

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOHILOS DE Ni SINTETIZADOS EN MEMBRANAS DE ALÚMINA POROSA

Autor:

FERNANDO MENESES

Directora:

PAULA BERCOFF

AÑO 2015



Propiedades magnéticas y estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa por Fernando Meneses y Paula G. Bercoff se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/argentina/).

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOHILOS DE Ni SINTETIZADOS EN MEMBRANAS DE ALÚMINA POROSA

## Clasificación (Códigos PACS 2010)

06 – Metrología, mediciones y procedimientos de laboratorio.

61 – Estructura de sólidos y líquidos; cristalografía.

68 – Superficies e interfaces; películas delgadas y sistemas nanométricos (propiedades estructurales y no electrónicas)

75 – Propiedades magnéticas y materiales.

## Resumen

Se producen membranas de alúmina porosa con diámetros de poro entre 20 y 40 nm por el método de anodizado en dos pasos, usando una celda electroquímica y distintos potenciales eléctricos. Las membranas se caracterizan por microscopía de barrido y se determinan la distribución de tamaños de poros y la separación entre éstos. A continuación, se las utiliza como moldes para la deposición de nanohilos de Ni, por electroquímica. Una vez sintetizados, los arreglos de nanohilos se caracterizan estructuralmente por microscopía de barrido y difracción de rayos X, y magnéticamente usando un magnetómetro de muestra vibrante y un SQUID. Se observa que las propiedades magnéticas de los arreglos son fuertemente dependientes de la microestructura y de la geometría, en particular de la relación diámetro/largo de los nanohilos y la porosidad del arreglo. También se encuentra que la estructura granular de los nanohilos producidos tiene una fuerte incidencia sobre los procesos de reversión de la magnetización, nucleando primero en pequeños volúmenes y propagándose luego por toda la estructura. Por último, se realiza un análisis del efecto de las distintas anisotropías en las propiedades magnéticas dependientes de la temperatura, y también se incluye la interacción entre el sustrato y el arreglo de nanohilos.

## Contenido

AGRADECIMIENTOS .....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. MARCO TEÓRICO .....	6
3. FABRICACIÓN DE MEMBRANA DE ALÚMINA POROSA .....	9
3.1 Aspectos Generales.....	9
3.2 Proceso de fabricación .....	9
3.3 Diámetro de poro en función del voltaje de anodizado .....	12
3.4 Diámetro de poro: tratamiento con ácido fosfórico .....	16
3.5 Distancia inter-poros en función del voltaje de anodizado .....	19
3.6 Distancia inter-poros: tratamiento con ácido fosfórico .....	21
3.7 Porosidad de la membrana .....	23
3.8 Espesor de la membrana en función del voltaje de anodizado .....	24
3.9 Espesor de la membrana en función del tiempo de anodizado.....	26
3.10 Espesor de la membrana en función del área expuesta .....	28
4. ELECTRODEPOSICIÓN: NANOHILOS DE Ni .....	30
4.1 Aspectos Generales.....	30
4.2 Proceso de electrodeposición .....	30
4.3 Muestras obtenidas .....	31
4.4 Disolución de la membrana de alúmina.....	35
4.5 Morfología y estructura cristalina de los nanohilos.....	36
5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	40
5.1 Mediciones en función de la porosidad .....	40
5.1.1 Ciclos de histéresis .....	41
5.1.2 Discusión .....	42
5.1.3 Conclusiones .....	45
5.2 Mediciones en función del ángulo .....	46
5.2.1 Ciclos de histéresis .....	46
5.2.2 Discusión .....	48
5.2.3 Conclusiones .....	52
5.3 Mediciones en función de la temperatura.....	53

5.3.1 Ciclos de histéresis .....	53
5.3.2 Discusión .....	56
5.3.3 Conclusiones .....	62
6. CONCLUSIONES.....	63
7. REFERENCIAS.....	65
APÉNDICES .....	67
APÉNDICE A. Curva de magnetización de saturación $M_S(T)$ .....	67
APÉNDICE B. Curva de anisotropía magneto-cristalina $K_{mc}(T)$ .....	68
APÉNDICE C. Constante de magnetostricción policristalina del Ni $\lambda_s(T)$ .....	69

# AGRADECIMIENTOS

Este trabajo representa un largo camino recorrido. En él he vivido innumerables alegrías, apuros, enojos, sorpresas... la mayoría han sido buenas experiencias, y de las crisis siempre se aprende. Ha habido obstáculos en el recorrido, y siempre ha habido una mano tendida dispuesta a ayudar y superarlos. De mis compañeros y profesores me llevo una fantástica imagen. Con los primeros he compartido muchísimo tiempo, tanto en clases como fuera de ellas. Juntos nos hemos apoyado en los momentos difíciles, y también disfrutado aquéllos felices. Mis mentores han sido excelentes, aunque puedo haberme enojado con uno o dos, en una ocasión o dos, o más... ¡así como ellos se habrán molestado conmigo! Pero en general han sido magníficos. Los profesores de aquí ponen mucha dedicación a su actividad, nos prestan tiempo que a ellos les falta, enseñan y trabajan con entusiasmo, y nos lo transmiten a nosotros, sus estudiantes. A todas estas personas: muchas gracias.

Hay que bancar a un estudiante de física... abstraído del mundo, irritante hablador del idioma de las matemáticas, dedicado a aquello que nadie entiende y encima insiste en explicar. Para eso está la familia y la novia y los amigos y aquéllas personas que resistan la prueba. Mi casa ha sido siempre mi hogar, en él me siento contenido y apoyado. Mis padres me han acompañado constantemente y han puesto mucho esfuerzo en mí. Si a la facultad le debo mi formación como estudiante, a ellos les debo mi formación como persona. Y también destaco en esto a mis hermanos, mis fieles compañeros de viaje, aquél que recorre la vida misma. Pero el hogar deja mucho afuera. Allí, fuera del nido, las cosas son mucho más fáciles y maravillosas con una novia cariñosa y compañera. Ella también ha contribuido con mucho en mí, es un pequeño motor que me impulsa decididamente adelante. No me olvido tampoco de los amigos y el resto de la familia. De cada uno de ellos recibo su apoyo, y con cada uno siempre puedo pasar un buen rato. Son pequeñas gotas que sumadas hacen una gran ola. Allí también destaco una grande, que es mi mejor amigo. A todos mis seres queridos, les estoy infinitamente agradecido.

Pero además de disfrutar tanto hay que hacer el trabajo... allí está la directora, ¡pisándote los talones! Por suerte a mí me ha tocado una que pisa despacio. Y también me ha tenido infinita paciencia y dedicación. Me ha acompañado muy de cerca cuando hacía falta y dejado más libertad cuando era oportuno. Aprendo mucho de ella, aún más de lo que enseña. La elegí porque me gustaba en lo que trabajaba, me parecía buena como profesional y también como persona. He confirmado todas mis sospechas. Muchísimas gracias.

Fernando Meneses

Córdoba, 30 de marzo de 2015



# 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los arreglos periódicos de nanohilos magnéticos han atraído mucha atención. Estos sistemas poseen numerosas aplicaciones en la tecnología: sistemas de grabación magnética de alta densidad, sensores, material biomédico, entre otras [1—4]. Son científicamente muy interesantes porque pueden ser usados como sistemas modelo para estudiar los procesos de interacción y reversión magnéticas en estructuras magnéticas de baja dimensionalidad.

Una alternativa muy utilizada para fabricar estos arreglos es la técnica de autoensamblado. Ésta ofrece un alto grado de ordenamiento estructural y una elevada relación de aspecto (cociente entre el largo y el diámetro de los nanohilos), como también una gran porosidad y pequeños diámetros de poro [5—8].

La ventaja de trabajar con sistemas de dimensiones nanométricas es que se accede a un comportamiento distinto de los materiales en comparación con el *bulk*. En particular, el comportamiento magnético de los materiales nanoestructurados cambia significativamente una vez que una pared de dominio no encaja en la geometría. Para nanohilos con diámetros cercanos al diámetro de coherencia (25 nm para el Ni) esto es lo que sucede.

Existen numerosos trabajos sobre la dependencia de la coercitividad de sistemas magnéticos de nanohilos cuando un campo magnético externo se aplica a lo largo de la dirección del eje longitudinal de los hilos [9—11]. Sin embargo, para aplicaciones en aparatos de grabación magnética que usan las direcciones paralela/perpendicular, también es importante investigar la dependencia angular de la magnetización. Se espera que la dirección del campo aplicado con respecto al eje de los nanohilos tenga una fuerte influencia sobre las propiedades magnéticas del arreglo.

A diferencia de la caracterización de un sistema compuesto por un único nanohilo aislado [12], la comprensión de las propiedades magnéticas de un arreglo de nanohilos es todavía un desafío para los investigadores, ya que, por ejemplo, aún hay preguntas abiertas sobre los mecanismos de reversión de la magnetización. Para avanzar sobre estos temas es primordial comprender el mecanismo de acople entre nanohilos, esto es: los efectos de interacción sobre el arreglo. Describir este comportamiento resulta extremadamente útil para controlar las propiedades magnéticas del sistema.

Hay también muchos estudios con respecto al comportamiento magnético del arreglo de nanohilos para distintas temperaturas [13—16]. Para nanohilos semejantes a los analizados en este trabajo, se encuentra un comportamiento inesperado de la coercitividad a bajas temperaturas. Muchas razones se aducen a este fenómeno, incluyendo aspectos de la microestructura y de la magnetostricción. Sin embargo, hay autores que proponen que el sustrato juega un rol importante [13]: para membranas de alúmina autoensambladas, el sustrato de Al donde yacen los nanohilos junto a la alúmina que los soporta, condicionan los efectos de expansión térmica y por lo tanto afectan la magnetostricción. Este papel del soporte es más susceptible de ser analizado con nanohilos de Ni, material que posee una baja anisotropía magneto-cristalina y una constante de magnetostricción negativa.

El objetivo general de este trabajo consiste en la determinación de las propiedades magnéticas en nanoestructuras metálicas unidimensionales de aplicabilidad tecnológica. El estudio se focaliza en la

preparación de nanohilos de Ni por técnicas electroquímicas y en la evaluación de sus propiedades, tanto en el caso de los nanohilos individuales como formando arreglos ordenados.

Para conseguir este fin se producen membranas de alúmina porosa con diámetros de poro entre 20 y 40 nm por el método de anodizado en dos pasos, usando una celda electroquímica y distintos potenciales eléctricos. Las membranas se caracterizan por microscopía de barrido y se determinan la distribución de tamaños de poro y la separación entre éstos. A continuación, se las utiliza como moldes para la deposición de nanohilos de Ni, por electroquímica. Una vez sintetizados, los arreglos de nanohilos se caracterizan estructuralmente por microscopía de barrido y difracción de rayos X, y magnéticamente usando un magnetómetro de muestra vibrante y un SQUID. Se observa que las propiedades magnéticas de los arreglos son fuertemente dependientes de la microestructura y de la geometría, en particular de la relación diámetro/largo de los nanohilos. También se encuentra que la estructura granular de los nanohilos producidos tiene una fuerte incidencia sobre los procesos de reversión de la magnetización, nucleando primero en pequeños volúmenes y propagándose luego por toda la estructura. Por último, se realiza un análisis del efecto de las distintas anisotropías en las propiedades magnéticas dependientes de la temperatura, y también se incluye la interacción entre el sustrato y el arreglo de nanohilos.

## 2. MARCO TEÓRICO

La magnetización local  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  de un material magnético está determinada por la energía libre de magnetización  $F(\mathbf{M}(\mathbf{r}))$ . El carácter de *energía libre* de este funcional está referido al origen atómico del magnetismo:  $F$  puede ser considerada como una energía expresada en términos de constantes dependientes de la temperatura de los materiales, como la magnetización espontánea  $M_S = |\mathbf{M}(\mathbf{r})|$  [17]. La magnetización  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  se obtiene calculando el mínimo local (o global) de la funcional  $F$  como una función del campo magnético externo  $H$ . El correspondiente estado de magnetización en un mínimo de energía libre es el origen de la histéresis magnética. Por ejemplo, después de apagar un campo magnético externo  $H$  suficientemente grande, la magnetización se aproxima a una remanencia no nula  $M_R$ . Para reducir la magnetización promedio a cero es necesario aplicar un campo magnético de reversión conocido como *campo coercitivo*  $H_C$ .

La energía libre de magnetización  $F$ , a menudo llamada simplemente *energía magnética* y también denotada como  $E$ , está compuesta por cuatro términos principales:

$$F = F_{int} + F_K + F_{ms} + F_H, \quad (2.1)$$

donde  $F_{int}$  es la energía de intercambio,  $F_K$  la de anisotropía,  $F_{ms}$  la magnetostática y  $F_H$  la de interacción con el campo magnético externo  $H$ .

La contribución de la energía de intercambio  $F_{int}$  está dada por:

$$F_{int} = \int A \left[ (\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] dV \quad (2.2)$$

con  $A$  la constante de intercambio y  $m = M/M_S$  la magnetización reducida.

La contribución de la energía de anisotropía puede expresarse como:

$$F_K = K_u V \sin^2(\theta), \quad (2.3)$$

con  $K_u$  la primer constante de anisotropía y  $\theta$  el ángulo entre  $\mathbf{M}$  y el eje de fácil magnetización.

Para granos elipsoidales magnetizados a lo largo del eje principal, la energía magnetostática  $F_{ms}$  se describe como:

$$F_{ms} = \frac{1}{2} N M_S^2, \quad (2.4)$$

con  $N(\mathbf{M})$  el factor desmagnetizante. Este término representa la interacción dipolar magnetostática de los momentos magnéticos atómicos dentro del grano. Cuando el eje principal de un elipsoide de revolución es paralelo al eje de fácil magnetización, esta energía ( $F_{ms}$ ) puede ser planteada como una anisotropía uniaxial y es llamada *anisotropía de forma* [18].

Finalmente, la energía de interacción con el campo magnético externo  $H$  se describe como el término de *Zeeman*  $F_H$ :





$$F_H = -HM_s V \cos \varphi \quad (2.5)$$

donde  $\varphi$  es el ángulo entre el campo  $\mathbf{H}$  y la magnetización  $\mathbf{M}$ .

Las Ecs. (2.3) a (2.5) son la base del modelo más simple de nanoimanes: el modelo de Stoner-Wohlfarth (SW) [19], el cual asume la rotación coherente de la magnetización en un grano con anisotropía uniaxial, sin interacción con otros granos. Cuando el campo magnético externo  $H$  es aplicado a lo largo del eje de fácil magnetización, el ciclo de histéresis es rectangular y la coercitividad  $H_C$  es igual al campo de anisotropía  $H_A$ :

$$H_A = \frac{2K_u}{M_s} \quad (2.6)$$

Al aplicar el campo de manera perpendicular al eje fácil se consigue una línea recta  $M(H)$  que alcanza el valor de saturación  $M = M_s$  en el campo de anisotropía  $H = H_A$ . Para direcciones intermedias del campo, el campo coercitivo resulta menor que el campo de anisotropía:  $H_C < H_A$ . En una gran variedad de casos es útil aproximar un imán como una colección de partículas no-interactuantes y orientadas al azar que se comportan de acuerdo al modelo de Stoner-Wohlfarth. Promediando sobre todas las direcciones espaciales se obtiene un ciclo de histéresis caracterizado por:  $M_R = M_s$  y  $H_C = 0,48 H_A$ .

Naturalmente, un imán real es mucho más complicado que una colección de partículas independientes de SW. Para empezar, las interacciones entre partículas pueden llevar a complicados efectos cooperativos inter-partículas. Por otro lado, en partículas magnéticas suficientemente grandes, la configuración magnética  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  puede ser no-uniforme (incoherente). Los estados de magnetización no-uniforme a menudo reducen las barreras alrededor del mínimo de energía. De hecho, la Ec. (2.1) tiende a sobrestimar en gran medida la coercitividad de los sistemas reales.

Un buen ejemplo de magnetización no-uniforme es el sistema de *dominios magnéticos* separados por paredes de dominio cuyo grosor  $\delta_w$  es del orden de:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_u}} \quad (2.7)$$

La formación de dominios es favorable desde el punto de vista de la interacción magnetostática pero requiere cierta *energía de pared de dominio*. Al evaluar la energía libre neta ganada al formar dominios se observa que los dominios de equilibrio son ventajosos para partículas cuyo diámetro excede el tamaño crítico  $D_C$ :

$$D_C = \frac{18 \sqrt{AK_u}}{\pi M_s^2} \quad (2.8)$$

Cuando varios granos o partículas en un nanoimán se acoplan al interactuar entre ellas, forman un "*cluster*" magnético. En estos casos, el concepto de pared de dominio es ampliado para incluir las fronteras de estos conjuntos magnéticos, a los cuales se los llama *dominios interactuantes*.

La formación de dominios de equilibrio, en vista de lo descrito por la Ec. (2.8), no debe ser confundida con los estados de magnetización no-uniformes (incoherentes) que se producen durante la



reversión de la magnetización. En elipsoides de revolución perfectos y alineados —como esferas, agujas y discos—, la reversión empieza con una *nucleación* inestable del estado remanente. Para partículas pequeñas e hilos delgados la reversión es uniforme (coherente), pero para elipsoides macroscópicos resulta incoherente [18]. En hilos perfectos, la transición de nucleación coherente a incoherente ocurre en un diámetro de coherencia  $d_{coh}$  independiente de la anisotropía:  $d_{coh} = 7,31 L_{ex}$ , donde  $L_{ex} = \sqrt{A/4\pi M_S^2}$  es la longitud de intercambio. Para Fe, Co y Ni, los diámetros de coherencia son aproximadamente 11, 15 y 25 nm respectivamente [17].

El problema de interacción está cercanamente relacionado con el problema del campo desmagnetizante  $H_d$ . Éste se describe como  $H_d = -NM$ , y a menudo se lo interpreta como un campo interno de corrección derivado de las ecuaciones de Maxwell, aunque la validez de esta interpretación está limitada a los materiales magnéticos macroscópicos [20]. Para películas ideales infinitamente delgadas,  $N = 0$  y  $H_d = 0$  cuando la magnetización está en el plano de la película, pero  $N = 1$  y  $H_d = -M$  para la magnetización perpendicular.

La histéresis de un imán está fuertemente afectada por sus imperfecciones. Por un lado, éstas pueden reducir las barreras de energía libre asociadas con el comienzo de la reversión magnética (nucleación). Por el otro, los defectos pueden inhibir el movimiento de dominios (*anclaje* o “*pinning*”). Una expresión fenomenológica muy utilizada para la coercitividad  $H_C$  es la ecuación de Brown:

$$H_C = \alpha \frac{2K_u}{M_S} - N_{eff} M_S, \quad (2.9)$$

con  $\alpha$  un parámetro que depende de la orientación del grano y el mecanismo de reversión y  $N_{eff}$  el factor desmagnetizante efectivo, el cual está destinado a describir las interacciones magnetostáticas. Por medio de la Ec. (2.9) es posible racionalizar los valores del campo coercitivo  $H_C$  a un 20-30% de los del campo de anisotropía  $H_A$ , lo cual se observa a menudo.

## 3. FABRICACIÓN DE MEMBRANA DE ALÚMINA POROSA

### 3.1 Aspectos Generales

Partiendo de una lámina de aluminio ultrapuro (Al, 99,997%), es posible fabricar una membrana de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) *mesoporosa* (diámetro de poro de 2 a 50 nm) y de espesor micrométrico. Controlando distintos parámetros se puede variar el diámetro de los poros, la distancia inter-poros y el espesor de la membrana.

En la Fig. 3.1 se muestra una lámina estándar utilizada para la preparación de una membrana porosa, en la cual se indican sus dimensiones aproximadas.

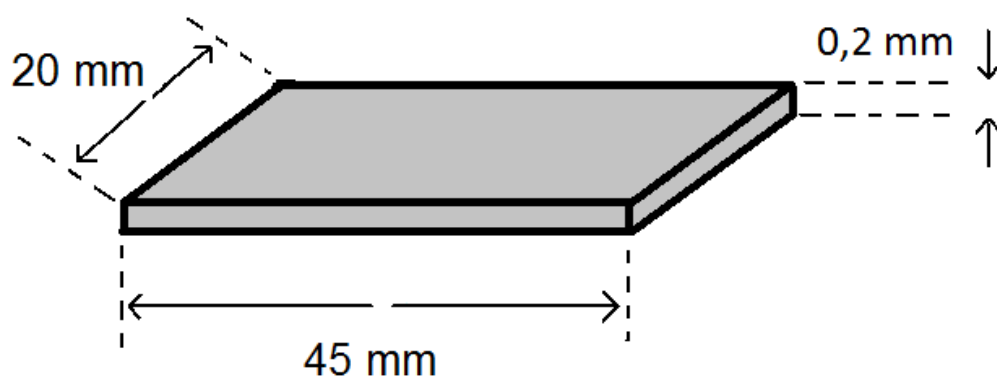


Figura 3.1. Esquema de lámina de Al ultrapuro utilizada en el proceso de fabricación.

### 3.2 Proceso de fabricación

El método de síntesis de la membrana de alúmina porosa está basado principalmente en la experiencia que el Grupo Ciencia de Materiales (FaMAF – UNC) ha adquirido en los últimos años, además de algunas modificaciones que se le han introducido, basadas en la literatura existente sobre el tema [6, 8, 9, 17, 21, 22].

A continuación, se detallan los pasos del proceso y se destacan los parámetros a controlar.

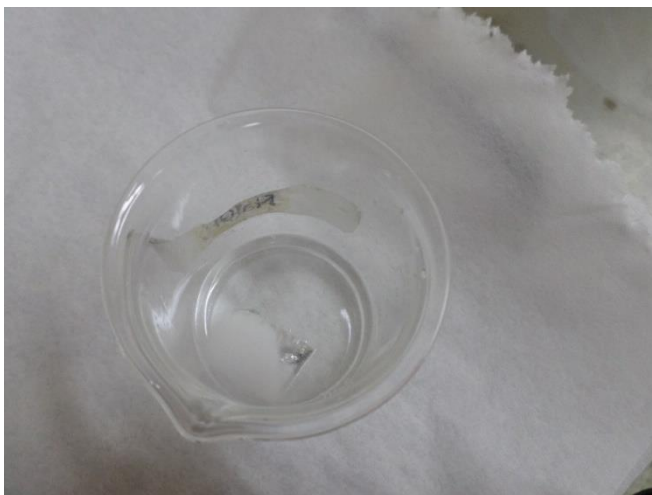
- 1) **Acondicionamiento inicial.** En primer lugar hay que limpiar la lámina de aluminio: se la lava con alcohol etílico, luego con agua milliQ y por último se la sumerge en acetona, colocándola en ultrasonido por 10 minutos. Esto garantiza que el metal quede limpio y desengrasado. Inmediatamente después de sacar la lámina de la acetona se la lava con alcohol etílico, luego con agua milliQ y por último se la seca completamente, para evitar la oxidación. Completado este proceso, se observa la lámina y se decide cuál de las dos caras tiene mejor aspecto (menos rayas, textura más lisa, etc.): ésta será el *frente* o la *cara buena*, y la otra cara será considerada el *dorso*.
- 2) **Electro-pulido y pulido químico.** Para lograr que la alúmina crezca en forma ordenada es conveniente partir de una superficie lisa, con la menor rugosidad posible. Para esto, primero se

realiza un electro-pulido: en una solución  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (4:4:2, v/v) se sumerge la lámina de aluminio y se enfrenta su cara buena a un bloque de grafito de alta densidad. A temperatura ambiente, se conectan ambos elementos a una fuente de voltaje continuo: el grafito hace de ánodo (polo negativo) y el aluminio, de cátodo (polo positivo). Se mantiene fija la tensión en 20 V por 2 minutos (ver Fig. 3.2).



**Figura 3.2.** Proceso de electro-pulido. Conectado al terminal negro se observa el bloque de grafito de alta densidad y conectado al rojo, la lámina de aluminio. Ambos elementos están conectados a una fuente de tensión continua.

El paso siguiente es el pulido químico, que consiste en sumergir la membrana en una solución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 1M. El dorso de la placa de aluminio queda apoyado contra el fondo del recipiente, de manera que la cara afectada es la frontal (ver Fig. 3.3).



**Figura 3.3.** Proceso de pulido químico. En el fondo del vaso de precipitado se distingue la lámina de aluminio. Las burbujas son producto de la reacción química.

**3) Primer anodizado.** En una celda electroquímica se coloca un bloque de grafito de alta densidad, que actúa como ánodo del sistema, y frente a éste la lámina de Al (con su frente expuesto), que es el cátodo. Se sumergen ambos elementos en una solución de ácido oxálico  $(\text{COOH})_2$  0,3M y

se los conecta a una fuente de tensión continua (DC). La temperatura del sistema se mantiene constante en  $3^{\circ}\text{C}$ . Durante un tiempo  $t_{1er\ anod} = 4$  horas (*parámetro controlable*) se mantiene el voltaje constante en  $V_{1er\ anod} = 20$  V (*parámetro controlable*). En la Fig. 3.4 se muestra el sistema de anodizado.



**Figura 3.4.** Sistema de anodizado. Conectado al terminal negro se observa el bloque de grafito de alta densidad y conectado al rojo, la lámina de aluminio. Ambos elementos están sumergidos en un baño térmico. Detrás se encuentra la fuente de tensión continua.

- 4) Decapado.** En esta etapa es necesario remover la capa de alúmina generada en el primer anodizado. Para esto se utiliza una solución abrasiva:  $0,2\text{M Cr}_2\text{O}_3 + 0,4\text{ M H}_3\text{PO}_4$ . Ésta es mantenida a una temperatura constante de  $60^{\circ}\text{C}$  y en ella se sumerge la lámina dejando la cara buena expuesta, la cual es atacada químicamente. El tiempo de exposición es de 1 hora. En la Fig. 3.5 se muestra el sistema de decapado.



**Figura 3.5.** Sistema de decapado. El frasco con solución abrasiva se encuentra debajo de la pava, la cual está llena con agua y apoyada en una fuente de calor. También se dispone de un termómetro para controlar la temperatura.

5) **Segundo anodizado.** Inmediatamente después del dekapado hay que repetir el proceso de anodizado (ver paso 3: primer anodizado). El voltaje del segundo anodizado debe coincidir con el del primero:  $V_{anod} = V_{1er\ anod} = V_{2do\ anod}$  (*parámetro controlable*). El tiempo del segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$  (*parámetro controlable*) es independiente del primero y es el que regula el espesor de la capa de alúmina porosa que crece. Para un proceso estándar de fabricación se elige  $t_{2do\ anod} = 2$  horas.

Como ilustración del proceso general, en la Fig. 3.6 se muestra un esquema de sus distintas etapas.

