

eman ta zabal zazu



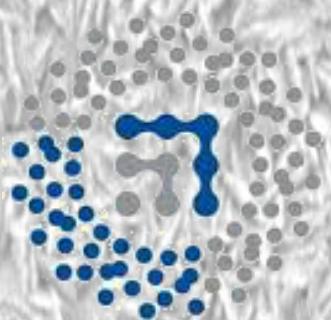
Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea  
The University of the Basque Country

# **Deposición de carbono en las superficies de películas delgadas de Fe sumergidas en tolueno en condiciones ambientales**

Trabajo Fin de Grado en Física realizado por  
**Irene Zalbidea Arechaga**

Dirigido por  
**Galina Kurlyandskaya**

Leioa, Junio de 2014



**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mis agradecimientos a la Dra. Galina Kurlyandskaya por su tiempo y colaboración en la realización del presente trabajo. He aprendido mucho en el tiempo dedicado a las medias sobre los conceptos estudiados en clase.

Agradezco al personal de investigación de SGIKER (Rayos-X y microscopia electrónica de barrido) por su cooperación en las medidas. En especial al Dr. Aitor Larrañaga por su ayuda en la obtención de los patrones de Rayos-X y al Dr. Sergio Fernández Armas por su colaboración en las medidas del SEM.

Por último me gustaría agradecer a mis padres el apoyo que han depositado en mi siempre y que sin ellos esto no hubiera sido posible.

# Índice

|   |    |
|---|----|
| 1. Introducción y objetivos.....                            | 6  |
| 2. Métodos experimentales .....                             | 8  |
| 2.1. Métodos de fabricación.....                            | 8  |
| 2.1.1. Técnica de Pulverización Catódica o Sputtering ..... | 8  |
| 2.1.2. Método de modificación de superficie .....           | 9  |
| 2.2. Caracterización estructural .....                      | 9  |
| 2.2.1. Difracción de Rayos-X.....                           | 9  |
| 2.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) .....       | 10 |
| 2.2.3. Perfilómetro .....                                   | 12 |
| 2.3. Caracterización magnética.....                         | 12 |
| 2.3.1. Efecto magneto óptico de Kerr (MOKE).....            | 12 |
| 2.3.2. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) .....         | 13 |
| 3. Discusión y resultados obtenidos.....                    | 15 |
| 3.1. Caracterización estructural .....                      | 15 |
| 3.1.1. Difracción de Rayos-X.....                           | 15 |
| 3.1.2. Microscopio electrónico de barrido .....             | 17 |
| 3.1.3. Perfilómetro .....                                   | 21 |
| 3.2. Caracterización magnética.....                         | 21 |
| 3.2.1. Efecto magneto óptico de Kerr (MOKE).....            | 21 |
| 3.2.2 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) .....          | 23 |
| 3.2.3. Conclusiones de la caracterización magnética .....   | 26 |
| 4. Conclusiones.....  | 29 |
| 5. Bibliografía .....                                       | 30 |
| 6. Anexos .....   | 31 |

# Resumen

Las nanoestructuras han sido muy estudiadas debido a su importancia en aplicaciones tecnológicas y biomédicas, como por ejemplo el recubrimiento de los sensores y biosensores. Estas necesitan ser recubiertas para su protección y/o funcionalización. Un estudio sobre las superficies de nanopartículas magnéticas y esféricas (MNPs) de Fe y Ni reveló que el tolueno actúa como catalizador de reacciones de condensación de los componentes aromáticos formando estructuras gigantes, policíclicas e irregulares, creando así una especie de recubrimiento de carbono. También se ha estudiado la posibilidad de formar recubrimientos con carbono en películas de hierro y permalloy (FeNi) en tiempos largos de tratamiento de 1 año.

En el presente trabajo, debido a los resultados anteriores para las películas delgadas de hierro, se ha estudiado el desarrollo del proceso de deposición del grafeno defectuoso a temperatura ambiente, sobre las superficies de las películas delgadas de hierro en periodos de entre unos días hasta medio año aproximadamente. Se ha hecho un estudio en función del tiempo de inmersión en tolueno de las propiedades estructurales y magnéticas de las películas de hierro depositadas sobre vidrio. Las películas de hierro han sido preparadas por el método de pulverización catódica y después sumergidas en tolueno. Las técnicas utilizadas para la caracterización estructural han sido, la difracción de Rayos-X, los estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) y la perfilometría. La caracterización magnética se ha hecho con un magnetómetro de Kerr (MOKE) y un magnetómetro vibrante (VSM).

Las muestras cristalizaban en el sistema cúbico FCC del grupo espacial Fm-3m, con parámetro de celda de 3.5922Å. El tamaño de dominio coherente para los índices de Miller (110) ha ido aumentando a lo largo del tratamiento. Para el índice de Miller (211) el tamaño de dominio coherente ha disminuido. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta el modelo propuesto en la literatura científica del proceso de formación de las estructuras de grafeno defectuoso.

El análisis de las imágenes de SEM y los correspondientes datos de la emisión de Rayos-X han confirmado la presencia del carbono en la superficie. La cantidad del carbono en la superficie de las películas de hierro aumenta con el incremento del tiempo de inmersión en tolueno. Ha sido posible detectar la presencia del carbono en la superficie después de 9 días de inmersión (por lo tanto, el proceso de las estructuras policíclicas e irregulares es relativamente rápido). La deposición del carbono no resulta en una formación de estructura uniforme, así que cuanto más largo es el tratamiento, más complicadas son las estructuras. Como resultado del tratamiento superficial durante aproximadamente medio año, se observa un aumento de rugosidad de un micrómetro aproximadamente.

La diferencia entre las medidas de MOKE y VSM para el campo coercitivo y la remanencia, se explica teniendo en cuenta el proceso de oxidación de la superficie y la interacción de algunas partes de la película de hierro con el tolueno, que pueden causar la relajación de las tensiones. La imanación de saturación obtenida para las películas después del tiempo de tratamiento de 135 días es de 192 emu por gramo. La disminución de la imanación de saturación es debida a la oxidación de las películas por el contacto con la atmósfera y el tolueno. En un cálculo aproximado se ha llegado a la conclusión que dicha capa tiene un espesor de 50 nm, repartida en dos capas de 25 nm.

De todo lo anterior y de la base de análisis de las propiedades estructurales y magnéticas de las películas delgadas de hierro sumergidas en tolueno para hacer el tratamiento superficial a temperatura ambiente, se concluye, que las estructuras policíclicas e irregulares de grafeno defectuoso se forman relativamente rápido. El tratamiento con el tolueno no causa muchos cambios en la estructura y en las propiedades magnéticas, se trata de procesos superficiales. La modificación *in situ* de películas de hierro en tolueno, puede ser candidato a método de protección y funcionalización de los sensores magnéticos.

# Laburpena

Nanoegiturak oso estudiatuak izan dira bere garrantziagatik aplikazio teknologikoetan eta biomedikopetan, adibidez, sentsoreetako eta biosentsoreetako estalki bezala. Azken hauek, bere babeserako edo funtzionalizaziorako estali behar dira. Burdinazko eta nikelzko nanopartikula esferiko eta magnetikoen (MNP-en) ikerketa batek, toluenoak osagai aromatikoen kondentsazio erreakzio katalizatzaile bezala jokatu zuela egitura polizikliko eta erraldoiak eratuz ezagutarazi zuen, horrela karbonozko estalkiren antzekoren bat sortuz. Urte bateko denbora luzeetarako, karbonozko estalkien formakuntza egiteko posibilitatea ere estudiatu da burdinazko eta permalloy-ko (FeNi-ko) filmetan.

Lan honetan, burdinazko mintz meheekin lortutako aurreko emaitzengandik, grafeno akastunaren uztearen prozesuaren garapenaren ikerketa egin da giro-tenperaturan burdin mintz meheetan, egun batzuk eta urte erdi bitartean gutxi gor behera. Beira gainean itsatsitako burdin filmei buruz, egiturazko eta propietate magnetikoen ikerketa egin da denboraren menpe. Egiturazko karakterizazioa egiteko hurrengo teknikak erabili dira, X-Izpien difrakzioa, ekorketako mikroskopio elektronikoa (SEM) eta perfilometria. Propietate magnetikoen karakterizazioa, Kerr-en magnetometro batekin (MOKE) eta magnetometro dardaratzaila (VSM) batekin egin dira.

Laginak FCC sistema kubikoan, Fm-3m sistema espazialean eta 3.5922Å-eko gelaxka parametroarekin kristaltzen zirela ikusi zen. Miller-en (110) indizerako domeinu koherenteko tamaina tratamenduan zehar handitzen dela ikusi da. Miller-en (211) indizerako, berriz, domeinu koherenteko tamaina gutxitu da. Portaera hau grafeno akastuneko egituren eraketa prozesuaren literatura zientifikoan proposatutako modeloa kontuan hartuz azaltzen da.

SEM irudien analisisia eta dagozkien X-Izpien igorpenaren datuek, azaleko karbonoaren presentzia egiaztatu dute. Burdin-filmetako azaleko karbonoaren kantitatea, toluenoko murgiltze denborarekin handitzen da. Posiblea izan da azaleko karbono presentzia 9 murgiltze-egunen ondoren antzematea (beraz, egitura polizikliko eta irregularren prozesua azkar samarra da). Karbonoaren deposizioa ez da egitura uniforme bezala eratzen, zenbat eta tratamenduaren denbora luzeagoa izan egiturak korapilatsuagoak dira. Urte erdiko tratamenduaren ostean, gutxi gorabehera mikrometro bateko zimurtasunaren goera ikusten da.

MOKE-ren eta VSM-ren arteko desberdintasunak eremu hertsigarrirako eta erremanentziarako, azalaren herdoiltze prozesuarekin eta burdinazko-filmeen zati batzuen toluenoarekin sortutako interazioek, tentsioen erlaxazioa eragin dezakete. Filmen 135 egunen tratamenduaren ondoren, lortutako asetasun imantatzea 192 emu gramokoa izan da. Asetasun-imantatzearen jaistea filmen herdoiltzearen ondorioa da, atmosferarekin eta toluenoarekin harremanetan ipintzerakoan. Hurbileko kalkuluan, geruzak 50 nm-eko lodiera duelaren konklusiora iritsi da, 25 nm-eko bi geruzatan bananduta.

Aurreko guztiagatik eta burdinazko film meheen toluenoan giro-tenperaturan murgiltzean egindako tratamendutik lortutako egiturazko eta propietate magnetikoen analisisien oinarritik, grafeno akastuneko egitura polizikliko eta irregularrak bizkor samar eratzen direla ondorioztatzen da. Toluenoaren tratamenduak ez ditu aldaketa asko eragiten egituren eta ezaugarri magnetikoetan, gainazaleko prozesuak dira. Burdin-filmetako toluenoazko *In situ* tratamenduak, babes-metodorako eta sentsore magnetikoen funtzionalizaziorako, erabilgarria izan daitekeela ondorioztatzen da.

## Abstract

The nanostructures were widely studied due to their importance for technological and biomedical applications such as coatings of sensors and biosensors. Coating layer can be used for protection and/or functionalization. It was shown in previous studies that Fe and Ni spherical magnetic nanoparticles (MNPs) immersed in toluene can act as a catalyst for condensation reactions of aromatic components and formation of the giant irregular polycyclic structures, thus creating carbon coatings. The possibility of the formation of carbon coatings in iron and permalloy (FeNi) films for a long treatment of the order of 1 year was also discussed.

In this work, we have studied the development of the process of formation of defective graphene like structures onto the iron thin films surfaces at room temperature for periods from a few days to about half a year. A study of magnetic and structural properties was done as a function of the time of immersion in toluene. The iron films were deposited on glass substrate by the sputtering method and then immersed in toluene. The employed methods of characterization are: X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), profilometry and for magnetic measurements by a vibrating sample (VSM) and a Kerr (MOKE) magnetometers.

The samples were crystallized in the cubic system FCC of the space group Fm-3m with cell parameter of 3.5922Å. Throughout the treatment, the coherent domain size for the Miller indices (110) has been increased. For the Miller index (211) the coherent domain size has been decreased. This behavior is explained keeping in mind the existing models proposed for the mechanism of formation process for defective graphene like structures.

Analysis of the SEM images and corresponding data of the X-ray emission spectroscopy confirmed the presence of carbon on the surface: the amount of carbon in the surface of the iron films increases with increasing time of immersion in toluene. It was possible to detect the presence of carbon at the iron film surface after 9 days of immersion (hence, the process of the irregular polycyclic carbon structures formation is relatively fast). The deposition of polycyclic carbon structures does not result in formation of the uniform coating: the longer treatment has more complex structure. An increase of the surface roughness of approximately one micrometer was observed as a result of surface treatment for about half a year.

The difference between MOKE and VSM measurements for the coercive field and the remanence is explained taking into account the process of oxidation of the surface and the interaction of some parts of the iron films with the toluene that can cause relaxation of strains. The saturation magnetization for the films obtained after the time of treatment of 135 days is 192 emu per gram. The decrease of the saturation magnetization (comparing with the bulk value) is due to the oxidation of the film by the contact with the oxygen from the atmosphere and diluted in toluene. A rough calculation has shown that this layer has a thickness of the order of 50 nm, divided into two layers of 25 nm on top and at the bottom of the iron film.

Systematic analysis of the structural and magnetic properties of thin iron films immersed in toluene for surface treatment at room temperature, confirmed that the formation of irregular polycyclic structures of the defective graphene on metallic surface. These carbonaceous deposits are formed relatively quickly. The treatment in the toluene does not cause many changes in the structure and magnetic properties of iron film confirming that observed process is a result of the surface reaction. The method of modification of iron films by toluene is a candidate for the development of new the coatings for protection and functionalization of the magnetic sensors.

# 1. Introducción y objetivos

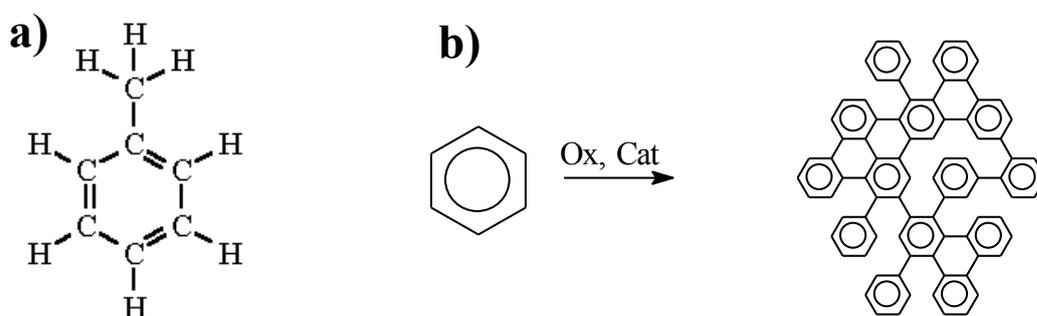
Las nanoestructuras, son estructuras con un tamaño medio entre estructuras moleculares y microscópicas, están en el rango de entre 1 nm y 100 nm. Han sido muy estudiadas, debido a su importancia en aplicaciones tecnológicas y biomédicas [1]. Una de las aplicaciones de las nanoestructuras, es el recubrimiento de los sensores y biosensores, estos necesitan ser recubiertos para su protección y/o funcionalización [3].

