teoría clásica de relajación espín-fonón para temperaturas  $T > 100$  mK. Sin embargo,  $\tau$  se aleja de esta predicción haciéndose independiente de la temperatura para  $T < 100$  mK. Por otro lado, la susceptibilidad de equilibrio sigue la ley de Curie-Weiss  $\chi_{eq} \propto 1/T$  hasta  $1/T_N = 1/39$  mK  $\sim 26$  mK $^{-1}$  (ver inset en la Fig. 22b). Esto indica que el baño de espines es capaz de “sentir” la temperatura del baño de fonones hasta  $T_N = 39$  mK donde tiene lugar una transición a un estado magnético ordenado mediado por la interacción dipolar. Encontramos también que, en este rango de temperaturas, i.e.,  $39 < T < 100$  mK,  $\tau$  coincide bien con las tasas de inversión por efecto túnel derivadas de la teoría de Prokof’ev y Stamp [92]. Resulta sorprendente que la relajación al estado de equilibrio térmico ocurra a la misma velocidad que el efecto túnel de espín, un proceso que no involucra ningún intercambio de energía con el baño fonónico. Además, el ordenamiento dipolar a 39 mK parece bloquear la relajación al equilibrio haciendo aumentar  $\tau$  enormemente como comprobamos también en experimentos similares con el compuesto  $\text{ErW}_{10}$  [63]. Estos hechos intrigantes no tienen todavía una explicación clara y podrían estar relacionados con la emisión colectiva de fonones. El efecto túnel permitiría a los espines visitar distintas configuraciones a una velocidad  $\tau^{-1}$ . Algunas de estas configuraciones dipolares serían capaces de relajar eficientemente emitiendo un

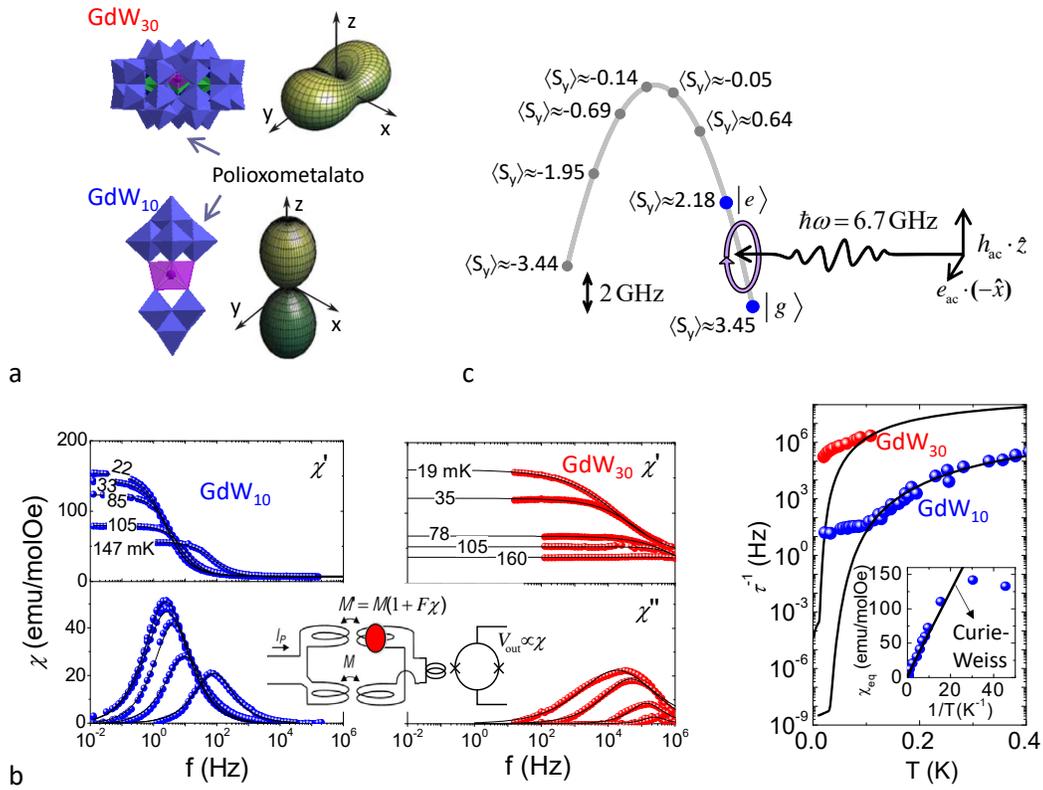


Figura 22: a: Vista esquemática de las moléculas GdW<sub>30</sub> y GdW<sub>10</sub>. El primero tiene anisotropía planar con eje fácil  $y$  mientras que el segundo es uniaxial a lo largo del eje  $z$  como se esquematiza en los diagramas de probabilidad de la derecha. b: Medidas de susceptibilidad ac real e imaginaria realizadas con el microsuscetómetro SQUID esquematizado en el inset. A la derecha se resume la dependencia térmica del tiempo de relajación  $\tau$  obtenido a partir de ajustes Cole-Cole de  $\chi'(f)$  y  $\chi''(f)$ . El inset muestra la susceptibilidad de equilibrio  $\chi_{eq}$  vs  $T$  evidenciando la buena termalización del baño de espines que es capaz de seguir la ley de Curie-Weiss hasta  $1/T_N = 1/39 \text{ mK} \sim 26 \text{ mK}^{-1}$  cuando el orden dipolar bloquea este efecto. c: Esquema de niveles de energía para un campo  $B_{bias}^y = 10 \text{ mT}$  aplicado en la dirección  $y$ . Dos estados son accesibles con fotones de energía  $\hbar\omega = 6,7 \text{ GHz}$  y sirven para definir el qubit. El estado fundamental  $|g\rangle$  corresponde al espín apuntando mayoritariamente en la dirección  $y$ . El estado excitado  $|e\rangle$  corresponde al espín apuntando mayoritariamente en la dirección  $x$ .

fonón de manera colectiva [63].

Además de estas interesantes observaciones, las medidas de susceptibilidad magnética ac nos permitieron también verificar los niveles de energía de las moléculas. En el caso del GdW<sub>30</sub> obtuvimos valores muy prometedores para la implementación de estos iones como qubits de espín [67]. Esta molécula permite romper la degeneración de los dobletes fundamentales aplicando un pequeño campo de polarización de unos pocos mT a lo largo

del eje  $y$ . Por ejemplo, aplicando  $B_{bias}^y = 10$  mT serviría para desdoblar estos niveles 2 GHz, más que suficiente para garantizar la inicialización del qubit al 99.99% a 10 mK (ver Fig. 22c). Bajo estas circunstancias, es posible definir los estados del qubit fundamental  $|g\rangle$  y excitado  $|e\rangle$  accesibles usando fotones de  $\hbar\omega = 6,7$  GHz, compatibles con resonadores superconductores habituales para manipular y leer qubits. El acoplo magnético de qubits GdW<sub>30</sub> a circuitos superconductores se estudió también de manera teórica [47]. Estimamos que valores de  $g/2\pi \sim 50$  kHz por molécula serían alcanzables utilizando resonadores superconductores coplanares. De hecho, utilizando radicales libres, hemos obtenido valores experimentales muy esperanzadores que alcanzan  $g/2\pi \sim 1$  kHz por molécula [36]. Estos números subirían hasta  $G/2\pi \sim 200$  MHz para cristales de GdW<sub>30</sub>. El acoplo debe compararse con el tiempo de decoherencia ( $T_2$ ) de las moléculas que normalmente se mide en cristales donde las interacciones dipolares y la presencia de espines nucleares disminuyen enormemente  $T_2$ . Aún así, se han obtenido valores muy prometedores del orden de  $T_2 \sim 10$   $\mu$ s en condiciones no-ideales. Esto hace pensar que los tiempos de decoherencia de moléculas aisladas podrían alcanzar fácilmente el rango de los milisegundos como, de hecho, ocurre en defectos nitrógeno-vacante en diamante. De esta manera, el régimen de acoplo fuerte, i.e.,  $g/2\pi \sim 50$  kHz  $\gg 1/T_2 \sim 1$  kHz, sería alcanzable usando moléculas individuales. Por otra parte, el GdW<sub>30</sub> es enormemente interesante porque también podría albergar un qudit, es decir, tres qubits independientes [46]. Además, esta molécula presenta una elevada entropía magnética, lo que la convierte en una excelente candidata para refrigeración magnética de muy baja temperatura integrada en chips [71].

La segunda familia de SIMs que revisaremos consistía, realmente, en dos iones magnéticos acoplados formando un dímero. Buscábamos un buen candidato para formar puertas cuánticas o qugates de dos espines. Para ello, necesitábamos dos qubits de espín diferenciados y con cierta interacción entre ellos. Una de las puertas lógicas más prácticas es la versión cuántica de la puerta NOT controlada o CNOT. Esta, junto con las puertas de un solo qubit rotación (R) y Hadamard (H) forman un conjunto universal de qugates, capaces de ejecutar cualquier operación cuántica. La puerta CNOT invierte el estado de un qubit (diana) en función del estado del otro qubit (control). Su implementación requería añadir un requisito más a nuestro dímero: la asimetría. Esto es complicado en la práctica ya que la naturaleza tiende a favorecer la simetría. En colaboración con el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona pudimos estudiar un dímero de iones Dy en el