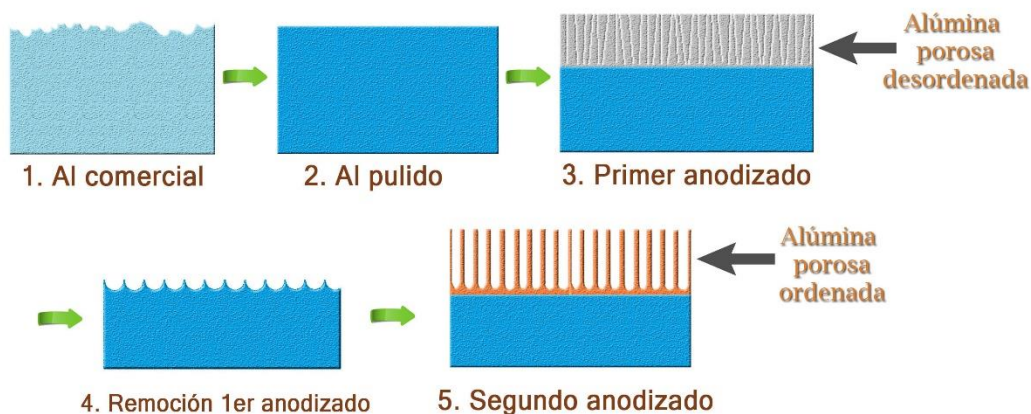


Figura 3.6. Esquema del proceso de fabricación de alúmina sobre una lámina de aluminio ultrapuro.

### 3.3 Diámetro de poro en función del voltaje de anodizado

El tamaño de los poros de la membrana de alúmina depende básicamente del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ . Mientras mayor sea el voltaje, mayor será el diámetro de poro  $d$ . Además, para cada solución de anodizado existe un voltaje óptimo que maximiza el orden del arreglo. En el caso del ácido oxálico  $(COOH)_2$  tal valor corresponde a 40 V. El tiempo del primer anodizado  $t_{1er\ anod}$  controla el orden del arreglo: a mayor tiempo, más alcance tiene el orden (red hexagonal) y más extensos son los granos en la membrana.

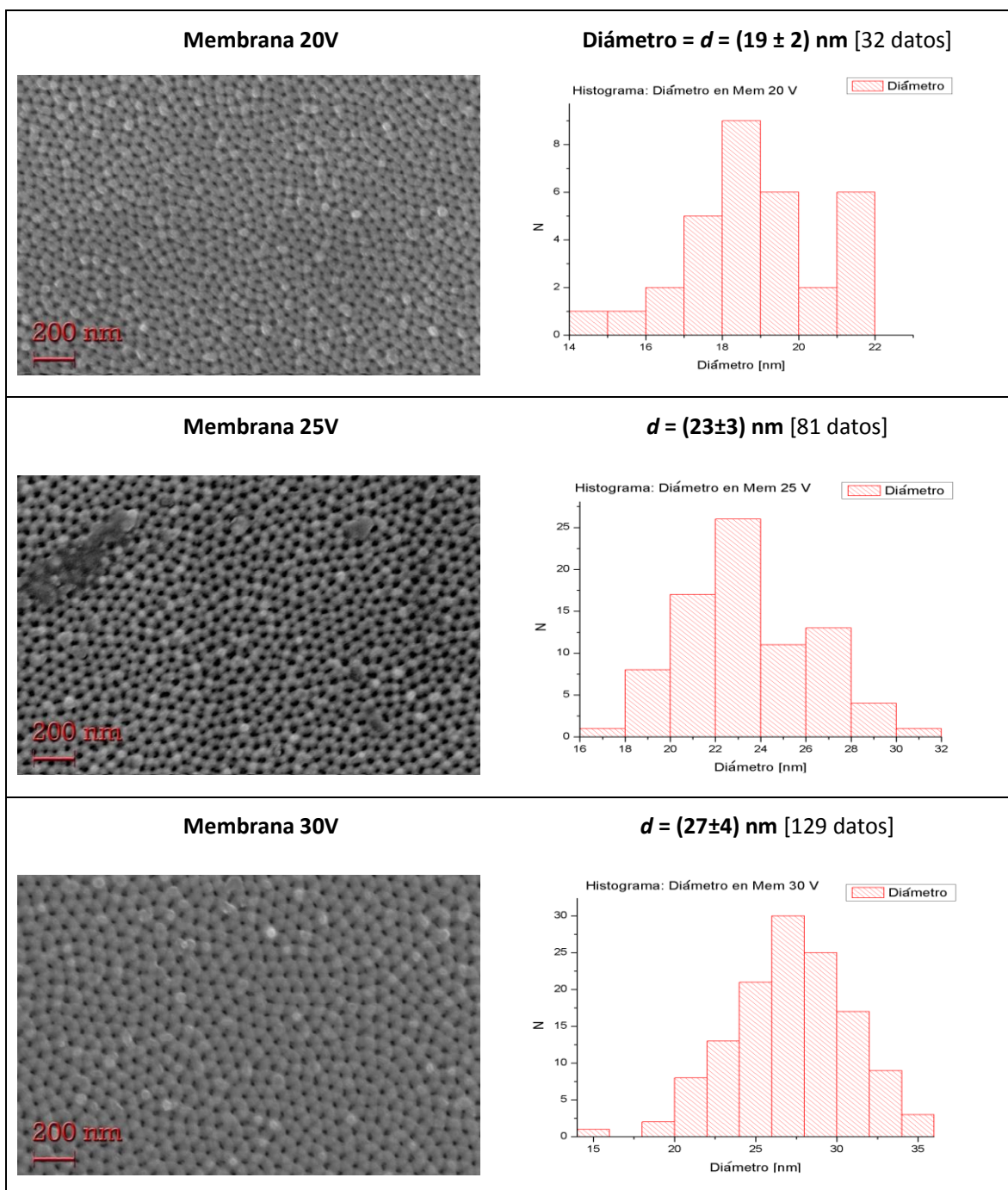
El método empleado para determinar el diámetro medio de poro  $d$  es estadístico y se utilizan distintas micrografías tomadas a las membranas fabricadas. Para esto, se usa un microscopio FE-SEM Sigma Zeiss, del Lamax (FaMAF – UNC). Con el programa ImageJ es posible medir el área de los poros observados y a partir de estos datos calcular el diámetro, asumiendo que los poros son circulares.

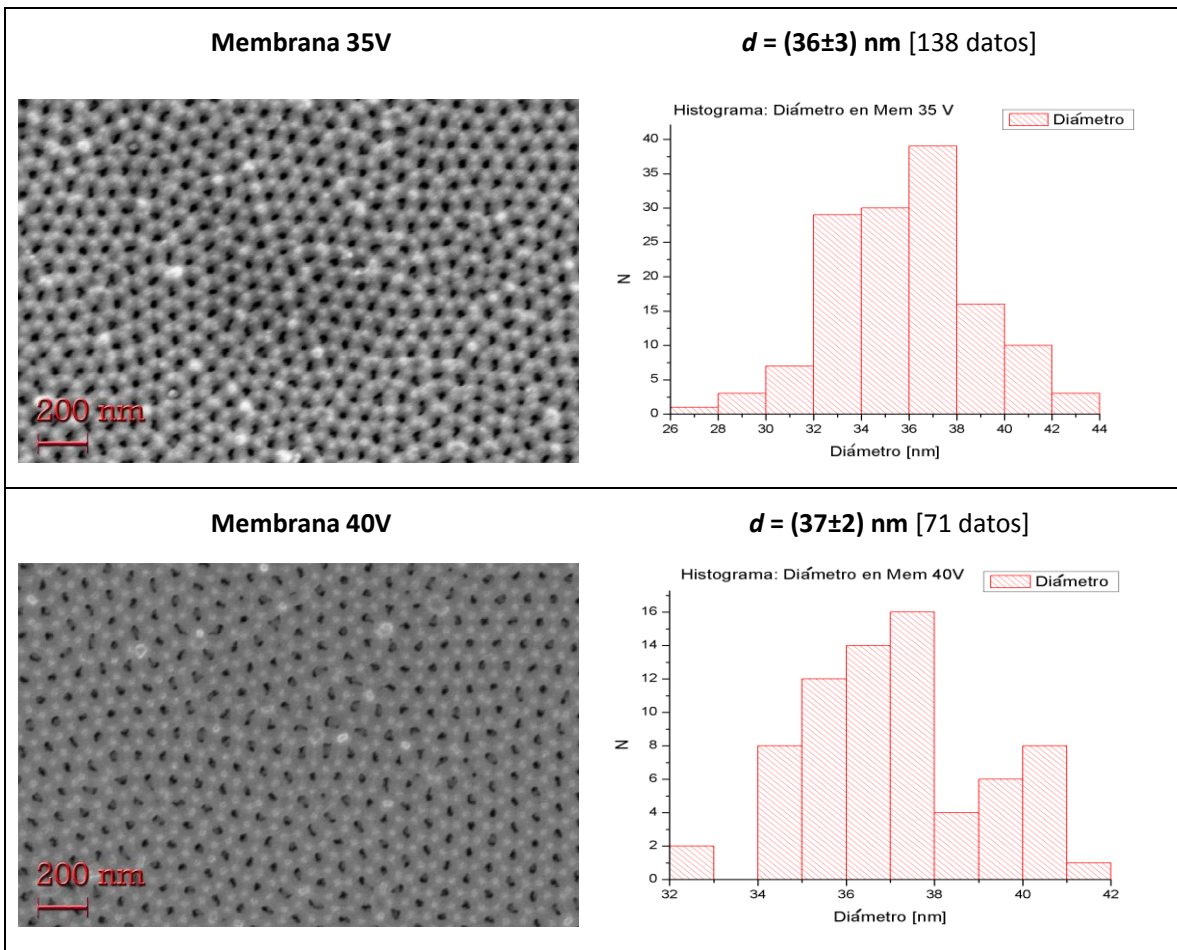
La medición de las membranas sintetizadas se realizó tomando el área de poros individuales y luego promediando sobre el total. Este resultado representa el área media de un poro, a partir de la cual se determina el diámetro medio  $d$ . La incerteza en el área es estadística y para el diámetro de poro se usa propagación de incertidumbres. Por cada membrana se tomaron varias imágenes correspondientes a distintas zonas.

Para la membrana de 20V se utilizó un método distinto pues el anterior resulta impreciso debido al pequeño tamaño del diámetro de los poros (del orden de 20 nm). En este caso se tomó sobre una micrografía, por contraste, el área de todos los poros y luego se dividió por la cantidad de poros (el

programa identifica estos valores). Este cociente representa el área promedio de un poro en la imagen. Por cada micrografía se tomaron 3 o 4 mediciones, y se usaron varias imágenes correspondientes a distintas zonas de la membrana. Al igual que antes: la incerteza en el área es estadística, para el diámetro se usa propagación de incertidumbres.

Se fabricaron membranas con voltajes de anodizado  $V_{anod} = 20V, 25V, 30V, 35V$  y  $40V$ . En la Fig. 3.7 se muestran imágenes representativas de las membranas acompañadas de los histogramas correspondientes al análisis estadístico y su diámetro medio de poro  $d$ . En la Fig. 3.8 se presenta un resumen del diámetro de poro  $d$  en función del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ .



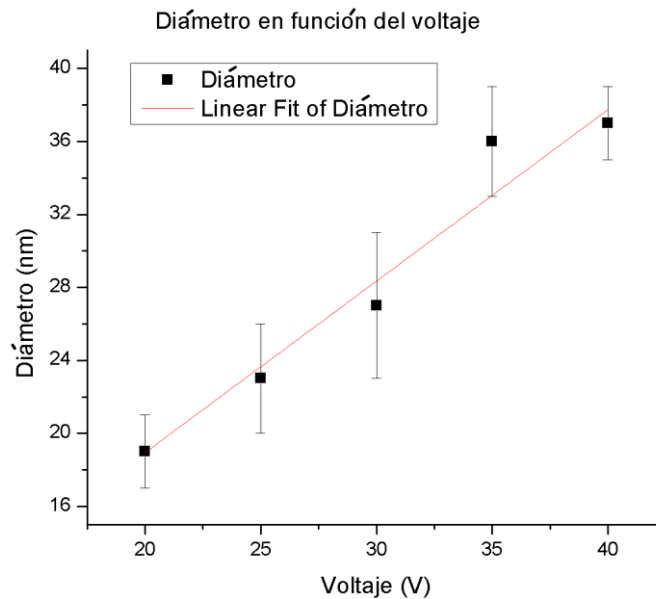


**Figura 3.7.** Diámetro de poro  $d$  en función del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ : fotografías SEM (columna izquierda) e histogramas (columna derecha).

Puede notarse en los histogramas de la Fig. 3.7 que la distribución de tamaños para cada membrana es bastante ancha. Por otro lado, también se confirma que mientras mayor es voltaje de anodizado  $V_{anod}$ , mayor es el orden del arreglo, como se aprecia en las imágenes. El caso de la membrana con  $V_{anod} = 40 \text{ V}$  es el más representativo.

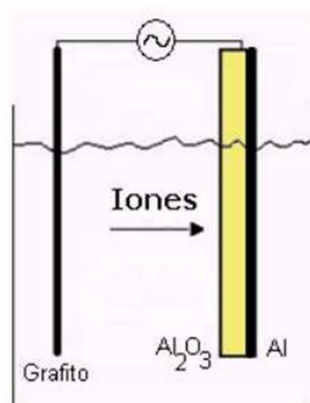
Como se muestra en la Fig. 3.8, se observa una relación lineal entre el diámetro de poro  $d$  y el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  en el rango estudiado (20V – 40V). Se debe tener en cuenta que se han mantenido los tiempos de anodizado constantes en todos los casos:  $t_{1er\ anod} = 4$  horas;  $t_{2do\ anod} = 2$  horas.





**Figura 3.8.** Relación entre el diámetro de poro  $d$  y el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  para membranas fabricadas con distintos voltajes. Se observa un comportamiento lineal.

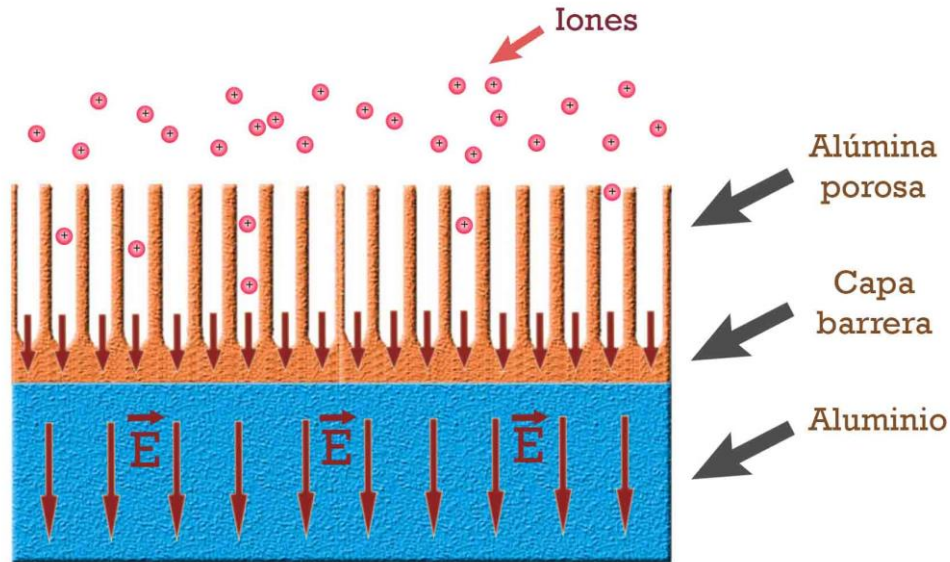
Las membranas porosas pueden usarse como moldes o *templates* para depositar nanohilos metálicos por electroquímica. Esto es: usar una celda con una solución electrolítica donde están presentes los cationes que se desean depositar y aplicar una diferencia de potencial entre un ánodo y un cátodo. Esto puede realizarse manteniendo el voltaje constante (DC) o alterno (AC). En este trabajo se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos con voltaje variable (AC), en la que un electrodo es el Al que queda en la base de la membrana de alúmina y el otro lo constituye una barra de grafito de alta densidad, como se esquematiza en la Fig. 3.9.



**Figura 3.9.** Diagrama de la celda de electrodeposición. El grafito de alta densidad y la lámina de Al (conductora) están conectados a una fuente de tensión alterna. El medio electrolítico contiene los iones del material a depositar.

Si bien es cierto que para obtener arreglos más ordenados deberían usarse las membranas con mayor grado de orden (las fabricadas con mayor voltaje), existe un parámetro que dificulta la electrodeposición de los iones y es el espesor de la *capa barrera*. Se conoce con este nombre a la porción

de alúmina que queda formada en la base de la membrana, sobre el Al. Mientras mayor sea el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  mayor será el espesor de esta capa, lo que impide que los iones metálicos sean atraídos por el cátodo (aluminio). Esta pared de alúmina intermediaria entre los poros y el Al atenúa el campo eléctrico externo necesario para atraer a los iones del material a depositar, como se muestra en la Fig. 3.10.



**Figura 3.10.** Esquema de membrana (Al + alúmina) sometida a un campo eléctrico externo. La capa barrera (alúmina) debilita el campo y dificulta la entrada de los iones a los poros.

### 3.4 Diámetro de poro: tratamiento con ácido fosfórico

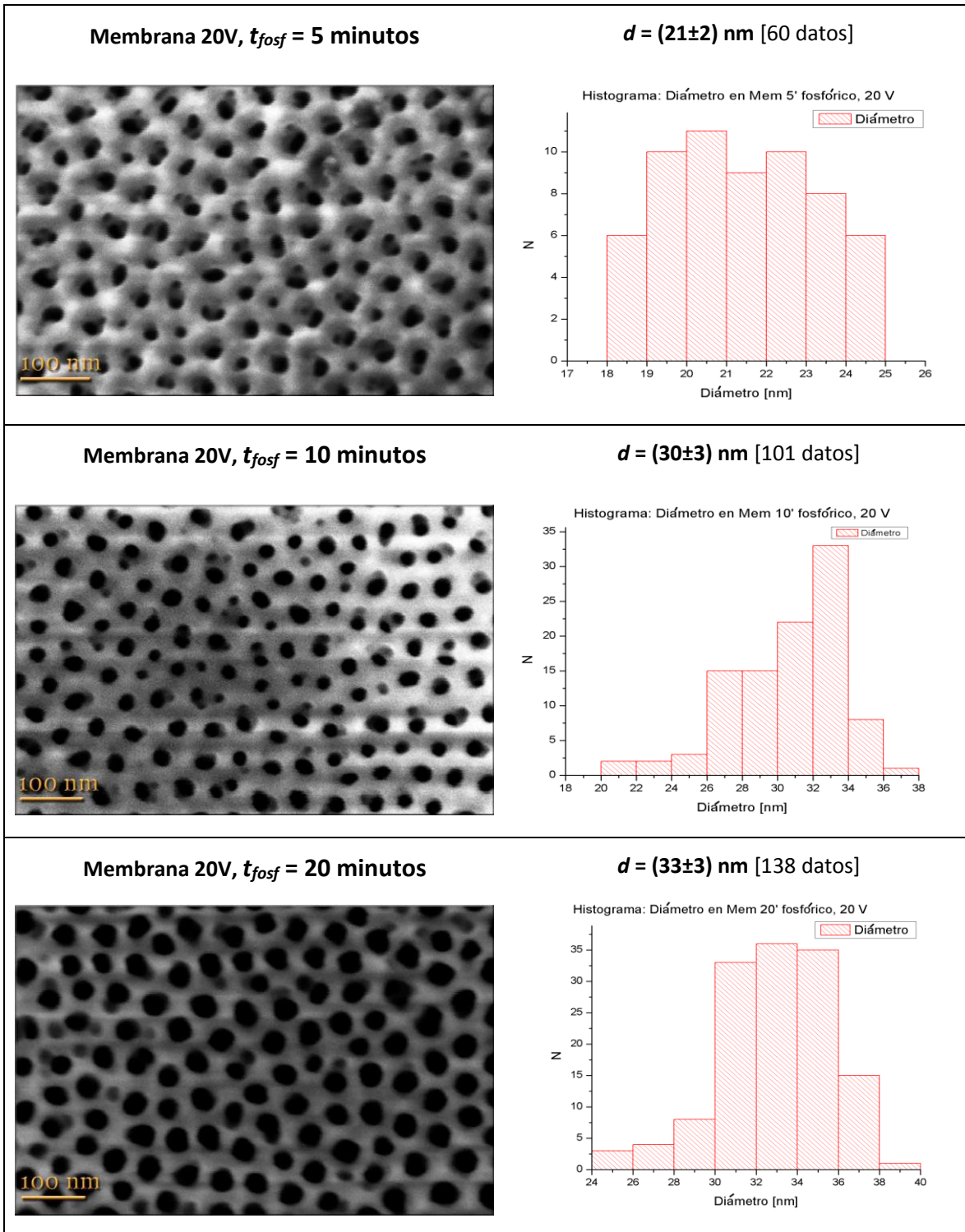
Además de la elección del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ , existen otros métodos para controlar el diámetro de poro  $d$  en la membrana de alúmina porosa. Uno de ellos es sumergir ésta en un baño de ácido fosfórico, preparado en una concentración de 5% en volumen, a temperatura ambiente. Este ácido penetra en los poros de la membrana y ataca la alúmina. Las paredes de los poros y también la capa barrera son carcomidas y en consecuencia se agranda el diámetro de poro  $d$  y se reduce el espesor de la capa barrera, dejando sin modificar el espesor de la membrana (la contribución del espesor de la capa barrera a este último es insignificante).

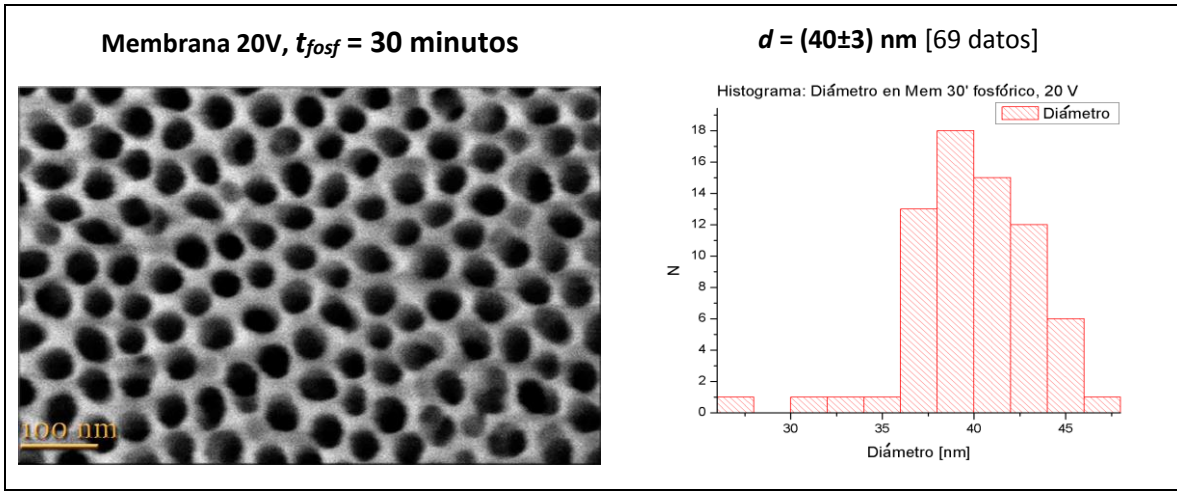
Mientras mayor sea el tiempo de inmersión  $t_{fosf}$  (*parámetro controlable*) mayor será el diámetro de poro  $d$ . Existe un límite para tal proceso y es el dado por la distancia entre los poros  $d_{cc}$ : si el ácido fosfórico actúa demasiado tiempo, los poros acaban por conectarse y pierden su individualidad.

Para analizar el efecto del tratamiento con ácido fosfórico sobre la membrana de alúmina se estudió la dependencia del diámetro de poro  $d$  en función del tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$ . Se trabajó con voltaje de anodizado y tiempos de anodizado fijos:  $V_{anod} = 20$  V;  $t_{1er\ anod} = 4$  horas;  $t_{2do\ anod} = 2$  horas. Para el tiempo de inmersión se utilizaron los valores  $t_{fosf} = 5$  min, 10 min, 20 min y 30 min. El método para medir el diámetro de poro  $d$  fue el mismo que el descrito en la Sección anterior. En la Fig. 3.11 se muestran imágenes de las membranas acompañadas de los histogramas correspondientes al análisis estadístico y su diámetro medio de poro  $d$ . En la Fig. 3.12 se presenta un resumen del diámetro

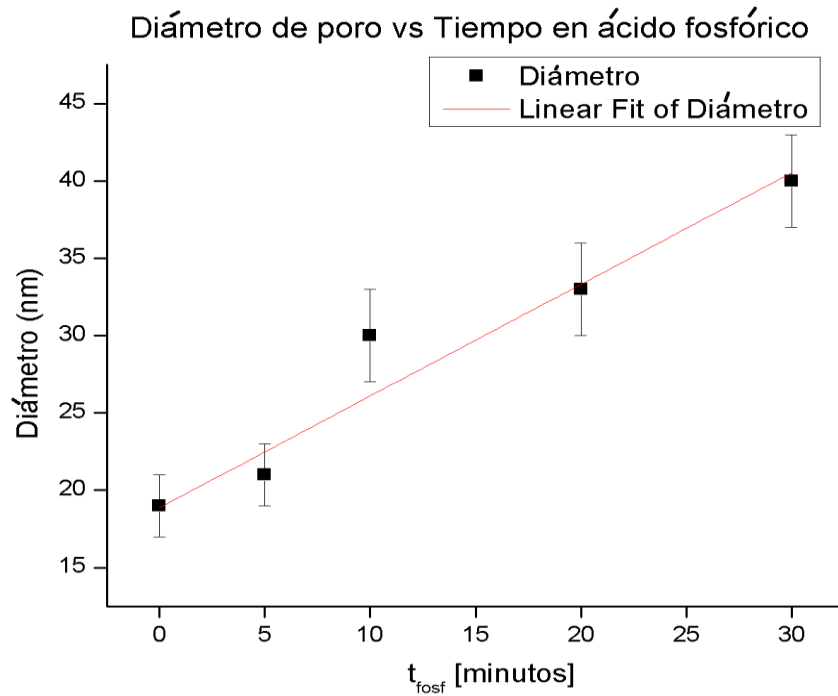
de poro  $d$  en función del tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$ ; está incluida la membrana normal, sin tratamiento con fosfórico:  $t_{fosf} = 0$  min.

Se observa una relación lineal entre el diámetro de poro  $d$  y el tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$  en el rango estudiado ( $t_{fosf} = 0$  minutos hasta 30 minutos; membrana con  $V_{anod} = 20V$ ).





**Figura 3.11.** Diámetro de poro  $d$  en función del tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$  (membrana 20V): fotografías SEM (columna izquierda) e histogramas (columna derecha).



