

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Física



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOHILOS MULTISEGMENTADOS

ANGELINA ANTONIETA BUSTOS TAPIA

Profesores guías: Juliano C. Denardin
Alejandro Pereira

Tesis para optar al Título Profesional de Ingeniero
Físico

SANTIAGO – CHILE
2016

© Angelina Antonieta Bustos Tapia, 2016.

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

Síntesis y caracterización de nanohilos multisegmentados

ANGELINA ANTONIETA BUSTOS TAPIA

“Este trabajo de Titulación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Juliano Casagrande Denardin, del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora”

Dr. Alejandro Pereira

Dr. Dinesh Singh

Dr. Roberto Lavín

Director de Carrera

Profesor Guía
Dr. Juliano Denardin

RESUMEN

En esta tesis se sintetizaron nanohilos multisegmentados de Níquel y Cobalto que presentan un diámetro promedio de 20 nm. La síntesis se llevó a cabo mediante procesos electroquímicos utilizando moldes de alúmina porosa. El control de los parámetros experimentales, la composición, largo y distribución de los segmentos permitió modular el comportamiento magnético de los arreglos de nanohilos, el cual se cuantificó mediante un magnetómetro de gradiente de campo alterno (AGFM). Las propiedades morfológicas se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), mientras que el análisis elemental se llevó a cabo por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Finalmente, se obtiene para los arreglos simples un eje de fácil magnetización en la dirección longitudinal, mientras que la coercividad aumenta y la magnetización remanente disminuye a medida que se incorpora cobalto. Para los arreglos de nanohilos multisegmentados de Ni/Co la dirección de fácil magnetización corresponde al eje perpendicular al eje de simetría de los hilos, mientras que la coercividad y remanencia presentan una tendencia clara al aumento, en el eje fácil, a medida que se aumentan los segmentos en los arreglos.

Palabras claves: nanohilos, nanohilos multisegmentados, níquel, cobalto, membranas porosas, anodización, electrodeposición, SEM, TEM, histéresis magnética, remanencia, coercividad, anisotropía de forma, anisotropía magnetocristalina.

Dedico este trabajo de Tesis a mi Mamá Wilma Tapia y a mí.

Agradecimientos

Quisiera agradecer principalmente a mi familia, mi madre Wilma Tapia y mi abuela Petronila Bustos, las que me han apoyado al cien por ciento a lo largo de este proceso académico. A Fabián Araneda por todo el apoyo brindado sobre todo en los momentos más difíciles.

Quiero extender mis agradecimientos al Profesor Juliano Denardin por darme la oportunidad de realizar el trabajo de tesis en el Laboratorio de Magnetismo y por toda la ayuda brindada durante el tiempo que estuve en el laboratorio. De igual forma quiero agradecer a Alejandro Pereira quien fue mi co-tutor en el desarrollo de la tesis, me ayudo y orientó desde un comienzo en el laboratorio, al igual que el resto de las personas de Magnetismo que me brindaron su ayuda directa o indirectamente.

Por otro lado, quiero agradecer a mis amigos de la Universidad, Juan Pablo García, Pablo Mascaro y Nicolás Parra, los cuales estuvieron apoyándome hasta el final, gracias totales. A Esteban Vargas un excelente amigo que me brindo toda la ayuda que le fue posible, tanto humana como académicamente. A mi amiga y hermana Francisca Nova por seguir conmigo a pesar de los años y la distancia. A Makarena Osorio una amiga que me regalo la vida universitaria y me entiende como pocas. A todas mis amigas y amigos anónimos que fueron parte de este proceso y me apoyaron incondicionalmente.

Y finalmente quiero agradecer a mí misma, por la perseverancia y la dedicación para llegar hasta el final de este proceso, por no sucumbir ante los prejuicios. Por saber aprender de los errores y seguir adelante con más entereza.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	2
1.1 Magnetismo	2
1.2 Dominios ferromagnéticos	4
1.3 Ciclo de histéresis	5
1.4 Limite superparamagnético	6
1.5 Energías involucradas	7
1.5.1 Energías de anisotropía	8
1.5.1.1 Anisotropía uniaxial	9
1.5.1.2 Anisotropía cúbica	9
1.5.1.3 Anisotropía de forma	10
1.6 Modos de reversión magnética	11
1.7 Hipótesis de trabajo	13
1.8 Objetivos	13
1.8.1 Objetivos Generales	13
1.8.2 Objetivos Específicos	13
CAPÍTULO 2	14
Metodología experimental	14
2.1 Fabricación de alúmina porosa	14
2.1.1 Limpieza de la superficie	14
2.1.2 Método de anodización	16
2.1.3 Parámetros de anodización	18
2.2 Síntesis de nanohilos	20
2.2.1 Pretratado de las AAO	21
2.2.2 Electrodeposición	23
2.2.3 Parámetros de electrodeposición	23
2.2.4 Remoción de alúmina	25
2.3 Caracterización morfológica, elemental y magnética.	26
2.3.1 Caracterización morfológica	26
2.3.2 Caracterización de elemental	27

2.3.3 Caracterización magnética -----	27
CAPÍTULO 3-----	29
Resultados -----	29
3.1 Estudios Morfológicos y estructurales -----	29
3.1.1 Morfológicos -----	29
3.1.1.1 Resultados de los Nanohilos -----	31
3.1.2 Estructurales-----	32
3.1.2.1 TEM-----	32
3.1.2.2 EDS -----	35
3.2 Estudios Magnéticos-----	37
3.2.1 Histéresis magnética en función del eje axial y normal-----	37
3.2.1.1 Arreglos simples -----	37
3.2.1.2 Arreglos multisegmentados -----	39
3.2.2 Histéresis magnética en función de la concentración de Ni y Co -----	41
3.2.3 Dependencia angular de la coercividad y remanencia -----	43
3.2.3.1 Arreglos Simples-----	43
3.2.3.2 Arreglos multisegmentados -----	44
3.2.4 Dependencia de la concentración de Níquel y Cobalto de la coercividad y remanencia en los arreglos multisegmentados-----	45
Conclusiones -----	47
Referencias Bibliográficas -----	48

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 RANGOS UTILIZADOS EN CADA PARÁMETRO.....	19
TABLA 2.2 PARÁMETROS PARA DEPÓSITO DE PLATA POR SPUTTERING.	22
TABLA 2.3 CANTIDAD DE SAL, EN GRAMOS, PARA LA SÍNTESIS DE LOS ELECTROLITOS A ELECTRODEPOSITAR.	24
TABLA 2.4 MATERIALES Y TIEMPO DE DEPÓSITO PARA CADA SISTEMA FABRICADO.	25
TABLA 3.1 COMPARACIÓN ENTRE LA MORFOLOGÍA DE LA AAO Y LOS NANOHILOS.	31

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 REPRESENTACIÓN DE DOMINIOS FERROMAGNÉTICOS	4
FIGURA 1.2 CURVA DE HISTÉRESIS MAGNÉTICA.	5
FIGURA 1.3 HISTÉRESIS PARA MATERIALES FERROMAGNÉTICOS.....	6
FIGURA 1.4 ESQUEMA DE ESTADOS DE MÍNIMA ENERGÍA.	7
FIGURA 1.5 ESQUEMA DE LAS CURVAS DE HISTÉRESIS CUANDO EL CAMPO APLICADO ES A) PARALELO Y B) PERPENDICULAR AL EJE DE FÁCIL MAGNETIZACIÓN.....	8
FIGURA 1.6 CURVAS DE MAGNETIZACIÓN PARA UN MATERIAL FERROMAGNÉTICO CON EL CAMPO APLICADO A LO LARGO DEL EJE FÁCIL Y DIFÍCIL.	9
FIGURA 1.7 CONSTANTE DE ANISOTROPÍA DE FORMA EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN AXIAL PARA UN ESFEROIDE DE CO.	10
FIGURA 1.8 REPRESENTACIÓN DEL CAMPO DESMAGNETIZANTE EN PRESENCIA DE UN CAMPO EXTERNO EN UN ESFEROIDE.....	11
FIGURA 2.1 ESQUEMA DEL PROCESO DE LIMPIEZA DE LA MUESTRA, ELECTROPULIDO.....	15
FIGURA 2.2 (IZQUIERDA) TROZO DE ALUMINIO SIN ELECTROPULIR. (DERECHA) TROZO DE ALUMINIO ELECTROPULIDO.	16
FIGURA 2.3 PROCESO DE DOBLE ANODIZADO A) TROZO DE ALUMINIO ELECTROPULIDO; B) ALÚMINA EN LA PRIMERA ANODIZACIÓN; C) REMOCIÓN DEL Al_2O_3 ; D) ALÚMINA EN LA SEGUNDA ANODIZACIÓN; E) VISTA SUPERIOR DE LA MEMBRANA DE ALÚMINA POROSA DONDE D ES EL DIÁMETRO DE LOS POROS Y D ES LA DISTANCIA ENTRE POROS (ELABORACIÓN PROPIA).	17
FIGURA 2.4 ESQUEMA DEL MONTAJE PARA LLEVAR A CABO EL PROCESO DE ANODIZADO DEL ALUMINIO. ..	19
FIGURA 2.5 (IZQUIERDA) MEMBRANA AAO CON AL METÁLICO. (DERECHA) MEMBRANA AAO SIN AL METÁLICO.....	21
FIGURA 2.6 REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE ABERTURA DE POROS.....	22
FIGURA 2.7 ESQUEMA DE AAO DEPOSITADA CON AG PARA HACER CONTACTO ELÉCTRICO.	22
FIGURA 2.8 ESQUEMA DEL MONTAJE UTILIZADO PARA EL ELECTRODEPÓSITO MODO POTENCIOSTATO.	23
FIGURA 2.9 ESQUEMA DE LOS SISTEMAS DE NANOHILOS SINTETIZADOS EN AAO.	24
FIGURA 2.10 EQUIPO SEM DISPONIBLE EN UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE.	26
FIGURA 2.11 EQUIPO TEM UTILIZADO EN LA CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL, DISPONIBLE EN UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE.	27
FIGURA 2.12 EQUIPO AGFM UTILIZADO PARA CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.....	28
FIGURA 3.1 MEMBRANA DE AAO OBTENIDA DESPUÉS DEL SEGUNDO PROCESO DE ANODIZACIÓN.....	30
FIGURA 3.2 DISTRIBUCIÓN DE POROS PARA DOS AAO	31
FIGURA 3.3 A) IMAGEN SEM DE UN ARREGLO DE NANOHILOS SIN ALÚMINA. B) IMAGEN TEM DE UN HILO. C) IMAGEN TEM DE UN HILO A ESCALA DE 20 NM.	32
FIGURA 3.4 ENJAMBRE DE NANOHILOS DE $Ni_{66}Co_{33}/Ni_{50}Co_{50}/Ni_{33}Co_{66}$, MEDIANTE TEM.....	33
FIGURA 3.5 NANOHILO DE $Ni_{66}Co_{33}/Ni_{50}Co_{50}/Ni_{33}Co_{66}$	33

FIGURA 3.6 NANOHILOS DE Ni/Ni ₆₆ Co ₃₃ /Ni ₅₀ Co ₅₀ /Ni ₃₃ Co ₆₆ /Co.....	34
FIGURA 3.7 PATRÓN DE DIFRACCIÓN PARA NANOHILOS DE Ni ₆₆ Co ₃₃ /Ni ₅₀ Co ₅₀ /Ni ₃₃ Co ₆₆	35
FIGURA 3.8 MUESTRA Ni ₆₆ Co ₃₃ /Ni ₅₀ Co ₅₀ /Ni ₃₃ Co ₆₆ . A) SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA. B) COBALTO Y C) NÍQUEL PRESENTE EN LA MUESTRA, RESPECTIVAMENTE.....	36
FIGURA 3.9 ESQUEMA DE MEDICIÓN DE MAGNETIZACIÓN DE LOS ARREGLOS DE NANOHILOS.	37
FIGURA 3.10 HISTÉRESIS MAGNÉTICA DE LOS ARREGLOS SIMPLES CON EL CAMPO EXTERNO APLICADO PARALELO (NEGRO) Y PERPENDICULAR (ROJO) AL EJE AXIAL. A) Ni, B) Ni ₆₆ Co ₃₃ , C) Ni ₅₀ Co ₅₀ , D) Ni ₃₃ Co ₆₆ Y.....	38
FIGURA 3.11 HISTÉRESIS MAGNÉTICA PARA LOS ARREGLOS MULTISEGMENTADOS CON EL CAMPO EXTERNO APLICADO PARALELO (NEGRO) Y PERPENDICULAR (ROJO) AL EJE AXIAL. A) Ni/Ni ₅₀ Co ₅₀ /Co,.....	40
FIGURA 3.12 HISTÉRESIS MAGNÉTICA CON EL CAMPO EXTERNO APLICADO PARALELO AL EJE AXIAL. CURVAS COMPARATIVAS ENTRE ARREGLOS SIMPLES Y MULTISEGMENTADOS.....	41
FIGURA 3.13 HISTÉRESIS MAGNÉTICA CON EL CAMPO EXTERNO APLICADO PERPENDICULAR AL EJE AXIAL. CURVAS COMPARATIVAS ENTRE LOS ARREGLOS SIMPLES Y MULTISEGMENTADOS.	42
FIGURA 3.14 COERCIVIDAD Y REMANENCIA DE LOS ARREGLOS SIMPLES EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO ENTRE EL CAMPO EXTERNO Y EL EJE DE SIMETRÍA.....	44
FIGURA 3.15 COERCIVIDAD Y REMANENCIA DE LOS ARREGLOS MULTISEGMENTADOS EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO ENTRE EL CAMPO EXTERNO Y EL EJE DE SIMETRÍA.....	45
FIGURA 3.16 A) COERCIVIDAD Y B) REMANENCIA, DE LOS SISTEMAS MULTISEGMENTADOS.	46

INTRODUCCIÓN

En el último tiempo, investigadores como *Saikia, Sarma y Deb 2016*, han realizado un gran esfuerzo por estudiar la síntesis y las propiedades de las nanoestructuras magnéticas, debido principalmente a que podrían ser utilizadas en potenciales aplicaciones. Existen muchos formatos de este tipo de sistemas, siendo uno de los más explorados los cilindros magnéticos. Estas estructuras magnéticas, consideradas de 1D son tecnológicamente muy importante, debido a sus propiedades magneto-electrónicas (*Moser et al. 2002*), lo que las hacen muy atractivas en la nueva generación de dispositivos de almacenamiento de alta densidad (*Cartensen et al. 2005; Masuda & Fakuda 1995*). Es por ello que se ha intentado controlar cada uno de los parámetros geométricos que estos sistemas poseen: diámetros, largos y separación entre elementos. Sin embargo, sintetizar nanohilos con diámetros de baja dimensionalidad (bajo 30 nm) es muy difícil de controlar, debido a la fabricación del sustrato en donde éste se sintetiza. Estas estructuras son muy interesantes, ya que en condiciones ideales sería posible alcanzar un monocristal con una orientación preferente, ayudado por la estrechez del diámetro en el que crece. La gran mayoría de nanoestructuras cilíndricas que se estudian son policristalinas, haciendo menos eficiente el almacenamiento de información a la hora de usar estas nanoestructuras como dispositivo de grabación perpendicular, siendo ésta el futuro método de grabación de datos.

El trabajo desarrollado en esta tesis, consiste en la fabricación y estudio de las propiedades magnéticas de nanohilos de NiCo que presentan diámetros pequeños, del orden de los 20 nm. Estos sistemas exhiben propiedades magnéticas extraordinarias gracias a la energía de anisotropía de forma, predominante en sistemas de Níquel, y la energía de anisotropía magnetocristalina, predominante en el Cobalto.

Una técnica para alcanzar nanoestructuras ordenadas, es el uso del aluminio anodizado como plantilla. En este caso, el proceso de anodización consta de dos etapas. En el primer proceso de anodización se genera una capa porosa de alúmina en la cual los poros están desordenados, es decir, no son paralelos unos a otros. Sin embargo, la superficie de dicho Al anodizado presenta un ordenamiento de tipo hexagonal. La eliminación de esta capa de alúmina, producida en el primer proceso de anodización, y la ejecución de una nueva anodización (segundo proceso) da lugar a una membrana nanoporosa de alúmina, cuyos poros están alineados y son paralelos entre sí, reproduciendo también el orden hexagonal de la superficie del Al anodizado. Controlando las condiciones de anodización se puede alcanzar un control sobre las características geométricas de las nanomembranas, como lo son el diámetro, largo y separación entre poros. Estas membranas nanoporosas son utilizadas posteriormente como moldes para la fabricación, por electrodeposición, de nanohilos con una geometría igual a la del molde.