Las nanopartículas esféricas y magnéticas (MNPs) altamente dispersadas, poseen propiedades exclusivas y han sido motivo de estudio para futuras aplicaciones tecnológicas y biomédicas [2]. Estas presentan una alta reactividad, lo que hace difícil de mantener la composición química de la superficie. La pasivación como método de hacer frente a la alta reactividad de las superficies de las MNPs causa cambios en las propiedades superficiales. Respecto a esto, sería deseable mantener su modificación específica ajustable para su posible aplicación en compuestos particulares. Las propiedades químicas de la superficie, tienen una fuerte dependencia con su método de fabricación.

Un modo óptimo de hacerlo, es modificar las superficies *in situ* directamente en el curso de su producción [2]. Esto cuenta con la ventaja de la alta actividad química en las superficies no pasivadas. Se prepararon nanopartículas esféricas y magnéticas de Fe y Ni mediante el método de explosión del hilo eléctrico y se modificaron *in situ* durante aproximadamente un año en varios líquidos [2]. Se demostró que la naturaleza del líquido es muy importante, ya que abre camino a más modificaciones de la superficie de las MNPs. Este método cuenta con un bajo consumo de energía y una tasa alta de producción. Las MNPs fueron modificadas *in situ* en hexano, tolueno, cloroformo y en soluciones de poliestileno en tolueno en una atmósfera inerte a temperatura ambiente.

Un estudio de las superficies de las MNPs de Fe y Ni fabricadas por el método de explosión del hilo eléctrico reveló que el hexano fue un líquido inerte. El tolueno actuó como catalizador de reacciones de condensación de los componentes aromáticos formando estructuras gigantes, policíclicas e irregulares, creando así una especie de recubrimiento con carbono. Dichos recubrimientos están formados por los anillos de benceno procedentes del tolueno, y tienen forma de grafeno defectuoso, figura (1). El tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) es un hidrocarburo aromático obtenido por destilación de fracciones pesadas del petróleo y del alquitrán, figura (1).

En el caso del cloroformo, éste reaccionó químicamente con las MNPs de Fe formando  $FeCl_2$ . Por último la solución de polietileno en tolueno resultó con la adsorción del polímero y con recubrimientos poliméricos en la superficie.



**Figura 1: a) Diagrama de una molécula de tolueno. b) Ilustración de las estructuras policíclicas e irregulares formadas por los anillos de benceno sobre las MNPs, grafeno defectuoso.**

Debido a los resultados obtenidos en el trabajo [2] (la condensación del carbono en forma de estructuras policíclicas, gigantes e irregulares a temperatura ambiente) en el trabajo [4] se ha estudiado la posibilidad de la formación de los recubrimientos con carbono, en películas de hierro y permalloy (FeNi) para un tiempo muy largo de tratamiento superficial de 1 año. Además, en el trabajo [4], se han estudiado las películas de hierro preparadas en un equipo de pulverización catódica muy especial, con precámara de vacío. Las películas de hierro preparadas en una precámara de vacío han sido sumergidas en el tolueno en una atmosfera protectora de Argón en la misma precámara. Anteriormente se ha estudiado la posibilidad de formación de los recubrimientos con carbono en forma de grafeno defectuoso, sólo para temperaturas muy altas [5,6]. Desde el punto de vista de las aplicaciones, los tiempos de modificación superficial son del orden de un año, y la necesidad de trabajar en la atmosfera protectora no resulta muy rentable. Por lo tanto, sería interesante estudiar la posibilidad de disminuir el tiempo de modificación superficial y la de exponer las películas delgadas al oxígeno de la atmosfera, en un tiempo corto entre la etapa de deposición y la modificación superficial.

En el presente trabajo, debido a los resultados anteriores en las películas delgadas de hierro, se ha propuesto estudiar como se desarrolla el proceso de deposición de estructuras policíclicas e irregulares de grafeno defectuoso a temperatura ambiente, sobre la superficie de películas delgadas de hierro para periodos entre unos días hasta medio año aproximadamente. Se ha hecho un estudio en función del tiempo de inmersión en tolueno de las propiedades estructurales y magnéticas de las películas de hierro sobre vidrio, preparadas por el método de pulverización catódica y después sumergidas en tolueno. Para la caracterización estructural se han hecho medidas de difracción de Rayos-X (XRD), estudios de la microscopia electrónica de barrido (SEM) y de perfilometría. Para las medidas magnéticas se han utilizado un magnetómetro vibrante (VSM) y un magnetómetro de Kerr (MOKE).

## **Objetivos de trabajo**

El objetivo principal del presente trabajo es hacer un estudio de cómo se depositan las estructuras policíclicas e irregulares de carbono a temperatura ambiente sobre las películas de hierro delgadas en un tiempo de inmersión en tolueno de entre unos días y medio año aproximadamente. Además se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Conocer como se modifican las películas delgadas de hierro y que procesos físicos están involucrados, y si los resultados obtenidos pueden ser útiles para aplicaciones tecnológicas.
- Ser capaz de medir, analizar y posteriormente sacar conclusiones de experimentos.
- Aprender y comprender el funcionamiento de los equipos del laboratorio.
- Aprender a elaborar y presentar un trabajo de investigación.

## 2. Métodos experimentales

### 2.1. Métodos de fabricación

#### 2.1.1. Técnica de la Pulverización Catódica o Sputtering

La técnica de vaporización catódica o el sputtering, es un método muy utilizado en técnicas de grabado, técnicas analíticas y como en este caso, en la formación de películas delgadas. Este método de fabricación, consiste en el bombardeo de iones energéticos sobre un material denominado blanco, causando así, la vaporación de átomos de éste para que finalmente se depositen sobre un sustrato de vidrio. El blanco utilizado para la formación de películas delgadas ha sido el hierro.

Este proceso se realiza en una cámara de vacío, en la que primero se abre paso al gas de Argón. Dentro de la cámara está el blanco que es el cátodo y el sustrato que es el ánodo, figura (2.1.1.a). El blanco está situado sobre unos magnetrones que son responsables de crear un campo electromagnético en forma de microondas, para que los átomos de Argón pasen a un estado de plasma. Los átomos que se encuentran en un estado de plasma pueden moverse libremente y como colisionan a tan alta velocidad se produce un desprendimiento de electrones conformándose así los iones de Argón.

Debido al alto voltaje entre el cátodo y el ánodo, los iones de Argón golpean la superficie del blanco con energía suficiente, como para arrancar átomos de la superficie por transferencia del momento. Cuando el material que forma el blanco es golpeado con un ión de Argón, transfiere su energía a los átomos que lo forman, produciéndose así una colisión en cascada, como se indica en la figura (2.1.1.b). Las múltiples colisiones contra el blanco, hacen que algunos átomos del material adquieran suficiente energía como para abandonar la superficie y adherirse al sustrato.

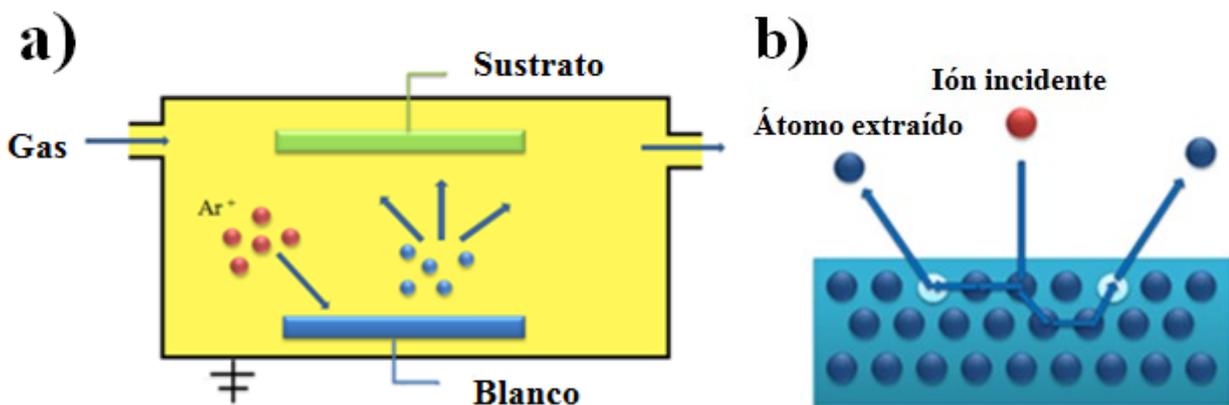


Figura 2.1.1: a) Principio de como se produce el Sputtering. b) Colisión en cascada de los átomos de Argón con el blanco.

## 2.1.2. Método de modificación de superficie

El método de modificación de superficie, consiste en sumergir las películas de hierro obtenidas por el método de sputtering en tolueno en un frasco de cristal a temperatura ambiente. La modificación que puedan soportar las películas de hierro en el tiempo de inmersión en tolueno, es el objeto de estudio del presente trabajo.

El tolueno es el líquido que se eligió para modificar las superficies de las películas de hierro, debido a los resultados obtenidos en los trabajos mencionados en la introducción. La estructura del tolueno viene representada en la figura (1.a), es un hidrocarburo aromático con fórmula  $C_6H_5CH_3$ .

Se espera que las estructuras policíclicas irregulares formadas por los anillos de benceno (grafeno defectuoso) haga de recubrimiento de la película de hierro. Si eso fuera posible, se podría pensar en hacer uso de estos recubrimientos en aplicaciones tecnológicas y biomédicas.

## 2.2. Caracterización estructural

### 2.2.1. Difracción de Rayos-X

La difracción de los Rayos-X es un fenómeno que nos permite estudiar los materiales que están en estado cristalino. Los Rayos-X tienen longitudes de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico, lo cual hace que los Rayos-X sean difractados por los electrones que rodean los átomos. (Longitud de onda de Rayos-X  $10^{-10}$  nm).

Los cristales están formados por repeticiones periódicas de las moléculas en tres dimensiones, siendo la celda unidad, la porción más simple de una estructura cristalina que se repite para producir todo el cristal. La estructura periódica de los cristales hace que los Rayos-X se dispersen elásticamente y se amplifiquen en interferencia constructiva en ciertas direcciones originando un patrón de difracción.

La difracción en una dirección dada, viene descrita por la Ley de Bragg, ecuación (2.2.1). Esta nos dice que la difracción en una dirección, se debe a la relación de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad en esa dirección.

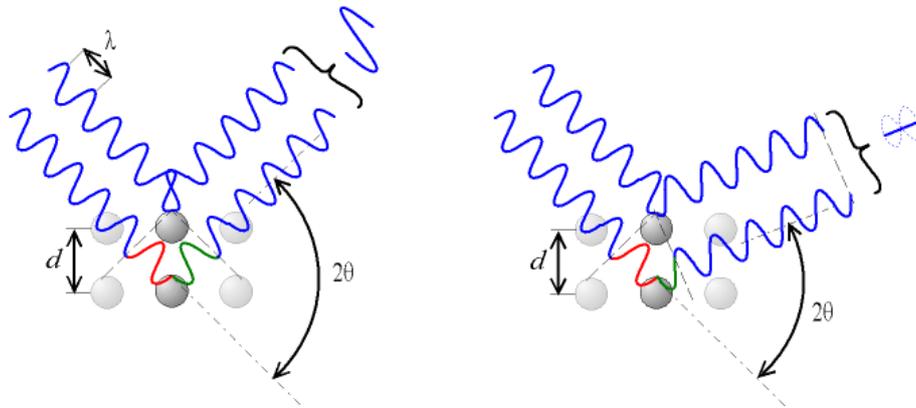
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq.2.2.1})$$

Donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios de la red compuestos por puntos equivalentes de la red cristalina.

Como los Rayos-X se dispersan elásticamente, el electrón desvía los rayos un ángulo  $2\theta$  con respecto a la dirección incidente, siendo la dirección incidente  $\theta$ , figura (2.2.1). Los rayos que han atravesado puntos distintos del cristal, tienen caminos ópticos de longitudes diferentes. La condición para que dos ondas reflejadas en una dirección den como resultado una interferencia constructiva, es que la diferencia entre sus caminos ópticos sea un múltiplo entero ( $n$ ) de la longitud de onda. En el caso contrario la interferencia será destructiva, figura (2.2.1).

El experimento se ha realizado con un tubo de Rayos-X. En él hay un filamento de Wolframio que es calentado para producir electrones, el cátodo. Se aplica un alto voltaje para acelerar un haz de electrones y se hacen colisionar contra un material metálico (Cobre), el ánodo. Durante la deceleración los electrones emiten radiación compuesta por múltiples longitudes de onda debido a que las cargas aceleradas emiten radiación electromagnética. El ánodo absorbe los Rayos-X emitidos por los electrones y emite Rayos-X de longitudes de onda características del metal, (Cobre  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Por último, los Rayos-X producidos por la colisión entre electrones y

el material metálico se filtran con otro metal (Niquel), para obtener haces de Rayos-X monocromáticos.



**Figura 2.2.1:** A la derecha la interferencia constructiva y a la izquierda la destructiva.



**Figura 2.2.2:** Difractor de Rayos-X de la UPV-EHU.

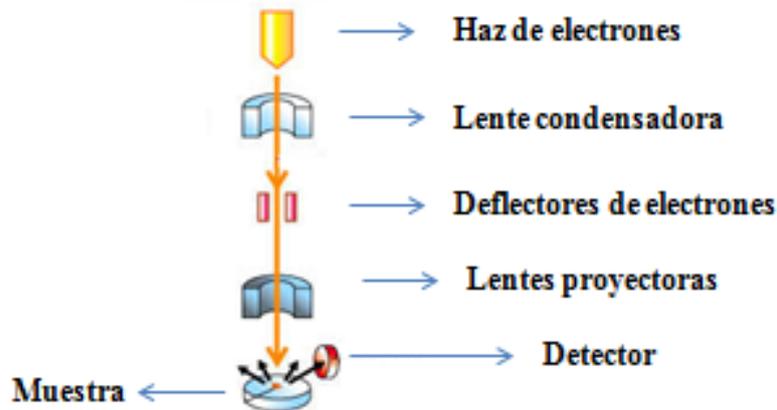
## 2.2.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscope*) nos permite hacer un estudio y análisis de las características microestructurales de los objetos sólidos. Usa un haz de electrones para formar la imagen y poseen una gran profundidad de campo y una alta resolución. Los SEM requieren que las muestras sean conductoras, pero si no es el caso estas se pueden recubrir por un material conductor.

Un haz de electrones es acelerado a una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios y salen del cañón. Cuanto más pequeño sea el haz de electrones se obtiene mayor resolución. Una vez enfocado el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra, haciendo un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen muchos tipos de interacciones, la de los electrones del haz con ellos mismos o la de los electrones con la muestra.

El haz de electrones que sale del cañón se enfoca mediante lentes electromagnéticas, figura (2.2.3). Entre estas se encuentran condensadoras y proyectoras. La condensadora es la responsable

de definir el tamaño del haz y su convergencia. La proyectora proporciona el nivel de aumento de la imagen inicial.



**Figura 2.2.3: Esquema de funcionamiento de un SEM.**

Los SEM poseen dos métodos para la formación de las imágenes de las muestras a estudiar, una consiste en la detección de electrones secundarios y la otra en la detección de los electrones retrodispersados. Se conocen como electrones secundarios, (SEI, secondary electron image), aquellos que son emitidos por la muestra y son los responsables de formar las imágenes de apariencia tridimensional. Estos electrones suelen ser los más cercanos a la superficie y de poca energía (Menos de 50 eV). Los electrones retrodispersados, (BEI, backscattered electron image), son aquellos que después de colisionar con la muestras han sido reflejados y nos indican la composición química de la muestra por diferencias de contraste y nos dan la información cristalográfica. Estos últimos tienen energías mayores que 50 eV. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de la muestra, siendo los átomos más pesados los que más electrones reflejan.