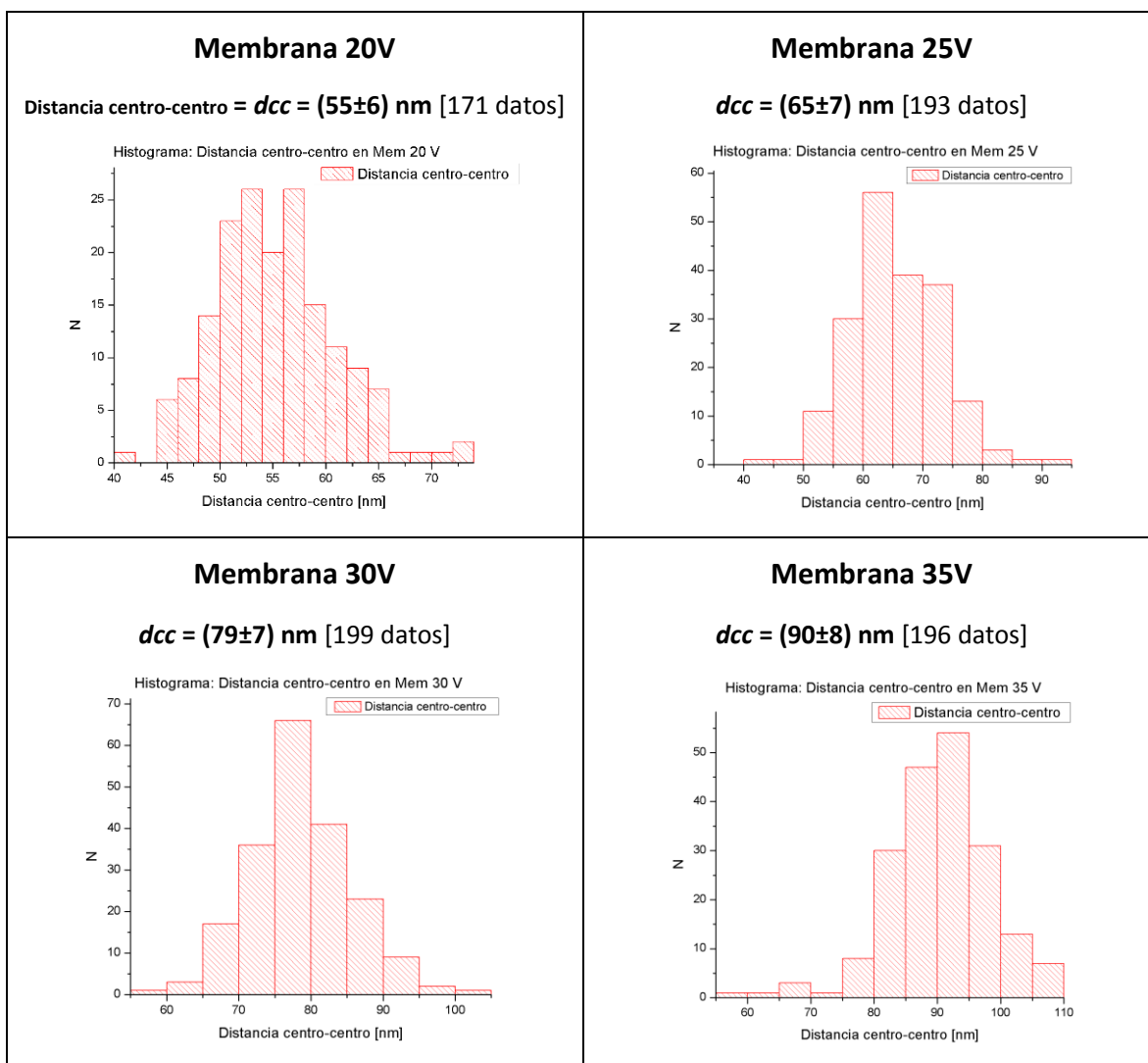
**Figura 3.12.** Relación entre el diámetro de poro  $d$  y el tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$  para una membrana de 20V. Se observa un comportamiento lineal.

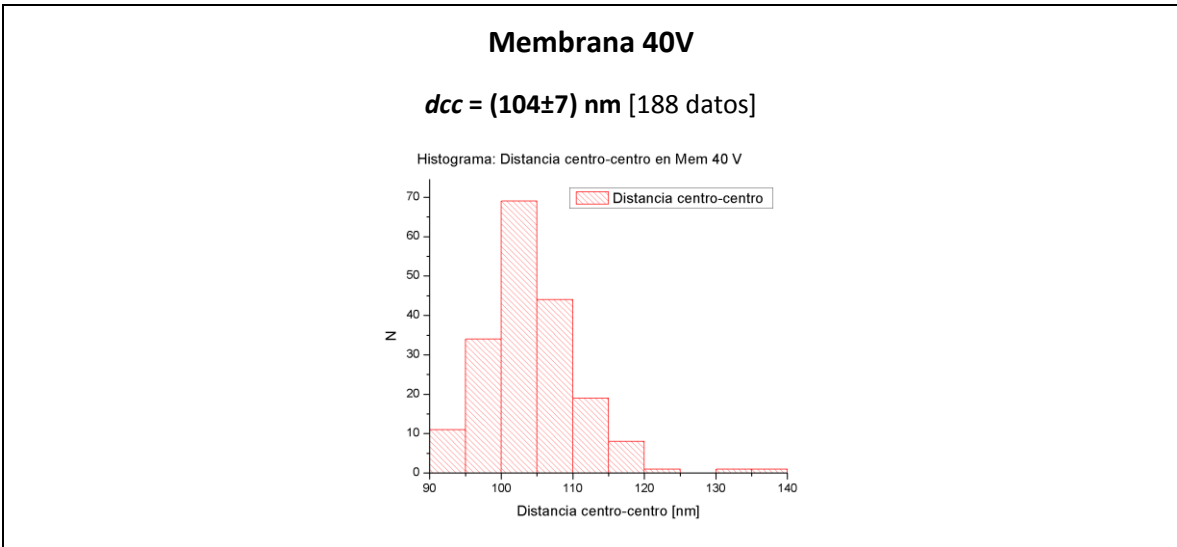
### 3.5 Distancia inter-poros en función del voltaje de anodizado

La distancia inter-poros  $d_{cc}$ , es decir la distancia entre dos centros de poros vecinos, también depende en gran medida del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ . Para caracterizar este parámetro se utilizaron los mismos valores de tensión de la Sección anterior: 20V, 25V, 30V, 35V y 40V.

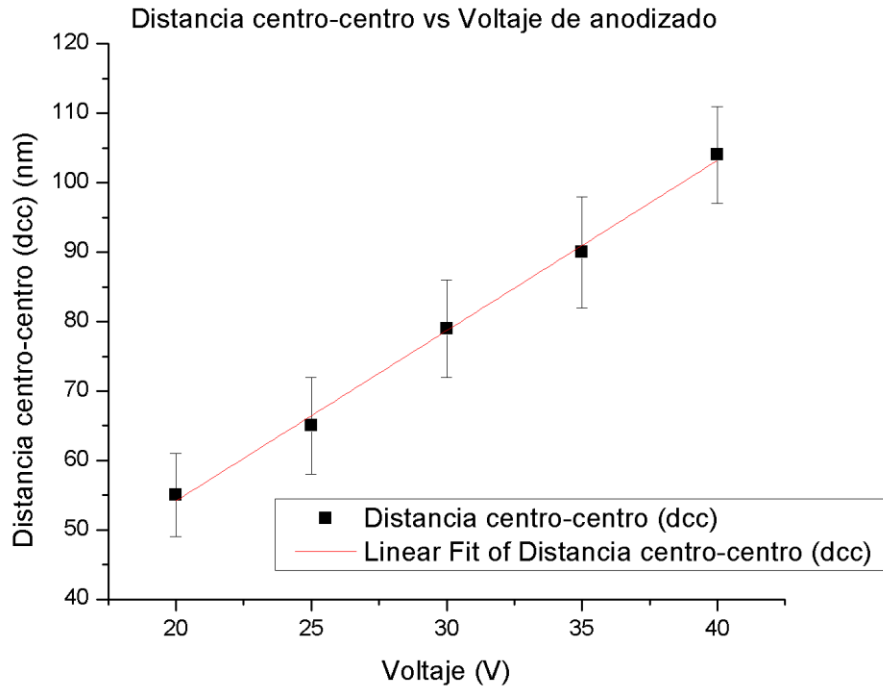
El método utilizado para determinar la distancia inter-poros  $d_{cc}$  es similar al anterior: utilizando micrografías de las membranas se miden numerosas distancias entre centro y centro de poros vecinos y se realiza un análisis estadístico de ellas. En la Fig. 3.13 se muestran los histogramas correspondientes al análisis estadístico.

En la Fig. 3.14 se presenta el resumen de los valores medidos. Se observa una relación lineal entre la distancia centro-centro  $d_{cc}$  y el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  en el rango estudiado (20V – 40V). Se debe tener en cuenta que se han mantenido los tiempos de anodizado constantes en todos los casos:  $t_{1er\ anod} = 4$  horas;  $t_{2do\ anod} = 2$  horas.





**Figura 3.13.** Distancia centro-centro entre poros vecinos  $d_{cc}$  en función del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ .



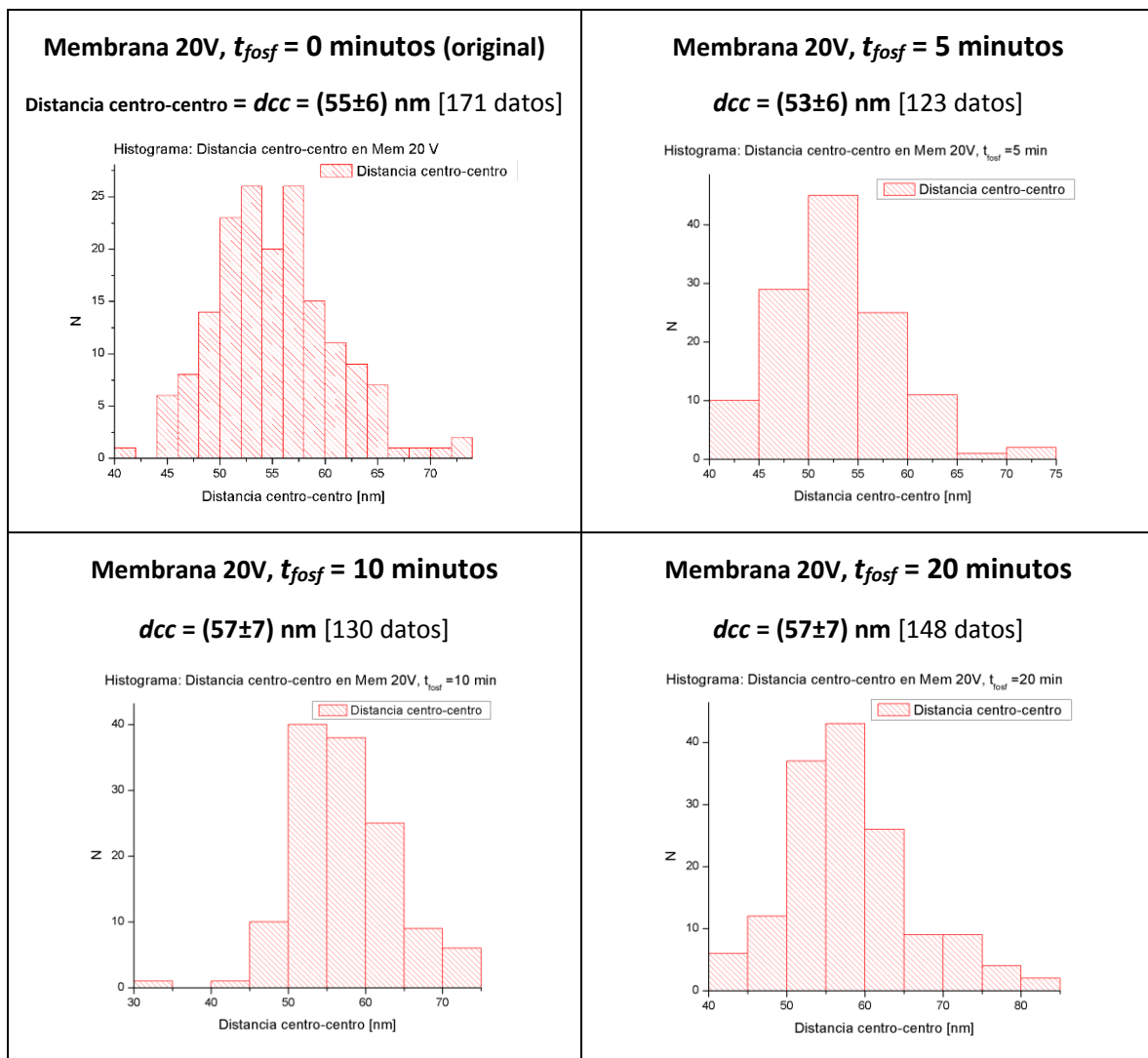
**Figura 3.14.** Relación entre la distancia centro-centro entre poros vecinos  $d_{cc}$  y el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  para membranas fabricadas con distintos voltajes. Se observa un comportamiento lineal.

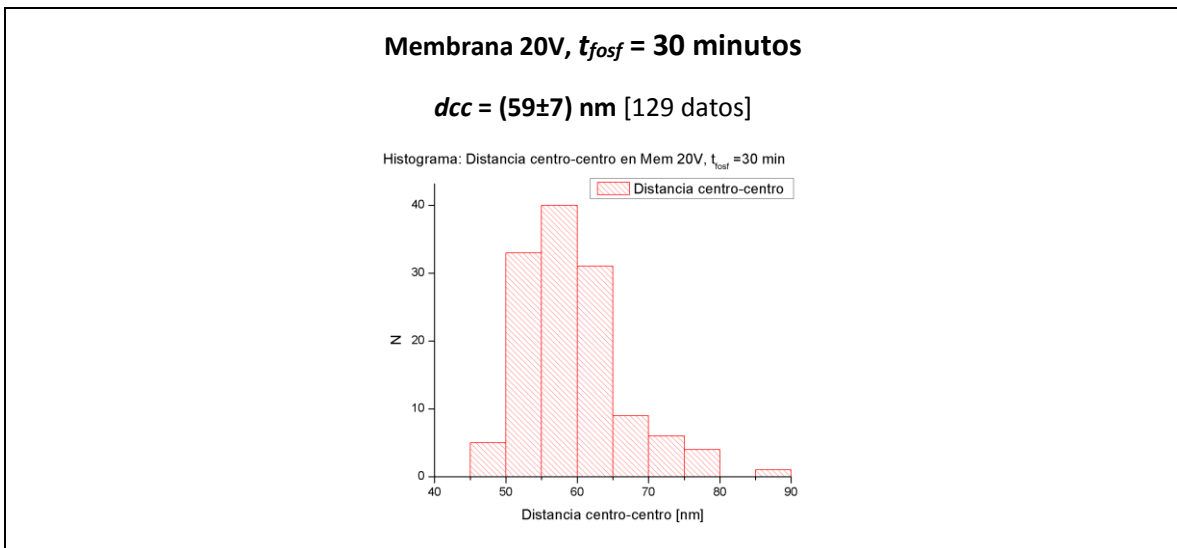
### 3.6 Distancia inter-poros: tratamiento con ácido fosfórico

Se ha comprobado (Sección 3.4) que al sumergir la lámina de aluminio en ácido fosfórico el diámetro de poro  $d$  crece. La acción del ácido es corroer la alúmina, de manera que no se espera que la distancia centro-centro  $d_{cc}$  entre poros vecinos se modifique, ya que los poros no cambian de lugar. Se llevó a cabo un análisis en las membranas fabricadas para comprobar esta hipótesis.

El método utilizado es similar al de la Sección anterior, tomando medidas sobre la membrana con  $V_{anod} = 20V$ . Para comprobar la hipótesis basta con tomar una membrana, pues la acción del ácido fosfórico sobre la alúmina no depende del tamaño de los poros. En la Fig. 3.15 se muestran los histogramas correspondientes al análisis estadístico.

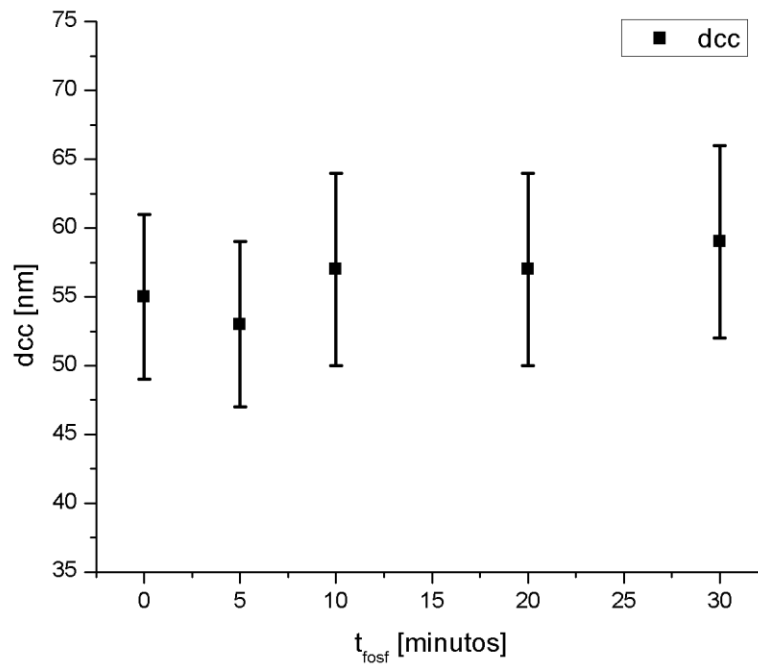
En la Fig. 3.16 se presenta el resumen de los valores medidos. Tal como se esperaba, la distancia centro-centro  $d_{cc}$  no se modifica al sumergir la membrana en ácido fosfórico.





**Figura 3.15.** Distancia centro-centro entre poros vecinos  $d_{cc}$  en función del tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$  para una membrana con  $V_{anod} = 20V$ .

Distancia centro-centro en función del tiempo en fosfórico, Mem 20V



**Figura 3.16.** Relación entre la distancia centro-centro entre poros vecinos  $d_{cc}$  y el tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$  para una membrana con  $V_{anod} = 20V$ . Las medidas de distancia centro a centro  $d_{cc}$  son indistinguibles entre sí.



### 3.7 Porosidad de la membrana

La membrana de alúmina porosa crece con una estructura hexagonal. Los poros pueden empaquetarse con distinto grado de densidad. A esto se lo asocia con la *porosidad* de la membrana  $P$ , o bien *densidad de empaquetamiento de poros*. Está definida de la siguiente manera:

$$P = \left( \frac{n^\circ \text{ de poros}}{\text{área}} \right) (\text{área transversal de un poro}) \quad (3.1)$$

Una manera de calcular la porosidad  $P$  es considerar a la red del arreglo como ideal. En este caso, se toma un empaquetamiento hexagonal compacto en el plano. De acuerdo a esto es posible utilizar los parámetros geométricos del arreglo y calcular:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left( \frac{d}{dcc} \right)^2, \quad (3.2)$$

donde  $d$  es el diámetro de poro y  $dcc$  es la distancia centro-centro entre poros vecinos.

El valor de la porosidad  $P$  resultará útil para comprender el comportamiento magnético de ciertos arreglos de nanohilos de Ni. Tales arreglos han sido depositados en membranas con parámetros fijos:  $V_{anod} = 20V$ ,  $t_{1er\ anod} = 4$  horas,  $t_{2do\ anod} = 2$  horas; y parámetro variable  $t_{fosf}$ . Estas membranas han sido caracterizadas previamente en las Secciones 3.3 a 3.6. Se usarán los valores de diámetro de poro  $d$  y distancia centro-centro  $dcc$  estudiados allí.

Para las muestras estudiadas se midió la porosidad  $P$  usando la primera definición dada por la Ec. (3.1) mediante la observación de imágenes SEM. También se la calculó alternativamente utilizando la Ec. (3.2). En la Tabla 3.5 se muestran los resultados.

$V_{anod}$ [V]	$t_{1er\ anod}$ [horas]	$t_{2do\ anod}$ [horas]	$t_{fosf}$ [min]	$d$ [nm]	$dcc$ [nm]	$P$ medida (Ec. 3.1)	$P$ calculada (Ec. 3.2)
20	4	2	5	21 ± 2	53 ± 6	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,04
			10	30 ± 2	57 ± 7	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,08
			20	33 ± 2	57 ± 7	0,30 ± 0,01	0,30 ± 0,09
			30	40 ± 2	59 ± 7	0,41 ± 0,02	0,4 ± 0,1

**Tabla 3.5.** Porosidad medida y porosidad calculada para membranas con  $t_{fosf}$  variable. Hay coincidencia entre los valores teóricos y experimentales. La porosidad  $P$  aumenta con el tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$ .

Se observa que los valores experimentales son indistinguibles de los teóricos. Esto indica el alto grado de orden hexagonal obtenido en las membranas. También se puede concluir que la porosidad de la membrana crece junto al tiempo de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$ . Por otro lado, K. Nielsch *et al.* [23] encontraron que para membranas de alúmina con autoensamblado perfecto, la porosidad ideal

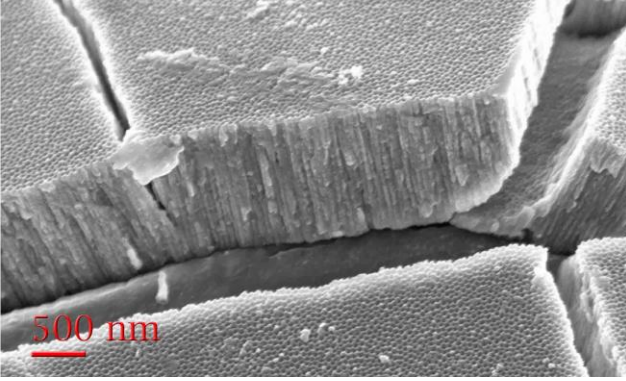
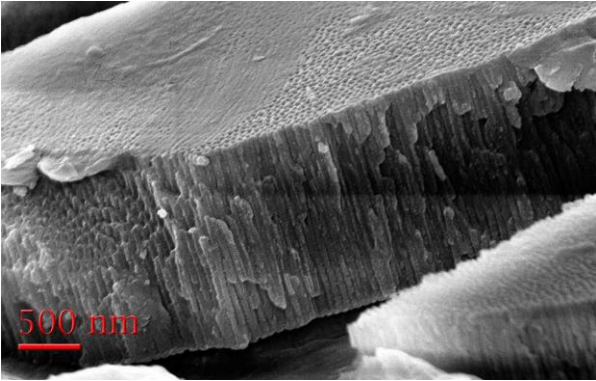
debe ser del 10%, que es el valor que se obtiene para esta membrana antes de sumergirla en la solución de ácido fosfórico. Esto es un indicador de la buena calidad de las membranas sintetizadas.

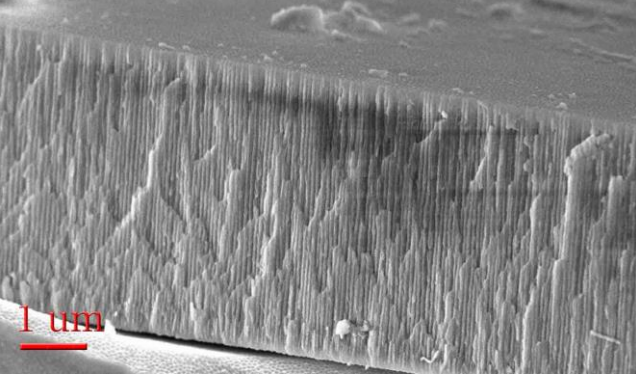
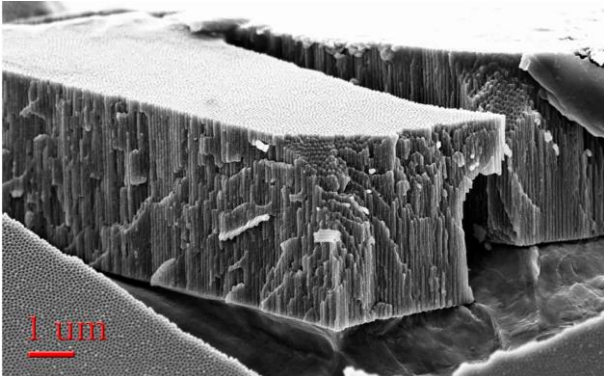
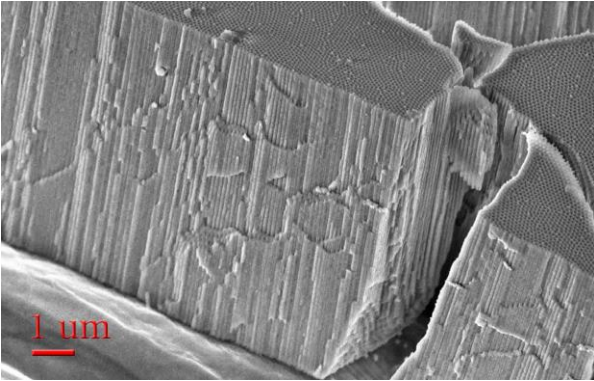
### 3.8 Espesor de la membrana en función del voltaje de anodizado

El espesor de la capa de alúmina porosa (igual al largo  $L$  de los poros) es una variable que puede ser modificada a través de distintos parámetros. Entre ellos: el tiempo del segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$ , el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  y el área expuesta  $A$  de la lámina de aluminio en el proceso de fabricación. En esta sección se estudiará el impacto del voltaje de anodizado  $V_{anod}$  en el espesor  $L$  de la membrana, dejando los otros parámetros fijos.

Para tiempos de anodizado fijos  $t_{1er\ anod} = 4$  horas y  $t_{2do\ anod} = 2$  horas se varía el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  en los valores 20V, 25V, 30V, 35V y 40V. El método para medir distancias es a través de micrografías SEM. El espesor  $L$  de la membrana puede variar dependiendo de la zona elegida, es decir de micrografía a micrografía. También es posible que parte de la membrana se haya desprendido, de manera que el espesor  $L$  observado no sea real sino que esté truncado. Por lo tanto, sólo se estimará el espesor  $L$  de la membrana indicando los valores máximos y mínimos encontrados.

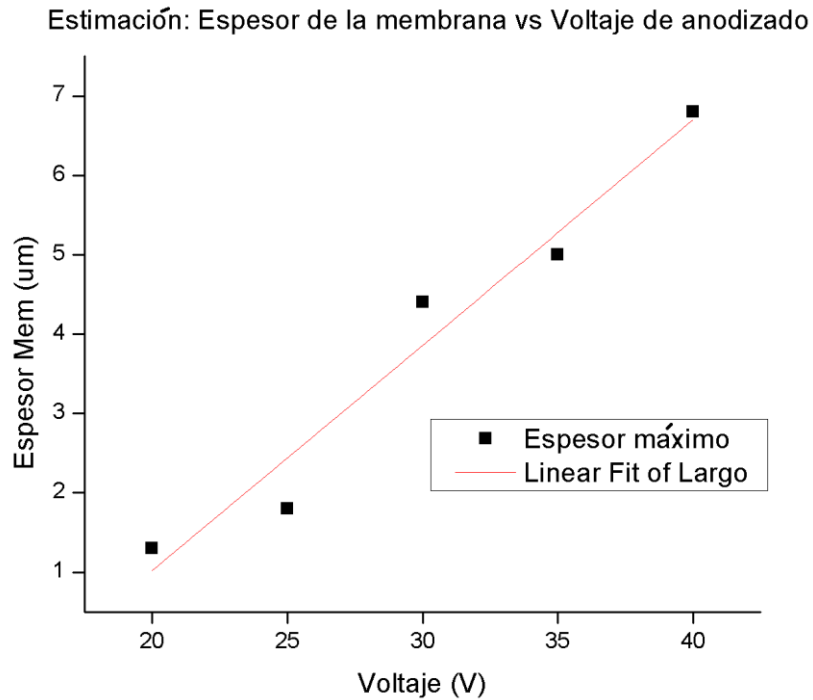
En la Fig. 3.17 se muestran micrografías SEM representativas de las membranas acompañadas de las estimaciones correspondientes.

