

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



Síntesis y caracterización magnética de nanotubos de óxido de hierro.

Variación sistemática de su diámetro.

Camilo Sebastián Silva Cea

Profesor Guía: Juan Escrig Murúa.

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

Santiago – Chile

2015

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA
DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE HIERRO**
VARIACIÓN SISTEMÁTICA DE SU DIÁMETRO

Camilo Sebastián Silva Cea

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Juan Escrig y patrocinado por el profesor Dr. Juliano C. Denardin, ambos pertenecientes al Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile, y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora:

Dr. Juan Escrig _____

Dr. Alejandro Pereira _____

Dr. Simón Oyarzún _____

Directora del Departamento de Física _____

Derechos de autor

Se autoriza la reproducción parcial o total de esta obra, con fines académicos por cualquier forma, medio o procedimiento, siempre y cuando se incluya la cita bibliográfica del documento.

Camilo Sebastián Silva Cea

Agradecimientos

A todos los que han estado conmigo a lo largo de estos años de universidad, en especial a los compañeros de carrera que son parte de esto también y para las personas que me han ayudado durante el desarrollo del trabajo de tesis, a mi Profesor Guía Dr. Juan Escrig, al Dr. Alejandro Pereira y al Dr. Juan Luis Palma.

Además, agradezco a las siguientes fuentes de financiamiento que hicieron posible el desarrollo de este trabajo de tesis: Fondecyt EQM120045, Fondecyt 1110784 y 1150952, y al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (Cedenna), a través de su proyecto FB0807.

Dedicatoria

Este trabajo de tesis va dedicado para todas la personas que me han apoyado a lo largo de mi vida, en mi etapa escolar y universitaria..

Además para toda mi familia que siempre ha estado pendiente de mi proceso de titulación, en especial a mis padres Giovanna y Abelardo, a mi hermano Daniel, y a mi pareja Mónica.

“Al final del viaje está el horizonte,
Al final del viaje partiremos de nuevo,
Al final del viaje comienza un camino;
Otro buen camino ...”

Resumen

El trabajo de tesis consistió en el estudio del comportamiento magnético de nanotubos de óxido de hierro al variar sistemáticamente sus diámetros. El trabajo se realizó en varios laboratorios pertenecientes al Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile: Laboratorio de Nanomagnetismo, Laboratorio de Superficies, Laboratorio de Electroquímica y Laboratorio de Magnetismo.

La síntesis de los nanotubos comprendió varias etapas. Primero se fabricaron membranas de alúmina porosa mediante un proceso de doble anodización del aluminio durante 6 horas a temperatura ambiente. Como electrolito se utilizó una solución de ácido oxálico. Luego, para variar el diámetro de los poros, estos se ensacharon con una solución de ácido fosfórico entre 3 y 6 minutos. A continuación, se recubrieron los poros con hematita Fe_2O_3 mediante un proceso de deposición de capas atómicas (ALD), técnica que permitió la síntesis de los nanotubos. Luego, estos nanotubos pasaron por un proceso de reducción de oxígeno para convertirlos en nanotubos de magnetita Fe_3O_4 . El proceso consistió en calentar las muestras a $400\text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmosfera compuesta por 95 % Ar y 5 % de H_2 .

La morfología de los nanotubos se observó mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), el que además permite realizar un análisis de los componentes elementales de la muestra mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Por otro lado, la caracterización magnética se obtuvo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), el que además permite variar el ángulo en que se aplica el campo magnético externo.

Finalmente, los resultados obtenidos para las muestras de nanotubos al caracterizar sus propiedades magnéticas presentaron un comportamiento no monotónico como función de su diámetro, lo que puede ser explicado como un cambio en el modo de reversión de su magnetización.

Índice de contenidos

Derechos de autor	i
Agradecimientos	ii
Dedicatoria	iii
Resumen	iv
Índice de contenidos	v
Índice de figuras	ix
Índice de tablas.....	xii
1 Introducción	1
1.1 Nanoestructuras magnéticas	1
1.1.1 Nanotubos magnéticos	1
1.2 Deposición de capas atómicas (ALD).....	4
1.3 Motivación de esta tesis	5
1.4 Objetivos.....	7
1.4.1 Objetivo general.....	7
1.4.2 Objetivos específicos	7
2 Conceptos básicos del magnetismo.....	8
2.1 Clasificación de los materiales magnéticos	9
2.1.1 Paramagnetismo.....	10
2.1.2 Diamagnetismo	11
2.1.3 Antiferromagnetismo	11
2.1.4 Ferrimagnetismo	11
2.1.5 Ferromagnetismo.....	13

3	Técnicas de síntesis y caracterización	18
3.1	Técnica de deposición de capas atómicas (ALD).....	18
3.1.1	Conceptos básicos del proceso	19
3.1.2	Características del proceso de ALD.....	21
3.1.3	ALD de materiales magnéticos	22
3.1.4	Reactor ALD modelo Savannah S-100	23
3.2	Microscopio eléctrico de barrido (SEM).....	26
3.3	Espectroscopia de energía de dispersión (EDS)	27
3.4	Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).....	28
4	Fabricación de membranas de alúmina porosa	30
4.1	Anodización del Aluminio.....	31
4.2	Parámetros de la síntesis de la alúmina porosa	32
4.2.1	Metal utilizado para la anodización	32
4.2.2	Tipo y concentración del electrolito.....	33
4.2.3	Potencial de anodización	33
4.2.4	Temperatura del electrolito	34
4.2.5	Agitación del electrolito	34
4.3	Proceso de síntesis de las membranas.....	34
4.3.1	Preparación de las láminas de alúmina	34
4.3.2	Electropulido	35
4.3.3	Anodización del aluminio	36
4.3.4	Modificación de las membranas de alúmina porosa	40
4.4	Morfología de las membranas fabricadas.....	41
5	Síntesis de nanotubos de Fe ₂ O ₃	43

5.1	Precursores	43
5.1.1	Llenado de botellas con el precursor	44
5.1.2	Temperatura de los precursores	44
5.2	Calentamiento de las partes del equipo ALD.....	45
5.3	Configuración de tiempos para ciclos de ALD	45
5.4	Presión y flujo del ozono.....	46
5.5	Preparación de muestras	47
5.6	Número de ciclos.....	47
5.7	Caracterización morfológica	48
6	Caracterización de nanotubos de Fe ₃ O ₄	50
6.1	Reducción de la muestra.....	50
6.2	Caracterización morfológica de los nanotubos de Fe ₃ O ₄	51
6.3	Composición química de los nanotubos de Fe ₃ O ₄	52
6.4	Caracterización magnética de los nanotubos	53
7	Conclusión y perspectivas	60
7.1	Conclusión.....	60
7.2	Perspectivas	60
8	Bibliografía	61
9	Anexo.....	64
9.1	Requerimientos del reactor modelo Savannah S-100	64
9.2	Control de temperatura de las piezas del equipo	64
9.3	Control de la presión de los gases	66
9.3.1	Monitoreo de la presión en las válvulas	66
9.3.2	Presión de operación de los cilindros de gases	66

9.4	Generador de ozono.....	67
9.5	Bomba de vacío.....	68
9.6	Procedimiento de encendido del equipo.....	69

Índice de figuras

FIGURA 1-1 PARÁMETROS GEOMÉTRICOS DE UN NANOTUBO.....	3
FIGURA 1-2 ESQUEMA DE LOS NANOTUBOS DE Fe_3O_4 EN LA MEMBRANA DE ALÚMINA POROSA.....	6
FIGURA 2-1 ORDENAMIENTO DE LOS MOMENTOS MAGNÉTICOS EN LOS MATERIALES.....	10
FIGURA 2-2 CURVAS DE MAGNETIZACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS.....	14
FIGURA 2-3 CURVA DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA.....	16
FIGURA 2-4 MODOS DE REVERSIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN EN NANOTUBOS.....	17
FIGURA 3-1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTO DE LAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN.....	18
FIGURA 3-2 ESQUEMA DE LOS CUATRO PASOS INVOLUCRADOS EN UN CICLO DE ALD.....	20
FIGURA 3-3 EJEMPLO DE LA DEPOSICIÓN SOBRE UN SUBSTRATO POROSO.....	21
FIGURA 3-4 ESQUEMA DE LOS COMPONENTES INVOLUCRADOS DURANTE UN CICLO DE ALD.....	23
FIGURA 3-5 EQUIPO SAVANNAH MODELO 100.....	24
FIGURA 3-6 ESQUEMA DEL REACTOR SAVANNAH MODELO S100	25
FIGURA 3-7 INTERFAZ DE USUARIO DEL SOFTWARE LABVIEW PARA CONTROL Y MONITOREO.....	25
FIGURA 3-8 EQUIPO PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	27
FIGURA 3-9 MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).....	28
FIGURA 4-1 ESQUEMA DE LOS PROCESOS LLEVADOS A CABO PARA SINTETIZAR NANOTUBOS DE Fe_3O_4	30

FIGURA 4-2 ESQUEMA DEL MONTAJE PARA ELECTROPULIR EL ALUMINIO.	36
FIGURA 4-3 ESQUEMA DE LA ANODIZACIÓN DEL ALUMINIO.....	37
FIGURA 4-4 ESQUEMA DEL MONTAJE PARA LA ANODIZACIÓN DEL ALUMINIO.	37
FIGURA 4-5 MEMBRANAS DE ALÚMINA POROSA CON DIFERENTES DIÁMETROS.	42
FIGURA 5-1 PESAJE DEL FERROCENO EN UNA BALANZA DE PRECISIÓN	43
FIGURA 5-2 LLENADO CORRECTO DE UNA BOTELLA CON PRECURSOR.	44
FIGURA 5-3 CÁMARA DEL REACTOR DEL ALD Y MUESTRAS DE ALUMINA POROSA CON MATERIAL DEPOSITADO.	48
FIGURA 5-4 MEMBRANA DE ALÚMINA POROSA ANTES Y DESPUÉS DE DEPOSITAR Fe_2O_3	49
FIGURA 6-1 HORNO SDT 2960 TA USADO EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN.	50
FIGURA 6-2 CURVA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.	51
FIGURA 6-3 IMAGEN SEM DE LOS NANOTUBOS DE MAGNETITA.....	52
FIGURA 6-4 ESPECTRO EDS ADQUIRIDO PARA EL ARREGLO DE NANOTUBOS MAGNÉTICOS.	53
FIGURA 6-5 VARIACIÓN ESQUEMÁTICA DEL CAMPO EXTERNO APLICADO CON A) 0° , B) 45° Y C) 90°	54
FIGURA 6-6 CURVAS DE HISTÉRESIS DE UN ARREGLO DE NANOTUBOS DE Fe_3O_4 CON DIÁMETRO DE 52 NM, OBTENIDA COMO FUNCIÓN DEL ÁNGULO EN QUE SE APLICA EL CAMPO EXTERNO.....	54
FIGURA 6-7 CURVAS DE HISTÉRESIS DE UN ARREGLO DE NANOTUBOS DE Fe_3O_4 CON DIÁMETRO DE 60 NM, OBTENIDA COMO FUNCIÓN DEL ÁNGULO EN QUE SE APLICA EL CAMPO EXTERNO.....	55

FIGURA 6-8 CURVAS DE HISTÉRESIS DE UN ARREGLO DE NANOTUBOS DE FE_3O_4 CON DIÁMETRO DE 73 NM, OBTENIDA COMO FUNCIÓN DEL ÁNGULO EN QUE SE APLICA EL CAMPO EXTERNO.....	56
FIGURA 6-9 COERCIVIDAD PARA LOS ARREGLOS DE NANOTUBOS DE FE_3O_4 COMO FUNCIÓN DEL ÁNGULO EN QUE SE APLICA EL CAMPO EXTERNO.	57
FIGURA 6-10 TRAYECTORIAS DE LOS ESPESORES DE TRANSICIÓN COMO FUNCIÓN DEL RADIO PARA NANOTUBOS DE FE_3O_4 , PERMALLOY, CO, Y FE.....	58
FIGURA 6-11 REMANENCIA RELATIVA PARA LOS ARREGLOS DE NANOTUBOS DE FE_3O_4 COMO FUNCIÓN DEL ÁNGULO EN QUE SE APLICA EL CAMPO EXTERNO.	59
FIGURA 9-1 ÁREA DE CONTROL DE CALENTADORES EN LA INTERFAZ DE LABVIEW.....	65
FIGURA 9-2 GRÁFICA DE PRESIÓN DEL ALD.	66
FIGURA 9-3 CILINDROS DE GASES EXTERIORES PARA EL FUNCIONAMIENTO DEL ALD.	67
FIGURA 9-4 GENERADOR DE OZONO CAMBRIDGE NANOTECH.	68
FIGURA 9-5 BOMBA DE VACÍO UTILIZADA CON EL ALD.....	68

Índice de tablas

TABLA 1 ALGUNAS FASES RELEVANTES DEL ÓXIDO DE HIERRO	12
TABLA 2 DIFERENCIAS ENTRE LA TÉCNICA DE ALD Y CVD.....	22
TABLA 3 PARÁMETROS DEL ELECTROLITO UTILIZADOS PARA EL PROCESO DE ANODIZACIÓN.....	38
TABLA 4 TIEMPOS INVOLUCRADOS EN UN CICLO DE Fe_2O_3 SOBRE Al_2O_3 EN EL ALD.	45
TABLA 5 UN CICLO DE DEPOSICIÓN DE Fe_2O_3 USANDO EL ALD. EL CICLO TIENE UNA DURACIÓN DE 152.2 SEGUNDOS.....	46
TABLA 6 TEMPERATURA MÁXIMA Y RECOMENDADA PARA CALENTAR PIEZAS DEL ALD.	65
TABLA 7 VALORES DE PRESIÓN QUE SE DEBEN MANTENER PARA EL CORRECTO FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO.....	67

1 Introducción

La nanotecnología es el arte y la ciencia de manipular la materia a escala nanométrica, para crear nuevos y únicos materiales con potencial de cambiar a la humanidad.

1.1 Nanoestructuras magnéticas

Una de las áreas de estudio de la nanotecnología es el nanomagnetismo, el cual estudia los fenómenos magnéticos en la escala nanométrica. A partir del gran avance en el área del nanomagnetismo, es necesario buscar un mayor control, homogeneidad y compatibilidad biológica de estas nanoestructuras magnéticas, además de superar los obstáculos que imponen los problemas de superficie y el de reducción de tamaños. Actualmente se han desarrollado investigaciones para sintetizar diversos tipos de nanoestructuras magnéticas tales como nanohilos, nanodornos y nanotubos. Este trabajo de tesis hace énfasis en el estudio de nanotubos magnéticos.

1.1.1 Nanotubos magnéticos

Los nanotubos son nanoestructuras especiales en varios sentidos. Opuesto a la mayoría de los objetos pequeños que tienden a adoptar una forma esférica con sólo un parámetro geométrico (radio), los nanotubos tienen una ventaja sobre las esferas ya que poseen tres parámetros geométricos independientes: longitud L , radio externo R , y un radio interno a (ver Fig. 1-1). Además, tienen un parámetro relacionado con el radio externo e interno, que es el espesor $dw = R - a$, de modo que ofrecen un grado adicional de libertad en comparación con otras nanoestructuras, como los nanohilos (solo largo y un radio). Además, estas estructuras presentan una configuración magnética libre de un núcleo (core) central, lo que garantiza reproducibilidad en el proceso de

reversión de su magnetización ^{1 2}y han sido propuestos para ser utilizados como sensores bi-direccionales por Lee *et al.* ³. Además, debido a su baja densidad los nanotubos magnéticos pueden flotar en soluciones, haciéndolos adecuados para aplicaciones biológicas ^{4 5 6}. De esta manera, los nanotubos magnéticos podrían proporcionar una solución no-convencional a varios problemas de investigación y un vehículo útil para aplicaciones de imagen y de administración de fármacos, debida a su biocompatibilidad con el cuerpo humano.

¹ Wang, Z. K. (2000). *Phy. Rev. letter* 94 137208.

² Escrig, J., Landeros, P., Altbir, D., Vogel, E. E., & Vargas, P. (2007). Phase diagrams of magnetics nanotubes. *Journal of magnetics and magnetic materials*, 308(2), 233-237.

³ Lee, D., Cohen, R. E., & Rubner, M. F. (2007). Heterostructured Magnetic Nanotubes. *Langmuir*, 23(1), 123–129.

⁴ Nielsch, K., Castaño, F. J., Ross, C. A., & Krishnan, R. (2005). Magnetic properties of template-synthesized cobalt/polymer composite nanotubes. *Journal of applied physics*, 98(3), 034318.

⁵ Son, S. J., Reichel, J., He, B., Schuchman, M., & Lee, S. B. (2005).

⁶ Chen, L., Xie, J., Aatre, K. R., Yancey, J., Srivatsan, M., & Varadan, V. K. (2012). Synthesis of iron oxide nanotubes and their applications in neuroscience and drug delivery. *Nanosystems in Engineering and Medicine*, 8548.

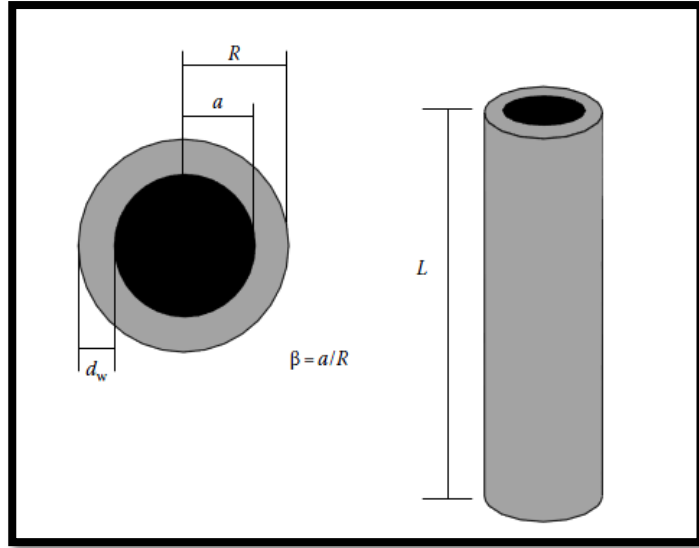


Figura 1-1 Parámetros geométricos de un nanotubo.