Los electrones al penetrar en la muestra producen Rayos-X y mediante la detección de estos se puede hacer un análisis espectrográfico de la composición química de la muestra (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy). Los electrones incidentes excitan los átomos que componen la muestra y provocan la emisión de Rayos-X, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra. La intensidad de estos Rayos-X característicos de cada elemento, es proporcional a la concentración relativa de dicho elemento.



**Figura 2.2.4: Fotografía del microscopio electrónico de barrido de la UPV-EHU.**

## 2.2.3. Perfilómetro

Un perfilómetro, figura (2.2.5.a), es un instrumento que se utiliza para medir el perfil de una superficie, pudiendo así cuantificar la rugosidad de esta. Para ello produce un registro continuo de la pendiente entre dos puntos y obtiene el desnivel de la superficie respecto a una referencia horizontal.

Los perfilómetros, poseen una punta de diamante llamada *stylus*, figura (2.2.5.b), que se puede mover verticalmente y lateralmente. Una vez que la punta se ha puesto en contacto con la muestra a medir, se mueve lateralmente en contacto con la muestra a una distancia y a una fuerza de contacto que puede ser especificada. Un programa registra las señales producidas por la punta y nos da un perfil sobre la rugosidad en la zona de la muestra medida, cuantifica el desnivel de la superficie.



Figura 2.2.5: a) Perfilómetro de la UPV-EHU. b) El interior del perfilómetro, donde se realizan las medidas.

## 2.3. Caracterización magnética

### 2.3.1. Efecto magneto óptico de Kerr (MOKE)

El efecto magneto óptico de Kerr (MOKE), se basa en el cambio de la polarización de la luz reflejada por una muestra inmersa en un campo magnético [7]. La profundidad de análisis es de unos 20nm.

Una fuente lumínica roja (650 nm) proveniente de un diodo láser se hace pasar por un polarizador lineal, para después incidir sobre la muestra inmersa en un campo magnético estático. La luz reflejada por la película se recoge con otro polarizador lineal colocado en perpendicular respecto al primero y por último pasa por un fotodetector que transduce la señal, figura (2.3.1). De este modo se es capaz de obtener la intensidad de la luz reflejada.

De este modo se es capaz de obtener la intensidad de la luz reflejada en función del campo magnético aplicado dando como resultado la curva de histéresis de la muestra.

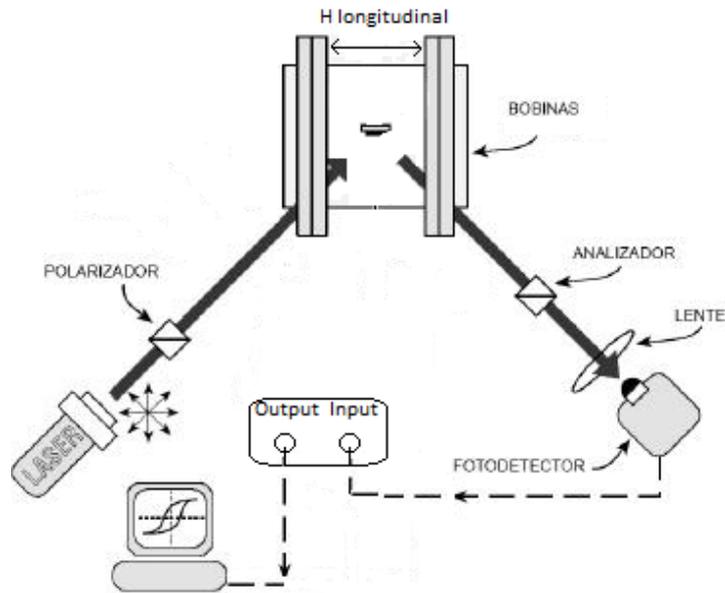


Figura 2.3.1: Esquema de un magnetómetro óptico.

### 2.3.2. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante o *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* es un aparato de medición que basa su funcionamiento en la Ley de Farady, consiste en la medición del voltaje inducido en un juego de bobinas [8]. A diferencia de MOKE, el análisis de la muestra no es solo superficial si no que abarca toda la muestra por completo.

La muestra a medir se coloca en uno de los extremos de la barra y después se hace vibrar a una frecuencia dada por un motor lineal movido por una señal sinusoidal. La muestra vibrante está alojada entre dos bobinas detectoras, figura (2.3.2).

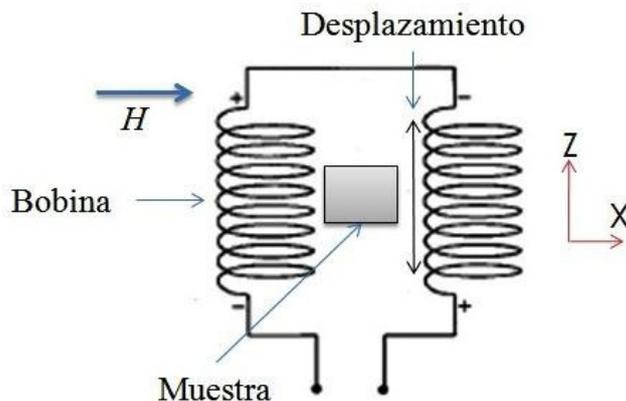


Figura 2.3.2: Esquema de un magnetómetro vibrante.

El movimiento oscilatorio de la muestra genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. Un campo magnético estático se hace variar hasta completar un ciclo. De acuerdo con la Ley de Faraday, el voltaje inducido en un circuito cerrado, es directamente proporcional a la rapidez con la que cambia en el tiempo el flujo magnético que atraviesa una superficie cualquiera, ecuación (2.3.1).

$$V = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{Eq.2.3.1})$$

Donde  $V$  es el voltaje inducido en las bobinas,  $N$  el número de espiras de las bobinas y  $\frac{d\Phi}{dt}$  es la tasa de variación temporal del flujo magnético  $\Phi$ . El flujo magnético viene dado por la ecuación (2.3.2):

$$\Phi = B \cdot S \quad (\text{Eq.2.3.2})$$

$B$  el campo magnético inducido por la muestra, que es la suma entre el campo magnético externo producido por las bobinas y el campo magnético de la muestra, ecuación (2.3.3) y  $S$  la superficie que atraviesa el flujo.

$$B = B_{\text{ext}} + B_{\text{muestra}} \quad (\text{Eq.2.3.3})$$

El campo magnético producido por las bobinas,  $B_{\text{ext}}$ , es estático y el campo magnético producido por la muestra es proporcional a su momento magnético y una variable  $g(t)$  que es función de posición de la muestra, ecuación (2.3.4):

$$B_{\text{muestra}} = g(t) \cdot m \quad (\text{Eq.2.3.4})$$

El campo magnético producido por el momento de la muestra, induce un voltaje periódico en las bobinas de la misma frecuencia, a la que se mueve la propia muestra. Este voltaje inducido será proporcional al momento magnético de la muestra ( $m$ ), ecuación (2.3.4):

$$m = C \cdot V \quad (\text{Eq.2.3.4})$$

Donde  $C$  es una constante de calibración.

La magnetización de la muestra, puede ser variada mediante la aplicación de un campo magnético externo, perpendicular a la muestra producido por unos electroimanes. De esta forma obtendremos el ciclo de histéresis de la muestra.



**Figura 2.3.3: Fotografía del VSM de UPV-EHU.**

# 3. Discusión y resultados obtenidos

## 3.1. Caracterización estructural

### 3.1.1. Difracción de Rayos-X

El análisis de Rayos-X, nos revela información sobre la estructura del cristal y su composición. Las posiciones de los máximos de difracción están condicionados por los parámetros de red y la simetría del cristal. Las intensidades de los rayos difractados están relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las coordenadas atómicas.

La difracción puede entenderse teniendo en cuenta una propiedad característica de los sólidos cristalinos, la periodicidad. La celda unidad, es la unidad mínima que genera la estructura del sólido por repetición y se caracteriza por tener seis parámetros, tres distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$  y tres ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ , figura (3.1.1).

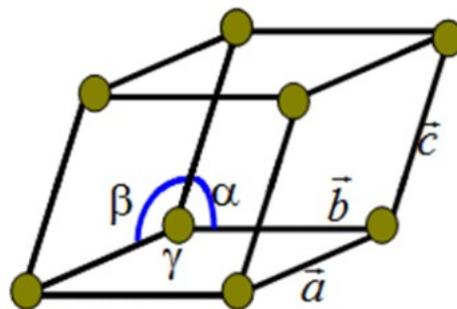


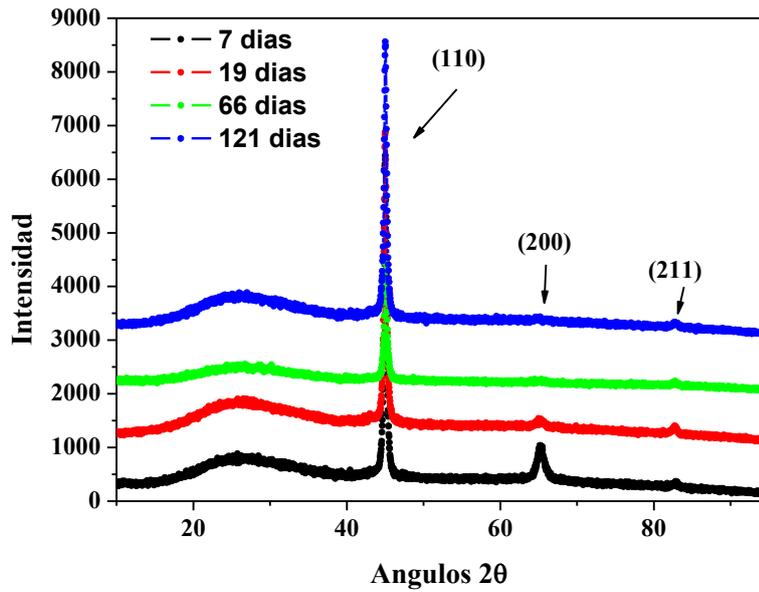
Figura 3.1.1: Estructura de una celda unidad.

Los planos reticulares son un conjunto de planos paralelos y equidistantes que pasan por puntos reticulares y se identifican mediante los índices de Miller. Cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  denominados índices de Miller. La ecuación fundamental que describe la difracción de los Rayos-X es la de Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{E.q 3.1.1})$$

Donde  $d_{hkl}$  es el valor de los espaciados reticulares, de los que se puede deducir los parámetros de la celda unidad.  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $\theta$  el ángulo de difracción. Las intensidades de estos picos de difracción,  $I_{hkl}$ , proporcionan la composición y las posiciones atómicas en la celda unidad. La determinación de la estructura del cristal se hace comparando el difractograma obtenido en cada caso con los almacenados en la base de datos "Powder Diffraction File" (PDF).

Se han representado los difractogramas de las películas de hierro obtenidos de los diferentes periodos de inmersión en tolueno, figura (3.1.2). Después de haberlos comparados con los difractogramas de la base de datos PDF, se demostró que la estructura de fase es cúbica centrada en el cuerpo (FCC) de grupo espacial  $Fm-3m$ , con parámetro de celda  $3.5922\text{\AA}$  y que estaba compuesta de hierro.



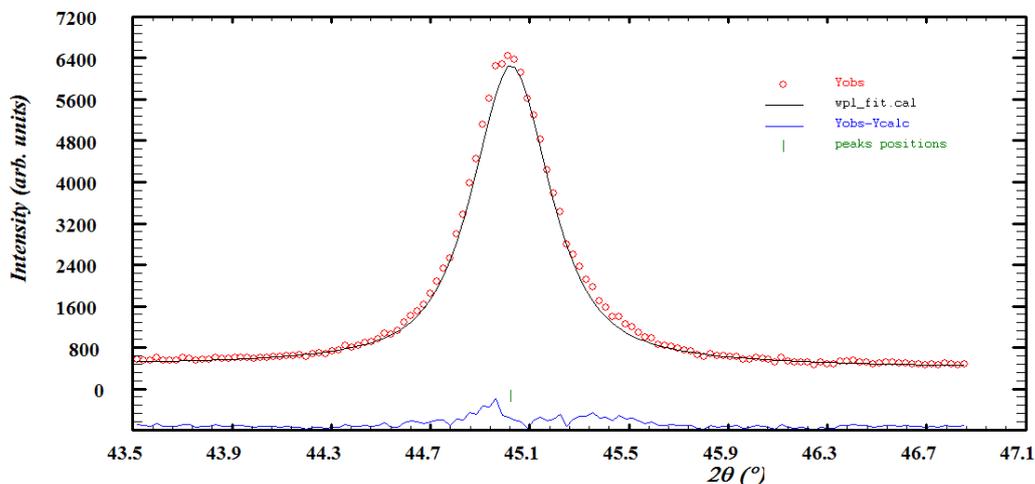
**Figura 3.1.2: Difractogramas obtenidos de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión en tolueno con los índices de Miller indicados.**

Para hacer una valoración de cómo el tolueno ha ido transformando las películas de hierro, se ha calculado el tamaño de las partículas de los cristales mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{E.q 3.1.2})$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos-X característica del cobre (1.5418 Å),  $\theta$  el ángulo de difracción, K es la constante de Scherrer (0.9) y  $\beta$  la anchura a media altura del pico en radianes.

La obtención de  $\beta$  y de  $\theta$  se ha hecho mediante el programa WinPlotr. Una vez obtenido el difractograma de los Rayos-X, se representa con el programa WinPlotr. Seleccionando el máximo del que se quiere calcular el tamaño medio y seleccionando su anchura a media altura en el programa WinPlotr se hace la deconvolución del pico seleccionado, de la que obtenemos  $\theta$  y  $\beta$ , figura (3.1.3).



**Figura 3.1.3: Deconvolución obtenida de la reflexión con índice de Miller (110) a 7 días de inmersión en tolueno.**

Los datos obtenidos del tamaño de las partículas de los cristales vienen en la tabla (3.1.1). En la tabla se observa que el tamaño de los cristales con índice de Miller (110) ha aumentado unos 9 nm mientras que para los cristales con índice de Miller (211) han disminuido unos 45 nm. Para las reflexiones con índices de Miller 200 los cristales parecen disminuir de tamaño hasta el punto en el que no se observa intensidad.