<p style="text-align: center;"><b>Membrana 20V</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Estimaciones</b></p> <p>Espeor mínimo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>800 nm</b></p> <p>Espeor máximo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>1300 nm</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>Membrana 25V</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Estimaciones</b></p> <p>Espeor mínimo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>1100 nm</b></p> <p>Espeor máximo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>1800 nm</b></p>

<p style="text-align: center;"><b>Membrana 30V</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Estimaciones</b></p> <p>Espesor mínimo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>3300 nm</b></p> <p>Espesor máximo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>4400 nm</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>Membrana 35V</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Estimaciones</b></p> <p>Espesor mínimo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>4000 nm</b></p> <p>Espesor máximo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>5000 nm</b></p>
<p style="text-align: center;"><b>Membrana 40V</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Estimaciones</b></p> <p>Espesor mínimo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>5000 nm</b></p> <p>Espesor máximo encontrado:</p> <p style="text-align: center;"><b>6800 nm</b></p>

**Figura 3.17.** Estimación del espesor  $L$  de la membrana en función del voltaje de anodizado  $V_{anod}$ : fotografías SEM (columna izquierda) y mediciones (columna derecha).

Se tomará como criterio considerar que el máximo espesor encontrado corresponde al de la membrana entera, es decir el espesor  $L$  real. De esta manera se concluye que el espesor  $L$  de la membrana crece con el voltaje de anodizado  $V_{anod}$ , ver Fig. 3.18.



**Figura 3.18.** Estimación realizada con los valores máximos de espesor encontrados: relación del espesor  $L$  de la membrana con el voltaje de anodizado  $V_{anod}$ .

### 3.9 Espesor de la membrana en función del tiempo de anodizado

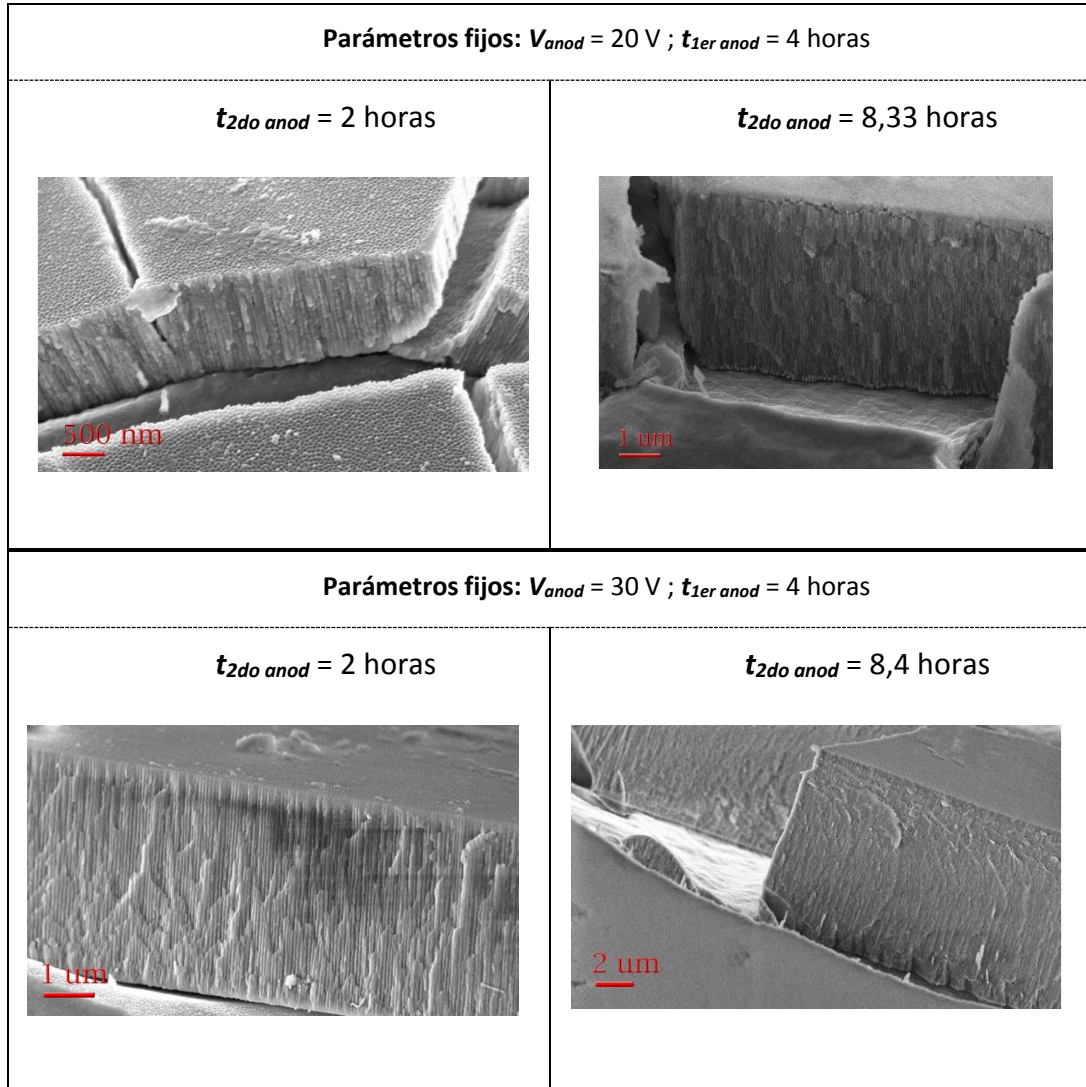
Si se mantiene el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  constante durante el primer y segundo anodizados, es posible controlar el espesor  $L$  de la membrana variando el tiempo del segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$ . Se espera que mientras mayor sea este tiempo, mayor será el espesor alcanzado. Para comprobar esta hipótesis se analizaron dos casos: una membrana con  $V_{anod} = 20V$  y otra con  $V_{anod} = 30V$ . El tiempo del primer anodizado se mantuvo igual que siempre:  $t_{1er\ anod} = 4$  horas. El tiempo del segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$  fue incrementado a aproximadamente 8 horas:  $t_{2do\ anod} \approx 8$  horas.

En la Tabla 3.6 se muestra el detalle de las membranas analizadas. Nuevamente, para realizar una estimación del espesor  $L$  de la membrana se tomó como tal el espesor máximo encontrado. En la misma tabla se encuentran también los datos de las membranas anteriormente analizadas, aquellas que tienen un tiempo de segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$  menor.

$V_{anod}$ [V]	$t_{1er\ anod}$ [horas]	$t_{2do\ anod}$ [horas]	$L$ (estimado) [μm]
20	4	2	1,3
		8,33	4,4
30	4	2	3,3
		8,4	9,8

**Tabla 3.6.** Espesores estimados en membranas con distintos tiempos de segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$ . Se muestran dos comparaciones en distintos voltajes de anodizado:  $V_{anod} = 20V$  y  $V_{anod} = 30V$ .

En la Fig. 3.19 se comparan micrografías SEM de membranas con idénticos parámetros excepto el tiempo de segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$ . Se concluye que al aumentar el tiempo de segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$  aumenta el espesor de la membrana  $L$ .

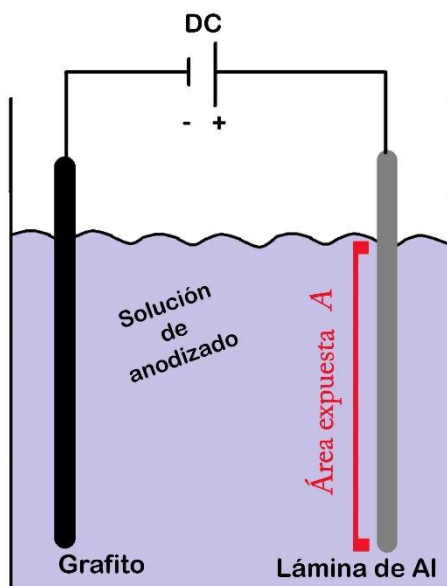


**Figura 3.19.** Micrografías SEM de membranas con tiempo de segundo anodizado  $t_{2do\ anod} = 2\text{ horas}$  (columna izquierda) y  $t_{2do\ anod} \approx 8\text{ horas}$  (columna derecha). Los demás parámetros están fijos.

### 3.10 Espesor de la membrana en función del área expuesta

Además de los parámetros ya estudiados (voltaje de anodizado  $V_{anod}$  y tiempo de segundo anodizado  $t_{2do\ anod}$ ) también repercute sobre el espesor  $L$  de la membrana el área expuesta  $A$  en los procesos de anodizado. Si el voltaje de anodizado  $V_{anod}$  se mantiene constante pero se reducen las dimensiones de la lámina de Al (y por lo tanto se modifica el área expuesta  $A$ ), la resistencia en el circuito y el área por donde circula la corriente cambian. De esta forma se modifica la *densidad de corriente*, lo cual puede influir en las características de la membrana fabricada.

Para estudiar este efecto se trabajó con membranas a las cuales se las fabricó en idénticas condiciones salvo sus dimensiones y por lo tanto su área expuesta  $A$  en los procesos de anodizado (ver esquema en Fig. 3.20 para identificar el parámetro de área  $A$ ).



**Figura 3.20.** Esquema del proceso de anodizado en cual se identifica el área expuesta  $A$  de la lámina de aluminio.

Para hacer una estimación del espesor  $L$  de la membrana se identificará el máximo espesor observado con el real. En la Tabla 3.7 se detallan las membranas utilizadas con sus correspondientes parámetros y el espesor estimado en cada una.

Los valores estimados para el espesor  $L$  de la membrana son parecidos en todos los casos y no siguen un patrón de crecimiento. Se espera que el factor de expansión volumétrico de la membrana de alúmina crezca con la densidad de corriente [7] y por lo tanto también aumente el espesor  $L$  de la membrana. Los resultados obtenidos no comprueban el comportamiento esperado, pero tampoco son suficientes (ni en cantidad ni en precisión) para afirmar haber encontrado uno distinto. Es necesario seguir investigando sobre este tema para obtener conclusiones.

$V_{anod}$ [V]	$t_{1er\ anod}$ [horas]	$t_{2do\ anod}$ [horas]	$A$ [cm <sup>2</sup> ]	$L$ (estimado) [μm]
30	4	2	5,7 ± 0,4	2,6
			5,1 ± 0,4	3,0
			3,0 ± 0,4	3,1

**Tabla 3.7.** Espesores estimados para membranas con distinta área expuesta A.

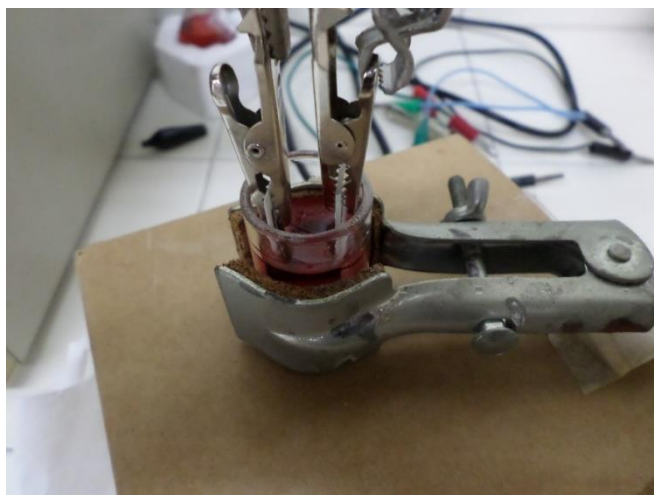
## 4. ELECTRODEPOSICIÓN: NANOHILOS DE Ni

### 4.1 Aspectos Generales

Una vez fabricada la membrana de alúmina porosa se procedió a electrodepositar iones de Ni en sus poros. De esta manera se fabricaron *nanohilos de Ni*. Su diámetro está dado por el diámetro de poro  $d$  de la membrana de alúmina, al igual que la separación centro-centro  $d_{cc}$  entre los hilos es la misma que la distancia entre poros en la membrana. El largo  $L$  de los nanohilos está limitado por el espesor de la membrana y depende del tiempo de electrodeposición  $t_{ED}$ .

### 4.2 Proceso de electrodeposición

Se trabajó en una celda electroquímica alimentada por una fuente de tensión alterna (AC). Actuaron como electrodos una barra de grafito de alta densidad y el sustrato de Al donde se formó la membrana porosa (consultar Fig. 3.9, Sección 3.3). En la Fig. 4.1 se muestra una fotografía de un sistema similar (con Co); el de Ni es idéntico salvo por el electrolito.



**Figura 4.1.** Sistema de electrodeposición. El color rojo de la solución corresponde a una sal de Co. El sistema de Ni es similar, con el electrolito de color verde. Los conectores están alimentados por una fuente de tensión alterna (AC) y conectan el grafito de alta densidad y la lámina de aluminio.

El electrolito utilizado consistió en una solución acuosa de sulfato de Ni y ácido bórico 0,3 M. El mecanismo de reducción  $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$  es favorecido por el ácido bórico, que se adsorbe débilmente en la superficie del cátodo e inhibe el desprendimiento de hidrógeno [24]. También el ácido bórico actúa como *buffer*, disminuyendo el cambio de pH en la superficie del electrodo y evitando la formación de óxidos [24]. El pH del electrolito se mantuvo ajustado en 5.

En el proceso de electrodeposición se controlaron los siguientes parámetros:

$V_{ED}$  : Voltaje pico a pico de electrodeposición (AC).

$f_{ED}$  : Frecuencia de electrodeposición (AC).





$t_{ED}$  : Tiempo de electrodeposición.

En este trabajo se utilizaron voltaje de electrodeposición  $V_{ED}$  y frecuencia de electrodeposición  $f_{ED}$  fijos. El parámetro variable fue el tiempo de electrodeposición  $t_{ED}$ , con el cual se controló el largo  $L$  de los nanohilos.

Durante el proceso de electrodeposición la temperatura se mantuvo constante e igual a la del ambiente. Para evitar la oxidación de los iones en el electrolito, se burbujeó el sistema constantemente con nitrógeno gaseoso, el cual desaloja el oxígeno del agua y no afecta a la deposición de los iones de Ni en los poros de la membrana.

Si los iones de Ni son depositados exitosamente dentro de la membrana de alúmina de manera que los nanohilos formados tienen una longitud igual al espesor  $L$  de la membrana, entonces se observa un color diferente en la superficie, ver Fig. 4.2.



**Figura 4.2.** Iones de Ni depositados exitosamente en una membrana de alúmina hasta su superficie. El área afectada toma un color más oscuro.

### 4.3 Muestras obtenidas

Se hicieron numerosos experimentos cambiando distintos parámetros y configuraciones en el proceso de electrodeposición. De ellos fueron seleccionadas aquellas muestras que presentaban cualidades más interesantes.

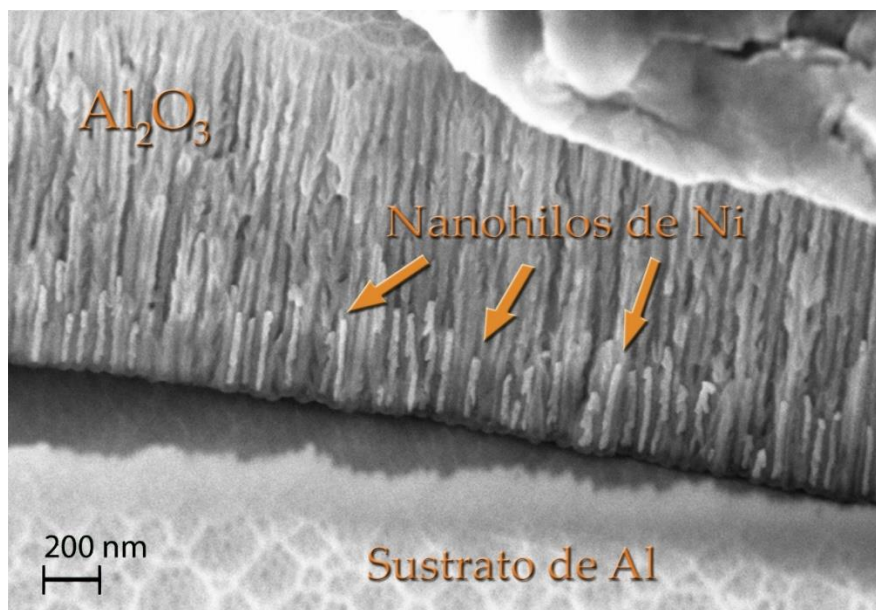
Uno de los criterios para la selección fue generar una serie de membranas en las cuales la distancia centro-centro  $d_{cc}$  entre poros vecinos se mantuviera constante, pero variaran el largo  $L$  y el diámetro  $d$  de los nanohilos. Para lograr esto se trabajó con una misma membrana con  $V_{anod} = 20V$  a la cual se la dividió en partes más pequeñas y posteriormente se las sumergió en ácido fosfórico, variando su tiempo de inmersión  $t_{fosf}$ . Esta serie será analizada en la Sección 5.1, donde se describen las propiedades magnéticas de las distintas muestras.

Otro criterio fue comparar los nanohilos producidos por electrodeposición AC en una membrana sintetizada según se describió anteriormente con nanohilos electrodepositados en una celda de tres electrodos con corriente continua (DC), en una membrana comercial Anodisc. Esta última tiene un



diámetro de poro  $d$  nominal de 200 nm. Para la elección de la muestra a estudiar se prefirió aquella en la que los hilos tuvieran mayor relación de aspecto  $Ar$ , definida como el largo  $L$  de los nanohilos sobre su diámetro  $d$ :  $Ar = L/d$ .

En la Fig. 4.3 se muestra una micrografía SEM típica de una membrana porosa electrodepositada exitosamente con iones de Ni. Los nanohilos de Ni, al tener mayor número atómico que la alúmina, se ven más brillantes que la membrana y pueden ser identificados.



**Figura 4.3.** Imagen de los nanohilos de Ni en la membrana de alúmina. Los hilos pueden verse en la parte inferior, en contraste con la membrana de alúmina. La micrografía corresponde a la muestra Ni-30, nanohilos con diámetro de poro  $d = (30 \pm 3)$  nm, y es representativa de las demás. Puede apreciarse una notable dispersión en la longitud  $L$  de los nanohilos depositados, así como la rugosidad superficial de éstos.

En la Tabla 4.1 se listan las muestras seleccionadas y sus características, incluyendo la comercial. Se presenta un parámetro nuevo: el *espesor de la pared de la membrana e*. Éste se calcula restando de la distancia interporos  $d_{cc}$  el diámetro de poro  $d$  y se interpreta como la distancia mínima que separa dos bordes de poros (ver diagrama en Fig. 4.4). Puede notarse que mientras menor sea el espesor de la pared de membrana  $e$ , más porosidad  $P$  tiene la muestra, como es de esperarse.

En la Fig. 4.5 se muestran imágenes SEM de las muestras seleccionadas.



Nombre	Modo AC/DC	$V_{ED}$ [V]	$f_{ED}$ [Hz]	$t_{ED}$ [min]	$t_{fosf}$ [min]	$L$ [nm]	$d$ [nm]	$dcc$ [nm]	$e$ [nm]	$Ar$
Ni-21	AC	16	200	1,5	5	450±30	21±2	55±6	34±8	21±2
Ni-30					10	350±30	30±3		25±9	12±2
Ni-33					20	200±30	33±3		22±9	6±1
Ni-40					30	200±30	40±3		15±9	5±1
AC-Ni	AC	16	200	2,0	20	1500±200	33±3	55±6	22±9	45±7
DC-Ni	DC	Membrana comercial Anodisc				10000±200	200±20	290±40	90±60	50±5

Tabla 4.1. Muestras seleccionadas con sus parámetros.

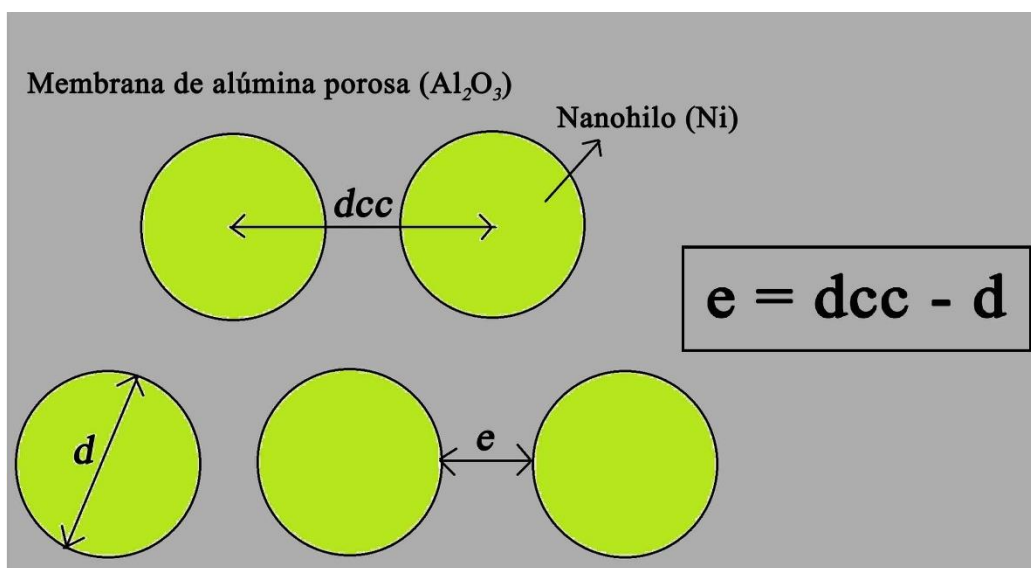
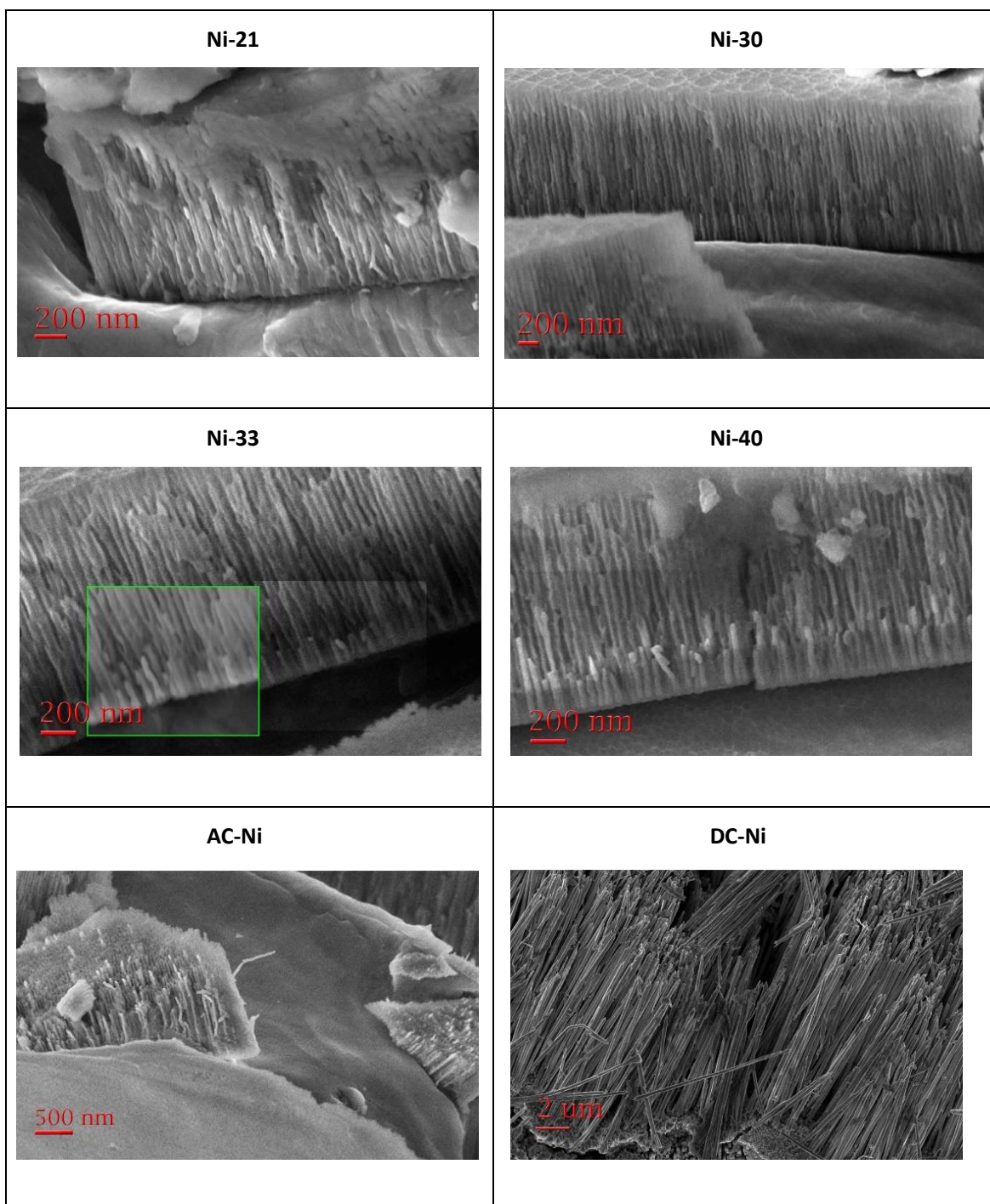


Figura 4.4. Vista superior esquemática de una membrana de alúmina porosa con nanohilos de Ni ya depositados. Se muestran los parámetros: diámetro de poro  $d$ , distancia interporos  $dcc$  y espesor de pared de la membrana  $e$ . También se detalla la definición del espesor de pared de la membrana  $e$ .