CAPÍTULO 1

1.1 Magnetismo

El comportamiento que presentará un material ante la presencia de un campo magnético externo \vec{H} , se puede describir mediante la magnetización, la susceptibilidad y la permeabilidad, donde la *magnetización* \vec{M} es una propiedad intrínseca del material y depende de cada uno de los momentos magnéticos de los iones, átomos o moléculas que lo constituyen y cómo interactúan dichos momentos con los otros, esto se define como el momento magnético por unidad de volumen.

$$\vec{M} = m/V \left[\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \right] \text{ Para el sistema CGS}$$

$$\vec{M} = m/V \left[\frac{\text{Ámpere}}{\text{m}} \right] \text{ Para el SI} \quad (1.1)$$

Por otro lado la *susceptibilidad* X_m entrega el grado de magnetización de un material. Se define como la razón entre \vec{M} y \vec{H} , si esta relación toma un valor positivo se habla de materiales ferromagnéticos o paramagnéticos de lo contrario se habla de materiales diamagnéticos.

$$X_m = \vec{M} / \vec{H} \quad (1.2)$$

Finalmente la permeabilidad μ indica cual es la capacidad del medio para atraer y hacer pasar a través suyo un campo magnético. Se define como la razón entre \vec{B} y \vec{H} .

$$\mu = \vec{B} / \vec{H} \quad (1.3)$$

Donde \vec{B} corresponde a la inducción magnética y surge como respuesta al aplicar un campo magnético \vec{H} a un material. Se relacionan de la siguiente manera:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \text{ [Gauss]} \text{ Para el sistema CGS} \quad (1.4)$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \text{ [Tesla]} \text{ Para SI} \quad (1.5)$$

Donde μ_0 corresponde a la permeabilidad del espacio libre. (*Spaldin, 2003*)

Para clasificar los materiales en función de la interacción con el campo magnético aplicado se utilizan los conceptos de susceptibilidad y permeabilidad magnética. Se clasifican de la siguiente manera (*Callister, Jr., 2009*):

Paramagnéticos: Materiales constituidos por dipolos magnéticos, los cuales surgen por los espines de los electrones desapareados en los átomos, que al estar sin presencia de un campo magnético externo se encuentran orientados en direcciones aleatorias sin una orientación preferente. Al aplicar un campo magnético externo, estos dipolos tienden a alinearse con el campo originando una permeabilidad relativa ligeramente mayor que 1 y una susceptibilidad positiva pero pequeña. Gracias a que la intensidad de la respuesta magnética es muy pequeña, detectar los efectos es casi imposible a menos que el material se someta a temperaturas muy bajas o campos aplicados muy altos.

Diamagnéticos: Característico de los materiales que presentan todos sus electrones apareados en las órbitas atómicas. Al someter este tipo de materiales a un campo magnético externo la magnitud de sus momentos magnéticos es muy pequeña y se orienta en la dirección opuesta al campo aplicado y persiste sólo mientras el campo este presente. Por lo tanto, la permeabilidad relativa es ligeramente menor que la unidad, mientras que la susceptibilidad es negativa y pequeña. El diamagnetismo se encuentra presente en todos los materiales pero es tan débil que solo se puede observar cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes.

Antiferromagnéticos: Los materiales antiferromagnéticos poseen un estado de mínima energía ya que cada uno de los momentos magnéticos del material se orientan en direcciones opuestas respecto de sus vecinos, por lo que presentan momento magnético neto cero. Esta doble direccionalidad se debe a que existen dos subredes ferromagnéticas entrelazadas entre sí pero con sentido opuesto. Estos materiales poseen una permeabilidad relativa ligeramente mayor a 1 y por sobre la temperatura crítica de Néel se vuelven paramagnéticos.

Ferrimagnéticos: Son similares a los antiferromagnéticos ya que presentan la misma característica de dos subredes entrelazadas entre sí, pero a diferencia de estos, los ferrimagnéticos presentan una magnetización neta distinta de cero y en algunos casos es muy intensa. Al aplicar un campo magnético externo los momentos magnéticos tienden a orientarse con dicho campo, incrementando la magnetización.

Ferromagnéticos: Estos materiales se caracterizan por tener sus orbitales parcialmente llenos o vacíos con varios electrones desapareados, lo que genera un fuerte acoplamiento de los momentos magnéticos individuales de grandes regiones de átomos o moléculas,

manteniéndose alineados entre sí y generando un momento magnético fuerte. Estas regiones o dominios surgen para minimizar la energía magnética entre ellas y sus momentos magnéticos se encuentran distribuidos al azar sin un campo magnético aplicado. Por otra parte, estos materiales presentan un alto grado de magnetización en presencia de un campo magnético aplicado por lo que todos sus dominios se orientan en la misma dirección del campo aplicado, en consecuencia estos materiales presentan una susceptibilidad magnética positiva y grande y por ende la permeabilidad es mucho mayor que 1.

Este trabajo de tesis se desarrolló utilizando materiales que presentaban un comportamiento ferromagnético, como lo son el Níquel y el Cobalto.

1.2 Dominios ferromagnéticos

Los materiales ferromagnéticos, como el Níquel y el Cobalto, están formados por pequeñas regiones tridimensionales en las cuales los momentos magnéticos están todos alineados en la misma dirección como en la figura 1.1. Estas regiones se denominan dominios y cada uno está magnetizado hasta la saturación. Los dominios adyacentes están separados por límites de dominio o paredes (aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de espesor), a través de las cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente. Los dominios son de tamaño macroscópico y en el caso de un material policristalino, cada grano puede contener más de un dominio y cada uno de estos puede tener orientaciones de magnetización distintas.

Los dominios ferromagnéticos aparecen para poder minimizar la energía total. A dicha energía contribuyen la energía magnetoelástica, magnetostática, magnetocristalina y la energía de intercambio. (Callister, Jr., 2009)

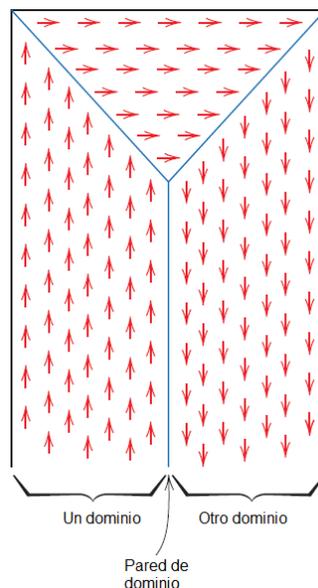


Figura 1.1 Representación de dominios ferromagnéticos (Callister, Jr., (2009). Dominios ferromagnéticos. Materials Science, 814)

1.3 Ciclo de histéresis

Al aplicar un campo magnético externo $\vec{H}_{m\acute{a}x}$ en un material ferromagnético, se produce la saturación de sus momentos magnéticos, en otras palabras estadísticamente todos los momentos magnéticos estarán orientados en la dirección del campo aplicado (ver figura 1.2), esto se conoce como magnetización de saturación.

Se conoce como *histéresis magnética* a la curva cerrada de magnetización en función del campo magnético aplicado. Parte saturando el material con un campo $\vec{H}_{m\acute{a}x}$, para luego llevarlo a un estado inverso de magnetización con un campo $-\vec{H}_{m\acute{a}x}$ y finalmente de vuelta al punto inicial con un campo máximo como en la figura 1.2. Donde la proyección de la recta corta el eje de las ordenadas generando un valor para la *magnetización de saturación* M_s . Al variar $\vec{H}_{m\acute{a}x}$ hasta llevarlo a cero se obtiene que la magnetización es no nula, lo que se conoce como *magnetización remanente* o *remanencia* M_r y se debe a que la pared de dominio no puede revertir su movimiento completamente y volver a su posición original. Al continuar con el barrido del campo aplicado se llega a un punto donde la magnetización del material es nula. Este valor de campo aplicado se denomina *campo coercitivo* o *coercitividad* \vec{H}_c e indica el campo magnético necesario para volver a magnetizar el material en la dirección original o revertir todo el sistema.

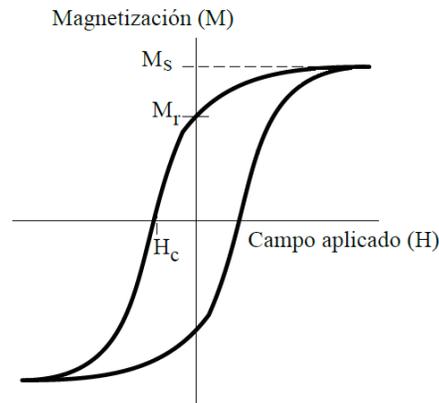


Figura 1.2 Curva de histéresis magnética (Palma, JL., (2012). Histéresis magnética. Influencia de la geometría sobre las propiedades magnéticas en nanoestructuras con orden hexagonal antidots y nanodomas, 15).

El tamaño y la forma de la curva de histéresis de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son de gran importancia práctica. El área dentro de un ciclo representa la pérdida de energía magnética por unidad de volumen por ciclo de magnetización-desmagnetización; esta pérdida de energía se manifiesta en forma de calor que se genera dentro de la muestra magnética y es capaz de aumentar su temperatura. (Callister, Jr., 2009)

En base a las características de la curva de histéresis, los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se clasifican como *blandos* o *duros* (ver figura 1.3). Un material magnéticamente blando tiene una alta permeabilidad inicial y un bajo campo coercitivo. Los materiales que poseen estas propiedades pueden alcanzar la saturación con un campo aplicado relativamente pequeño, es decir de fácil magnetización y desmagnetización. Mientras que un material magnéticamente duro tiene una baja permeabilidad. En términos del comportamiento de histéresis tiene remanencia y coercitividad altas. Y es necesario un campo externo grande para desmagnetizarlo. (Callister, Jr., 2009)

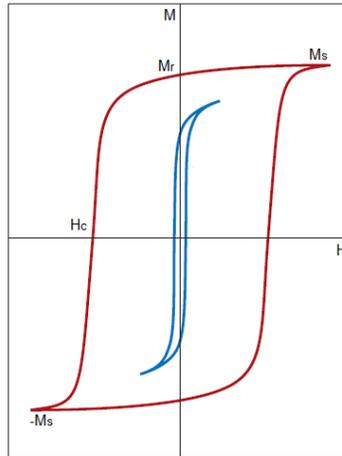


Figura 1.3 Histéresis para materiales ferromagnéticos blandos (curva azul) y duros (curva roja) (Callister, Jr., (2009). Curvas de magnetización materiales duros y blandos. Materials Science, 20)

1.4 Limite superparamagnético

El límite superparamagnético es la respuesta de los materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos cuando el tamaño de estos se encuentra entre [1-100] nm y presentan solo un dominio magnético, es decir se considera que existe un momento magnético gigante, el cual presenta una dirección preferente con respecto a algún campo magnético externo, por lo que es posible hablar de una anisotropía uniaxial. Las partículas que poseen energía de anisotropía (E_k) presentan dos mínimos de energía separados por una barrera energética la que se condiciona por el valor de:

$$E_k = KV \tag{1.6}$$

Donde K es la constante de anisotropía y V el volumen del material.

Ambos mínimos de energías son igualmente estables como se ve en la figura 1.4. La transición de un mínimo a otro se activa térmicamente y la partícula puede cambiar de un estado de

magnetización a otro. Por otra parte si se aplica un campo magnético y se va aumentando su intensidad la curva de energía ya no es simétrica presentando solo un mínimo de energía. Al igual que otros tipos de respuesta magnética, en el superparamagnetismo la temperatura juega un rol importante, induciendo fluctuaciones térmicas en el material las cuales producen vibraciones respecto a la dirección de equilibrio de los momentos magnéticos por lo que a mayor temperatura, mayor será la fluctuación y por ende menor será la magnetización del sistema.

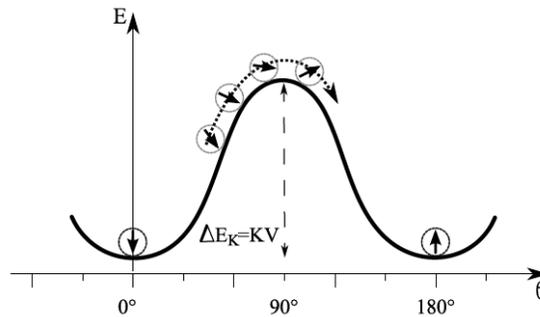


Figura 1.4 Esquema de estados de mínima energía (Palma, JL., (2012). Estados de mínima energía. Influencia de la geometría sobre las propiedades magnéticas en nanoestructuras con orden hexagonal antidots y nanodomos, 17)

1.5 Energías involucradas

Las principales contribuciones energéticas a la energía total de un sistema vienen dadas por:

$$E_T = E_{int} + E_Z + E_{dip} + E_{ani} \quad (1.8)$$

Donde E_{int} es la energía de intercambio, la cual viene dada por la interacción de intercambio de los momentos magnéticos en un material.

$$E_{ex}^{par} = -2JS^2 m_i \cdot m_j \quad (1.9)$$

La energía de Zeeman E_Z , corresponde a la energía de la interacción de cada átomo con un campo magnético aplicado y en términos de energía representa un mínimo cuando la magnetización está alineada con el campo magnético.

$$e_z = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{B} \quad (1.10)$$

La energía dipolar o magnetoestática E_{dip} , corresponde a la interacción entre la magnetización y el campo de desmagnetización \vec{H}_d . Si no hay un campo externo aplicado, el campo desmagnetizante viene dado por la expresión:

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} \quad (1.11)$$

Donde N_d es el factor desmagnetizante el cual depende de la forma del cuerpo y la dirección de magnetización.

La energía de anisotropía E_{ani} , depende básicamente de la dirección de magnetización y de los ejes de la estructura, es decir, el material tendrá una dirección preferente en la cual su energía será mínima.

El estudio de los sistemas fabricados en este trabajo de tesis se centra en la interacción de las energías antes mencionadas.

1.5.1 Energías de anisotropía

La anisotropía magnética se origina a partir de varios factores, los cuales pueden ser de origen cristalográfico, de la forma de la muestra o de la segregación de la muestra, entre otros, por lo que los materiales presentan direcciones fáciles y difíciles de magnetización, representados en la figura 1.5.

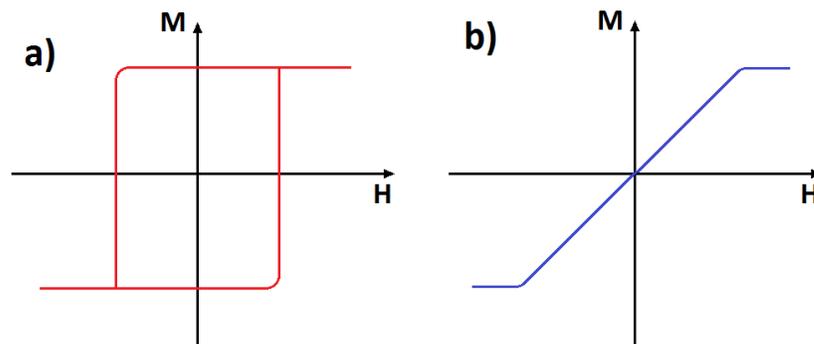


Figura 1.5 Esquema de las curvas de histéresis cuando el campo aplicado es a) paralelo y b) perpendicular al eje de fácil magnetización (Palma, JL., (2012). Comportamientos de la curva de histéresis. Influencia de la geometría sobre las propiedades magnéticas en nanoestructuras con orden hexagonal antidots y nanodomas, 30)

La histéresis magnética corresponde a la resistencia de un material a ser magnetizado. Ya que no todas las direcciones son igualmente probables para la orientación de los dipolos

magnéticos, mientras mayor sea el campo de anisotropía mayor será la coercividad de la histéresis magnética.

La energía de anisotropía es mucho menor que la de intercambio, por lo que no contribuye mayormente a la energía total. Sin embargo, la dirección de la magnetización solo se debe a la energía de anisotropía (Palma, J.L., 2012).

1.5.1.1 Anisotropía uniaxial

En los sistemas hexagonales, la anisotropía depende exclusivamente del ángulo θ entre el eje c y la dirección de la magnetización, como se ve en la figura 1.7. La energía de anisotropía por unidad de volumen tiene la forma de:

$$\frac{E_u}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.12)$$

Donde θ corresponde al ángulo que forma la magnetización con el eje de anisotropía. Los coeficientes K_1 y K_2 son constantes que se obtienen a partir de los experimentos.