Sin embargo, una variación experimental sistemática de los parámetros geométricos de los tubos magnéticos no es una tarea sencilla. Como señaló Bachmann *et al.*⁷, algunas limitaciones experimentales incluyen la dificultad de sintetizar tubos con diámetros inferiores a los 100 nm⁸, la estructura granular de los tubos^{9 10}, inhomogeneidades en el espesor y/o el diámetro de los tubos¹¹, una anisotropía magnetocristalina tan alta que el efecto de la anisotropía de forma no es observable¹², y la falta de organización de los tubos

⁷ Bachmann , J., Jing, J., Knez, M., Barth , S., Shen, H., Mathur, S., . . . Nielsch , K. (2007). Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays of Controlled Geometry and Tunable Magnetism by Atomic Layer Deposition. *Journal of the american chemical society*, 129(31), 9554–9555.

⁸ Sui, Y. C., Skomski, R., Sorge, K. D., & Sellmyer, D. J. (2004). Nanotube magnetism. *Applied physics letters*, 84(9), 1525-1527.

⁹ Sui, Y. C., Zhou, J., Skomski, R., & Sellmyer, D. J. (2004). Growth and Magnetism of FePt:C Composites in Nanoscale Channels. *Applied physics letters*, 95, 6741-6743.

¹⁰ Lee, D., Suess, D., Schrefl, T., Oh, K. H., & Fidler, J. (2007). Magnetic characteristics of ferromagnetic nanotube. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2 SUPPL. PART 3), 2445-2447.

¹¹ Yang, J. B., Xu, H., You, S. X., Zhou, X. -D., Wang, C. S., Yelon , W. B., & James, W. J. (2006). Large scale growth and magnetic properties of Fe and Fe2O3 nanowires. *Journal of Applied Physics*, 99, 08Q507 .

¹² Huang, Y. H., Okomura, H., Hadipanayis, G. C., & Weller, D. J. (2002). *Journal of Applied Physics*, 91, 68-69.

para mediciones de arreglos¹³. En contraste con esto, la técnica de deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) de materiales magnéticos se puede aplicar a sustratos porosos ordenados para producir arreglos de nanotubos lisos con una geometría altamente controlada y ajustable.

Por otro lado, nuestro interés de sintetizar nanotubos de óxido de hierro, radica en su posición única entre los materiales magnéticos en términos de su abundante disponibilidad y biocompatibilidad.

1.2 Deposición de capas atómicas (ALD)

La técnica de deposición de capas atómicas es una técnica que produce un crecimiento controlado de películas delgadas en la escala atómica, al exponer un sustrato a la saturación de gases. Estos gases reciben el nombre de precursores y se utilizan en forma de pulsos secuenciales, uno a la vez, saturando la superficie del sustrato en cada pulso y logrando de esta forma un crecimiento controlado, ya que las reacciones son auto-limitadas.

La técnica de ALD fue desarrollada en Finlandia bajo el nombre de “Atomic Layer Epitaxy” (ALE) por Tuomo Suntola y colaboradores. Los inicios de la técnica se remontan a patentes presentadas en los años 1970's¹⁴, sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnS mediante ALD usando reactantes elementales. Aunque la técnica tiene sus orígenes en los años 1970's, su interés se ha incrementado gradualmente a partir del 2000, debido a que la técnica puede ser usada en la fabricación de dispositivos microelectrónicos.

Es importante señalar que la técnica de ALD permite fabricar materiales inorgánicos tales como óxidos, nitritos, sulfatos, selenidos, fluoruros, telururos, elementos puros, y otros. En principio se pueden sintetizar la mayoría de los

¹³ Zhang, D. H., Liu, Z. Q., Han, S., Li, C., Lei, B., Stewart, M. P., . . . Zhou, W. (2004). *Nano letters*, 4, 2151.

¹⁴ Suntola, T., & Anston, J. (1977). *Patente nº 4,058, 430*. U.S.

elementos de la tabla periódica, aunque algunos materiales aún no han sido reportados, tales como los pertenecientes al grupo de los metales alcalinos y los actínidos. Dentro de los materiales investigados, los óxidos han sido el grupo que ha centrado más interés. Esto debido a que la técnica permite la deposición de 1.5 a 10 nanómetros de ZrO_2 , HfO_2 y Al_2O_3 , elementos que exhiben constantes dieléctricas elevadas que pueden ser usados en memorias de acceso dinámico avanzadas (DRAM)¹⁵. Hasta ahora, la fuente de oxígeno en la deposición de óxido ha sido típicamente agua (H_2O), aunque también algunas “recetas” (fórmulas para sintetizar elementos con la técnica ALD) consideran oxígeno diatómico O_2 , ozono O_3 , alcoholes ROH, u oxígeno atómico creado en plasma de oxígeno.¹⁶

Aunque la técnica de deposición de capas atómicas ha sido utilizada por alrededor de cuatro décadas en la fabricación de películas inorgánicas con espesores en el rango nanométrico, varios de los procesos físico-químicos que controlan el crecimiento de los materiales aún no han sido comprendidos adecuadamente.

1.3 Motivación de esta tesis

El propósito de esta tesis es investigar cómo las propiedades magnéticas de los nanotubos se ven afectadas por variaciones en su diámetro. En particular, usando ferroceno y ozono como precursores, se sintetizarán nanotubos de óxido de hierro sobre membranas de alúmina porosa (ver Fig. 1-2). La idea es producir muestras de alúmina porosa de diferentes diámetros mediante el proceso de ensanchamiento de poros, y realizar la deposición de óxido de

¹⁵ Gutsche, M., Seidi, H., Hecht, T., Kudelka, S., & Schroeder, U. (2003). Atomic Layer Deposition for Advanced DRAM Applications. *Future Fab. Intl*, 15.

¹⁶ Puuruu, R. L. (2005). Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A case study for the trimethylaluminium/water process. *J. Appl Phys.*, 121301.

hierro de forma controlada utilizando la técnica de ALD para sintetizar nanotubos de hematita Fe_2O_3 . Luego de esto, las muestras deben someterse a un proceso de reducción química para transformarlas a magnetita Fe_3O_4 , en una atmósfera controlada de argón e hidrógeno a una temperatura de 400 °C.

Finalmente se caracterizarán morfológicamente las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) y magnéticamente mediante curvas de histéresis utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Además, se estudiará la composición de las muestras mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

La síntesis y caracterización de estos nanotubos podría ser usada para potenciales aplicaciones en estudios para encapsulamiento de drogas, así como el estudio de la magnetoviscosidad (ferrofluidos).¹⁷

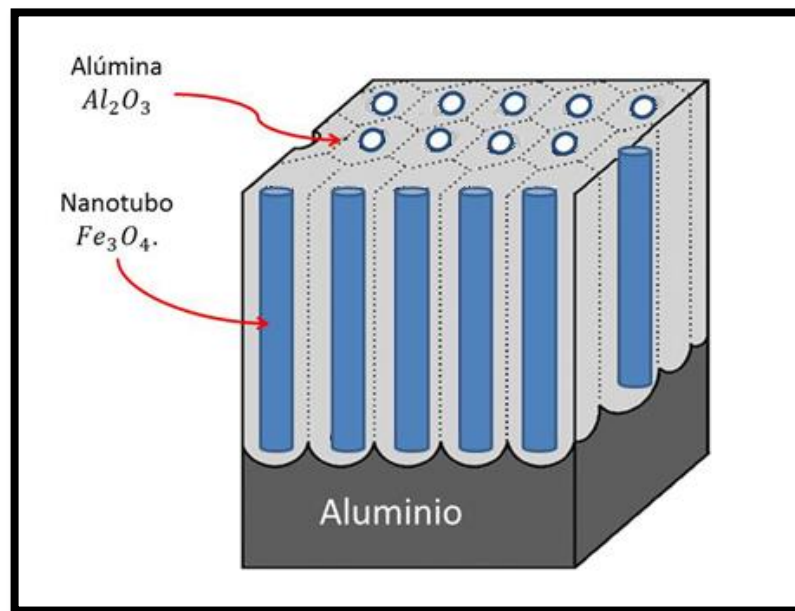


Figura 1-2 Esquema de los nanotubos de Fe_3O_4 en la membrana de alúmina porosa luego del proceso de reducción.

¹⁷ Vogel, E., Vargas, P., Altbir, D., & Escrig, J. (2011). Magnetic Nanotubes. In K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics : Nanotubes and Nanowires* (pp. 14 1-13). CRC Press.

1.4 Objetivos

A continuación se presentan los objetivos planteados para el desarrollo del trabajo de tesis.

1.4.1 Objetivo general

- Determinar el comportamiento de las propiedades magnéticas de nanotubos de óxido de hierro al variar el diámetro de forma sistemática.

1.4.2 Objetivos específicos

Para lograr cumplir con el objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar nanotubos de óxido de hierro utilizando la técnica de deposición por capas atómicas.
- Caracterizar la morfología y la composición de los nanotubos magnéticos de óxido de hierro
- Caracterizar magnéticamente los nanotubos de óxido de hierro.

2 Conceptos básicos del magnetismo

A continuación se presentan algunos conceptos básicos del magnetismo, los tipos de materiales magnéticos y la curva de histéresis que identifica a un material ferromagnético.

Las unidades básicas en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales son los llamados momentos magnéticos, que tienen dos contribuciones. La primera contribución proviene del momento magnético angular orbital, que se produce por el movimiento del electrón cargado negativamente orbitando un núcleo atómico y provocando un campo magnético semejante al generado por una corriente en una espira. La segunda contribución viene del momento angular intrínseco del espín. Cuando un átomo posee niveles de energía incompletos se observa un momento magnético, el cual se puede imaginar como un pequeño imán con un polo norte y un polo sur. Se pueden clasificar los materiales en base al ordenamiento que adquieren entre sí los momentos magnéticos. El valor del momento magnético determina la fuerza del magnetismo existente.

En un material ferromagnético, la interacción entre los momentos magnéticos es responsable de distintas propiedades magnéticas a nivel macro y microscópico de los materiales. En este contexto, si existe un único momento magnético éste puede apuntar en cualquier dirección, pero al ubicar un segundo momento magnético se rompe esta simetría espacial y la orientación de uno está condicionada a la orientación del otro. Cuando existe un gran número de estos elementos pueden ordenarse formando regiones en las cuales todos apuntan en una misma dirección. Estas regiones se conocen como dominios magnéticos. Las regiones que separan estos dominios magnéticos se conocen como paredes de dominio magnéticas, las cuales son a escala nanométrica, por lo que esto hace interesante el estudio de este tipo de estructuras a ese orden dimensional de magnitud, ya que presenta estados magnéticos estables y de potencial aplicabilidad al no poder acomodar una pared de dominio. La

competencia entre las distintas energías y anisotropías magnéticas (interacciones) determinan la orientación entre los momentos magnéticos en estas regiones. Además, se pueden clasificar los distintos materiales por sus propiedades magnéticas.

2.1 Clasificación de los materiales magnéticos

La respuesta de un material ante la presencia de un campo magnético externo se ve afectada por varios factores, sin embargo, los tres parámetros más importantes que describen el comportamiento de un material magnético son la magnetización (M), la susceptibilidad magnética (χ) y la permeabilidad magnética (μ). También existe un cuarto factor en el caso de los materiales que presentan magnetización espontánea, la llamada temperatura de Curie y la de Néel.

La magnetización es el momento dipolar por unidad de volumen y tiene unidades de Ampere por metro en el sistema internacional SI [Am^{-1}]. La susceptibilidad magnética se define como el módulo de la magnetización dividido por el módulo del campo externo y es una cantidad adimensional $\chi = \frac{M}{H}$. Por otro lado, la permeabilidad está definida como el módulo de la magnetización dividido por el módulo de la inducción magnética, también conocido como la densidad de flujo magnético o simplemente el campo magnético B , $\mu = \frac{M}{B}$, y la unidad de medida en el sistema internacional SI es el Tesla [T].

Entre los materiales magnéticos se distinguen los paramagnéticos, los diamagnéticos, los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos y los ferrimagnéticos (ver Fig. 2-1). Estos materiales se caracterizan a través de la dependencia de la magnetización al aplicar un campo magnético externo.

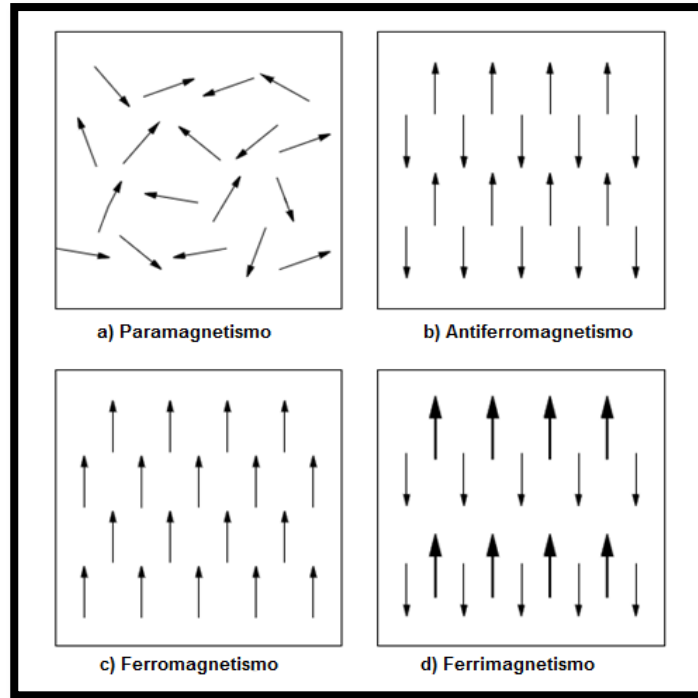


Figura 2-1 Ordenamiento de los momentos magnéticos en los materiales magnéticos.

La competencia entre las energías presentes en los materiales magnéticos causan que los momentos magnéticos al interior del material se ordenen de distinta forma. De esta manera, el material magnético exhibe un comportamiento distinto como función de la temperatura o ante la respuesta de un campo magnético externo aplicado.

2.1.1 Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos están constituidos por átomos con momentos magnéticos permanentes, incluso en ausencia de campo externo aplicado. El origen de estos momentos magnéticos radica en los espines de los electrones que se encuentran desapareados en los orbitales de nivel superior, y en ausencia de un campo magnético externo estos momentos magnéticos están distribuidos en direcciones aleatorias sin ninguna preferencia de orientación. Sin embargo, al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos tienden a

alinearse en la dirección del campo externo con una débil respuesta en la magnetización del material como función del campo aplicado.

2.1.2 Diamagnetismo

El diamagnetismo es un efecto universal y se basa en la interacción entre el campo aplicado y los electrones móviles del material. El diamagnetismo queda habitualmente enmascarado por el paramagnetismo, salvo en elementos formados por átomos o iones que se disponen en “capas” electrónicas cerradas, ya que en estos casos la contribución paramagnética se anula. Los materiales diamagnéticos se magnetizan en el sentido opuesto al del campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de repulsión sobre el cuerpo respecto del campo aplicado.

2.1.3 Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos presentan un estado de mínima energía en el cual los espines de átomos adyacentes son opuestos. De esta manera, el momento magnético neto es nulo. Este estado natural dificulta que el material se magnetice, aunque de todas formas adopta una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1. Por encima de una temperatura crítica, llamada temperatura de Néel, un material antiferromagnético se vuelve paramagnético.

2.1.4 Ferrimagnetismo

En los materiales ferrimagnéticos se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos de una muestra de modo que todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección pero no en el mismo sentido. Así que algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí, en parte o completamente. Sin embargo estos momentos magnéticos que se pueden anular están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea.

2.1.4.1 Óxido de hierro

Actualmente hay varias fases en la que se presenta y se sintetiza el óxido de hierro, pero las de mayor conocimiento e importantes son $\alpha - Fe_2O_3$, $\gamma - Fe_2O_3$ y Fe_3O_4 . La magnetita de fórmula química Fe_3O_4 es un material ferrimagnético y es el mineral de mayor magnetización existente en la tierra de forma natural. Además, debido a su alta temperatura de Curie (temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo comportándose como un material puramente paramagnético) y su biocompatibilidad (capacidad de un material para no interferir ni degradar el medio biológico en el cual es utilizado), la magnetita es ampliamente investigada en el área de dispositivos magnetoelectrónicos y en el área de bioaplicaciones.¹⁸

En esta tesis el Fe_3O_4 fue producido por reducción de Fe_2O_3 (el cual es sintetizado por el proceso de deposición de capas atómicas) en un horno a 400 °C en una atmósfera de 95% Ar y 5% H.

Formula	Mineral	Estructura cristalina	Tipo de material magnético
$\alpha - Fe_2O_3$	Hematita	Romboédrica	Débil ferromagnético o antiferromagnético
$\gamma - Fe_2O_3$	Maghemita	Cúbica o tetragonal	Ferrimagnético
Fe_3O_4	Magnetita	Cúbica	Ferrimagnético

Tabla 1 Algunas fases relevantes del óxido de hierro¹⁹.

¹⁸ Challa, K. (2009). *Nanostructured Oxides*. WILEY.

¹⁹ Schwertman, U., & Cornell, R. (2000). *Iron Oxides in the laboratory*. Wiley-VCH Verlag.