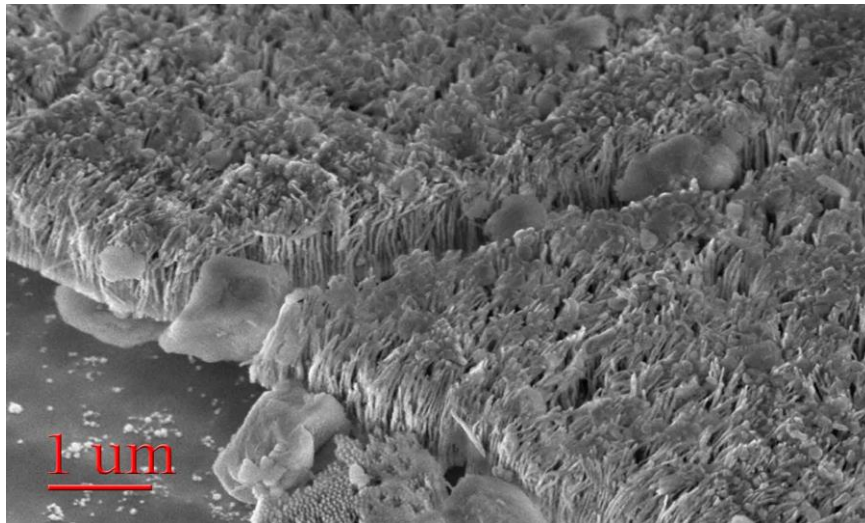


**Figura 4.5.** Micrografías SEM de las muestras (electrodepositadas) obtenidas.

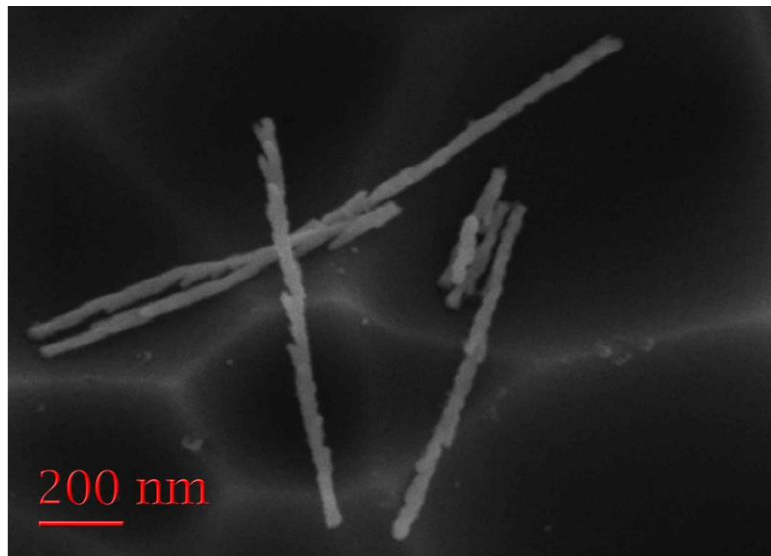
#### 4.4 Disolución de la membrana de alúmina

Si se quiere estudiar un nanohilo aislado es necesario, una vez finalizado el proceso de electrodeposición, separarlo de la membrana de alúmina que lo contiene. Una forma de conseguir esto es sumergir la membrana (con los hilos ya depositados) en una solución de NaOH 1M [17]. Dicho ácido primero ataca la alúmina y posteriormente los otros materiales (el Al de la lámina y el Ni de los nanohilos). Así, al exponer la membrana al ácido un tiempo acotado es posible disolver sólo la alúmina (o gran parte de ella), sin afectar los nanohilos. Por este motivo es importante, luego de disolver la alúmina, lavar minuciosamente la muestra para eliminar todo resto de NaOH.

En la Fig. 4.6 se observa una muestra de nanohilos depositados por AC con la membrana parcialmente disuelta y en la Fig. 4.7 se ven nanohilos aislados. Se nota claramente la rugosidad de los hilos, producto de la fuerte dinámica del proceso de corriente alterna (AC).



**Figura 4.6.** Arreglo de nanohilos después de disolver casi totalmente la membrana de alúmina. Los hilos conservan su orientación ya que se encuentran aún en el soporte de la membrana.



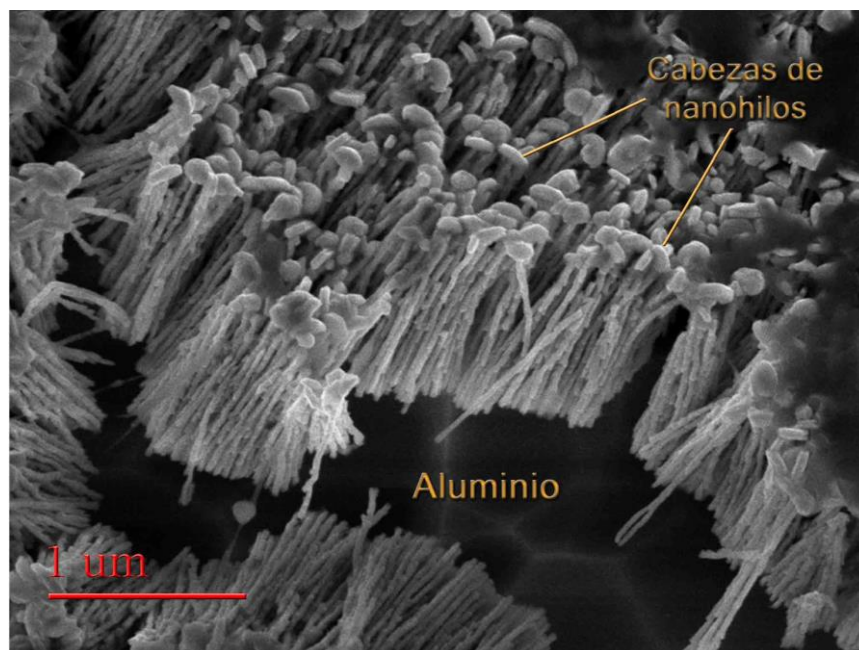
**Figura 4.7.** Nanohilos de Ni producidos por electrodeposición AC.

## 4.5 Morfología y estructura cristalina de los nanohilos

Para estudiar la morfología de los nanohilos fabricados por AC fue necesario disolver primero la membrana de alúmina. De esta manera fue posible analizar la forma de crecimiento de los nanohilos.

Por un lado se confirmó la rugosidad superficial de los nanohilos, producida por la dinámica del proceso de corriente alterna (AC) que deposita el Ni en pulsos, generando ramificaciones sobre la superficie de los nanohilos (ver Fig. 4.7). Esto da lugar a numerosos granos en la estructura de los hilos.

Por otro lado, se observa que cuando el nanohilo desborda la membrana, es decir que ya ocupó el largo del poro (lo que ocurre con tiempos de electrodeposición demasiado largos), el crecimiento continúa por fuera de la membrana en forma de semiesfera, asemejándose a la cabeza de un clavo. Esto se debe a que el nanohilo deja de estar confinado en el poro de la membrana y es libre de crecer en tres dimensiones, iniciando una estructura de *bulk* [25]. En la Fig. 4.8 se ilustra un caso típico de desborde.



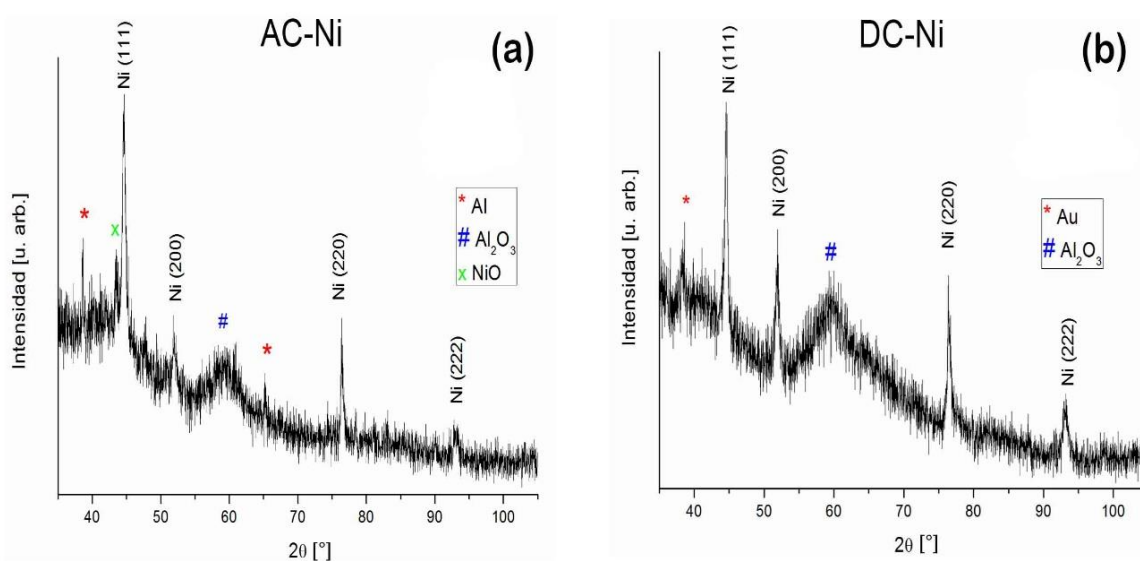
**Figura 4.8.** Micrografía SEM de un caso típico de desborde de Ni. La membrana de alúmina ya ha sido disuelta, debajo queda el sustrato de Al, por sobre el cual se ve el arreglo de nanohilos. Se observa que los hilos terminan en formas aproximadamente semiesféricas.

Para determinar la estructura cristalina de los nanohilos se realizó un análisis por difracción de rayos X con un difractómetro Philips, con tubo de Cu y monocromador. Fueron estudiados los hilos fabricados por AC y también por DC. Las muestras seleccionadas fueron AC-Ni y DC-Ni.

Fue necesario para el análisis disolver primero el sustrato de Al, pues la reflexión de mayor intensidad de este material es muy próxima a la reflexión (111) del Ni. Como en la lámina la masa de Al es mucho mayor que la del Ni, los picos de intensidad de este último son imperceptibles cuando se los analiza en conjunto con su sustrato.

Para remover el Al se debió tomar primero una precaución: darle rigidez a la membrana (alúmina más nanohilos de Ni). El espesor de ésta es tan pequeño que sin el sustrato de Al se vuelve muy frágil y puede despedazarse fácilmente. Se procedió entonces a depositar una fina película de plástico sobre la superficie de la membrana. Este recubrimiento se consiguió disolviendo una pequeña cantidad de poliestireno expandido en unas gotas de cloroformo. Con esta solución se pintó superficialmente la membrana utilizando un palillo de vidrio. Una vez seca la película, se sumergió por unos minutos la lámina en ácido cúprico ( $\text{CuSO}_4$ ) dejando la membrana hacia arriba [17]. El ácido ataca principalmente al Al y luego de cierto tiempo el sustrato se despega y cae, quedando la membrana relativamente rígida, gracias a la película de plástico. Esto permite extraerla del ácido y lavarla minuciosamente para que no queden restos de solución.

En las Figs. 4.9 (a) y (b) se muestran los difractogramas de las muestras AC-Ni y DC-Ni, respectivamente. En el espectro de la muestra AC-Ni se ven picos del Al, esto se debe a que el sustrato no se disuelve completamente en su tratamiento con ácido. En el difractograma de la muestra DC-Ni se observan picos de Au, lo cual se explica porque a la membrana comercial Anodisc previamente se le depositó una fina capa de oro para que sirva de electrodo en la electrodeposición.



**Figura 4.9.** Difractogramas de las muestras (a) AC-Ni y (b) DC-Ni.

Se observa que en ambos casos cristaliza Ni metálico, en estructura fcc, sin apreciarse la aparición de óxidos. El pico más intenso de difracción corresponde a la dirección  $\langle 111 \rangle$ , que es la dirección de fácil magnetización. Para determinar si existe o no una dirección de crecimiento preferencial en el cristal se debe comparar la intensidad relativa de los picos obtenidos con las correspondientes a un cristal ideal, con crecimiento homogéneo [26]. En la Tabla 4.2 se muestra tal comparación.



$2\theta$ [°]	h k l	Tipo de Dirección	Int. Ni <i>bulk</i> [%]	Int. AC-Ni [%]	Int. DC-Ni [%]
44,508	1 1 1	Fácil	100	100	100
51,847	2 0 0	Difícil	42	20	49
76,372	2 2 0	Media	21	44	67
90,947	3 1 1	-	20	9	27

**Tabla 4.2.** Valores de intensidad relativa para picos de difracción en Ni.

Comparando con los valores de tabla para Ni *bulk*, se observa que ambas muestras (AC-Ni y DC-Ni) tienen mayor intensidad relativa en la dirección <220> y valores menores o similares para el resto de las direcciones. Con esto se concluye que existe una dirección preferencial de crecimiento en la dirección <220>.

Es posible analizar el tamaño de cristalito usando la fórmula de Scherrer:

$$d_{Sch} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (4.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente, en nuestro caso  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  (Cu);  $B$  es el ancho de la altura de mitad de pico, habiéndole restado el ancho instrumental (en nuestro caso  $0,1^\circ$ ) y se mide en radianes;  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Es importante notar que la fórmula de Scherrer sólo da una estimación de cuál es el mínimo tamaño de cristalito en el sistema. Además, para realizar este análisis es importante tomar un pico aislado, que no se mezcle con otras contribuciones. En el caso de la muestra AC-Ni el pico (111) del Ni se superpone con el (200) del Al –a los  $44,939^\circ$ – y en la muestra DC-Ni con el pico (200) del Au –a los  $44,740^\circ$ . Por este motivo, y aunque las intensidades de los picos de Al y Au en esta posición son bajas, se decidió considerar la reflexión (200) para el análisis de tamaño por Scherrer. En la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos para las dos muestras.

Muestra	$d_{Sch}$ [nm]
AC-Ni	$25 \pm 5$
DC-Ni	$26 \pm 5$

**Tabla 4.3.** Tamaño de grano según la fórmula de Scherrer en muestras AC-Ni y DC-Ni.





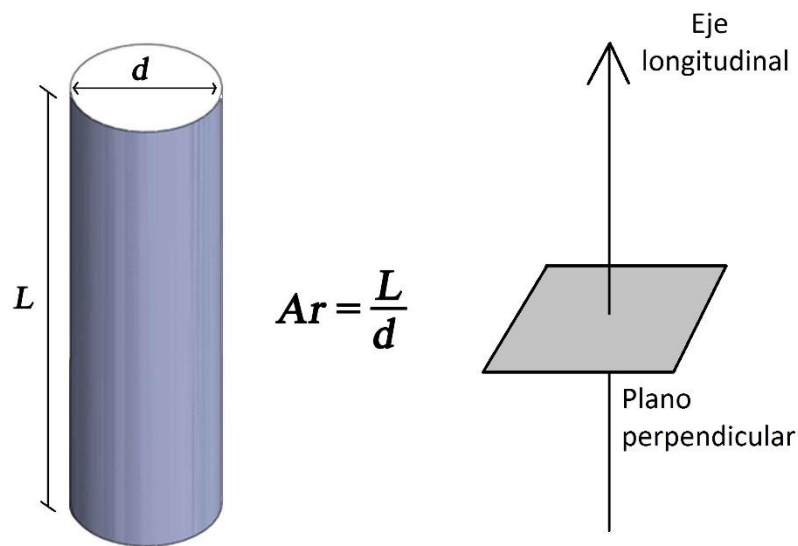
De acuerdo al análisis de textura y del tamaño de grano, se concluye que las muestras AC-Ni y DC-Ni, a pesar de tener características morfológicas muy distintas (largo  $L$ , diámetro  $d$ , rugosidad superficial y relación de aspecto  $Ar$ ), son parecidas en cuanto a su estructura cristalina.



## 5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 5.1 Mediciones en función de la porosidad

Debido a la anisotropía de forma de los nanohilos, éstos tendrán un comportamiento notablemente distinto si se aplica un campo magnético en dirección paralela o perpendicular a su eje longitudinal. En este sentido, es importante determinar la relación de aspecto  $Ar$ , definida como el cociente entre el largo  $L$  del nanohilo y su diámetro  $d$ . Mientras mayor sea la relación de aspecto  $Ar$ , más parecido a un *cilindro infinito* será el nanohilo y más diferencia habrá entre el comportamiento magnético del sistema si el campo magnético aplicado es paralelo o perpendicular a su eje longitudinal (ver esquema en Fig. 5.1).



**Figura 5.1.** Esquema de un nanohilo aislado, idealizado como cilindro. La relación de aspecto  $Ar$  es el cociente entre el largo del nanohilo  $L$  y su diámetro  $d$ .

En esta Sección se describen los resultados del estudio de las propiedades magnéticas en función de la porosidad  $P$  y la relación de aspecto  $Ar$  para distintos arreglos de nanohilos. Para este fin se trabajará con las muestras Ni-21; Ni-30; Ni-33 y Ni-40 (ver Tabla 4.1). Estos ejemplares pertenecen a una misma membrana que fue segmentada y tratada durante cuatro tiempos distintos de inmersión en ácido fosfórico  $t_{fosf}$ . El proceso de electrodeposición tuvo los mismos parámetros en los cuatro casos. Además, la membrana de alúmina no fue disuelta en estos experimentos, para asegurar que todos los nanohilos (o la gran mayoría) compartieran la *misma orientación* y no estuvieran pegados entre ellos, es decir que conserven su *individualidad*.

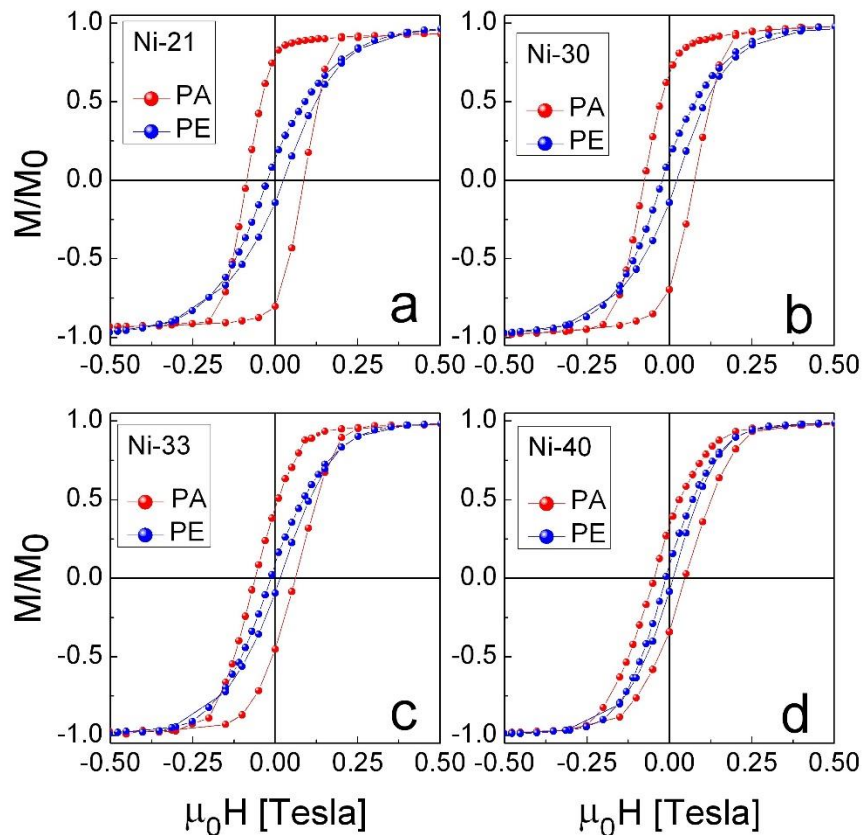
Para caracterizar estas muestras se midieron ciclos de histéresis a temperatura ambiente, aplicando el campo magnético con orientación paralela y perpendicular al eje longitudinal de los nanohilos.

### 5.1.1 Ciclos de histéresis

Para la caracterización magnética de los arreglos obtenidos se midieron los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, en dos orientaciones relativas entre los ejes longitudinales de los hilos y el campo aplicado:  $\theta = 0^\circ$  (PA: campo magnético paralelo a la dirección del eje longitudinal de los hilos) y  $\theta = 90^\circ$  (PE: campo magnético perpendicular a este eje), con un campo máximo de 2 T.

Para realizar las mediciones se utilizó un SQUID Quantum Design, perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos, ubicado en la Facultad de Ciencias Exactas de la UBA.

El momento magnético total del arreglo posee contribuciones del sustrato de Al (paramagnético), de la membrana de alúmina (diamagnética) y de los nanohilos de Ni (ferromagnéticos). Para el análisis de las propiedades de histéresis se tuvo en cuenta sólo la contribución ferromagnética. Los ciclos de histéresis que se muestran están corregidos, habiéndose realizado la sustracción de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas, ajustadas por las funciones lineales correspondientes. En las Figs. 5.3 (a)-(d) pueden observarse los resultados para las cuatro muestras estudiadas.



**Figura 5.3.** Ciclos de histéresis en configuración PA (círculos rojos) y PE (círculos azules) para las muestras (a) Ni-21; (b) Ni-30; (c) Ni-33 y (d) Ni-40. En el eje vertical se grafica la magnetización normalizada por el máximo valor alcanzado por el sistema con un campo aplicado de 2 T.

### 5.1.2 Discusión

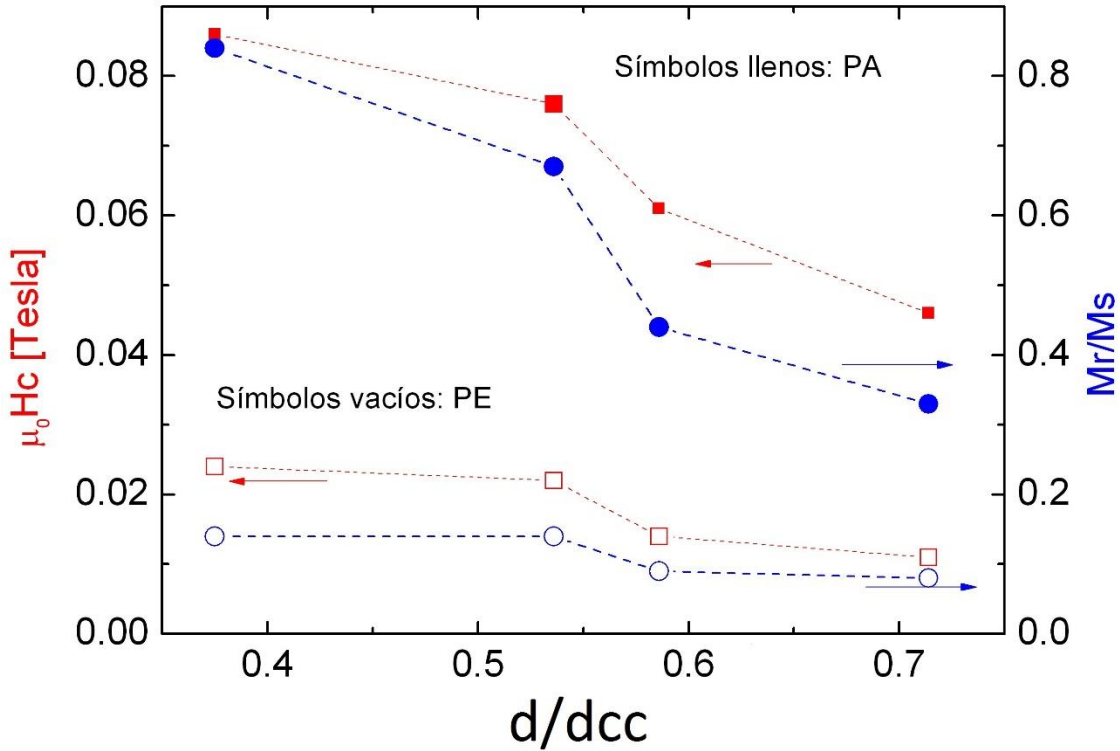
Al analizar los ciclos de histéresis obtenidos se destaca la diferencia entre los ciclos PA y PE, observándose valores de coercitividad y remanencia mucho mayores para la configuración PA. Esto indica que la dirección de fácil magnetización de los hilos es a lo largo de su eje longitudinal. Tal comportamiento se atribuye a una anisotropía efectiva uniaxial de los hilos en la dirección de este eje.

La muestra Ni-21, que tiene mayor relación de aspecto ( $Ar = 21 \pm 2$ ), es la que presenta mayor diferencia entre los ciclos PA y PE. A medida que la relación de aspecto  $Ar$  disminuye, éstos se parecen cada vez más entre sí. Este efecto es esperable ya que, para un valor de la relación de aspecto  $Ar$  próximo a la unidad, la anisotropía de forma desaparece y las direcciones entre el campo aplicado y cualquier eje del hilo (o partícula) son equivalentes, quedando presentes sólo las interacciones dipolares y magnetostáticas. El hecho de que los ciclos en configuración PA y PE medidos para la muestra Ni-40 sean similares corrobora esta interpretación.

Para poder explicar los valores de coercitividad obtenidos en las distintas muestras es necesario considerar la anisotropía magnética efectiva. Ésta puede aproximarse por la suma de distintas contribuciones. En el caso de un arreglo de nanohilos, un único hilo no está expuesto solamente al campo externo sino también al campo efectivo generado por sus vecinos. Así, para determinar la coercitividad del arreglo deben tenerse en cuenta las anisotropías de forma, magneto-cristalina y magneto-elástica, pero además deben considerarse las interacciones magnetostáticas entre los nanohilos. El efecto de la porosidad  $P$  (o de la relación  $d/d_{cc}$ , ver definición de la porosidad  $P$  en Sección 3.7) es determinante para definir la magnitud de las interacciones de este tipo.

Los valores límites de la porosidad  $P$  representan un nanohilo aislado ( $P = 0$ ) y una lámina continua ( $P = 1$ ). En casos intermedios, el valor de la porosidad  $P$  es crucial para definir la dirección de fácil magnetización. Para valores altos, el campo de interacción dipolar favorece la magnetización de una dirección del plano de la membrana (*in plane*), prevaleciendo a veces sobre el eje de fácil magnetización de los nanohilos individuales (*out of plane*) [27]. Las interacciones dipolares entre los hilos pueden modelarse con una aproximación de campo medio, como un campo de anisotropía uniaxial efectiva orientado perpendicular al eje de los nanohilos y proporcional a la porosidad:  $H_d = -PM_s$  (donde  $M_s$  es la magnetización de saturación) [28, 29]. Así, un aumento de la porosidad  $P$  puede inducir cambios en el eje de anisotropía, incluso cambiarlo de paralelo a perpendicular a la dirección del eje longitudinal de los nanohilos. Encinas-Oropesa *et al.* [28] encuentran que para valores de la porosidad  $P$  de 35-38% este cambio se produce, independientemente del diámetro  $d$  de los hilos.

En la Fig. 5.4 se grafica la dependencia de la coercitividad y remanencia reducida (o cuadratura del ciclo)  $M_R/M_S$  en las configuraciones PA y PE (símbolos llenos y vacíos respectivamente) en función de la relación diámetro de poro sobre distancia centro-centro ( $d/d_{cc}$ ). Como puede observarse, ambas magnitudes disminuyen al aumentar el diámetro  $d$  de los nanohilos.



**Figura 5.4.** Dependencia de la coercitividad (cuadrados) y remanencia reducida  $M_r/M_s$  (círculos), en configuración PA (símbolos llenos) y PE (símbolos vacíos), en función de la relación  $d/d_{cc}$  para el conjunto de las muestras estudiadas en esta Sección.