Cuando $K_1 > 0$, la energía de anisotropía admite dos mínimos, $\theta = 0$ y $\theta = \pi$, en los cuales la magnetización está a lo largo de la dirección Z , siendo este un eje fácil. Si $K_1 < 0$, la energía es mínima para $\theta = \pi/2$, por lo que cualquier dirección en el plano XY es una dirección fácil y se denomina plano de fácil magnetización. (Guimaraes, 2009)

1.5.1.2 Anisotropía cúbica

La anisotropía cúbica o magnetocristalina se refiere a la tendencia que tiene la magnetización a alinearse a lo largo de una dirección cristalográfica preferida, la cual se denomina **eje de fácil magnetización**. Para un material ferromagnético, las curvas de histéresis típicas de magnetización en los ejes fácil y difícil se muestran en la figura 1.6

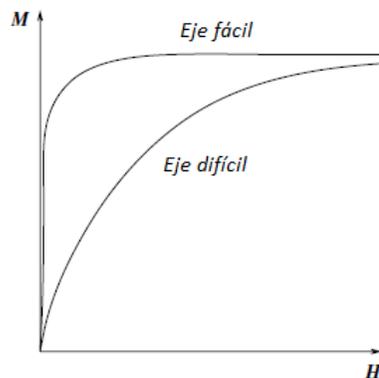


Figura 1.6 Curvas de magnetización para un material ferromagnético con el campo aplicado a lo largo del eje fácil y difícil (Spaldin, N., (2003). Eje fácil y difícil de magnetización. *Magnetics Materials Fundamentals & Applications*, 83)

Para un cristal cúbico, la forma más general que tiene la energía en términos de las potencias de las componentes reducidas de la magnetización (equivalente a los cosenos directores) es:

$$\frac{E_c}{V} = K_{c0} + K_{c1}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) + K_{c2}(m_1 m_2 m_3)^2 + \dots \quad (1.13)$$

Si se reemplazan los cosenos directores por las direcciones de simetría en un sistema cúbico, se obtiene una expresión de la energía para los tres casos. La energía de anisotropía para cada dirección viene dada por el área entre la curva de magnetización y el eje de las ordenadas M.

Para el níquel, clasificado como un material ferromagnético, con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras o fcc, tiene su eje de fácil magnetización en (111) la diagonal principal del cubo, mientras que el cobalto, material ferromagnético, con una estructura cristalina hexagonal compacta o hcp tiene su eje de fácil magnetización en la dirección (0001) axial de la estructura (Spaldin, 2003).

1.5.1.3 Anisotropía de forma

La anisotropía de forma es simplemente una manera de escribir la energía dipolar interna de la partícula. Surge de las propiedades magnetoestáticas internas de la partícula. Por ejemplo, una partícula esférica no presenta anisotropía de forma y la dirección de magnetización en ausencia de campo externo es paralela a su eje de anisotropía magnetocristalina, quedando todos los ejes con el mismo grado de magnetización. Por otra parte, para una partícula no esférica la dirección de la magnetización se determina fuertemente por su forma.

Si se tiene un esferoide, cuyos ejes son **a** y **c**, la constante de anisotropía de forma aumenta a medida que aumenta la relación axial **c/a**, como se ve en la figura 1.7.

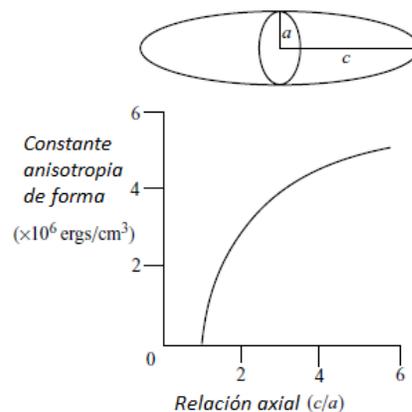


Figura 1.7 Constante de anisotropía de forma en función de la relación axial para un esferoide de Co (Spaldin, N., (2003). Anisotropía de forma. Magnetism Materials Fundamentals y Applications, 139)

Si está uniformemente magnetizado se forman polos magnéticos libres en sus superficies. Como resultado, se produce un campo desmagnetizante (ver ecuación 1.11) en el interior del esferoide debido al potencial de estos polos libres. Este campo desmagnetizante tiene dirección opuesta al campo externo aplicado como se ve en la figura 1.8, donde se aplica un campo externo a un esferoide alargado.

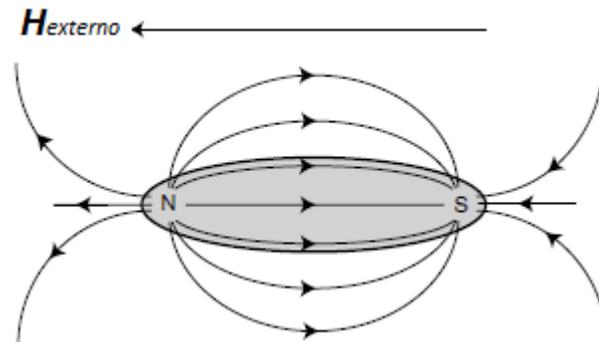


Figura 1.8 Representación del campo desmagnetizante en presencia de un campo externo en un esferoide (Spaldin, N., (2003). Campo alrededor de un esferoide. *Magnetics Materials Fundamentals y Aplicaciones*, 140)

La energía de anisotropía de forma se puede escribir en función de los factores desmagnetizantes como en la siguiente ecuación:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_x - N_z) \sin^2 \theta \quad (1.14)$$

Donde se ha omitido un término de energía de intercambio. La ecuación 1.14 se puede escribir como $E_d = K_s V \sin^2 \theta$, donde $K_s = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_x - N_z)$ es la constante de anisotropía de forma. Para un esferoide con $K_s > 0$, se tendrá un eje fácil identificado por dos mínimos de energía a lo largo del eje polar $\pm Z$ y si $K_s < 0$, se tendrá un plano fácil, plano ecuatorial XY (Spaldin, 2003).

1.6 Modos de reversión magnética

Los procesos de reversión magnética, en general se estudian mediante modelos analíticos, los que se basan en aproximaciones. Estos modelos han permitido la clasificación de los diferentes modos de reversión, así como la coexistencia de ellos. En la actualidad, para los arreglos de nanohilos se conocen 3 mecanismos de reversión principales de la magnetización, los cuales se presentan en la figura 1.9 y se conocen como rotación coherente (C), donde todos los

momentos magnéticos revierten simultáneamente, pared de dominio tipo transversal (T), con el cual todos los momentos rotan progresivamente mediante nucleación y propagación de una pared de dominio transversal, y pared de dominio tipo vórtice (V), donde los momentos rotan progresivamente vía nucleación y propagación de una pared tipo vórtice.

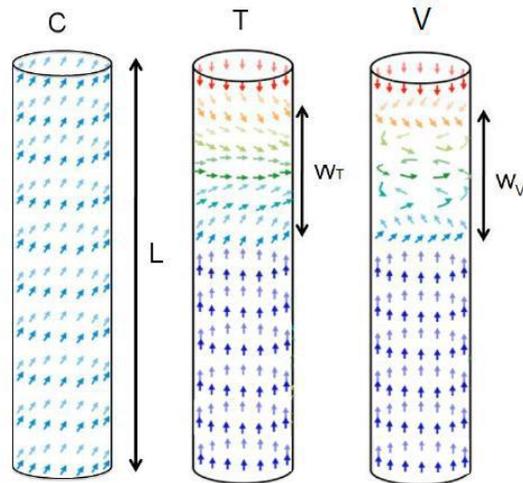


Figura 1.9 Modos de reversión magnética en hilos (Pereira, A., (2013). Modos de reversión de la magnetización. Control de la anisotropía magnética de nanohilos y nanotubos, 34)

1.7 Hipótesis de trabajo

La síntesis controlada de nanohilos multisegmentados de Ni/Co en moldes de alúmina porosa y la adecuada modificación en los parámetros experimentales, permitirá modular el comportamiento magnético de los arreglos para potenciales aplicaciones, por ejemplo en sistemas de grabación magnética.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivos Generales

El objetivo de esta tesis es obtener nanohilos multisegmentados de níquel-cobalto de diámetros pequeños en moldes de alúmina porosa mediante procesos electroquímicos.

1.8.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar sustratos de alúmina porosa con diámetros de poro por bajo los 30 nm.
- Sintetizar nanohilos de materiales puros y composición variable, de Ni/Co.
- Sintetizar nanohilos multisegmentados de Ni/Co con composición variable.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente las nanoestructuras desarrolladas.
- Caracterizar magnéticamente las nanoestructuras.

CAPÍTULO 2

Metodología experimental

La generación de nanohilos mediante procesos electroquímicos en general requiere de una matriz o molde que sirva de contenedor de las nanoestructuras, con el fin de orientar y delimitar el crecimiento de las mismas. En esta línea, una metodología simple y ampliamente utilizada considera la utilización de membranas porosas de alúmina (Lee, W. & Park, S., 2014), la que consiste en la creación de membranas porosas de óxido de materiales (proceso anódico), los cuales presentan una alta reactividad con el oxígeno, es decir, originan de forma natural una capa adherida, extremadamente delgada y exenta de poros que suele llamarse óxido nativo o capa nativa. Esta técnica es muy utilizada debido a su bajo costo y fácil manejo de los parámetros.

En este trabajo de tesis se llevó a cabo el proceso electrolítico de anodización de aluminio (pureza 99,999%), ya que mediante el control preciso de los parámetros de anodización es posible fabricar membranas de alúmina porosa (AAO), logrando obtener poros de diámetro y espesores determinados y constantes, para el posterior electrodeposición de material magnético para la síntesis de los nanohilos.

2.1 Fabricación de alúmina porosa

2.1.1 Limpieza de la superficie

Se utilizan secciones de 20x20 mm de aluminio las cuales pasarán por la limpieza inicial, la que consiste en poner las muestras en un baño con una mezcla de etanol-acetona asistido por ultrasónidos durante 3 minutos, dejando secar a temperatura ambiente. Es importante destacar que en todo momento la manipulación de muestras es con pinzas y guantes. Esta primera limpieza se realiza con el fin de remover grasa, polvo e impurezas superficiales.

Con el fin de conseguir un buen proceso de anodización del Al, se debe realizar un segundo tratamiento superficial a la muestra, el cual consiste en un pulido electroquímico o electropulido. Con esta segunda limpieza se busca reducir las microrugosidades y generar una superficie lo más lisa posible, debido a que el método de anodización es muy sensible ante imperfecciones. Este proceso se basa en el principio de la electrólisis, el cual consiste en un flujo de corriente en una solución, fundamental de etanol (C_2H_5OH) y ácido perclórico ($HClO_4$) como electrolito, en proporción 3:1, respectivamente.

Para realizar este proceso, se utilizó una fuente de poder GW instek *Programmable Power Supply* desde la cual el polo positivo (+) se conectó a la muestra, la que actúa como ánodo. Ésta fue ubicada en el centro de dos placas de aluminio, las cuales fueron conectadas al polo negativo (-) de la fuente de poder, actuando como cátodo. Este conjunto es sumergido en el recipiente que contiene el electrolito, como se ve en la figura 2.1. Cuando se enciende la fuente

de poder y circula la corriente, el electrolito actúa como conductor para permitir que los iones del metal se retiren desde la muestra. El campo eléctrico que se genera entre la celda de aluminio y la muestra no es homogéneo debido a la superficie rugosa que ésta presenta, es por esto que el campo eléctrico en la superficie no es homogéneo y se concentra en las zonas más altas, de esta forma se reduce la altura de la irregularidad y comienza un ataque homogéneo en la superficie de la muestra de Al. Para permitir una distribución homogénea de los iones y mantener una temperatura y pH constante durante todo el proceso, se utiliza un agitador magnético. El proceso de electropulido produce un aumento en la temperatura del electrolito, por lo que se debe controlar este parámetro, sumergiendo el sistema en un baño frío de hielo, logrando mantener la temperatura alrededor de los 6°C.

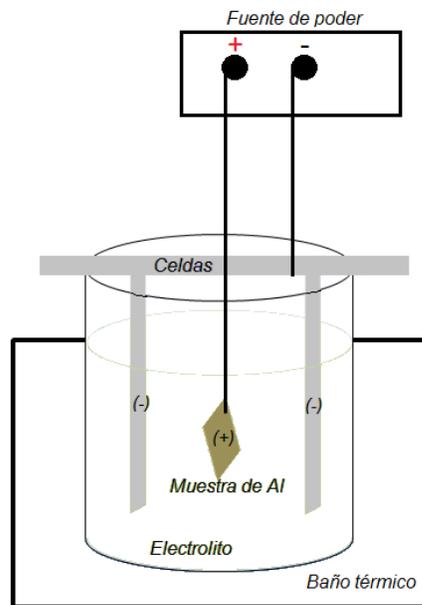


Figura 2.1 Esquema del proceso de limpieza de la muestra, electropulido.

El electropulido se llevó a cabo durante 3 minutos a 20 [V] y manteniendo como máximo 2 [A] de corriente. Una vez terminado el proceso, se retira la muestra rápidamente del medio electrolítico y se lava con agua destilada, etanol y acetona con el fin de retirar los residuos ácidos. Finalmente se seca la muestra con un flujo de aire con el fin de evitar manchas en la superficie. En la figura 2.2 se muestra un trozo de aluminio sin electropulir (izquierda) y electropulido (derecha).



Figura 2.2 (Izquierda) trozo de aluminio sin electropulir. (Derecha) trozo de Aluminio electropulido.

2.1.2 Método de anodización

Para el desarrollo de este trabajo se lleva a cabo un proceso electrolítico de anodización, en el cual se hace crecer una capa o membrana porosa de óxido de aluminio (alúmina) denominada AAO. Para este proceso se tienen tres opciones, las cuales dependen de la solubilidad de la alúmina en el electrolito:

- a) Si la alúmina no es soluble en el electrolito se obtiene una película de óxido no porosa y aislante, conocida como *capa límite o barrera*. Cuando la película alcanza un espesor límite, ésta actúa como una barrera eléctrica y se detiene su crecimiento. (Hass, 1949)
- b) Si la alúmina es altamente soluble en el electrolito, la película se disuelve completamente.
- c) Si el electrolito disuelve ligeramente la alúmina, se comienza a crear poros en la superficie de ésta. Serán estos los que se utilizan como moldes para el futuro crecimiento de los nanocilindros en su interior.

El crecimiento de películas porosas desordenadas utilizando diversos electrolitos fue intensamente estudiado durante el último siglo debido a sus aplicaciones industriales.

En 1932, S. Setoh y Miyata, descubrieron que los recubrimientos porosos que se formaban en el óxido de aluminio estaban constituidos por una capa interna muy fina y sin poros, denominada capa de barrera y que su espesor era del orden del tamaño del poro. En 1953 Keller, Hunter y Robinson definieron un modelo básico que facilitó el entendimiento de las propiedades físicas y químicas de la alúmina porosa. Este modelo señala que los poros se ordenan en una estructura hexagonal compacta, tipo panal de abeja, y presenta geometría cilíndrica que atraviesa perpendicularmente al sustrato original de Al, excepto la capa barrera y que el fondo de los poros tiene una forma redondeada. Junto con esto, determinaron una relación entre el voltaje aplicado y el espesor de la capa barrera, dado por:

$$D \approx \alpha V \quad (2.1)$$

Donde D es el espesor de la capa barrera, V el voltaje aplicado y α una constante de valor típico entre 1.2 y 1.4 nm/V.

No fue hasta 1995 *Masuda y Fakuda*, que propusieron un método de doble proceso de anodización que permite obtener una película de alúmina porosa con un alto orden en la red de poros y una distribución homogénea del diámetro de estos. Este doble proceso, consiste en una primera anodización de corta duración (en figura 2.3) b), luego la remoción de la alúmina formada c) para finalizar con una segunda anodización d), donde la duración dependerá del espesor de alúmina que se requiera.

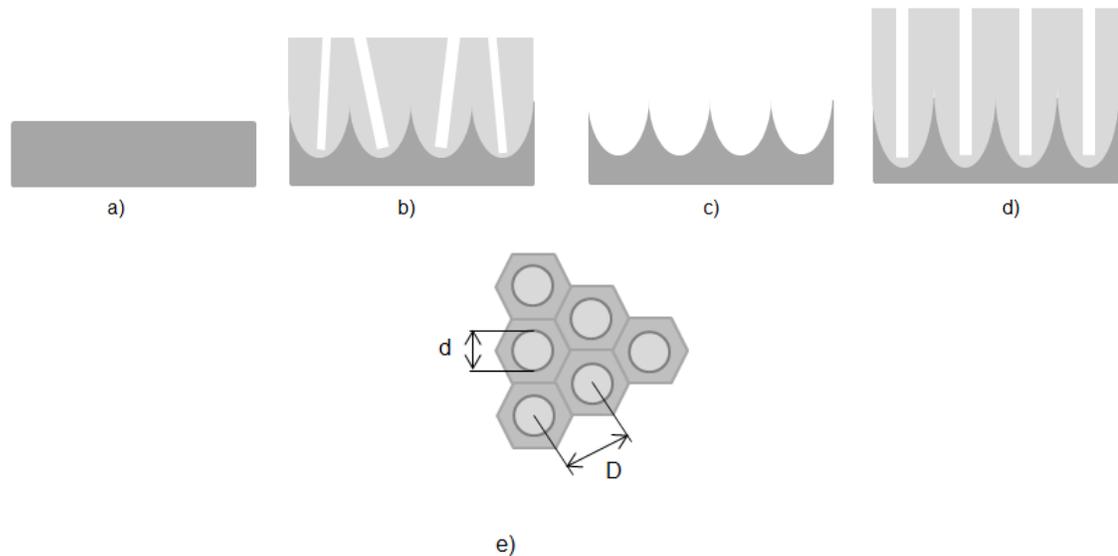


Figura 2.3 Proceso de doble anodizado a) trozo de aluminio electropulido; b) alúmina en la primera anodización; c) remoción del Al_2O_3 ; d) alúmina en la segunda anodización; e) vista superior de la membrana de alúmina porosa donde d es el diámetro de los poros y D es la distancia entre poros.