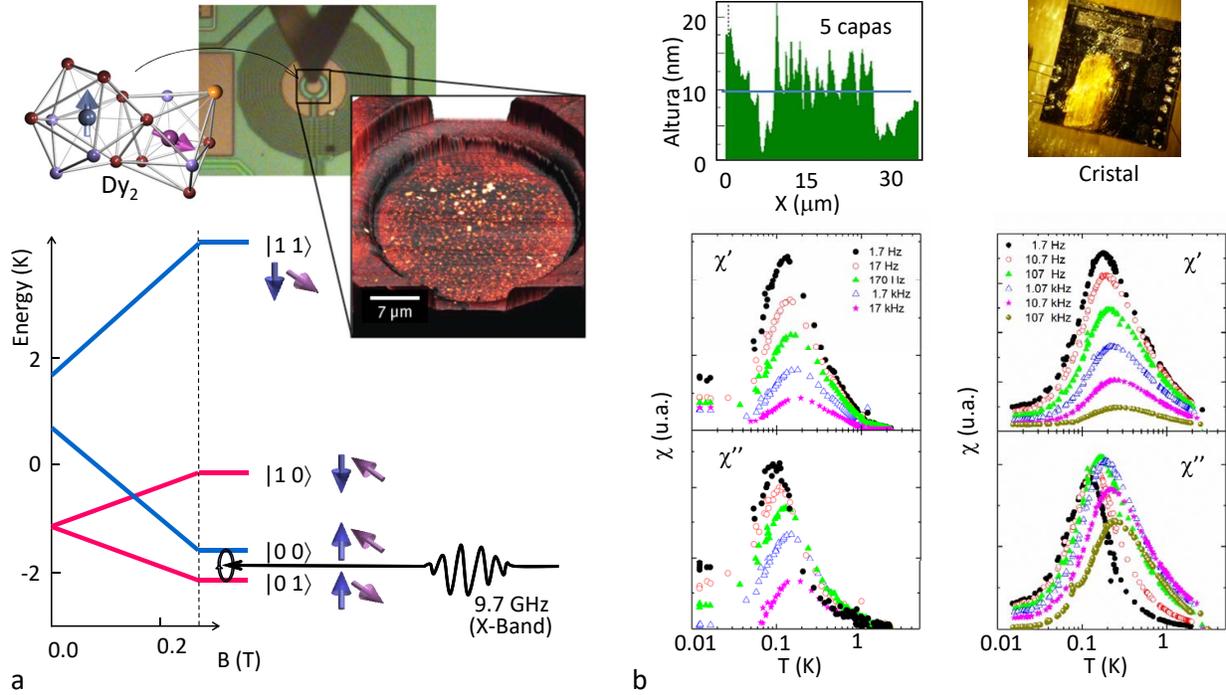


Figura 23: a: Molécula de  $Dy_2$ , los qubits tienen ejes de anisotropía magnética no colineales. El esquema de niveles de energía muestra un ejemplo para operar la molécula como puerta CNOT cuántica. Para campos de polarización  $B_{bias} = 0,28$  T y, usando fotones de la banda-X, es posible inducir la transición  $|01\rangle \rightarrow |00\rangle$  mientras que las otras quedan prohibidas. En el inset se muestra una imagen óptica del proceso de depósito *Dip Pen* de moléculas de  $Dy_2$  en el interior de la bobina captora del microSQUID junto con una imagen AFM de la muestra resultante. b: Medidas de susceptibilidad ac vs  $T$  realizadas para una muestra macroscópica y el depósito molecular fabricado por *Dip Pen*. Las medidas de AFM sobre este último muestran que la altura máxima de la capa corresponde a 5 moléculas. Las medidas de  $\chi'(f)$  y  $\chi''(f)$  obtenidas con la muestra cristalina y la capa molecular son formalmente idénticas.

que es posible combinar dos entornos de coordinación bien distintos (ver Fig. 23a). Esto hace que los espines exhiban anisotropías magnéticas diferentes dando lugar a un espectro de excitaciones anarmónico. De esta manera, es posible seleccionar una transición particular combinando un campo de polarización con la elección de la energía de la radiación. Por ejemplo, para  $B_{bias} = 0,28$  T y usando fotones de la banda-X, i.e., 9.7 GHz, sería posible inducir una única transición que deja intacto al qubit control e invierte el qubit diana si y solo si el qubit control está en estado  $|0\rangle$  (ver esquema en la Fig. 23a).

El dímero  $Dy_2$  fue estudiado en detalle con nuestros microsuscetómetros SQUID usando dos tipos de muestras: cristales macroscópicos adheridos a la superficie del sensor me-

diante grasa Apiezon y capas moleculares depositadas en superficie mediante *Dip Pen* en colaboración con miembros de nuestro instituto. Las muestras masivas sirvieron, en primer lugar, para determinar con precisión la asimetría de la molécula a través de medidas de susceptibilidad de equilibrio a muy bajas temperaturas [64]. En una segunda etapa, pudo comprobarse como las propiedades del  $Dy_2$  se mantienen intactas al ser depositados en superficie. Para ello se usó la muestra que contenía, tan solo, 5 capas moleculares de  $Dy_2$  como puede verse en las medidas AFM mostradas en la Fig. 23b. Las medidas de susceptibilidad ac realizadas fueron formalmente idénticas a los datos de  $\chi'(f)$  y  $\chi''(f)$  obtenidos con el monocristal (ver Fig. 23b). Estos experimentos demuestran la viabilidad de estructuras para computación cuántica basadas en iones moleculares en superficie.

## 6. Perspectiva

Hemos repasado la teoría detrás del funcionamiento de los sensores nanoSQUID para poder entender su (todavía) escaso uso práctico en el estudio de magnetismo en la nanoescala. Hemos repasado también en detalle los ejemplos más relevantes de sensores y medidas experimentales en los que he tenido la suerte de participar. Espero que el enorme potencial de esta técnica haya quedado claro y que este trabajo sirva para que otros investigadores la conozcan y la apliquen. Todavía queda mucho por hacer en este campo. Sería especialmente deseable explotar las capacidades de los sensores SQUID para operar en un amplio ancho de banda que cubre desde el dc hasta el THz. Esto daría acceso al estudio de todo tipo de procesos magnéticos: dc (inversión magnética asistida por fluctuaciones térmicas), mili-microsegundos (velocidad actual de las cabezas lectoras magnéticas inductivas, tasas de relajación en espines moleculares y efecto túnel), nano - 100 picosegundos (frecuencias características de excitaciones magnéticas y procesos de relajación) hasta los picosegundos (ondas de espín o dinámica inducida por láser). Existen distintas aproximaciones dirigidas a este objetivo. Especialmente interesantes son la lectura dispersiva de sensores nanoSQUID, las técnicas estroboscópicas basadas en la transición del dispositivo al estado disipativo o el acoplo directo de anillos nanoSQUID a circuitos de radiofrecuencia. Todas estas técnicas requerirán de un importante esfuerzo para hacerlas accesibles a la comunidad científica general y así poder sacar el máximo partido de la magnetometría y susceptometría nanoSQUID.

## 7. APÉNDICE: Otras aplicaciones del efecto Josephson

Este artículo se ha centrado en el uso del efecto Josephson para hacer detección ultrasensible de banda ancha de pequeñas poblaciones de espines y nanopartículas magnéticas. En este apéndice repasaremos cuatro propiedades peculiares del efecto Josephson y sus aplicaciones: el efecto Josephson ac, la fuerte no-linealidad de la inductancia Josephson, la posibilidad de modular esta inductancia eléctricamente y la existencia de transporte coherente de electrones desapareados.

### 7.1. La unión Josephson irradiada: el patrón del Voltio

El modelo RCSJ nos puede ayudar a comprender el comportamiento de una unión Josephson sometida a una excitación ac (en voltaje o en corriente). Nos centraremos en el caso de una unión sobreamortiguada ( $\beta_c \ll 1$ ) que se polariza con una corriente alterna sobre un nivel dc que aumenta desde cero, i.e.,  $I = I_{dc} + I_{ac} \sin \omega_{ac} t$ , donde  $I_{ac}$  es la amplitud de la modulación. Podemos imaginar cómo el potencial ondulado inclinado oscila también entre dos valores correspondientes a  $I = I_{dc} + I_{ac}$  e  $I = I_{dc} - I_{ac}$  (ver inset en la Fig. 24a). Para valores de la corriente tal que  $I_{dc} + I_{ac} \leq I_0$ , la fase permanece atrapada en un mínimo del potencial y el voltaje resultante es  $V = 0$ . Pensemos en lo que sucede en el momento en el que  $I_{dc} + I_{ac} > I_0$ . Bajo estas circunstancias, la partícula quedará atrapada o se deslizará de manera alterna durante el periodo de oscilación  $T_{ac} = 2\pi/\omega_{ac}$ . Habrá valores particulares de  $V$  donde el movimiento de la partícula se sincronizará con la modulación  $\sin \omega_{ac} t$ , haciendo que la partícula salte de un mínimo metaestable al siguiente ( $\partial\varphi = 2\pi$ ) en cada periodo de oscilación ( $\partial t = T_{ac}$ ). Es decir, el cambio de fase será precisamente:

$$\dot{\varphi} = \frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{2\pi}{T_{ac}} = \omega_{ac} = \frac{2\pi}{\Phi_0} V.$$

Conforme aumente la corriente  $I_{dc}$ , la partícula será capaz de saltar sucesivos pozos de potencial. Podemos calcular el voltaje promedio para el caso general en el que la partícula salta  $n$  pozos:

$$V_n = n \frac{\Phi_0}{2\pi} \omega_{ac} = n \frac{f_{ac}}{483,6 \text{ GHz/mV}}.$$

Para estos valores de  $V_n$  el movimiento de la partícula está sincronizado con la corriente de polarización ac. Esta sincronización no ocurre para un único valor de  $I_{dc}$  sino durante un intervalo de la variación de  $I_{dc}$ . La amplitud  $I_{ac}$  determina el tamaño de este intervalo haciéndolo oscilar al aumentar  $I_{ac}$ .

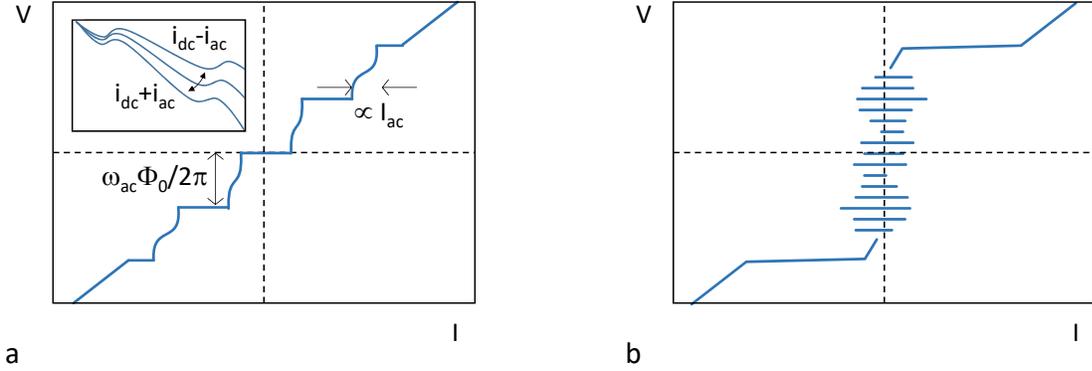


Figura 24: Características IVC para una unión irradiada con microondas en régimen sobreamortiguado (a) y subamortiguado (b). El inset en el panel a muestra la modulación del potencial ondulado inclinado bajo corriente alterna.