Para poder interpretar este comportamiento debe tenerse en cuenta que a medida que el diámetro de poro  $d$  aumenta, se produce un acercamiento efectivo entre los nanohilos, ya que la distancia interporos  $d_{cc}$  se mantiene constante. Por lo tanto, las interacciones magnetostáticas comienzan a ser más importantes, por lo que deben tenerse en cuenta. En ese caso, el campo coercitivo estará dado por [6]:

$$H_c = H_0 - H_{int} , \quad (5.1)$$

donde  $H_0$  es el campo coercitivo correspondiente a un solo hilo y se calcula mediante un modelo adaptado de Stoner-Wohlfarth [6] y  $H_{int}$  es el campo disperso inducido en el arreglo de hilos. Expresiones aproximadas para  $H_0$  y  $H_{int}$  son [6]:

$$H_0 = \frac{2K_{int}(w)}{\mu_0 M_s} , \quad (5.2)$$

donde  $w$  es el espesor de la pared de dominio ( $w = 52$  nm para el Ni [30]);  $K_{int}(w) = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 [1 - 3N_z(w)]$  es la anisotropía de interacción, con  $N_z(w)$  es el factor desmagnetizante que actúa sobre una pared de dominio cuando ésta nuclea, dado por  $N_z = 1 + \frac{4d}{3\pi w} - F_{21}\left[\frac{d^2}{w^2}\right]$ , donde  $F_{21}[x] = F_{21}[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2, x]$  es la función hipergeométrica [31].

$$H_{int} = \frac{2K_{int}(L)}{\mu_0 M_s} \left( \frac{\varepsilon E_{int}(dcc)}{K(L)} \right)^2, \quad (5.3)$$

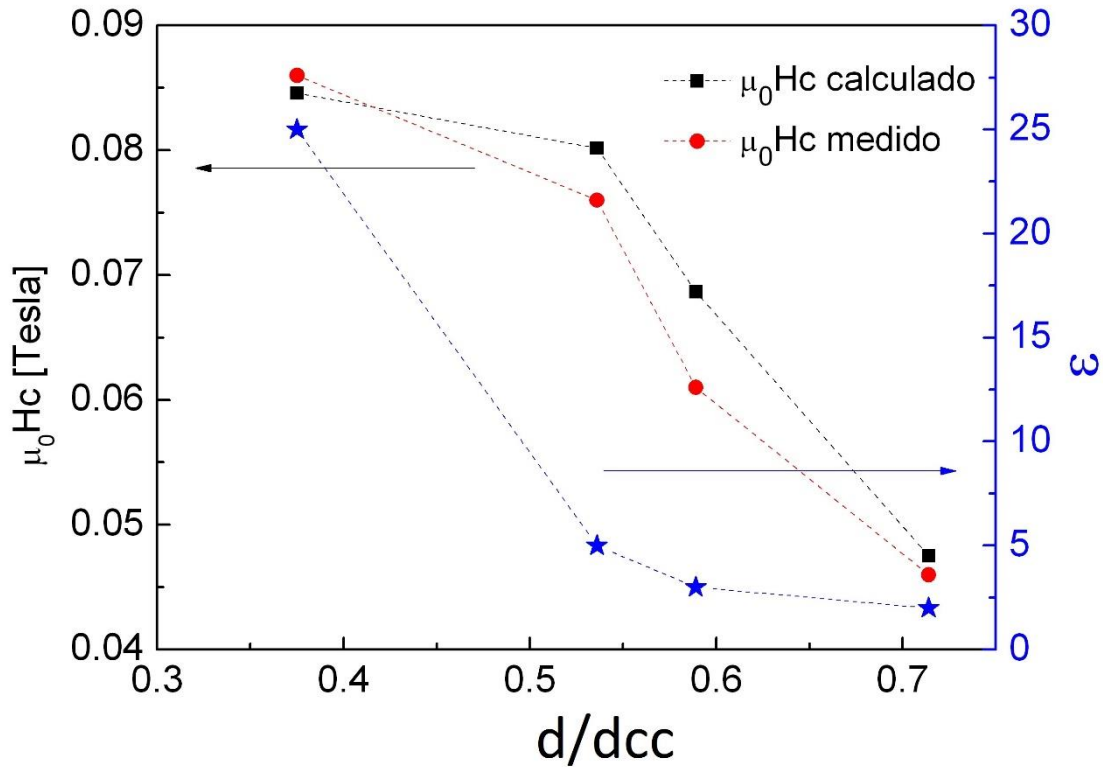
donde  $\varepsilon$  es un parámetro ajustable que depende de la distribución de los hilos en el espacio (la porosidad  $P$ ) y no puede ser calculado a partir de primeros principios, aunque se espera que tome valores entre la unidad y algunas decenas [32]. El parámetro  $w$  ha sido sustituido por el largo del nanohilo  $L$  pues la teoría predice que la rotación es uniforme a lo largo de todo el hilo. Por otra parte,  $E_{int}(dcc)$  es la energía de interacción magnetostática entre dos nanohilos separados una distancia  $dcc$ , y está dada por [5]:

$$E_{int}(dcc) = 2\mu_0 M_s^2 \frac{dcc}{L} \left( \frac{d}{dcc} \right)^2 \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (L/dcc)^2}} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

En la Ec. (5.3)  $\varepsilon E_{int}(dcc)$  representa la barrera de energía que debe superar el sistema para invertir su magnetización.

En la Fig. 5.5 se muestran los valores de coercitividad medidos en configuración PA comparados con los valores calculados usando la Ec. (5.1) y los valores de  $\varepsilon$  elegidos en cada muestra. Puede verse un buen acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales. Las desviaciones observadas entre los datos medidos y calculados pueden atribuirse a la dispersión en las longitudes y las posiciones de los nanohilos en el arreglo, además del uso de la expresión dado por la Ec. (5.4) en los límites de su rango de aplicación, ya que es válida para la condición  $Ar \gg 1$  [5]. Además, algunos autores ven un cambio en el eje de anisotropía para valores cercanos de la porosidad  $P$  a 35-38% [28]. La muestra Ni-40 se encuentra en un valor cercano a este límite.

En este trabajo, a diferencia de otros autores que eligen un valor de  $\varepsilon$  constante ( $\varepsilon = 20$ ) para arreglos similares de nanohilos de Ni [6], se considera un valor distinto de este parámetro para cada muestra estudiada, ver Fig. 5.5. Se escogieron valores enteros de  $\varepsilon$  de manera de ajustar lo mejor posible los puntos teóricos a los experimentales. El resultado fue que mientras menor es la porosidad  $P$  del sistema, mayor resulta el parámetro  $\varepsilon$  elegido. Esto es razonable si se tiene en cuenta que al aumentar la porosidad la barrera de energía disminuye, con la consecuente reducción de coercitividad.



**Figura 5.5.** Campo coercitivo medido en configuración PA (cuadrados) y campo coercitivo calculado con la Ec. (5.1) (círculos) en función de la relación  $d/d_{cc}$ . Las estrellas representan los valores del parámetro  $\epsilon$  considerado para cada muestra (referirse al eje de la derecha).

### 5.1.3 Conclusiones

Se lograron sintetizar membranas de alúmina porosa autoensambladas con un alto grado de ordenamiento hexagonal. Se variaron los diámetros de los poros  $d$  por inmersión en ácido fosfórico, manteniendo fija la distancia interporos  $d_{cc}$ . Usando estas membranas como moldes, se sintetizaron arreglos de nanohilos de Ni por electrodeposición AC, que se caracterizaron estructural y magnéticamente. Se encontró que las interacciones magnetostáticas dipolares deben tenerse en cuenta para explicar las reducciones en coercitividad y remanencia observadas en función del aumento de la porosidad  $P$ . El acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo teórico es bueno si se considera la variación del parámetro de ajuste  $\epsilon$ : éste da cuenta de la dependencia de la barrera de energía para la inversión de la magnetización con la porosidad de las muestras. Esto último es una contribución inédita en el estudio de estos sistemas.

## 5.2 Mediciones en función del ángulo

En esta Sección se describen los resultados obtenidos con las muestras AC-Ni y DC-Ni (ver Tabla 4.1), comparando el comportamiento de los sistemas en función del ángulo entre el campo magnético aplicado y el eje longitudinal de los nanohilos. Para este fin se utilizaron los arreglos de hilos en la membrana aún sin disolver, pues esto asegura que los nanohilos conservan su orientación general y ordenamiento.

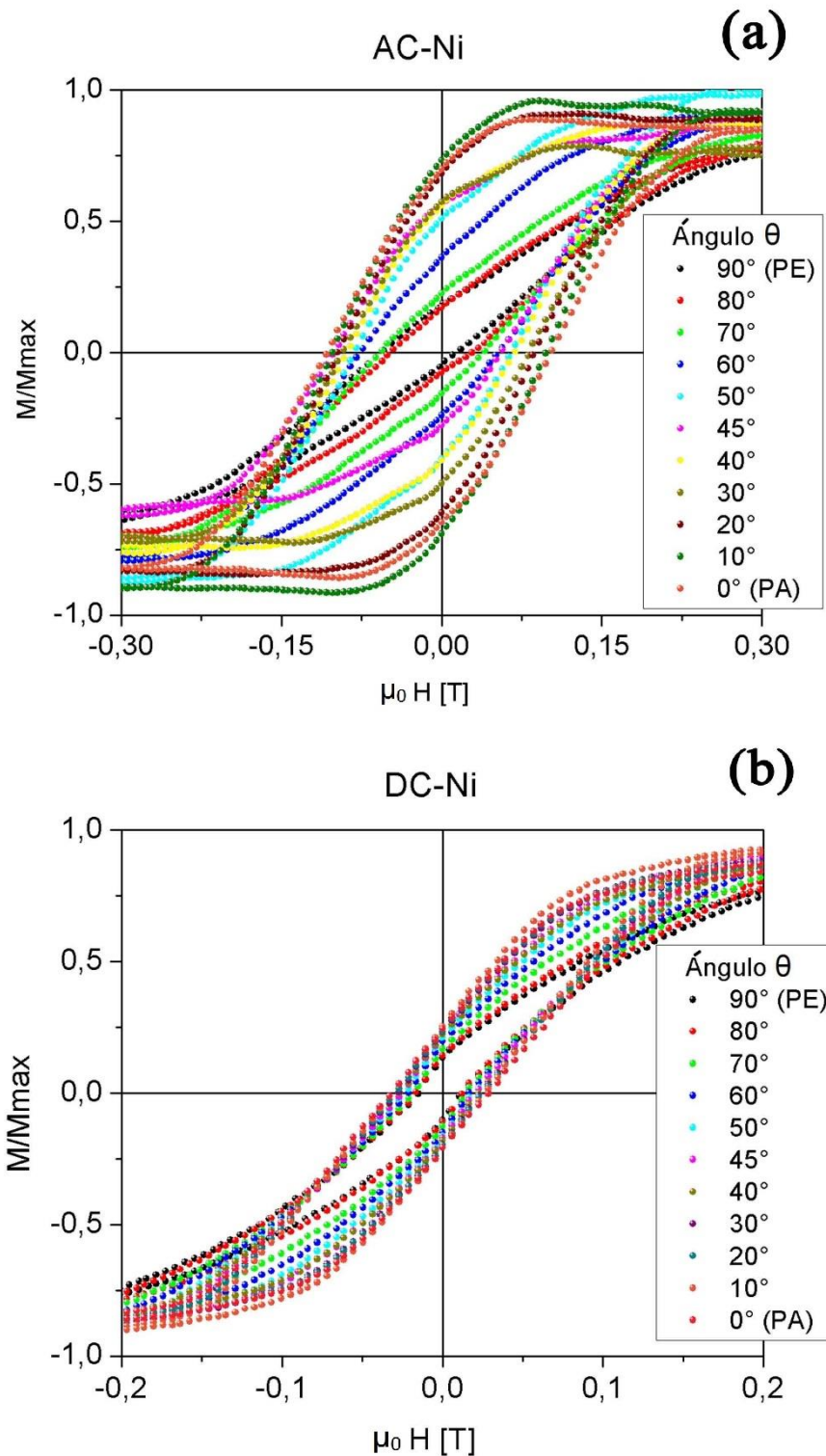
### 5.2.1 Ciclos de histéresis

Para la caracterización magnética de los arreglos obtenidos se midieron los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, en varias orientaciones relativas entre los ejes longitudinales de los hilos y el campo aplicado. Los ángulos medidos van desde  $\theta = 0^\circ$  (PA: campo magnético paralelo a la dirección del eje longitudinal de los hilos) hasta  $\theta = 90^\circ$  (PE: campo magnético perpendicular a este eje), con un campo máximo de 1,5 T.

Para realizar las mediciones se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante Lakeshore 7300 con un campo máximo de 1,5 T, perteneciente al Grupo Ciencia de Materiales de la FaMAF-UNC.

Al igual que en las mediciones de los ciclos de histéresis de la Sección anterior, el momento magnético total del arreglo posee contribuciones del sustrato de Au (DC-Ni) o Al (AC-Ni) (paramagnéticos ambos), de la membrana de alúmina (diamagnética) y de los nanohilos de Ni (ferromagnéticos). Para el análisis de las propiedades de histéresis se tuvo en cuenta sólo la contribución ferromagnética. Los ciclos de histéresis que se muestran están corregidos, habiéndose realizado la sustracción de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas, ajustadas por las funciones lineales correspondientes. En las Figs. 5.6 (a) y (b) pueden observarse los ciclos de histéresis medidos a las muestras.

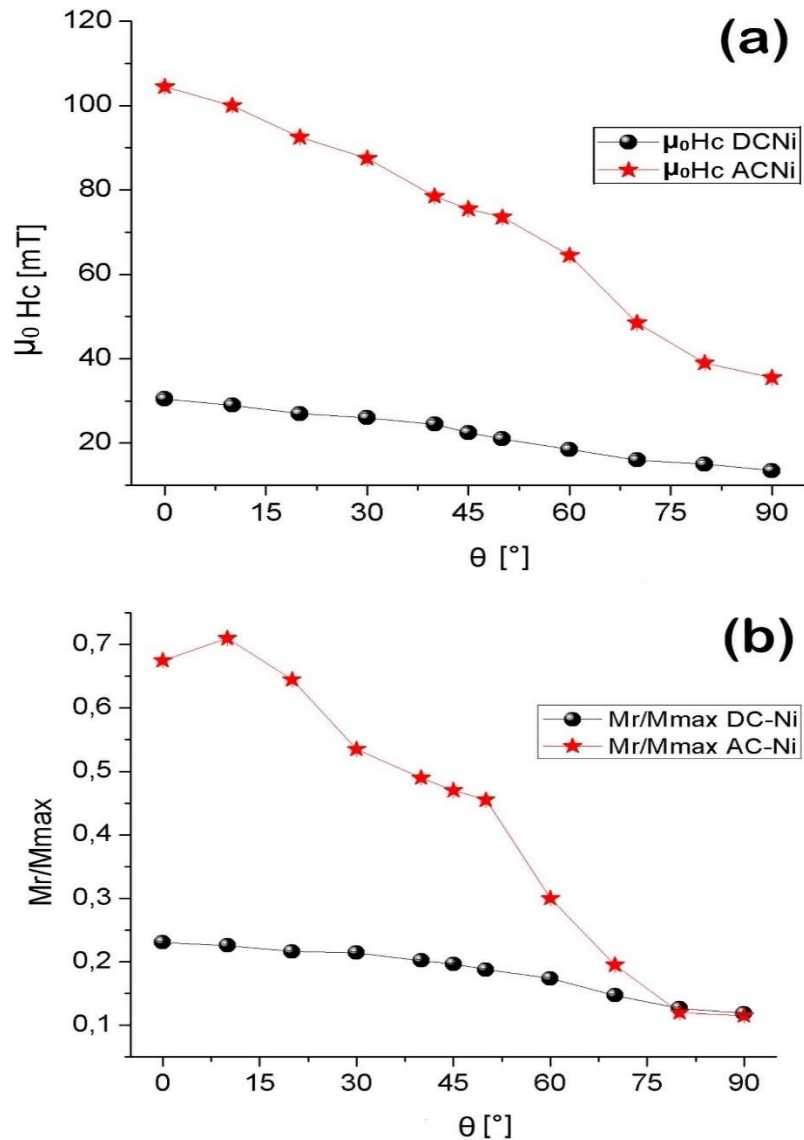




**Figura 5.6.** Ciclos de histéresis para ángulos desde  $0^\circ$  (configuración PA) hasta  $90^\circ$  (configuración PE) en muestras (a) AC-Ni y (b) DC-Ni. En el eje vertical se grafica la magnetización normalizada por el máximo valor alcanzado por el sistema con un campo aplicado de 1,5 T.

### 5.2.2 Discusión

De los ciclos de histéresis es posible obtener información sobre el campo coercitivo  $H_C$  y la remanencia reducida (normalizada por el máximo valor de magnetización entre todos los ciclos de histéresis)  $M_R/M_{máx}$  en función del ángulo  $\theta$ . El resumen de estos datos se muestra en las Figs. 5.6 (a) y (b).



**Figura 5.6.** (a) Campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  y (b) remanencia reducida  $M_r/M_{máx}$  en función del ángulo  $\theta$ . Las estrellas rojas corresponden a la muestra AC-Ni, las esferas negras a la muestra DC-Ni.

Se observa que ambas muestras tienen un comportamiento parecido en función del ángulo, tanto en el campo coercitivo  $\mu_0 H_c(\theta)$  como en la remanencia reducida  $M_r/M_{máx}(\theta)$ , aunque varía la magnitud. Para la muestra AC-Ni se necesitan campos más altos para invertir la magnetización y también se obtiene una remanencia reducida mayor.

Es posible pensar que el sistema de nanohilos invierte su magnetización con el mismo comportamiento que un nanohilo aislado, pero el razonamiento es demasiado ideal: cada hilo se ve fuertemente afectado por el campo dipolar que generan sus vecinos. En general, puede pensarse que en el arreglo hay un campo medio generado por el conjunto que afecta a cada nanohilo [6]. Este es el razonamiento que se ha seguido anteriormente en la Sección 5.1 y el campo coercitivo total de un nanohilo está representado como la suma de un campo coercitivo individual y un campo disperso producto del arreglo de nanohilos, tal como se explicita en la Ec. (5.1).

En ambas muestras AC-Ni y DC-Ni los nanohilos tienen una estructura granular con tamaño de grano pequeño en comparación con el largo total del nanohilo (ver Tabla 4.3). Esto puede permitir que el mecanismo de reversión de los nanohilos ocurra por nucleación local primero, en granos pequeños, y luego por propagación. Tras ajustar varios modelos, se encontró que aquél que mejor describe el comportamiento de ambas muestras es un mecanismo de reversión por *curling* localizado [14, 33].

Siguiendo la propuesta de Aharoni [11, 34, 35], el campo de nucleación para un dado nanohilo puede ser descrito considerando la reversión de la magnetización en un pequeño elipsoide (núcleo), que en nuestro caso coincide con un grano del nanohilo:

$$\mu_0 H_n^V = -\mu_0 \frac{2\alpha K_C}{J_S} + 2(\varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} N_{\perp}) J_S - \frac{k}{2} \left( \frac{d_{coh}}{d} \right)^2 J_S + \beta P J_S, \quad (5.5)$$

Donde  $J_S = \mu_0 M_S$  es la polarización de saturación ( $M_S$  es la magnetización de saturación del sistema), para el Ni corresponde  $J_S = 0,61$  T [36] aproximadamente;  $\alpha$  es una constante que da cuenta de anisotropía cristalina local en el sitio de nucleación;  $K_C$  es la constante de anisotropía cristalina;  $\varepsilon_{\parallel}$  y  $\varepsilon_{\perp}$  son factores que describen el debilitamiento de la anisotropía de forma donde el núcleo se inicia;  $N_{\parallel}$  y  $N_{\perp}$  son los factores desmagnetizantes en las direcciones paralela y perpendicular al eje longitudinal del hilo respectivamente;  $k = 1,2049$  es una constante [37];  $d_{coh} = 7,30 \sqrt{\mu_0 A / J_S}$  es el diámetro de coherencia, con  $A$  la constante de intercambio;  $d$  es el diámetro medio de un nanohilo;  $\beta$  es un factor entre 0 y 1 y  $P$  es la porosidad del sistema.

Para obtener una forma reducida de la Ec. (5.5) se definen una constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$  y un factor desmagnetizante efectivo  $N_{eff}^V$ :

$$K_{eff} = \alpha K_C + \frac{\varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} N_{\perp}}{\mu_0} J_S^2 \quad (5.6)$$

$$N_{eff}^V = -\frac{k}{2} \left( \frac{d_{coh}}{d} \right)^2 + \beta P, \quad (5.7)$$

De esta manera, la expresión para el campo de nucleación por vórtex para un nanohilo aislado resulta:

$$\mu_0 H_n^V = -\mu_0 \frac{2K_{eff}}{J_s} + N_{eff}^V J_s \quad (5.8)$$

La dependencia angular del campo de nucleación en el modelo *curling* en un elipsoide fue determinada por Aharoni [11]. Si se ignora la dependencia angular del campo dipolar, la dependencia angular del campo coercitivo controlado por la nucleación en un modo *curling/vórtex* puede ser expresada como:

$$\mu_0 H_c^V(\phi) = \mu_0 \frac{2K_{eff}}{J_s} \frac{(\varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \frac{kL_x^2}{R^2})(\varepsilon_{\perp} N_{\perp} - \frac{kL_x^2}{R^2})}{\sqrt{(\varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \frac{kL_x^2}{R^2})^2 \sin^2(\phi) + (\varepsilon_{\perp} N_{\perp} - \frac{kL_x^2}{R^2})^2 \cos^2(\phi)}} - N_{eff}^V J_s, \quad (5.9)$$

donde  $L_x = \sqrt{2A / \mu_0 M_s^2}$  es la longitud de intercambio del material;  $R = d/2$  es el radio medio de poro. El segundo término de la derecha de la igualdad es el valor medio de la contribución de las interacciones dipolares al campo coercitivo para campos aplicados formando ángulos entre 0 y  $\pi/2$  con el eje longitudinal del hilo.

Es posible parametrizar la Ec. (5.9) y estudiar los valores de los parámetros obtenidos en el mejor ajuste para los datos experimentales. Así, la ecuación puede escribirse como:

$$\mu_0 H_c^V(x) = A_0 J_s - \frac{0,8\pi}{J_s} \frac{A_1 A_2}{\sqrt{A_3^2 \sin^2(x + A_4) + \left(\frac{A_2}{A_3}\right)^2 \cos^2(x + A_4)}}, \quad (5.10)$$

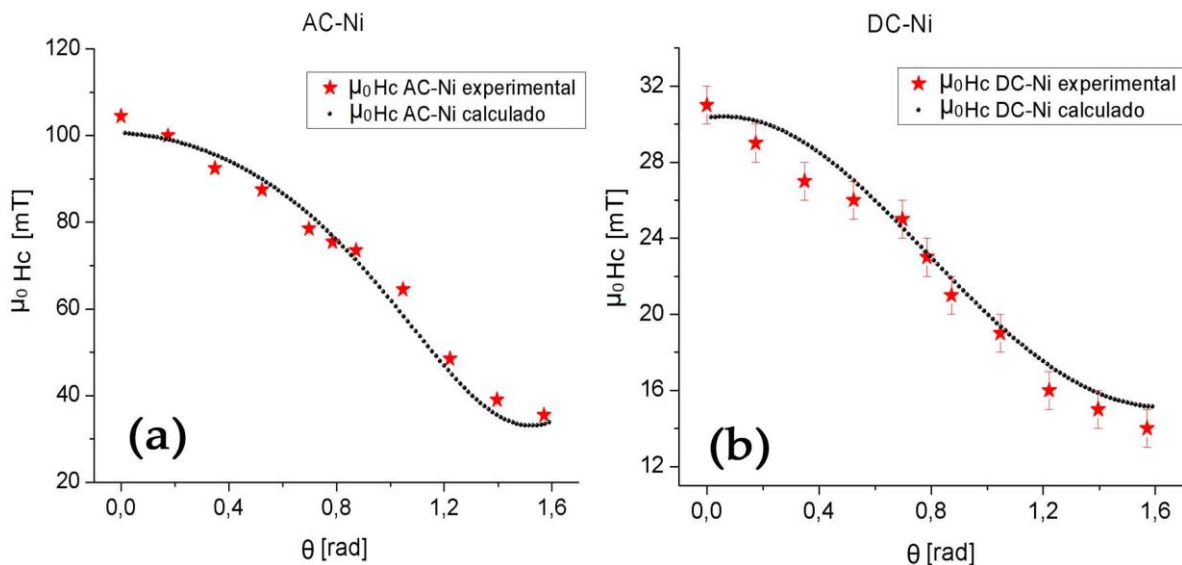
donde:  $A_0 = -N_{eff}^V$ ;  $A_1 = K_{eff} \times 10^{-6}$ ;  $A_2 = \left(\varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \frac{kL_x^2}{R^2}\right) \left(\varepsilon_{\perp} N_{\perp} - \frac{kL_x^2}{R^2}\right)$ ;  $A_3 = \varepsilon_{\parallel} N_{\parallel} - \frac{kL_x^2}{R^2}$  y  $A_4$

corresponde a un posible error de cero en la medición.

En la Tabla 5.1 se explicitan los parámetros obtenidos en el mejor ajuste para cada una de las muestras. En la Fig. 5.7 se comparan los valores experimentales con la función ajustada correspondiente a la Ec. (5.10).

Muestra	AC-Ni	DC-Ni
$A_0 (= -N_{eff})$	0,320	-0,269
$A_1 (=K_{eff} \times 10^{-6})$ [J/m <sup>3</sup> ]	-0,085	0,047
$A_2$	-0,125	-0,921
$A_3$	0,270	-0,9999
$A_4$	0,048	-0,061

**Tabla 5.1.** Parámetros obtenidos en los mejores ajustes de la Ec. (5.10) a los datos experimentales para muestras AC-Ni y DC-Ni.



**Figura 5.7.** Campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  en función del ángulo  $\theta$  en muestras (a) AC-Ni y (b) DC-Ni. Las estrellas rojas representan los puntos experimentales y la línea negra punteada, el ajuste calculado por la Ec. (5.10). En la Figura (a) las barras de error no son visibles debido a la escala elegida.

Puede observarse un buen acuerdo entre las curvas ajustadas y los datos experimentales. Los parámetros obtenidos difieren en ambas muestras pero tienen el mismo orden de magnitud.

Para la muestra AC-Ni el factor desmagnetizante efectivo  $N_{eff}$  es negativo, lo cual sugiere que las interacciones dipolares entre los hilos del arreglo tienden a estabilizar la magnetización, incrementando la fuerza coercitiva. Para la muestra DC-Ni, en cambio, este factor resulta positivo, es decir que las interacciones dipolares en este caso son desmagnetizantes. Con respecto a la constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$ , en la muestra AC-Ni el valor es negativo mientras que en DC-Ni es positivo. En relación a  $A_4$  (error de cero), en ambos ajustes el valor es razonable.

### 5.2.3 Conclusiones

Se midieron los ciclos de histéresis de las muestras AC-Ni y DC-Ni en función del ángulo  $\theta$  entre el campo aplicado y el eje longitudinal de los nanohilos. Se planteó un modelo de mecanismo de reversión de vórtex por nucleación y luego propagación, el cual permite explicar el comportamiento observado en los experimentos. Tanto la muestra AC-Ni como la DC-Ni poseen una estructura granular parecida, con tamaños de grano cercanos a los 25 nm. Esta es la razón de que ambos sistemas, a pesar de tener características estructurales muy distintas (diámetro  $d$  y largo  $L$ ) tengan un comportamiento angular similar. También se encontró que el modelo de nanohilo aislado es insuficiente para comprender la realidad: los efectos de interacción en el arreglo son relevantes.

## 5.3 Mediciones en función de la temperatura

En los procesos de reversión de la magnetización, la coercitividad puede tener una fuerte dependencia con la temperatura. Hay mecanismos de activación térmica que cobran gran relevancia debido al pequeño tamaño de las entidades magnéticas.