La auto-organización que se presenta implica que el tamaño de los poros es homogéneo, al igual que la separación entre estos. Los poros se crean por la tensión generada en la interfase aluminio-alúmina, ya que ésta se desplaza a causa de la anodización. En 1998 *Jessenky, Müller y Gössele*, encontraron que esta tensión provoca una fuerza repulsiva entre poros formando una distribución hexagonal entre ellos.

2.1.3 Parámetros de anodización

Para controlar características como diámetro de poros y/o espesor de las AAO se debe controlar los siguientes parámetros.

- Concentración y tipo del electrolito: Para la elección del electrolito se debe tener en cuenta la morfología que se desea obtener en la membrana. El ácido que se utilizó en este trabajo fue ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Se tabularon parámetros para su uso, según las características morfológicas requeridas en las membranas.
- Temperatura del proceso: Es importante considerar este parámetro, ya que este tipo de ácidos presentan una mayor reacción a temperatura ambiente provocando una porosidad aguda (*Lizarbe, 1984*), en consecuencia la temperatura para el proceso de anodizado debe ejecutarse bajo ambiente para asegurar la disolución parcial y no completa de la película de alúmina que se está generando, además esto servirá para evitar el calentamiento local que se podría generar debido a la aplicación del voltaje, provocando que el campo eléctrico aplicado no sea homogéneo en la superficie a anodizar. Finalmente a menor temperatura más lenta será la creación de alúmina lo que produce menos imperfecciones.
- Potencial: Este parámetro controla las características geométricas que presentan las membranas porosas, tales como el espesor de la capa barrera (ver ecuación 2.1) que es determinado por el voltaje aplicado, así como también la separación entre los poros, como se ve en la siguiente ecuación.

$$D' = kV \quad (2.2)$$

Donde k [nm/V] toma valores entre $2,5 \leq k \leq 2,8$. La cual fue determinada experimentalmente, en $2,5$ [nm/v]. (*Li, Müller, Birner, Nielsh & Gössele, 1990*)

- Tiempo de anodización: Este parámetro permite determinar el largo o espesor de los poros, es decir, el espesor de la AAO en la que posteriormente se sintetizarán los nanohilos. El tiempo dependerá del electrolito que se utilice. En este trabajo el tiempo requerido fue determinado realizando ensayos con dicha solución.

En esta tesis se buscó fabricar AAO que tuviera poros de 20 nm de diámetro y espesor de membrana de $10\text{ }\mu m$, las cuales presentaron una alta complejidad en su fabricación debido a las dimensiones.

Primera anodización:

En la figura 2.4 se muestra el esquema del sistema de anodización, el cual se compone por una celda de teflón, ya que es un material inerte y presenta alta resistencia al ataque químico como el del ácido sulfúrico y sus propiedades no se ven afectadas en un amplio rango de temperatura, es decir es un buen conductor térmico. Entre el fondo de ésta y la base de cobre, se ubica el trozo de aluminio electropulido, el cual actuará como ánodo e irá conectado al polo positivo de la fuente de poder *Keithley 2400 Source Meter*, mientras que el electrodo de metal inerte es el cátodo, en este caso utilizamos un alambre de platino. Todo este sistema está sumergido en el electrolito al interior de la celda de teflón.

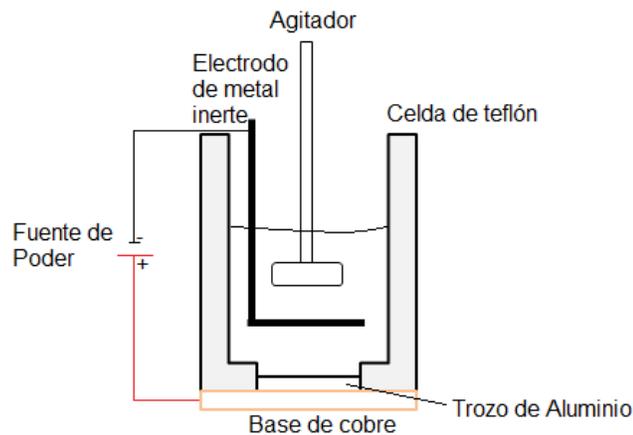


Figura 2.4 Esquema del montaje para llevar a cabo el proceso de anodizado del aluminio.

La siguiente tabla enuncia cada uno de los parámetros que se utilizaron en el primer proceso de anodización.

Tabla 2.1 rangos utilizados en cada parámetro.

Electrolito	Concentración	Voltaje [V]	Temperatura [°C]	Tiempo (min)
H ₂ SO ₄	0,3 M	20	0	60

El ácido utilizado como electrolito fue el sulfúrico (H₂SO₄), con una concentración de 0,3 molar, el cual fue preparado con un 5% de etanol para bajar el punto de fusión del electrolito y así evitar el congelamiento de éste. Una vez montada la muestra en la celda de teflón, se vierte el electrolito, el cual se dejó enfriar previamente hasta los 0°C. Todo el sistema de anodización se sumerge en un baño térmico con recirculación de agua (LabTech) a -3°C, además se utilizó agitación mecánica en todo el proceso con una paleta de teflón, para lograr una mejor distribución de la temperatura y una distribución homogénea de las líneas de corriente. Una vez que el sistema llega al equilibrio térmico (0°C), se comienza la anodización durante 1 hora, con

voltaje aplicado constante de 20V. Se anodiza durante 1 hora por que sólo se necesita hacer el molde para el crecimiento de los poros (ver *Figura 2.3c*). Estos parámetros se fijaron de tal manera que el ácido actuara lentamente en la superficie del aluminio, formando poros pequeños.

Remoción de Al_2O_3 :

Luego de la primera anodización, se generan poros muy desordenados y diámetros inhomogéneos, esto se debe a que en el comienzo las corrientes que se generan son aleatorias y posteriormente se presentan concentraciones locales de éstas, es por ello que la primera capa de alúmina no presenta geometría homogénea. Para eliminar esta capa, se realiza un ataque químico selectivo, atacando sólo a la alúmina y no al aluminio. Esta solución se compone por 1,8 grs. de ácido crómico (CrO_3), 7 grs. de ácido fosfórico (H_3PO_4) y se completa con agua destilada hasta alcanzar los 100 ml. El tiempo que se demora en atacar el óxido es similar al tiempo de la primera anodización, en este caso se removió durante 1 hora a 45 °C. El motivo por el cual se usa temperatura por sobre la ambiental, es para acelerar el proceso de remoción. Teniendo en cuenta que la superficie de aluminio no debe ser dañada, se registró que sobre los 45°C la muestra comienza a sufrir daños físicos.

Una vez eliminado el óxido, la superficie del aluminio queda marcada con una estructura en forma de valles ordenados hexagonalmente, donde cada valle (ver *Figura 2.3c y 2.3d*) servirá como molde para el crecimiento de los poros que se generarán en la segunda anodización.

Segunda anodización:

Para esta segunda anodización, se mantienen las mismas condiciones del primer proceso, ya que como se mencionó anteriormente, se requieren poros del orden de los 20 nm, solo se varió el tiempo de anodización, del cual dependerá el espesor de membrana que se desee. Para el ácido sulfúrico, se estableció que la tasa aproximada de crecimiento del óxido de aluminio es de 2,5 $\mu m/hr$ y se requería una membrana de espesor de 10 μm por lo que este segundo proceso duró 4 horas.

2.2 Síntesis de nanohilos

Se utilizaron las AAO como moldes para la síntesis de nanohilos multisegmentados de Ni/Co. Para realizar esto, se utilizó el método de depósito electroquímico. Mediante esta técnica es posible obtener sistemas homogéneos con composición y dimensiones controladas. Para esto se aplica un voltaje constante durante todo el proceso a través de una fuente de poder. Antes de llevar a cabo esta síntesis se debió realizar modificaciones en las AAO, las cuales se especifican a continuación.

2.2.1 Pre-tratado de las AAO

Remoción de aluminio metálico:

Para la fabricación de nanohilos es necesario tener un contacto eléctrico en una de las caras de la AAO, para esto se realizó un destape de la cara inferior de ésta. Este proceso consiste en la remoción del aluminio metálico no anodizado como se ve en la figura 2.5. Este proceso consiste en un ataque químico a la muestra, donde la parte trasera o bien la parte contraria a la anodización se pone en contacto con una solución compuesta por: 3,6 grs de cloruro de cobre di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), 50 ml de ácido clorhídrico al 40% de pureza (HCl) y completando con agua destilada hasta los 100 ml. Donde el $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ reacciona con el aluminio metálico permitiendo su completa disolución, pero el proceso no es cien por ciento selectivo y también ataca la alúmina existente, aunque más lentamente.



Figura 2.5 (Izquierda) membrana AAO con Al metálico. (Derecha) membrana AAO sin Al metálico.

Se determinó que la solución ataca a más del 80% del Al metálico después de los 3 minutos de contacto con la muestra y entre el minuto 4 y 5 actúa completamente sobre el Al metálico presente. Luego de este tiempo comienza el ataque la alúmina presente en la AAO.

Apertura de poros:

Para poder generar el contacto eléctrico que se mencionó anteriormente, se debe realizar la apertura de poros por la misma cara que se retiró el aluminio metálico como se muestra en la figura 2.6. Esto se lleva a cabo mediante un ataque químico a la alúmina utilizando una solución acuosa de ácido fosfórico al 10%W a temperatura ambiente. El criterio para determinar si los poros están abiertos o no consiste en que, sobre un papel pH se apoya la cara opuesta a la remoción de aluminio metálico, mientras que por la cara que queda hacia arriba (cara donde se removió Al metálico y los poros están cerrados) se deja caer una gota de esta solución, entonces cuando el papel pH cambia de color, es porque los poros ya están abiertos. Se estableció que para AAO de diámetro de 20 nm, el tiempo usado en abrir la totalidad de poros es de 35 minutos a temperatura ambiente. Esto se corroboró con análisis SEM.



Figura 2.6 Representación del proceso de abertura de poros.

Depósito de Ag:

Para finalizar con la preparación de la AAO para el electrodeposito, se incorporó una película continua de plata (Ag) en la parte donde se abrieron los poros en los tratamientos anteriores, con el fin de crear un contacto metálico. Este depósito se realiza mediante pulverización catódica (*Sputtering*) y el equipo utilizado fue el *sistema de alto vacío INTERCOVAMEX*. Esta técnica consiste en el depósito de un material mediante la ionización de un gas, con el cual se pueden arrancar átomos o moléculas de un blanco, pudiendo llegar éstas al sustrato, en este caso AAO.

A continuación, se presentan los parámetros de depósito de Ag.

Tabla 2.2 Parámetros para depósito de plata por sputtering.

Tiempo	Potencia (W)	Flujo de Ar (sccm)	Presión (torr)	Espesor (nm)
12 m 30 s	50	20	2×10^{-4}	150

Se depositaron 150 nm para ayudar a dar rigidez a la AAO ya que al tener un espesor de 10 μm la membrana es muy frágil a la manipulación.

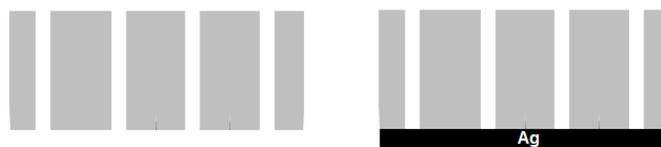


Figura 2.7 Esquema de AAO depositada con Ag para hacer contacto eléctrico.

2.2.2 Electrodeposición

Para llevar a cabo este proceso, se necesitó realizar un montaje como el de la *figura 2.8*.

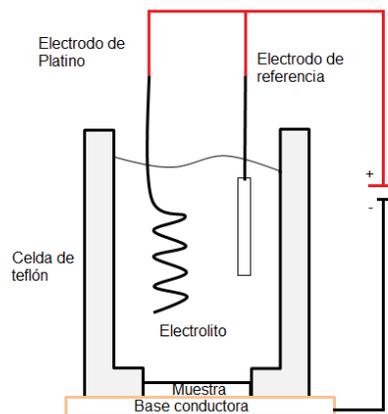


Figura 2.8 Esquema del montaje utilizado para el electrodeposito, modo potenciostato.

El electrodeposito se hace en una celda electroquímica de teflón que contiene la solución y los tres electrodos. La muestra se dispone en el fondo de la celda, de tal manera que la plata depositada por sputtering quede en contacto con la base conductora y la superficie por la cual se formaron los poros quede en contacto con el electrolito.

El contra electrodo de platino y el de referencia (Ag/AgCl) se conectan en paralelo y luego al terminal positivo mientras que la muestra es conectada al terminal negativo. Para llevar a cabo el electrodeposito, se aplica una tensión que induce la reducción de los cationes metálicos y consecuente precipitación en la cavidad interna de los poros. Por otra parte, el electrodo de referencia permite realizar un seguimiento del potencial de trabajo durante el proceso de depósito.

2.2.3 Parámetros de electrodeposito

Se utilizó este método para fabricar cinco arreglos de nanohilos de Ni, Co y con variaciones de composición y tres arreglos multisegmentados con diferentes concentraciones de níquel y cobalto en cada segmento, con diámetro de 20 nm y largo o espesor de membrana de 10 μm . Se realizaron los siguientes arreglos (sistema de referencia):

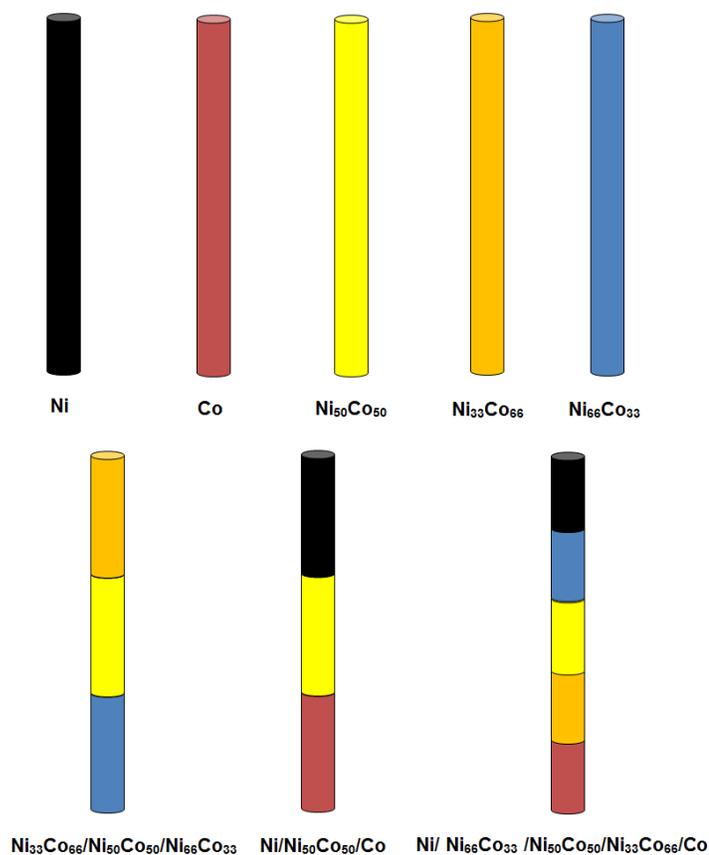


Figura 2.9 Esquema de los sistemas de nanohilos sintetizados en AAO.

Para llevar a cabo esta etapa de síntesis, se prepararon soluciones precursoras de Níquel y Cobalto de composición definida. En la siguiente tabla se especifican las concentraciones de éstas según la solución que se desea sintetizar para 50 ml de agua destilada y 22,5 gr de ácido bórico (H_3BO_3).

Tabla 2.3 Cantidad de sal, en gramos, para la síntesis de los electrolitos a electrodepositar.

<i>Sales</i> <i>Solución</i>	<i>NiCl₂ 6H₂O (grs.)</i>	<i>CoCl₂ 6H₂O (grs.)</i>
<i>Ni</i>	22,5	0
<i>Co</i>	0	22,5
<i>Ni₅₀Co₅₀</i>	11,3	11,3
<i>Ni₆₆Co₃₃</i>	15	7,5
<i>Ni₃₃Co₆₆</i>	7,5	15

La solución electrolítica se preparó diluyendo los 22,5 gr de H_3BO_3 en 50 ml de agua destilada con agitación magnética y temperatura, ya que este ácido no es soluble en agua a temperatura

ambiente, por lo tanto calentando el sistema sobre los 60°C se obtiene la disolución de este. Luego, se agregaron las sales de Ni y Co según la tabla 2.3. Para estas concentraciones de sales se obtiene que las soluciones de Co y Ni presentan un pH igual a 4,5 mientras que las de Ni₅₀Co₅₀, Ni₆₆Co₃₃, Ni₃₃Co₆₆ presentaron pH 4,3. Con esto, se decidió trabajar con las soluciones siempre y cuando el pH estuviera entre 4 y 4,5, de esta manera se pretende no variar la conducción iónica y no alterar la tasa de electrodepósito.