Este comportamiento resulta en la aparición de una serie de escalones en voltaje (ver Fig. 24a) conocidos como escalones de Shapiro que son enormemente útiles en metrología [102, 118]. Se suelen utilizar series de cientos de uniones Josephson sin resistencia de carga operadas en el límite subamortiguado ( $\beta_C \gg 1$ , i.e.,  $\omega_c > \omega_p$ ) que producen curvas IVC histeréticas donde los saltos de Shapiro cruzan el eje  $I = 0$  (ver Fig. 24b). En este caso, conviene ser cuidadosos con la elección de la frecuencia. Para obtener saltos de Shapiro estables en el caso subamortiguado, es necesario que  $\omega_{ac} > \omega_p$ . También habrá un límite superior a la frecuencia ya que valores crecientes de  $\omega_{ac}$  requieren valores crecientes de  $I_{ac}$ . Esto es así debido a que la capacidad característica de la unión actúa como un cortocircuito para frecuencias demasiado elevadas. El hecho de que  $V_n$  dependa solo de constantes fundamentales y de la frecuencia de excitación (que puede conocerse con muchísima precisión), convierte a la unión Josephson en un estandarte estándar del Voltio.

## 7.2. Efectos cuánticos en circuitos Josephson: los qubits superconductores

El efecto Josephson es una manifestación macroscópica de la naturaleza cuántica de la superconductividad. Existen además otros efectos, llamados efectos cuánticos secundarios, que surgen de la naturaleza cuántica de los circuitos eléctricos en sí mismos. Estos efectos solo son observables a muy bajas temperaturas, cuando la energía térmica es menor que la separación entre niveles. Debido a la anarmonicidad del espectro energético de un circuito Josephson y, trabajando a temperaturas lo suficientemente bajas, es posible observar y explotar la cuantización de los niveles de energía. Esto ha dado lugar al desarrollo de

qubits superconductores.

El Hamiltoniano de un circuito cuántico cuenta con una parte cinética  $K$  y otra potencial  $U$ . La energía cinética se identifica con la energía de carga en un condensador. Es decir, la energía de la carga extra en un electrodo del condensador con respecto al otro, debido a la existencia de una diferencia de potencial ( $V = Q/C$ ). Consideremos una unión Josephson subamortiguada con corriente de polarización  $I = 0$ . Cuando introdujimos el modelo RCSJ vimos que este circuito equivale a considerar una partícula de masa equivalente  $m = (\hbar/2e)^2 C$  atrapada en el mínimo de un potencial  $U_J = E_{J0}(1 - \cos \delta)$ . Así, escribimos la energía cinética como:

$$K = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{Q^2}{2C} = \left(\frac{\hbar}{2e}Q\right)^2 \frac{1}{2(\hbar/2e)^2 C} = \frac{p^2}{2M}$$

Podemos identificar fácilmente el operador momento como  $(\hbar/2e)Q$  lo que nos permite hacer el cambio de notación:

$$\frac{\hbar}{2e}Q \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial \delta}$$

Finalmente, el Hamiltoniano de una simple unión Josephson queda:

$$(36) \quad H = -4E_C \frac{\partial^2}{\partial \delta^2} + E_{J0}(1 - \cos \delta),$$

con  $E_C = e^2/2C$  la energía de carga de la unión. De aquí, se deducen las relaciones de conmutación:

$$(37) \quad \left[ \delta, \frac{\hbar}{2e}Q \right] = i\hbar, \quad \text{o bien,} \quad \left[ \frac{\Phi_0}{2\pi} \delta, Q \right] = i\hbar.$$

Es decir, la fase (o flujo) y la carga son variables conjugadas igual que la posición y el momento o la energía y el tiempo.

En vista del Hamiltoniano 36 podemos identificar dos regímenes.

*Régimen de fase*  $E_c \ll E_{J0}$

En el régimen de fase predomina el término  $\cos \delta$ . La minimización de este término se consigue cuando la fase se aproxima a  $\delta = 2\pi n$ , quedando fija y bien definida en un mínimo del potencial ondulado. Esto, inevitablemente, lleva a una gran indefinición en la carga (ver eq. 37). Esto se entiende también intuitivamente fijándonos en que la energía de carga es

muy baja, es decir, los pares de Cooper pueden fluctuar fácilmente entre ambos electrodos superconductores.

En ausencia de corriente de polarización, la partícula se encuentra atrapada en un pozo sinusoidal. En primera aproximación, podemos sustituir este potencial  $U_J$  por una función parabólica. Esto resulta en una serie de niveles equiespaciados como en un oscilador armónico  $E_n = \hbar\omega_p(n + \frac{1}{2})$ , donde, recordemos,  $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{2\pi I_0}{\Phi_0 C}} = \sqrt{8E_C E_{J0}}$ . Estos niveles corresponden a la partícula oscilando con distintos valores cuantizados de la amplitud. Además, la altura del potencial es  $2E_{J0} \gg E_c$ . Es decir, se tiene que la altura del potencial es mucho mayor que la separación entre niveles, i.e.,  $2E_{J0} \gg \hbar\omega_p$ . En una unión típica de Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb (donde la densidad de corriente crítica es  $\sim 100 - 1000$  A/cm<sup>2</sup> y la capacitancia por unidad de área es  $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>) la separación de niveles expresada en grados kelvin es  $\sqrt{8E_C E_{J0}}/k_B \sim 1$  K. Es decir, trabajando con uniones Josephson a temperaturas de helio líquido, tenemos que la separación de niveles cuánticos es mucho menor que la altura del potencial y que la temperatura, con lo que la descripción clásica que hemos hecho hasta ahora será suficiente.

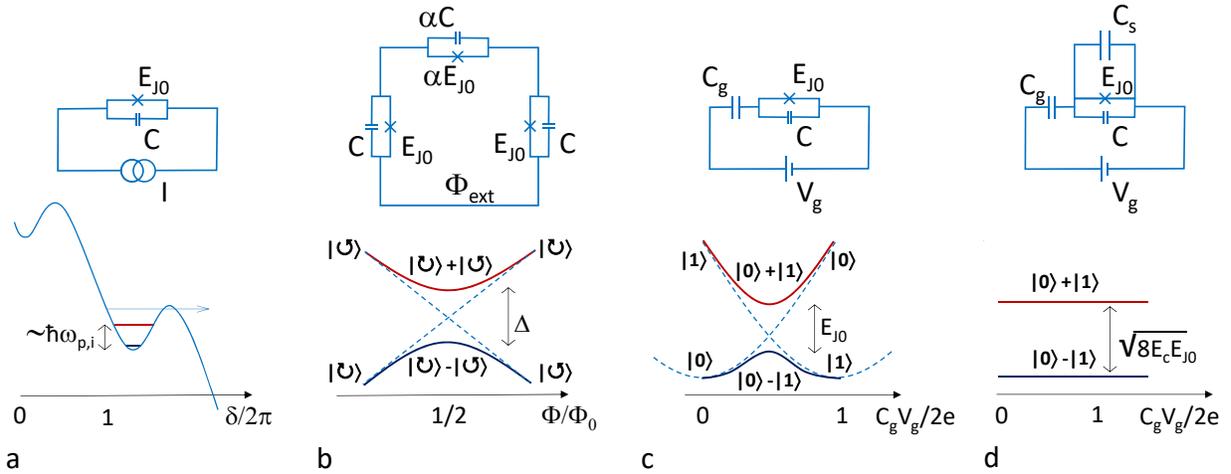


Figura 25: Representación esquemática de distintos tipos de qubits basados en uniones Josephson y sus respectivos niveles de energía. a: Unión Josephson polarizada en corriente o qubit de fase. b: Anillo superconductor interrumpido por tres uniones Josephson o qubit de flujo. c: Isla superconductora (caja de pares de Cooper) acoplada capacitivamente a una fuente de voltaje o qubit de carga. d: Caja de pares de Cooper cortocircuitada por un capacitor o qubit transmon.

Sin embargo, también es posible explotar la naturaleza cuántica y anarmónica de la unión Josephson simplemente polarizándola con una corriente muy próxima a la corriente

crítica (ver Fig. 25a). De esta manera, la altura del potencial  $\Delta U_J \sim E_{J0}(4\sqrt{2}/3)(1 - I/I_0)^{3/2}$  se reduce considerablemente, haciéndose comparable a la separación entre niveles  $\hbar\omega_{p,i} = \sqrt{8E_C E_{J0}}(1 - I^2/I_0^2)^{1/4}$ . En uniones típicas de Nb/Al-AlO<sub>x</sub>/Nb con dimensiones laterales de 1–5  $\mu\text{m}$  se obtiene  $E_{J0}/h \sim 10^3 - 10^4$  GHz y  $E_C/h \sim 10^{-2} - 10^{-1}$  GHz. Es decir, polarizando la unión con corrientes  $I/I_0 \sim 0,95 - 0,99$ , obtenemos  $\hbar\omega_{p,i} \sim 10$  GHz con unos  $\Delta U_J/\hbar\omega_{p,i} \sim 3 - 5$  niveles dentro del pozo de potencial. Además, con esto conseguimos que la fase quede muy próxima al valor  $\delta \sim n\pi/2$  y que, por tanto, la inductancia Josephson efectiva dependa muy fuertemente de  $\delta$ . En este caso, la forma del potencial  $U_J$  se aleja mucho de un potencial cuadrático con lo que la anarmonicidad se maximiza. Esto resulta en niveles de energía bien diferenciados lo que nos permite operar la unión como un sistema de dos niveles (qubit de fase [76]), con la corriente de polarización como parámetro de control.

Una versión más sofisticada del qubit de fase es el qubit de flujo [85], que también opera en el régimen  $E_c \ll E_{J0}$ . Un qubit de flujo consiste en un anillo superconductor interrumpido por una unión Josephson o, en una versión mejorada, tres uniones Josephson (ver Fig. 25b). Dos de estas uniones son nominalmente idénticas mientras que la tercera es más pequeña, resultando en una energía Josephson  $\alpha E_{J0}$  y capacidad  $\alpha C$ , donde  $0,5 < \alpha < 1$ . Las diferencias de fase en las tres uniones están ligadas por la condición de cuantización del flujo, lo que permite expresar el potencial en función de dos diferencias de fase efectivas  $\delta_{\pm} = (\delta_1 \pm \delta_2)/2$ , eliminando la dependencia de  $\delta_3$ . Haciendo esto para  $\Phi_{ext} = \Phi_0/2$ , se observa que el potencial bidimensional tiene forma de “cartón de huevos” cuando lo representamos en función de  $\delta_+$  y  $\delta_-$ . Para el caso  $\delta_+ = \delta_-$ ,  $U_J$  toma la forma de un doble pozo con mínimos degenerados que corresponden a los estados clásicos de corriente circulante a derechas o a izquierdas. En el punto de degeneración  $\Phi_{ext} = \Phi_0/2$ , el efecto túnel cuántico entre estados a ambos lados de la barrera resulta en la ruptura de la degeneración. Se abre un gap de energía  $\Delta$  que separa el estado de superposición simétrica de corrientes circulantes y el estado de superposición antisimétrica (estados tipo gato de Schrödinger, también llamados *sweet points*). Estos estados forman un sistema de dos niveles muy conveniente, ya que la derivada de la energía es nula en el punto de degeneración, aumentando la insensibilidad del qubit frente al ruido. En este tipo de qubits, el flujo externo actúa como parámetro de control.