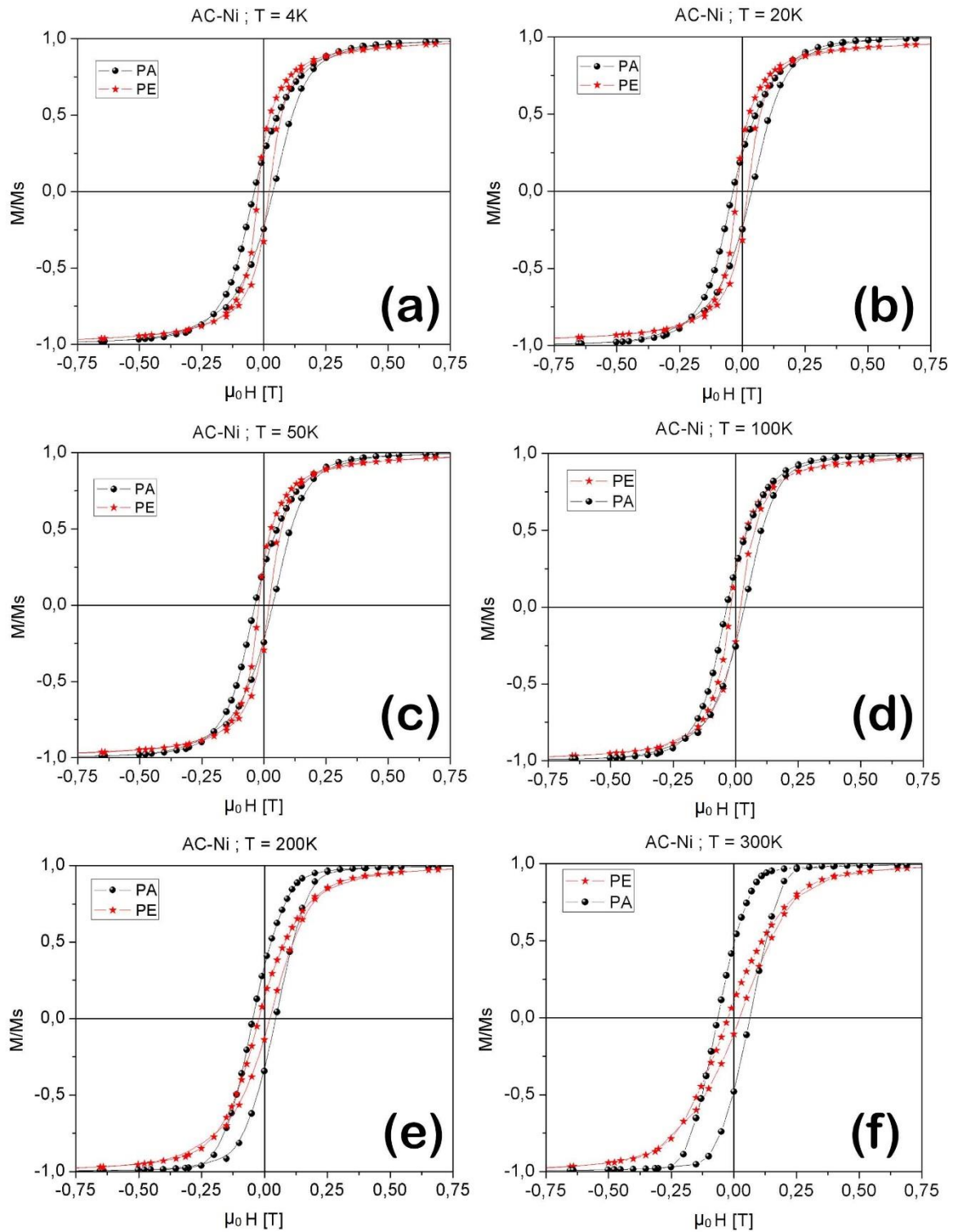
Algunos autores [15] han encontrado una dependencia anormal de la coercitividad con la temperatura para nanohilos con superficies irregulares. En nuestro caso, ambas muestras AC-Ni y DC-Ni tienen una notable estructura granular y podrían demostrar tal comportamiento extraño.

Para analizar la dependencia de la coercitividad con la temperatura, así como otras propiedades, se realizaron sobre las muestras AC-Ni y DC-Ni ciclos de histéresis a distintas temperaturas. El equipo de medición utilizado fue un SQUID Quantum Design (citado en la Sección 5.1).

### 5.3.1 Ciclos de histéresis

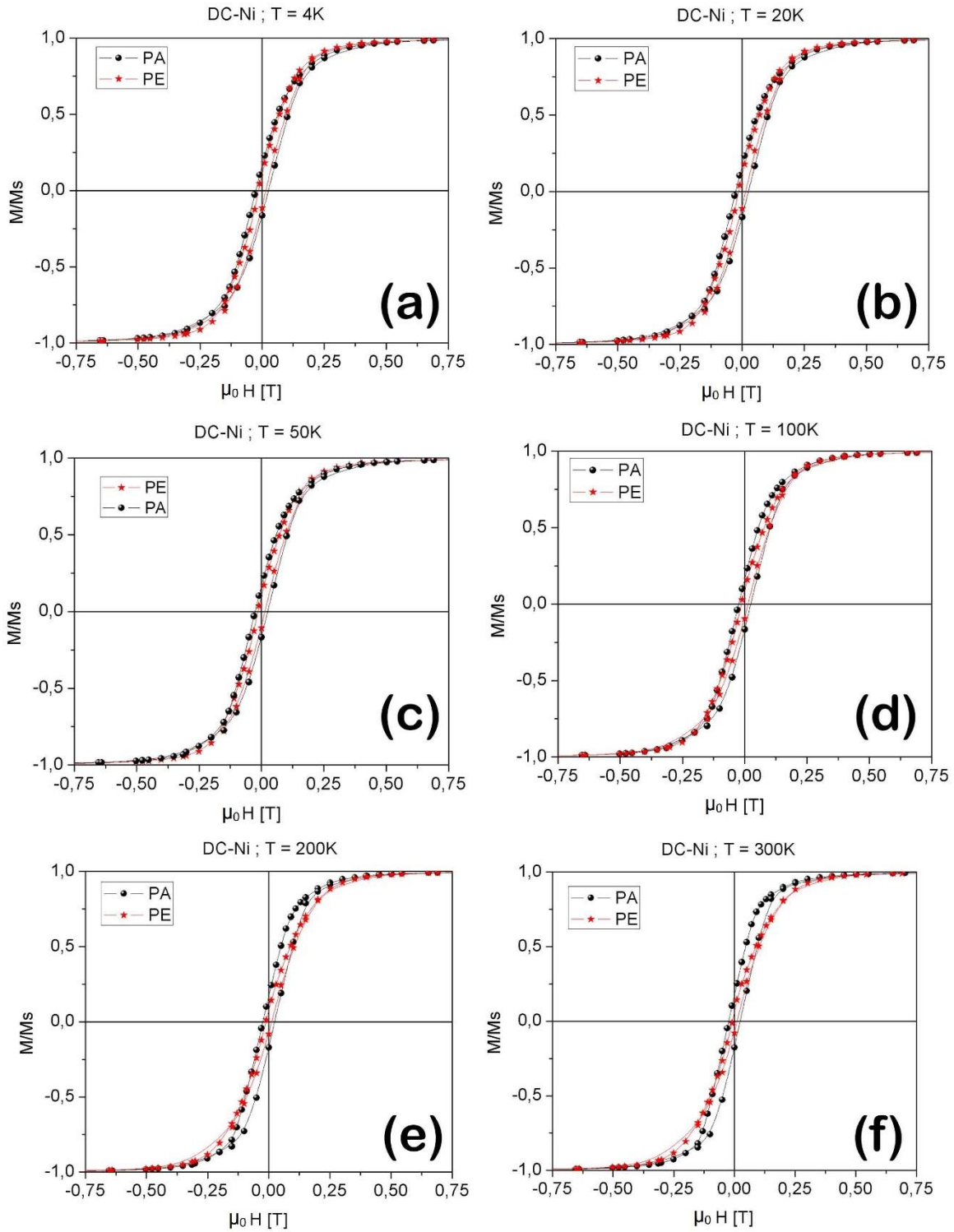
Para la caracterización magnética de las muestras AC-Ni y DC-Ni se midieron los ciclos de histéresis a distintas temperaturas, en dos orientaciones relativas entre el eje longitudinal de los hilos y el campo aplicado:  $\theta = 0^\circ$  (PA: campo magnético paralelo a la dirección del eje longitudinal de los hilos) y  $\theta = 90^\circ$  (PE: campo magnético perpendicular a este eje), con un campo máximo de 2 T. Las temperaturas de trabajo fueron 4K, 20K, 50K, 100K, 200K y 300K.

El momento magnético total de los arreglos posee contribuciones del sustrato de Al (paramagnético) en la muestra AC-Ni y de Au (paramagnético) en la muestra DC-Ni, de la membrana de alúmina (diamagnética) y de los nanohilos de Ni (ferromagnéticos). Para el análisis de las propiedades de histéresis se tuvo en cuenta sólo la contribución ferromagnética. Los ciclos de histéresis que se muestran están corregidos, habiéndose realizado la sustracción de las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas, ajustadas por las funciones lineales correspondientes. En las Figs. 5.8 (a)-(f) pueden observarse los resultados para la muestra AC-Ni y en las Figs. 5.9 (a)-(f), para la muestra DC-Ni.



**Figura 5.8.** Ciclos de histéresis en muestra AC-Ni para temperaturas de: (a) 4K; (b) 20K; (c) 50K; (d) 100K; (e) 200K y (f) 300K. Los círculos negros representan los valores medidos en configuración PA y las estrellas rojas, en configuración PE.





**Figura 5.9.** Ciclos de histéresis en muestra DC-Ni para temperaturas de: (a) 4K; (b) 20K; (c) 50K; (d) 100K; (e) 200K y (f) 300K. Los círculos negros representan los valores medidos en configuración PA y las estrellas rojas, en configuración PE.

### 5.3.2 Discusión

De los ciclos de histéresis puede obtenerse información sobre el campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  y la cuadratura  $M_R/M_0$  en función de la temperatura  $T$  para las distintas configuraciones PA y PE en cada muestra. En las Figs. 5.12 (a)-(d) se presentan los resultados de ambas muestras AC-Ni y DC-Ni.

En la muestra AC-Ni, el campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  disminuye a medida que baja la temperatura  $T$ , pero por debajo de 100 K comienza a aumentar levemente, en ambas configuraciones PA y PE. Con respecto a la remanencia reducida  $M_R/M_0$ , en la configuración PA disminuye al bajar la temperatura  $T$ , mientras que en la configuración PE aumenta. Un hecho que llama la atención es que entre 100K y 50K las remanencias reducidas  $M_R/M_0$  en configuraciones PA y PE se igualan, y luego la correspondiente al caso PE pasa a ser mayor.

En la muestra DC-Ni, tanto los valores del campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  como la cuadratura  $M_R/M_0$  resultan menores que aquéllos medidos en la muestra AC-Ni. Las variaciones también son más pequeñas. En la configuración PA, el campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  se mantiene constante, y la remanencia reducida  $M_R/M_0$  prácticamente también. En la configuración PE, en cambio, ambos valores ( $\mu_0 H_C$ ,  $M_R/M_0$ ) aumentan al disminuir la temperatura  $T$ .

Explicar estos comportamientos resulta factible a través de un análisis de las anisotropías. En primer lugar, se propone que la anisotropía total sea una suma compuesta por distintas contribuciones:

$$K_{total} = K_{forma} + K_{mc} + K_{me} + K_{int} , \quad (5.11)$$

con  $K_{total}$  la anisotropía total,  $K_{forma}$  la de forma,  $K_{mc}$  la magneto-cristalina,  $K_{me}$  la magneto-elástica y  $K_{int}$  la de interacción (entre los nanohilos en el arreglo).

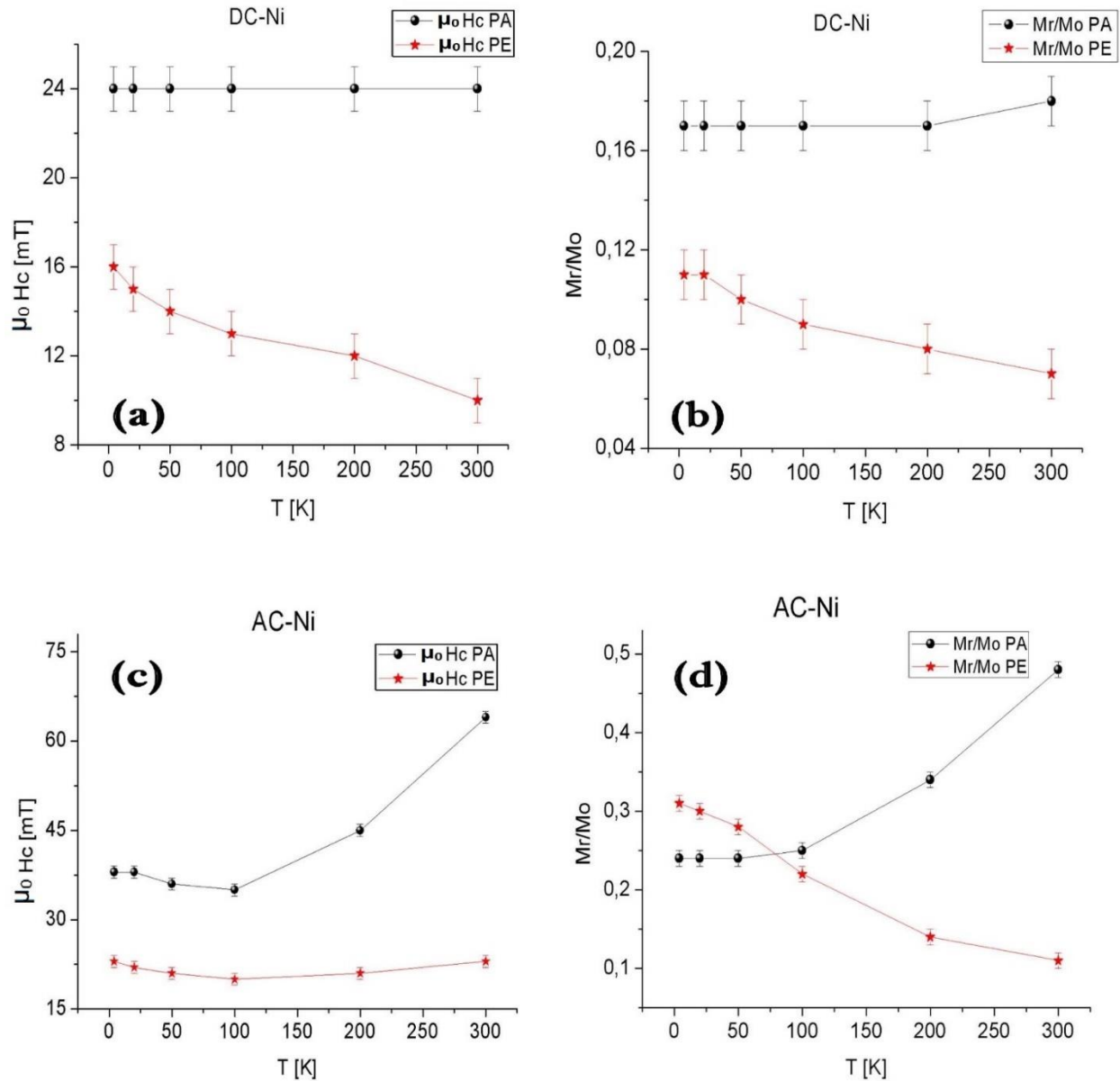
Para la anisotropía de forma  $K_{forma}$  se plantea el modelo:

$$K_{forma}(T) = \frac{1}{2} M_S^2(T) \mu_0 \Delta N , \quad (5.12)$$

con  $\Delta N = N_{\perp} - N_{\parallel}$  la diferencia entre los factores desmagnetizantes perpendicular y paralelo. Para el caso de las muestras AC-Ni y DC-Ni se cumple que  $N_{\parallel} = N_z$  (calculado en la Sección 5.1) y  $N_{\perp} = N_x = N_y = (1 - N_z)/2$ , en donde se ha aproximado la geometría de los nanohilos por la de un cilindro. La magnetización de saturación  $M_S(T)$  ha sido determinada experimentalmente por Bozorth [36] y a los valores medidos se les ha ajustado una curva (ver Apéndice A).

Para la anisotropía magneto-cristalina  $K_{mc}$  se cumple que:  $H_{mc} = 2K_{mc} / \mu_0 M_S$ , y además se propone el modelo [36]:  $H_{mc} = 4(3K_1 + K_2) / 9M_S \mu_0$ , de manera que:

$$K_{mc} = \frac{2}{9} (3K_1 + K_2) \quad (5.13)$$



**Figura 5.12.** Muestra DC-Ni: (a) campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  y (b) remanencia reducida  $M_r/M_0$  en función de la temperatura  $T$ ; muestra AC-Ni: (c) campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  y (d) remanencia reducida  $M_r/M_0$  en función de la temperatura  $T$ . Las esferas negras corresponden a la configuración PA y las estrellas rojas, a la PE.

Los valores de  $K_1$  y  $K_2$  han sido medidos experimentalmente para varias temperaturas [36]. Es posible ajustar una curva a estos datos (ver Apéndice B) y con ellos calcular  $K_{mc}(T)$ .

Para la anisotropía magneto-elástica  $K_{me}$  se propone el modelo de Kumar *et al.* [13]. Aquí juega un rol fundamental la interacción con el sustrato que sostiene los nanohilos: una lámina gruesa de Al (aproximadamente 0,2 mm) para la muestra AC-Ni y una capa fina (del orden de 50 nm) de Au para la muestra DC-Ni. Cuando la temperatura disminuye (o aumenta), el Al, el Ni y la alúmina se contraen (dilatan) con diferentes coeficientes de expansión térmica (ver Tabla 5.2). Al ser éstos distintos en cada material, se generan tensiones internas. El valor para el Au se omite pues este sustrato en la muestra

DC-Ni tiene una masa muy pequeña y no posee una microestructura ordenada, de manera que la fuerza que puede hacer es despreciable.

Material	Coefficiente de expansión térmica [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
Al	23,8
Ni	13,0
Alúmina	6,0

**Tabla 5.2.** Coeficientes de expansión térmica para los distintos materiales del arreglo.

La anisotropía magneto-elástica  $K_{me}$  tiene la forma [26]:

$$K_{me}(T) = \frac{3}{2} \lambda_S(T) \sigma_L(T), \quad (5.14)$$

con  $\sigma_L$  la tensión longitudinal del Ni y  $\lambda_S$  la constante de magnetostricción policristalina del Ni. Este último parámetro ha sido ajustado en base al estudio de Birss y Lee [39] (ver Apéndice C). La tensión longitudinal  $\sigma_L$  de los nanohilos de Ni está dado por:

$$\sigma_L(T) = E \varepsilon_L(T), \quad (5.15)$$

con  $E = 200$  GPa el módulo de Young del Ni (la dependencia en la temperatura es despreciable) y  $\varepsilon_L$  es la deformación longitudinal del nanohilo de Ni, dada por:

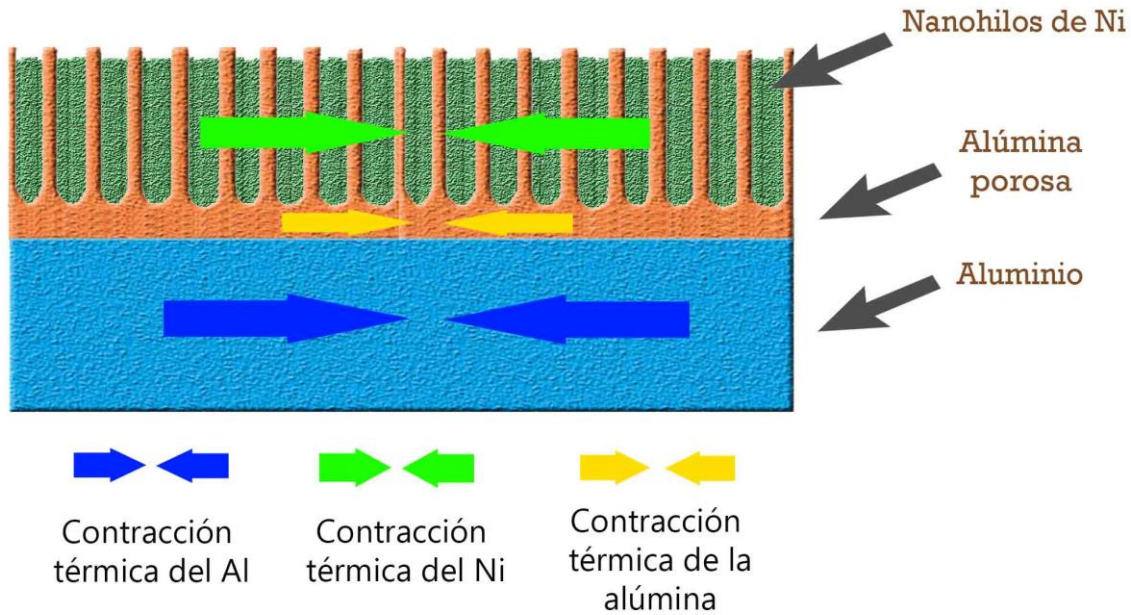
$$\varepsilon_L = -\nu \varepsilon_T, \quad (5.16)$$

con  $\nu = 0,31$  el coeficiente de Poisson del Ni y  $\varepsilon_T$  la deformación transversal del nanohilo de Ni. Ésta última se calcula de la siguiente manera:

$$\varepsilon_T(T) = \Delta l / l = (T - T_{ref})(\alpha_{sustrato} - \alpha_X), \quad (5.17)$$

con  $l$  el ancho del nanohilo;  $\Delta l$  la diferencia de ancho entre la situación final y la inicial;  $T_{ref}$  la temperatura a la cual fue constituido el sistema, en este caso es la temperatura ambiente  $T_{ref} = 300$  K;  $\alpha_{sustrato}$  el coeficiente de expansión térmica del sustrato y  $\alpha_X$  el coeficiente de expansión térmica del nanohilo según el modelo elegido.

Un esquema de la situación planteada por la dilatación térmica de los distintos materiales en el arreglo de la muestra AC-Ni (sustrato de Al) se muestra en la Fig. 5.14. El Al, debido a su coeficiente de dilatación térmica, es el material que más se contrae (estira) y debido a su gran masa en comparación con la membrana de alúmina y los nanohilos, provoca esfuerzos en estos últimos.



**Figura 5.14.** Esquema de la dilatación (contracción en este caso) térmica de los distintos materiales en el arreglo y los esfuerzos provocados (el tamaño de la flecha es proporcional a la magnitud de la contracción térmica).

El modelo de Kumar [13] plantea dos situaciones posibles. En una, el Ni interactúa con el Al de manera independiente (sin importar la alúmina): esto significa que no hay adhesión entre los nanohilos y la membrana. En este caso,  $\alpha_X = \alpha_{Ni}$ . La otra opción plantea que el Ni está adherido a la membrana de alúmina, y que es ésta quien interactúa directamente con el Al, contrayendo al Ni a medida que se contrae ella misma. En esta ocasión,  $\alpha_X = \alpha_{Alúmina}$ . También es posible considerar modelos intermedios —semi-rígidos— que contemplen  $\alpha_{Ni} > \alpha_X > \alpha_{Alúmina}$ .

Para el caso de la muestra DC-Ni este análisis es irrelevante, pues el sustrato de Au no es capaz de realizar un esfuerzo considerable sobre la membrana y los nanohilos. El aporte magnetostrictivo es despreciable.

La muestra AC-Ni, en cambio, debe ser analizada cuidadosamente: al observar los comportamientos de la coercitividad y la cuadratura (ver Figs. 5.12 (c)-(d)), se encuentra un mínimo del campo coercitivo  $\mu_0 H_c$  entre 50K y 100K, y también en este rango de temperaturas las remanencias reducidas  $M_R/M_0$  en las configuraciones PA y PE se igualan. Un hecho que explicaría este comportamiento sería que la anisotropía total  $K_{total}$  se anule en ese intervalo. Para competir contra la anisotropía de forma  $K_{forma}$  en primera instancia se elige un modelo rígido, en el cual los nanohilos se mueven solidarios con la alúmina:  $\alpha_X = \alpha_{Alúmina}$ . En este caso, la anisotropía magneto-elástica  $K_{me}$  alcanza el mayor valor posible.

Para la anisotropía de forma  $K_{int}$  se propone el modelo de interacción dipolar planteado anteriormente en la Sección 5.1:  $H_d = -PM_S$  [28, 29], con  $H_d$  el campo dipolar,  $P$  la porosidad y  $M_S$  la magnetización de saturación. A la vez, se cumple que:  $H_d = 2K_{int} / \mu_0 M_S$ , de manera que:

$$K_{int}(T) = -\frac{PM_s^2(T)\mu_0}{2} \quad (5.18)$$

En la Tabla 5.3 se detallan los parámetros utilizados en cada muestra y las observaciones pertinentes para el cálculo de las anisotropías totales.

Parámetro/Observaciones	AC-Ni	DC-Ni
$\Delta N$	0,47	0,47
Modelo magnetostrictivo	Rígido: $\alpha_X = \alpha_{Alúmina}$	Aporte despreciable
$P$	0,33	0,43

**Tabla 5.3.** Parámetros utilizados en cada muestra y observaciones para el cálculo de la anisotropía total.

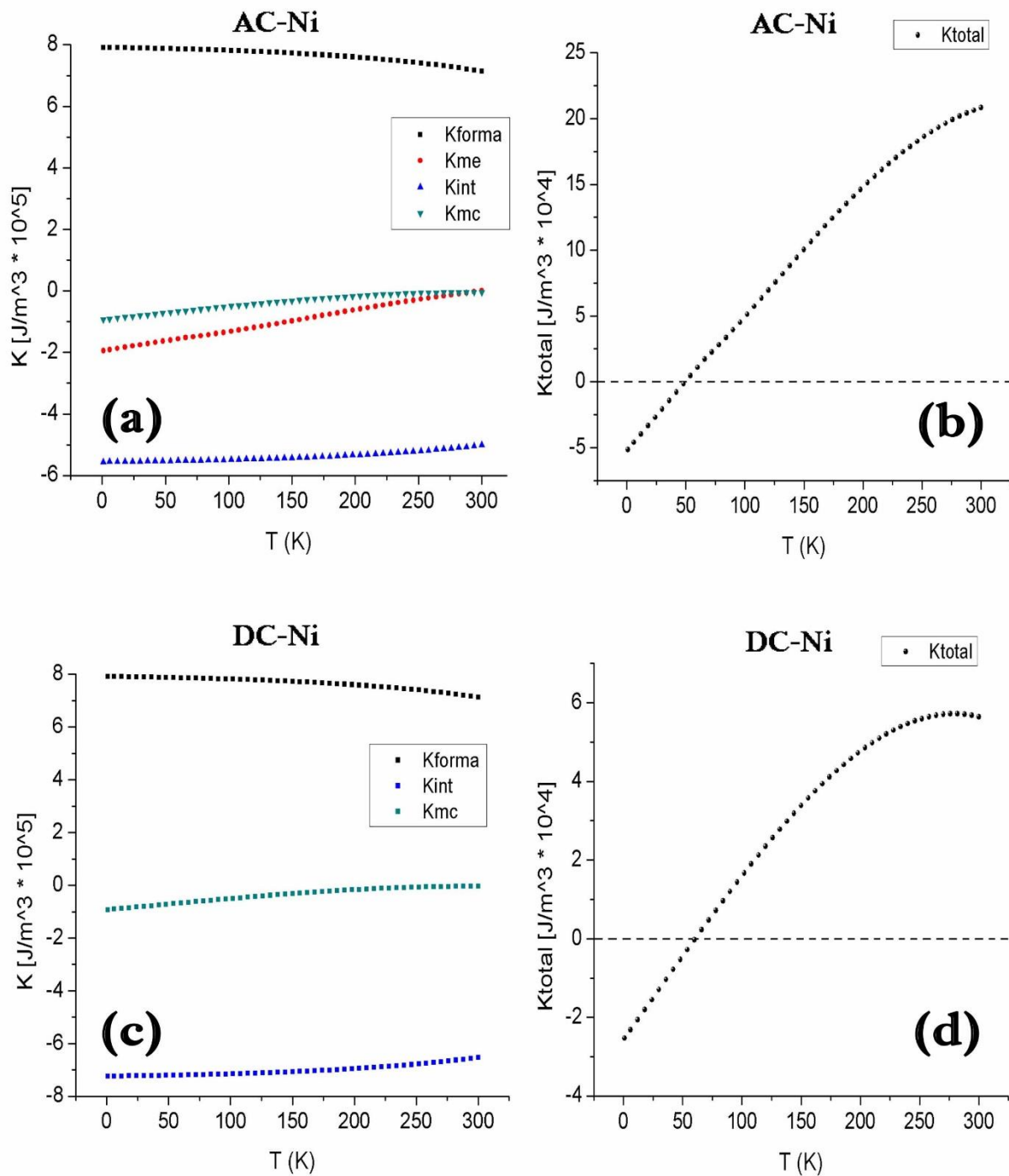
En las Figs. 5.15 (a)-(d) se representan las contribuciones parciales y la suma completa de las anisotropías totales  $K_{total}$  (Ec. (5.11)) en función de la temperatura  $T$  para ambas muestras AC-Ni y DC-Ni. Se observa que en el aporte parcial las anisotropías de forma  $K_{forma}$  y de interacción  $K_{int}$  son las dominantes. Todas las contribuciones crecen (en módulo) al disminuir la temperatura  $T$ . Para el caso de las anisotropías magneto-cristalina  $K_{mc}$  y magneto-elástica  $K_{me}$ , a temperatura ambiente su aporte es despreciable, pero al enfriarse el sistema adquieren un peso relativo esencial para determinar el comportamiento de la anisotropía total  $K_{total}$ . Por otro lado, para la muestra AC-Ni la anisotropía total  $K_{total}$  se anula en aproximadamente  $T = 50$  K, mientras que para la muestra DC-Ni, en aproximadamente  $T = 60$  K.