**Tabla 3.1.1: Calculos de tamaño medio obtenido en diferentes periodos de inmersión en tolueno.**

| Índice de Miller<br>h k l | (110) (nm) | ( 200) (nm) | (211) (nm) |
|---------------------------|------------|-------------|------------|
| 7 días                    | (31±2)     | (20±1)      | -          |
| 19 días                   | (41±2)     | (20±1)      | (110±6)    |
| 66 días                   | (40±3)     | -           | (70±4)     |
| 121 días                  | (39±2)     | -           | (66±8)     |

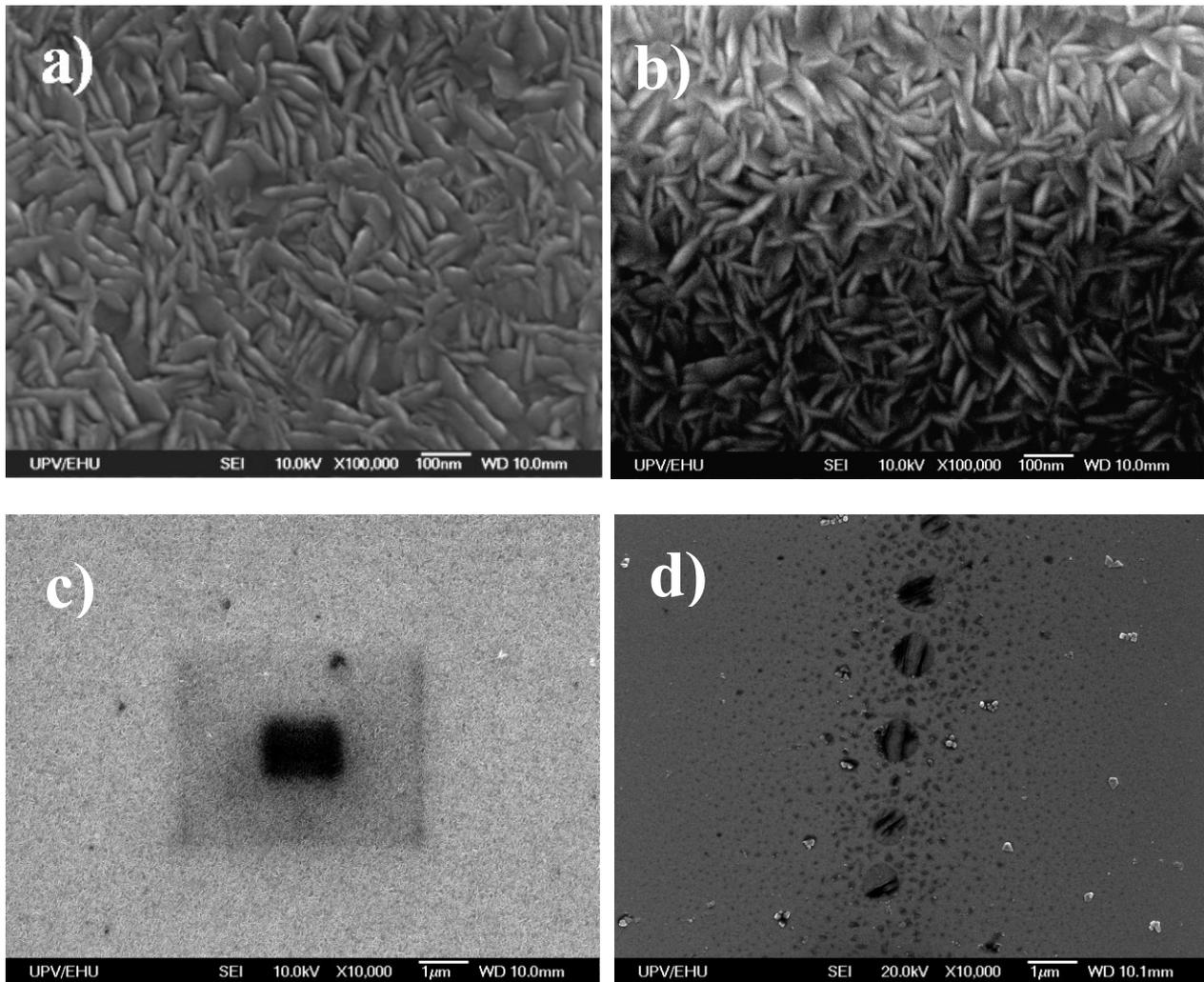
### 3.1.2. Microscopio electrónico de barrido

Mediante el microscopio electrónico de barrido, se han obtenido imágenes de las superficies de las películas de hierro y se ha observado los cambios de la morfología de la superficie y se han obtenido los indicadores de la presencia del carbono en la superficie de la muestra. Como las películas de hierro son conductoras, no ha hecho falta ningún recubrimiento metálico, porque estas ya poseen carácter conductor. Como ya se mencionó en los métodos experimentales, los electrones secundarios, aquellos que son resultado de la emisión por los átomos constituyentes de las muestras (los más cercanos a la superficie), son los responsables de formar las una imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie, figura (3.1.4).

Se observa la morfología de la superficie rugosa de la muestra con los elementos de tamaño medio de orden de 100 nm. Comparando los datos de XRD con los resultados de SEM se puede concluir que los elementos de la superficie tipo “crestas” contienen varios granos (no son elementos monocristalinos). La modificación superficial en tolueno a escala nanométrica no causa grandes cambios en la morfología de los elementos de tipo “crestas”, que siguen siendo de los mismos tamaños y formas. La imagen de la figura (3.1.4.a) ha sido obtenida con un aumento de 100.000 a 10 kV y a una distancia de trabajo de 10 mm mediante los electrones secundarios. La imagen de la figura (3.1.4.b) ha sido obtenida con un aumento de 10.000 a 10 kV y a una distancia de trabajo de 10 mm mediante los electrones secundarios.

Las imágenes de las películas sumergidas en el tolueno durante poco tiempo, tienen un contraste muy uniforme en todas las zonas de la imagen (figura 3.1.4 a). Sin embargo, las imágenes de las películas sumergidas en el tolueno durante bastante tiempo tienen un contraste no uniforme. En la figura (3.1.4b) se observa claramente que la parte de arriba de la imagen es más clara y la parte de debajo es mucho más oscura. El procedimiento para la obtención de la imagen de SEM es el escaneo de izquierda a derecha y de arriba abajo. Debido a la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra, las estructuras policíclicas e irregulares formadas por los anillos de benceno, grafeno defectuoso, se descompone y se redeposita en la superficie como carbono, modificando el contraste de la imagen, por lo tanto las zonas de abajo se ven más oscuras.

Otra confirmación a favor de la interpretación de las imágenes de SEM viene de análisis de las imágenes a diferentes aumentos. En la figura (3.1.4c) se observa la misma zona que en la figura (3.1.4.b) pero con menos aumentos. Se ven dos rectángulos oscuros de aproximadamente  $5.5 \mu\text{m} \times 4.5 \mu\text{m}$  y  $1.4 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$  en el centro. Se trata del resultado de dos escaneos anteriores de la misma zona.



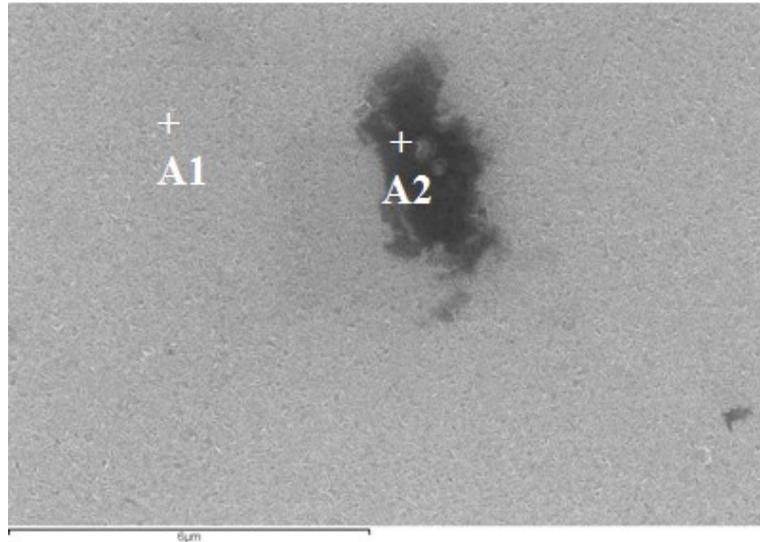
**Figura 3.1.4:** a) Imagen del SEM obtenida mediante los electrones secundarios de las películas de hierro después 9 días de inmersión en tolueno. b) Imagen del SEM obtenida mediante los electrones secundarios de las películas de hierro después de 122 días de inmersión en tolueno. c) La misma muestra que en b) pero con menos aumentos. d) Imagen del SEM obtenida mediante los electrones secundarios de las películas de hierro después 1 año de inmersión en tolueno.

La emisión de Rayos-X se produce cuando los electrones provenientes del cañón penetran en la muestra, siendo la longitud de onda de estos, característica de los elementos presentes en la muestra. La intensidad de una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento que produce dicha longitud de onda. Presentamos dos ejemplos de los resultados experimentales. En la figura (3.1.5) esta representada la superficie de la película de hierro después del tratamiento de 9 días en tolueno y en la figura (3.1.6) están representados los elementos encontrados por la emisión de Rayos-X y sus concentraciones relativas para 9 días de inmersión en tolueno. En la figura (3.1.7) esta representada la superficie de la película de hierro después del tratamiento de 122 días en tolueno y en la figura (3.1.8) están representados los elementos encontrados por los EDX y sus concentraciones para el tratamiento de 122 días de inmersión en tolueno.

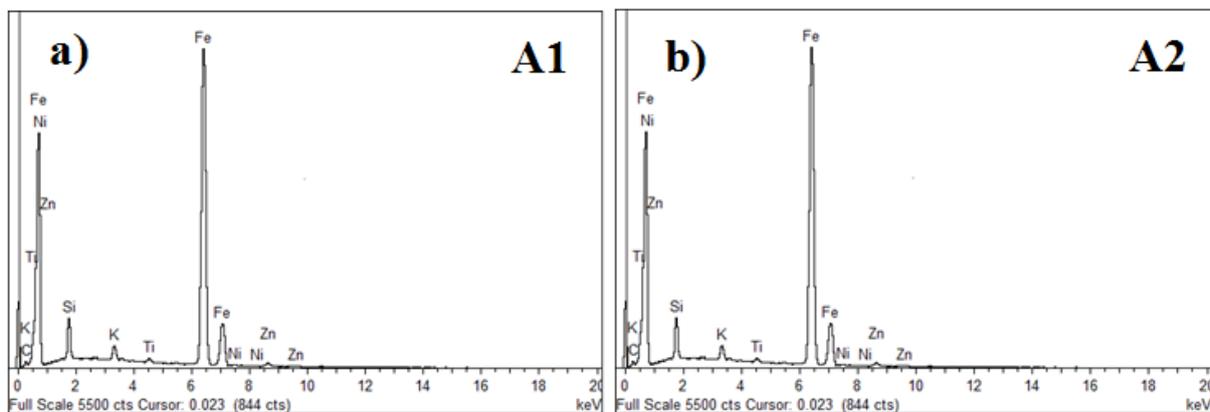
El resultado general del análisis indica que:

- a) La cantidad del carbono en la superficie aumenta con el incremento del tiempo de inmersión en tolueno.

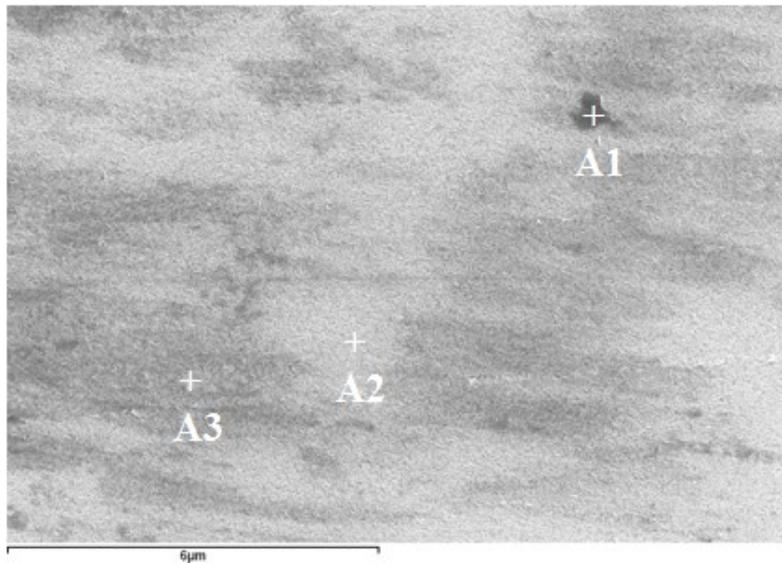
- b) Ha sido posible detectar la presencia de carbono en la superficie después de 9 días de inmersión (por lo tanto el proceso de las estructuras policíclicas e irregulares formadas por los anillos de benceno, grafeno defectuoso, es relativamente rápido).
- c) La deposición del carbono no resulta en formación de estructuras uniformes, cuanto más largo es el tratamiento mas complicadas son las estructuras (figura 3.1.4.d).



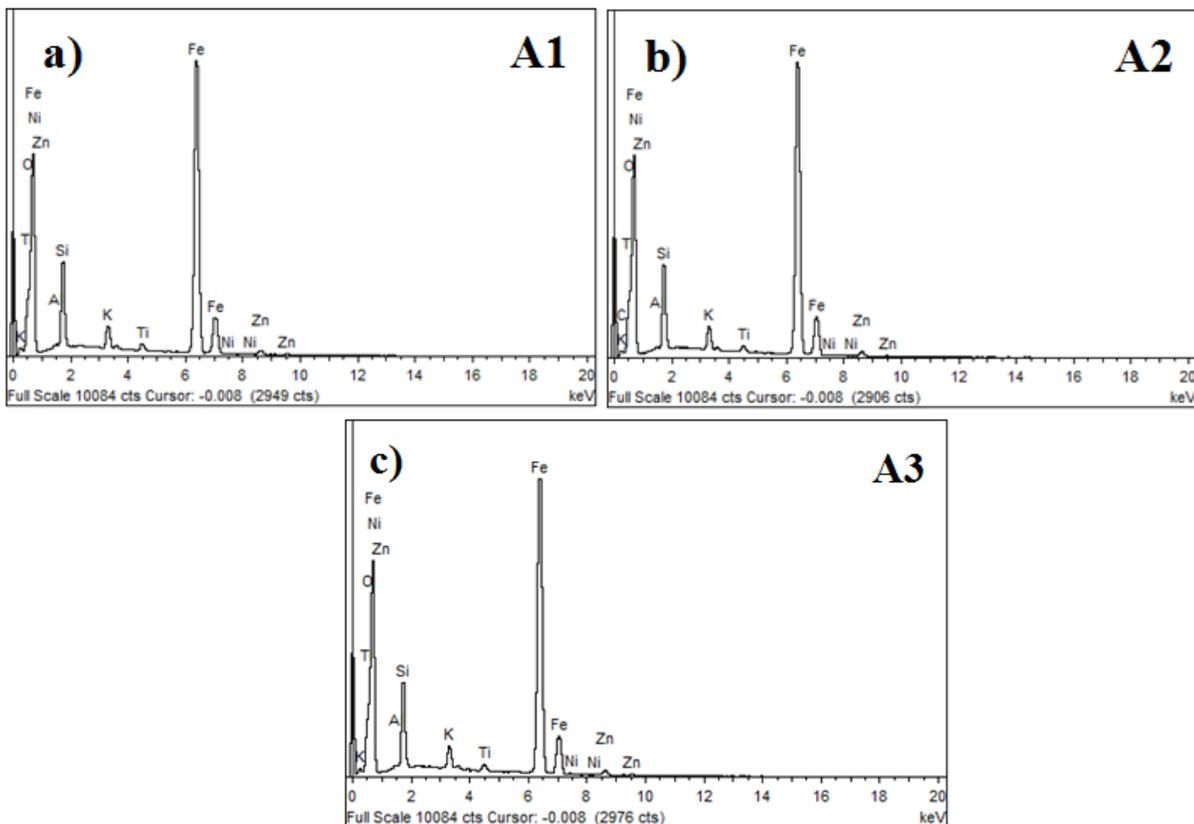
**Figura 3.1.5: Imagen del SEM obtenida mediante los electrones secundarios de las películas de hierro después 9 días de inmersión.**



**Figura 3.1.6: a) Concentración relativa de elementos encontrados por la emisión de Rayos-X en la zona A1 de la figura (3.1.5). b) Concentración relativa de elementos encontrados por la emisión de Rayos-X en la zona A2 de la figura (3.1.5).**



**Figura 3.1.7:** Imagen del SEM obtenida mediante los electrones secundarios de las películas de hierro después 122 días de inmersión. Los puntos A1, A2 y A3 indican las zonas de análisis de EDX.