Se debe tener en cuenta que la magnetita es inestable termodinámicamente a la atmosfera, debido a la presencia del O_2 (oxígeno diatómico), en especial para cristales finos. Si no se protege contra el oxígeno de la atmósfera, la magnetita se oxidará ya sea durante o después de la síntesis.

2.1.4.2 Biocompatibilidad del óxido de hierro

Una de las aplicaciones de interés del óxido de hierro es en la entrega de medicamentos. Actualmente se están desarrollando mecanismos que permitan a las drogas ir directamente a una determinada área del cuerpo humano. Por ejemplo, si alguien tiene cáncer de hígado y un medicamento ha sido desarrollado para el combate de tal enfermedad, el fármaco puede estar unido a nanoestructuras de magnetita, entonces la nano-magnetita podría ser entregada directamente al hígado y el fármaco liberado²⁰. De esta forma, una potencial aplicación podría ser la encapsulación del fármaco en nanotubos de magnetita.

2.1.5 Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes regiones de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento entre ellos, aún en ausencia de campo externo. Estas regiones se denominan dominios y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios contienen entre 10^{21} y 10^{27} átomos, aproximadamente, y se forman para minimizar la energía magnética (de tipo magnetostática o dipolar) del material. En ausencia de campo aplicado, los dominios están distribuidos al azar. Por el contrario, cuando se aplica un campo externo, los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede permanecer cuando se retira el campo, creando un imán permanente (con una magnetización remanente).

²⁰ Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and. *Lehigh Review*.

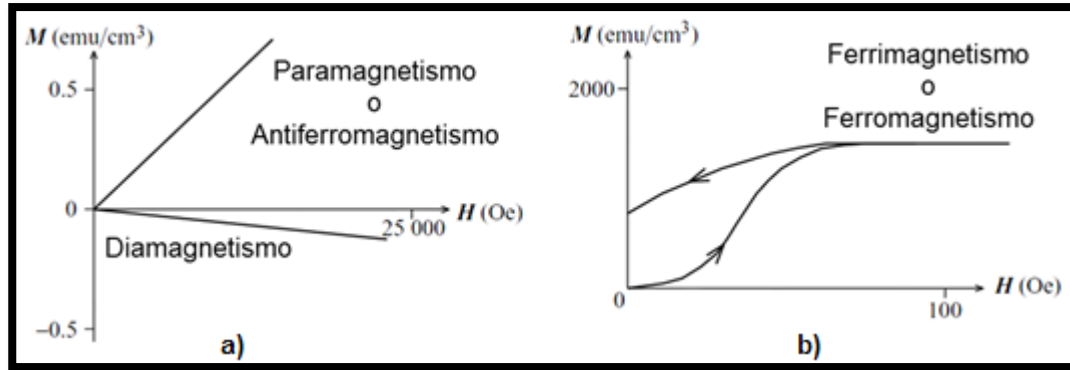


Figura 2-2 Curvas de magnetización de materiales magnéticos. a) Tanto la curva de un material paramagnético como antiferromagnético exhiben una pendiente positiva, mientras que la curva de un material diamagnético tiene una pendiente negativa. b) Tanto las curvas ferrimagnéticas como ferromagnéticas alcanzan un punto máximo de magnetización donde la curva se satura. Además, se necesita un campo externo menor que en las curvas de a) para obtener una mayor magnetización.

2.1.5.1 Dominios Ferromagnéticos

Los dominios ferromagnéticos son regiones donde los momentos magnéticos apuntan todos aproximadamente en una misma dirección. En general, cuando un material ferromagnético exhibe varios dominios magnéticos, cada uno apuntando en una dirección diferente, conlleva a que la magnetización total de la muestra se aproxime a cero. La razón de que se formen estos dominios radica en el balance de las contribuciones energéticas. Por ejemplo, si aumenta el número de dominios magnéticos la energía dipolar disminuye, sin embargo esto no puede suceder indefinidamente ya que la presencia de las interfaces entre los dominios (denominadas paredes de dominio) incrementan la energía de intercambio. Finalmente, la energía magnetostática de una muestra se puede reducir mediante la formación de dominios cerrados donde la magnetización se aproxima al contorno de la muestra (la idea es que la magnetización sea paralela a las superficies de la muestra).

2.1.5.2 Curva de histéresis magnética y reversión magnética

Las curvas de magnetización de un material son como función de un campo externo aplicado. Esta caracterización magnética se realiza saturando el material (ferromagnético o ferrimagnético) aplicando un campo externo máximo H_{max} y llevándolo a un estado inverso de magnetización con un campo $-H_{max}$, y otra vez aplicando el campo máximo H_{max} , llevándolo al punto inicial. La curva cerrada que se genera con esta aplicación de campo externo se conoce como la curva de histéresis magnética, la cual se observa en la Fig. 2-3.

El campo máximo aplicado genera un valor para la magnetización, llamado magnetización de saturación M_s . En el primer cuadrante de la curva de histéresis se genera un comportamiento de la magnetización que no vuelve a un valor nulo de magnetización del material cuando el campo aplicado vuelve a cero. A este valor de magnetización se le conoce como magnetización remanente o remanencia M_r . Además, al campo magnético aplicado al material que conlleva que éste tenga una magnetización nula se le conoce como campo coercitivo o coercitividad H_c . Rigurosamente hablando se le llama campo coercitivo cuando el material fue saturado previamente por el campo H . También este valor es conocido como la dureza magnética, clasificando los materiales como magnéticamente suaves ($H_c < 10^{-3} Am^{-1}$) y como magnéticamente duros ($H_c > 10^{-3} Am^{-1}$).

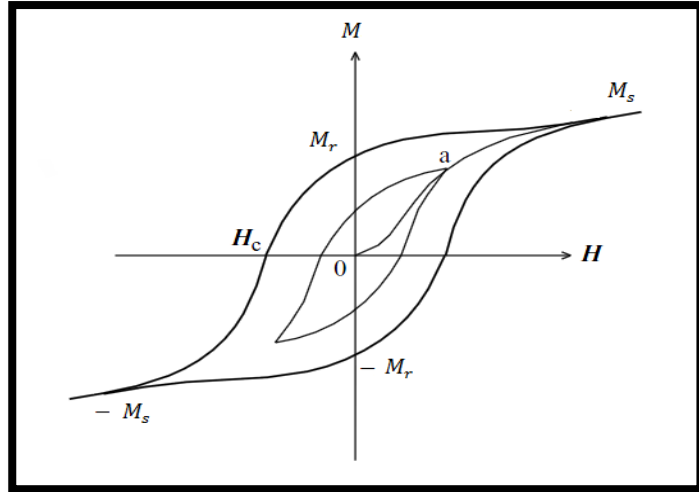


Figura 2-3 Curva de histéresis, donde los parámetros que la caracterizan son la magnetización de saturación M_s , remanencia M_r , y coercividad H_c . Se puede observar también la curva virgen del material, la cual comienza desde el origen del sistema hasta la saturación del material.

2.1.5.3 Modos de reversión de la magnetización en nanotubos

Los nanotubos magnéticos pueden invertir su magnetización mediante la nucleación y propagación de una pared de dominio tipo transversal (T) o una pared de dominio tipo vórtice (V). El tipo de pared define el modo de reversión, el que dependerá fuertemente de los parámetros geométricos (radio interno, radio externo y largo) y magnéticos del nanotubo. Los procesos de reversión de la magnetización son generalmente estudiados a través de modelos y cálculos analíticos.²¹

²¹ Escrig, J., Bachmann, J., Jing, J., Daub, M., Altbir, D., & Nielsch, K. (2008). Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes. *Physical Review B* 77, 214421, 1-7.

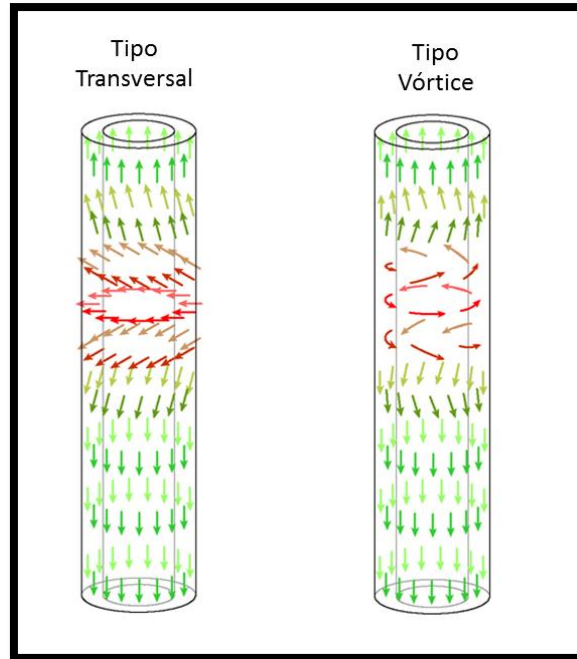


Figura 2-4 Modos de reversión de la magnetización en nanotubos. T: pared de dominio tipo transversal y V: pared de dominio tipo vórtice.

3 Técnicas de síntesis y caracterización

En este capítulo se describe la síntesis de deposición de capas atómicas (ALD), y las técnicas de caracterización morfológica (SEM), de composición (EDS), y de caracterización magnética (VSM).

3.1 Técnica de deposición de capas atómicas (ALD)

Numerosos estudios y técnicas se han dedicado al crecimiento de películas delgadas: crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, molecular beam epitaxy), deposición química de vapor (CVD, chemical vapor deposition), deposición física de vapor (PVD, physical vapor deposition), deposición de láser pulsada (PLD, pulsed laser deposition), y en este trabajo de tesis se presenta la técnica de deposición de capas atómicas (ALD, atomic layer deposition). Comparada con otras técnicas de deposición, la técnica de ALD ofrece las siguientes ventajas: deposición a bajas temperaturas, espesor y densidad de las películas uniforme, y un excelente recubrimiento de las superficies.

La Fig. 3-1, se observa las diferencias entre las técnicas PVD, CVD y ALD, para el recubrimiento de la superficie de un material.

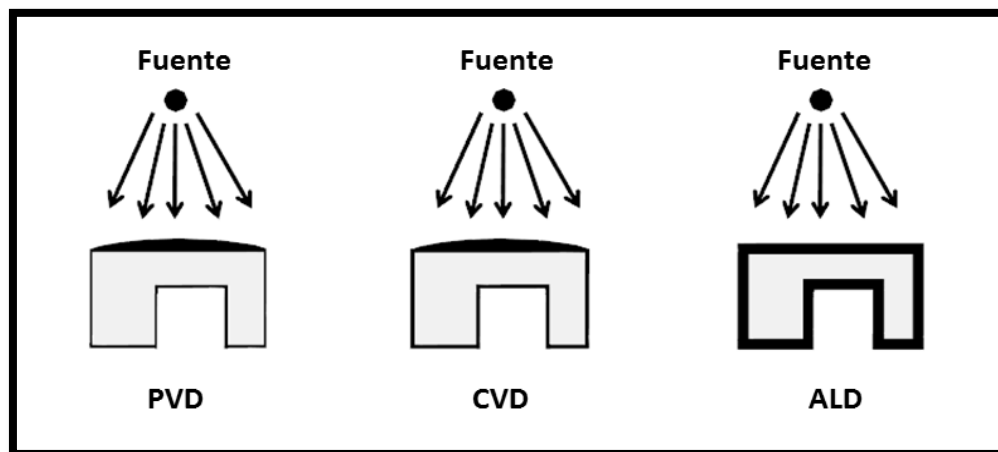


Figura 3-1 Representación esquemática de las propiedades de recubrimiento de las técnicas de deposición sobre películas delgadas.

La técnica ALD, es usada en este trabajo de tesis para depositar óxido de hierro dentro de los poros de una membrana de alúmina porosa para la fabricación de nanotubos magnéticos.

3.1.1 Conceptos básicos del proceso

En un ciclo de ALD, la superficie sobre la cual se quiere depositar un cierto material es expuesta alternadamente a uno de los dos ambientes químicos complementarios que se utilizan para realizar las reacciones sobre el sustrato. Los precursores son suministrados al reactor uno a la vez. Los pulsos de exposición están separados por una purga de gas inerte (nitrógeno diatómico) o por los pulsos de vacío, en orden de remover cualquier residuo químicamente activo de la fuente de gas o de su subproducto que se genere, que no sea la monocapa adsorbida (se define la adsorción como un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material). Luego, el otro precursor es introducido al reactor.

Básicamente, un ciclo de ALD, mediante el cual se deposita una capa de material, consiste en los siguientes cuatro pasos o etapas (ver Fig. 3-2) :

1. Se produce una reacción entre el primer precursor y la superficie. Esta reacción es auto-limitada (precursor 1).
2. A continuación se realiza una purga o evacuación para remover el precursor que no reaccionó con la superficie, y los subproductos de esta reacción.
3. Se produce una nueva reacción auto-limitada, ahora usando el segundo precursor (precursor 2) u otro tratamiento que logre activar nuevamente la superficie para que pueda reaccionar con el primer precursor (precursor 1).
4. Finalmente se realiza una nueva purga o evacuación al igual que en el paso 2, con el objetivo de remover el precursor que no reaccionó.

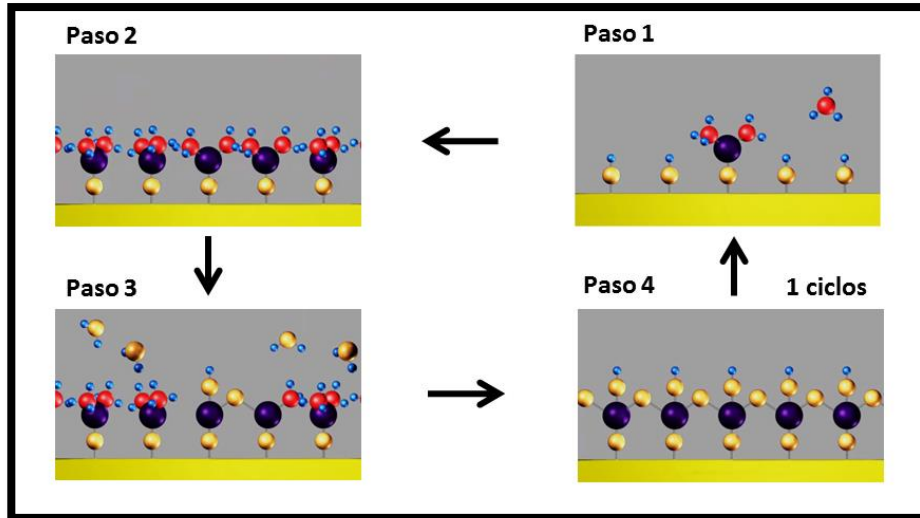


Figura 3-2 Esquema de los cuatro pasos involucrados en un ciclo de ALD.

Como se mencionó anteriormente, los pasos del 1 al 4 corresponden a un ciclo de deposición. Este ciclo puede ser repetido tantas veces como se requiera para aumentar el espesor del material depositado. Es importante tener presente que un cierto espesor de material se deposita en forma constante por ciclo. Típicamente, las tasas de deposición son del orden de $0.1 - 1.0 \text{ \AA} / \text{ciclo}$ ($0.01 - 0.1 \text{ nm} / \text{ciclo}$) con tiempos de duración por ciclo de entre uno a diez segundos. El tiempo de duración de un ciclo depende de la saturación en la reacción, de las superficies involucradas y del diseño del reactor donde se produce la deposición.

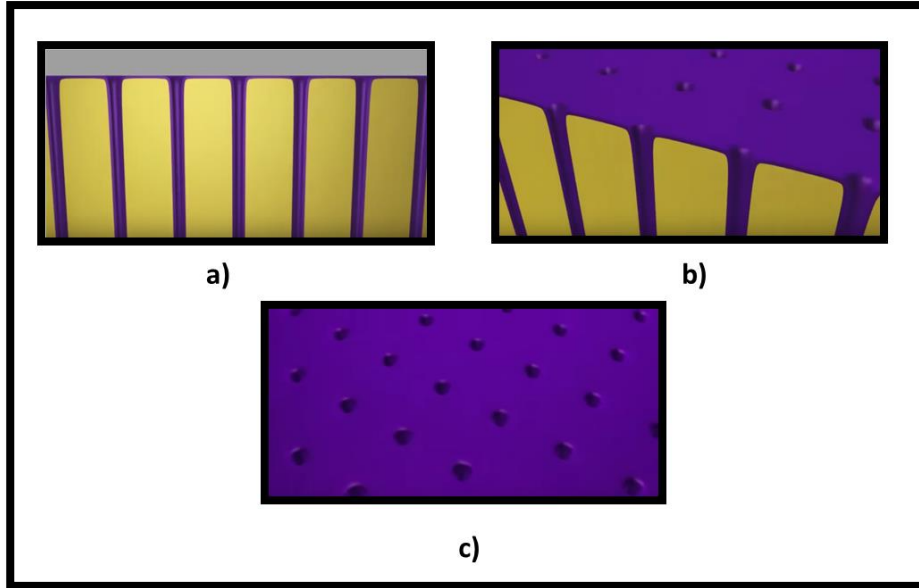


Figura 3-3 Ejemplo de la deposición de un cierto material (en morado) en un substrato poroso con geometría tubular (en amarillo).

3.1.2 Características del proceso de ALD

Dos características son importantes durante el proceso de ALD, una es que las reacciones sobre la superficie del material deben ser complementarias, y la otra es que estas reacciones deben ser auto-limitantes. Que sean complementarias significa que cada uno de los dos precursores debe preparar la superficie para su reacción con el otro, de manera que los ciclos de deposición puedan ser repetidos. Por otro lado, auto-limitante significa que la cantidad de material depositado en cada una de las etapas de reacción está saturado. Los precursores químicos y las condiciones del proceso se eligen de tal manera que ninguna reacción adicional se lleve a cabo en la superficie, ya que ésta estará completamente saturada.