Esta dependencia de las anisotropías con la temperatura  $T$  permite explicar el comportamiento del campo coercitivo  $\mu_0 H_C(T)$  y la remanencia reducida  $M_R/M_0(T)$  en ambas muestras (ver Figs. 5.12-13).

En el caso AC-Ni, la anisotropía de forma  $K_{forma}$  es dominante a temperatura ambiente, atenuada por la anisotropía de interacción  $K_{int}$ . A medida que el sistema se enfría, estas magnitudes aumentan pero también cobran importancia las anisotropías magneto-cristalina  $K_{mc}$  y magneto-elástica  $K_{me}$ . Cabe destacar que sólo con el modelo rígido propuesto esta última anisotropía aumenta lo suficiente para anular la anisotropía total  $K_{total}$ . Otra posibilidad es considerar un modelo semi-rígido, pero plantear que la anisotropía de forma  $K_{forma}$  está levemente sobrestimada (en un 5 a 10%). El campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  tiene su mínimo entre 50K y 100K y luego vuelve a aumentar, lo cual coincide con la temperatura  $T$  en la cual la anisotropía total  $K_{total}$  se anula. También este hecho explica que la remanencia reducida  $M_R/M_0$  en la configuración PA sea superada por aquélla de la configuración PE.

Para la muestra DC-Ni, la anisotropía de forma  $K_{forma}$  es sólo un poco mayor que la de interacción  $K_{int}$ . Esto se explica ya que el sistema DC-Ni posee una porosidad  $P$  mayor que el sistema AC-Ni y por lo tanto la interacción entre nanohilos es más fuerte. En consecuencia, los valores de la anisotropía total  $K_{total}$ , el campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  y la remanencia reducida  $M/M_0$  son menores comparados con aquéllos

de la muestra AC-Ni. Al enfriarse el sistema la anisotropía magneto-cristalina  $K_{mc}$  aumenta de magnitud y es suficiente para anular la anisotropía total  $K_{total}$  en aproximadamente  $T = 60\text{K}$ .



**Figura 5.15.** Muestra AC-Ni: (a) contribuciones parciales y (b) suma completa de la anisotropía total  $K_{total}$  en función de la temperatura  $T$ ; muestra DC-Ni: (c) contribuciones parciales y (d) suma completa de la anisotropía total  $K_{total}$  en función de la temperatura  $T$ .

### 5.3.3 Conclusiones

Se midieron los ciclos de histéresis de las muestras AC-Ni y DC-Ni para varias temperaturas en configuración PA y PE. Se estudió el comportamiento de la coercitividad  $H_c$  y la remanencia reducida  $M_R/M_0$  en función de la temperatura  $T$ . Para explicar los comportamientos observados se planteó un modelo de anisotropías en el cual las contribuciones parciales determinan la suma total. Se encontró que en ambas muestras las anisotropías de forma  $K_{forma}$  y de interacción  $K_{int}$  son dominantes, mientras que las demás son despreciables a temperatura ambiente. Pero al disminuir ésta, los efectos de la anisotropía magneto-cristalina  $K_{mc}$  y magneto-elástica  $K_{me}$  (sólo para el caso AC-Ni) comienzan a ser relevantes y permiten explicar los datos experimentales por medio del análisis de la anisotropía total  $K_{total}$ .



## 6. CONCLUSIONES

Se fabricaron membranas de alúmina mesoporosas a partir de láminas de Al. En el proceso de fabricación, usando distintos tiempos y voltajes de anodizado, se logró configurar el diámetro  $d$  y largo  $L$  de los poros, así como también la distancia inter-poros  $d_{cc}$ . Además, utilizando posteriormente un baño en ácido fosfórico, se pudo aumentar el diámetro de poro  $d$  de manera controlada y reducir el espesor de la capa barrera. El conjunto de estos parámetros permite controlar aspectos muy importantes del sistema que repercuten sobre las propiedades individuales de un nanohilo (relación de aspecto  $Ar$ ) y también sobre la interacción del conjunto (porosidad  $P$  de la membrana).

Sobre las membranas de alúmina se sintetizaron nanohilos de Ni por el método de corriente alterna AC. También se cuenta con una membrana comercial Anodisc con características estructurales distintas a las fabricadas en el propio laboratorio. Sobre este molde se electrodepositaron nanohilos por corriente directa DC. En los distintos sistemas magnéticos se realizaron estudios de difracción por rayos X y de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para las muestras AC-Ni y DC-Ni se obtuvo información sobre la textura cristalográfica y el tamaño de grano. En ambos sistemas hay un crecimiento preferencial en la dirección  $\langle 220 \rangle$  y los tamaños de grano son de aproximadamente 25 nm. Esta última característica sorprende, pues los nanohilos fabricados por DC son lisos y tienen un amplio diámetro de 200 nm. Sin embargo, esta similitud en el tamaño de grano es la que permite explicar los resultados obtenidos en el análisis angular de los sistemas frente a campos magnéticos externos.

Para las muestras Ni-21, Ni-30, Ni-33 y Ni-40 se realizaron estudios en función de la porosidad  $P$  de los sistemas: se concluyó que las interacciones magnetostáticas dipolares entre nanohilos deben tenerse en cuenta para explicar las reducciones en coercitividad y remanencia observadas. El acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo teórico propuesto es bueno si se considera la variación del parámetro de ajuste  $\epsilon$ . Éste da cuenta de la dependencia de la barrera de energía para la inversión de la magnetización con la porosidad de las muestras.

Para las muestras AC-Ni y DC-Ni se prepararon experimentos que analizaron la dependencia angular de los sistemas con respecto a campos magnéticos externos aplicados. Se propuso un modelo de mecanismo de reversión de vórtex por nucleación y luego por propagación, el cual reproduce en buen grado los hechos experimentales. Ambas muestras tienen un comportamiento parecido y son bien explicadas por el mismo modelo teórico. A esta similitud la explica la estructura granular semejante en ambos sistemas.

Para las muestras AC-Ni y DC-Ni también se midieron ciclos de histéresis en diferentes temperaturas, tanto en configuración PA como PE. Para explicar los comportamientos de la coercitividad y la remanencia reducida observadas se trabajó con un modelo de anisotropías en el cual se analizan las contribuciones parciales de la anisotropía de forma  $K_{forma}$ , magneto-cristalina  $K_{mc}$ , de interacción  $K_{int}$  y magneto-elástica  $K_{me}$ . Se observó que en ambas muestras la anisotropía de forma es dominante, seguida por la de interacción. En menor grado participan la magneto-cristalina y la magneto-elástica (esta última sólo en el caso AC-Ni). Particularmente, las dos últimas anisotropías son despreciables a temperatura

ambiente. Pero al disminuir ésta, sus efectos cobran importancia y cerca de 50K la anisotropía total de ambos sistemas se anula, lo cual permite explicar los fenómenos observados.

## 7. REFERENCIAS

- [1] M. ARANA, C. S. TETTAMANTI, P. G. BERCOFF, M. C. RODRÍGUEZ 2014, *Electroanalysis* **26**, 1721.
- [2] G. WENGA, E. JACQUES, A-C SALAÜN. R. ROGEL, L. PICHON y F. GENESTE 2013, *Biosensors and Bioelectronics* **40**, 141.
- [3] N. HONGSITH, C. VIRIYAWORASAKUL, P. MANGKORNTONG, N. MANGKORNTONG y S. CHOOPUN 2008, *Ceramics International* **34**, 823.
- [4] N. I. KOVTYUKHOVA, y T. E. MALLOWK 2002, *Chem. Eur. J. v. 8*, **19**, 4355
- [5] M. VÁZQUEZ, K. PIROTA, M. HERNÁNDEZ-VÉLEZ, V. M. PRIDA, D. NAVAS, R. SANZ y F. BATALLÁN 2004, *J. Appl. Phys. v. 95*, **11**, 6642.
- [6] J. ESCRIG, R. LAVÍN, J. L. PALMA, J. C. DENARDIN, D. ALTBIR, A. CORTÉS y H. GÓMEZ 2008, *Nanotechnology* **19**, 75713.
- [7] G. D. SULKA, *Nanostructured Materiales in Electrochemistry*, 2008.
- [8] X. LI, Y. WANG, G. SONG, Z. PENG, Y. YU, X. SHE y J. LI 2009, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1015.
- [9] R. LAVÍN, J. C. DENARDIN, J. ESCRIG, D. ALTBIR, A. CORTÉS AND H GÓMEZ 2009, *J. Appl. Phys.* **106**, 103903.
- [10] G. C. HAN, B. Y. ZONG AND P. LUO 2009, *J. Appl. Phys. v. 93*, **11**, 9202.
- [11] A. AHARONI 1997, *J. Appl. Phys.* **82**, 1281.
- [12] W. WERNSDORFER 2001, *Adv. Chem. Phys.* **118**, 99.
- [13] A. KUMAR, S. FÄHLER, H. SCHLÖRB, K. LEISTNER y L. SCHULTZ 2006, *Phys. Rev. B* **73**, 64221.
- [14] R. LAVIN, J. C. DENARDIN, A. P. ESPEJO, A. CORTÉS y H. GÓMEZ 2010, *J. Appl. Phys.* **107**, 09B504.
- [15] H. ZENG, S. MICHALSKY, R. D. KIRBY, D. J. SELLMYER, L. MENON y S. BANDYOPADHYAY 2002, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 715.
- [16] M. VÁZQUEZ, K. PIROTA, J. TORREJÓN, D. NAVAS y M. HERNÁNDEZ-VÉLEZ 2005, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **294**, 174.
- [17] D. J. SELLMYER, M. ZHENG y R. SKOMSKI 2001, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R433.
- [18] R. SKOMSKI y J. M. D. COEY 1999, *Institute of Physics Pub.*
- [19] E. C. STONER y E. P. WOHLFARHT 1948, *Phil. Trans. R. Soc. A* **240**, 599.
- [20] R. SKOMSKI, J-P LIU y D. J. SELLMYER 1999, *Phys. Rev. B* **60**, 7359.
- [21] F. TIAN, Z. P. HUANG y L. WHITMORE 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8537.
- [22] G. E. THOMPSON 1997, *Thin Solid Films v. 297*, **1**, 192.
- [23] K. NIELSCH, J. CHOI, K. SCHWIRN, R. B. WEHRSPHOHN y U. GÖSELE 2002, *Nano Lett.*, v.2, **7**, 677.

- [24] K. M. YIN y B. T. LIN 1996, *Surface and Coatings Technology* **78**, 205.
- [25] C. SCHÖNENBERGER, B. M. I. VAN DER ZAND, L. G. J. FOKKINK, M. HENNY, C. SCHMID, M. KRÜGER, A. BACHTOLD, R. HUBER, H. BIRK y U. STAUFER 1997, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5497.
- [26] B. D. CULLITY y C. D. GRAHAM, *Introduction to magnetic materials*, IEEE PRESS, 2<sup>da</sup> ed., 2008.
- [27] O. DMYTRIIEV, U. A. S. AL-JARAH, P. GANGMEI, V. V. KRUGLYAK, R. J. HICKENB. K. MAHATO, B. RANA, M. AGRAWAL, A. BARMAN, M. M'AT'EFI-TEMPFLI, L. PIRAUX y S. M'AT'EFI-TEMPFLI 2013, *Phys. Rev. B* v. 87, **17**, 174429.
- [28] A. ENCINAS-OROPESA, M. DEMAND, L. PIRAUX, I. HUYNEN y U. EBELS 2001, *Phys. Rev. B* v. 63, **10**, 104415.
- [29] T. MAURER, F. ZIGHEM, W. FANG, F. OTT, G. CHABOUSSANT, Y. SOUMARE, KAHINA, A. ATMANE, J. PIQUEMAL y G. VIAU 2011, *J. Appl. Phys.* **110**, 123924.
- [30] G. BERTOTTI, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press Inc., 1<sup>ra</sup> edición, 1998.
- [31] M. BELAGGIA, S. TANDON, Y. ZHU y M. DE GRAEF 2004, *J. Mag. Magn. Mater.* v. 278, **1**, 270.
- [32] P. ALLIA, M. COISSON, P. TIBERTO, F. VINAI, M. KNOBEL, M. NOVAK y W. NUNEZ 2001, *Phys. Rev. B* v. 64, **14**, 144420.
- [33] M. S. VIQUEIRA, N. BAJALES, S. E. URRETA y P. G. BERCOFF 2015, en prensa.
- [34] A. AHARONI 1986, *IEEE Tran. On Mag.* MAG-22, **5**, 478.
- [35] L. G. VIVAS, M. VÁZQUEZ, J. ESCRIG, S. ALLENDE, D. ALTBIR, D. C. LEITAO y J. P. ARAUJO 2012, *Phys. Rev. B* **85**, 35439.
- [36] R. M. BOZORTH, *Ferromagnetism*, D. VAN NOSTRAND COMPANY INC., 1<sup>ra</sup> ed., 1951.
- [37] A. AHARONI y S. SHTRIKMAN 1958, *Phys. Rev.* **109**, 1522.
- [38] M. KNOBEL, W. NUNEZ, L. SOCOLOVSKY, E. DE BIASI, J. M. VARGAS y J. C. DENARDIN 2008, *Nanoscl. Nanotechnol* **8**, 2836.
- [39] R. R. BIRSS y E. W. LEE 1960, *Proceedings of the Physical Society* v. 76, **4**, 502.

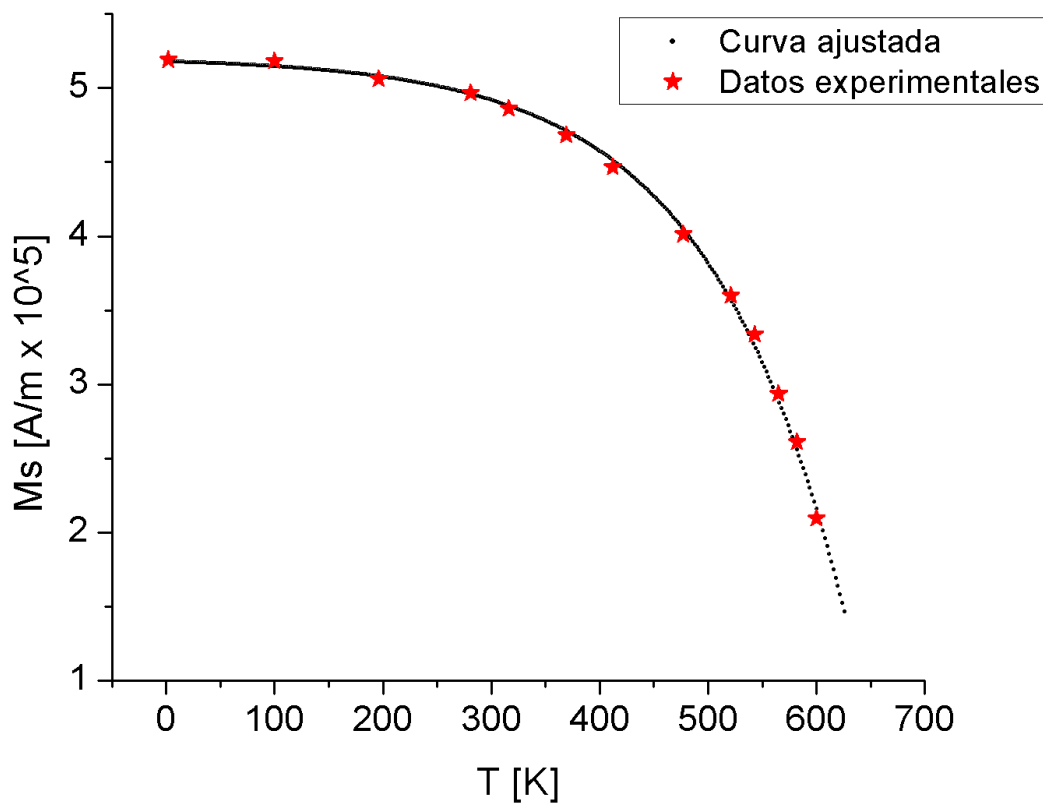
# APÉNDICES

## APÉNDICE A. Curva de magnetización de saturación $M_s(T)$

En la Fig. A.1 se muestra la curva ajustada  $M_s(T)$  en base a los datos experimentales dados por la referencia [36]. La función magnetización de saturación  $M_s(T)$  está dada por:

$$M_s(T) = \left( 6,54 - 0,034 \exp\left\{ \frac{T}{127\text{K}} \right\} \right) \times 10^{-1} / \mu_0, \quad (\text{A.1})$$

con T en grados Kelvin.



**Figura A.1.** Flujo magnético de saturación  $B_s$  en función de la temperatura  $T$ . Las estrellas rojas representan los valores experimentales, la curva negra es la ajustada por la Ec. (A.1).



## APÉNDICE B. Curva de anisotropía magneto-cristalina $K_{mc}(T)$

En la Tabla A.1 se muestran los valores experimentales de  $K_1$  y  $K_2$ , y la resultante  $K_{mc}$  [36].

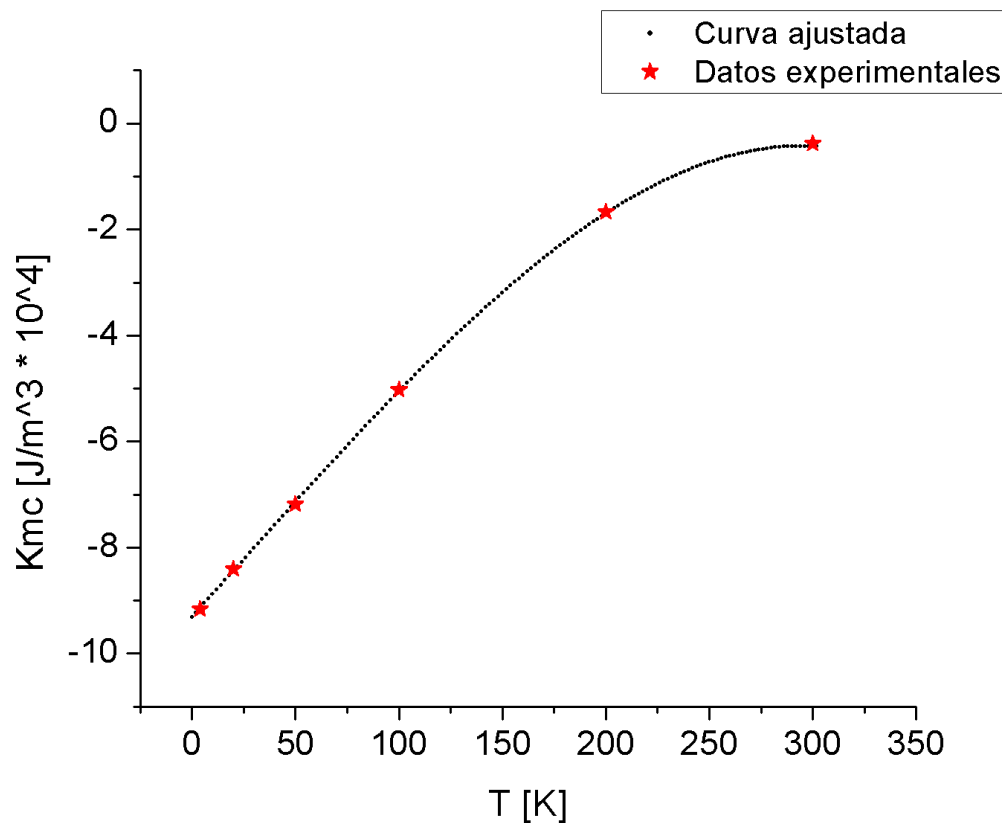
$T$ [K]	$K_1$ [ $J/m^3 \times 10^4$ ]	$K_2$ [ $J/m^3 \times 10^4$ ]	$K_{mc}$ [ $J/m^3 \times 10^4$ ]
4	-11,5	-6,7	-9,16
20	-10,8	-5,4	-8,40
50	-9,4	-4,1	-7,18
100	-6,7	-2,5	-5,02
200	-2,2	-0,9	-1,67
300	-0,5	-0,2	-0,38

**Tabla A.1.** Valores experimentales de las constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_{mc}$  en función de la temperatura  $T$ .

En la Fig. A.2 se muestra la curva ajustada  $K_{mc}(T)$  en base a los datos experimentales. La función constante de anisotropía magneto-cristalina  $K_{mc}(T)$  está dada por:

$$K_{mc}(T) = \left( -9.31 + 0,043 \frac{T}{K} + 1,517 \times 10^{-5} \frac{T^2}{K^2} - 1,996 \times 10^{-7} \frac{T^3}{K^3} \right) \times 10^4 \text{ J/m}^3, \quad (\text{A.2})$$

con  $T$  en grados Kelvin.



**Figura A.2.** Constante de anisotropía magneto-cristalina  $K_{mc}$  en función de la temperatura  $T$ . Las estrellas rojas representan los valores experimentales, la curva negra es la ajustada por la Ec. (A.2).

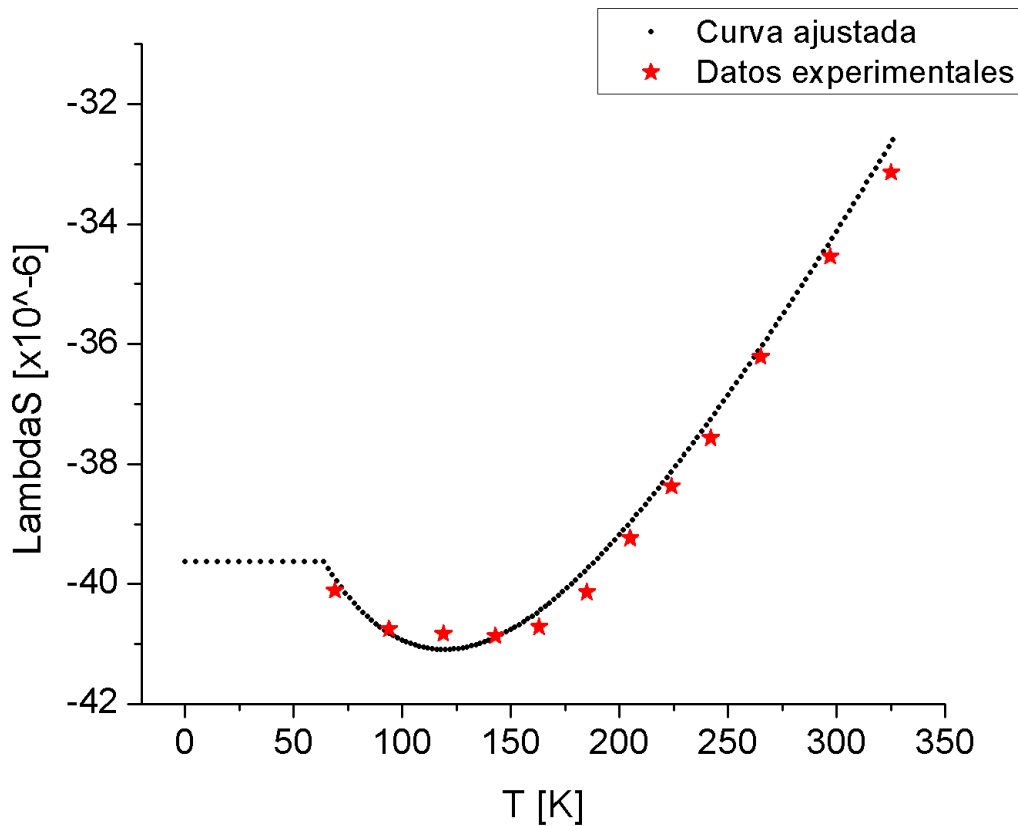


### APÉNDICE C. Constante de magnetostricción policristalina del Ni $\lambda_s(T)$

En la Fig. A.3 se muestra la curva ajustada  $\lambda_s(T)$  en base a los datos experimentales reportados por Birss [39]. El ajuste es bueno para temperaturas en el rango de los valores experimentales: 77K a 650K aproximadamente. Para el rango 0K a 77K se desconoce el comportamiento de la constante  $\lambda_s(T)$  pero se ha supuesto que su valor no se modifica mucho, y en consecuencia se ha extrapolado la curva con un valor constante cercano a los últimos medidos. De esta manera, la función constante de magnetostricción policristalina del Ni  $\lambda_s(T)$  está dada por:

$$\lambda_s(T) = \begin{cases} \left( -32,5 - 0,17 \frac{T}{K} + 1,2 \times 10^{-3} \frac{T^2}{K^2} - 3 \times 10^{-6} \frac{T^3}{K^3} + 3,7 \times 10^{-9} \frac{T^4}{K^4} - 1,7 \times 10^{-12} \frac{T^5}{K^5} \right) \times 10^{-6}, & \text{para } T > 77K \\ -39,63 \times 10^{-6}, & \text{para } T < 77K \end{cases}, (A.3)$$

con T en grados Kelvin.



**Figura A.3.** Constante de magnetostricción policristalina del Ni  $\lambda_s$  en función de la temperatura  $T$ . Las estrellas rojas representan los valores experimentales, la curva negra es la ajustada por la Ec. (A.3).