**Figura 3.1.8:** a) Concentración relativa de elementos encontrados por la emisión de Rayos-X en la zona A1 de la figura (3.1.7). b) Concentración relativa de elementos encontrados por la emisión de Rayos-X en la zona A2 de la figura (3.1.7). c) Concentración relativa de elementos encontrados por la emisión de Rayos-X en la zona A3 de la figura (3.1.7).

### 3.1.3. Perfilómetro

Se han ido haciendo medidas con el perfilómetro y mediante el programa *Alpha Step Profiler* se ha cuantificado la rugosidad en cada caso. En la figura (3.1.8) se ha representado la rugosidad de las muestras en función del tiempo. En ella se observa un ligero aumento en los primeros 50 días y después un descenso, pero si nos fijamos en la variación, sólo es de medio micrómetro. Esto puede deberse al error en las medidas y al error instrumental. Si no se tiene en cuenta el aumento mencionado se puede decir que la rugosidad permanece constante los primeros 125 días y después tiende a aumentar. Si comparamos la primera medida con la última la diferencia es de un micrómetro.

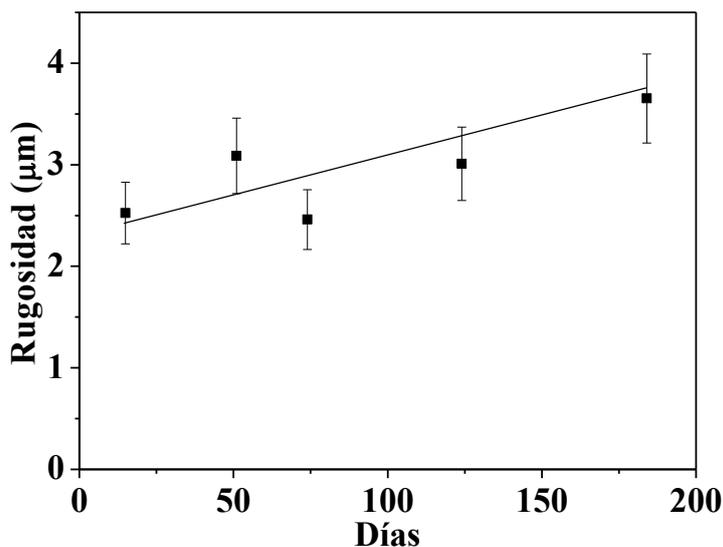


Figura 3.1.8: Rugosidad de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión en tolueno.

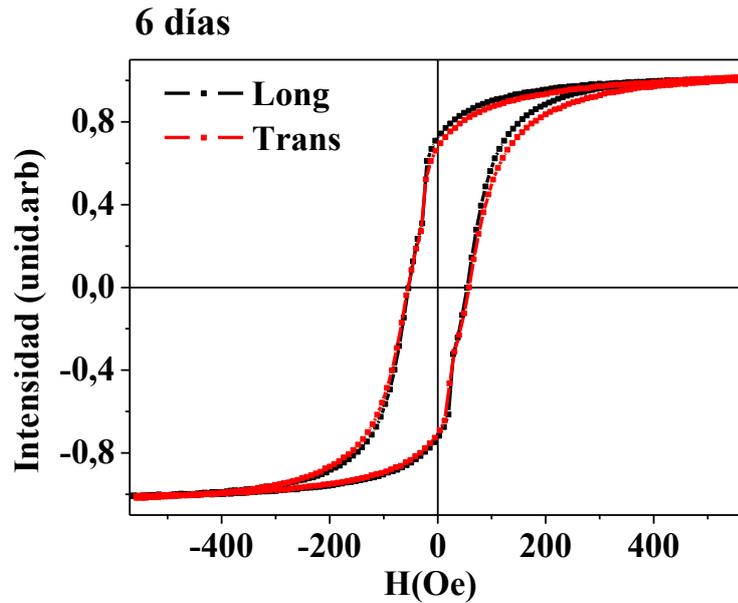
## 3.2. Caracterización magnética

### 3.2.1. Efecto magneto óptico de Kerr (MOKE)

Mediante el Efecto Magneto Óptico Kerr (MOKE) se han obtenido los ciclos de histéresis de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión en tolueno. Con la obtención de los ciclos de histéresis de las muestras se ha sido capaz de hacer una cuantificación de la remanencia ( $H_r$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) y se ha podido comprobar la anisotropía de estas. Las medidas de MOKE se han hecho en dos configuraciones, la longitudinal y la transversal, pudiéndose así verificar la isotropía de las muestras.

Un campo magnético estático va variando hasta completar un ciclo, haciendo variar la intensidad de la luz reflejada con el campo en cada instante. Los datos obtenidos por las medidas de MOKE nos dan la intensidad en unidades arbitrarias en función del campo magnético aplicado, en Oersted. Para la intensidad los datos han sido normalizados a la unidad.

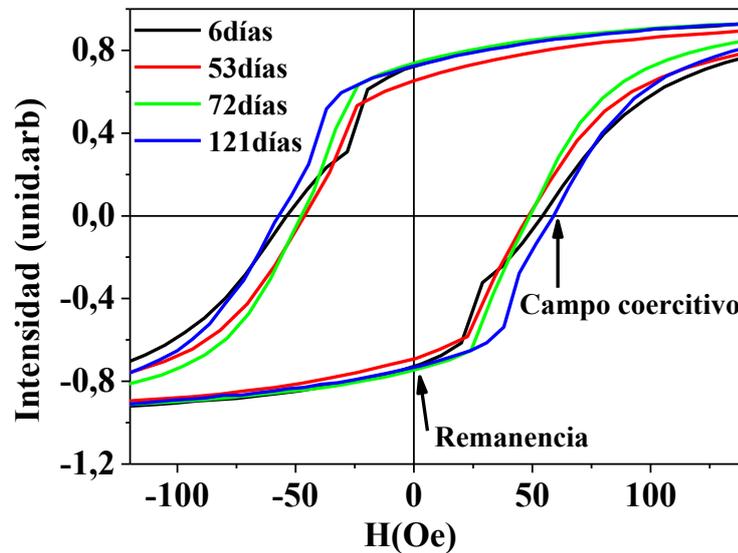
Un ejemplo de la ausencia de anisotropía de las muestras se observa en la figura (3.2.1), los ciclos de histéresis son prácticamente iguales en ambas configuraciones.



**Figura 3.2.1: Curvas de histéresis en las dos configuraciones obtenidas por el método de MOKE de las películas de hierro después de 6 días de inmersión de tolueno.**

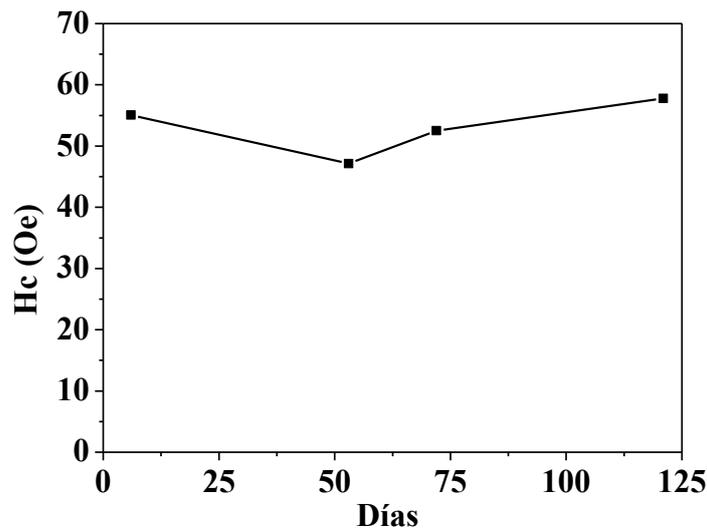
En la figura (3.2.2) se han representado las curvas de histéresis medidas por MOKE, en las muestras obtenidas en diferentes periodos de inmersión de la configuración longitudinal. En ellas se observa un cambio de forma, un ensanchamiento.

El campo coercitivo es el campo necesario para anular la inducción magnética en el material. La remanencia es la inducción magnética existente en un material ferromagnético después de someterlo a la acción de un campo magnético.

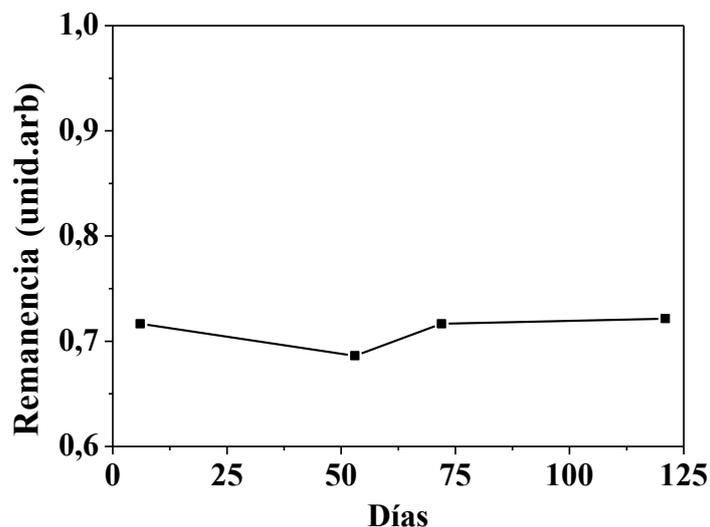


**Figura 3.2.2: Curvas de histéresis en configuración longitudinal obtenidas por el método de MOKE de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión.**

En las figuras (3.2.3) y (3.2.4) están representadas la evolución temporal del campo coercitivo y la remanencia. La tendencia en ambos casos es un ligero aumento. El incremento del campo coercitivo es algo mayor, de casi 3 Oersted. En cuanto a la remanencia se mantiene casi constante en el tiempo.



**Figura 3.2.3: Evolución temporal del campo coercitivo de las películas de hierro en tratamiento con tolueno: medidas con MOKE.**



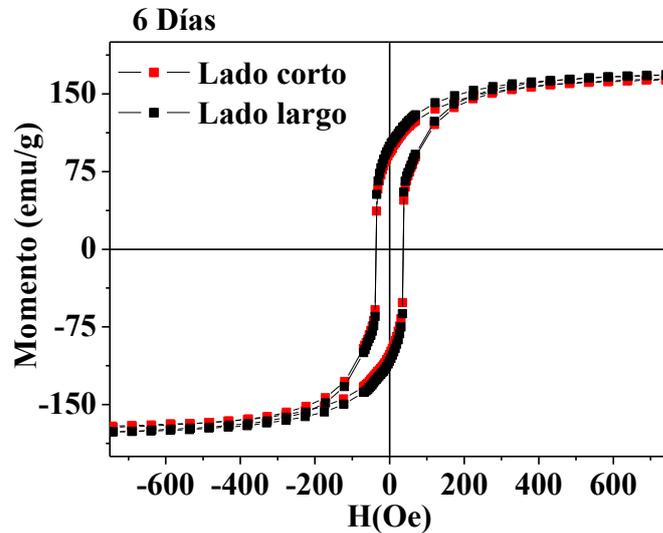
**Figura 3.2.4: Evolución temporal de la remanencia de las películas de hierro en tratamiento con tolueno: medidas con MOKE.**

### 3.2.2 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Se han ido haciendo medidas de VSM de las películas de hierro sobre vidrio después de diferentes periodos de inmersión en tolueno. Mediante las medidas de VSM se han estudiado las propiedades de las muestras tales como la imanación de saturación, el campo coercitivo y la remanencia en función del tiempo de tratamiento en tolueno [9]. La representación de los datos de VSM proporcionan ciclos de histéresis, de este modo se pueden conocer las propiedades magnéticas de la muestra. Los datos adquiridos por VSM nos proporcionan el momento magnético de la muestra en “emu”, en función del campo magnético estático aplicado en cada instante. También se hicieron medidas en ambas direcciones con el fin de demostrar que las muestras también son isotrópicas. La isotropía se observa en la figura (3.2.5), las curvas para ambos lados de la muestra son las mismas, se solapan.

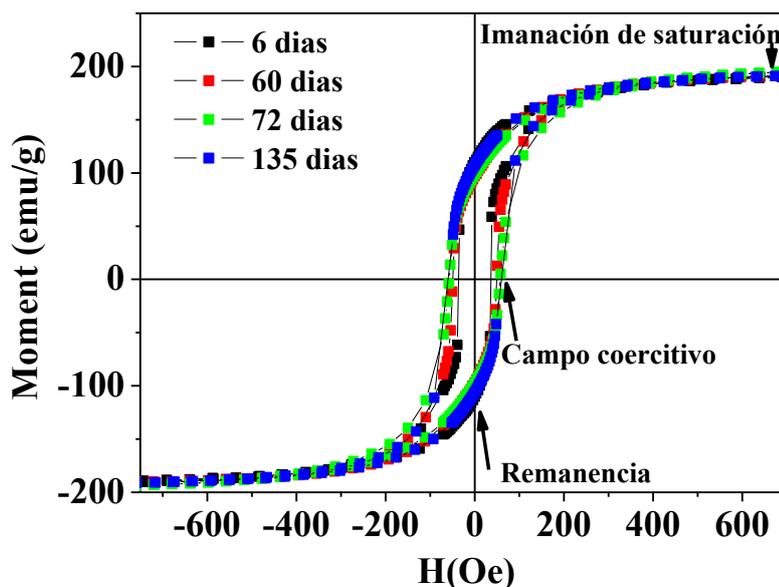
Como las películas de hierro utilizadas para hacer las medidas no tenían el mismo área, se ha calculado el peso de hierro sobre el vidrio en cada una de ellas para así obtener el momento magnético en emu por gramo. Para calcular el peso de hierro en cada muestra medida, se ha medido

el área, y como cada lámina tiene 300 nm de espesor de hierro, se puede calcular el volumen de éste sobre el vidrio. Conociendo la densidad del hierro, ( $7874 \text{ Kg/m}^3$ ) [10], y multiplicando en cada caso por el volumen de hierro calculado en cada muestra se obtiene el peso del hierro. Para calcular la imanación en emu por gramo sólo hay que dividir todos los datos de la magnetización con la masa obtenida en cada caso.