En la reacción de un precursor gaseoso con una superficie sólida, los átomos que han de ser incluidos en la película crecida mediante ALD son adsorbidos en la superficie. La adsorción puede ser dividida en dos tipos: la adsorción física (reversible) y la adsorción química (irreversible). Ambas

adsorciones pueden ser saturadas. Sin embargo, para que la adsorción sea auto-limitada, el material adsorbido no debe des-adsorberse de la superficie durante la purga o evacuación.

A diferencia de la técnica convencional conocida como CVD (chemical vapor deposition), la cual está caracterizada por una deposición continua y un flujo simultaneo de los precursores, la técnica de ALD exhibe las siguientes ventajas:

ALD	CVD
Los precursores reaccionan separadamente sobre la superficie, de manera que se evitan las reacciones entre ambos precursores en fase gaseosa.	Los precursores reaccionan simultáneamente sobre la superficie.
Los precursores no deben descomponerse, lo que lleva a procesos a bajas temperaturas.	Precursores descompuestos térmicamente.
La saturación asegura el crecimiento uniforme de la película.	La uniformidad requiere de un flujo uniforme de los precursores y temperatura.
El espesor se controla mediante el conteo del número de ciclos.	El espesor se controla mediante un preciso control y monitoreo
Una sobredosis de precursor no provoca un aumento en el espesor de la película depositada.	La dosis de precursor es importante.

Tabla 2 Diferencias entre la técnica de ALD y CVD.

3.1.3 ALD de materiales magnéticos

La mayoría de los materiales sintetizados mediante ALD han sido investigados para aplicaciones en electrónica, donde se requieren substratos con una constante dieléctrica elevada. Sin embargo, existen pocos reportes

sobre la deposición de material magnético mediante ALD. Por ejemplo, Nilsen y colaboradores ²² sintetizaron películas delgadas de $\alpha - Fe_2O_3$ y $\gamma - Fe_2O_3$ mediante ALD. Para el proceso utilizaron $Fe(thd)_3$ y agua u ozono como precursores a temperaturas entre 160 y 210 °C.

3.1.4 Reactor ALD modelo Savannah S-100

El equipo Savannah S-100 es un sistema de deposición de capas atómicas (ALD) fabricado por la empresa Cambridge Nanotech (en la Fig. 3-4 se observa un esquema con los componentes principales del equipo). Este equipo fue usado para recubrir con óxido de hierro los poros de la membrana de alúmina porosa. La deposición de Fe_2O_3 se realiza usando dos precursores, Ferroceno $Fe(Cp)_2$ y ozono O_3 . El gas portador utilizado para la etapa de los pulsos y purga de los precursores es un gas inerte conocido como nitrógeno diatómico (N_2). La purga del precursor sobrante y sus subproductos, en la cámara del reactor, se realiza con ayuda de una bomba de vacío. El sistema puede depositar muestras de hasta 10 cm de diámetro, y la máxima temperatura de deposición en el reactor es de 350 °C. La cámara del reactor en el proceso de deposición debe estar en vacío, a presiones del orden de los 1 a 0.1 torr.

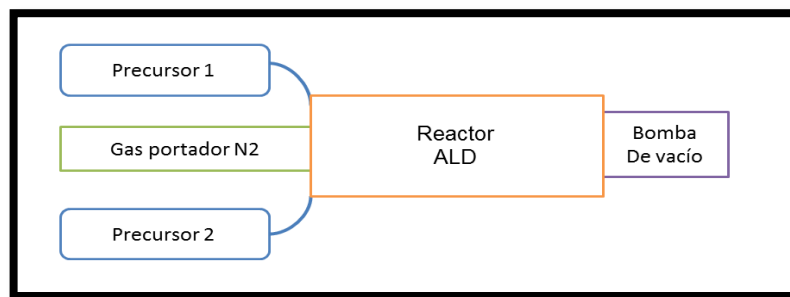


Figura 3-4 Esquema de los componentes involucrados durante un ciclo de ALD.

²²

Nilsen, O., Lie, M., Foss, S., Fjelvag, H., & Kjekshus, A. (2004). Effect of Magnetic Field on the Growth of alpha - Fe_3O_2 Thin Films by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, 40-47.

El sistema ALD es controlado con una interface Labview - PC - Conexión USB. El software permite controlar todas las temperaturas y válvulas del sistema. Además permite definir un ciclo en términos del pulso de entrada, el tiempo de exposición y el tiempo de purga (evacuación) de cada precursor. El sistema posee una caja electrónica (e-box) que contiene el sistema que envía órdenes de actuación para que se ejecuten las configuraciones que se realizan en el software. (ver Fig. 3-5)



Figura 3-5 La imagen de la izquierda muestra el reactor Savannah S-100, el notebook con el software Labview, y el generador de ozono. La imagen de la derecha muestra el reactor por dentro, donde se observan las envolturas que calientan a los precursores. Además, se observa la caja electrónica (e-box) que monitorea y controla al reactor.

En la Fig. 3-6 se observa un esquema con las partes del equipo ALD (Savannah S100), mientras que en la Fig. 3-7 se observa una captura de pantalla del software para control y monitoreo del equipo.

Para una mayor comprensión del funcionamiento del equipo Savannah S100, se presenta una descripción y uso del equipo en la sección anexo de esta tesis.

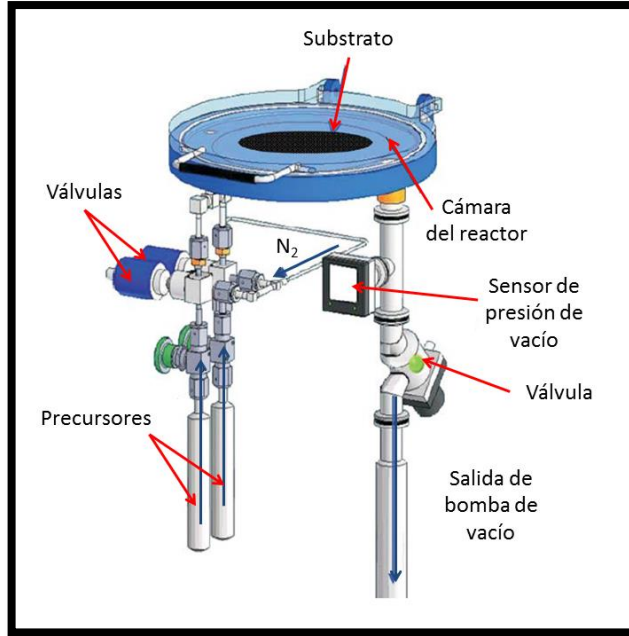


Figura 3-6 Esquema del reactor Savannah modelo s100. ²³(Nanotech, 2012)

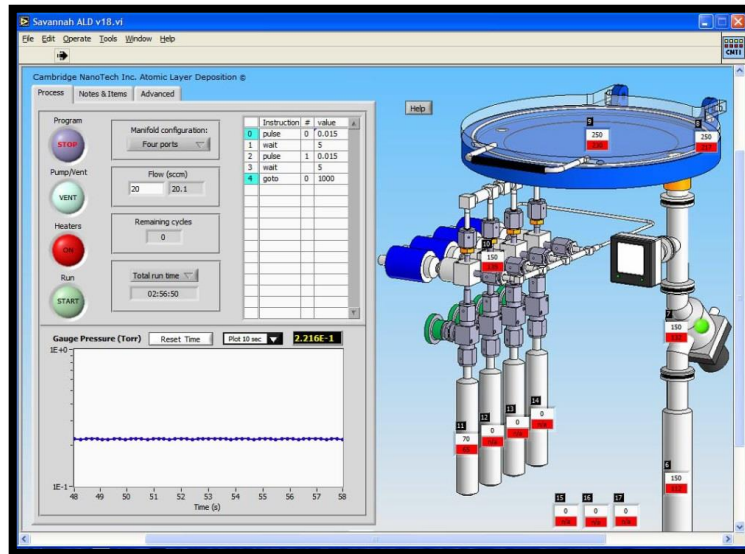


Figura 3-7 Interfaz de usuario del software Labview para controlar y monitorear las temperaturas y presiones en el reactor.

²³

Nanotech, C. (2012). Savannah ALD System Installation & User Manual CBC-04096 Rev. 2.0.

3.2 Microscopio eléctrico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un dispositivo de magnificación que utiliza un haz de electrones en una cámara de vacío para formar una imagen. Los electrones del haz, llamados electrones primarios, son acelerados mediante una diferencia de potencial hacia la muestra. Estos electrones penetran una cierta distancia en la muestra llamada distancia de penetración. Al penetrar en la muestra, los electrones primarios interactúan con los de la muestra, produciendo una dispersión de los primeros. Estas interacciones ocurren dentro de una zona llamada volumen de interacción. Algunos electrones primarios son dispersados de regreso hacia atrás (BSE), aunque también es posible dispersar electrones provenientes desde los átomos de la muestra, que cuentan con una energía menor a 50 kV, los que reciben el nombre de electrones secundarios (SE). Los SE son captados y dependiendo de la topografía de la muestra, existirán más o menos SE, por lo que es posible obtener un perfil de intensidad de la muestra. Es decir, la emisión de SE es sensible a las condiciones superficiales de la muestra. El SEM es capaz de obtener imágenes con resolución de algunas decenas de nanómetro. Dado que los electrones acelerados son dispersados por la materia, la cámara que contiene la muestra debe estar al vacío.



Figura 3-8 Equipo EVO MA10 para microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, el equipo cuenta con un detector para EDS incorporado.

3.3 Espectroscopia de energía de dispersión (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), utiliza los rayos X provenientes de la muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. La técnica consiste en bombardear la muestra con electrones primarios provenientes del haz de electrones, los cuales tienen la energía necesaria para producir una emisión de rayos X característica de la muestra. Cuando el haz de electrones altamente energético interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas de los átomos dejando vacancias. Con el tiempo, este átomo ionizado regresa a su estado fundamental emitiendo rayos X característicos. Dado que estas emisiones son específicas para cada elemento, es posible determinar la composición del material, debido a que el detector mide la energía de los rayos

X. Esto se puede utilizar para proporcionar información cualitativa o cuantitativa acerca de los elementos presentes en distintos puntos de las muestras. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Habitualmente el detector se incorpora a un microscopio electrónico de barrido, en la Fig. 3-8 se observa el microscopio electrónico con el detector incluido.

3.4 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) es un equipo que se utiliza para medir las propiedades magnéticas de un material. En general, el equipo puede ser usado a bajas temperaturas y con campos magnéticos elevados. Destacan su simplicidad, robustez, facilidad de medición y además posee una sensibilidad relativamente alta.



Figura 3-9 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Imagen referencial, en la práctica se utilizó un equipo que permitía variar el ángulo de aplicación del campo externo respecto a la muestra.

El principio de funcionamiento del VSM se basa en la Ley de Inducción de Faraday. La muestra se coloca en un extremo de una varilla, la cual se hace oscilar mecánicamente, mientras está inmersa en un campo magnético producido por un electroimán. A medida que la magnetización de la muestra aumenta debido a un aumento en el campo magnético externo, la variación en el flujo magnético induce un voltaje, el cual es censado por unas bobinas de inducción situadas cerca de la muestra. La señal generalmente es pequeña, por lo que se utiliza un amplificador lock-in a una cierta frecuencia por la señal del vibrador de la muestra. La señal medida entonces por las bobinas de inducción es directamente proporcional a la magnetización de la muestra, e independiente de la intensidad del campo externo. Es importante señalar que el equipo puede carecer de una sensibilidad adecuada en películas ultrafinas o en muestras con momento magnético de baja señal.

4 Fabricación de membranas de alúmina porosa

En este capítulo se expondrá en detalle el método para la fabricación de las membranas de alúmina porosa. A continuación se presenta un esquema de los procesos a realizar para la síntesis de nanotubos de óxido de hierro dentro de una membrana de alúmina porosa.

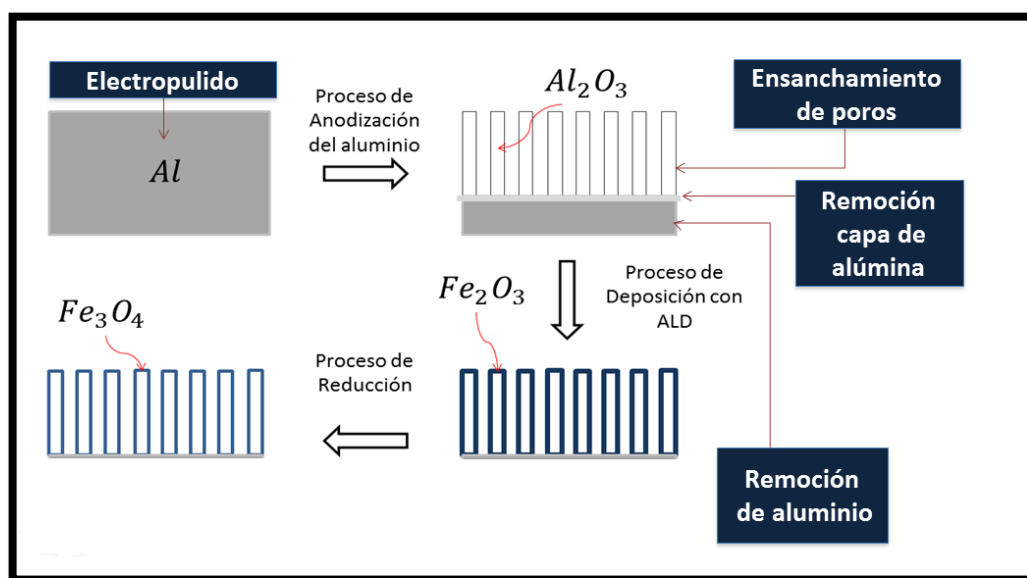


Figura 4-1 Esquema de los procesos llevados a cabo para sintetizar nanotubos de Fe_3O_4 .

Como se observa a partir de la Fig. 4-1, para la síntesis de los nanotubos investigados, se utilizaron membranas porosas de aluminio anodizado como sustrato base, las cuales actúan como un molde para los precursores del ALD, debido a las dimensiones nanométricas de sus poros.

A continuación se describe el proceso de fabricación de las membranas de alúmina porosa, que tienen directa relación con los parámetros geométricos de los nanotubos a sintetizar. En esta tesis se dará especial énfasis en el método de fabricación de las membranas, y no así a la química, físico-química o procesos cinéticos que éstas involucren.

4.1 Anodización del Aluminio

El aluminio es altamente reactivo con el oxígeno existente en la atmósfera, por lo que se origina en forma natural una capa de óxido (también llamada óxido nativo), la cual es muy delgada, adherente y exenta de poros. Esta capa se compone de alúmina amorfa (Al_2O_3) y su espesor se puede incrementar por medios térmicos, químicos y electrolíticos.

El anodizado del aluminio consiste en producir un recubrimiento de óxido sobre el metal, el cual se lleva a cabo en un medio electrolítico alimentado por una fuente de voltaje externa. El proceso tiene tres opciones: la alúmina se disuelve, la alúmina no se disuelve, la alúmina se disuelve parcialmente. La opción relevante para este trabajo de tesis es el último caso. Si la alúmina no es soluble en el electrolito se obtendrá una película de óxido continua y aislante. Cuando la película alcanza un espesor límite, actuará entonces como una barrera eléctrica y detendrá su crecimiento. Por el contrario, si el electrolito disuelve ligeramente la alúmina, se obtendrán poros. La existencia del electrolito en el interior genera un contacto eléctrico en el interior de la capa barrera de la alúmina, lo que permite el crecimiento de capas más gruesas de óxido poroso (del orden de los micrómetros). Finalmente, si la alúmina es altamente soluble en el electrolito, la película de óxido se disolverá completamente.

Referente al método, desde el año 1932 Setoh et al.²⁴ sugirieron que los recubrimientos porosos que se generan en la superficie del aluminio están constituidos por una capa barrera de óxido, la cual es muy fina (del orden del tamaño del poro). Luego Keller et al.²⁵ propusieron un modelo básico el cual facilitó el entendimiento del mecanismo de creación de la capa de óxido. Este

²⁴ Setoh, S., & Miyata, A. (1932). *Sci. Pap. Ind. Phys. Chem. Res.* . 411.

²⁵ Keller, F., Hunter, M. S., & Robinson, D. L. (1953). *J. Electromech. Soc.* , 100 411-413.

modelo enunció que los poros se ordenan en una estructura hexagonal compacta con poros cilíndricos.

Uno de los métodos más importantes acerca del control del crecimiento de la membrana de alúmina porosa lo realizó Masuda y Fakuda en el año 1995. Ellos propusieron un método de doble procesos de anodización^{26 27}, el cual permite obtener películas porosas de alúmina, con un orden alto en la red de los poros y una distribución homogénea del diámetro de poros. En la actualidad el método de anodización de aluminio utilizado es el propuesto por Masuda y Fakuda y los avances se presentan sólo en el contexto de las modificaciones de las membranas.

4.2 Parámetros de la síntesis de la alúmina porosa

Los parámetros relevantes en el proceso de fabricación de las membranas de alúmina porosa son:

- Metal para anodizar.
- Tipo y concentración del electrolito.
- Potencial de anodización (fuente externa).
- Temperatura del electrolito.
- Agitación del electrolito.

A continuación veremos el rol que juega cada uno de estos parámetros en el proceso de fabricación de las membranas.

4.2.1 Metal utilizado para la anodización

El substrato base para la fabricación de las membranas de alúmina porosa es el aluminio de alta pureza (Aluminium Foil 99,999% GoodFellow Compañy).

²⁶ Masuda, H., & Fakuda, K. (1995). *Science*, 268 1466-1468.

²⁷ Masuda, H., Yoda, K., & Osaka, O. (1998). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 L1340-L1342.