Se fabricaron ocho arreglos diferentes como los de la figura 2.9. Para cada uno de ellos se obtuvieron los tiempos de depósito que se observan en la tabla 2.4, con una tasa de depósito de 2 μm/min utilizando un potencial de trabajo de 1.3 [V].

Tabla 2.4 Materiales y tiempo de depósito para cada sistema fabricado.

Nombre	Contenido	Tiempo
M1	Ni	5 min.
M2	Co	5 min.
M3	Ni/Ni ₅₀ Co ₅₀ /Co	1 min 36 s (c/solución)
M4	Ni ₃₃ Co ₆₆ /Ni ₅₀ Co ₅₀ /Ni ₆₆ Co ₃₃	1 min 36 s (c/solución)
M5	Ni ₅₀ Co ₅₀	5 min
M6	Ni ₃₃ Co ₆₆	5 min
M7	Ni ₆₆ Co ₃₃	5 min
M8	Ni/Ni ₆₆ Co ₃₃ /Ni ₅₀ Co ₅₀ /Ni ₃₃ Co ₆₆ /Co	1 min 36 s (c/solución)

Para los sistemas multisegmentados la nomenclatura será la siguiente:

A: Ni/Ni₅₀Co₅₀/Co

B: Ni₃₃Co₆₆/Ni₅₀Co₅₀/Ni₆₆Co₃₃

C: Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co

2.2.4 Remoción de alúmina

Según cuál sea el tipo de caracterización al que se someterá la muestra, corresponde un tratamiento post-síntesis.

Para caracterizar morfológicamente mediante análisis de microscopía de transmisión (TEM) es necesario tener los nanohilos libres de la membrana, ya que el medio donde están inmersos (Al₂O₃) presenta características aislantes que no permiten generar buenas imágenes. Es por esto, que se realiza un proceso de ataque selectivo, el cual consiste en sumergir en un recipiente con CrO₃ + H₃PO₄ un trozo de muestra durante al menos 24 horas a 35°C, obteniendo los hilos libres del molde de óxido de aluminio que los contiene. Ésta solución es la misma que se utiliza después del primer proceso de anodización y es la que elimina la primera capa de alúmina generada.

2.3 Caracterización morfológica, elemental y magnética.

2.3.1 Caracterización morfológica

Para llevar a cabo la caracterización morfológica de los arreglos multisegmentados, en relación al diámetro de poros y al largo de la membrana, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés) y un microscopio de transmisión (TEM, siglas en inglés)

El equipo SEM, *Carls Zeiss EVO 10 MA* (figura 2.10) disponible en el laboratorio de Magnetismo de la Universidad de Santiago de Chile, utiliza electrones emitidos por un filamento de tungsteno que son acelerados y alineados a través de una columna que posee lentes electrostáticos y magnéticos, para finalmente incidir sobre la muestra e interactuar con ésta. Los electrones son recogidos por alguno de los detectores del equipo, según lo que se desee analizar. La imagen que se genera es principalmente entregada por los electrones secundarios (SE) que son los emitidos por dispersión inelástica del haz que incide sobre la muestra y poseen energía inferior a los 50 eV. Los electrones retrodispersados (BSE, siglas en inglés) son otra fuente de la cual se obtiene la imagen de la muestra, estos son detectados por un detector que registra las dispersiones elásticas de estos. Cuando salen de la muestra poseen una energía superior a los 50 eV. En este equipo se utilizaron soportes con un ángulo 0° con respecto a la incidencia del haz de electrones, para poder ver los hilos en la alúmina y determinar el largo de estos.



Figura 2.10 Equipo SEM disponible en Universidad de Santiago de Chile.

El equipo TEM, *Hitachi HT7700* (figura 2.11) también disponible en Universidad de Santiago de Chile, emite desde lo alto del tubo vertical un haz de electrones hacia abajo, el que es guiado a lo largo de este por lentes electromagnéticos. Este rayo se trasmite a través de la muestra, ubicada en la columna, y se transmite en el colector inferior del equipo.



Figura 2.11 Equipo TEM utilizado en la caracterización morfológica y estructural, disponible en Universidad de Santiago de Chile.

2.3.2 Caracterización elemental

Para estudiar la composición de los nanohilos multisegmentados, se utilizó el equipo SEM para realizar espectroscopía de dispersión de electrones (EDS, siglas en inglés), como se ve en la figura 2.10. El sistema para realizar este análisis se encuentra acoplado en el costado del equipo SEM.

2.3.3 Caracterización magnética

La caracterización magnética se realizó usando un magnetómetro de fuerza alterna (AGFM por sus siglas en inglés) (figura 2.12), disponible en el laboratorio de magnetismo de la Universidad de Santiago de Chile. Posee una sensibilidad de 5×10^{-5} emu y una capacidad de 1,3 T. Este equipo consta de un electroimán que en sus polos posee un par bobinas que generan un pequeño campo magnético alterno entorno a una cierta frecuencia específica que está relacionada con la muestra a medir. La medición de los momentos magnéticos se realiza poniendo la muestra a caracterizar sobre un piezoeléctrico, el que se ubica en el centro del sistema de bobinas. Las condiciones de resonancia de este sensor dependen de la cantidad de material magnético presente en la muestra, por lo que se requiere realizar un ajuste de la frecuencia de las bobinas para que el campo producido por éstas resuene con el piezoeléctrico y así lograr una buena medición. Gracias a la configuración del sistema, es posible realizar mediciones magnéticas angulares a la muestra, utilizando dos tipos de piezoeléctricos a la vez para barrer desde el ángulo 0 a 90° con respecto a la dirección de aplicación del campo magnético.



Figura 2.12 Equipo AGFM utilizado para caracterización magnética.

CAPÍTULO 3

Resultados

3.1 Estudios Morfológicos y estructurales

La caracterización morfológica contempló el estudio de las membranas y los nanohilos. Se utilizó microscopía de barrido y de transmisión debido a la baja dimensionalidad del diámetro de los arreglos

3.1.1 Morfológicos

El molde o sustrato es el encargado de dar las características morfológicas a las nanoestructuras sintetizadas en ellas. Estas nanoestructuras adquieren la forma que tenga cada uno de los poros utilizados como patrón. Es por esto que al caracterizar una AAO se está caracterizando morfológicamente a la nanoestructura.

Al realizar el proceso de anodización, se obtiene el gráfico 3.1 el que presenta el comportamiento de la densidad de corriente J del proceso. En la gráfica se distinguen los regímenes asociados a las distintas etapas del crecimiento de los poros en la membrana.

En la primera etapa, *régimen 1*, de la gráfica se observa una fuerte disminución de la densidad de corriente, lo que se asocia a una fuerte resistencia del sistema al movimiento de iones O^{2-} desde el electrolito hasta la intercara metal-óxido, la cual tiene relación con el espesor de la capa de barrera que comienza a crecer en la primera etapa de anodización.

En el *régimen 2*, debido a la pequeña rugosidad presente en la superficie del sustrato de Al, se presentan pequeños valles distribuidos de manera aleatoria en los cuales se produce la concentración local del campo eléctrico y con ello el aumento local de la temperatura (efecto Joule local), aumentando la acción disolvente del ácido (*Cassie & Baxter, 1944*) (*Oner & McCarthy, 2000*). Debido a la acción disolvente local, disminuye la resistencia del sistema, provocándose así un aumento en la densidad de la corriente.

En el *régimen 3*, el incremento de la densidad de corriente finaliza en un máximo que es interpretado como el momento en el que la cantidad de óxido crecido en la intercara óxido-metal y la disuelta en los poros se compensan. Desde este punto, se mantiene constante el espesor de la capa barrera durante el resto del proceso. En los puntos donde no se produce disolución del óxido, la tasa de crecimiento será mayor que la de disolución del electrolito.

Finalmente en el *régimen 4*, la densidad de corriente alcanza un comportamiento estable. En este último régimen, los poros tienden a ordenarse en una estructura hexagonal centrada (HC), con la intención de homogeneizar el campo eléctrico en toda la superficie y minimizar las tensiones. (*Mohammad, Das, Chen, Sands & Janes, 2010*)

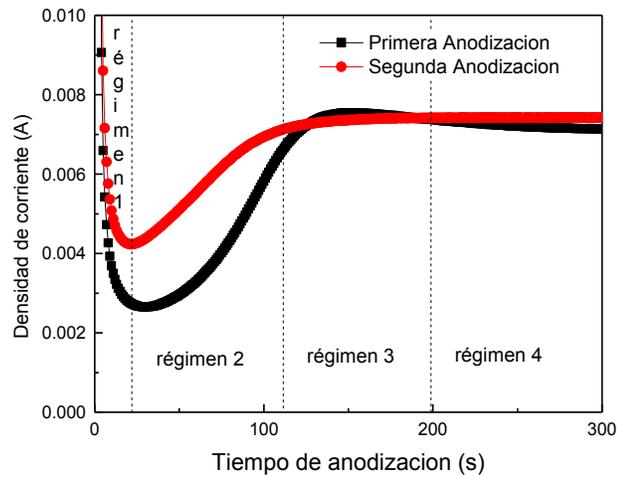


Gráfico 3.1 Curvas de densidad de corriente J en función del tiempo. La curva negra representa al primer proceso de anodización. La curva roja corresponde al segundo proceso de anodización. En ambos procesos de utilizaron los mismo parámetros, pero distintos tiempos.

Los parámetros de anodización están presentados en la tabla 2.1 y los resultados del proceso de anodización presentes en la figura 3.1 mientras que la figura 3.2 presenta la distribución de poros de las AAO sintetizadas.

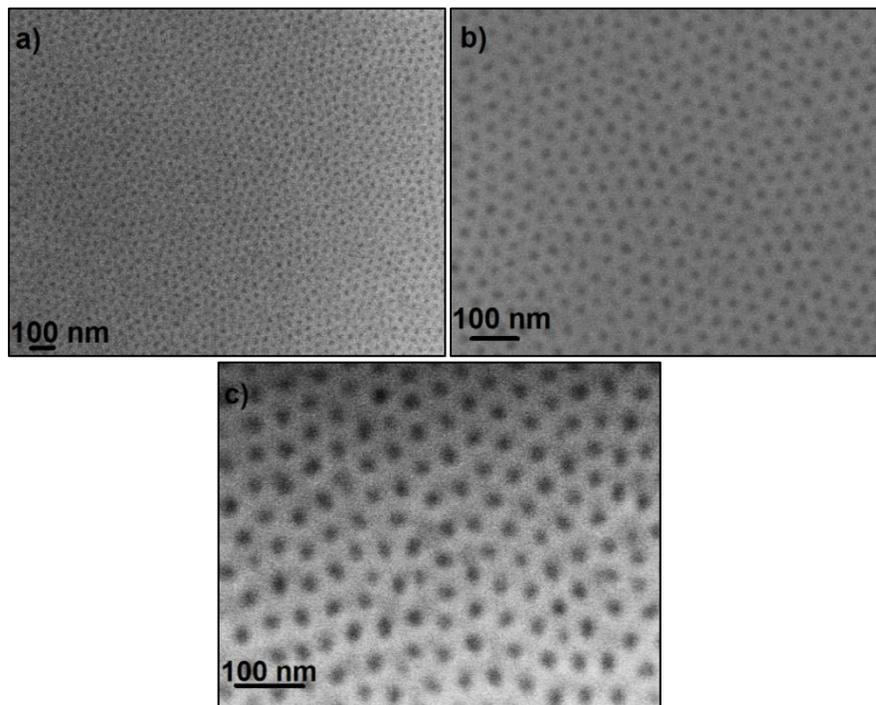


Figura 3.1 Membrana de AAO obtenida mediante el doble proceso de anodización, vistas mediante SEM.

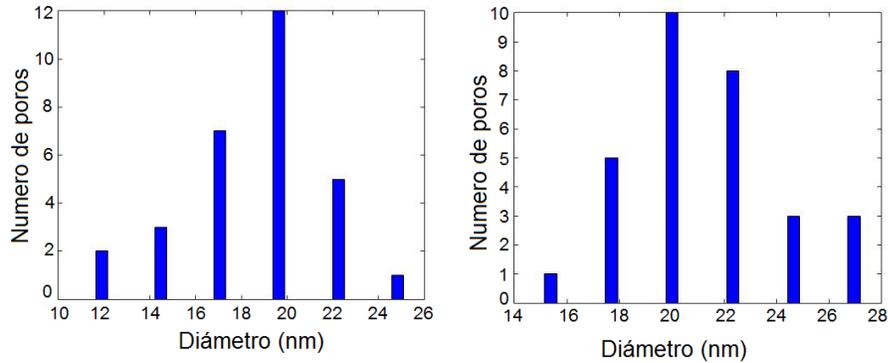


Figura 3.2 Distribución de poros para dos AAO, de distintos sets utilizadas para realizar la síntesis de los nanohilos.

En las imágenes de la figura 3.1 se muestra el resultado del proceso de anodización, el cual se llevó a cabo a 0°C aplicando un potencial constante de 20V durante 4 horas para la segunda anodización. En la figura 3.1 a) no se logra distinguir como los poros se autoorganizan de forma hexagonal pero si que se logró generar una alúmina porosa. Sin embargo en la figura 3.1 b) se logra ver ordenamiento hexagonal por secciones incluso se pueden identificar los límites de estas secciones, los cuales surgen de los bordes de grano que tenía el aluminio antes del anodizado. Finalmente en la figura 3.1 c) se logra ver los poros presentes en la AAO, lo que permitió extraer información para determinar el diámetro de poro y poder confirmar la existencia de poros y así continuar con el proceso de síntesis de los nanohilos.

En la figura 3.2 se presenta la distribución de tamaño de poros para dos membranas representativas, con el fin de corroborar la información del diámetro de poro esperado.

3.1.1.1 Resultados de los Nanohilos

Para realizar una caracterización morfológica de los nanohilos sintetizados, se debe recordar que las características que posean los hilos serán correspondientes a las características de las membranas. Entonces teniendo en cuenta los siguientes datos de la tabla 3.1

Tabla 3.1 Comparación entre la morfología de la AAO y los nanohilos.

	AAO	Nanohilos
Diámetro de poros (nm)	~20	~20
Espesor de AAO/Largo hilo (µm)	~10	~10

Para corroborar los resultados de la tabla 3.1 se realiza análisis SEM y TEM a los sistemas fabricados, como se muestra en la figura 3.3a) donde se puede ver un arreglo de nanohilos parcialmente sin alúmina que presentan un largo de alrededor de 10 µm equivalente al espesor de las AAO sintetizadas. Mientras que en las figuras 3.3b) y 3.3c) se puede ver, mediante TEM,

un hilo correspondiente a uno de los arreglos multisegmentados a una escala de 100 nm y a una escala de 20 nm, logrando corroborar los parámetros geométricos establecidos en la AAO.

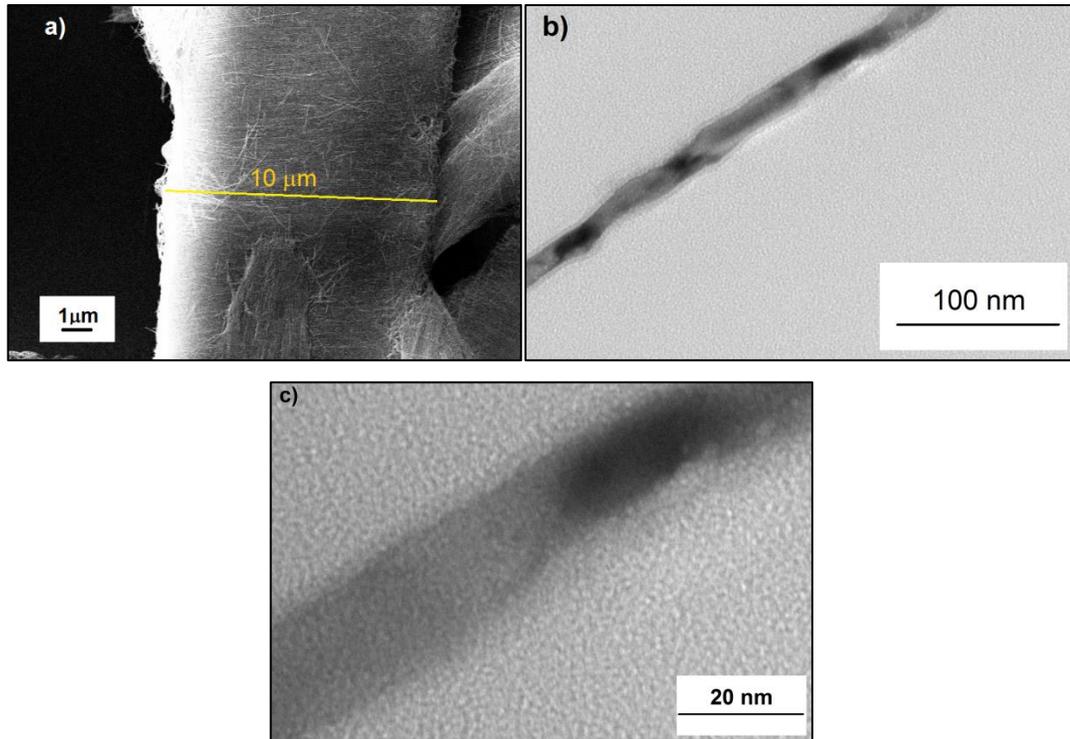


Figura 3.3 a) Imagen SEM de un arreglo de nanohilos sin alúmina. b) Imagen TEM de un hilo. c) imagen TEM de un hilo a escala de 20 nm.