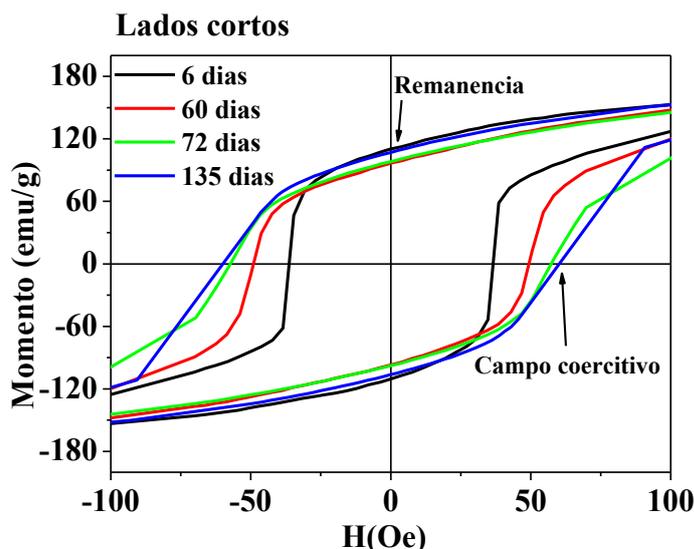


**Figura 3.2.5: Curvas de histéresis de las dos configuraciones medidas por el método de VSM de las películas de hierro después de 6 días de inmersión en tolueno.**

Se han representado todas las curvas de las medidas de VSM para diferentes periodos de inmersión, figura (3.2.6). Con el fin de poder hacer un estudio con dichos datos se ha hecho la media de los datos de la imanación de saturación, que se llega a que es 192 emu por gramo a temperatura ambiente (192 emu/g). El resultado de la media puede verse en las figuras (3.2.6) y (3.2.7).

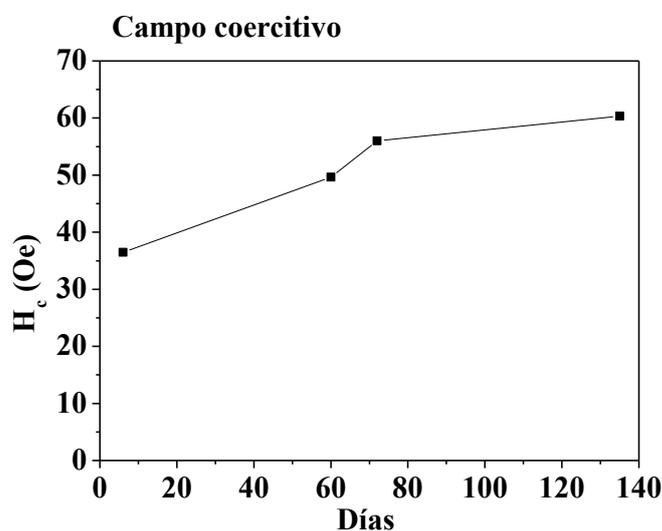


**Figura 3.2.6: Curvas de histéresis de los lados cortos medidas por el método de VSM a la temperatura ambiente de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión en tolueno.**



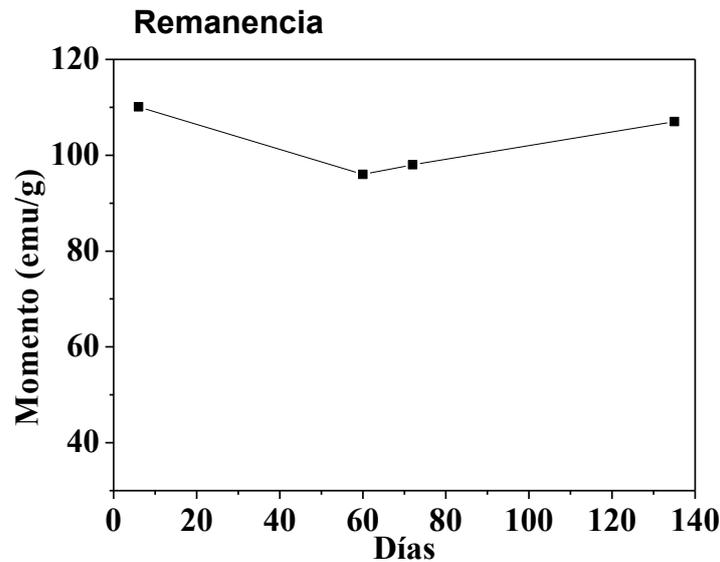
**Figura 3.2.7: Curvas de histéresis de los lados cortos medidas por el método de VSM de las películas de hierro en diferentes periodos de inmersión en tolueno (el comportamiento en los campos bajos).**

De los datos obtenidos de las medidas de VSM, se ha hecho un análisis de la evolución en función del tiempo de tratamiento en tolueno, de las propiedades de las muestras como el campo coercitivo y la remanencia. El campo coercitivo es el campo necesario para anular la inducción magnética del material. Después de hacer la media entre ambas direcciones de la muestra se obtiene que el campo coercitivo aumenta relativamente rápido los primeros 60-80 días de exposición. A partir de los 140 días llega a tener su valor máximo y después tiende a saturarse, figura (3.2.8). El aumento total del campo coercitivo es aproximadamente de unos 25 Oersted.



**Figura 3.2.8: Evolución en el tiempo del tratamiento en tolueno del campo coercitivo de las películas de hierro inmersas en tolueno.**

La remanencia es la inducción magnética remanente, valor de B para el valor del campo magnético nulo; en este punto todo el B presente es debido a la imanación remanente del material. Como para la coercitividad, se ha hecho la media para ambas direcciones de la muestra, en la que se observa un pequeño descenso de esta entre los primeros 10-70 días de exposición. A partir de dicho periodo de tiempo la remanencia crece ligeramente y tiende a mantenerse constante sin llegar a tener el valor que tenía los primeros 10 días de exposición. El descenso en la remanencia es aproximadamente de unos 7 emu/g, figura (3.2.9).



**Figura 3.2.9: Evolución en el tiempo de la remanencia de las películas de hierro inmersas en tolueno.**

### 3.2.3. Conclusiones de la caracterización magnética

Con el fin de hacer un análisis de los resultados obtenidos de las medidas de MOKE y VSM, se hace una comparación para el campo coercitivo y la remanencia en la figura (3.2.10). Si nos fijamos en el campo coercitivo, figura (3.2.10.a), excepto en los primeros 10 días de inmersión en tolueno, las curvas son muy parecidas dentro de los errores experimentales de las medidas. Como hemos visto en las imágenes del SEM, la superficie de la película es bastante rugosa debido al modo de crecimiento de los granos. Las propiedades de la superficie se distinguen mucho de las propiedades del volumen de la muestra [1, 10]. Por lo tanto, no es sorprendente que los campos coercitivos en la película tratada durante poco tiempo sean diferentes. A lo largo del tratamiento, como el resultado del proceso de oxidación de la superficie y la interacción de algunas partes de la película de hierro con el tolueno, pueden realizarse procesos de relajación de las tensiones (un efecto parecido a un pulido suave) etc.

En cuanto a la remanencia ( $M_r$ ), la forma de ambas curvas para las medidas de MOKE y VSM, es parecida también, aunque los valores obtenidos mediante estos métodos de medida son diferentes.  $M_r$  obtenido por las medidas de MOKE es aproximadamente un 20% mayor que el  $M_r$  obtenido en las medidas de VSM. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la capa superficial de la muestra es menos homogénea, sobre todo en el sentido de distribución de las tensiones. En general los valores de  $M_r$  no dependen mucho del tiempo de tratamiento en tolueno, dentro de los periodos de tratamiento considerados.

Estas diferencias se deben a que para las medidas hechas por MOKE la penetración de la luz es del orden de 20 nm, la medida abarca la zona cerca de la superficie. Además, la zona de la medida está limitada por un área muy pequeña (del orden de  $0.5 \text{ mm}^2$ ). Mientras que las medidas hechas por VSM miden la imanación de todo el volumen de la muestra.

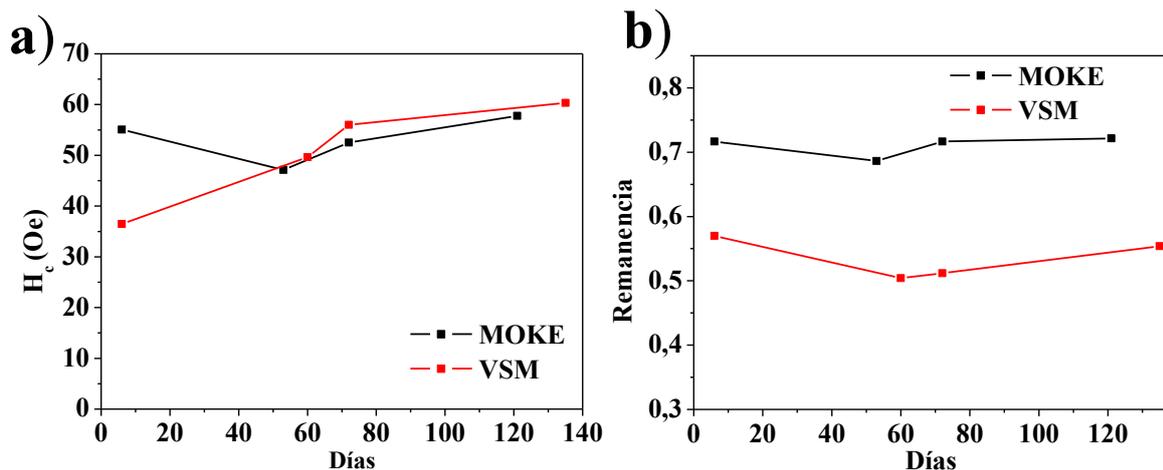


Figura 3.2.10: a) Evolución temporal del campo coercitivo de las medidas de MOKE y VSM. b) Evolución temporal de la remanencia de las medidas de MOKE y VSM.

Tabla 3.2.1: Resultados obtenidos del campo coercitivo y la remanencia el primer y último día de las medidas de VSM y MOKE.

| Métodos de medida              | MOKE      |           | VSM       |           |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Número de días desde inmersión | 6 días    | 121 días  | 6 días    | 135 días  |
| Campo coercitivo (Oe)          | 55.1±0.1  | 57.8±0.1  | 36.5±0.1  | 60.3±0.1  |
| Remanencia (Und.arbitr)        | 0.72±0.02 | 0.72±0.02 | 0.57±0.05 | 0.55±0.05 |

Respecto a la magnetización de saturación (192 emu/g), esta es menor de lo que se esperaría para el hierro (217 emu/g) a la temperatura ambiente. Esto se debe a dos aportaciones, las propiedades de superficie y la oxidación del hierro de la muestra en la superficie y en la parte pegada al vidrio, figura (3.2.12).

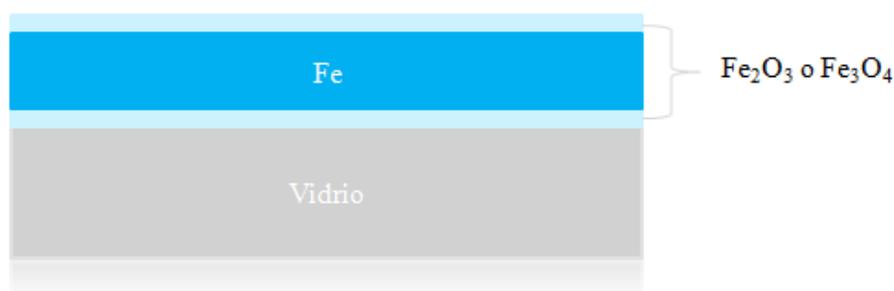


Figura 3.2.11 Diagrama de las películas de hierro oxidadas.

Como resultado de esta oxidación aparecería Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en las dos superficies de lámina de hierro, en la superficie y en la parte pegada al vidrio. Si se supone que el hierro oxidado en la forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, conociendo su densidad y magnetización de saturación (90 emu/g) podemos calcular que porcentaje de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de la película. Para ello se ha hecho uso de la siguiente fórmula:

$$V_{Fe3O4} \times 90 + (V_{Total} - V_{Fe3O4}) \times 217 = 192 \times V_{Total} \quad (\text{Eq.3.2.1})$$

Conociendo las densidades de Fe ( $7,874 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Fe}$ ) y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $5.17 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ ), y como el área en todos los casos es la misma se tiene. El espesor total de la muestra será la suma de la parte correspondiente al hierro y la del hierro oxidado:

$$A d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times 90 + (A \rho_{Fe} - A d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \times 217 = 192 \times A \times e \times \rho_{Fe} \quad (\text{Eq.3.2.2})$$

Donde  $e$  es el espesor total de la lámina sin tener en cuenta el vidrio y  $d$  el espesor total que tendría la capa de hierro oxidado. De la expresión anterior se puede simplificar el área quedando:

$$d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times 90 + (e - d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \times \rho_{Fe} \times 217 = 192 \times e \times \rho_{Fe} \quad (\text{E.q.3.2.3})$$

De lo anterior se puede obtener el valor de  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ , el espesor total de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre la película de hierro sobre el vidrio. El valor de  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  obtenido es de 50nm, esto quiere decir que de la capa de hierro sobre el vidrio el 80 % es Fe y el restante 20%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Como hay dos capas de hierro oxidado, figura (3.2.11), cada una tendría un espesor de 25 nm.

## 4. Conclusiones

En el presente trabajo se han preparado películas delgadas de hierro mediante el método de pulverización catódica y se han sumergido en tolueno para hacer un tratamiento superficial a la temperatura ambiente. Se han ido haciendo medidas en diferentes periodos de inmersión para la cuantificación de las propiedades estructurales y magnéticas.

Las propiedades estructurales han sido estudiadas mediante el método de Rayos-X, SEM y perfilometría. Las propiedades magnéticas se han obtenido con las técnicas de MOKE y de VSM. La técnica de MOKE nos da información sobre las propiedades magnéticas de la superficie de las películas de hierro, mientras que las de VSM, dan información de toda la muestra por completo.

Las medias de Rayos-X, revelaron que las muestras cristalizaban en el sistema cúbico FCC del grupo espacial Fm-3m, con parámetro de celda de 3.5922Å. El tamaño de dominio coherente para los índices de Miller (110) ha ido aumentando hasta llegar a  $39\pm 2$  nm, aproximadamente un 20% mayor que el correspondiente a los 7 primeros días de inmersión en tolueno. Para el índice de Miller (211) ha disminuido hasta llegar a  $66\pm 8$  nm, un 40% menor que los primeros 7 días de inmersión en tolueno. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta el modelo propuesto en la literatura científica del proceso de formación de las estructuras policíclicas e irregulares formadas por los anillos de benceno, grafeno defectuoso.

El análisis de las imágenes de gran resolución obtenidas mediante el microscopio electrónico SEM y los correspondientes datos de la emisión de Rayos-X, han confirmado la presencia del carbono en la superficie. La cantidad del carbono en la superficie de las películas de hierro aumenta con el incremento del tiempo de inmersión en tolueno. Ha sido posible detectar la presencia de carbono en la superficie después de 9 días de inmersión (por lo tanto, el proceso de las estructuras policíclicas irregulares formadas por los anillos de benceno es relativamente rápido). La deposición del carbono no resulta con la formación de estructuras uniformes, cuanto más largo es el tratamiento más complicadas son las estructuras.

Los resultados obtenidos mediante las medidas con el perfilómetro nos han permitido cuantificar la rugosidad de las muestras. En dichos resultados se observa un aumento de la rugosidad de un micrómetro aproximadamente, como resultado del tratamiento superficial durante medio año aproximadamente.

Mediante MOKE se ha llegado a un ligero aumento del campo coercitivo. En cuanto la remanencia medida por el método MOKE, no se observa un aumento apreciable. Las medias hechas por la técnica de VSM nos dan un aumento en el campo coercitivo más apreciable. La diferencia entre las medidas de MOKE y VSM para el campo coercitivo y la remanencia se explica teniendo en cuenta el proceso de oxidación de la superficie y interacción de algunas partes de la película de hierro con el tolueno, que pueden causar la relajación de los tensiones. La imanación de saturación medida por VSM es de 192 emu por gramo, algo menor de lo que se espera para el hierro. Lo anterior se debe a la oxidación de las películas de hierro al ponerlas en contacto con la atmósfera y el tolueno, formando una capa de hierro oxidado. En un cálculo aproximado, se ha llegado a la conclusión de que dicha capa tiene un espesor de 50 nm, repartido en dos capas de 25 nm.