*Régimen de carga  $E_c \gg E_{J0}$*

Cuando el tamaño de la unión Josephson se reduce a la escala nanométrica (dimensiones laterales  $\sim 100$  nm), la energía de carga es mayor que la energía de acoplo Josephson entre los dos electrodos. Bajo estas circunstancias, el término dominante es  $\partial/\partial\delta$ . Es decir, en este régimen, la minimización de la energía implica una función de onda constante en fase  $\delta$ . Además, todos los valores de la fase serán igualmente probables lo que nos lleva a una situación con una gran indefinición en la fase. Como consecuencia, el número de pares de Cooper en los electrodos superconductores estará bien definido. Operando a bajas temperaturas  $k_B T \ll E_C$  y usando uniones con resistencia mayor que el cuanto de resistencia  $R_Q = h/e^2 \approx 26$  k $\Omega$ , el sistema se encontrará en el régimen de bloqueo de Coulomb. Es decir, los pares de Cooper atravesarán la barrera de uno en uno.

En esta idea se basan los qubits de carga o *Cooper Pair Box* [15] (ver Fig. 25c). Estos qubits consisten en una pequeña isla superconductora unida mediante una unión Josephson a un reservorio superconductor. El tamaño reducido de esta isla hace que la introducción o extracción de pares de Cooper individuales se traduzca en cambios de energía apreciables. Además, la unión se polariza en voltaje mediante un condensador. Este voltaje sirve como parámetro de control. Normalmente se usa un valor que permite trabajar en el punto de degeneración o *sweet point*. Gracias al acoplo Josephson, la degeneración clásica de los estados con cero y un par de Cooper se rompe. Se abre así un gap  $\Delta$  entre los estados correspondientes a las combinaciones simétrica y antisimétrica que representan los estados del qubit de carga. Típicamente, se emplean uniones con áreas de  $\sim 100 \times 100$  nm<sup>2</sup> ( $C \sim$  fF), resultando en  $E_{J_0}/h \sim E_c/h \sim \Delta/h \sim 10$  GHz.

Este tipo de qubits es muy sensible a pequeñas fluctuaciones de carga, como las producidas por la presencia de electrones desapareados o cuasipartículas. Para evitar este problema se introdujo el transmon [54] (del inglés, *transmission line shunted plasma oscillation qubit*). El transmon es un qubit de carga operado en régimen  $E_c \ll E_{J_0}$ . Esto se consigue disminuyendo la energía de carga por medio de un condensador (interdigital) acoplado en paralelo a la unión (ver Fig. 25d), alcanzando valores típicos de  $E_c/E_{J_0} = 50$ . Este aumento de la energía de acoplo entre estados de carga distinta hace que el desdoblamiento de niveles entre las funciones de onda simétrica y antisimétrica se haga independiente del voltaje de control e insensible al ruido de carga.

### 7.3. La inductancia no lineal de la unión Josephson: amplificadores paramétricos

Un niño columpiándose en el parque mueve su cuerpo adelante y atrás para ampliar el balanceo. Este movimiento tiene como consecuencia la variación de su centro de masas y, por tanto, de la frecuencia característica del columpio. El niño hace este movimiento al doble de la frecuencia natural del columpio consiguiendo así amplificación paramétrica de la amplitud de su oscilación. Cualquier resonador que permite transitar energía entre variables (e.g., momento y velocidad o campo eléctrico y magnético) y, cuya frecuencia característica puede ser variada mediante un parámetro externo, es capaz de producir amplificación paramétrica.

Nos fijamos ahora en un resonador  $LC$  ideal. La energía transita entre el condensador y el inductor a la frecuencia característica del circuito  $\omega_{LC} = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ . Si añadimos disipación en forma de un resistor  $R$  en serie, mantendremos intacta la frecuencia característica pero la amplitud de oscilación disminuirá con el tiempo, según la tasa de amortiguamiento  $\kappa$ . Esto puede cuantificarse con el factor de calidad del resonador  $Q = \frac{\omega_{LC}}{\kappa} = \frac{\omega_{LC}}{BW}$ . Aquí,  $BW$  es el ancho de banda, i.e., la anchura en frecuencia del máximo de la resonancia en potencia a media altura ( $1/\sqrt{2}$  en corriente). Un inductor o un capacitor modulable permitirían, por tanto, realizar amplificación paramétrica usando circuitos  $LC$ . De hecho, los primeros amplificadores paramétricos electrónicos se basaron en el uso de diodos de capacidad variable (varactores). Más recientemente, el auge de las tecnologías cuánticas ha revivido la necesidad de realizar amplificación en el límite cuántico. Además, los amplificadores deben colocarse lo más cerca posible de circuitos cuánticos superconductores operados a unos pocos milikelvin, donde la potencia de un refrigerador de dilución es capaz de disipar solamente unos pocos  $\mu\text{W}$ . Para superar estos obstáculos, nacen los amplificadores paramétricos basados en uniones Josephson (JPA, del inglés, *Josephson Parametric Amplifier*) [5]. Estos dispositivos proporcionan ganancias modestas de 10 – 20 dB pero lo hacen a mínima potencia y, lo que es más importante, sin añadir ruido a la señal. Teóricamente, un JPA añade el ruido equivalente a 1/2 fotón (de energía  $\hbar\omega$ ). En la práctica, las pérdidas entre el circuito y el JPA aumentan esta cantidad hasta 1 – 4 fotones. Este número se debe comparar con el ruido introducido por amplificadores de estado sólido basados en transistores de alta movilidad de electrones (HEMT, del inglés, *High Electron Mobility Transistor*) que asciende a más de 20 fotones. Considerando que las señales que se obtienen de circuitos cuánticos superconductores son de tan solo unos pocos fotones, se comprende fácilmente la importancia del JPA y sus variantes.

En la Sección 2 vimos que una unión Josephson es un inductor no lineal dependiente de la corriente:

$$(38) \quad L_J(I) = \frac{L_{J0}}{\cos \delta} = \frac{L_{J0}}{\sqrt{1 - I^2/I_0^2}},$$

con  $L_{J0} = \frac{\Phi_0}{2\pi I_0}$ . Cuando  $I \ll I_0$ , esta relación se reduce a  $L_J(I) \approx L_{J0}(1 + \frac{1}{2}(I/I_0)^2)$ , donde se evidencia la relación cuadrática  $L_J(I) \propto I^2$ . Si conectamos dos uniones Josephson en paralelo obtendremos una inductancia dependiente del flujo magnético (ver Fig. 26a). Si nos centramos en el caso  $I \ll I_0$  y, considerando que la inductancia del anillo es mucho menor que la inductancia Josephson (i.e.,  $\beta_L = \frac{1}{\pi} \frac{L}{L_{J0}} \ll 1$ ), obtenemos:

$$(39) \quad L_{SQ}(\Phi) = \frac{L_{J0}}{2 \left| \cos \left( \frac{\pi \Phi}{\Phi_0} \right) \right|}.$$

Asumiendo una polarización en flujo dc  $\Phi_{dc}/\Phi_0 = 1/4$  y variaciones pequeñas del flujo ac  $\Phi \ll \Phi_0$ , la eq. (39) se puede aproximar a  $L_{SQ}(\Phi) \approx L_{J0}/\sqrt{2}(1 + \pi\Phi/\Phi_0)$ , donde se evidencia la relación lineal  $L_{SQ}(\Phi) \propto \Phi$ . Estas dos ecuaciones nos revelan el potencial de las uniones Josephson para producir amplificadores paramétricos criogénicos.

La Fig. 26b muestra un esquema básico de un JPA operado en reflexión. Una línea de transmisión se conecta directamente (o bien capacitivamente o inductivamente) a un resonador  $LC$  donde el inductor es sustituido por un SQUID. En ausencia de modulación, este circuito tiene una frecuencia característica  $f_0$  sintonizable mediante un flujo. Es decir,  $f_0(\Phi)$  puede afinarse utilizando un flujo dc acoplado al SQUID, proporcionando mucha flexibilidad (ver Fig. 26a). La señal que se desea amplificar ( $f_s$ ) se introduce por la línea de transmisión. La modulación de la inductancia Josephson se consigue mediante una señal de bombeo ( $f_p$ ) en forma de flujo magnético ac que atraviesa el anillo SQUID. Si la señal  $f_s$  coincide con  $f_0$  y bombeamos exactamente al doble de la frecuencia de resonancia, i.e.,  $f_p = 2f_0$ , la energía será transferida entre  $f_p$  y  $f_s$ , amplificando esta última (o deamplificando). Es fácil comprender que este proceso depende fuertemente de la fase entre  $f_s$  y  $f_p$  ya que solo se obtiene amplificación si el bombeo tiene lugar en el momento adecuado. Esto puede entenderse si imaginamos el proceso de amplificación como una modulación periódica del potencial de energía magnética en el inductor  $U_M(t) = I^2 L_{SQ}(t)/2$ . Tal y como se representa en la Fig. 26c, la amplitud de oscilación de una partícula atrapada en dicho potencial se aumenta si la inductancia comienza a crecer justo en el punto de máxima carga en el