El tamaño de las láminas para anodizar es de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Este material permite que su superficie casi no se altere después del proceso de anodización, es decir, que no aparezcan rugosidades notables en el material. Además, el aluminio entrega una película porosa homogénea y transparente. Todas estas características mencionadas se ven afectadas si el material exhibe impurezas.

4.2.2 Tipo y concentración del electrolito.

Dependiendo del tipo y concentración del electrolito se definirá la morfología de las membranas de alúmina. El ácido que se utilizará para variar los parámetros será el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

4.2.3 Potencial de anodización

El potencial de anodización controla la mayoría de los parámetros geométricos de interés de las membranas de alúmina porosa. Por ejemplo, se puede controlar el espesor de la capa barrera por medio de la variación de este potencial. Además, la separación entre los poros también es proporcional al potencial utilizado en la anodización, donde la relación es:

$$D = kV$$

donde D es la distancia de separación entre los poros, k es una constante de proporcionalidad que está entre los valores $2,5 \leq k \left[\frac{\text{nm}}{\text{V}} \right] \leq 2,8$. Esta constante fue medida experimentalmente por Gosele, encontrando un valor de $2,5 \left[\frac{\text{nm}}{\text{V}} \right]$.²⁸

²⁸ Li, A. P., Muller, F., Birner, A., Nielsch, K., & Gosele, U. (1999). *Adv. Mater*, 6 483-487.

4.2.4 Temperatura del electrolito

La temperatura del electrolito influye en la disolución de la alúmina, es decir, ésta puede ser parcialmente soluble en el electrolito pero si la temperatura aumenta, la alúmina puede volverse totalmente soluble. Este hecho se puede utilizar para obtener poros de mayor tamaño, pero se debe considerar que al aumentar la temperatura se pierde el ordenamiento obtenido en condiciones óptimas. Para evitar efectos indeseados, el electrolito se mantiene por debajo de la temperatura ambiente. Otro motivo para evitar el aumento de temperatura es evitar calentamientos locales que producirían una disolución local en la muestra, y así concentraciones del campo eléctrico debido a las rugosidades. La temperatura del electrolito también controla la velocidad de crecimiento de las membranas de alúmina porosa. A mayor (menor) temperatura el crecimiento es más (menos) rápido.

4.2.5 Agitación del electrolito

La agitación del electrolito es un parámetro importante que controla la homogeneidad tanto de la temperatura como del pH del electrolito, evitando así zonas de sobrecalentamiento. Por otro lado, es importante que la agitación sea turbulenta, pero sin generación de vacíos en el electrolito, a modo de eliminar las burbujas de hidrógeno que se generen en el proceso y permitir la difusión homogénea de iones.

4.3 Proceso de síntesis de las membranas

A continuación se describen las etapas del proceso de fabricación de las membranas de alúmina porosa.

4.3.1 Preparación de las láminas de alúmina

Para un buen proceso de anodización es necesario realizar una limpieza sobre la superficie de las láminas de aluminio, debido a que el método es muy sensible ante impurezas. De esta forma, es necesario ser lo suficientemente

cuidadoso y cauteloso con la manipulación de los factores y elementos del procedimiento (láminas de aluminio, electrolito, celdas de anodización) para que todo esté perfectamente limpio. Después de recortar la lámina de aluminio a un tamaño adecuado, se procede a la limpieza inicial de estas láminas, que consiste en un desengrase y eliminación de la contaminación superficial. Antes y durante el proceso de limpieza, las muestras deben manipularse con pinzas para así evitar que la superficie esté en contacto con cualquier otra superficie. La grasa del aluminio se remueve con cualquier detergente comercial y luego se enjuaga con abundante acetona y agua. Para todo el procedimiento se utiliza agua destilada. A continuación, la lámina de aluminio se somete a un baño ultrasónico en etanol por 5 min, después en acetona por otros 5 min y luego se deja secar al aire libre, o también utilizando un flujo de aire proveniente de un compresor (para realiza esto último hay que tener cuidado con la manipulación de la lámina).

4.3.2 Electropulido

El proceso de electropulido permite obtener una superficie lisa y casi libre de rugosidades que puedan ocasionar una concentración de campo eléctrico durante el proceso de anodización. Este proceso se realiza con una solución compuesta de etanol (C_2H_5OH) y ácido perclórico ($HClO_4$) en una proporción 3:1, respectivamente. Debido a que la solución se calienta rápidamente es necesario mantenerla en un baño frío ($\approx 0\text{ }^\circ\text{C}$), de modo que la solución se mantenga entre $3 - 6\text{ }^\circ\text{C}$. La agitación debe ser constante y turbulenta con el fin de evitar el calentamiento local. Para la agitación se utiliza un agitador magnético.

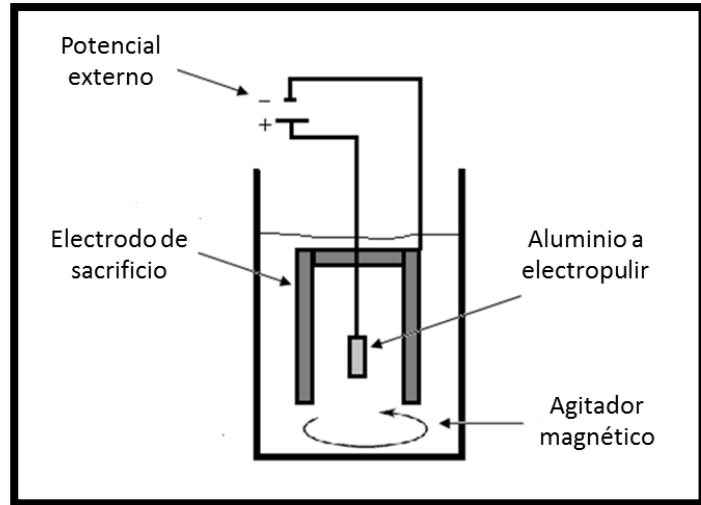


Figura 4-2 Esquema del montaje para electropulir el aluminio.

El tiempo y el voltaje que usualmente se manejan para el electropulido son de 5 minutos a 20 V. Una vez que las muestras salen de la solución, éstas se lavan con abundante acetona y luego con agua destilada. Después de este proceso las muestras están en condiciones para pasar al proceso de anodización.

4.3.3 Anodización del aluminio

A continuación se explica el proceso de doble anodización para la obtención de la membrana de alúmina porosa. En la Fig. 4-3 se puede observar un esquema de la doble anodización.

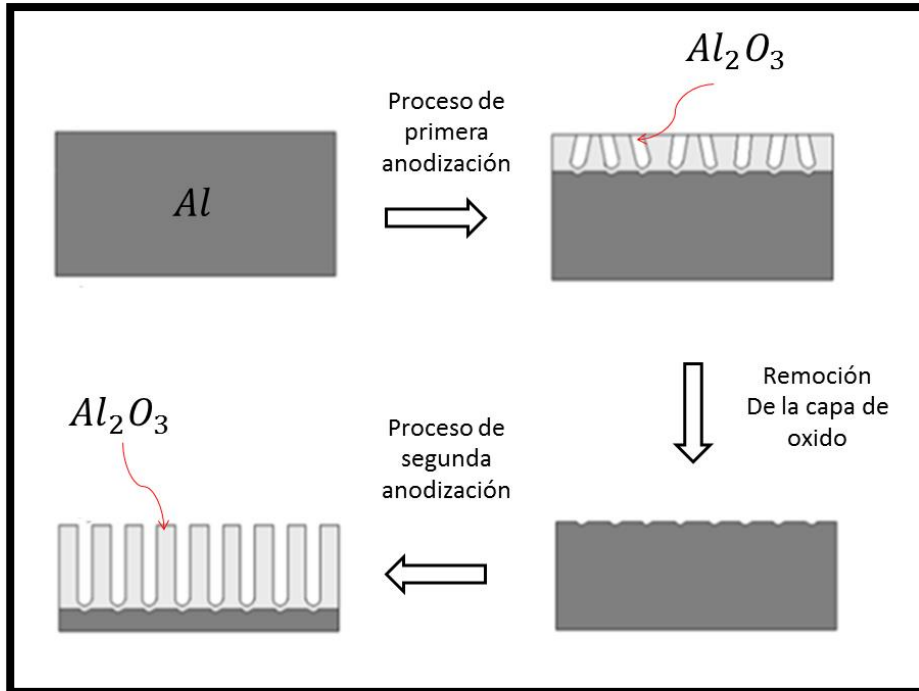


Figura 4-3 Esquema de la anodización del aluminio.

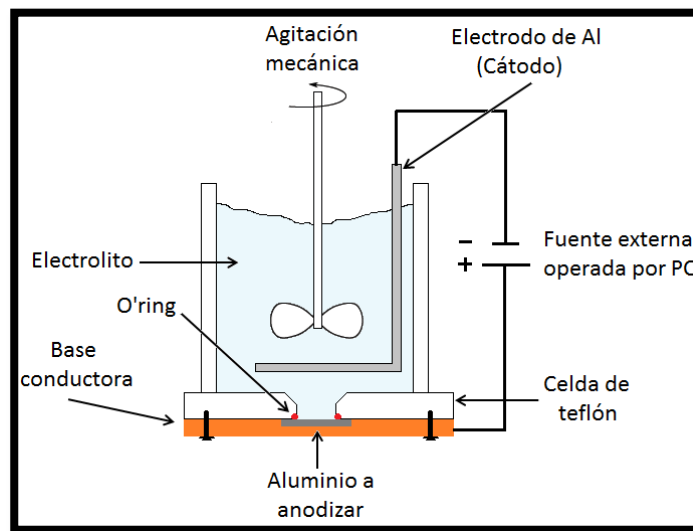


Figura 4-4 Esquema del montaje para la anodización del aluminio.

4.3.3.1 Primera anodización

Para el proceso de anodización se utiliza una celda de anodización (ver Fig. 4-4). El electrodo positivo (ánodo) de cobre está puesto en contacto directo con el aluminio que será anodizado. Este electrodo va conectado al polo positivo de la fuente de poder, mientras que el electrodo de metal inerte va conectado al polo negativo de la fuente de poder. Tanto los electrodos como la muestra de aluminio deben estar inmersos en una solución electrolítica. La anodización se trabaja a un voltaje constante para todas las muestras, que es el responsable de controlar los parámetros geométricos.

Para controlar la temperatura del electrolito se utiliza un baño térmico con un recirculador de agua. La celda está sumergida en el agua que utiliza el recirculador hasta el nivel en que se encuentra el ácido. Las celdas utilizadas están fabricadas de teflón y vidrio, ambos materiales son escogidos para obtener una buena conducción entre el electrolito y el baño térmico. Para homogenizar la temperatura del electrolito se utiliza un agitador magnético mecánico que consiste en una varilla de teflón con paletas en uno de sus extremos y puesta en un motor eléctrico. El proceso de anodización debe comenzar una vez que el electrolito esté en equilibrio térmico con el baño.

Las condiciones de trabajo son controladas mediante una tarjeta de adquisición de datos utilizando el software Labview. El ácido que se utiliza como electrolito es el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$). El tiempo de la primera anodización fue de 6 horas.

Electrolito	Concentración	Voltaje (V)	Temperatura (°C)
$H_2C_2O_4$	0.3 M	40 – 60	0 - 20

Tabla 3 Parámetros del electrolito utilizados para el proceso de anodización.

4.3.3.2 Remoción de la capa de óxido

La primera anodización presenta poros muy desordenados y una distribución de diámetros de poros muy grande. Esto ocurre debido a que las corrientes eléctricas que se generan en primera instancia sobre el aluminio electropulido tienen un régimen aleatorio. Luego, ocurren concentraciones locales de corriente que originan que la primera capa de óxido poroso no tenga geometría homogénea.

Para eliminar esta primera capa de alúmina porosa se realiza un ataque químico selectivo mediante una solución ácida. Este ataque afecta solamente a la alúmina y no al aluminio. De esta forma, el aluminio queda marcado con una estructura de valles ordenados hexagonalmente, permitiendo que en la segunda anodización los poros crezcan siguiendo ese orden. El ácido utilizado para remover la capa de alúmina es una mezcla de 1.8 gr de ácido crómico (Cr_2O_3), 7 gr de ácido fosfórico (H_3PO_4) y completado con agua (H_2O) hasta completar 100 ml. El tiempo utilizado para disolver la primera capa de óxido es proporcional al tiempo de anodizado, el cual fue de 6 horas. La velocidad con la que se disuelve la capa de óxido de la primera anodización depende de la temperatura a la que se mantiene el ácido, comúnmente entre 35 – 45 °C.

4.3.3.3 Segunda anodización

La segunda anodización se realiza bajo las mismas condiciones electroquímicas que la primera anodización, para que el crecimiento de los poros sea ordenado, utilizando las marcas (valles) generadas en la primera anodización. De esta forma, sobre la superficie superior de la alúmina, se observarán poros ordenados hexagonalmente. El tiempo que dure la segunda anodización determinará el largo máximo que podrán tener las nanoestructuras que se generen en el interior de los poros.

4.3.4 Modificación de las membranas de alúmina porosa

La geometría de la membrana de alúmina porosa puede modificarse según sea requerido. Para el estudio presentado en este trabajo de tesis es necesario variar los diámetros de las estructuras tubulares, para lo cual es necesario remover el aluminio, destapar los poros y ensancharlos.

4.3.4.1 Membrana de alúmina porosa libre de aluminio

Para liberar la membrana de alúmina porosa de la base de aluminio se realiza un ataque químico a la muestra sumergiéndola en una solución compuesta por una concentración de 0.1 M de cloruro de cobre di-hidratado ($\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) y de una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 20% v/v, a temperatura ambiente (35°C). Este ataque afecta principalmente al aluminio, ya que al aluminio presente en la capa de óxido lo afecta muy lentamente. Por este motivo, este proceso no es estrictamente selectivo. La temperatura de la solución aumenta considerablemente, por lo que es necesario mantenerla en un baño frío. El baño utilizado es una mezcla de agua (H_2O) mezclada con hielo. Aumentando la cantidad de agua en la solución se evita un aumento de temperatura, pero disminuye la velocidad del proceso. Una forma de evitar que la capa de óxido esté en contacto por más tiempo del debido con el ácido, es dejar la muestra flotando con la cara de aluminio en contacto con el ácido para su disolución.

4.3.4.2 Ensanchamiento de poros

Los poros obtenidos mediante el uso de ácido oxálico como electrolito se pueden modificar mediante un ataque químico. Para tales efectos, la alúmina porosa debe ser sumergida totalmente en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 5 w% y a una temperatura de 35°C . El tamaño del poro se puede controlar como función del tiempo en que la membrana se encuentra en contacto con el ácido, considerando tiempos promedios 3 y 6 minutos. La velocidad del proceso depende de la temperatura a la que se encuentra el

ácido, así como de la concentración que ésta posea. De esta forma, a mayor temperatura y mayor concentración, la velocidad de ensanchamiento es mayor.

Señalar que a una de las muestras no se le aplicó el proceso de ensanchamiento de poros.

4.3.4.3 Membrana de alúmina porosa libre de aluminio y destapada por ambos lados

Para algunas aplicaciones, y en particular para la fabricación y síntesis de nanotubos, es necesario dejar libre de la capa de óxido a la membrana de alúmina porosa. Para ello se destapa la cara inferior de la alúmina porosa, la cual se deja flotando en una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 10 w% a una temperatura de 35 °C. La cara tapada se coloca en contacto con el ácido y al momento de disolverse la alúmina y comenzar el destape de los poros por la cara inferior, comienzan a aparecer las gotas de ácido en la parte superior de la alúmina porosa.

4.4 Morfología de las membranas fabricadas

A continuación se presentan imágenes SEM de las tres membranas fabricadas. La idea es realizar una caracterización morfológica de la superficie de las membranas y medir, usando histogramas, los diámetros promedio de los poros para cada una de las muestras.

A partir de la Fig. 4-5 podemos observar que los poros de las membranas exhiben un ordenamiento hexagonal. La escala presente en cada imagen corresponde a 200 nm. El diámetro de los poros es obtenido mediante análisis de imágenes utilizando el software Matlab, el cual cambia a escala de grises la imagen para medir el diámetro de los poros y luego presenta los valores en forma de histograma. Luego, a estos histogramas se le aplica una distribución que ajuste a los datos para así obtener un valor representativo de la muestra analizada. De esta forma podemos concluir que la muestra A exhibe un

diámetro promedio de 52 nm, la muestra B un diámetro promedio de 60 nm, y la muestra C un diámetro promedio de 73 nm.

Es importante destacar que las tres membranas fueron obtenidas a la misma vez (usando las mismas condiciones del proceso de anodización para las tres muestras), y sólo el proceso de ensanchamiento de poros produjo la diferencia en los diámetros. Estas muestras serán usadas como sustrato para depositar mediante ALD, Fe_2O_3 dentro los poros de las membranas, con la idea de sintetizar arreglos ordenados de nanotubos.