De todo lo anterior y de la base de análisis de las propiedades estructurales y magnéticas de las películas delgadas de hierro sumergidas en tolueno, para hacer el tratamiento superficial a la temperatura ambiente, se concluye que las estructuras policíclicas e irregulares de grafeno defectuoso, se forman relativamente rápido. Esta formación de grafeno defectuoso, no causa grandes cambios en la estructura y en las propiedades magnéticas, se trata de procesos superficiales. La modificación *in situ* de películas de hierro en tolueno puede ser candidato a método de protección y funcionalización de los sensores magnéticos.

## 5. Bibliografía

- [1] A.Hernando, J.M.Rojo, Física de los materiales magnéticos, Editorial SINTESIS (2001)
- [2] I.V. Beketov, A.P.Safronov, A.V. Bagazeev, A. Larrañaga, G.V. Kurlyandskaya, A.I. Medvedev, In situ modification of Fe and Ni magnetic nanopowders produced by the electrical explosion of wire, *J. All. Comp.* 586 (2014) S483–S488.
- [3] G.V. Kurlyandskaya, Giant magnetoimpedance for biosensing: Advantages and shortcomings, *Elsevier* 321 (2009) 659-662
- [4] A.P. Safronov, G. V. Kurlyandskaya, A.A. Chlenova, M.V. Kuznetsov, D.N. Bazhin, I.V. Beketov, M.B. Sanchez-Ilarduya, A. Martinez-Amesti, Carbon deposition from aromatic solvents onto active intact 3d metal surface at ambient conditions, *Langmuir* 30 (2014) 3243–3253.
- [5] V.R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev, O.Y. Vilkov, D.W. Boukhvalov, Carbon states in carbon-encapsulated nickel nanoparticles studied by means of x-ray absorption, emission, and photoelectron spectroscopies, *J. Phys. C hem. C* 115 (2011) 24615–24620.
- [6] Y. Saito, Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon* 33 (1995) 979-988.
- [7] J. Torres, Definición de criterios para la instrumentación y control de una magnetómetro Kerr, *Disertación de Tesis M Sc. Universidad Tecnológica de Pereira.* 2008.
- [8] Rosales, A, et al. Desarrollo De Un Magnetómetro De Muestra Vibrante. Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales Abril 2006.
- [9] Ian J. Daniel and Damian P. Harmonic calculations and measurements of the irreversibility field using a vibrating sample magnetometer. Hampshire Department of Physics, Superconductivity Group, University of Durham, South Road, Durham DH1 3LE, England. 1999.
- [10] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1972) p. 740.

## 6. Anexos

MISM-2014

### SURFACE MODIFICATION OF THIN IRON FILMS IN AROMATIC SOLVENTS AT AMBIENT CONDITIONS

Zalbidea Arechaga I.<sup>1</sup>, Chlenova A.A.<sup>2,\*</sup>, Kurlyandskaya G.V.<sup>1,2</sup>, Safronov A.P.<sup>3</sup>, Larrañaga A.<sup>4</sup>,  
Fernandez S.<sup>4</sup>, Lepalovskij V.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dept. Electricity and Electronics, Basque Country University UPV-EHU, Bilbao, Spain

<sup>2</sup> Dept. Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> Dept. Macromolecules, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>4</sup> SGIKER, Basque Country University UPV-EHU, Bilbao, Spain

Corresponding author e-mail address: anniaally@gmail.com

Many modern magnetic materials from magnetic sensors through bioactive surfaces and microwave absorbers require surface modification and functionalization. Recently we reported interesting phenomenon, the condensation reaction of aromatic organic compounds resulting in formation of irregular polycyclic structures on the surface of Fe or Ni nanoparticles immersed in toluene at ambient temperature [1]. The mechanism of carbon self-assembly at the elevated temperatures is well understood [2]. The mechanism of liquid-phase carbon deposition at ambient temperature onto the metal surface is different from the high temperature case. The objectives of the present work were to test the possibility of ambient deposition of carbon on the surface of Fe film, to study the kinetics of the deposition, to characterize the structure of the deposits by scanning electron microscopy, SEM (including energy dispersive analysis) and X-ray diffraction (Fig. 1). 300 nm iron films prepared by rf-sputtering were placed into toluene immediately after deposition. Periodic structural and magnetic measurements (vibrating sample magnetometer and magneto-optical Kerr effect) were performed on the dry samples just taken out of toluene. We observed that carboneous layers on the Fe surface are formed rather fast – they can be initially detected after about one week treatment. At the same time both surface and bulk magnetic properties are almost non-affected by the treatment up to 120 days. Surface modified iron films with carboneous deposits show high stability with respect to atmospheric oxygen and therefore such a treatment can be used for metallic surfaces protection.

Support by ETORTEK-ACTIMAT and CRDF and UB RAS grant 16991 is acknowledged.

[1] I.V. Beketov, A.P. Safronov, A.V. Bagazeev, A. Larrañaga, G.V. Kurlyandskaya, A.I. Medvedev, *J. All. Comp.*, **586** (2014) S483–S488.

[2] Y. Saito, *Carbon*, **33** (1995) 979-988.

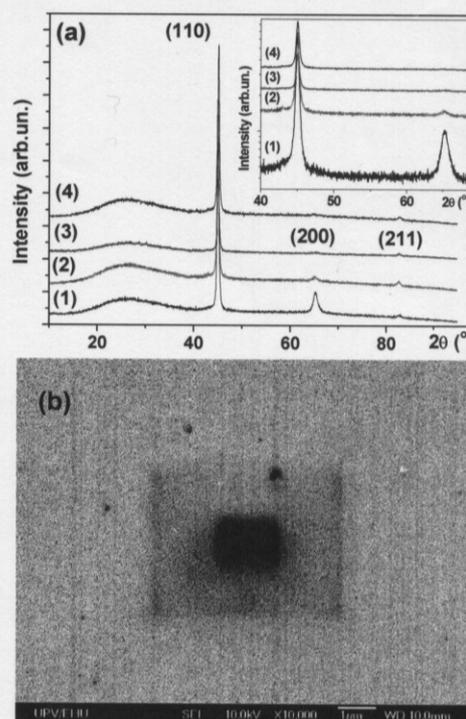


Fig. 1. XRD spectra of thin Fe film surface modified in toluene for 7 (1), 19 (2), 66 (3) and 112 (4) days; Bragg positions are also indicated (a). SEM image of the surface of iron film: two black areas clearly indicate the scanning track due to re-distribution of the carbon deposited during surface modification in toluene for 112 days.

# Surface Modification of Thin iron Films in Aromatic Solvents at Ambient Conditions

A.A. Chlenova<sup>1,a,\*</sup>, G.V. Kurlyandskaya<sup>1,2,b</sup>, A.P. Safronov<sup>3,c</sup>, A. Larrañaga<sup>2</sup>, S. Fernandez Armas<sup>2</sup>, I. Zalbidea Arechaga<sup>2</sup>, V.N. Lepalovskij<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Magnetism and Magnetic Nanomaterials, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia

<sup>2</sup>University of the Basque Country UPV-EHU, Faculty of Science and Technology, 48940, Leioa, Spain

<sup>3</sup> Dept. Macromolecules, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>a,\*</sup>email: anniaally@gmail.com, <sup>b</sup> galina@we.lc.ehu.es, <sup>c</sup>email: safronov@iep.uran.ru

**Keywords:** Thin magnetic films, surface modification, aromatic solvents, ambient conditions, magnetic field sensors, magnetic biosensors

**Abstract.** Recently we reported interesting phenomenon resulting in formation of irregular polycyclic structures on the surface of Fe or Ni nanoparticles immersed in toluene at ambient conditions. The objectives of the present work were to test the possibility of ambient deposition of carbon on the surface of Fe film, to study the kinetics of the deposition and to characterize the structure of the deposits. Periodic structural and magnetic measurements were performed on the dry samples just taken out of toluene. We observed that carboneous layers on the Fe surface are formed rather fast – they can be initially detected after about one week treatment.

## Introduction

Many modern magnetic materials from magnetic sensors through bioactive surfaces and microwave absorbers require surface modification and functionalization. Recently we reported interesting phenomenon, the condensation reaction of aromatic organic compounds resulting in formation of irregular polycyclic structures on the surface of Fe or Ni nanoparticles immersed in toluene at ambient temperature [1-2]. The mechanism of carbon self-assembly at the elevated temperatures is well understood [3-4]. The mechanism of liquid-phase carbon deposition at ambient temperature onto the metal surface is different from the high temperature case. The objectives of the present work were to test the possibility of ambient deposition of carbon on the surface of Fe film, to study the kinetics of the deposition and to provide detailed characterization of the structure of carboneous deposits by scanning electron microscopy, SEM and X-ray diffraction (XRD) complemented by the magnetic measurements.

## Experiment

Pure iron films of 300 nm were deposited from pure (99.99%) Fe target onto glass substrates by rf-sputtering. They were placed into toluene immediately after deposition. Few samples which were left at ambient conditions showed clear changes of their properties after one week exposition to the atmospheric oxygen: they become brown colored transparent and having decreased conductivity, i.e. iron oxide was formed instead of pure iron. Periodic structural and magnetic measurements (vibrating sample magnetometer (VSM) and magneto-optical Kerr effect) were performed on the fresh dry samples just taken out of toluene. The XRD patterns were collected by PHILIPS X'PERT PRO automatic diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, in theta-theta configuration, secondary monochromator with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and a PIXcel solid state detector (active length in  $2\theta$  3.347°). A fixed divergence and antiscattering slits (1°) giving a constant

volume of sample illumination were used (Fig.1). The estimated crystallite sizes are near 35 nm. No significant differences were observed for the crystal size results for all the samples.

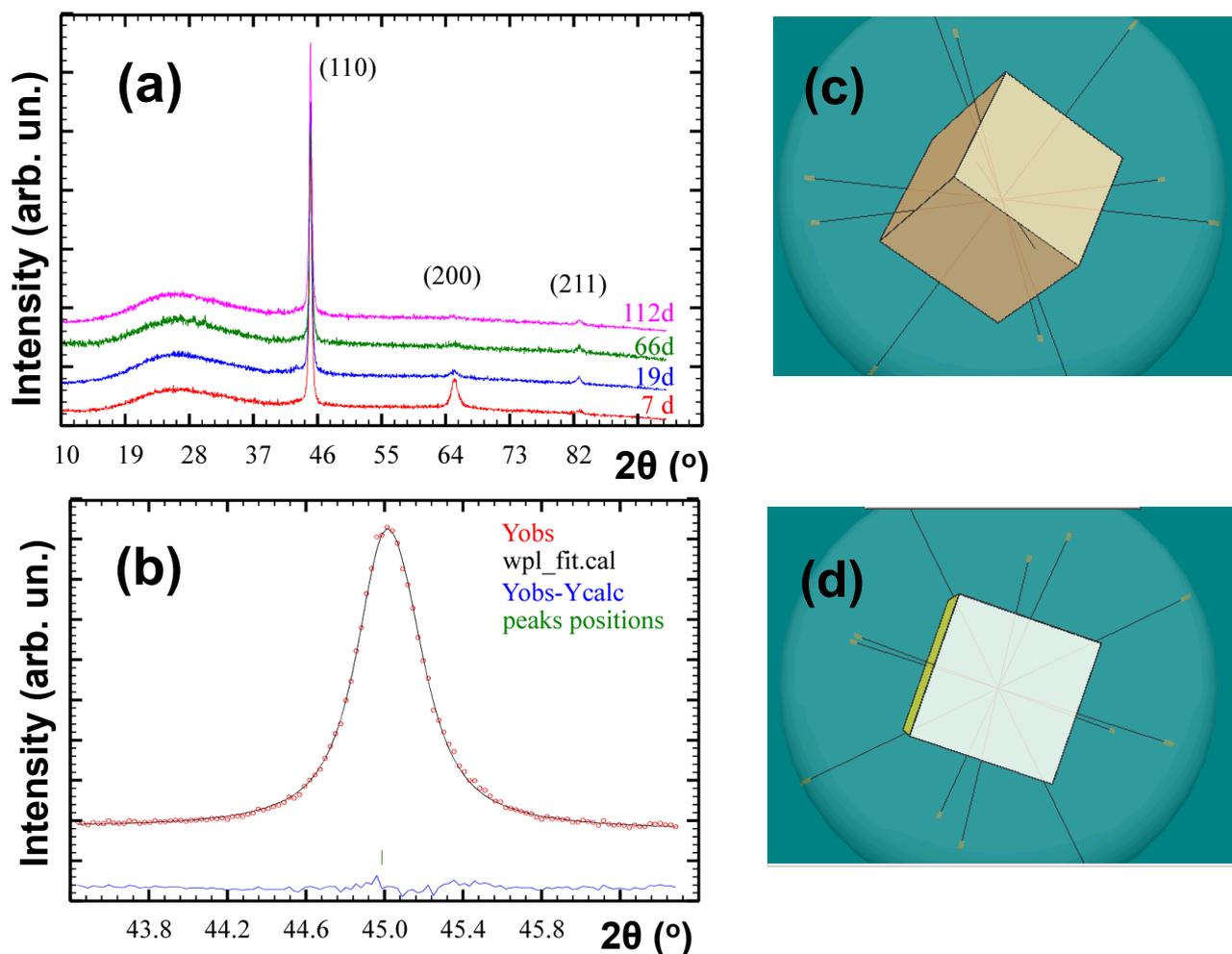


Fig. 1. Standard XRD spectra of the samples after surface modification in toluene during 7, to 112 days. (a). Deconvolution of the (110) reflection using peak-fit for the 7d sample: black line – calculated profile; green bar - Bragg position; blue line – the difference between the observed and calculated reflection intensities (b). Crystal orientation showing the simulated texture components (c, d).

Texture evaluation of the samples was measured using a Bruker D8 Discover diffractometer equipped with a Cu Twist tube, Ni filter ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), PolyCap<sup>TM</sup> ( $1\mu$  single crystal cylinders) system for parallel beam generation (divergence of  $0.25^\circ$ ), and a 1-D LynxEye detector (active length in  $2\theta$   $2.7^\circ$ ). The sample was mounted on an Eulerian Cradle with automatic controlled X-Y-Z stage. Data were collected for (110), (200) and (211) reflections at  $45.2$ ,  $65.2$  and  $82.8^\circ$  in  $2\theta$ , respectively (using a fixed mode and time per orientation of 20 s). The data collection in standard mode with  $5^\circ$  of  $\delta$  was measured for full circle  $0$ - $360$  incr.  $5^\circ$  in  $\Phi$  ( $\varphi$ ) and  $0$ - $75$  incr.  $5^\circ$  in  $\Psi$  ( $\psi$ ) range giving 3456 total orientations.