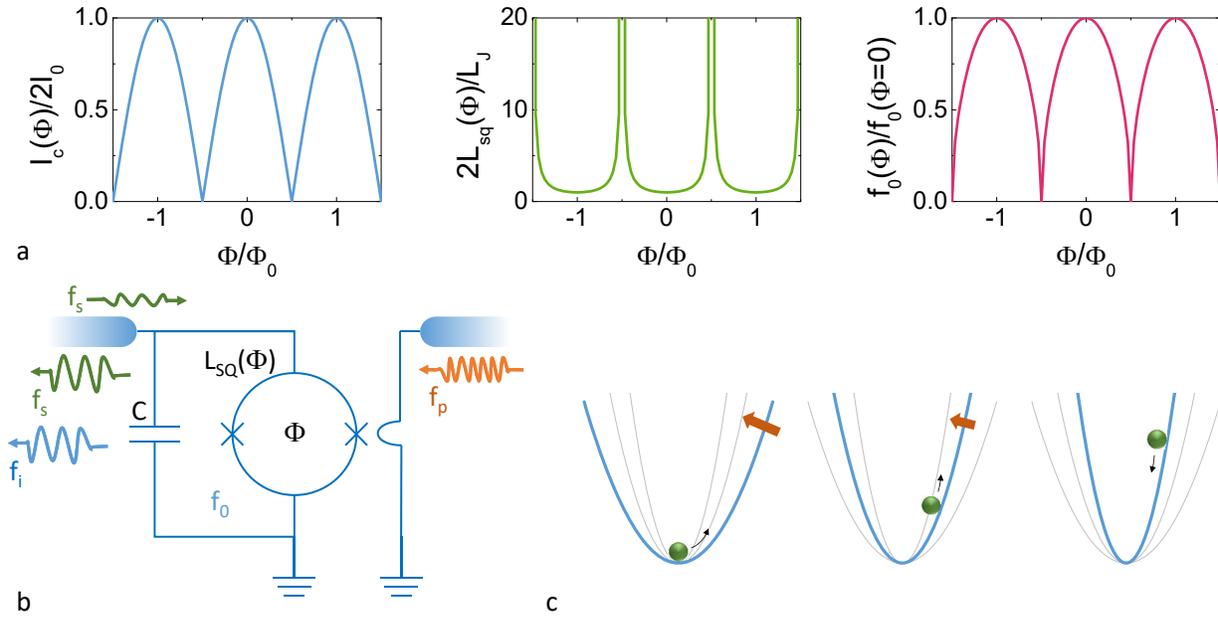


Figura 26: a: El flujo magnético que atraviesa un anillo SQUID permite modular su corriente crítica  $I_c(\Phi)$  y su inductancia efectiva  $L_{SQ}(\Phi)$ . Cuando este elemento se coloca en paralelo a un condensador, se obtiene un resonador de frecuencia  $f_0(\Phi)$  modulable. b: Esquema básico de un amplificador paramétrico Josephson basado en modulación de flujo (dos puertos). En un proceso de mezcla de tres ondas se bombea aproximadamente al doble de la frecuencia característica  $f_p \sim 2f_0$ . Un flujo magnético de se utiliza para afinar  $f_0$ . Una alternativa sería utilizar una unión simple atravesada por una corriente que modula su inductancia  $L_J(I) \propto I^2$ . Esta dependencia cuadrática permite hacer amplificación paramétrica bombeando a la frecuencia característica  $f_p \sim f_0$  en un proceso de mezcla de cuatro ondas. c: Esquema básico de amplificación paramétrica en un potencial cuadrático. La energía se intercambia entre la componente cinética y la componente potencial que se modula al doble de la frecuencia característica, consiguiendo la amplificación de la amplitud de oscilación.

capacitor (energía cinética máxima, i.e., partícula en el fondo del potencial). El máximo de la inductancia debe corresponder al punto de mínima carga en el capacitor (energía cinética mínima).

Existen infinidad de variaciones de este esquema fundamental que acabamos de presentar, denominado amplificador paramétrico degenerado coherente en fase. Cuando  $f_s$  no es exactamente igual a  $f_0$  sino que se encuentra dentro de su ancho de banda, el circuito también permite amplificar la señal, con la aparición extra de una banda lateral amplificada (denominada *idler*). La condición para obtener amplificación es, en este caso,  $f_p = f_s + f_i$ . Este esquema no es coherente en fase y resulta en amplificación de ambas cuadraturas con

un ruido equivalente añadido de  $1/2$  fotón. La ventaja del JPA coherente en fase es que  $f_s = f_i$  de manera que las fluctuaciones de ruido en ambas señales están correlacionadas y se pueden hacer interferir destructivamente. Con esto se logra introducir cero fotones de ruido en la señal, con la desventaja de poder amplificar solamente una cuadratura (e.g., la fase) y de requerir una electrónica más elaborada para garantizar coherencia de fase entre  $f_p$  y  $f_s$ .

El uso de JPA está muy extendido pero sufre de varias desventajas. La primera es su operación en modo reflexión que obliga al uso de circuladores criogénicos. Además, la potencia de entrada está enormemente limitada ( $\lesssim -110$  dB) por el uso de uniones Josephson. Por último, el ancho de banda es enormemente reducido alcanzando solo unos pocos  $\sim 10$  MHz. Para aliviar estos problemas, recientemente se han introducido los llamados *Josephson traveling-wave parametric amplifier*. Estos consisten en una línea de transmisión altamente no-lineal, lo que se consigue utilizando un elevado número de uniones Josephson en serie. Estos amplificadores son más complicados de diseñar y fabricar pero tienen otras importantes ventajas como la direccionalidad (lo que permite evitar el uso de circuladores), la potencia de entrada es ligeramente mayor que los JPA y, lo que es más importante el ancho de banda alcanza varios GHz.

#### 7.4. El término $\cos \delta$ : caloritrónica coherente

En su derivación original, Josephson utilizó el formalismo del Hamiltoniano de transferencia para calcular la corriente túnel en una unión débil tipo SIS. Esta aproximación utiliza una matriz de transición para calcular las probabilidades de creación/destrucción de portadores de carga a ambos lados de la barrera, es decir, es una teoría microscópica. Josephson obtuvo que la corriente que atraviesa una unión débil polarizada en voltaje  $V$  a temperatura  $T$  tiene tres contribuciones [118]:

$$(40) \quad I(V, T, t) = I_{qp}(V, T) + I_J(V, T) \sin \delta(t) + I_1(V, T) \cos \delta(t).$$

Aquí,  $I_{qp}$  es la corriente de electrones desapareados o cuasipartículas. Este término es una corriente continua y disipativa que se anula para valores de voltaje dentro del gap, i.e.,  $|V| < 2\Delta/e$ . El segundo término es la supercorriente o corriente de pares de Cooper no disipativa que ya hemos visto.  $I_J(V, T)$  depende del voltaje aplicado a la unión, exhibiendo una singularidad para  $|V| = 2\Delta/e$  llamada pico de Riedel. Esta corriente es distinta de

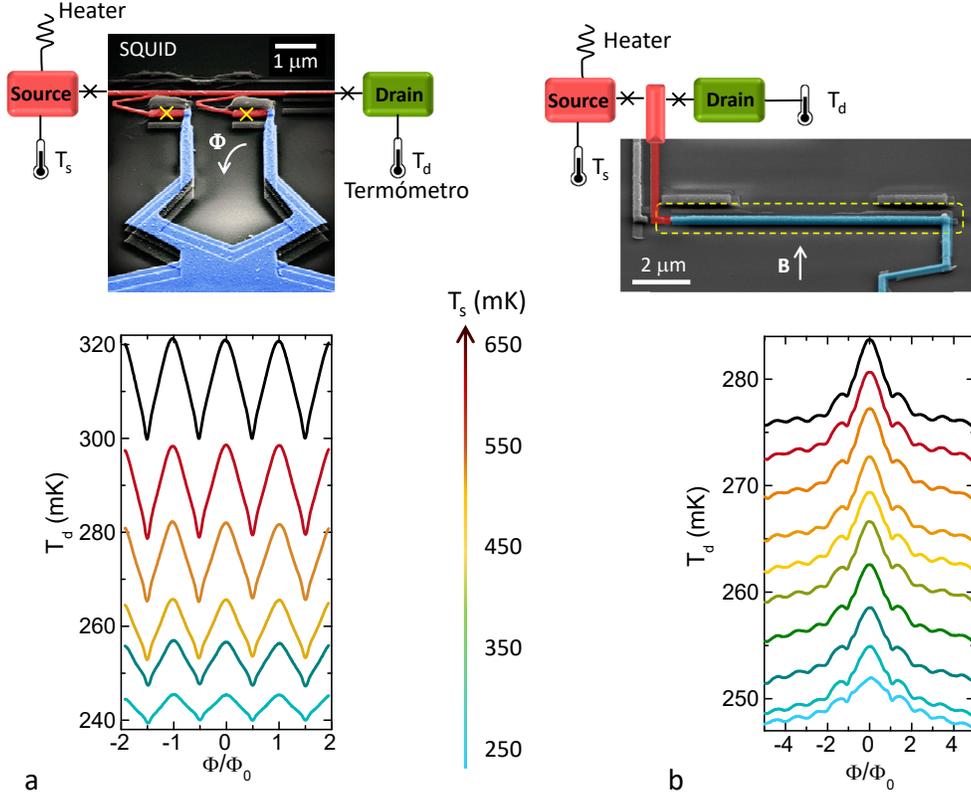


Figura 27: Transporte de calor en uniones Josephson. La figura muestra la versión térmica de un SQUID (a) y una unión Josephson alargada (b). En la parte superior se ven las imágenes SEM de los dispositivos junto con el esquema eléctrico de medida. En la parte inferior vemos los patrones de difracción térmicos de ambas estructuras.

cero incluso para  $V = 0$  cuando  $I_J(0, T) = I_0$ , i.e., la corriente crítica de la unión Josephson. Finalmente, el tercer término es bastante especial. Al igual que  $I_{qp}$ ,  $I_1$  se anula para valores de voltaje dentro del gap, i.e.,  $|V| < 2\Delta/e$ . También implica transporte de cuasipartículas, es decir, es una componente de corriente disipativa. Al mismo tiempo depende de la densidad de estados de los pares de Cooper y de la diferencia de fase invariante de gauge a ambos lados de la barrera  $\delta(t)$ . Este término se interpreta como la componente de cuasipartículas que atraviesan la barrera producto de la creación/destrucción de pares de Cooper. Por este motivo, conserva cierta coherencia de fase. La observación experimental de  $I_1$  (y su signo) no estaba de acuerdo con las previsiones teóricas por lo que fue objeto de mucha controversia cayendo posteriormente en el olvido.

En un experimento reciente [35, 69], pudimos observar la existencia de un efecto ínti-

mamente relacionado con el término  $\cos\delta$ . En concreto, utilizamos el calor disipado por las corrientes de cuasipartículas en uniones Josephson. Para ello, fabricamos la versión térmica de un SQUID convencional y de una unión Josephson alargada y fuimos capaces de observar la modulación de la corriente de calor  $\dot{Q}$  que viene dada, respectivamente, por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= 2\dot{Q}_{qp} - 2\dot{Q}_1 \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|, \\ \dot{Q} &= \dot{Q}_{qp} - \dot{Q}_1 \left| \left( \frac{\text{sen } \pi\Phi/\Phi_0}{\pi\Phi/\Phi_0} \right) \right|.\end{aligned}$$

A diferencia del término  $I_1$ , la componente  $\dot{Q}_1$  no se anula para  $V = 0$  y es, por tanto, observable en un experimento en el cual la unión Josephson es polarizada en temperatura. Además, el signo de  $\dot{Q}_1$  implica que una pequeña porción de la corriente de calor se transmite del foco caliente al foco frío.