3.1.2 Estructurales

Las soluciones descritas en la tabla 2.3, con las cuales se sintetizaron los sistemas de nanohilos, se analizaron mediante espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) y microscopía de transmisión de electrones (TEM).

3.1.2.1 TEM

Luego de disolver la membrana de alúmina que contenía y soportaba los hilos, estos se dispersaron en etanol para ser depositados en el porta muestras.

En la figura 3.4 se puede ver un enjambre de hilos libres. A partir de esta imagen se puede asegurar la homogeneidad de la muestra. Mientras que en las imágenes de las figuras 3.5 y 3.6 se logra ver hilos aislados los cuales son de aspecto regular y homogéneo, con un diámetro que corresponde al diámetro de la membrana de alúmina y poseen un largo micrométrico. No obstante es posible observar irregularidades superficiales menores propias de la metodología

utilizada para su crecimiento. Por otra parte es posible observar en las imágenes que a lo largo de los hilos se presentan zonas oscuras y claras, distribuidas de manera periódica y que serían atribuibles a una diferencia de composición, pues las imágenes fueron obtenidas en alto contraste con el fin de optimizar el contraste por número atómico, esta diferencia de contraste no se pudo confirmar mediante análisis elemental debido a que el equipo no contaba con el detector asociado. Las condiciones operacionales del equipo permiten inferir que las zonas más claras corresponden a zonas ricas en Níquel y las más oscuras a zonas ricas en Cobalto.

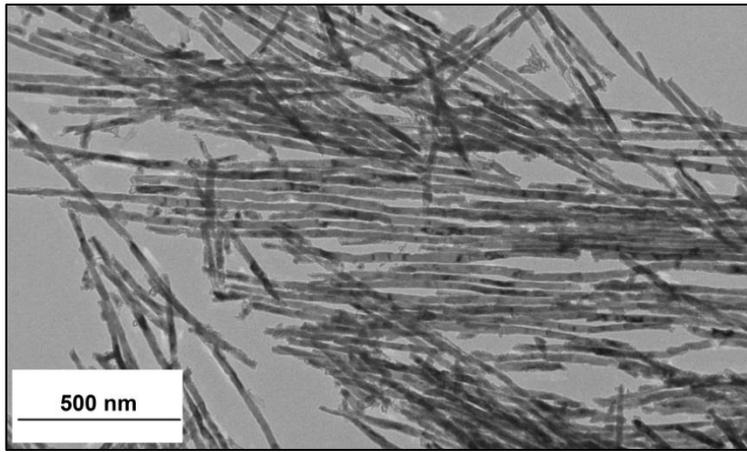


Figura 3.4 Enjambre de nanohilos de $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$, mediante TEM.

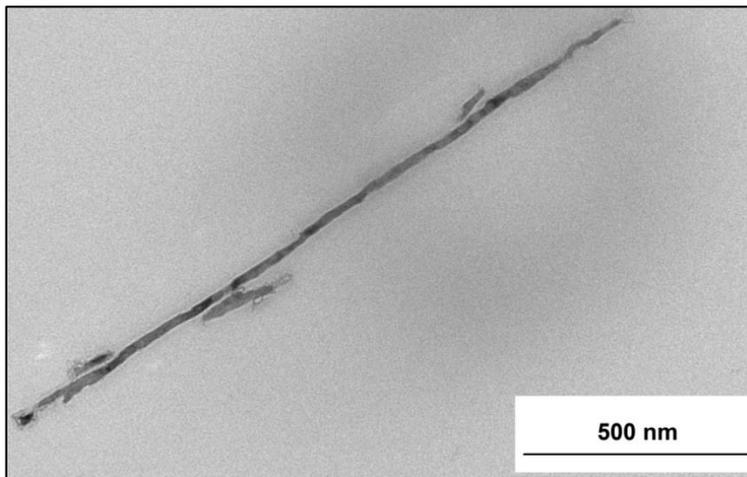


Figura 3.5 Nanohilo de $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$.

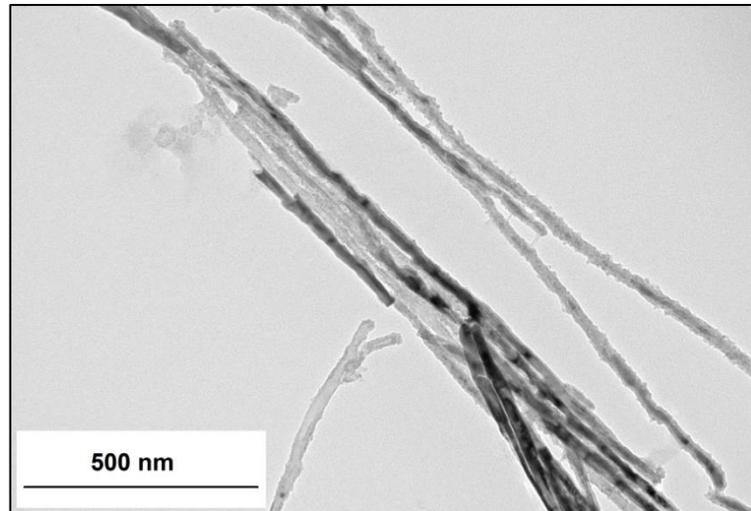


Figura 3.6 Nanohilos de Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co.

Para entender a qué se debe la diferencia de contraste en los hilos debemos recordar el proceso de electrodeposición. Como se explicó en la sección 2.2.2 del capítulo anterior, para llevar a cabo la síntesis de los hilos se debió aplicar un voltaje constante durante el proceso el cual fue de 1.3 [V]. Los potenciales teóricos de reducción de diferentes materiales como por ejemplo del Níquel y el Cobalto, se pueden encontrar en tablas de potenciales estándar de reducción, donde se encuentra para Ni un potencial de -0,23 [V] y para Co un potencial de -0.28 [V]. Es cierto que los elementos son de la misma serie y se diferencian solo por un electrón, pero sus potenciales estándar de reducción no son idénticos así como tampoco lo son sus coeficientes de difusión iónica, por lo que es posible que en el interior del poro se hayan generado gradientes de concentración donde al momento de la reducción iónica y posterior depósito se desarrollaron zonas ricas en cobalto y otras en níquel. A lo que se debe sumar que ambos metales presentan diferente estructura cristalina.

Sin embargo no se pueden descartar otras posibles causas, como por ejemplo la densidad de corriente a lo largo del poro en el momento del electrodeposición, ya que el contacto eléctrico en la membrana se hace por sputtering, lo cual consiste en depositar átomos de plata generando una película de granos finos, los que pueden actuar como antenas y generar inhomogeneidades en las líneas de corriente. Trabajos recientes de nanohilos basados en Cu/Ni (Xie *et al.*, 2016) y Fe/Co (Han, Lu & Gao, 2015), sintetizados por electrodeposición presentan similares características de contraste.

Adicionalmente, el equipo TEM disponible, permite realizar difracción de electrones, donde la figura 3.7 confirma el carácter policristalino de la muestra, pues presenta múltiples puntos de difracción sin una organización espacial periódica y donde el segmento interior no circular correspondería a la superposición y rotación de los patrones de un cristal cúbico y uno hexagonal.

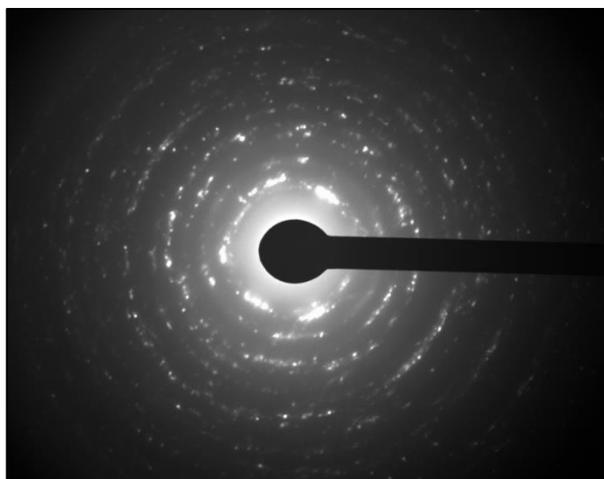


Figura 3.7 Patrón de difracción para nanohilos de $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$.

3.1.2.2 EDS

Se buscaba realizar un análisis cuantitativo de Níquel y Cobalto a los sistemas multisegmentados, por lo que se realizaron análisis por secciones a lo largo de los hilos en las membranas. De los estudios, se confirmó la presencia de Níquel y Cobalto en las muestras, sin embargo no fue posible cuantificar las abundancias relativas, debido a que cuando el haz de electrones incide en la muestra e interactúa con ella, los rayos X son generados desde una mayor profundidad en comparación con los electrones secundarios siendo el radio de resolución espacial del orden de un par de micras y la muestra tiene un espesor de 10 μm , considerando que se trabaja con un voltaje de aceleración de 20 KeV y que no se usa un haz convergente, lo que produce que se extraiga información de otras zonas del sistema multisegmentado ocasionando errores en la cuantificación de los metales. (*Princeton gamma tech, 1995*).

Finalmente, se realizó un análisis EDS a lo ancho de la muestra para corroborar la existencia del Níquel y el Cobalto. Se realizó este estudio a uno de los arreglos multisegmentados, correspondiente a $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$, los resultados se pueden observar en la figura 3.8, donde se encontró Ni y Co presentes en la muestras, no obstante no fue posible cuantificar las cantidades de los materiales, lo que se atribuye a los parámetros operacionales del equipo. Estudios recientes (*Liu et al., 2016*) basados en simulaciones y posterior experimentación, señalan que los parámetros operacionales idóneos para detectar nanopartículas de Níquel inferiores a los 30nm, en una membrana de alúmina porosa, por medio de un estudio EDS son a un bajo voltaje de aceleración, alrededor de 3kV, y bajo diámetro de beam spot, cercano a 1nm. Mientras que el estudio EDS realizado, se realizó con altos voltajes de aceleración, ~20kV.

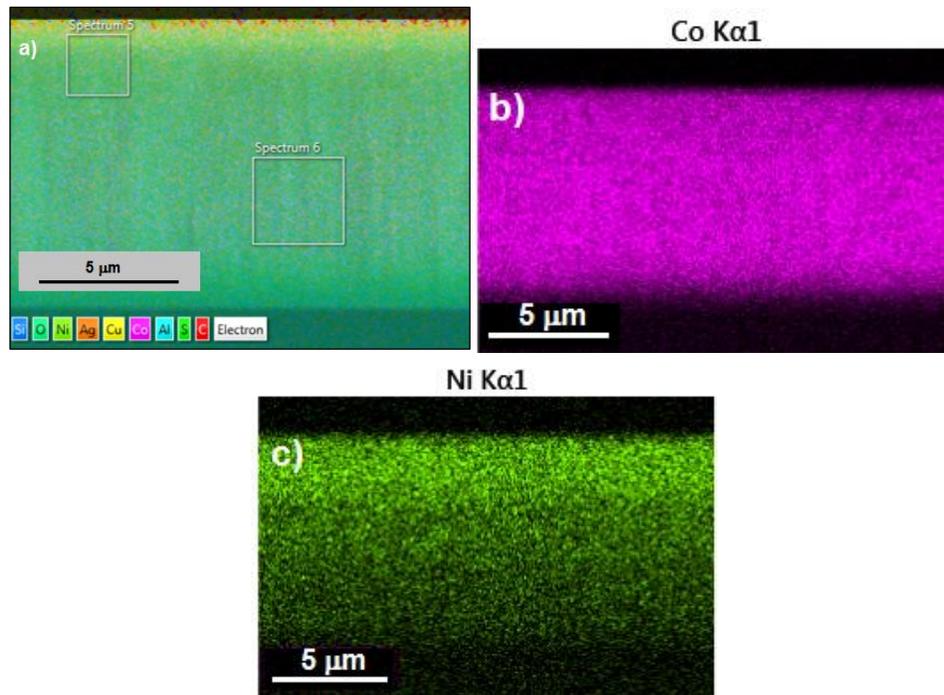


Figura 3.8 Muestra $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$. a) sección transversal de la muestra. b) Cobalto y c) Níquel presente en la muestra, respectivamente.

3.2 Estudios Magnéticos

Mediante un AGFM (ver figura 2.12) se caracterizaron magnéticamente los ocho arreglos de nanohilos (ver figura 2.9). Se midió la magnetización aplicando campo magnético desde 0° a 90° , cada 15° , con respecto al eje axial de los hilos, como se ve en la figura 3.9.

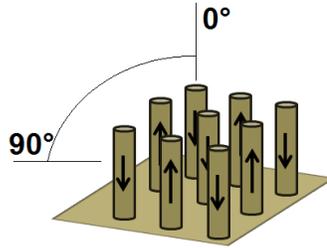


Figura 3.9 Esquema de medición de magnetización de los arreglos de nanohilos.

3.2.1 Histéresis magnética en función del eje axial y normal

3.2.1.1 Arreglos simples

De los ocho arreglos de nanohilos sintetizados cinco corresponden a sistemas formados por solo un tipo de material o sus aleaciones. En la figura 3.11 se muestran los resultados para los arreglos de Níquel y Cobalto puro (M1 y M2 respectivamente) y las soluciones (preparadas según se explica en el capítulo anterior) con diferentes concentraciones: $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}$ y $\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}$ (M5, M6 y M7 respectivamente), aplicando un campo externo en el eje longitudinal (0°) y perpendicular (90°) de los hilos.

Al realizar una comparación entre los resultados en cada eje podemos ver como en el gráfico a) cien por ciento Ni, los momentos magnéticos se alinean con el campo aplicado paralelo al eje de simetría con mayor facilidad o dicho de otra forma, menor valor de campo externo, que con el campo aplicado perpendicular al eje axial, lo que resulta en una curva mas cuadrada. A pesar de que se incorpora y aumenta el porcentaje de Co en los arreglos, este comportamiento permanece, no obstante se logra apreciar en los gráficos b), c) y d) la fuerte competencia entre la anisotropía de forma asociada al Níquel y la anisotropía magnetocristalina asociada al Cobalto, lo que conduce a una mayor dificultad de alineamiento de los momentos magnéticos, es decir, es necesario un mayor campo externo para alcanzar la saturación. Por otro lado cuando el campo externo es aplicado perpendicular al eje axial, las curvas de magnetización presentan un salto cerca del origen. Este salto cercano al campo externo cero y magnetización cero, se produce como efecto de la interacción de los modos de reversión coherente con el modo tranversal o vórtice, estos ultimos son característicos en sistemas de nanohilos. Entonces comienza la histéresis con los momentos magnéticos alineados al campo externo máximo y a medida que este disminuye, los momentos comienzan a revertir por modo transversal o vórtice, pero al disminuir el campo aplicado cercano a cero el modo de reversión es coherente y los

momentos invierten bruscamente su orientación, produciendo estos saltos en las curvas, siendo mas evidente en el arreglo de Co. También se observa que los arreglos en los que varía la concentración de materiales, cuando el campo externo es aplicado perpendicularmente al eje axial, los momentos magnéticos comienzan a revertir su orientación a un menor campo externo, con respecto al arreglo de Níquel gráfico en a), pero no logran la reversión total a un menor valor de campo, en comparación a cuando el campo aplicado es paralelo a los hilos, por lo que el eje de fácil magnetización es el eje longitudinal, a lo que se suma el hecho de que el valor de la coercividad es mayor en el eje axial de los hilos, para todos los arreglos.