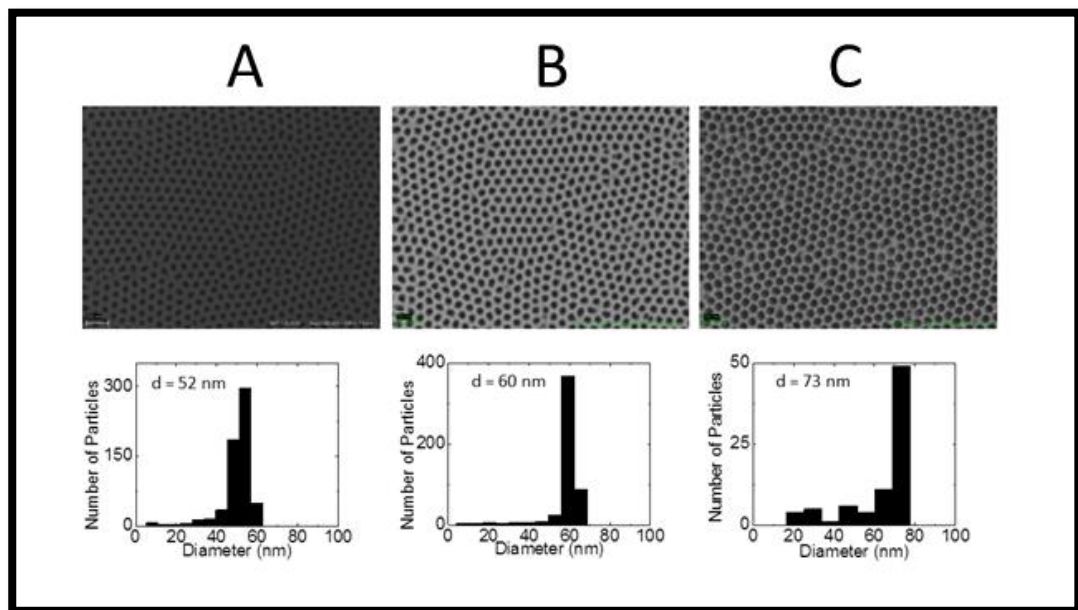


Figura 4-5 Membranas de alúmina porosa con diámetros de 52 nm (muestra A), 60 nm (muestra B) y 73 nm (muestra C), con una distancia entre los centros de los poros cercana a los 100 nm.

5 Síntesis de nanotubos de Fe₂O₃

Una vez obtenidas las membranas de alúmina porosas, el siguiente paso es depositar Fe₂O₃ en ellas recubriendo toda la superficie de la membrana (incluyendo sus poros) formando así la estructura tubular para los nanotubos. Para este procedimiento se utiliza el reactor modelo Savannah S-100. A continuación se describe el procedimiento para depositar capas atómicas en la membrana de alúmina porosa.

5.1 Precursores

Los precursores utilizados en el proceso de síntesis de Fe₂O₃ son dos. Uno de ellos es el ferroceno (FeCp₂), el cual se observa en la Fig. 5-1 es un compuesto muy estable, en el cual sus átomos de carbono se encuentran compartiendo electrones con un átomo de tipo metálico. A este tipo de compuesto también se le conoce como compuesto organometálico. Por otra parte, el otro precursor es ozono O₃, que es generado en el laboratorio mediante un generador de ozono que convierte el oxígeno diatómico O₂ en ozono O₃.



Figura 5-1 Imagen que muestra el pesaje del ferroceno en una balanza de precisión. El polvo de color mostaza es el ferroceno, que luego es introducido a una de las botellas utilizadas para cargar los precursores al reactor.

5.1.1 Llenado de botellas con el precursor

El ferroceno usado como precursor debe ser cargado en una de las botellas (ver Fig. 5-2) establecidas para esto. De esta forma, se debe depositar el material en un papel para luego medir su masa en la balanza de precisión. La cantidad necesaria es de 2.6 gramos, debido a que el fabricante recomienda solo llenar las botellas a la mitad de su capacidad.

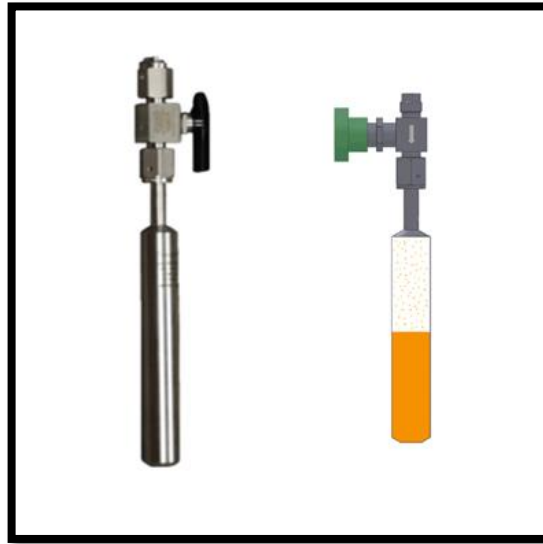


Figura 5-2 Llenado correcto de una botella con precursor. Recomendación del fabricante del equipo Savannah 100.

5.1.2 Temperatura de los precursores

Como el ferroceno viene en formato de polvo, la botella que lo contiene debe ser calentada a 90 °C para convertir el ferroceno a su estado gaseoso y este pueda ser depositado sobre el substrato. Por otro lado, como el ozono se encuentra en estado gaseoso a temperatura ambiente, no se requiere calentarlo.

5.2 Calentamiento de las partes del equipo ALD

Antes de iniciar el proceso de deposición de capas atómicas se deben calentar algunas partes del equipo. La cámara del reactor donde se produce el proceso de deposición debe estar a una temperatura de 200 °C y las válvulas del equipo a 130 °C. Básicamente la idea es que el proceso se realiza utilizando los precursores en estado gaseoso y para ello, las distintas partes del equipo deben estar a las temperaturas mencionadas anteriormente.

5.3 Configuración de tiempos para ciclos de ALD

A continuación se presentan los tiempos utilizados en la “receta” (formula) programada en el software, la que controla el proceso de deposición de Fe_2O_3 en la membrana de alúmina porosa. Además, con este mismo software se pueden dictar instrucciones para que determinadas válvulas se abran o cierren en determinados momentos. Los tiempos involucrados en el proceso de deposición son (para cada precursor participante en la reacción): el tiempo de pulso de entrada del gas (o inyección), el tiempo de exposición en el sustrato y el tiempo de evacuación o purga.

Precursor	Tiempo de entrada [s]	Tiempo de exposición [s]	Tiempo de evacuación [s]
Ferroceno	2	35	45
Ozono	0,2	30	40

Tabla 4 Tiempos involucrados en un ciclo de Fe_2O_3 sobre Al_2O_3 en el ALD.

El tiempo de entrada o pulso del gas corresponde a la cantidad de material del precursor que se utilizará en la reacción. El tiempo de exposición corresponde al tiempo en que el precursor en estado gaseoso o vapor permanecerá en la cámara para adherirse a las paredes de la membrana de alúmina porosa. Finalmente el tiempo de evacuación o purga corresponde al tiempo de salida del gas que no se adhirió a las paredes de la membrana

debido a la saturación y la evacuación de los subproductos producidos por las reacciones al interior de la cámara.

Tiempo [s]	Descripción	Válvula del Ferroceno	Válvula del Ozono	Válvula de Bomba de vacío
0-2	Pulso Ferroceno	Abierta	Cerrada	Cerrada
2-37	Exposición Ferroceno	Cerrada	Cerrada	Cerrada
37-82	Evacuación	Cerrada	Cerrada	Abierta
82-82.2	Pulso Ozono	Abierta	Cerrada	Cerrada
82.2-112.2	Exposición Ozono	Cerrada	Cerrada	Cerrada
112.2-152.2	Evacuación	Cerrada	Cerrada	Abierta

Tabla 5 Un ciclo de deposición de Fe_2O_3 usando el ALD. El ciclo tiene una duración de 152.2 segundos.

5.4 Presión y flujo del ozono

El ozono que se suministra al reactor como un precursor debe tener una presión de 3 psi, la que se regula con el cilindro exterior de oxígeno diatómico y la válvula de presión que alimenta al sistema generador de ozono. Además, en el equipo generador de ozono se debe corroborar que el sistema está entregando ozono a la presión requerida con el manómetro del equipo. Adicionalmente, el equipo generador de ozono cuenta con un regulador de flujo que debe ser regulado a 0.15 litros/min o 150 sccm.

5.5 Preparación de muestras

Las muestras o substratos sobre los cuales se depositará material deben ser colocados en la cámara del reactor, para lo cual se deben tener en cuenta algunas consideraciones.

- El sistema debe estar sin vacío al interior de la cámara del reactor. Para esto se debe presionar el comando “vent” (que significa ventilar) en el software que controla el equipo. Presión entre 1 y 0.1 torr.
- El número de muestras que se pueden colocar en la cámara dependerá de la geometría y tamaño de éstas. Es importante mencionar en este punto que se ha fabricado en el taller del Departamento de Física, una pieza que permite separar las muestras para su identificación una vez finalizado el proceso de deposición.

5.6 Número de ciclos

El número de ciclos está directamente relacionado con la tasa de material depositado sobre la superficie del substrato. En las fichas técnicas del equipo se pueden encontrar curvas de calibración para distintos materiales que indican que para un determinado número de ciclos se depositará una cierta cantidad de nanómetros del material. Lamentablemente en estas fichas no viene información sobre la síntesis de Fe_2O_3 usando como precursores ferroceno y ozono, por lo que la tasa de crecimiento fue medida experimentalmente.

Usando el software que controla el reactor, hemos configurado una receta para depositar Fe_2O_3 usando como precursores ferroceno y ozono. Se consideran 1150 ciclos, utilizando los tiempos definidos en las tablas 4 y 5.

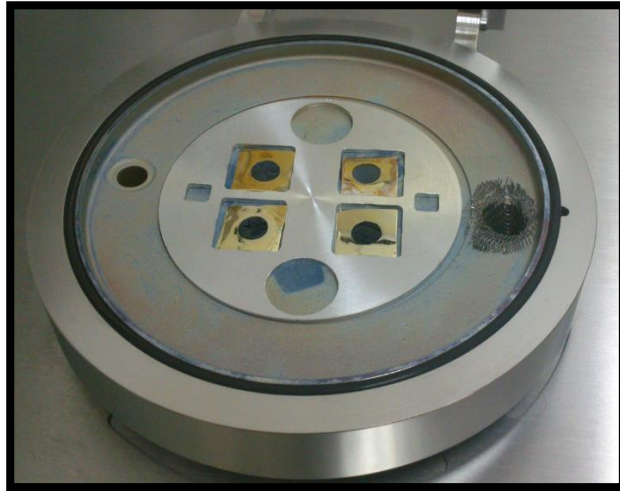


Figura 5-3 Imagen de la cámara del reactor abierta con muestras de alúmina porosa con material depositado. Se observa la pieza que separa las muestras. Además, se observan dos orificios, uno por el cual se inyecta el precursor a la cámara (izquierdo) y el otro por el cual se evacua el exceso de precursor y subproductos de la reacción (derecho).

5.7 Caracterización morfológica

En la Fig. 5-4 se observa claramente que los poros de la membrana son rellenos (se cierran los poros) con el material depositado mediante el ALD. Utilizando este procedimiento se puede estimar el espesor de los tubos. Considerando que tenemos tres arreglos de nanotubos de Fe_2O_3 con diámetros diferentes, sólo estaría faltando realizarles a estas muestras un proceso de reducción, de forma de convertir el hematita (Fe_2O_3) en magnetita (Fe_3O_4).

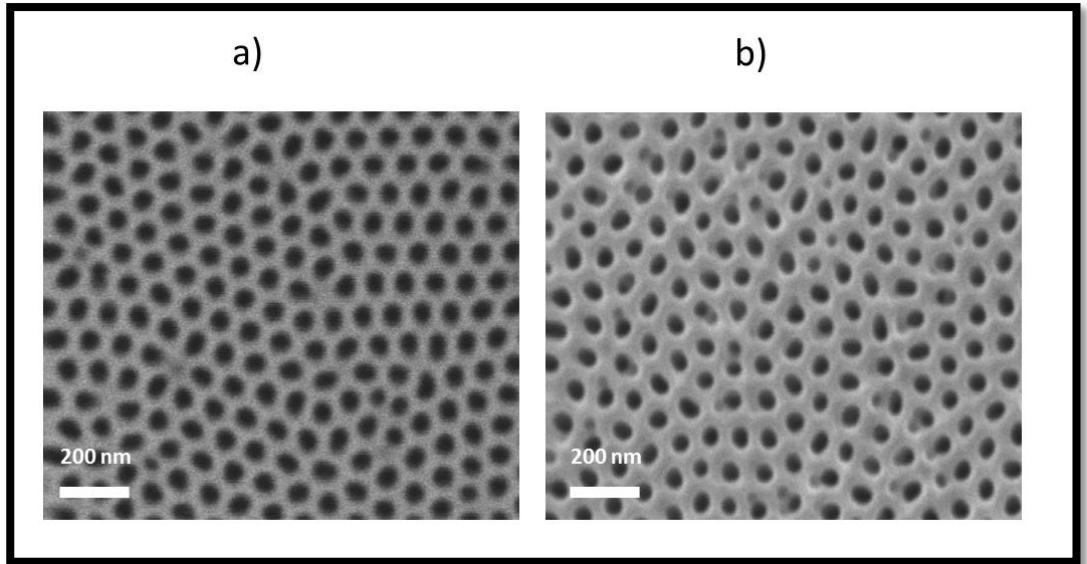


Figura 5-4 Membrana de alúmina porosa antes (a) y después (b) de depositar Fe₂O₃.

6 Caracterización de nanotubos de Fe_3O_4

6.1 Reducción de la muestra

Una vez concluida la deposición de Fe_2O_3 en las membranas de alúmina porosa se obtienen arreglos ordenados de nanotubos de hematita (Fe_2O_3). Sin embargo, el producto final que se busca son arreglos ordenados de nanotubos de magnetita (Fe_3O_4), que como ya vimos es un material ferrimagnético con una señal magnética fuerte. De esta forma, para transformar los nanotubos de hematita (Fe_2O_3) en magnetita (Fe_3O_4), se debe realizar un proceso de reducción de oxígeno.



Figura 6-1 Horno SDT 2960 TA usado en el proceso de reducción.

El proceso de reducción fue desarrollado en un horno SDT 2960 TA Instruments con celda de presión (ver Fig. 6-1) mediante método no isotérmico basado en la calorimetría diferencial de barrido, el cual que calentó las muestras compuestas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a una tasa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de 400°C por 40 minutos bajo una atmósfera controlada de 95% Ar y 5% H_2 . Se utiliza un crisol como porta muestra. Es importante tener en cuenta que el punto de fusión de la alúmina (Al_2O_3) es de 2000°C y el de la hematita (Fe_2O_3) de 1500°C , por lo que el proceso de reducción no produce un

cambio de estado en las muestras, sino que solo un cambio de composición química.

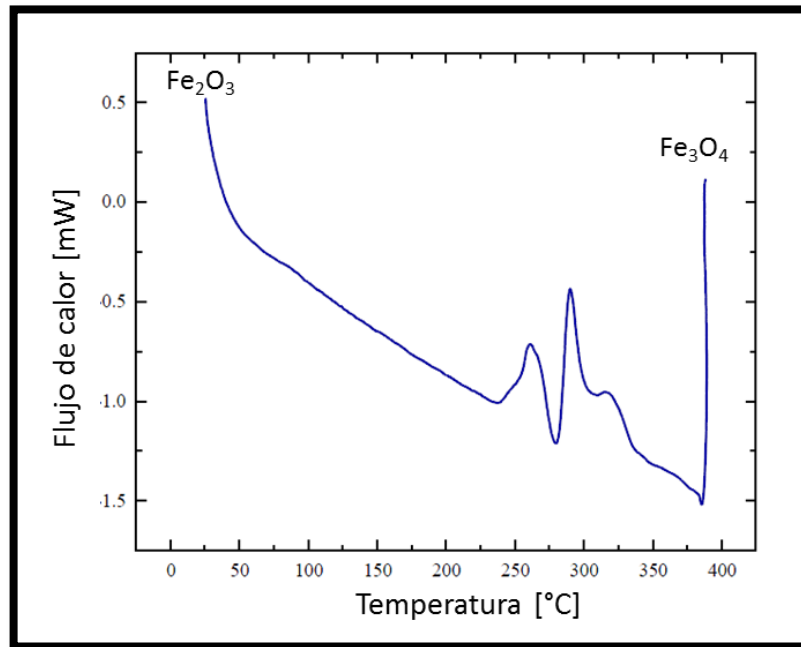


Figura 6-2 Curva del proceso de reducción de oxígeno. Flujo de calor.

La Fig. 6-2 muestra el flujo de calor como función de la temperatura cuando la muestra cambia desde una fase Fe₂O₃ a una fase Fe₃O₄. Una vez que la cámara alcanza los 400 °C, se mantiene a dicha temperatura durante 40 min.

6.2 Caracterización morfológica de los nanotubos de Fe₃O₄

Como vimos anteriormente, se han preparado tres arreglos de nanotubos de Fe₃O₄ con diámetros de 52, 60 y 73 nm, y la misma distancia de separación entre los nanotubos (100 nm). Considerando una tasa de deposición de 0,012 nm/ciclo, y recordando que se han considerado 1150 ciclos, podemos concluir que el ancho de la pared del tubo será de 13,8 nm. Este ancho puede ser confirmado mediante una imagen SEM de los nanotubos.

Con la idea de obtener nanotubos magnéticos libres de la membrana de alúmina porosa, se deja flotando la muestra en una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 5% y ácido crómico (CrO_3), también al 5 w%, a una temperatura de 60 °C. La morfología de los nanotubos magnéticos liberados desde la membrana de alúmina porosa se muestra en la Fig. 6-3. La estructura tubular de las nanoestructuras que se sintetizaron se ve evidenciada en las imágenes, en especial en las imágenes ampliadas de la derecha. Además, como se observa no existe un colapso de los nanotubos debido a que cada uno de ellos se encuentra apoyado sobre la película de óxido de hierro que se forma sobre la superficie de la membrana porosa.