En el experimento, conectamos los dispositivos a un electrodo de temperatura conocida (*source*) y a otro electrodo (*drain*) cuya temperatura se determinó *in-situ* utilizando termómetros basados en uniones NIS (metal normal - aislante - superconductor). En el caso del SQUID térmico, observamos una modulación de la temperatura resultante en el *drain* tipo  $T_d \propto |\cos(\pi\Phi/\Phi_0)|$ , con  $\Phi$  el flujo magnético que atraviesa el anillo. En el caso de la unión Josephson larga, se obtuvo un patrón de difracción muy similar al conocido patrón de Fraunhofer que resulta cuando la luz difracta por una rendija ( $T_d \propto |\text{sinc}(\pi\Phi/\Phi_0)|$ , con  $\Phi$  el flujo magnético que atraviesa la unión). Estos experimentos sirvieron para demostrar el potencial de los circuitos Josephson para controlar el transporte de calor a temperaturas criogénicas y dieron lugar al nacimiento de la caloritrónica coherente [31].

## 8. Agradecimientos

En primer lugar agradezco a la Real Academia de las Ciencias de Zaragoza por haber pensado en mí para este reconocimiento. También gracias a Fernando Luis y a Javier Sesé por haberme enseñado todo. Son muchas las personas que han participado en los experimentos aquí mostrados, me disculpo si olvido algún nombre: Enrique Burzurí, Agustín Camón, David Zueco, Anabel Lostao, Rocío de Miguel, Ana Repollés, Chiara Carbonera, Cristina Piquer, Juan Bartolomé, Marco Evangelisti, Conrado Rillo, Marisa Bonilla, Mark Jenkins, Olivier Roubeau, Guillem Aromí, Oscar Montero, Pablo Alonso, Jesús Martínez,

Ignacio Gimeno, David García Pons, Jorge Pérez, Victor Rollano, Sergio Martínez, Rosa Córdoba, José María de Teresa, Cesar Magén, Javier Pablo, Luis Alfredo Rodríguez, Etienne Snoeck, Christof Schlegel, Fabrizio Moro, Joris van Slageren, Eugenio Coronado, Carlos Martí-Gastaldo, Modesto Clemente, Salvador Cardona-Serra, Dani Ruiz-Molina, Elena Bellido, Thomas Schurig, Dietmar Drung, Joern Beyer, Diego Gella, Daniel Bothner, Benedikt Müller, Tobias Schwarz, Boris Gross, Dieter Koelle, Reinhold Kleiner, Oliver Kieler, Viacheslav Morosh, Jianxin Lin, Ana Arauzo, Enrique Guerrero, Fernando Gómez, Marta Castrillo, Miguel Gabal, Ángel López, Pedro Téllez, Laura Casado, Isabel Rivas, Francesco Giazotto, Lucia Sorba, Mario Amado, Antonio Fornieri, Juan José Mazo. Todos ellos deberían ser co-autores de este trabajo. Les agradezco enormemente su apoyo y, en muchos casos, amistad. Gracias a Esteban, Iván, Lucía y Lorién.

## 9. Referencias

- [1] Y. Anahory, J. Reiner, L. Embon, D. Halbertal, A. Yakovenko, Y. Myasoedov, M.L. Rappaport, M.E. Huber, and E. Zeldov, *Three-junction SQUID-on-tip with tunable in-plane and out-of-plane magnetic field sensitivity*, Nano Letters **14** (2014), 6481–6487.
- [2] P.W. Anderson and A.H. Dayem, *Radio-frequency effects in superconducting thin film bridges*, Phys. Rev. Lett. **13** (1964), 195–197.
- [3] P.W. Anderson and J.M. Rowell, *Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect*, Phys. Rev. Lett. **10** (1963), 230–232.
- [4] R. Arpaia, M. Arzeo, S. Nawaz, S. Charpentier, F. Lombardi, and T. Bauch, *Ultra low noise  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  nano superconducting quantum interference devices implementing nanowires*, App. Phys. Lett. **104** (2014), 072603.
- [5] J. Aumentado, *Superconducting parametric amplifiers: The state of the art in Josephson parametric amplifiers*, IEEE Microwave Magazine **21** (2020), no. 8, 45–59.
- [6] D.D. Awschalom, J.F. Smyth, G. Grinstein, D.P. DiVincenzo, and D. Loss, *Macroscopic quantum tunneling in magnetic proteins*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3092–3095.
- [7] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, Physical Review **108** (1957), no. 5, 1175–1204.

- [8] S. Bechstein, F. Ruede, D. Drung, J.-H. Storm, O.F. Kieler, J. Kohlmann, T. Weimann, and T. Schurig, *HfTi-nanoSQUID gradiometers with high linearity*, Appl. Phys. Lett. **106** (2015), 072601.
- [9] E. Bellido, R. de Miguel, D. Ruiz-Molina, A.I. Lostao, and D. MasPOCH, *Controlling the number of proteins with dip-pen nanolithography*, Adv. Mater. **22** (2010), 352–355.
- [10] J.S. Bennett, B.E. Vyhnaek, H. Greenall, E.M. Bridge, F. Gotardo, S. Forstner, G.I. Harris, F.A. Miranda, and P.B. Warwick, *Precision magnetometers for aerospace applications: A review*, Sensors **21** (2021), no. 16, 5568.
- [11] L. Bishop-Van Horn, Z. Cui, J.R. Kirtley, and K.A. Moler, *Cryogen-free variable temperature scanning SQUID microscope*, Review of Scientific Instruments **90** (2019), no. 6, 063705.
- [12] H. Bluhm, J.A. Bert, N.C. Koshnick, M.E. Huber, and K.A. Moler, *Spinlike susceptibility of metallic and insulating thin films at low temperature*, Phys. Rev. Lett. **103** (2009), 026805.
- [13] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Molecular spintronics using single-molecule magnets*, Nature Materials **7** (2008), 179–186.
- [14] V. Bouchiat, *Detection of magnetic moments using a nano-squid: limits of resolution and sensitivity in near-field squid magnetometry*, Supercond. Sci. Technol. **22** (2009), 064002.
- [15] V. Bouchiat, D. Vion, P. Joyez, D. Esteve, and M.H. Devoret, *Quantum coherence with a single cooper pair*, Physica Scripta **T76** (1998), no. 1, 165.
- [16] A. Buchter, J. Nagel, D. Ruffer, F. Xue, D.P. Weber, O.F. Kieler, T. Weimann, J. Kohlmann, A.B. Zorin, E. Russo-Averchi, R. Huber, P. Berberich, A. Fontcuberta i Morral, M. Kemmler, R. Kleiner, D. Koelle, D. Grundler, and M. Poggio, *Reversal mechanism of an individual Ni nanotube simultaneously studied by torque and SQUID magnetometry*, Phys. Rev. Lett. **111** (2013), 067202.
- [17] A. Buchter, R. Wölbinger, M. Wyss, O.F. Kieler, T. Weimann, J. Kohlmann, A.B. Zorin, D. Ruffer, F. Matteini, G. Tütüncüoğlu, F. Heimbach, A. Kleibert, A. Fontcuberta i Morral, D. Grundler, R. Kleiner, D. Koelle, and M. Poggio, *Magnetization reversal of an individual exchange-biased permalloy nanotube*, Phys. Rev. B **92** (2015), 214432.
- [18] S. Carretta, D. Zueco, A. Chiesa, Á. Gómez-León, and F. Luis, *A perspective on scaling up quantum computation with molecular spins*, Applied Physics Letters **118** (2021), no. 24, 240501.

- [19] B. Chesca, R. Kleiner, and D. Koelle, *SQUID Theory*, The SQUID Handbook (J. Clarke and A.I. Braginski, eds.), vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 29–92.
- [20] J. Clarke and A.I. Braginski (eds.), *The SQUID handbook*, vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [21] J. Clarke and A.I. Braginski (eds.), *The SQUID handbook*, vol. II: Applications of SQUIDS and SQUID Systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [22] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, and M. Monthieux, *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*, Nature Nanotech. **1** (2006), 53–59.
- [23] S.A. Cybart, E.Y. Cho, J.T. Wong, B.H. Wehlin, M.K. Ma, C. Huynh, and R.C. Dynes, *Nano Josephson superconducting tunnel junctions in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  directly patterned with a focused helium ion beam*, Nat. Nanotechnol. **10** (2015), 598–602.
- [24] J.M. De Teresa, A. Fernández-Pacheco, R. Córdoba, L. Serrano-Ramón, S. Sangiao, and M.R. Ibarra, *Review of magnetic nanostructures grown by focused electron beam induced deposition (FEBID)*, Journal of Physics D: Applied Physics **49** (2016), no. 24, 243003.
- [25] D. Drung, C. Aßmann, J. Beyer, A. Kirste, M. Peters, F. Ruede, and T. Schurig, *Highly sensitive and easy-to-use SQUID sensors*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** (2007), 699–8–702.
- [26] D. Drung and M. Mück, *SQUID Electronics*, The SQUID Handbook (J. Clarke and A.I. Braginski, eds.), vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 127–170.
- [27] D. Drung, J.-H. Storm, F. Ruede, A. Kirste, M. Regin, T. Schurig, A.M. Repollés, J. Sesé, and F. Luis, *Thin-film microsuspensometer with integrated nanoloop*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **24** (2014), 1600206.
- [28] M. Faucher, T. Fournier, B. Pannetier, C. Thirion, W. Wernsdorfer, J.C. Villegier, and V. Bouchiat, *Niobium and niobium nitride SQUIDS based on anodized nanobridges made with an atomic force microscope*, Physica C **368** (2002), 211–217.
- [29] A. Fernández-Pacheco, L. Serrano-Ramón, J.M. Michalik, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, L. O’Brien, D. Petit, J. Lee, and R.P. Cowburn, *Three dimensional magnetic nanowires grown by focused electron-beam induced deposition*, Scientific Reports **3** (2013), no. 1.