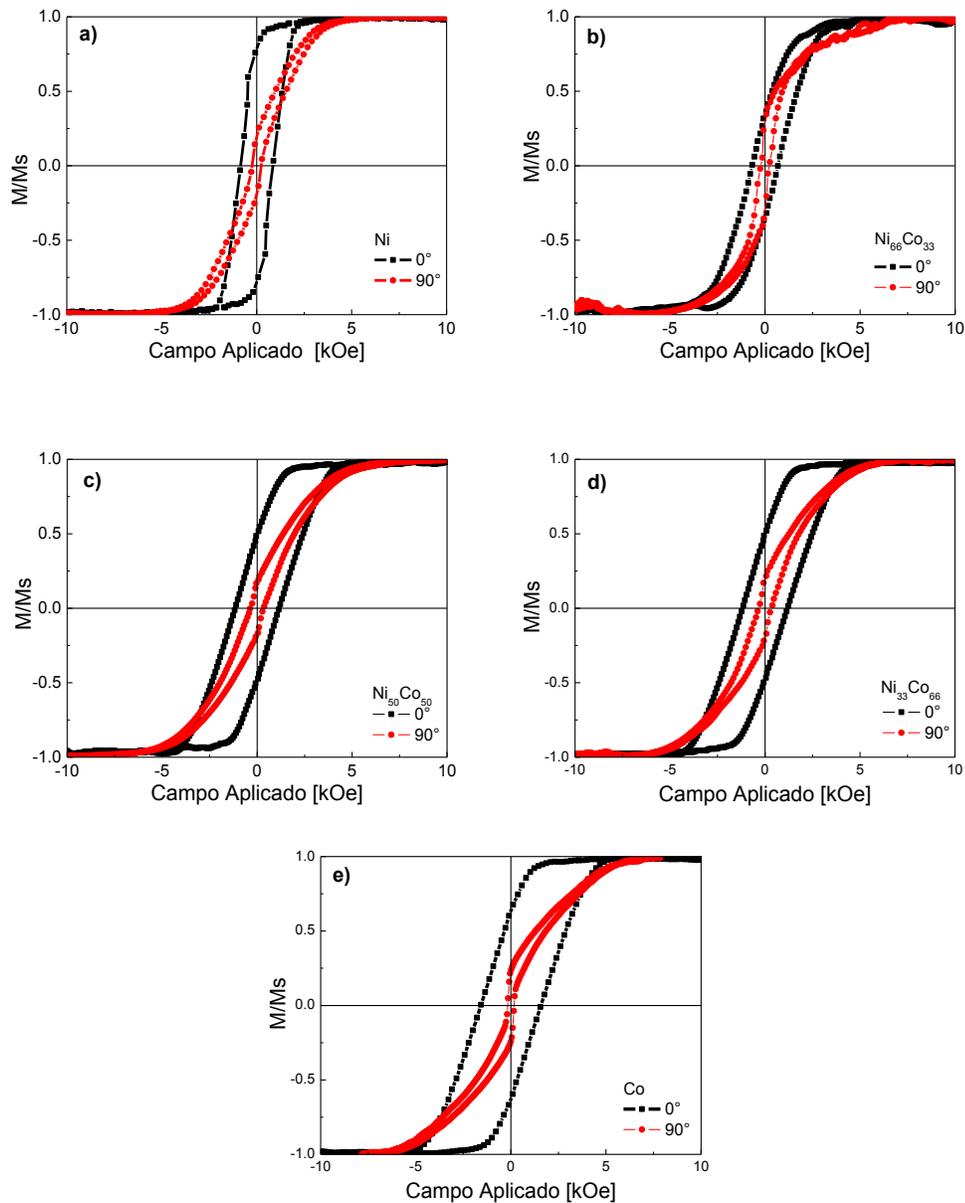


Figura 3.10 Histéresis magnética de los arreglos simples con el campo externo aplicado paralelo (negro) y perpendicular (rojo) al eje axial. a) Ni, b) $Ni_{66}Co_{33}$, c) $Ni_{50}Co_{50}$, d) $Ni_{33}Co_{66}$ y e) Co.

3.2.1.2 Arreglos multisegmentados

Para los nanohilos multisegmentados A: Ni/Ni₅₀Co₅₀/Co, B: Ni₃₃Co₆₆/Ni₅₀Co₅₀/Ni₆₆Co₃₃ y C: Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co, en la figura 3.12 se muestran los resultados de la caracterización magnética cuando se aplica un campo externo, en el eje paralelo (0°) y perpendicular (90°), al eje axial de los hilos.

Nuevamente se realiza la comparación entre los resultados en el eje paralelo y perpendicular, de los arreglos multisegmentados (fabricados según lo descrito en el capítulo anterior). Se observa para los tres arreglos, que el eje de fácil magnetización corresponde al eje perpendicular a hilos ya que los momentos magnéticos se alinean con el campo aplicado a un menor valor de este con respecto al eje perpendicular. Este comportamiento a sido observado en algunos trabajos anteriores donde se varía la concentración de Co y Ni en la composición de los hilos (*Tang et al., 2006. Zhan et al, 2005*) el resultado es producto de la competición entre la interacción de la energía dipolar y la anisotropía de forma. Cuando el campo externo es aplicado paralelo al eje axial de los hilos el campo dipolar generado es débil, por lo que la contribución a la anisotropía del sistema es casi nula, predominando así la anisotropía de forma. Mientras que cuando el campo externo es aplicado perpendicular al eje de los hilos, la interacción dipolar entre los hilos es mayor, por lo que hay un fuerte campo dipolar que predomina sobre la anisotropía de forma. Otros estudios en arreglos de Ni/Co (*Vivas et al., 2012*) atribuyen este comportamiento a la policristalinidad de las muestras y la presencia de dos fases (hcp y fcc) que llevan a inhomogeneidades locales en el cristal, resultado que podría ser extendido a los sistemas multisegmentados. Por otro lado, la coercividad que presentan las curvas cuando el campo es paralelo al eje axial, es mayor que cuando el campo aplicado es perpendicular, no obstante a medida que aumentan los segmentos, el valor de la coercividad tiende al aumento en el eje perpendicular.

Con respecto a la magnetización remanente de los arreglos, cuando el campo externo es paralelo es menor que cuando el campo es perpendicular para el caso del arreglo A) y B). Es posible notar que a medida que se incrementan los segmentos, la magnetización remanente en el eje perpendicular disminuye y se iguala con la magnetización remanente en el eje paralelo. Es claro que el cambio en las concentraciones de los segmentos influye directamente con las características de coercividad y remanencia, mientras menor es la diferencia de concentraciones de Ni y Co, entre los segmentos, se optimizan sus características magnéticas.

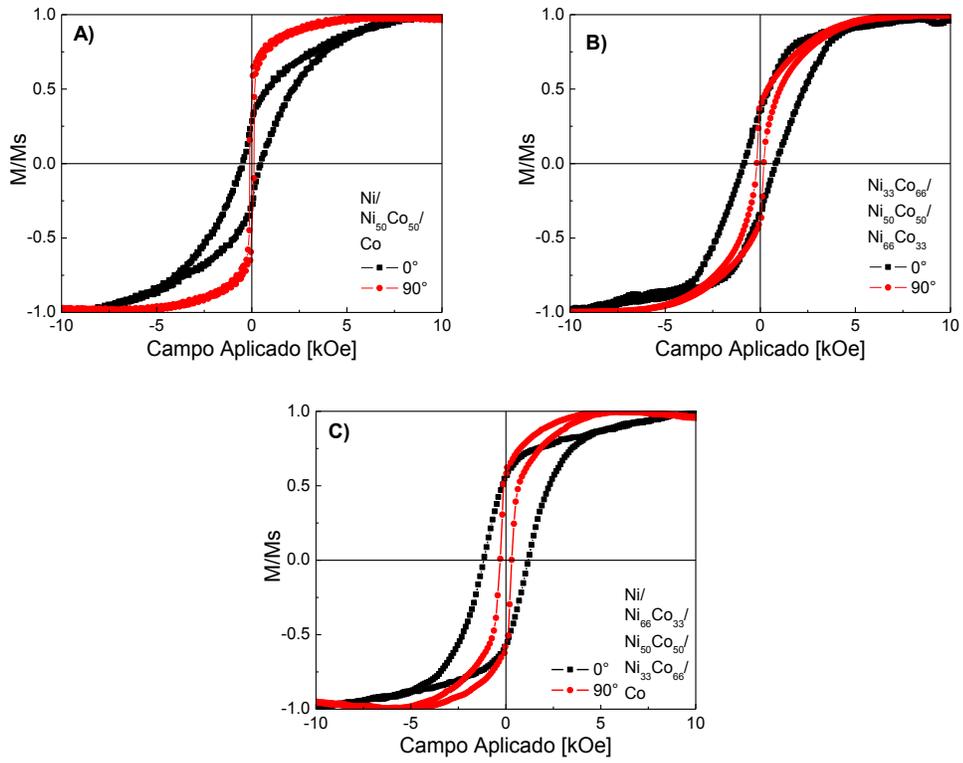


Figura 3.11 Histéresis magnética para los arreglos multisegmentados con el campo externo aplicado paralelo (negro) y perpendicular (rojo) al eje axial. A) Ni/Ni₅₀Co₅₀/Co, B) Ni₃₃Co₆₆/ Ni₅₀Co₅₀/Ni₆₆Co₃₃ y C) Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co.

3.2.2 Histéresis magnética en función de la concentración de Ni y Co

Al comparar los arreglos multisegmentados con los arreglos simples correspondientes a cada segmento, cuando el campo externo es paralelo al eje de simetría, obtenemos los gráficos de la figura 3.13. En a), b) y c) es posible observar que los arreglos multisegmentados poseen magnetización remanente similar a la presentada en los arreglos simples. Mientras que la magnetización de saturación de los arreglos multisegmentados es mayor que cada uno de los arreglos simples correspondientes, es decir, los sistemas multisegmentados necesitan de un mayor campo externo para saturar la muestra, con respecto a los sistemas simples. Por otro lado, a medida que los segmentos aumentan y las variaciones de concentraciones son menores entre segmentos, aumenta la coercividad y remanencia. Algunos estudios (Vásquez & Vivas, 2011) señalan que la fase cristalina fcc se mejora a expensas de la fase hcp a medida que aumenta el contenido de Níquel, por lo que induce a favorecer una anisotropía de forma efectiva, que sería lo que ocurre para estos sistemas, como se observa a medida que aumenta la cantidad de segmentos y la variación de las concentraciones entre segmentos es menor, la curva se muestra más cuadrada.

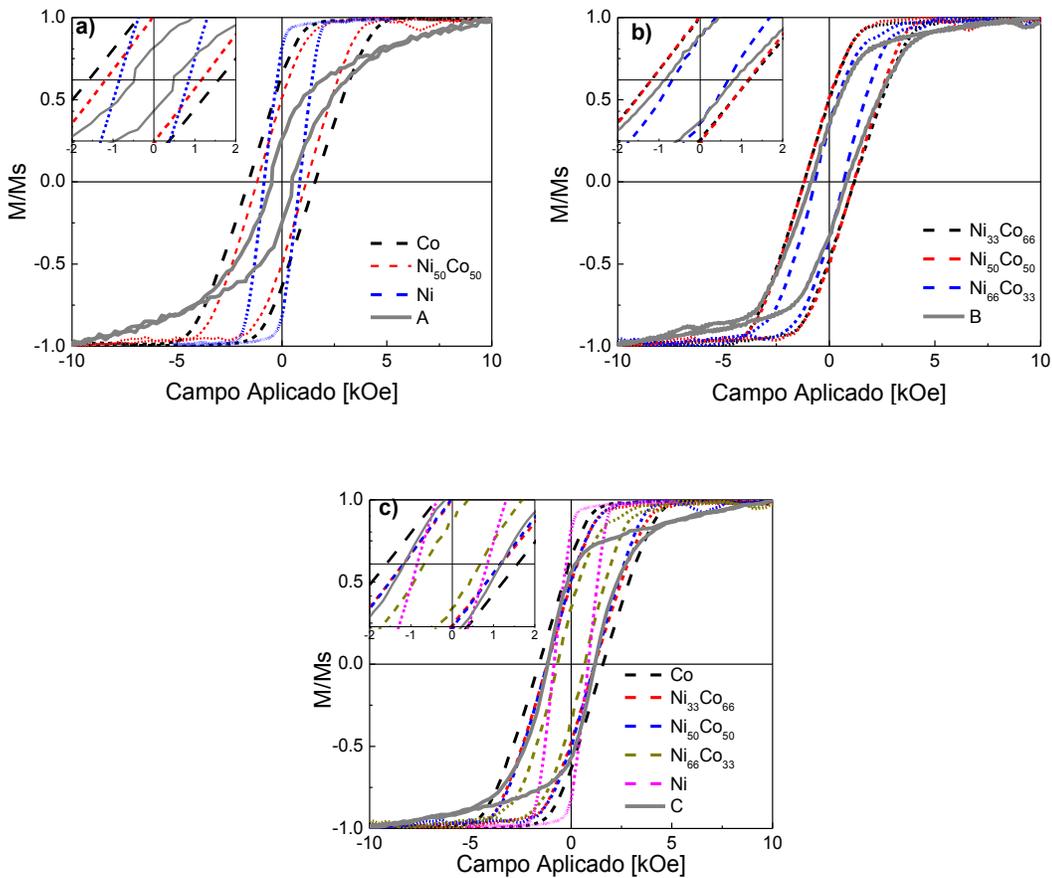


Figura 3.12 Histéresis magnética con el campo externo aplicado paralelo al eje axial. Curvas comparativas entre arreglos simples y multisegmentados.

Continuando con la misma comparación, pero ahora cuando el campo externo es aplicado perpendicularmente al eje de simetría (ver figura 3.14), es posible observar que los sistemas multisegmentados necesitan de un mayor campo externo respecto a los sistemas simples, para saturar los arreglos, mientras que la magnetización remanente aumenta en los sistemas multisegmentados, con respecto a los sistemas simples, lo que podría atribuirse al incremento de Níquel en el total de la concentración de los hilos, de igual modo es posible notar el aumento de cobalto lo que conduce a una mayor interacción de energías, viéndose esto reflejado en la poca cuadratura de las curvas. Finalmente es para el arreglo graficado en f) $\text{Ni}/\text{Ni}_{66}\text{Co}_{33}/\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Ni}_{33}\text{Co}_{66}/\text{Co}$ donde se logra saturar el sistema a un menor campo que en los sistemas simples.

Con respecto a la coercividad, ésta no presenta la tendencia de aumento con respecto a los arreglos simples. Es posible ver en d) y e) que los valores están dentro del rango de coercividades de los sistemas simples, a diferencia del sistema multisegmentado f), donde se ve un aumento de la coercividad con respecto a los sistemas simples.

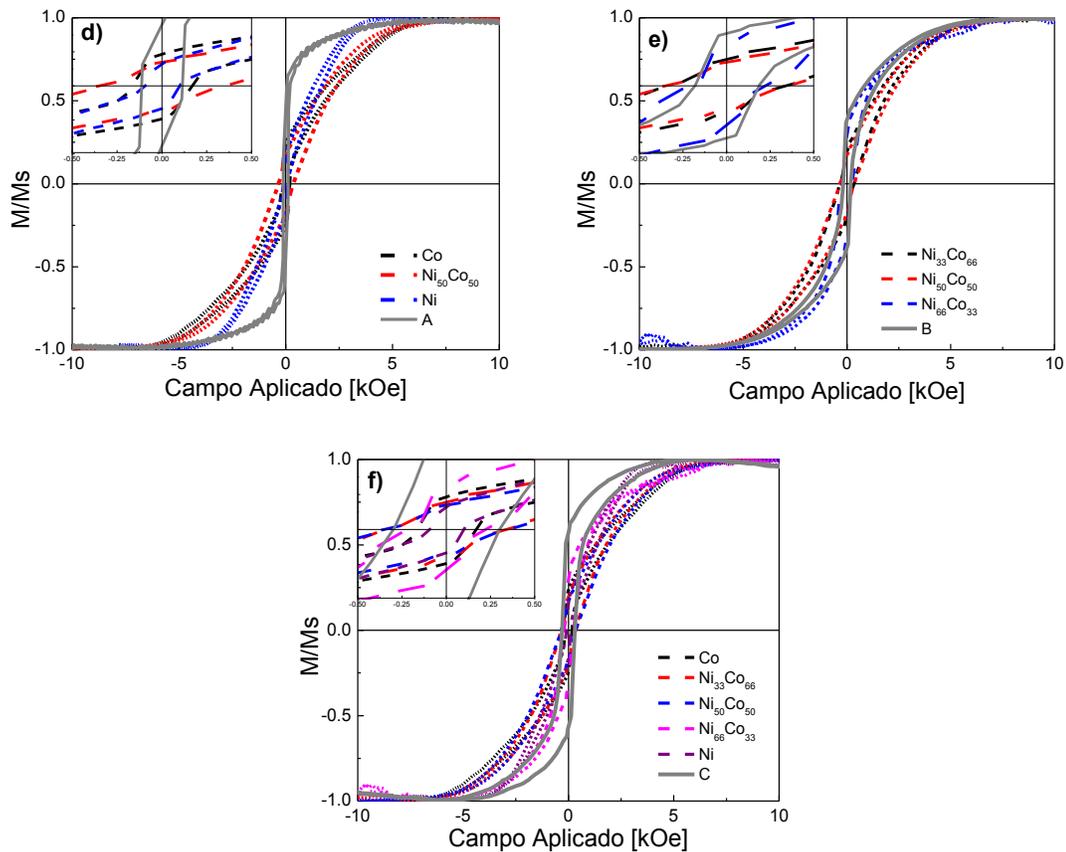


Figura 3.13 Histéresis magnética con el campo externo aplicado perpendicular al eje axial. Curvas comparativas entre los arreglos simples y multisegmentados.