## Results and discussions

We observed that carbeneous layers on the Fe surface are formed rather fast – they can be initially detected by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) after about one week treatment. As the same time it was clearly surface effect because preliminary identification of the initial phases evaluated using the Powder Diffraction File database did not show the presence of the extra phases. XRD data were in good agreement with Fe cubic bcc structure (SG 229) (00-037-0474), the fixed

position ( $44.6735^\circ 2\theta$ ) for the first reflection (110) in all the samples was used to calculate a general unit cell parameter  $2.866\text{\AA}$  (Fig. 1). The crystal size was determined based on the peak width of the principal XRD peak using Scherrer formula  $\beta_{hkl} = K \cdot \lambda / L_{hkl} \cdot \cos \theta$ , where  $\beta_{hkl}$  is the broadening of the line measured at half the line maximum intensity (FWHM) ( $\beta_{\text{Inst}}=0.1^\circ$ ),  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $L_{hkl}$  is the crystal size and  $\theta$  is the diffraction angle. The shape factor (K) factor was taken as 0.9 assuming equidimensional domains. In order to obtain the accurate position and half-width parameter of the (110) reflection, the peak-fit option of the WinPLOTR program without structural model was used. The simulated profile for the 7d sample as example is shown in Figure 1a. The obtained XRD data show important differences in the intensity for the (200) reflection with time. In order to study that effect texture analysis were done by using the pole figure reconstructions. Such measurements were performed by measuring exact  $2\theta$  diffraction maxima and changing the sample orientation through Psi  $\Psi$  (tilt) angle and Phi (spindle) rotation via a texture Cradle attachment. The measured intensities are then plotted as an intensity map where the hemisphere-like distribution of scattered intensity is projected on a 2D “pole figure” showing the variation of intensity with the sample orientation. The pole density for a given point is determined by the intensity of a X-ray beam diffracted for this orientation. Measured data were evaluated using MUltex 3 software (Fig. 2). The starting tree columns are referenced to 7d sample (the first column corresponds to the experimental data, the second one is related to the carried out fits to simulate the observed orientation distribution and the third one reveals the differences between the experimental data and the fits) the last column show the obtained results for the 19d sample.

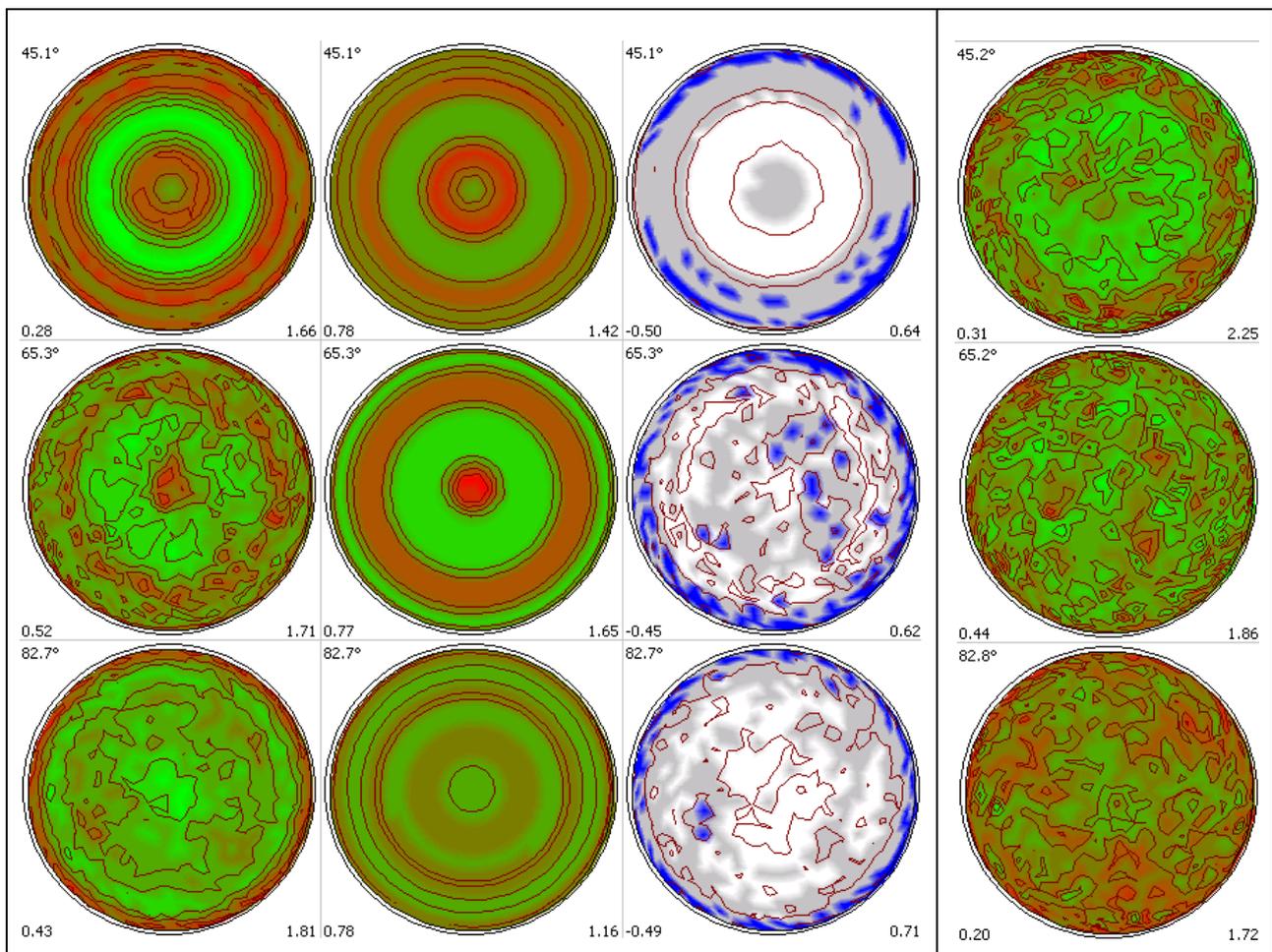


Fig. 2. Pole figures of the 7d (the starting 3 columns) and 19d samples. Note that for each reflection (up to down (110), (200) and ((211))) the colour scale ranges from 0 to 100.

In order to fit the obtained pole figures a model for simulation of the obtained orientations must be created. For this purpose two components, have been employed (1. Vol%: 3.39, Fiber:  $b=7.9^\circ$ ,  $h=(5.7^\circ, 180.7^\circ)$   $f=(1.2^\circ, 69.7^\circ)$  and 2. Vol%: 19.34, Fiber:  $b=10.9^\circ$ ,  $h=(103.3^\circ, 39.8^\circ)$   $f=(0.3^\circ, 72.4^\circ)$  Fig. 1 c,d). Fundamental information that these pole diagrams provide is the percentage of ordered crystals in the sample, taking in to account the obtained results it can be concluded that there is a preferential orientation for the 23% of the 7d sample volume that change drastically the intensity of the XRD reflections. On the other hand, when the surface of sample evolve with the time of the exposure to the toluene, no reliable texture component simulations were possible, due to the isotropy in the signal density observed for the pole figures (Fig. 2). These results indicated that the crystal orientations are more or less isotropic (no texture in the samples is really present).

The surfaces of the Fe layers before and after the modification by toluene are very different. The intact Fe layer is uniform and according to the EDX analysis contains only Fe, corresponding to sputtered iron film and O (due to the surface oxidation). Increase of the time of the surface treatment results in the increase of C concentration up to 7 wt% in some areas the case of 1 year treatment. Fig. 3 shows some examples of SEM studies confirming the presence of the carbonaceous deposits on the Fe surface. Fig. 3 a-b allows comparison of the general contrast at high amplification for the case of low (7 days) and high (112 days) surface content of the carbon. In initial state the contrast is uniform through the whole observation area. At high carbon content the intensity of the black is gradually increased from the top down to the bottom areas of the photograph indicating the C redistribution under the electron beam. This result of the interaction with the beam is clearly seen for lower amplification (Figure 3b and c – is the same state, but scan c was taken after the scan b). At low amplification the effect of C redistribution under the beam results in the appearance of two rectangular black areas indicating the scanning tracks.

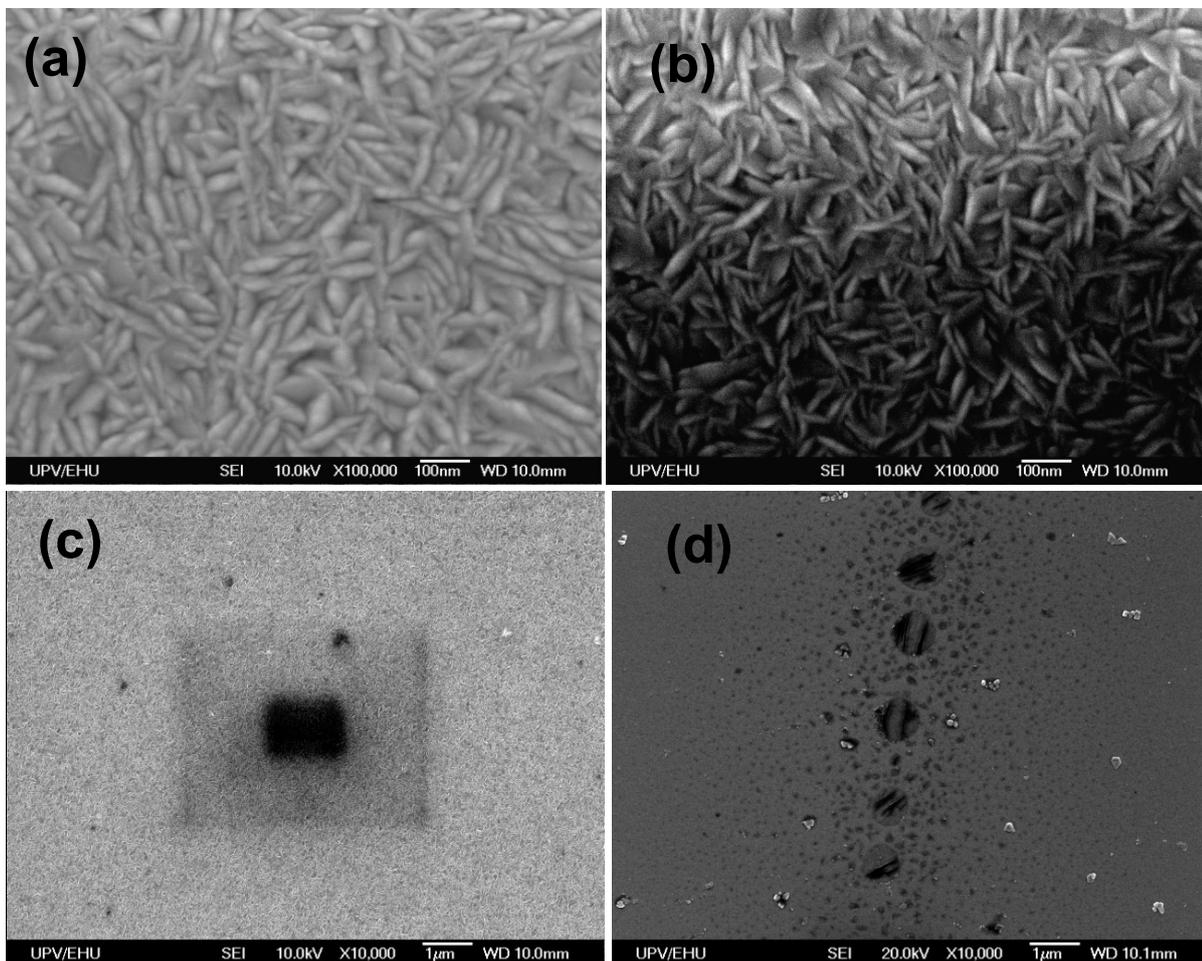


Fig. 3. SEM image of the surface of iron film after surface modification in toluene during 7 days (a); for two different amplifications: re-distribution of the carbon deposited during surface modification in toluene for 112 days (b, c); complex carbonaceous deposits after 1 year treatment (d).

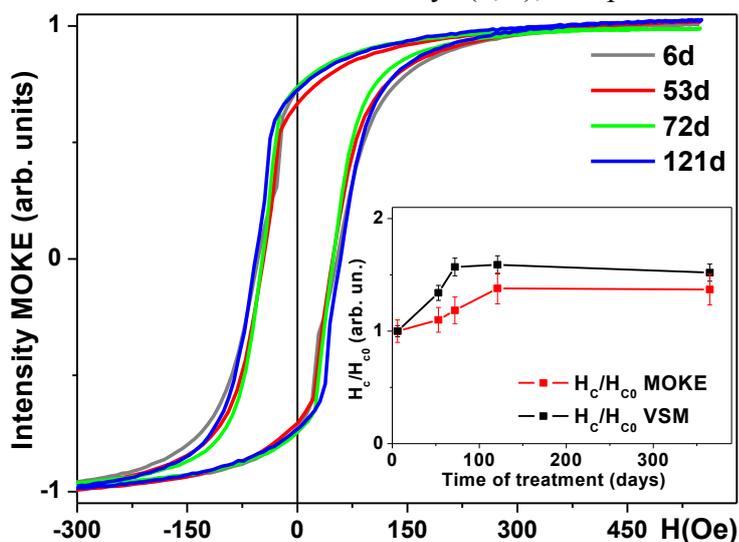


Figure 4. Magnetic properties of 300 nm iron films surface modified in toluene for different time periods.  $H_{c0}$  – coercivity after 6 days modification;  $H_c$  – coercivity corresponding to each time of modification. Present study confirms that the process of carbon deposition at ambient temperature is rather fast and the times of the order of few weeks are sufficient for surface modification.

Figure 4 summarizes results of the magnetic measurements. Again as in [2] one can make a conclusion that treatment in toluene does not change magnetic properties substantially although it results in slight increases the coercivity of the iron films owing to change of the surface morphology, microdeformations, and/or the redistribution of microstresses.

## Acknowledgements

This publication is based on work supported by a grant CRDF – UB RAS RUE2-7103-EK-13 from the U.S. Civilian Research & Development Foundation (CRDF Global) with funding from the United States Department of State. The opinions, findings and conclusions stated herein are those of the authors and do not necessarily reflect those of CRDF Global or the United States Department of State. Selected measurements were performed at SGIker services of UPV-EHU. We thank A. Martinez-Amnesti, A.V. Svalov and P.A. Savin for special support.

## Summary

Details of ambient deposition of carbon on the surface of Fe film were studied as the functions of the surface modification time by SEM and XRD complemented by the magnetic measurements. Surface modified iron films with carbonaceous deposits show high stability with respect to atmospheric oxygen and therefore such a treatment can be used for metallic surfaces protection.

## References

- [1] I.V. Beketov, A.P.Safronov, A.V. Bagazeev, A. Larrañaga, G.V. Kurlyandskaya, A.I. Medvedev, In situ modification of Fe and Ni magnetic nanopowders produced by the electrical explosion of wire, *J. All. Comp.* 586 (2014) S483–S488.
- [2] A.P. Safronov, G. V. Kurlyandskaya, A.A. Chlenova, M.V. Kuznetsov, D.N. Bazhin, I.V. Beketov, M.B. Sanchez-Illarduya, A. Martinez-Amesti, Carbon deposition from aromatic solvents onto active intact 3d metal surface at ambient conditions, *Langmuir* 30 (2014) 3243–3253.
- [3] Y. Saito, Nanoparticles and filled nanocapsules, *Carbon* 33 (1995) 979-988.
- [4] V.R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev, O.Y. Vilkov, D.W. Boukhvalov, Carbon states in carbon-

encapsulated nickel nanoparticles studied by means of x-ray absorption, emission, and photoelectron spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24615–24620.