- [30] A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M.L. Rappaport, L. Ne'eman, D. Vasyukov, E. Zeldov, M.E. Huber, J. Martin, and A. Yacoby, *Self-aligned nanoscale SQUID on a tip*, Nano Lett. **10** (2010), 1046–1049.
- [31] A. Fornieri and F. Giazotto, *Towards phase-coherent caloritronics in superconducting circuits*, Nature Nanotechnol. **12** (2017), no. 10, 944–952.
- [32] A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, and E. Coronado, *Molecular spins for quantum computation*, Nature Chemistry **11** (2019), no. 4, 301–309.
- [33] D. García-Pons and M.J. Martínez-Pérez, *Lectura de sensores squid a altas frecuencias. Bachelor Thesis*, Universidad de Zaragoza, 2020.
- [34] B.W. Gardner, J.C. Wynn, P.G. Björnsson, E.W.J. Straver, K.A. Moler, J.R. Kirtley, and M.B. Ketchen, *Scanning superconducting quantum interference device susceptometry*, Rev. Sci. Instr. **72** (2001), 2361–2364.
- [35] F. Giazotto and M.J. Martínez-Pérez, *The Josephson heat interferometer*, Nature **492** (2012), no. 7429, 401–405.
- [36] I. Gimeno, W. Kersten, M.C. Pallarés, P. Hermosilla, M.J. Martínez-Pérez, M.D. Jenkins, A. Angerer, C. Sánchez-Azqueta, D. Zueco, J. Majer, A.I. Lostaó, and F. Luis, *Enhanced molecular spin-photon coupling at superconducting nanoconstrictions*, ACS Nano **14** (2020), no. 7, 8707–8715.
- [37] F.-S. Guo, B.M. Day, Y.-C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, and R.A. Layfield, *Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet*, Science **362** (2018), no. 6421, 1400–1403.
- [38] M. Gurvitch, M.A. Washington, and H.A. Huggins, *High quality refractory Josephson tunnel junctions utilizing thin aluminum layers*, Appl. Phys. Lett. **42** (1983), 472–474.
- [39] D. Hagedorn, O. Kieler, R. Dolata, R. Behr, F. Müller, J. Kohlmann, and J. Niemeyer, *Modified fabrication of planar sub- $\mu\text{m}$  superconductor-normal metal-superconductor Josephson junctions for use in a Josephson arbitrary waveform synthesizer*, Supercond. Sci. Technol. **19** (2006), 294–298.
- [40] D. Halbertal, J. Cuppens, M. Ben Shalom, L. Embon, N. Shadmi, Y. Anahory, H.R. Naren, J. Sarkar, A. Uri, Y. Ronen, Y. Myasoedov, L.S. Levitov, E. Joselevich, A.K. Geim, and

- E. Zeldov, *Nanoscale thermal imaging of dissipation in quantum systems*, Nature **539** (2016), no. 7629, 407–410.
- [41] K. Hasselbach, C. Veauvy, and D. Mailly, *MicroSQUID magnetometry and magnetic imaging*, Physica C **332** (2000), 140–147.
- [42] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, *Grain boundaries in high- $T_c$  superconductors*, Rev. Mod. Phys. **74** (2002), 485–549.
- [43] M.E. Huber, N.C. Koshnick, H. Bluhm, L.J. Archuleta, T. Azua, P.G. Björnsson, B.W. Gardner, S.T. Halloran, E.A. Lucero, and K.A. Moler, *Gradiometric micro-squid susceptometer for scanning measurements of mesoscopic samples*, Rev. Sci. Instrum. **79** (2008), no. 5, 053704.
- [44] Pablo-Navarro, J., C. Magén, and J.M. De Teresa, *Purified and crystalline three-dimensional electron-beam-induced deposits: The successful case of cobalt for high-performance magnetic nanowires*, ACS Applied Nano Materials **1** (2017), no. 1, 38–46.
- [45] R.C. Jaklevic, J. Lambe, A.H. Silver, and J.E. Mercereau, *Quantum interference effects in Josephson tunneling*, Phys. Rev. Lett. **12** (1964), 159–160.
- [46] M.D. Jenkins, Y. Duan, B. Diosdado, J.J. García-Ripoll, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, P.J. Alonso, E. Coronado, and F. Luis, *Coherent manipulation of three-qubit states in a molecular single-ion magnet*, Physical Review B **95** (2017), no. 6, 064423.
- [47] M.D. Jenkins, T. Hümmer, M.J. Martínez-Pérez, J.J. García-Ripoll, D. Zueco, and F. Luis, *Coupling single-molecule magnets to quantum circuits*, New Journal of Physics **15** (2013), no. 9, 095007.
- [48] B.D. Josephson, *Possible new effects in superconductive tunneling*, Phys. Lett. **1** (1962), 251–253.
- [49] M.B. Ketchen, D. Awschalom, W. Gallagher, A. Kleinsasser, R. Sandstrom, J. Rozen, and B. Bumble, *Design, fabrication, and performance of integrated miniature SQUID susceptometers*, IEEE Trans. Magn. **25** (1989), 1212–1215.
- [50] M.B. Ketchen, T. Kopley, and H. Ling, *Miniature SQUID susceptometer*, Appl. Phys. Lett. **44** (1984), 1008–1010.

- [51] M.M. Khapaev, M.Y. Kupriyanov, E. Goldobin, and M. Siegel, *Current distribution simulation for superconducting multi-layered structures*, Superconductor Science and Technology **16** (2002), no. 1, 24–27.
- [52] R. Kleiner and D. Koelle, *Basic Properties of Superconductivity*, The SQUID Handbook (J. Clarke and A.I. Braginski, eds.), vol. I: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 357–366.
- [53] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig, and J. Clarke, *Superconducting QUantum interference devices: State-of-the-art and applications*, Proc. IEEE **92** (2004), 1534–1548.
- [54] J. Koch, T.M. Yu, J. Gambetta, A.A. Houck, D.I. Schuster, J. Majer, A. Blais, M.H. Devoret, S.M. Girvin, and R.J. Schoelkopf, *Charge-insensitive qubit design derived from the cooper pair box*, Physical Review A **76** (2007), no. 4, 042319.
- [55] R.H. Koch, D.P. DiVincenzo, and J. Clarke, *Model for  $1/f$  flux noise in SQUIDS and qubits*, Phys. Rev. Lett. **98** (2007), 267003.
- [56] R.H. Koch, D.J. Van Harlingen, and J. Clarke, *Quantum noise theory for the dc SQUID*, Appl. Phys. Lett **38** (1981), 380–382.
- [57] D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, and J. Clarke, *High-transition-temperature superconducting quantum interference devices*, Rev. Mod. Phys. **71** (1999), 631–686.
- [58] D. Le Roy, R. Morel, S. Pouget, A. Brenac, L. Notin, T. Crozes, and W. Wernsdorfer, *Bistable coupling states measured on single Co nanoclusters deposited on CoO(111)*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011), 057204.
- [59] M.N. Leuenberger and D. Loss, *Quantum computing in molecular magnets*, Nature **410** (2001), 789–793.
- [60] J. Lin, B. Müller, J. Linek, M. Karrer, M. Wenzel, M.J. Martínez-Pérez, R. Kleiner, and D. Koelle,  *$YBa_2Cu_3O_7$  nano superconducting quantum interference devices on MgO bicrystal substrates*, Nanoscale **12** (2020), no. 9, 5658–5668.
- [61] K. Lipert, S. Bahr, F. Wolny, P. Atkinson, U. Weißker, T. Mühl, O.G. Schmidt, B. Büchner, and R. Klingeler, *An individual iron nanowire-filled carbon nanotube probed by micro-Hall magnetometry*, Appl. Phys. Lett. **97** (2010), 212503.
- [62] F. London, *Superfluids*, Wiley, New York, 1950.

- [63] F. Luis, M.J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J.M. Clemente-Juan, J. Sesé, D. Drung, and T. Schurig, *Spin-lattice relaxation via quantum tunneling in an  $Er_3^+$ -polyoxometalate molecular magnet*, Physical Review B **82** (2010), no. 6, 060403.
- [64] F. Luis, A. Repollés, M.J. Martínez-Pérez, D. Aguilà, O. Roubeau, D. Zueco, P.J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camón, J. Sesé, L.A. Barrios, and G. Aromí, *Molecular prototypes for spin-based CNOT and SWAP quantum gates*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011), 117203.
- [65] S.A. Majetich, T. Wen, and O.T. Mefford, *Magnetic nanoparticles*, MRS Bulletin **38** (2013), no. 11, issue 11.
- [66] M.J. Martínez-Pérez, E. Bellido, R. de Miguel, J. Sesé, A.I. Lostao, C. Gómez-Moreno, D. Drung, T. Schurig, D. Ruiz-Molina, and F. Luis, *Alternating current magnetic susceptibility of a molecular magnet submonolayer directly patterned onto a micro superconducting quantum interference device*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011), 032504.
- [67] M.J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P.J. Alonso, H. Prima-García, J.M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Ariño, J. Sesé, J. van Slageren, E. Coronado, and F. Luis, *Gd-based single-ion magnets with tunable magnetic anisotropy: Molecular design of spin qubits*, Phys. Rev. Lett. **108** (2012), 247213.
- [68] M.J. Martínez-Pérez, D. Gella, B. Müller, V. Morosh, R. Wölbing, J. Sesé, O. Kieler, R. Kleiner, and D. Koelle, *Three-axis vector nano superconducting quantum interference device*, ACS Nano (2016).
- [69] M.J. Martínez-Pérez and F. Giazotto, *A quantum diffractor for thermal flux*, Nature Commun. **5** (2014), no. 1.
- [70] M.J. Martínez-Pérez, R. Kleiner, J. Sesé, and D. Koelle, *Controlling the circulation in magnetic vortices*, In preparation (2021).
- [71] M.J. Martínez-Pérez, O. Montero, M. Evangelisti, F. Luis, J. Sesé, S. Cardona-Serra, and E. Coronado, *Fragmenting gadolinium: Mononuclear polyoxometalate-based magnetic coolers for ultra-low temperatures*, Adv. Mater. **24** (2012), 4301–4305.
- [72] M.J. Martínez-Pérez, B. Müller, J. Lin, L.A. Rodríguez, E. Snoeck, R. Kleiner, J. Sesé, and D. Koelle, *Magnetic vortex nucleation and annihilation in bi-stable ultra-small ferromagnetic particles*, Nanoscale **12** (2020), no. 4, 2587–2595.