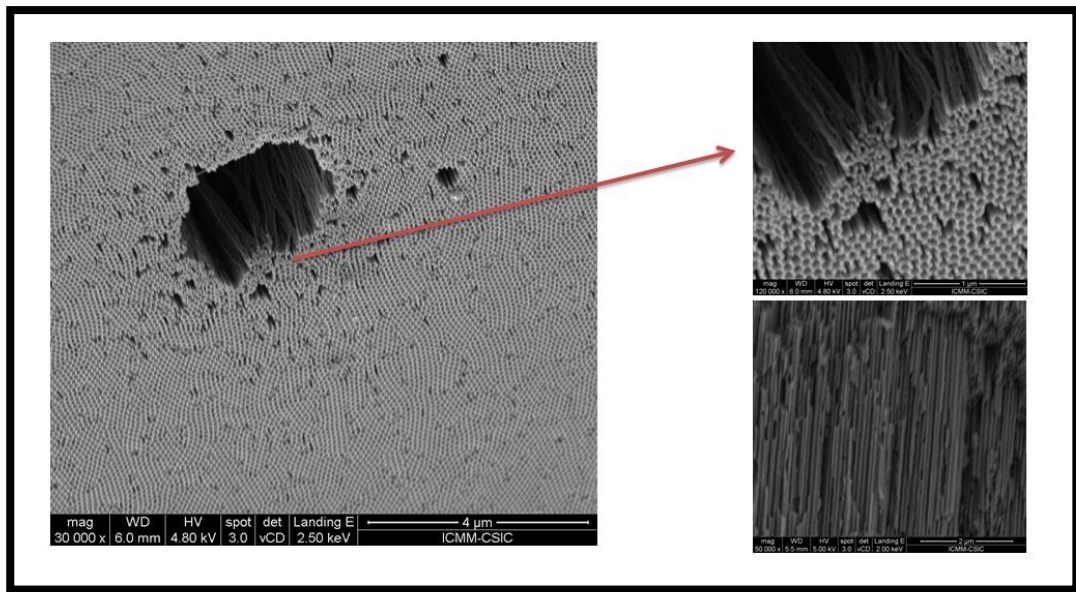


Figura 6-3 Imagen SEM de los nanotubos de magnetita.

6.3 Composición química de los nanotubos de Fe_3O_4

Se ha investigado la composición química del arreglo de nanotubos magnéticos mediante el análisis del espectro EDS obtenido a partir de las imágenes SEM. En la Fig. 6-4, el espectro muestra picos correspondientes a los

elementos presentes en los nanotubos (Fe y O) y a los presentes en las membranas de alúmina porosa (Al y O).

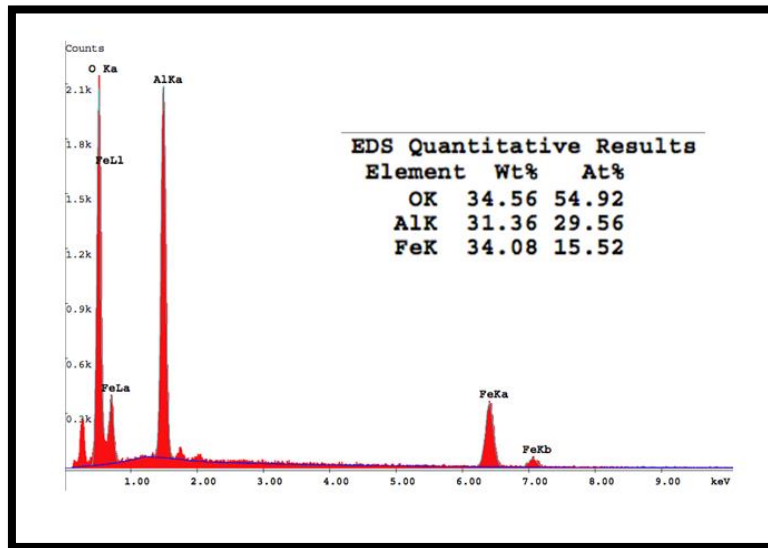


Figura 6-4 Espectro EDS adquirido para el arreglo de nanotubos magnéticos.

6.4 Caracterización magnética de los nanotubos

Un aspecto interesante de explorar es la dependencia angular de la magnetización de los nanotubos. Las curvas de histéresis de las muestras fueron medidas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a diferentes ángulos entre el campo externo aplicado y el eje principal de los nanotubos. La Fig. 6-5 muestra esquemáticamente la variación angular del campo externo.

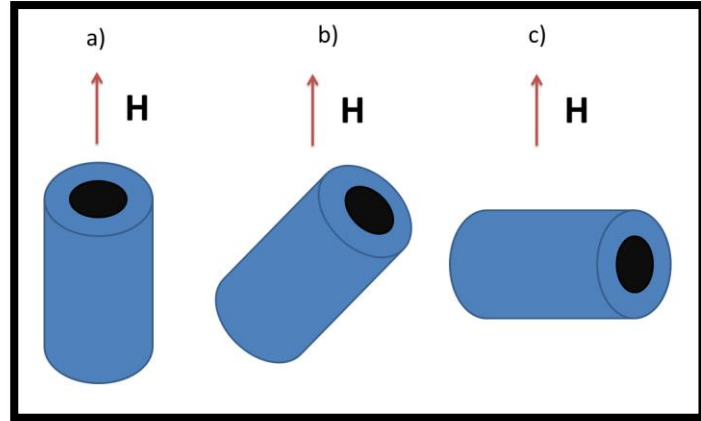


Figura 6-5 Variación esquemática del campo externo aplicado con a) 0°, b) 45° y c) 90°.

La Fig. 6-6 muestra las curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 que tienen un diámetro de 52 nm, un espesor de 14 nm, y una distancia entre los tubos de 100 nm. A partir de esta figura podemos observar que tanto la coercividad como la remanencia disminuyen a medida que se aumenta el ángulo en que se aplica el campo magnético externo.

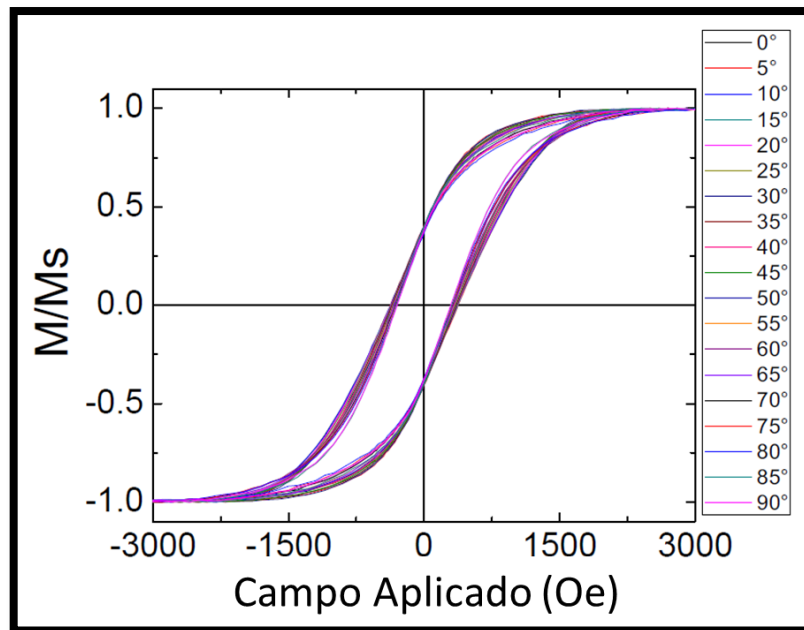


Figura 6-6 Curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 con diámetro de 52 nm, obtenida como función del ángulo en que se aplica el campo externo.

La Fig. 6-7 muestra las curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 que tienen un diámetro de 60 nm, un espesor de 14 nm, y una distancia entre los tubos de 100 nm. A partir de esta figura podemos observar que la coercividad disminuye y que la remanencia permanece aproximadamente constante, a medida que se aumenta el ángulo en que se aplica el campo magnético externo. Además, se observa un claro aumento de la coercividad para todos los ángulos en comparación con la muestra de diámetro inferior.

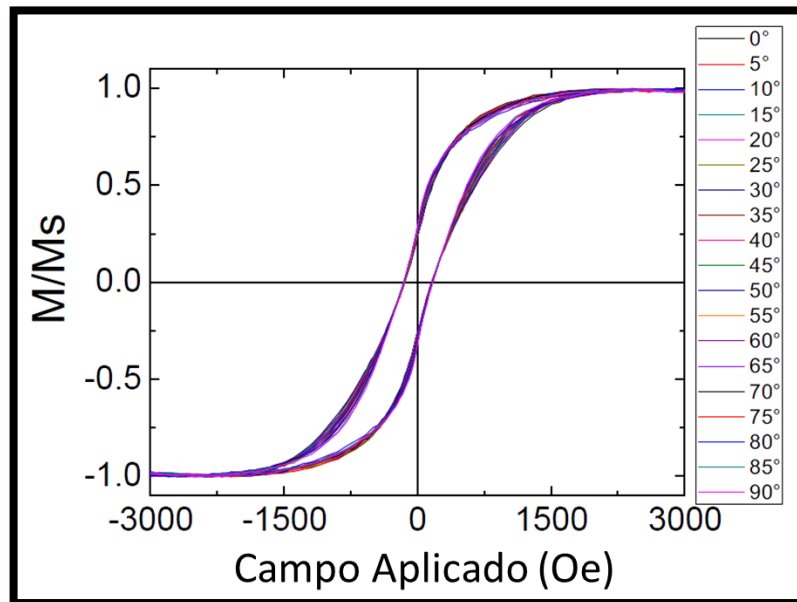


Figura 6-7 Curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 con diámetro de 60 nm, obtenida como función del ángulo en que se aplica el campo externo.

La Fig. 6-8 muestra las curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 que tienen un diámetro de 73 nm, un espesor de 14 nm, y una distancia entre los tubos de 100 nm. A partir de esta figura podemos observar que, a diferencia de lo que ocurre con los arreglos de diámetros inferiores, en este caso tanto la coercividad como la remanencia aumentan a medida que se aumenta el ángulo en que se aplica el campo magnético externo. Además, se observa una clara disminución de la coercividad para todos los ángulos en comparación con las muestras anteriores, las que exhibían diámetros menores.

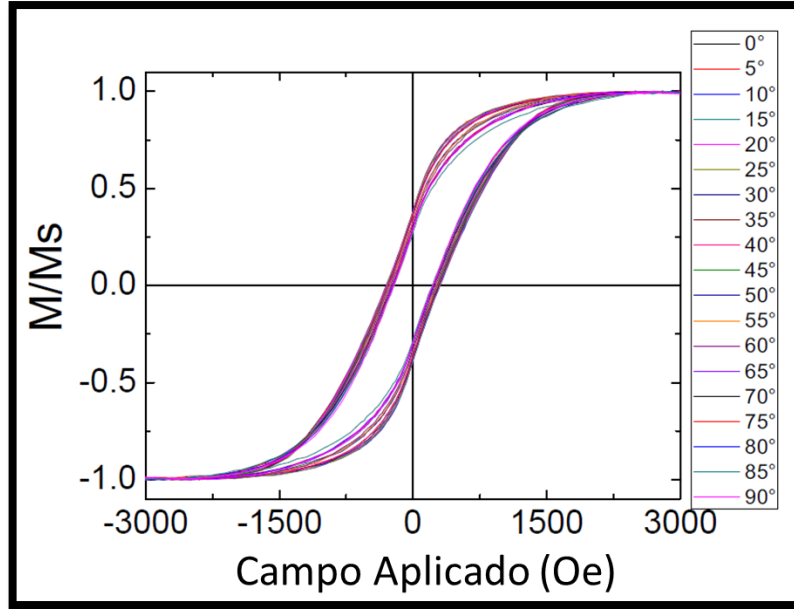


Figura 6-8 Curvas de histéresis de un arreglo de nanotubos de Fe_3O_4 con diámetro de 73 nm, obtenida como función del ángulo en que se aplica el campo externo.

La Fig. 6-9 resume la coercitividad de los arreglos de nanotubos de Fe_3O_4 medidos para diferentes ángulos en que se aplica el campo externo. A partir de esta figura se observa una dependencia significativa de la coercitividad como función del diámetro de los nanotubos. En particular, la coercitividad puede ser controlada aproximadamente entre 150 y 380 Oe simplemente variando el diámetro de los tubos (ver por ejemplo, un ángulo de 5°). Además, es interesante destacar que la coercitividad exhibe, independiente del ángulo en que se aplique el campo externo, un comportamiento no monótono como función del diámetro de los tubos (la coercitividad aumenta entre 50 y 60 nm, y luego decae abruptamente entre 60 y 75 nm).

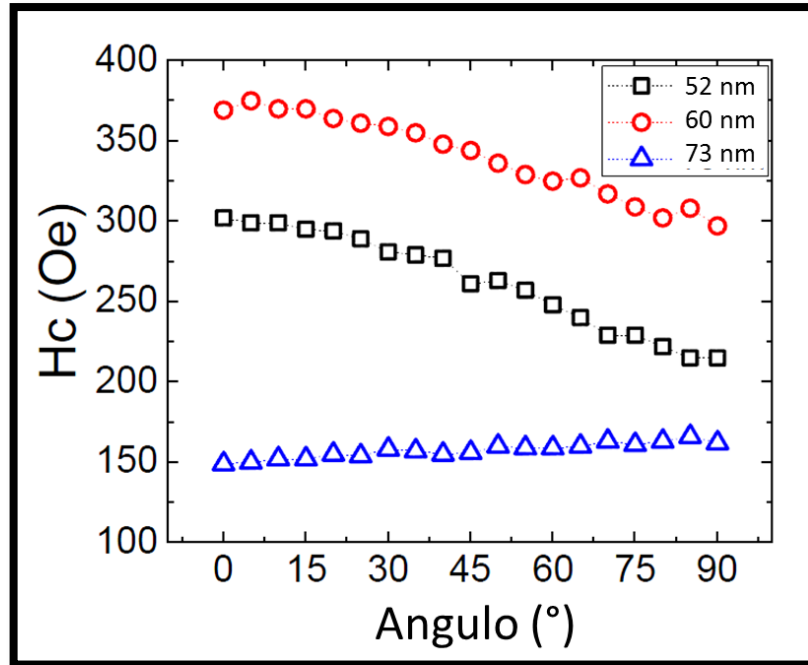


Figura 6-9 Coercividad para los arreglos de nanotubos de Fe_3O_4 como función del ángulo en que se aplica el campo externo.

Este comportamiento no monótono de la coercividad puede ser explicado usando el diagrama de fase propuesto por Escrig *et al.* (**Phys. Rev. B** **77**, 214421 (2008)) y que utilizamos en esta tesis como Fig. 6-10, donde hemos identificado con las letras A, B y C las tres muestras sintetizadas en el marco de esta tesis, correspondiente a nanotubos con 52, 60 y 73 nm de diámetro, respectivamente. Considerando que los tubos son de Fe_3O_4 , debemos considerar sólo la línea punteada con círculos negros. Esta línea de transición identifica si tubos invertirán su magnetización mediante la nucleación y propagación de una pared transversal (T) o una pared tipo vórtice (V). De esta forma, se tiene que los tubos de la muestra A (52 nm de diámetro) invertirán su magnetización propagando una pared transversal, mientras que los tubos de las muestras B (60 nm de diámetro) y C (73 nm de diámetro) reierten su magnetización mediante la nucleación y propagación de una pared tipo vórtice. Este cambio que se produce en la forma como los tubos invierten su

magnetización como función de su diámetro explica el comportamiento no monotónico observado en la Fig. 6-9.

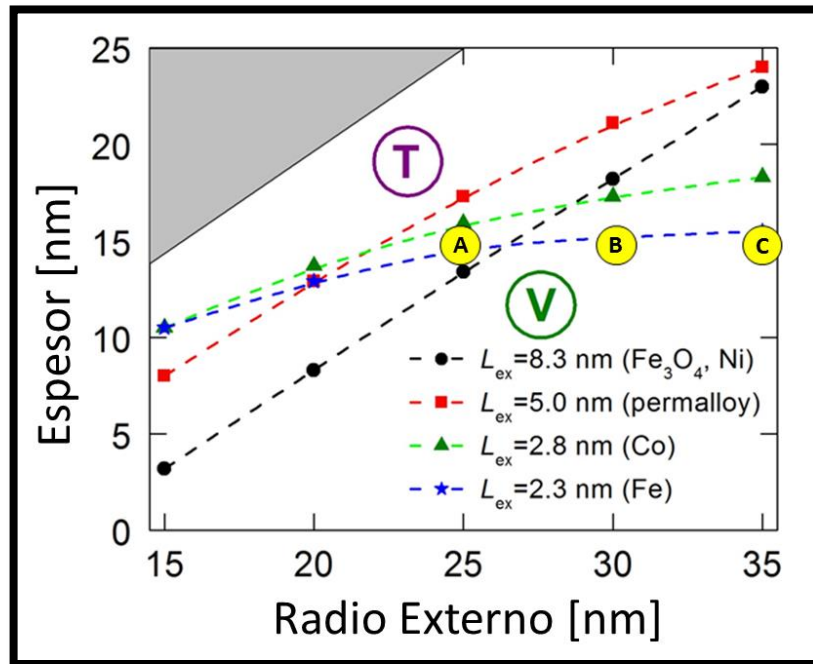


Figura 6-10 Trayectorias de los espesores de transición como función del radio para nanotubos de Fe₃O₄ (círculos), Permalloy (cuadrados), Co (triángulos), y Fe (estrellas). Debido a la similitud existente entre el Ni y el Fe₃O₄ en término de sus parámetros magnéticos, los resultados presentados para el Fe₃O₄ se aproximan al caso del Ni. Se indican las muestras obtenidas de nanotubos en los círculos amarillos con letras en donde A corresponde al diámetro de 52 nm, B corresponde al diámetro de 60 nm y C corresponde al diámetro de 73 nm.

Finalmente, la Fig. 6-11 resume la remanencia relativa de los arreglos de nanotubos de Fe₃O₄ medidos para diferentes ángulos en que se aplica el campo externo. A partir de esta figura se observa que la remanencia disminuye para nanotubos de 50 nm de diámetro, permanece constante para nanotubos de 60 nm de diámetro, y aumenta para nanotubos de 73 nm de diámetro, como función del ángulo en que se aplica el campo magnético externo.