3.2.3 Dependencia angular de la coercividad y remanencia

3.2.3.1 Arreglos Simples

Por otra parte, para obtener mayor información de las propiedades magnéticas de los nanohilos fabricados, se realizó un estudio del ciclo de histéresis magnética para diferentes ángulos entre el campo externo aplicado y el eje axial de los sistemas. Las mediciones se llevaron a cabo cada 15° y en la figura 3.15 se muestran los resultados para los arreglos simples con variaciones composicionales de Ni/Co.

Es posible observar en los gráficos la tendencia a la disminución del valor de la coercividad (curva negra) a medida que el ángulo entre el eje longitudinal de los hilos y el campo aplicado aumenta, no obstante como se ve en b), c) y d), existen valores fuera de la tendencia entre los 30° y 60° . Esto podría atribuirse a los modos de reversión magnética de los sistemas, tomando en consideración el hecho de que los hilos presentan un diámetro del orden de los 20 nm. Un estudio realizado por Vivas et al., (2012), señala que para hilos con diferentes concentraciones de Níquel y Cobalto y con diámetros de 35 nm y largo $2,5 \mu\text{m}$, la reversión magnética es tipo dominio transversal, por lo que al realizar una comparación tendríamos que los sistemas podrían revertir tipo pared de dominio trasversal o el tipo vórtice que corresponde a otro método de reversión característico de los arreglos de nanohilos.

Con respecto a la remanencia de los arreglos simples (curvas rojas), es posible observar en todos los gráficos, que el eje de fácil magnetización es el axial. Además, existe una tendencia a la disminución de los valores de remanencia lo que permite inferir que para cada sistema, el mayor porcentaje de magnetización remanente se encuentra a 0° , ratificando el eje de fácil magnetización. Al igual que con las curvas de coercividad entre los 30° y 60° , existen valores que salen de la tendencia, lo que sería atribuido a problemas en la sensibilidad del piezo eléctrico para estos ángulos.

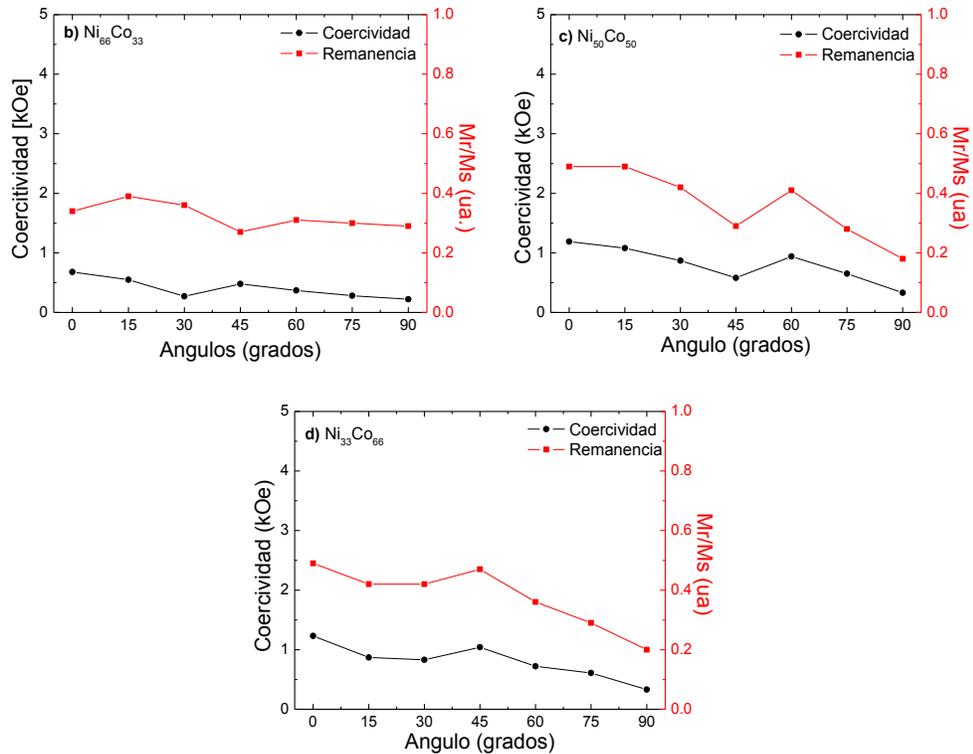


Figura 3.14 Coercividad y remanencia de los arreglos simples en función del ángulo entre el campo externo y el eje de simetría.

3.2.3.2 Arreglos multisegmentados

Al igual que en los sistemas anteriores, la coercividad (curva negra) tiende a disminuir en función del ángulo y los valores no son superiores a los 2 [kOe] (ver figura 3.16). Cuando el campo es aplicado paralelo al eje de simetría el valor de coercividad es máximo, mientras que cuando el campo externo es perpendicular la coercividad disminuye, mediante el comportamiento que presenta, es posible inferir que el modo de reversión magnética de los sistemas sería tipo dominio transversal

Por otro lado si comparamos los valores de remanencia a 0° y 90° (curva roja) para cada sistema, podemos observar que el eje donde la magnetización de saturación está más cerca de la saturación es a 90°, a pesar de que la diferencia de estos valores para B) y C) son muy cercanos entre sí, pero sigue siendo mayor uno sobre otro.

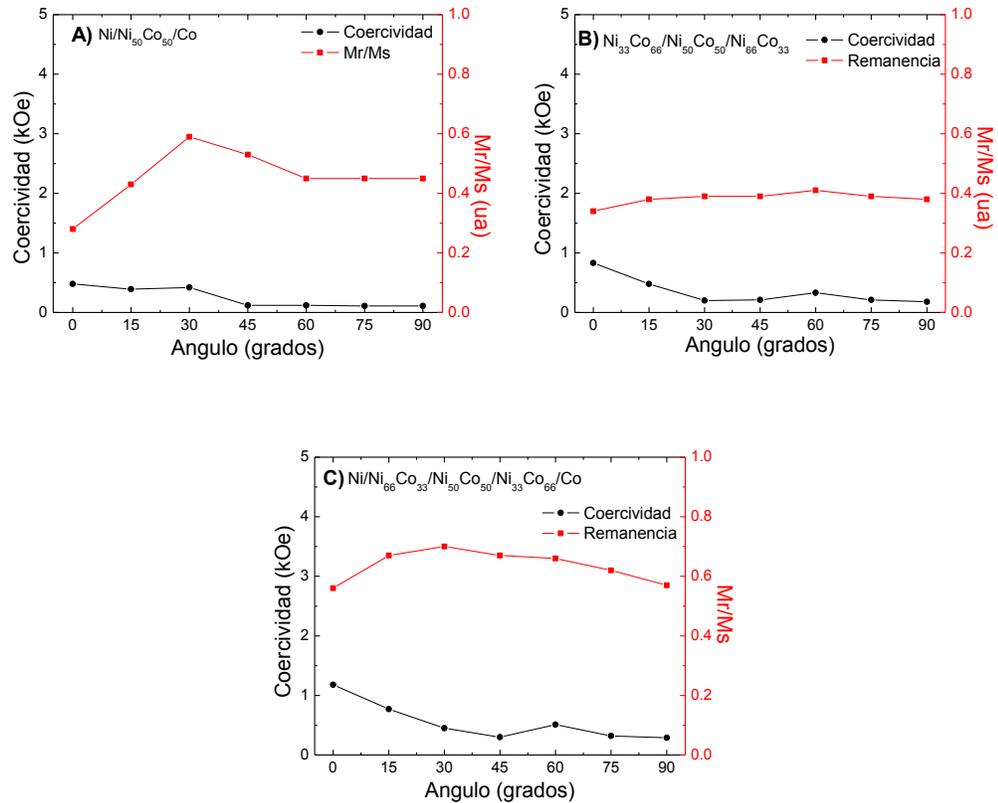


Figura 3.15 Coercividad y remanencia de los arreglos multisegmentados en función del ángulo entre el campo externo y el eje de simetría.

3.2.4 Dependencia de la concentración de Níquel y Cobalto de la coercividad y remanencia en los arreglos multisegmentados

En el gráfico a) de la figura 3.16 se observa cómo se comporta la coercividad en función de los arreglos multisegmentados. Existe una tendencia de incremento lineal cuando el campo externo se aplica paralelo y perpendicular al eje de simetría, pero es en el eje paralelo cuando el aumento es más significativo. Mientras que en b) los mayores valores de remanencia son en el eje perpendicular al eje de simetría. Aunque la diferencia entre el eje paralelo y normal no es muy grande, es posible ver que el arreglo A presenta un mayor incremento, con respecto a los dos arreglos restantes. Por lo que de los tres sistemas multisegmentados sintetizados el que presenta un mayor valor de coercividad y remanencia es el arreglo C, el cual contiene mayor número de segmentos y menor variación composicional entre segmento, es posible que al variar en menor cantidad las proporciones de Ni/Co entre segmentos, se optimicen las propiedades de coercividad y remanencia, ya que el cambio de orientación de los momentos magnéticos es más controlado, gracias a las pequeñas variaciones composicionales a lo largo del hilo.

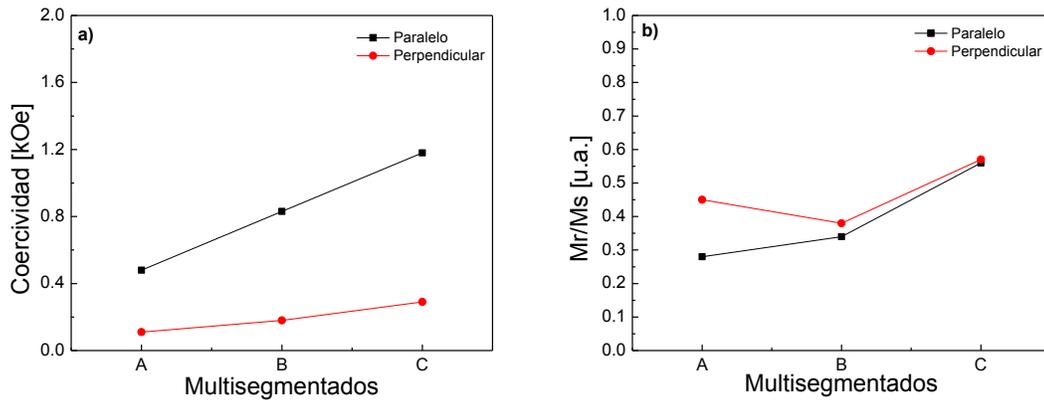


Figura 3.16 a) Coercividad y b) Remanencia, de los sistemas multisegmentados

Donde A: Ni/Ni₅₀Co₅₀/Co

B: Ni₃₃Co₆₆/Ni₅₀Co₅₀/Ni₆₆Co₃₃

C: Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co

Conclusiones

- i) Mediante el control de los parámetros del proceso electroquímico de doble anodización del aluminio se logró sintetizar membranas de alúmina porosa con diámetro promedio de poro de 20 nm y espesor 10 μm .
- ii) Mediante el proceso de electrodeposición se sintetizaron arreglos de nanohilos de Níquel y Cobalto y sistemas con composición variable de estos materiales. De igual forma se sintetizaron arreglos de nanohilos multisegmentados variando la composición de Ni/Co en cada segmento.
- iii) De los estudios morfológicos y estructurales se concluye que los arreglos de nanohilos multisegmentados de Ni/Co presentan un diámetro promedio de 20 nm, largo 10 μm y poseen estructura policristalina.
- iv) De los estudios magnéticos se tiene que si bien los nanohilos de Níquel, poseen eje de fácil magnetización en el eje axial de los hilos, es decir, presentan una fuerte anisotropía de forma, a medida que aumenta la proporción de cobalto en los arreglos sintetizados, comienza a notarse la fuerte competencia entre la anisotropía de forma y magnetocristalina lo que produce una disminución de la magnetización de saturación y magnetización remanente, y un aumento en el campo coercitivo de los sistemas. No obstante el eje de fácil magnetización para los cinco arreglos simples continúa siendo el eje axial de los hilos.
- v) Para los tres arreglos multisegmentados el eje de fácil magnetización se presenta en el eje perpendicular al axial, es decir, la anisotropía magnetocristalina predomina por sobre la de forma en los arreglos sintetizados. El tercer arreglo multisegmentado correspondiente a Ni/Ni₆₆Co₃₃/Ni₅₀Co₅₀/Ni₃₃Co₆₆/Co es el que presenta mayor valor de campo coercitivo, magnetización remanente y magnetización de saturación, con respecto a los otros dos arreglos.

Referencias Bibliográficas

- Callister, Jr. W., (2009), *Materials science and engineering an introduction*, United States, editorial Wiley.
- Cassie, A., y Baxter, S., (1944), Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546.
- Guimaraes, A., (2009), *Nanoscience and Nanotechnology, Principles of Nanomagnetism*, New York United States, editorial Springer.
- Han, G., Lu, J., y Gao, Y., (2015), FeCo Nanowires deposited in a magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393(19), 199-203.
- Hass, G., (1949), On the preparation of hard oxide films with precisely controlled thickness on evaporated aluminium mirrors, *Journal of optical society of america*, 39(7), 532.
- Jessenky, O. Müller, F. and Gössele, U., (1998), Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.* 72:1173-1175.
- Keller, F., Hunter, M., y Robinson, D., (1953), Structural features of oxide coatings on aluminum *J. Electrochem. Soc.*, 100, 411-419.
- Lee, W. y Park, S., (2014), Porous Anodic Aluminium Oxide: Anodization and templated Synthesis of Functional Nanostructures.
- Li, A., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., y Gösele, U., (1999), *Advanced Materials*, 11(6), 483-487.
- Liu, Z., Sun, C., Gauvin, R., Wu, W., Zeng, Y y Demers, H., (2016), High spatial resolution EDS mapping nanoparticles at low accelerating voltaje, *ASTM International*, 44(6).
- Lizarbe, R., (1984), *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, Madrid España, Cap. XVI Y XVII. editorial CSIC.
- Masuda, H., Fukuda, K., (1995). Orderer Metal Nanohole Arrays Made by Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, 268(5216), 1466-1468.

- Mohammad, A., Das, S., Chen, Y., Sands, T. y Janes, D., (2010), electrodeposition of Indium Antimonide nanowires in porous anodic alumina membranes.
- Moser, A., Takano, K., Margulies, D., Albrecht, M., Sonobe, Y., Ikeda, Y., Sun, y Fullerton, E. (2002). Magnetic recording: advancing into the future. *Journal of Physics D: Appl. Phys.* 35, R157.
- Oner, D., y McCarthy, T. J., (2000), Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, *Langmuir*, 16, 7777-7782.
- Palma, JL., (2012), Tesis doctoral Influencia de la Geometría sobre las Propiedades Magnéticas en Nanoestructuras con Orden Hexagonal Antidots y nanodoms. Universidad de Santiago de Chile.
- Princeton Gama tech. (1995). X-ray and imagen analysis in electron microscopy.
- Saikia, K., Sarma, D. y Deb, P., (2016), Organization dependet collective magnetic properties of secondary nanostrutures with differential spatial ordering and magnetic easy axis orientation.
- Setoh, S., y Miyata, A., (1932), Researches on anodic film of aluminium II, Anodic behaviours of aluminium in aq. Solutions of oxalic acid, *Sci. Pap. Ind. Phys. Chem. Res. Tokio*, 17, 411.
- Spaldin, N. (2003), *Magnetic Materials fundamentals and applications*, NY, United States, editorial Cambridge University Press.
- Talapra, S., Tang, X., Padi, M., Kim. T., Vajtai, R., Sastry, G., Shima, M., Deevi, S. y Ajayan, P., (2008), Synthesis and characterization of cobalt-nickel alloy nanowires, *J Mater Sci*, 44, 2271-2275.
- Tang, X., Wang, G., y Shima, M., (2007), Magnetic layer thickness dependence of magnetization reversal electrodeposited CoNi/Cu multilayer nanowires, *Journal of Magnetism and Materials*, 309, 188-196.
- Vázquez, M. y Vivas, L., (2011), Magnetization in Co-base nanowire arrays, *Phys Status Solidi B*, 248:2368-2381.

Vivas, L., Vázquez, M., Escrig, J., Allende, S., Altibir, D., Leitano, D. y Araujo, P.,(2012),
Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments,
Phys Rev B, 85:034539.

Wehrspohn, R., (2005). *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, New York, United
States, editorial Springer.

Xie, L., Yao, H., Duan, J., Chen, Y., Lyu, S., Maaz, K., Mo, D., Liu, J., Sun, Y. y Hou, M., (2016),
Investigation of optical properties of Cu/Ni multilayer nanowires embedded in etched ion-
track template, Applied Surface Science, 388, 155-159.

Zhan, Q., Gao, J., Liang, Y., Di, N. y Cheng, Z., (2005), Dipolar interactions in arrays of iron
nanowires studied by Mössbauer spectroscopy, Physical Review B 72; 024428.