- [73] M.J. Martínez-Pérez, J. Sesé, R. Córdoba, F. Luis, D. Drung, and T. Schurig, *Circuit edit of superconducting microcircuits*, Supercond. Sci. Technol **22** (2009), 125020.
- [74] M.J. Martínez-Pérez, J. Sesé, F. Luis, R. Córdoba, D. Drung, T. Schurig, E. Bellido, R. de Miguel, C. Gómez-Moreno, A.I. Lostao, and D. Ruiz-Molina, *Ultrasensitive broad band SQUID microsusceptometer for magnetic measurements at very low temperatures*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **21** (2011), 345–348.
- [75] M.J. Martínez-Pérez, J. Sesé, F. Luis, D. Drung, and T. Schurig, *Note: Highly sensitive superconducting quantum interference device microsusceptometers operating at high frequencies and very low temperatures inside the mixing chamber of a dilution refrigerator*, Rev. Sci. Instr. **81** (2010), 016108.
- [76] J.M. Martinis, M.H. Devoret, and J. Clarke, *Energy-level quantization in the zero-voltage state of a current-biased josephson junction*, Physical Review Letters **55** (1985), no. 15, 1543–1546.
- [77] S.G. McAdams, A.-M. Ariciu, A.K. Kostopoulos, J.P.S. Walsh, and F. Tuna, *Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies*, Coordination Chemistry Reviews **346** (2017), 216–239.
- [78] J. McCord, *Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy*, Journal of Physics D: Applied Physics **48** (2015), no. 33, 333001.
- [79] D.E. McCumber, *Effect of ac impedance of dc voltage-current characteristics of Josephson junctions*, J. Appl. Phys. **39** (1968), 3113–3118.
- [80] J. Moreland, *Micromechanical instruments for ferromagnetic measurements*, Journal of Physics D: Applied Physics **36** (2003), no. 5, R39–R12.
- [81] V. Morosh, J. Linek, B. Müller, M.J. Martínez-Pérez, S. Wolter, T. Weimann, J. Beyer, T. Schurig, O. Kieler, A.B. Zorin, R. Kleiner, and D. Koelle, *Transport and noise properties of sub-100-nm planar Nb Josephson junctions with metallic Hf - Ti barriers for nano-SQUID applications*, Physical Review Applied **14** (2020), no. 5, 054072.
- [82] B. Müller, M. Karrer, F. Limberger, M. Becker, B. Schröppel, C.J. Burkhardt, R. Kleiner, E. Goldobin, and D. Koelle, *Josephson junctions and SQUIDs created by focused helium-ion-beam irradiation of  $YBa_2Cu_3O_7$* , Physical Review Applied **11** (2019), no. 4, 044082.

- [83] J. Nagel, O.F. Kieler, T. Weimann, R. Wölbing, J. Kohlmann, A.B. Zorin, R. Kleiner, D. Koelle, and M. Kemmler, *Superconducting quantum interference devices with submicron Nb/HfTi/Nb junctions for investigation of small magnetic particles*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011), 032506.
- [84] J. Nagel, K.B. Konovalenko, M. Kemmler, M. Turad, R. Werner, E. Kleisz, S. Menzel, R. Klingeler, B. Büchner, R. Kleiner, and D. Koelle, *Resistively shunted  $YBa_2Cu_3O_7$  grain boundary junctions and low-noise SQUIDs patterned by a focused ion beam down to 80 nm linewidth*, Supercond. Sci. Technol. **24** (2011), 015015.
- [85] T.P. Orlando, J.E. Mooij, L. Tian, C.H. van der Wal, L.S. Levitov, S. Lloyd, and J.J. Mazo, *Superconducting persistent-current qubit*, Physical Review B **60** (1999), no. 22, 15398–15413.
- [86] B. Pannetier and H. Courtois, *Andreev reflection and proximity effect*, Journal of Low Temperature Physics **118** (2000), no. 5/6, 599–615.
- [87] S.S.P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, *Magnetic domain-wall racetrack memory*, Science **320** (2008), no. 5873, 190–194.
- [88] B. Pigeau, G. de Loubens, O. Klein, A. Riegler, F. Lochner, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, V.S. Tiberkevich, and A.N. Slavin, *A frequency-controlled magnetic vortex memory*, Applied Physics Letters **96** (2010), no. 13, 132506.
- [89] M. Poggio and C.L. Degen, *Force-detected nuclear magnetic resonance: recent advances and future challenges*, Nanotechnology **21** (2010), no. 34, 342001.
- [90] R.S. Popovic, G. Boero, and P.-A. Besse, *Micro-hall magnetic sensors: Physics, technologies and applications*, NATO Science Series, Springer Netherlands, pp. 229–253.
- [91] V.S. Pribiag, I.N. Krivorotov, G.D. Fuchs, P.M. Braganca, O. Ozatay, J.C. Sankey, D.C. Ralph, and R.A. Buhrman, *Magnetic vortex oscillator driven by d.c. spin-polarized current*, Nature Physics **3** (2007), no. 7, 498–503.
- [92] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp, *Theory of the spin bath*, Reports on Progress in Physics **63** (2000), no. 4, 669–726.
- [93] W. Reim, R.H. Koch, A.P. Malozemoff, M.B. Ketchen, and H. Maletta, *Magnetic equilibrium noise in spin-glasses:  $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$* , Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 905–908.
- [94] I.C. Rodrigues, D. Bothner, and G.A. Steele, *Coupling microwave photons to a mechanical resonator using quantum interference*, Nature Communications **10** (2019), no. 1.

- [95] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, and V. Jacques, *Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond*, Reports on Progress in Physics **77** (2014), no. 5, 056503.
- [96] E. Schäfer-Nolte, L. Schlipf, M. Ternes, F. Reinhard, K. Kern, and J. Wrachtrup, *Tracking temperature-dependent relaxation times of ferritin nanomagnets with a wideband quantum spectrometer*, Phys. Rev. Lett. **113** (2014), 217204.
- [97] T. Schurig, *Making SQUIDS a practical tool for quantum detection and material characterization in the micro- and nanoscale*, J. Phys.: Conf. Ser. **568** (2014), 032015.
- [98] T. Schwarz, J. Nagel, R. Wölbing, M. Kemmler, R. Kleiner, and D. Koelle, *Low-noise nano superconducting quantum interference device operating in Tesla magnetic fields*, ACS Nano **7** (2013), 844–850.
- [99] T. Schwarz, R. Wölbing, C.F. Reiche, B. Müller, M.J. Martínez-Pérez, T. Mühl, B. Büchner, R. Kleiner, and D. Koelle, *Low-noise  $YBa_2Cu_3O_7$  nano-SQUIDS for performing magnetization-reversal measurements on magnetic nanoparticles*, Phys. Rev. Appl. **3** (2015), 044011.
- [100] S. Sendelbach, D. Hover, A. Kittel, M. Mück, J.M. Martinis, and R. McDermott, *Magnetism in SQUIDS at millikelvin temperatures*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008), 227006.
- [101] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M.A. Novak, *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*, Nature **365** (1993), no. 6442, 141–143.
- [102] S. Shapiro, *Josephson currents in superconducting tunneling: The effect of microwaves and other observations*, Physical Review Letters **11** (1963), no. 2, 80–82.
- [103] W.C. Stewart, *Current-voltage characteristics of Josephson junctions*, Appl. Phys. Lett **12** (1968), 277–280.
- [104] C.D. Tesche and J. Clarke, *DC SQUID: Noise and optimization*, J. Low Temp. Phys. **29** (1977), 301–331.
- [105] L. Thiel, D. Rohner, M. Ganzhorn, P. Appel, E. Neu, B. Müller, R. Kleiner, D. Koelle, and P. Maletinsky, *Quantitative nanoscale vortex imaging using a cryogenic quantum magnetometer*, Nature Nanotechnology (2016), DOI: 10.1038/nnano.2016.63.
- [106] C. Thirion, W. Wernsdorfer, and D. Mailly, *Switching of magnetization by nonlinear resonance studied in single nanoparticles*, Nature Mater. **2** (2003), 524–527.

- [107] D.L. Tilbrook, *NanoSQUID sensitivity for isolated dipoles and small spin populations*, Supercond. Sci. Technol. **22** (2009), 064003.
- [108] D. Vasyukov, Y. Anahory, L. Embon, D. Halbertal, J. Cuppens, L. Ne’eman, A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M.L. Rappaport, M.E. Huber, and E. Zeldov, *A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity*, Nature Nanotechnol. **8** (2013), 639–644.
- [109] D. Vasyukov, L. Ceccarelli, M. Wyss, B. Gross, A. Schwarb, A. Mehlin, N. Rossi, G. Tütüncüoğlu, F. Heimbach, R.R. Zamani, A. Kovács, A. Fontcuberta i Morral, D. Grundler, and M. Poggio, *Imaging stray magnetic field of individual ferromagnetic nanotubes*, Nano Letters **18** (2018), no. 2, 964–970.
- [110] P. Vavassori, M. Pancaldi, M.J. Pérez-Roldán, A. Chuvilin, and A. Berger, *Remote magnetomechanical nanoactuation*, Small **12** (2016), no. 8, 1013–1023.
- [111] R.F. Voss, R.B. Laibowitz, and A.N. Broers, *Niobium nanobridge dc SQUID*, Appl. Phys. Lett. **37** (1980), 656–658.
- [112] F.C. Wellstood, C. Urbina, and J. Clarke, *Hot-electron effects in metals*, Phys. Rev. B **49** (1994), 5942–5955.
- [113] W. Wernsdorfer, *Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometersized particles and clusters*, Adv. Chem. Phys. **118** (2001), 99–190.
- [114] ———, *From micro- to nano-SQUIDs: applications to nanomagnetism*, Supercond. Sci. Technol. **22** (2009), 064013.
- [115] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly, *Experimental evidence of the Néel-Brown model of magnetization reversal*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1791–1794.
- [116] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J.Ph. Ansermet, and B. Barbara, *Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires*, Physical Review Letters **77** (1996), no. 9, 1873–1876.
- [117] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, and G. Suran, *DC-SQUID magnetization measurements of single magnetic particles*, J. Magn. Magn. Mat. **145** (1995), 33–39.

- [118] R.M. White, *Physics and applications of the josephson effect by A. Barone and G. Paterno*, **21** (1982), no. 4, 1050–1051.
- [119] C.M. Wilson, G. Johansson, A. Pourkabirian, M. Simoen, J.R. Johansson, T. Duty, F. Nori, and P. Delsing, *Observation of the dynamical Casimir effect in a superconducting circuit*, Nature **479** (2011), no. 7373, 376–379.
- [120] S. Wintz, V. Tiberkevich, M. Weigand, J. Raabe, J. Lindner, A. Erbe, A. Slavin, and J. Fassbender, *Magnetic vortex cores as tunable spin-wave emitters*, Nature Nanotechnology **11** (2016), no. 11, 948–953.
- [121] R. Wölbing, J. Nagel, T. Schwarz, O. Kieler, T. Weimann, J. Kohlmann, A.B. Zorin, M. Kemmler, R. Kleiner, and D. Koelle, *Nb nano superconducting quantum interference devices with high spin sensitivity for operation in magnetic fields up to 0.5 T*, Appl Phys. Lett. **102** (2013), 192601.
- [122] H. Yu, J. Xiao, and H. Schultheiss, *Magnetic texture based magnonics*, Physics Reports **905** (2021), 1–59.