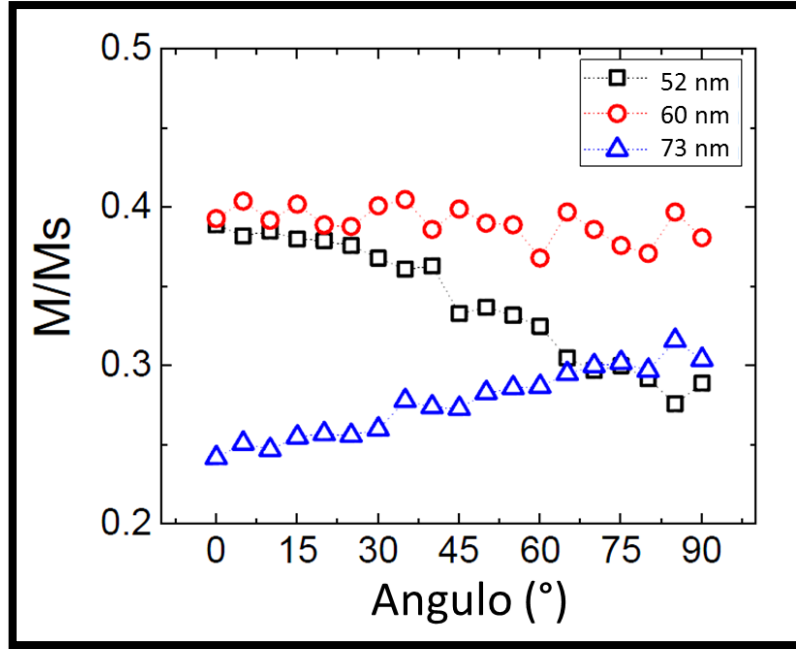


Figura 6-11 Remanencia relativa para los arreglos de nanotubos de Fe_3O_4 como función del ángulo en que se aplica el campo externo.

7 Conclusión y perspectivas

7.1 Conclusión

Se sintetizaron exitosamente los primeros nanotubos de Fe_3O_4 en el país, utilizando la técnica de doble anodización del aluminio para sintetizar membranas de alúmina porosa, y la técnica de deposición de capas atómicas (ALD) para recubrir sus poros, fabricando de esta forma los nanotubos. Además, la técnica de ALD se presenta como una herramienta muy poderosa para la síntesis de nanoestructuras complejas, tales como los nanotubos magnéticos. Finalmente, las propiedades magnéticas de estos nanotubos presentan un comportamiento no monótonico como función de su diámetro, lo que puede ser explicado como un cambio en el modo de reversión de su magnetización.

7.2 Perspectivas

Considerando los resultados obtenidos, es fácil pensar que las técnicas propuestas en esta tesis pueden ser replicadas para la obtención de nuevas muestras, ya sea variando el proceso de fabricación de las membranas de alúmina porosa, lo que permitirá variar el diámetro y la separación entre los poros, como el proceso de deposición de capas atómicas, variando por ejemplo el número de ciclos, lo que permitirá variar el espesor de los tubos. Estas muestras contribuirán con nueva información para investigar los mecanismos de reversión de la magnetización de los arreglos de nanotubos de Fe_3O_4 .

Por otro lado, es posible utilizar las muestras sintetizadas en el marco de esta tesis en el estudio de potenciales aplicaciones, ya sean biomédicas como medioambientales, ya que en ambos casos los nanotubos pueden actuar como sistemas de encapsulamiento.

8 Bibliografía

- Lee, D., Cohen, R. E., & Rubner, M. F. (2007). Heterostructured Magnetic Nanotubes. *Langmuir*, 23(1), 123–129.
- Yang, J. B., Xu, H., You, S. X., Zhou, X. -D., Wang, C. S., Yelon, W. B., & James, W. J. (2006). Large scale growth and magnetic properties of Fe and Fe₂O₃ nanowires. *Journal of Applied Physics*, 99, 08Q507 .
- Bachmann, J., Jing, J., Knez, M., Barth, S., Shen, H., Mathur, S., . . . Nielsch, K. (2007). Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays of Controlled Geometry and Tunable Magnetism by Atomic Layer Deposition. *Journal of the american chemical society*, 129(31), 9554–9555.
- Blaney, L. (2007). Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and. *Lehigh Review*.
- Challa, K. (2009). *Nanostructured Oxides*. WILEY.
- Chen, L., Xie, J., Aatre, K. R., Yancey, J., Srivatsan, M., & Varadan, V. K. (2012). Synthesis of iron oxide nanotubes and their applications in neuroscience and drug delivery. *Nanosystems in Engineering and Medicine*, 8548.
- Escrig, J., Bachmann, J., Jing, J., Daub, M., Altbir, D., & Nielsch, K. (2008). Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes. *Physical Review B* 77 ,214421, 1-7.
- Escrig, J., Landeros, P., Altbir, D., Vogel, E. E., & Vargas, P. (2007). Phase diagrams of magnetic nanotubes. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 308(2), 233-237.
- Gutsche, M., Seidi, H., Hecht, T., Kudelka, S., & Schroeder, U. (2003). Atomic Layer Deposition for Advanced DRAM Applications. *Future Fab. Intl*, 15.

- Huang, Y. H., Okomura, H., Hadipanayis, G. C., & Weller, D. J. (2002). *Journal of Applied Physics*, 91, 68-69.
- Keller, F., Hunter, M. S., & Robinson, D. L. (1953). *J. Electromech. Soc.* , 100 411-413.
- Lee, D., Suess, D., Schrefl, T., Oh, K. H., & Fidler, J. (2007). Magnetic characteristics of ferromagnetic nanotube. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2 SUPPL. PART 3), 2445-2447.
- Li, A. P., Muller, F., Birner, A., Nielsch, K., & Gosele, U. (1999). *Adv. Mater*, 6 483-487.
- Li, Y., Ling, Z. Y., & Wang, J. C. (2008). *Nanotechnology*, 19 225604 (6pp).
- Masuda, H., & Fakuda, K. (1995). *Science*, 268 1466-1468.
- Masuda, H., Yoda, K., & Osaka, O. (1998). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 L1340-L1342.
- Nanotech, C. (2012). Savannah ALD System Installation & User Manual CBC-04096 Rev. 2.0.
- Nielsch, K., Castaño, F. J., Ross, C. A., & Krishnan, R. (2005). Magnetic properties of template-synthesized cobalt/polymer composite nanotubes. *Journal of applied physics*, 98(3), 034318.
- Nilsen, O., Lie, M., Foss, S., Fjelvag, H., & Kjekshus, A. (2004). Effect of Magnetic Field on the Growth of alpha - Fe₃O₂ Thin Films by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, 40-47.
- Puurunen, R. L. (2005). Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A case study for the trimethylaluminium/water process. *J. Appl Phys.*, 121301.
- Schwertman, U., & Cornell, R. (2000). *Iron Oxides in the laboratory*. Wiley-VCH Verlag.
- Setoh, S., & Miyata, A. (1932). *Sci. Pap. Ind. Phys. Chem. Res.* . 411.
- Son, S. J., Reichel, J., He, B., Schuchman, M., & Lee, S. B. (2005). Magnetic Nanotubes for Magnetic-Field-Assisted Bioseparation, Biointeraction, and

Drug Delivery. *Journal of the american chemical society*, 127(20), 7316-7317.

Sui, Y. C., Skomski, R., Sorge, K. D., & Sellmyer, D. J. (2004). Nanotube magnetism. *Applied physics letters*, 84(9), 1525-1527.

Sui, Y. C., Zhou, J., Skomski, R., & Sellmyer, D. J. (2004). Growth and Magnetism of FePt:C Composites in Nanoscale Channels. *Applied physics letters*, 95, 6741-6743.

Suntola, T., & Anston, J. (1977). *Patente n° 4,058, 430*. U.S.

Vogel, E., Vargas, P., Altbir, D., & Escrig, J. (2011). Magnetic Nanotubes. En K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics : Nanotubes and Nanowires* (págs. 14 1-13). CRC Press.

Wang, Z. K. (2000). *Phy. Rev. letter* 94 137208.

Zhang, D. H., Liu, Z. Q., Han, S., Li., C., Lei, B., Stewart, M. P., . . . Zhou, W. (2004). *Nano letters*, 4, 2151.

9 Anexo

9.1 Requerimientos del reactor modelo Savannah S-100

Eléctricos:

- Voltaje de operación 115 V AC
- Corriente 10 A
- Un transformador de 220-115 V AC
- Un notebook conectado a la corriente y con batería interna.

Conexión de gas:

- Gas de transporte (carrier): recomendado nitrógeno diatómico de alta pureza N₂ (99.9995%).
- Gas para abrir/cerrar válvulas: Aire seco con una presión de 60 – 80 psi.

Temperatura de la sala de operación del equipo:

- 15 – 40 °C. Para esto, el Laboratorio de Nanomagnetismo cuenta con un equipo de aire acondicionado instalado.

Humedad:

- Máximos 80% a 30 °C y 50% a 40 °C.

Altitud de operación del equipo:

- Altura máxima 2000 m.

9.2 Control de temperatura de las piezas del equipo

Para realizar el proceso de deposición es necesario calentar piezas específicas del equipo ALD. Esto se logra modificando parámetros en la pantalla principal del programa en Labview. Se menciona que las botellas

donde se almacena el precursor se calientan a distintas temperaturas dependiendo del precursor a utilizar.

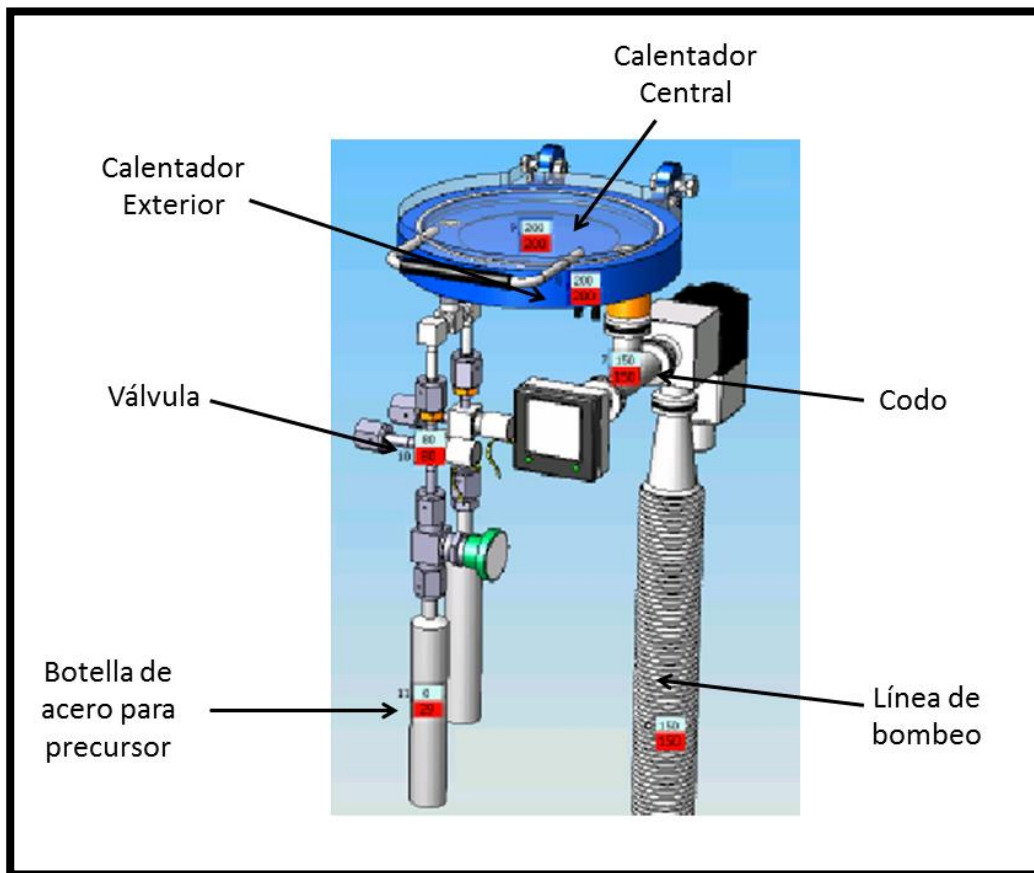


Figura 9-1 Área de control de calentadores en la interfaz de Labview.

Pieza a calentar	Temperatura máxima / recomendada (°C)
Válvula	120 / 120
Calentador central	400 / 250-300
Línea de bombeo	180 / 150
Codo	180 / 150
Calentador exterior	250 / <200

Tabla 6 Temperatura máxima y recomendada para calentar piezas del ALD.

9.3 Control de la presión de los gases

9.3.1 Monitoreo de la presión en las válvulas

El equipo posee un sensor de presión el que monitorea en tiempo real la presión de las válvulas que suministran el precursor a la cámara del reactor.

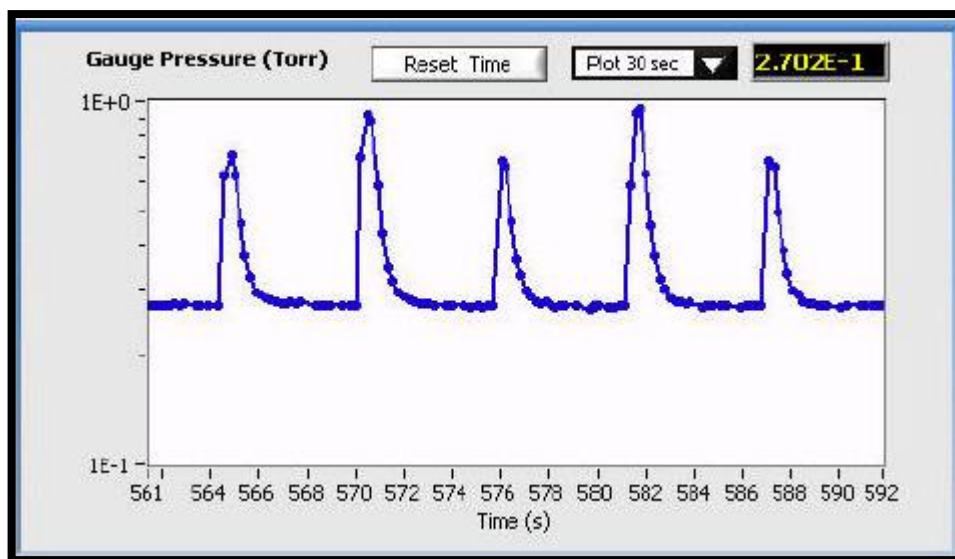


Figura 9-2 Gráfica de presión del ALD. Se observan peaks en los cuales hay un aumento de presión por lo que el sistema está suministrando precursor a la cámara.

Este monitoreo es útil para conocer si el sistema está suministrando precursor (pulsos) a la cámara de reacción. En caso de no observar una gráfica como la anterior, indica que la botella donde se almacena el precursor se encuentra tapada, obstaculizada por un mal calentamiento de la botella, o directamente ya no queda precursor en ella.

9.3.2 Presión de operación de los cilindros de gases

Se debe verificar siempre la presión de los gases, ya sea directamente en las válvulas ubicadas al interior de la sala donde se encuentra el equipo, como en los cilindros que suministran estos gases ubicados en el exterior. Para el

correcto funcionamiento del equipo Savannah S-100 se deben mantener las presiones indicadas en la siguiente tabla:

Gas	N_2	Aire	O_2
Presión en PSI	20 - 30	60 - 80	5

Tabla 7 Valores de presión que se deben mantener para el correcto funcionamiento del equipo.



Figura 9-3 Cilindros de gases exteriores para el funcionamiento del ALD.

9.4 Generador de ozono

El Laboratorio de Nanomagnetismo cuenta con un generador de ozono (O_3) el cual lo genera a partir del oxígeno diatómico (O_2) que se obtiene desde uno de los cilindros ubicados en el exterior del laboratorio. Este generador también fue fabricado por la empresa Cambridge Nanotech. El generador posee un

medidor de presión y además puede regular el flujo del gas hacia el equipo ALD.



Figura 9-4 Generador de ozono Cambridge Nanotech.

9.5 Bomba de vacío

El ALD utiliza una bomba de vacío para la etapa de evacuación del exceso de precursor y de los subproductos que se generan en la reacción. Las presiones de trabajo de la bomba para generar vacío dentro de la cámara del reactor se encuentran en el rango de 1 *torr* y 0,1 *torr*.



Figura 9-5 Bomba de vacío utilizada con el ALD.

9.6 Procedimiento de encendido del equipo

- Verificar las presiones de los cilindros exteriores.
- Encender el notebook.
- Encender la bomba de vacío.
- Encender el equipo ALD Savannah S-100.
- Encender la caja electrónica (e-box) que se encuentra al interior del ALD para la comunicación entre el software y el equipo.
- Encender el generador de ozono.
- Ajustar las presiones de los gases con las válvulas interiores.
- Abrir el software de monitoreo y control del equipo Savannah S-100.

Para abrir la cámara donde se colocan las muestras o sustratos para su deposición, es necesario calentarla por lo mínimo a unos 80 °C, y además se debe eliminar el vacío al interior de la cámara.

Para realizar un proceso de deposición se debe configurar el programa con los tiempos de pulso, exposición y evacuación de los precursores a utilizar. Cambridge Nanotech suministra junto con el equipo diversos manuales sobre el funcionamiento e instalación del equipo, además de información sobre su mantención. También se encuentran disponibles algunas fichas con información sobre materiales para sintetizar en el ALD (llamadas recetas), indicando precursores y parámetros de tiempo son necesarios para lograr una determinada tasa de deposición del material.